

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MATERIAIS E TÉCNICAS PARA NANOESTRUTURAS
MAGNETOELÉTRICAS COMPÓSITAS**

TESE DE DOUTORADO

Thiago José de Almeida Mori

Santa Maria, RS, Brasil

2014

MATERIAIS E TÉCNICAS PARA NANOESTRUTURAS MAGNETOELÉTRICAS COMPÓSITAS

por

Thiago José de Almeida Mori

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física**.

Orientador: Prof. Lucio Strazzabosco Dorneles

Santa Maria, RS, Brasil

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

de Almeida Mori, Thiago José
Materiais e técnicas para nanoestruturas
magnetoelétricas compósitas / Thiago José de Almeida
Mori.-2014.
184 p.; 30cm

Orientador: Lucio Strazzabosco Dorneles
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2014

1. efeito magnetoelétrico 2. nanoestruturas compósitas
3. magnetostricção 4. nitreto de alumínio 5. microscopia
de varredura por sonda I. Strazzabosco Dorneles, Lucio
II. Título.

©2014

Todos os direitos autorais reservados a Thiago José de Almeida Mori. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Endereço: Avenida Roraima, 1000. Prédio 13. Sala 1211., Bairro Camobi, Santa Maria, RS, 97.105-900

Fone: +55 55 32208618; Celular: +55 55 99447179;

Endereço Eletrônico: thiagomori@ufsm.br

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**MATERIAIS E TÉCNICAS PARA NANOESTRUTURAS
MAGNETOELÉTRICAS COMPÓSITAS**

elaborada por

Thiago José de Almeida Mori

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr.
(Presidente/Orientador)

Felipe Bohn, Dr. (UFRN)

André Gundel, Dr. (UNIPAMPA)

Ricardo Barreto da Silva, Dr. (UFSC)

Leandro Barros da Silva, Dr. (UFSC)

Santa Maria, 19 de Dezembro de 2014

À minha família, colegas e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer aos professores Lucio Dorneles e Luiz Fernando Schelp, pela amizade, orientação e ensinamentos. Juntamente com o prof. Marcos Carara, agradeço pelos esforços para viabilizar a realização de cada trabalho realizado durante os últimos anos.

Ao professor Plamen Stamenov, muito obrigado pela acolhida em Dublin, pela amizade, orientação e ensinamentos.

Ao Rafael Della Pace, que merece grande parte dos créditos desta tese, valeu pela parceria em todas etapas e pela amizade.

Ao prof. Antônio Marcos de Andrade (Teco), obrigado pela viabilização das amostras produzidas na UFRGS.

Aos prof. Márcio Corrêa e Felipe Bohn, pelas discussões e colaborações. Juntamente com o pessoal de Natal (Edimilson, Vivian, Bira, Reben e demais colegas), agradeço pelo apoio durante a estadia para a realização das medidas de magnetostrição.

Ao pessoal do Group D/TCD (prof. Michael Coey, Venky, Lorena, Karsten, Zsolt, Naganivetha, Pelin, Amir, Stephen, Jane, Davide, Yong Chang, Nigel), agradeço pelo apoio e discussões durante as reuniões de grupo. Em especial ao Karl, pelo treinamento no SPM, Kiril e Peter, pela ajuda e discussões durante as medidas no microscópio, muito obrigado.

Seja por discussões técnicas, planejamentos, compartilhamento de idéias e equipamentos, ou simplesmente pela parceria durante as viagens e os importantes momentos de descontração, muito obrigado a todos que passaram pelo LMMM nos últimos anos: prof. Ricardo Barreto e Aguinaldo, Matheus, Rafael Cabreira, Fábio, Josué, Dieivase, Luiz Eugênio, Luiz Adolfo, Paloma, Danusa, Diego, Luciane, Paula, Manuela, Aline, Greici, Tássia, Rafael Seeger, Júlia, Junara, Oreci, Evgeni, Marciano, Callega, e alguém mais que eu possa estar esquecendo.

À Saionara, agradeço pelo apoio com a parte burocrática envolvendo viagens, defesas, estágio sanduíche, etc.

Finalmente, agradeço à CAPES pelo suporte financeiro tanto através da bolsa Demanda Social na UFSM quanto da bolsa PDSE para o estágio na Irlanda.

RESUMO

Tese de Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

MATERIAIS E TÉCNICAS PARA NANOESTRUTURAS MAGNETOELÉTRICAS COMPÓSITAS

AUTOR: THIAGO JOSÉ DE ALMEIDA MORI

ORIENTADOR: LUCIO STRAZZABOSCO DORNELES

Local da Defesa e Data: Santa Maria, 19 de Dezembro de 2014.

Nanoestruturas híbridas, integrando duas ou mais propriedades físicas de grande interesse tecnológico, são fundamentais para o desenvolvimento de novas gerações de dispositivos eletrônicos. Uma classe interessante de materiais multifuncionais são os multiferróicos, que exibem pelo menos duas ordens ferróicas acopladas. Dentre eles, os que apresentam acoplamento entre ferromagnetismo e ferroeletricidade despertam interesse especial. Apesar de serem raros de ocorrer naturalmente, a possibilidade de gerar efeito magnetoelétrico em estruturas compósitas, intermediado pela deformação elástica entre camadas magnetostrictivas e piezoelétricas, abre caminho para que seja possível controlar propriedades elétricas aplicando-se campo magnético, ou propriedades magnéticas aplicando-se campo elétrico. Todavia, a maior parte das pesquisas atuais ainda envolve compostos monofásicos ou compósitos em forma massiva. Tendo em vista a incorporação de nanoestruturas magnetoelétricas em dispositivos, é fundamental ampliar a abrangência do efeito magnetoelétrico e direcioná-lo para diferentes tipos de aplicações. Para isto, além de novas técnicas de caracterização, é necessário buscar-se materiais alternativos aos tradicionais piezoelétricos baseados em chumbo e magnetostrictivos baseados em óxidos. Recentemente tem-se encontrado trabalhos pontuais onde são utilizados piezoelétricos semicondutores como ZnO e AlN, e ligas magnéticas amorfas como as baseadas em Co, Fe e Ni. Mesmo sem apresentar efeitos piezoelétrico e magnetostrictivo com magnitudes notáveis, as características destes materiais são promissoras para aplicações envolvendo altas frequências, por exemplo. Neste necessário, são apresentados quatro estudos independentes entre si. Primeiramente, é realizada uma revisão sobre a origem do acoplamento, os últimos avanços e o panorama atual das pesquisas na área. Em seguida, através de uma técnica direta baseada no método do cantiléver-capacitância, aborda-se o problema das medidas de magnetostrictão em amostras na forma de filmes finos. Os objetivos são estudar as propriedades magnetoelásticas em alguns materiais que não são frequentemente abordados pela literatura, e avaliar a potencialidade da técnica para a análise de filmes finos. Para isto, são realizadas medidas principalmente em ligas ferromagnéticas amorfas baseadas em Co, Fe e Ni. Para a maioria das amostras analisadas, a resposta magnetoelástica é maior quando o campo magnético é aplicado na direção do eixo de fácil magnetização, de forma contrária à esperada teoricamente. São apresentadas duas investigações envolvendo filmes finos de nitreto de alumínio. Primeiro é estudado o crescimento de filmes de AlN sobre vários substratos e camadas semente. Filmes crescidos sobre vidro e poliimida apresentam excelentes propriedades estruturais para aplicações em sistemas eletromecânicos e eletrônica flexível. Amostras obtidas com baixos valores de tensão residual, sobre substratos de silício, são interessantes para incorporação em tecnologias existentes. Segundo, são investigadas bicamadas de AlN com filmes ferromagnéticos. Além das propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de AlN, a análise das características magnéticas das estruturas contribui para o *design* de multicamadas que exploram o efeito magnetoelétrico. Finalmente, são abordados problemas em medidas de microscopias de varredura por sonda envolvendo campos elétricos. Imagens da superfície de filmes piezoelétricos de AlN foram coletadas sistematicamente. Entre outras observações importantes, demonstra-se que é possível adquirir imagens confiáveis de piezo-resposta em regiões fortemente polarizadas, e visualizar a formação de domínios ferroelásticos. Também é proposta uma nova técnica de microscopia, para investigar as propriedades ferro e piezoelétricas de uma amostra, explorando o efeito piezoelétrico direto. Utilizando excitação acústica e detecção elétrica, o potencial da nova técnica é demonstrado com imagens de superfícies cristalinas de quartzo e AlN.

Palavras-chave: efeito magnetoelétrico; nanoestruturas compósitas; magnetostrictão; método do cantiléver-capacitância; ligas ferromagnéticas amorfas; nitreto de alumínio; microscopia de varredura por sonda; microscopia de piezo-resposta; microscopia de efeito piezoelétrico direto

ABSTRACT

Doctoral Thesis

Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

MATERIALS AND TECHNIQUES FOR COMPOSITE MAGNETOELECTRIC NANOSTRUCTURES

AUTHOR: THIAGO JOSÉ DE ALMEIDA MORI

ADVISOR: LUCIO STRAZZABOSCO DORNELES

Place and Date: Santa Maria, December 19th, 2014.

Hybrid nanostructures which integrate two or more technologically interesting physical properties are fundamental for developing new generations of electronic devices. Exhibiting at least two coupled ferroic orders, multiferroics are an outstanding class of multifunctional materials. Compounds which present coupling between ferromagnetism and ferroelectricity are specially interesting. Although natural multiferroics are rarely found, the possibility of obtaining strain-mediated magnetoelectric coupling in composite structures, by integrating magnetostrictive and piezoelectric layers, paves the way to control electric properties by applying magnetic field or to the electric control of magnetism. Nevertheless, most scientific efforts have been on monophasic compounds or bulk composites. Considering the incorporation of magnetoelectric nanostructures in devices, expanding the scope of the magnetoelectric effect and targeting it to different kinds of applications is needed. Besides new characterization techniques, seeking new alternative materials to the lead-based piezoelectrics or oxide-based magnetostrictives is necessary. Recently, a few works using semiconductors such as ZnO and AlN, or amorphous magnetic alloys such as those based on Co, Fe and Ni, have been reported. In spite of not presenting remarkable piezoelectric and magnetostrictive effects, the features of such materials are promising for high frequency applications, for instance. Considering these issues, four independent surveys are presented. Firstly, the origin of the coupling, latest advances and current scenario of the field are reviewed. Then magnetostriction measurements in thin films are addressed by employing a direct technique based on the cantilever-capacitance method. The goals are to study magnetoelastic properties of some materials whose magnetostriction are not found very often in literature, and to check the reliability of this technique for investigating thin films. In this sense, measurements of some amorphous magnetic alloys mainly based on Co, Fe and Ni are performed. Most samples presents larger magnetoelastic response for magnetic field applied along the magnetization easy axis, as opposed to the theoretically expected. Two investigations on aluminum nitride thin films are reported. Firstly, the growth of AlN films onto several different substrates and buffer layers is studied. Films grown onto glass and polyimide show excellent structural properties for eletromechanical systems and flexible electronics applications. Samples with low residual stress on silicon substrates, suitable for incorporating in existing technologies, are obtained. Secondly, bilayers composed by AlN and ferromagnetic films are investigated. In addition to the structural and morphological properties of the AlN films which are checked, the magnetic characterization of the structures also contributes to design multilayers for exploring the magnetoelectric effect. Finally, problems involving electric fields in scanning probe microscopies are adressed. Surface images of AlN piezoelectric films are systematically acquired. Among other major observations, the possibility of getting reliable piezoresponse images of strongly polarized areas as well as of visualizing ferroelastic domains, is demonstrated. Furthermore, a new microscopy for investigating a sample's ferro and piezoelectric properties is proposed, exploring the direct piezoelectric effect. By utilizing acoustic excitation and electrical detection, the potency of this technique is illustrated with measurements on quartz and AlN surfaces.

Keywords: magnetoelectric effect; composite nanostructures; magnetostriction; cantilever-capacitance method; amorphous ferromagnetic alloys; aluminum nitride; scanning probe microscopy; piezoresponse force microscopy; direct piezoelectric effect microscopy

SUMÁRIO

1	Introdução	17
1.1	Motivação	17
1.2	Delimitação do problema	18
1.3	Objetivos, desafios e desenvolvimento da tese	20
2	Efeito magnetoelétrico: aspectos gerais e panorama atual	23
2.1	Introdução	23
2.2	Parâmetros de ordem e acoplamentos	25
2.3	Multiferróicos magnetoelétricos monofásicos	27
2.4	Efeito magnetoelétrico em compósitos	30
2.4.1	Coeficiente de voltagem ME e ressonância	31
2.4.2	Nanoestruturas magnetoelétricas compósitas	35
2.4.2.1	Controle da polarização elétrica através de campo magnético	36
2.4.2.2	Controle da magnetização através de campo elétrico	38
2.5	Conclusões	45
3	Magnetostricção em filmes finos de ligas amorfas	47
3.1	Introdução	47
3.2	Procedimentos experimentais	49
3.2.1	O método do cantiléver-capacitância	50
3.3	Resultados e discussões	52
3.3.1	Caracterização estrutural	52
3.3.2	Caracterização magnetostática	53

3.3.3	Caracterização magnetoelástica	53
3.4	Conclusões	57
4	Filmes finos de nitreto de alumínio	59
4.1	Introdução	59
4.2	Filmes finos de AlN crescidos sobre diferentes substratos e camadas semente . .	62
4.2.1	Procedimentos experimentais	62
4.2.2	Resultados e discussões	63
4.2.2.1	Características cristalinas	63
4.2.2.2	Morfologia superficial e microestrutura	68
4.2.3	Conclusões	72
4.3	Bicamadas de AlN com materiais ferromagnéticos	72
4.3.1	Procedimentos experimentais	72
4.3.2	Resultados e discussões	73
4.3.2.1	Características cristalinas	73
4.3.2.2	Morfologia superficial e microestrutura	81
4.3.2.3	Caracterização magnética	83
4.3.3	Conclusões	87
4.4	Discussões	88
5	Microscopias de varredura por sonda com campos elétricos	91
5.1	Introdução	91
5.2	Medidas de SPM envolvendo aplicação de campos elétricos	93
5.2.1	Aparato experimental	93
5.2.2	Resultados e discussões	96
5.2.2.1	Microscopia de força atômica com aplicação de campo elétrico	96
5.2.2.2	Gravação de padrões eletrostáticos em filmes de AlN	98

5.2.2.3	Microscopia de piezo-resposta	101
5.2.2.4	Microscopia de força atômica condutora adaptada	108
5.3	Microscopia de efeito piezoelétrico direto	110
5.4	Conclusões	114
6	Conclusões e Perspectivas	117
	Referências	121
	Apêndice A - Piezoelétricos	131
A.1	Materiais	131
A.2	Coeficientes	132
	Apêndice B - Caracterização de filmes magnéticos	135
B.1	Caracterização magnetostática	135
B.2	Magnetostricção em filmes finos: o método do cantiléver	138
	Apêndice C - Produção de filmes finos	141
C.1	Técnicas de deposição por vapor físico	141
C.1.1	Evaporação térmica	141
C.1.2	Técnicas de <i>sputtering</i>	142
C.1.3	Sistema de deposição por <i>magnetron sputtering</i> do LMMM/UFSM	147
C.2	O crescimento de um filme fino por <i>sputtering</i>	149
C.2.1	Distância alvo-substrato, pressão e potência de deposição	153
C.2.2	Modificação dos filmes devido à incidência de partículas energéticas	154
C.2.3	Interdifusão em filmes finos	156
C.3	Caracterização estrutural e morfológica	157
C.3.1	Difração de raios-X	157
C.3.2	Reflectometria de raios-X	160

C.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão	164
C.4	Otimização da produção de filmes finos de AlN	166
C.4.1	Amostras produzidas a partir de alvo de AlN	167
C.4.2	Amostras produzidas por <i>sputtering reativo</i> RF na UFSM	169
C.4.3	Amostras produzidas por <i>sputtering reativo</i> RF na UFRGS	170
C.4.4	Amostras produzidas por <i>sputtering reativo</i> DC na UFSM	171
	Apêndice D - Microscopia de varredura por sonda	173
D.1	O princípio de funcionamento	173
D.1.1	Mecanismos de controle	173
D.1.2	O circuito de <i>feedback</i> eletrônico	175
D.1.3	Aquisição de imagens com o microscópio utilizado	177
D.2	Microscopia de força de piezo-resposta	178
	Apêndice E - Resumo das atividades desenvolvidas durante o doutorado	181
E.1	Artigos publicados ou submetidos para publicação	183

1 INTRODUÇÃO

A demanda por tecnologias eficientes com alto desempenho faz com que nanomateriais híbridos sejam cada vez mais estudados. Nanoestruturas que integrem duas ou mais propriedades físicas de grande interesse tecnológico são fundamentais para o desenvolvimento de novas gerações de dispositivos. Com a característica de exibir pelo menos duas ordens ferróicas acopladas, multiferróicos são uma classe rara de materiais multifuncionais. Eles atraem cada vez mais interesse e são foco de intensa pesquisa devido às suas intrigantes propriedades físicas. Em particular, a coexistência e o acoplamento das ordens ferroelétrica e ferromagnética faz com que nanoestruturas que apresentem acoplamento magnetoelétrico (ME) sejam interessantes para aplicações em novos dispositivos multifuncionais como sensores, transdutores e memórias [1].

O efeito magnetoelétrico é a mudança na polarização elétrica devido a um campo magnético aplicado, e seu inverso é a mudança na magnetização como resposta à aplicação de um campo elétrico [2]. A incorporação desta propriedade na área da spintrônica, por exemplo, permitiria aproveitar vantagens tanto das características independentes de ferromagnetismo e ferroeletricidade quanto de novas funcionalidades devido ao acoplamento entre as duas ordens ferróicas. Aplicações propostas para estruturas magnetoelétricas incluem dispositivos para modulação de amplitude, polarização e fase de ondas eletromagnéticas, armazenamento e gravação de dados ME, diodos óticos, geração de ondas de spin, amplificação e conversão de frequências [3].

1.1 Motivação

De um ponto de vista teórico, argumentos envolvendo simetrias e estrutura eletrônica impõem dificuldades para ferromagnetismo e ferroeletricidade coexistirem [4]. Assim, o número de materiais monofásicos multiferróicos (MF) exibindo acoplamento ME é muito restrito. Além disto, os coeficientes ME nestes materiais normalmente possuem pequenas magnitudes e alguns só são MF em baixas temperaturas.

Uma maneira de aumentar a flexibilidade no ajuste das propriedades magnetoelétricas é utilizar nanoestruturas. Defeitos, gradientes e deficiências comuns em materiais massivos podem ser evitados em nanoescala. A deformação elástica induzida pelo substrato, as espessuras e a geometria das estruturas, e uma maior gama de substituições proporcionam novos graus de liberdade para direcionar as propriedades ME para potenciais aplicações. Atualmente os dois compostos MF naturais mais estudados na forma de filmes finos são os óxidos YMnO_3 e BiFeO_3 [3]. Entretanto, o crescimento epitaxial de nanoestruturas destes materiais complexos, cujas propriedades eletrônicas, magnéticas e ferroelétricas são fortemente correlacionadas com a rede cristalina, não é trivial. Exceto o potencial de alguns MF naturais para efeitos ME gigantes e controle de fases magnetoelétricas, o acoplamento em materiais monofásicos está muito mais distante de aplicações tecnológicas do que o efeito em estruturas artificiais.

Estruturas compósitas podem ser utilizadas para gerar comportamento magnetoelétrico a partir de materiais que não apresentam o acoplamento naturalmente. Cada vez se dá mais importância a compósitos onde o efeito surge do produto entre piezoelectricidade e magnetostrictão. Além de permitir a utilização de materiais bastante estudados e cuja produção é bem conhecida, outra vantagem destas estruturas artificiais é que pode-se obter, pelo menos em princípio, valores bem mais elevados para o coeficiente ME do que em multiferróicos monofásicos [5].

Em compósitos magnetoelétricos na forma de filmes finos, tanto a fase piezoelétrica quanto a magnetostrictiva podem ser ajustadas e controladas em nanoescala, o que representa uma nova dimensão para exploração dos mecanismos do acoplamento indireto. Além disto, perdas interfaciais podem ser reduzidas drasticamente e proporcionar efeitos notáveis, e o número maior de materiais que podem ser utilizados em compósitos também aumenta consideravelmente o potencial de integração do efeito com tecnologias já existentes. Apesar disto, a maior parte das estruturas ME compósitas ainda é produzida totalmente ou pelo menos em grande parte em formato massivo e, portanto, de difícil integração. Alguns trabalhos recentes vem mostrando que crescer esses materiais totalmente na forma de filmes finos planares, em nanoestruturas compósitas com conectividade 2-2, proporciona características promissoras [6].

1.2 Delimitação do problema

Para avaliar o efeito ME em compósitos, normalmente mede-se o chamado coeficiente de voltagem ME pela excitação do material magnetostrictivo com a aplicação de um campo magnético AC, de pequena amplitude, e detecção da voltagem gerada no material piezoelétrico

devido ao acoplamento direto intermediado pela tensão/deformação mecânica. Assim, grande parte dos experimentos utilizados é muito susceptível a interferências de sinais provenientes de indução eletromagnética em outras partes do aparato experimental, principalmente quando as amostras são nanométricas [7, 8]. Isto torna questionável a confiabilidade de alguns dados encontrados na literatura. Neste ponto identifica-se a necessidade de conhecer melhor as técnicas utilizadas e também de desenvolver novos métodos para estudo das propriedades tanto magnetostrictivas/piezoelétricas dos materiais individuais quanto magnetoelétricas devido ao acoplamento.

Outro ponto crucial, que retarda a aplicação do efeito em dispositivos, tem sido a insistência em analisar apenas o coeficiente de voltagem ME, sem dar muita atenção para outras características. Poucas publicações envolvem o controle elétrico da magnetização, por exemplo [5, 9]. É fundamental ampliar a abrangência do acoplamento ME e direcioná-lo para diferentes tipos de aplicações. Para isto, além de novas técnicas de caracterização, é necessário buscar-se materiais piezoelétricos e magnetostrictivos alternativos aos tradicionais baseados em chumbo e óxidos magnéticos, respectivamente. Tem-se encontrado trabalhos pontuais, mais focados em potenciais aplicações, onde são utilizados piezoelétricos semicondutores como ZnO e AlN, e ligas magnéticas amorfas como as baseadas em Co e Fe [10]. Mesmo sem apresentar efeitos piezoelétrico e magnetostrictivo com magnitudes notáveis, as características destes materiais são promissoras para aplicações envolvendo altas frequências, por exemplo. Um estudo sistemático das propriedades destes materiais alternativos ainda é necessário para que seja possível direcioná-los para aplicações específicas.

Uma técnica poderosa para a investigação de propriedades ferro e piezoelétricas em nanoescala é a microscopia de força de piezo-resposta (*piezoresponse force microscopy*, PFM). Ela usa um microscópio de varredura por sonda (*scanning probe microscopy*, SPM) operando em modo contato. Uma voltagem alternada adicional é aplicada a uma ponteira condutora para induzir, eletricamente, uma oscilação mecânica da superfície de uma amostra através do efeito piezoelétrico inverso. Uma vez que é possível aplicar campo magnético em um SPM, a técnica de PFM assistida por campo magnético torna-se interessante também para o estudo do efeito ME em escala nanométrica. Entretanto, além de a aplicação de campo magnético em um SPM comercial não ser trivial do ponto de vista técnico, é possível identificar alguns problemas nos resultados de PFM encontrados na literatura. Em técnicas de SPM envolvendo aplicação de campos elétricos e fortes interações eletrostáticas entre a ponteira/cantilêver e a amostra, os sinais medidos não são facilmente distinguidos [11, 12]. Interações complexas, bem como a influência dos parâmetros de controle PID (proporcional, integral, derivativo) do microscópio sobre a detecção das imagens, ainda são questões em aberto e impedem a análise quantitativa

completa deste tipo de imagens.

1.3 Objetivos, desafios e desenvolvimento da tese

Esta tese é resultado das tentativas de iniciar uma investigação profunda e sistemática das propriedades de materiais piezoelétricos e magnetostictivos alternativos para aplicações em nanoestruturas magnetoelétricas. Um estudo que evolua gradualmente, buscando um conhecimento detalhado das características de cada material e das potencialidades e limitações de cada técnica, é fundamental para o entendimento completo das origens do acoplamento e consequente direcionamento das pesquisas e aplicações das nanoestruturas magnetoelétricas. Almejando-se este objetivo, o desenvolvimento do doutorado foi realizado em diferentes frentes, e o texto é apresentado na forma de capítulos independentes. Cada trabalho pode ser lido como um artigo científico: com motivações, metodologia e conclusões próprias.

O capítulo 2 apresenta um trabalho de revisão bibliográfica sobre os aspectos gerais e o panorama atual das pesquisas envolvendo o efeito magnetoelétrico. São abordadas brevemente a origem do acoplamento entre as ordens ferróicas de um ponto de vista termodinâmico e o fenômeno nos MF naturais, e então enfatizadas as estruturas compósitas. Este capítulo tem o papel de motivador para a escolha das abordagens tomadas nos trabalhos seguintes.

O capítulo 3 aborda o problema das medidas de magnetostricção em amostras na forma de filmes finos. Nestes sistemas, normalmente a deformação elástica magnetostrictiva é medida de forma indireta, e é apresentado apenas o coeficiente de saturação. Aqui é utilizada uma técnica direta baseada no método do cantiléver-capacitância, que permite a visualização da dependência da magnetostricção com o campo magnético aplicado. Com os objetivos de estudar o fenômeno em alguns materiais que não são muito abordados pela literatura e também de avaliar a potencialidade da técnica para a análise de filmes finos, são apresentadas medidas principalmente em ligas ferromagnéticas amorfas a base de Co e Fe.

A próxima investigação envolve filmes finos de nitreto de alumínio (AlN). Este material é amplamente utilizado em aplicações como atuador piezoelétrico. Suas excelentes propriedades acústicas fazem com que seja promissor para sistemas micro ou nano-eletro-mecânicos (*Micro/Nano Electro Mechanical Systems*, MEMS/NEMS), ressonadores acústicos (*Film Bulk Acoustic Resonator*, FBAR), ou dispositivos baseados em ondas acústicas de superfície (*Surface Acoustic Waves*, SAW) [13], por exemplo. Entretanto, crescer filmes de AlN com boa qualidade e orientação cristalina adequada não é uma tarefa simples, e bastante esforço é necessário até alcançar-se esta condição. O capítulo 4 está dividido em dois trabalhos independentes.

Primeiramente, uma série de filmes de AlN foi produzida, por *magnetron sputtering* reativo RF, com o objetivo de avaliar as propriedades estruturais e morfológicas de amostras crescidas sobre diferentes substratos e camadas semente. São estudadas amostras sobre eletrodos metálicos magnéticos ou não, para nanoestruturas ME. Além de bolachas de silício (para integração com tecnologias existentes), também são utilizados substratos amorfos e de poliimida flexível, ampliando as aplicações para a área de eletrônica flexível [14]. O segundo trabalho analisa as propriedades de bicamadas de AlN, depositado por *magnetron sputtering* reativo DC sobre substratos de silício, com materiais ferromagnéticos. Buscando-se relacionar estrutura, morfologia e ordem de deposição dos materiais com as propriedades magnéticas da camada metálica, a escolha de ferromagnetos para aplicações em nanoestruturas ME com AlN é enfatizada neste trabalho.

O capítulo 5 aborda o problema de técnicas de SPM envolvendo campos elétricos e regiões com forte polarização elétrica. O trabalho apresentado busca uma compreensão detalhada deste tipo de medida. É realizada uma análise sistemática de imagens da superfície de filmes piezoelétricos de AlN obtidas de diferentes maneiras, sempre envolvendo a aplicação de campo elétrico entre uma ponteira condutora e a amostra. Também é proposta uma maneira alternativa à usual PFM para investigar as propriedades ferro e piezoelétricas de uma amostra explorando o efeito piezoelétrico direto. Utilizando excitação acústica e detecção elétrica, o potencial da nova técnica é ilustrado com imagens de superfícies cristalinas de quartzo e AlN [15].

Após estes quatro capítulos independentes, o capítulo 6 traz algumas discussões gerais, ressalta os avanços mais importantes obtidos durante o desenvolvimento da tese, e discute as perspectivas e próximos passos a serem considerados para a sequência dos trabalhos. Para facilitar a leitura, apêndices são encontrados ao final do texto, contendo revisões, descrições ou informações que são suplementares e desnecessárias para o fluxo das idéias do texto principal, ou que são importantes, mas muito pesadas para a leitura na sequência em que os resultados são apresentados.

2 ***EFEITO MAGNETOELÉTRICO: ASPECTOS GERAIS E PANORAMA ATUAL***

Resumo

Tendo em vista a crescente demanda por dispositivos eletrônicos eficientes e com alto desempenho, nanomateriais híbridos são cada vez mais estudados. Nanoestruturas que integrem duas ou mais propriedades físicas de grande interesse tecnológico são fundamentais para o desenvolvimento de novas gerações de dispositivos. Com a característica de exibir pelo menos duas ordens ferróicas acopladas, multiferróicos são uma classe rara de materiais multifuncionais. A incorporação destes na área da spintrônica, por exemplo, permitiria aproveitar vantagens tanto das características independentes de ferromagnetismo e ferroeletricidade quanto de novas funcionalidades devido ao acoplamento entre as duas ordens. O efeito magnetoelétrico abre caminho para que seja possível controlar a polarização elétrica aplicando-se campo magnético, ou então a magnetização através de campo elétrico. Além dos multiferróicos naturais, cada vez se dá mais importância aos multiferróicos compósitos, onde o acoplamento surge como produto entre piezoeletricidade e magnetostricção, por exemplo. Recentemente os avanços em técnicas de fabricação tem permitido o *design* de nanoestruturas magnetoelétricas compósitas interessantes tanto para o estudo do efeito do ponto de vista fundamental quanto direcionadas para aplicações. Aqui é apresentada uma revisão sobre a origem do acoplamento, os últimos avanços e o panorama atual das pesquisas na área, com ênfase no efeito magnetoelétrico em estruturas compósitas.

Palavras-chave: efeito magnetoelétrico; multiferróicos compósitos; acoplamento magnetoelétrico; nanoestruturas compósitas

2.1 Introdução

A maioria dos materiais conhecidos não exibe ordenamento ferróico espontâneo, embora interaja com campos aplicados. Por exemplo, um campo elétrico (\vec{E}) pode produzir momento de dipolo elétrico e, conseqüentemente, polarização elétrica (\vec{P}); um campo magnético (\vec{H}) pode originar magnetização (\vec{M}); e a aplicação de uma tensão mecânica (*stress*, \hat{T}) pode originar deformação elástica (*strain*, \hat{S}) [4]. Estas relações costumam ser lineares para pequenos campos, mas não-lineares para campos altos.

Alguns materiais apresentam polarização mesmo na ausência de campos aplicados, sendo que os parâmetros de ordem podem exibir duas ou mais configurações estáveis. Assim, o ferromagnetismo origina-se do alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos atômicos que produzem uma magnetização resultante [16], a ferroeletricidade é o alinhamento espontâneo dos momentos de dipolo atômicos que produzem polarização elétrica resultante [17], e ferroelasticidade é oriunda do alinhamento espontâneo de deformações mecânicas microscópicas que produzem deformação elástica [18]. Existem ainda outras ordens ferróicas (como a ferrotoróidica, por exemplo). Materiais que apresentam duas ou mais ordens ferróicas ao mesmo tempo são chamados de multiferróicos (MF) [19].

Neste trabalho, é apresentada uma revisão sobre a classe de MF que são polarizáveis eletricamente e magneticamente e que apresentam acoplamento magnetoelétrico (ME) (figura 2.1). São abordadas brevemente a origem do acoplamento entre as ordens ferróicas, de um ponto de vista termodinâmico, e o fenômeno nos raros materiais multiferróicos naturais, e então dada uma ênfase maior ao efeito magnetoelétrico em estruturas compósitas. Nos últimos anos uma grande variedade de estruturas multiferróicas compósitas tem sido estudada. Elas são fabricadas principalmente pela associação de materiais magnetostrictivos e piezoelétricos. Algumas apresentam coeficientes ME várias ordens de magnitude superiores aos materiais MF monofásicos [5]. Embora apresentem características interessantes, a maior parte destes compósitos ainda é produzida em forma massiva e, portanto, difícil de integrar com dispositivos microeletrônicos [5]. Trabalhos recentes mostraram que crescer esses materiais na forma de nanoestruturas proporciona características promissoras [6].

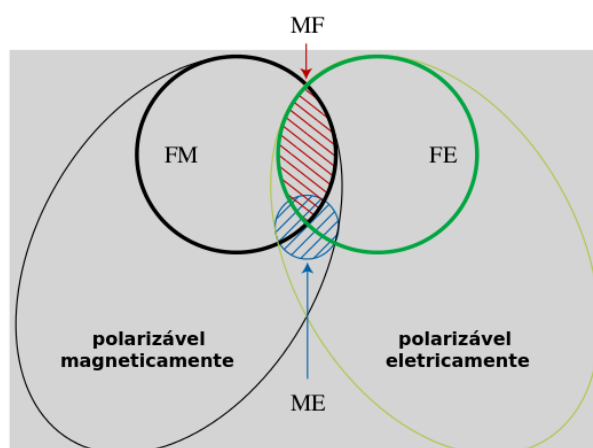


Figura 2.1: Relações entre grupos de materiais ferromagnéticos (FM), ferroelétricos (FE), multiferróicos (MF) e magnetoelétricos (ME). Adaptada de [4].

2.2 Parâmetros de ordem e acoplamentos

Os parâmetros de ordem ferróicos podem aparecer acoplados [2]. Os efeitos piezoelétrico (acoplamento entre \vec{P} e \hat{T} ou \vec{E} e \hat{S}), piezomagnético (\vec{M} e \hat{T} ou \vec{H} e \hat{S}) e magnetoelétrico (\vec{P} e \vec{H} ou \vec{E} e \vec{M}) resultam de acoplamentos lineares. Eletrostricção e magnetostricção são oriundas do acoplamento em ordens superiores entre \vec{E} e \hat{T} ou \vec{H} e \hat{T} , respectivamente.

Macroscopicamente, a interação dos campos \vec{E} e \vec{H} e do tensor \hat{T} com um material pode ser descrita pela teoria de transições de fase de Landau [20]. A energia livre (F), até termos de segunda ordem, pode ser escrita em unidades do S.I. como:

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}, \hat{T}) = & F_0 - P_S E - \mu_0 M_S H - S_S T - \\
 & - \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_E E^2 - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_M H^2 - \frac{1}{2} s T^2 - \\
 & - \alpha E H - d E T - q H T - \dots,
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde, para melhor visualização, está implícito um somatório sobre todos os índices do tensor \hat{T} (representado por uma matriz 6x1 pois, além dos termos de tração ou compressão nas direções ortogonais, aparecem mais 3 termos de tensões de cisalhamento) e dos vetores \vec{E} e \vec{H} (representados por matrizes coluna 3x1). O termo F_0 é a energia livre na ausência de campos externos. Os próximos três termos (primeira ordem) representam as energias de dipolos associadas a polarização (\vec{P}_S), magnetização (\vec{M}_S) e deformação elástica (\hat{S}_S) espontâneas interagindo com os campos conjugados. Os três termos seguintes (segunda ordem) são as energias eletrostática, magnetostática e elástica no material com susceptibilidade elétrica ($\hat{\chi}_E$), susceptibilidade magnética ($\hat{\chi}_M$) e tensor elástico (\hat{s}), respectivamente. Finalmente, os próximos termos de segunda ordem representam efeitos de acoplamento linear: magnetoelétrico, piezoelétrico (PE) e piezomagnético (PM), cujos coeficientes homônimos são representados por $\hat{\alpha}$, \hat{d} e \hat{q} , respectivamente. É conveniente lembrar que, da forma como apresenta-se a equação 2.1, também ficam implícitos os índices dos coeficientes α , d e q , que apresentam-se na forma de matrizes 3x3, 3x6 e 3x6, respectivamente. A partir deste ponto do texto, por simplificação, ficará implícita a notação vetorial/tensorial/matricial. Termos de ordens superiores (ocultos na equação 2.1) envolvem, por exemplo, efeitos como eletrostricção ($T E^2$, $E T^2$), magnetostricção ($T H^2$, $H T^2$) e magnetoelasticidade não-linear ($H E^2$, $E H^2$).

Derivando-se a energia livre em relação aos campos, obtém-se os parâmetros de ordem

macroscópicos:

$$\begin{cases} P = -\frac{\partial F}{\partial E} = P_S + \epsilon_0 \chi_E E + \alpha H + dT + \dots \\ \mu_0 M = -\frac{\partial F}{\partial H} = \mu_0 M_S + \mu_0 \chi_M H + \alpha E + qT + \dots \\ S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_S + sT + dE + qH + \dots, \end{cases} \quad (2.2)$$

onde fica evidente que os vetores P e M e o tensor S podem possuir contribuições de termos oriundos dos efeitos de acoplamento linear. Da primeira equação em 2.2 nota-se que polarização elétrica pode ser gerada pela aplicação de um campo magnético (magnetoelasticidade) ou também devido a tensão mecânica (piezoelectricidade). Da segunda expressão percebe-se que a presença de campo elétrico (magnetoelasticidade) e/ou tensão (piezomagnetismo) pode resultar na magnetização do material e, de forma análoga, a terceira equação mostra que deformação elástica pode ser gerada por campo magnético (piezomagnetismo) e/ou elétrico (piezoelectricidade). Em especial, o coeficiente (ou susceptibilidade) magnetoelétrico pode ser definido pelas duas primeiras equações em 2.2 como:

$$\alpha = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial E} = \frac{\partial P}{\partial H}. \quad (2.3)$$

Em unidades S.I. o coeficiente ME é medido em $T.m/V = s/m$. A figura 2.2 mostra um esquema que representa os diferentes tipos de acoplamento discutidos até aqui.

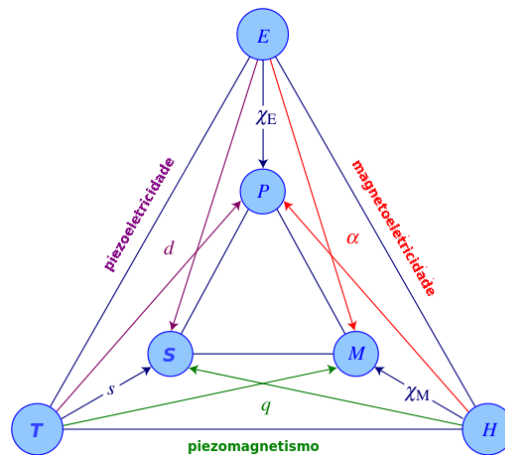


Figura 2.2: Esquema representando os diferentes tipos de acoplamento correspondentes aos termos na equação 2.1. Adaptada de [4].

A partir das relações esquematizadas na figura 2.2 pode-se notar que os parâmetros de ordem podem ser induzidos diretamente por um campo, através dos coeficientes e susceptibilidades apresentados anteriormente, ou então através de parâmetros de terceira ordem resultantes de produtos entre acoplamentos. Por exemplo, o acoplamento magnetoelétrico pode ser obtido

através da deformação elástica: em uma estrutura constituída por um material piezomagnético e outro piezoeletrico em contato mecânico, a aplicação de um campo magnético causa deformações elásticas no material magnético e conseqüentemente mudanças na polarização elétrica do material piezoeletrico, e vice-versa. Neste caso o coeficiente ME resultante da estrutura compósita pode ser escrito como:

$$\alpha = \frac{\partial P}{\partial H} = kdq, \quad (2.4)$$

onde k é um coeficiente tal que $0 \leq |k| \leq 1$, representando o quão bem a deformação elástica é transferida entre os materiais. De fato, além dos MF magnetoelétricos monofásicos (ou naturais), outro importante subgrupo destes materiais engloba os chamados MF magnetoelétricos compósitos.

2.3 Multiferróicos magnetoelétricos monofásicos

Cristais são chamados multiferróicos quando duas ou mais das ordens ferróicas primárias aparecem juntas na mesma fase [19]. A existência do fenômeno ME foi inicialmente prevista para um sistema específico (Cr_2O_3 antiferromagnético), por Dzyaloshinskii [21], e então observada experimentalmente por Astrov [22, 23]. O coeficiente ME encontrado para o Cr_2O_3 no pico da figura 2.3(b) foi $\alpha_{33} = 4 \times 10^{-12}$ T.m/V. Com um campo elétrico aplicado de 10^6 V/cm isto corresponde a uma magnetização obtida pela reversão de apenas 5 em cada 10^6 spins da rede antiferromagnética.

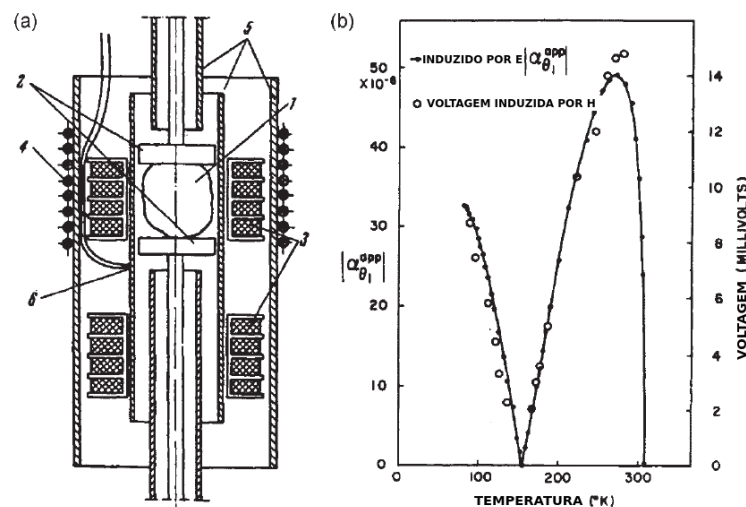


Figura 2.3: Efeito ME em Cr_2O_3 . (a) Aparato experimental usado nos experimentos pioneiros de Astrov - 1, amostra; 2, eletrodos; 3, par de bobinas; 4, aquecedor; 5, blindagem eletrostática; 6, termoacoplador. (b) Dependência com a temperatura do efeito induzido por um campo elétrico (linha com círculos cheios) e por um campo magnético (círculos vazios). α é o coeficiente magnetoelétrico. Adaptada de [3].

A pequena magnitude medida do efeito em Cr_2O_3 pode ser entendida pelo fato que, em materiais monofásicos, a magnetoeletricidade é limitada pela média geométrica das susceptibilidades elétrica e magnética [24]:

$$\alpha^2 < \epsilon_0 \mu_0 \chi_E \chi_M. \quad (2.5)$$

Isto implica que o efeito é maior em materiais MF cujas susceptibilidades sejam altas, ou seja, em materiais ferroelétricos e ferromagnéticos.

A figura 2.1 sugere que a intersecção entre os grupos de materiais FE e FM é muito pequena. A escassez de MF naturais pode ser entendida a partir de argumentos de simetria. O campo elétrico é um vetor polar que muda de sinal sob inversão espacial, portanto, em cristais com simetria de inversão espacial os termos pares de E não podem aparecer na expansão da energia livre 2.1 e assim a polarização elétrica não pode se desenvolver. Já o campo magnético é um vetor axial que muda de sinal sob inversão temporal, desta forma, em sistemas com este tipo de simetria, a magnetização é que não pode se desenvolver. Assim, materiais magnetoeletricos precisam ter ambas simetrias espacial e temporal quebradas. Somente 13 (de um total de 230) grupos pontuais possuem esta característica. Para uma revisão sobre aspectos de simetria em MF sugere-se a referência [25].

Além dos argumentos envolvendo simetria, a estrutura eletrônica também impõe dificuldades para ferromagnetismo e ferroeletricidade coexistirem. Materiais FE precisam ser isolantes porque a polarização elétrica gera cargas confinadas; se houver cargas livres a polarização será nula, ou seja, ferroeletricidade requer bandas completamente preenchidas. Por outro lado, materiais magnéticos normalmente são metais porque ferromagnetismo requer bandas d parcialmente preenchidas. Ainda, o fato de um material apresentar essas características de simetria e de estrutura eletrônica não significa por si só que ele seja MF. Desta forma, o número de estruturas monofásicas multiferróicas magnetoeletricas é muito restrito, além de que os coeficientes ME nestes materiais normalmente possuem pequenas magnitudes devido à condição 2.5 e alguns são MF somente em baixas temperaturas.

Atualmente os multiferróicos naturais são divididos principalmente em quatro grupos cristalográficos [3]:

- **Compostos com estrutura perovskita:** a maioria destes cristais possui a fórmula química geral ABO_3 ou $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ e a variedade de materiais existentes é ampliada por substituição (principalmente $\text{A}_2\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_6$). O composto mais estudado até hoje é desta classe - BiFeO_3 , que é ferroelétrico, ferroelástico e antiferromagnético. Este óxido de ferro e bismuto é interessante porque apresenta multiferroicidade mesmo

em temperaturas elevadas (650 K).

- **Compostos com estrutura hexagonal:** compostos com fórmula geral ABO_3 ou $A_2B'B''O_6$ e cátions com raios pequenos podem cristalizar tanto com estrutura de *perovskita* quanto hexagonal. O maior e mais conhecido grupo de MF hexagonais é formado pelas manganitas ferroelétricas e antiferromagnéticas $RMnO_3$ com $R = Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$.
- **Borácitos:** com a fórmula geral $M_3B_7O_{13}X$, são ferroelétricos, ferroelásticos e antiferromagnéticos, e em alguns casos ainda fracamente ferromagnéticos. Uma grande variedade de compostos existem com $M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni$ como íon bivalente e $X = Cl, Br, I$, muito dos quais possuindo temperatura de Curie ferroelétrica acima da temperatura ambiente, todavia, ordenamento FM somente abaixo de 100 K.
- **Compostos $BaMF_4$:** com $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$, estes MF com estruturas ferroelásticas e ferroelétricas apresentam antiferromagnetismo ou um fraco ordenamento ferromagnético, mas apenas entre 25 e 70 K.

Alguns MF monofásicos com estruturas diferentes destes grupos maiores também são conhecidos. Exemplos específicos podem ser encontrados nos artigos de revisão [26–28]. Uma classificação sistemática de MF em função de simetrias e ordens ferróicas relacionadas pode ser encontrada nas referências [29, 30].

Exceto o potencial de alguns MF para efeitos ME gigantes e controle de fases magnetoelétricas, o efeito ME em materiais monofásicos está muito mais distante de aplicações práticas do que o efeito ME em estruturas compósitas. Um passo importante para aumentar a flexibilidade e o número de graus de liberdade no ajuste das propriedades ME de MF é o crescimento de filmes finos. Dominando-se a produção desses materiais de estruturas complexas, a produção deles na forma de filmes finos é interessante porque defeitos, gradientes e deficiências comuns em materiais massivos podem ser evitados. A substituição química é facilitada e a deformação elástica induzida pelo substrato, a espessura dos filmes, e uma maior gama de substituições representam novos graus de liberdade para direcionar as propriedades ME no sentido desejado para aplicações em dispositivos. Atualmente os dois compostos mais estudados na forma de filmes finos são os óxidos $YMnO_3$ e $BiFeO_3$. Entretanto, a exigência de crescimento epitaxial de nanoestruturas destes materiais complexos, cujas propriedades eletrônicas, magnéticas e ferroelétricas são fortemente correlacionadas com a rede cristalina, não é trivial.

Embora tenham sido propostas várias aplicações para esses materiais - modulação de amplitudes, polarizações e fases de ondas óticas, armazenamento e gravação de dados ME,

diodos óticos, geração de ondas de spin, amplificação e conversão de frequências, por exemplo - o uso deles como ferramenta de pesquisa básica é muito mais promissor no momento [31]. Devido à sua assimetria temporal, o efeito ME tem sido considerado como ferramenta complementar à difração de nêutrons na determinação de simetrias magnéticas e transições de fase e para a observação e manipulação de domínios antiferromagnéticos [32].

2.4 Efeito magnetoelétrico em compósitos

Compósitos podem ser utilizados para gerar comportamento magnetoelétrico a partir de materiais que não são naturalmente ME. Além da possibilidade de utilizar materiais ferroelétricos, ferromagnéticos, piezoelétricos, etc, bem estudados e cuja produção é bem conhecida, outra vantagem de compósitos é que a limitação fundamental do coeficiente ME (equação 2.5) não se aplica. Assim, pode-se obter valores bem mais elevados para o α do que em multiferróicos monofásicos.

As propriedades físicas de um material formado a partir de dois ou mais compostos é determinada tanto pelas propriedades dos constituintes quanto pelas interações entre eles. É possível distinguir três classes de efeitos sinérgicos em compósitos:

- **Propriedades de soma:** Uma propriedade de soma é uma combinação linear das contribuições dos constituintes com os pesos sendo determinados pelas frações de cada fase. Um efeito descrito por $B_i = \sigma_i A$ com $i = 1, 2$ denotando os constituintes de um compósito de duas fases apresentará um efeito soma $B = \sigma A$, com $\sigma = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2$ e f_i sendo as frações de cada fase. Densidade e resistividade são exemplos de propriedades de soma.
- **Propriedades de escala:** Propriedades de escala são efeitos cujas amplitudes são maiores para o compósito do que para os compostos individualmente. Podem ser representadas por um efeito $D_i = B_i / C_i$ com $B_i = \sigma_i^B A$ e $C_i = \sigma_i^C A$. O aumento do efeito médio $D = \sigma A$ com $\sigma = \sigma^B / \sigma^C$ pode ocorrer se $\sigma^B = f_1 \sigma_1^B + f_2 \sigma_2^B$ e $\sigma^C = f_1 \sigma_1^C + f_2 \sigma_2^C$ dependerem da fração f_1 (ou $f_2 = 1 - f_1$) de forma convexa ou côncava, respectivamente.
- **Propriedades de produto:** Propriedades de produto referem-se a efeitos que estão presentes no compósito mas em nenhum dos compostos individuais. Os efeitos $B_1 = \sigma_1 A$ e $C_2 = \sigma_2 B$ podem gerar um efeito de produto $C = \sigma A$ com $\sigma = \phi \sigma_1 \sigma_2$, onde ϕ é uma função das frações f_1 e da conectividade entre os constituintes.

O efeito magnetoelétrico como apresentado na equação 2.4 é uma propriedade de produto,

pois é gerado pela interação entre dois efeitos diferentes e independentes, obtido a partir da combinação de materiais com ordens ferróicas distintas através do produto entre dois acoplamentos. Dois tipos de acoplamento ME podem ser esperados: (i) direto, devido aos efeitos eletrônicos na interface (limitado à região interfacial), e (ii) indireto, mediado por deformação elástica. Este último normalmente é obtido pela combinação de compostos magnetostrictivos com piezoelétricos. Um campo magnético aplicado ao compósito induzirá deformação elástica no material magnetostrictivo que, se transmitida mecanicamente ao piezoelétrico, produzirá polarização elétrica neste último. De modo cruzado, o efeito ME apresentado por este tipo de compósito pode ser escrito como [33]:

$$\text{Efeito ME direto} = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}}, \quad (2.6)$$

e o efeito inverso, no qual magnetização é gerada no material magnetostrictivo pela aplicação de campo elétrico no piezoelétrico, como:

$$\text{Efeito ME inverso} = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}}. \quad (2.7)$$

Assim, o efeito ME compósito é resultado do produto do efeito magnetostrictivo (magnético/mecânico) na fase magnética e do efeito piezoelétrico (mecânico/elétrico) na fase piezoelétrica, e o efeito inverso o contrário. A figura 2.4 apresenta um esquema dos efeitos ME direto (a) e inverso (b) mediados por deformação elástica em um sistema compósito constituído por um material magnetostrictivo e outro piezoelétrico.

2.4.1 Coeficiente de voltagem ME e ressonância

Devido à complexidade da interação ME em compósitos, a relação entre o campo magnético aplicado e a polarização elétrica induzida não é simplesmente linear como no caso de compostos monofásicos. Medidas do coeficiente ME em compósitos podem ser realizadas induzindo a polarização elétrica por um campo magnético oscilante (AC) relativamente fraco na presença de um campo estático (*bias* DC). Uma voltagem AC induzida, gerada pela oscilação da polarização, é então medida na mesma frequência do campo magnético AC, e é proporcional à amplitude do campo. Isto estabelece uma analogia à resposta linear de multiferróicos monofásicos. O coeficiente de voltagem α_E medido experimentalmente se relaciona com o coeficiente ME α definido na equação 2.3 através da relação $P = \epsilon_0 \chi_E E$:

$$\alpha_E = \frac{\partial E}{\mu_0 \partial H} = \frac{c^2}{\chi_E} \alpha. \quad (2.8)$$

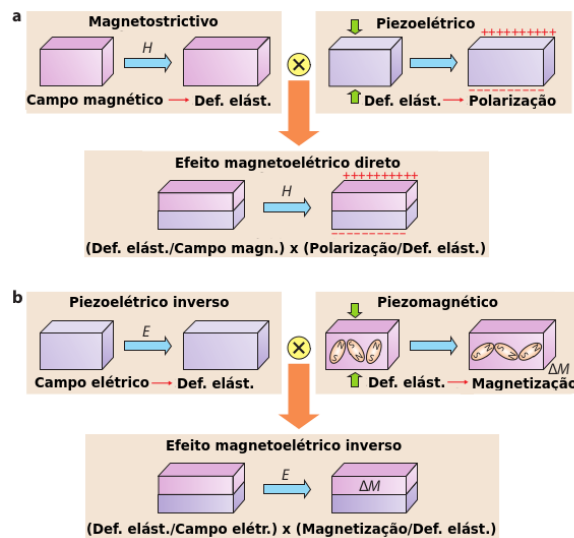


Figura 2.4: Esquema representativo do efeito ME mediado por deformação elástica em um sistema compósito constituído por uma fase magnética e outra ferroelétrica. Efeito ME direto (a): um campo magnético aplicado no plano induz deformação elástica no componente magnético devido ao efeito magnetostrictivo, o qual é transferido mecanicamente ao componente ferroelétrico induzindo uma polarização elétrica através do efeito piezoelétrico. Efeito ME inverso (b): um campo elétrico fora do plano induz deformação elástica no componente ferroelétrico devido ao efeito piezoelétrico inverso, o qual é transferido mecanicamente ao componente magnético induzindo uma variação na magnetização ou reorientação de domínios através do efeito piezomagnético. Adaptada de [1].

Em unidades do S.I., α_E é medido em V/m.T, embora seja mais comum encontrá-lo em unidades de mV/cm.Oe. É importante chamar a atenção que este método de medida do coeficiente ME envolve a detecção de voltagem alternada gerada ao mesmo tempo em que emprega-se campo magnético AC. Desta forma, o sinal devido à indução eletromagnética no circuito experimental faz com que a detecção do sinal ME não seja trivial e, conseqüentemente, vários resultados encontrados na literatura possuem sua confiabilidade questionável.

A resposta ME em compósitos depende da frequência AC e do campo de *bias* DC. Quando a frequência de modulação coincide com modos de ressonância do sistema, espera-se que o coeficiente de voltagem ME tenha um comportamento em função da frequência com um máximo na frequência de ressonância mecânica (normalmente entre 100 Hz - 1 MHz) ou até mesmo nos modos de ressonância magnético ou elétrico. Cai e colaboradores [7, 8] descobriram que um compósito laminado PZT/Terfenol-D apresenta um aumento de 40 vezes no coeficiente de voltagem ME em 100 kHz, alcançando 3 V/cmOe. A frequência coincide com uma ressonância da constante dielétrica e foi atribuída a uma ressonância eletromecânica da amostra, ou seja, um modo mecânico do PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, com $0 \leq x \leq 1$) na amostra em formato de disco é excitado pelo campo magnético oscilante através do efeito magnetostrictivo no Terfenol-D (TbDyFe_2). O acoplamento eletromecânico é mediado pelo efeito piezoelétrico do PZT e origina a oscilação na voltagem medida. Com diferentes geometrias, foram observadas

frequências de ressonância da ordem de 20 kHz e α_E de até 9 V/cm.Oe [34, 35]. O maior coeficiente de voltagem ME observado para este tipo de materiais foi medido para uma tricamada permendur/PZT/permendur. O resultado do experimento ($\alpha_E = 90$ V/cmOe) [34] é mostrado na figura 2.5. A faixa de frequências do efeito foi expandida quando modos de ressonância ferromagnéticos foram considerados. Para sistemas constituídos de PZT/ferrita frequências de ressonância da ordem de 10 GHz foram previstos [36] e observados [37]. Devido às altas frequências envolvidas, neste caso considera-se o efeito ME induzido pelo campo elétrico (inverso), e coeficientes da ordem de 1 Oe.cm/kV foram observados.

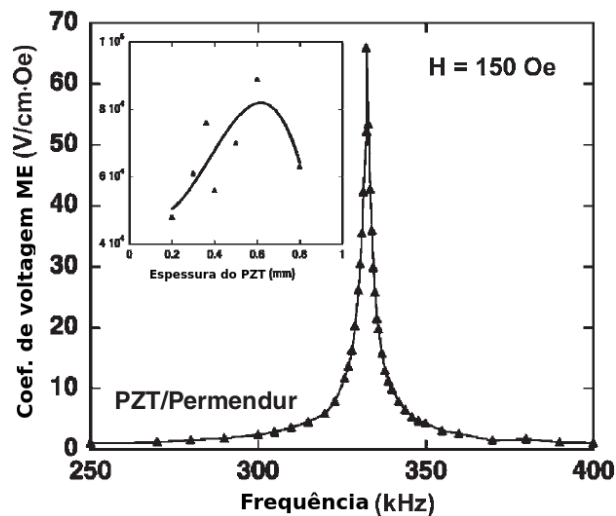


Figura 2.5: Dependência do coeficiente de voltagem ME transversal de compostos laminados PZT/Permendur com a frequência do campo magnético AC. O *inset* mostra a dependência do coeficiente medido na frequência de ressonância com a espessura da camada de PZT. Adaptada de [34].

Aspectos geométricos

Em amostras compósitas os graus de liberdade geométricos são muito mais importantes do que em multiferróicos monofásicos. Além da orientação relativa entre os constituintes, tanto a direção do campo magnético DC quanto a do campo alternado de excitação devem ser bem definidas porque as respostas longitudinais e transversais normalmente são distintas. No primeiro caso, as direções dos campos aplicados e do sinal ME induzido são todas paralelas. No segundo caso o sinal induzido é medido em uma direção perpendicular aos campos DC e AC.

Srinivasan e colaboradores analisaram as respostas ME transversal e longitudinal para PZT em combinação com uma grande variedade de materiais magnetostrictivos [37–42]. Eles observaram características comuns em todos os compostos, semelhantes às curvas apresentadas na figura 2.6 para PZT/Co_{0,6}Zn_{0,4}MnO₃. O efeito ME transversal é cerca de uma ordem de grandeza maior, no valor máximo, do que o efeito longitudinal. Este resultado é contraditório

com alguns experimentos previamente publicados para tricamadas PZT/Terfenol-D, onde a resposta transversal é mais acentuada, mas da mesma ordem de magnitude, que a transversal [8]. Nestes compósitos também foi observada uma diferença na dependência dos coeficientes ME com o campo magnético em função de alterações na razão entre espessuras.

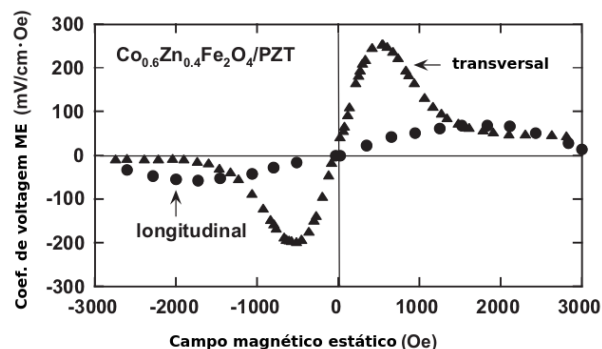


Figura 2.6: Coeficientes de tensão ME longitudinal e transversal de um compósito PZT/ $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{MnO}_3$ em função do campo magnético DC aplicado. Adaptada de [38].

A dependência do coeficiente de tensão magnetoelétrica com o campo magnético DC aplicado, conforme figura 2.6, pode ser entendida da seguinte forma: o efeito magnetostrictivo ocorre principalmente devido ao movimento de paredes de domínio e rotação de spin no interior dos domínios [38]. Ele é, portanto, maior nas vizinhanças do campo coercivo e menor em campos pequenos ou maiores que o campo de saturação, o que explica a presença dos picos na curva α_E vs H. Além disto, os efeitos transversal e longitudinal ocorrem devido a um acoplamento envolvendo diferentes termos do tensor magnetostrictivo. Se as camadas piezoelétricas e magnetostrictivas são consideradas como corpos livres em uma bicamada, então não pode haver deformação elástica perpendicular ao plano da amostra. Desta forma, o efeito ME transversal resulta da magnetostrictão longitudinal $\propto \alpha_{11}$, ao passo que o efeito ME longitudinal resulta da magnetostrictão transversal $\propto \alpha_{13}$. Como normalmente $\alpha_{13} \ll \alpha_{11}$, o efeito longitudinal é muito menor que o transversal [38, 39].

Surpreendentemente, compósitos em forma massiva foram estudados teoricamente praticamente apenas na configuração longitudinal, e os aspectos geométricos investigados normalmente envolvem somente a anisotropia de suas microestruturas. Como o interesse desta tese é em filmes finos, não serão comentados estudos teóricos dos mecanismos do acoplamento ME em materiais massivos, entretanto, uma boa revisão pode ser encontrada na referência [3].

Compósitos laminados

Compósitos laminados são magnetoelétricos (tipicamente uma camada piezoelétrica envolvida por duas camadas magnetostrictivas) nos quais as duas fases são conectadas e isoladas

quimicamente através de uma outra camada ligante (*binder*) que deve transmitir eficientemente as tensões mecânicas. Somente quando começaram a ser produzidos multiferróicos compósitos neste tipo de geometria, em 2001, por Ryu e colaboradores [43], é que se conseguiu alcançar os coeficientes de voltagem ME que haviam sido previstos teoricamente cerca de 30 anos antes. Até então os valores medidos experimentalmente eram 1-2 ordens de grandeza menores que os calculados e as amostras eram produzidas na forma de compósitos particulados.

Com os compósitos laminados, as reações químicas entre os constituintes são evitadas porque eles são produzidos independentemente antes de serem conectados. Os problemas de percolação e condução também são evitados devido à separação macroscópica dos materiais piezoelétricos e magnetostrictivos. Ryu e colaboradores obtiveram, com o compósito PZT/Terfenol-D, coeficientes de voltagem ME de até 4,68 V/cm.Oe, cerca de 36 vezes maior do que os conhecidos até então. Uma revisão sobre este assunto pode ser encontrada em [44].

2.4.2 Nanoestruturas magnetoelétricas compósitas

Nanocompósitos magnetoelétricos, em comparação com materiais em escala massiva, apresentam grandes vantagens. As fases FE/piezoelétrica e magnetostrictiva podem ser ajustadas e controladas em nanoescala, o que representa por si só uma nova escala para exploração dos mecanismos do acoplamento. Além disto, as fases podem ser combinadas em nível atômico e, portanto, as perdas interfaciais podem ser reduzidas drasticamente. Assim, filmes finos nanoestruturados proporcionam mais graus de liberdade que materiais em forma massiva, como deformação elástica da rede ou interações entre camadas, por exemplo, para modificar o comportamento ME. O acoplamento entre os constituintes também é mediado por interações elásticas como em compósitos massivos, todavia, o vínculo mecânico com o substrato e a boa ligação entre as fases em compósitos nanoestruturados pode afetar significativamente o acoplamento ME.

Para descrever as propriedades de um compósito MF, convencionou-se usar o conceito de conectividade de fases [45]. Este conceito emprega a notação d_1 - d_2 , onde cada número representa a dimensionalidade do respectivo componente. Por exemplo, 0-3 representa compósitos particulados ou granulares, ou seja, partículas ferromagnéticas imersas em uma matriz ferroelétrica; 1-3 estruturas com colunas de material FM em uma matriz FE; e 2-2 estruturas planares com camadas alternadas de materiais FM e FE, como os laminados apresentados anteriormente. A figura 2.7 mostra uma representação dos três tipos de conectividade para o caso de nanoestruturas.

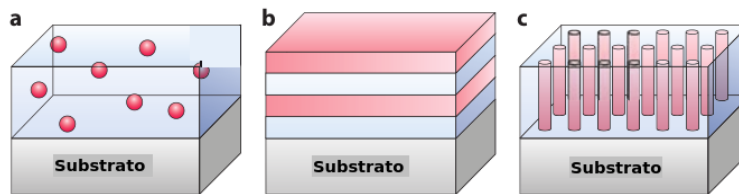


Figura 2.7: Ilustração esquemática dos três tipos de conectividade: (a) 0-3, (b) 2-2 e (c) 1-3. Adaptada de [1].

Desde o trabalho pioneiro de Zheng e colaboradores, em 2004 [6], filmes finos nanocompósitos multiferróicos de materiais ferroelétricos (principalmente BaTiO_3 , PbTiO_3 , PZT e BiFeO_3) e óxidos magnéticos (como CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) tornaram-se novas rotas para o estudo de materiais ME compósitos. Eles são preparados por técnicas de deposição física (como *sputtering* ou ablação a laser pulsado - *pulsed laser ablation, PLD*) e processamento em soluções químicas (como método sol-gel). Isto fez com que o número de trabalhos envolvendo efeito ME crescesse notavelmente nos últimos anos. Pode-se dividir a literatura em duas grandes correntes: controle da polarização elétrica com campo magnético (normalmente envolvendo nanoestruturas com conectividades 0-3 e 2-2) e controle da magnetização com campo elétrico (principalmente compósitos com conectividades 1-3 e 2-2).

2.4.2.1 Controle da polarização elétrica através de campo magnético

O controle da polarização elétrica através de campo magnético envolve o estudo do efeito magnetoelétrico direto, conforme discutido durante a maior parte do texto até aqui. Normalmente as amostras utilizadas para esta linha de pesquisa são nanoestruturas compósitas particuladas (0-3) e, principalmente, planares (2-2).

Nanocompósitos granulares 0-3

Em compósitos 0-3, uma fase magnética normalmente é distribuída em uma matriz ferroelétrica. Por exemplo, usando um método sol-gel, Wan e colaboradores [46] obtiveram filmes policristalinos 0-3 com nanopartículas de CoFe_2O_4 imersas em matriz de PZT. O acoplamento ME entre os constituintes foi demonstrado pela alteração na polarização induzida por um campo magnético externo. Entretanto, como as curvas de histerese elétrica normalmente não se apresentam bem saturadas, e ainda devido à fuga de corrente que é considerável neste tipo de morfologia, um outro tipo de medida é necessário para determinar se a mudança na polarização ocorre realmente devido ao acoplamento ME.

Alguns grupos conseguiram reproduzir os comportamentos de amostras massivas em nanocompósitos de óxidos magnéticos (como CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4) imersos em PZT, todavia,

os coeficientes de voltagem ME são sempre menores (os maiores valores encontrados são da ordem de 10 mV/cm.Oe). O argumento mais aceito é que isto ocorre devido aos efeitos de fixação da rede cristalina ao substrato. Neste caso, alguns experimentos conseguem observar que o sinal do coeficiente ME é revertido entre dois estados opostos, o que demonstra que os sinais ME originam-se de domínios ferroelétricos que são invertidos com a aplicação do campo magnético.

Nanoestruturas horizontais 2-2

Nanoestruturas horizontais 2-2, constituídas normalmente por camadas alternadas de uma perovskita ferroelétrica e um óxido magnético, exibem efeitos ME fracos devido ao grande vínculo no plano com o substrato [47]. Mesmo assim o efeito ME é comparável com o de materiais em forma massiva. Nanocompósitos 2-2 podem ser produzidos mais facilmente e o problema com fugas de corrente, encontrado em estruturas 0-3 e 1-3, pode ser evitado devido ao bloqueio da corrente pelas camadas ferroelétricas altamente resistivas. Devido ao fácil processamento e integração em dispositivos, heteroestruturas 2-2 são as nanoestruturas compósitas ME mais estudadas.

Vários trabalhos envolvendo estruturas 2-2 baseadas em óxidos magnéticos e materiais piezoelétricos bem conhecidos como PZT tem sido reportados nos últimos anos. Em especial, alguns estudos encontraram que a impedância e a capacitância dos filmes varia com o campo magnético aplicado devido ao acoplamento ME nas nanoestruturas [44]. Foram demonstradas magnetocapacitâncias negativas de até 3%/T na frequência de 1 kHz e temperatura de 100 K. Mais recentemente, alguns grupos têm crescido estruturas onde o material piezoelétrico é depositado sobre um substrato monocristalino magnetostrictivo (normalmente $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), ou então o contrário, com o filme magnético crescendo sobre o substrato monocristalino de PZT. Sem o vínculo com os substratos convencionais, esta geometria maximiza a eficiência da transferência de deformação elástica no plano entre os constituintes, acarretando em um efeito ME notável neste tipo de estruturas. Do ponto de vista de aplicações, entretanto, a integração com tecnologias já existentes requer estruturas ME inteiramente na forma de filmes finos.

Modelo teórico

Para entender a resposta ME em nanoestruturas, algumas características de filmes precisam ser consideradas. Por exemplo, as tensões/deformações na rede, resultantes da incompatibilidade estrutural entre filme e substrato (*mismatch*), e a polarização espontânea em filmes epitaxiais precisam ser levadas em conta. Como resultado, as equações constitutivas para o acoplamento através de interações magnéticas-mecânicas-elétricas em filmes nanoestruturados

podem ser expressas, usando notação direta para tensores, como [47]:

$$\begin{cases} T = s^T S - d^T E - s^T S^{ms} - S_S \\ D = dS + \kappa E + \alpha H + P_S \\ B = \mu(S, E, H) + M_S, \end{cases} \quad (2.9)$$

onde o índice T indica matriz transposta, κ é a constante dielétrica e S^{ms} é a deformação elástica induzida por magnetostricção, relacionada às constantes de magnetostricção dependentes do campo magnético da fase ferromagnética. No caso de materiais em forma massiva, a deformação elástica, a polarização e a magnetização residuais são omitidas.

O acoplamento ME e a polarização induzida magneticamente para nanoestruturas compósitas, calculados pelo método de funções de Green e pelas equações 2.9, revelam [47] que heteroestruturas verticais 1-3 deveriam exibir uma resposta ME maior que as respectivas estruturas em forma massiva se não houvesse o problema de fuga de corrente. Por outro lado, as heteroestruturas horizontais 2-2 mostram um fraco acoplamento ME quando assume-se um vínculo completo no plano com o substrato. Liu e colaboradores obtiveram resultados similares usando a teoria fenomenológica termodinâmica de Landau-Ginsburg-Devonshire [48], e Petrov e colaboradores têm modelado as interações ME em nanoestruturas $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PZT}$ na forma de bicamadas, nanopilares e nanofios, tentando entender como o comportamento da escala depende da forma e tamanho das nanoestruturas compósitas [49].

Também foi desenvolvido, para estudar nanocompósitos com conectividade 1-3, um modelo de campos de fase que leva em conta, para a energia elástica, os efeitos da superfície vinculada ao substrato e também da superfície livre [50]. Cálculos deste tipo para nanocompósitos 1-3 $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ forneceram resultados similares aos obtidos com o método de funções de Green. Eles mostraram que a polarização induzida pelo campo magnético é fortemente dependente da espessura do filme, da morfologia do nanocompósito e do vínculo com o substrato, proporcionando um grande número de graus de liberdade disponíveis para o controle do acoplamento ME em filmes finos.

2.4.2.2 Controle da magnetização através de campo elétrico

Além do problema do controle da polarização elétrica com campo magnético, conforme discutido acima, o efeito magnetoelétrico inverso - controle da magnetização através de campo elétrico - também é interessante. Controlar a anisotropia magnética em um material ferromagnético diretamente pela aplicação de um campo elétrico, ou então pela aplicação de corrente, pode resolver um dos maiores problemas da spintrônica: a gravação magnética em

dispositivos miniaturizados. Em sistemas compósitos multiferróicos, este controle pode ser realizado pelo acoplamento ME inverso mediado por deformação elástica (como na figura 2.4(b)), já discutido, e também por *exchange bias* [51] ou ainda por efeito ME mediado por cargas [52].

Nanoestruturas verticais 1-3

Heteroestruturas verticais 1-3 consistem normalmente de uma fase magnética epitaxial incorporada em uma matriz ferroelétrica. O primeiro exemplo foi publicado no trabalho de Zheng e colaboradores [6]: nanopilares magnéticos de CoFe_2O_3 , com diâmetros de 20-30 nm, foram incorporados em uma matriz de BaTiO_3 . As morfologias dos componentes neste tipo de estrutura vertical podem variar muito em função da orientação cristalina do substrato e também da razão entre as fases. Por isto, o controle do crescimento destas amostras continua sendo um desafio.

Alguns trabalhos demonstraram o acoplamento ME nestas nanoestruturas através da reversão da magnetização com a reversão da polarização elétrica, o que foi atribuído à redução do vínculo com o substrato em estruturas verticais e também à eficiência da transferência de deformação elástica devido à grande área superficial nas interfaces [53]. Assim, o acoplamento mecânico forte entre as duas redes é responsável pela alteração na anisotropia magnética dos nanopilares. Todavia, o controle da reversão na magnetização somente é obtido se um campo magnético AC, adicional e relativamente fraco, for superposto para quebrar a simetria de reversão temporal. Embora o acoplamento ME tenha sido observado em nanoestruturas 1-3 através de microscopia de força magnética (MFM) (figura 2.8), os coeficientes ME não podem ser medidos diretamente devido ao problema de fuga de corrente resultante da baixa resistência dos pilares, o que oculta o efeito que, teoricamente, deveria ser grande neste tipo de estruturas.

Nanoestruturas horizontais 2-2

Na seção 2.4.2.1, quando nanoestruturas 2-2 foram tratadas, foram mencionados trabalhos nos quais é utilizado um substrato monocristalino magnetostrictivo (normalmente $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) ou piezoelétrico (normalmente PZT) e somente uma das fases na forma de filme fino. Usando este modelo de amostras, alguns grupos têm observado alterações na magnetização induzidas por campo elétrico, como mostra a figura 2.9. Thiele e colaboradores observaram uma alteração evidente da magnetização em função do campo elétrico aplicado para reverter a compressão do parâmetro de rede, isotrópico no plano, do substrato de PMN-PT [54]. Assim, um valor relativamente alto para o coeficiente ME ($\leq 0,06$ Oe.cm/V) foi derivado da curva de histerese M vs E .

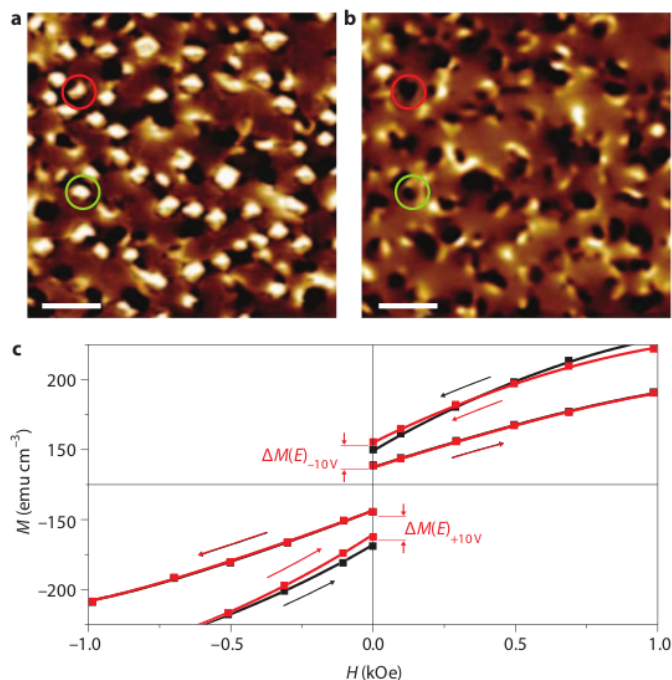


Figura 2.8: Mudanças na configuração da magnetização de uma nanoestrutura 1-3 de $(\text{BiFeO}_3)_{0,65}/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{0,35}$ sob diferentes estados de polarização elétrica. Imagens MFM tomadas (a) após magnetização com um campo magnético de 20 kOe aplicado de baixo para cima, e (b) após a aplicação de um potencial elétrico de +12 V ao longo da direção fora do plano (barras de escala representam $1 \mu\text{m}$). (c) Curvas de magnetização, tomadas antes (preto) e depois (vermelho) da aplicação do potencial, de 10% da área total do filme. Adaptada de [53].

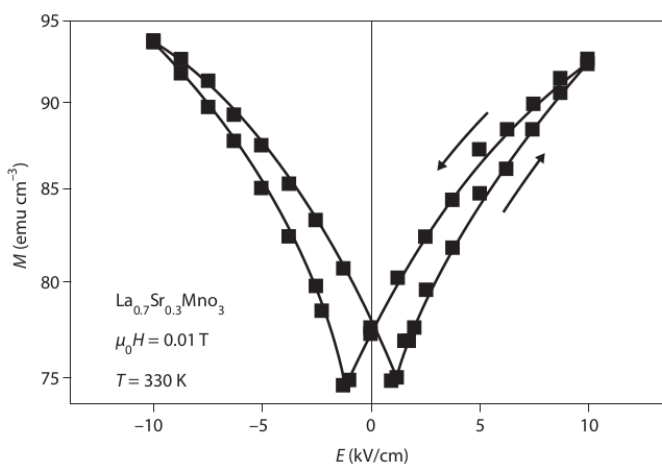


Figura 2.9: Magnetização (no plano, sob um campo magnético aplicado de 0,01 T e temperatura de 330K) de um filme de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ crescido sobre monocristal de PMN-PT (001). A medida foi realizada em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com campo elétrico externo aplicado através do substrato. Adaptada de [54].

Outra linha de pesquisa tem investigado o efeito ME inverso na faixa de micro-ondas. Liu e colaboradores mediram um coeficiente ME de 108 Oe.cm/kV , nesta faixa de frequências, em filmes finos de Fe_3O_4 crescidos sobre substrato ferroelétrico de PMN-PT [55]. Nestas estruturas, eles observaram um campo de ressonância ferromagnética ajustável eletrostaticamente

na faixa de 860 Oe, com largura de linha de 330-380 Oe. Eles obtiveram um deslocamento no espectro de absorção FMR dos filmes compósitos aplicando um campo elétrico (figura 2.10 (a e b)). Mudanças nos deslocamentos do espectro também foram apresentadas para o mesmo sistema por Yang e colaboradores [56]: um deslocamento (*shift*) no campo de ressonância de $\delta H_r = 1000$ Oe em 8 kV/cm foi encontrado quando o campo magnético foi aplicado paralelo às direções $[100]$ ou $[01\bar{1}]$ (figura 2.10 (c)). Isto permitiria o *design* de dispositivos magnéticos sintonizáveis magnetostaticamente.

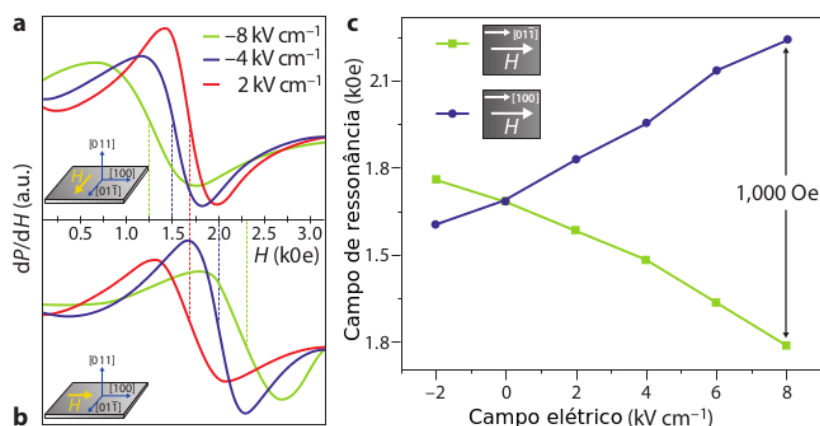


Figura 2.10: Espectro de absorção FMR para filmes de Fe_3O_4 crescidos sobre substrato monocristalino de PMN-PT sob vários campos elétricos com um campo magnético externo aplicado ao longo das direções de tensão mecânica (a) tênsil e (b) compressiva do substrato. (c) Mudança no campo de ressonância sob campo elétrico com várias orientações do campo magnético (ver *inset*). Adaptada de [55].

Sahoo e colaboradores foram pioneiros em depositar, ainda sobre substratos monocristalinos piezoelétricos (neste caso BaTiO_3), ferromagnetos metálicos no lugar dos óxidos geralmente utilizados como material magnetostrictivo [57]. Eles observaram grandes variações na magnetização em resposta à reversão da polarização elétrica e transições estruturais do BaTiO_3 sob aplicação de campo elétrico e temperatura, respectivamente. Estes estudos evidenciam, mais uma vez, a alteração da anisotropia magnética em nanoestruturas horizontais através do acoplamento ME mediado por deformação elástica.

Seguindo a mesma linha, Lebedev e colaboradores conseguiram controlar a anisotropia magnética de um material ferromagnético macio, com magnetostricção positiva e relativamente alta, aplicando voltagem [58]. Eles depositaram filmes amorfos da liga $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{80}\text{B}_{20}$ sobre fibras de PZT e reportaram um grande efeito ME inverso em temperatura ambiente. A figura 2.11 mostra a reversão da anisotropia uniaxial (inversão entre os eixos de fácil e difícil magnetização) do filme ferromagnético com a aplicação de campo elétrico.

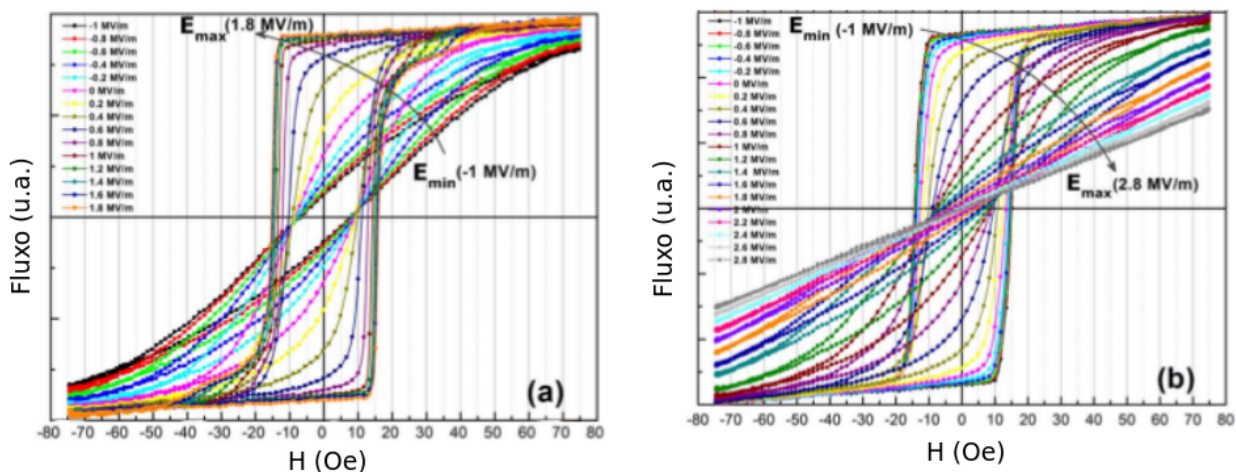


Figura 2.11: Curvas de histerese magnética do composto FM/FE medidas para diferentes campos elétricos aplicados ao longo dos eixos (a) fácil e (b) difícil iniciais (induzidos durante a deposição). Adaptada de [58].

Apenas nos últimos anos tem aparecido uma quantidade maior de publicações envolvendo estruturas horizontais 2-2 constituídas por todas fases na forma de filmes finos [5, 9], o que é interessante do ponto de vista de aplicações pela facilidade de integração com tecnologias já existentes. Ainda assim, a grande maioria destes trabalhos analisa o efeito ME direto através de medidas do coeficiente de voltagem ME que, conforme já foi comentado, muitas vezes apresentam problemas devido a contribuição da indução eletromagnética no aparato experimental. Raríssimas publicações envolvem o controle elétrico da magnetização. A tendência para este tipo de nanoestruturas compósitas totalmente na forma de filmes finos tem sido a busca por materiais piezoelétricos e magnetostrictivos alternativos aos tradicionais baseados em chumbo (PZT, PMT-PT, e a maioria dos mencionados até este momento) e óxidos magnéticos, respectivamente. Greve e colaboradores observaram coeficientes ME gigantes em compósitos baseados em filmes de nitreto de alumínio (AlN, que é um piezoelétrico semiconductor bem conhecido e com aplicações em tecnologia de sistemas micro-eleto-mecânicos - *Micro-Electro-Mechanical Systems*, MEMS) e $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ [10]. O apêndice A apresenta uma breve revisão sobre materiais piezoelétricos e os coeficientes que os descrevem.

Exchange bias

Além do acoplamento ME mediado por deformação elástica, o *exchange bias* também tem sido empregado para controle elétrico das propriedades magnéticas em filmes ferromagnéticos. O conceito de usar este fenômeno em compósitos multiferróicos vem de estudos em filmes MF monofásicos de BFO, que atua como ferroelétrico e antiferromagnético em temperatura ambiente [59], e também de trabalhos sobre o controle elétrico do *exchange bias* em materiais

MF. O *exchange bias* de multicamadas $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Co,Pt})_3$ pode ser revertido eletricamente mas requer ciclos térmicos [51], já o *exchange bias* em heteroestruturas de $\text{YMnO}_3/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ pode ser ajustado eletricamente de forma direta [60]. Todavia, todos estes resultados foram observados em temperaturas baixas.

Filmes ferromagnéticos crescidos sobre substrato ou filme MF de BFO proporcionam uma excelente possibilidade de controle da magnetização por campo elétrico em temperatura ambiente. Uma mudança na polarização ferroelétrica produz uma inversão na ordem antiferromagnética devido ao acoplamento ferroelétrico-antiferromagnético no BFO, o que pode inverter a magnetização de um filme ferromagnético por *exchange bias* [61–63]. Por outro lado, a mudança na polarização do ferroelétrico, que também é ferroelástico, produz deformação elástica, que também pode ser transferida para o filme ferromagnético. Se este for consideravelmente magnetostrictivo, o acoplamento ME mediado por deformação elástica pode permanecer existindo neste tipo de compósito. Estes estudos sugerem uma excelente possibilidade de aplicações em gravação magnética através de campo elétrico.

Uma idéia diferente foi desenvolvida recentemente por Lage e colaboradores [64]: eles depositaram, sobre substrato tradicional de Si (100), uma nanoestrutura compósita consistindo de uma camada piezoelétrica de AlN e multicamadas com a forma Ta/Cu/Mn₇₀Ir₃₀/Fe₅₀Co₅₀ ou Ta/Cu/Mn₇₀Ir₃₀/Fe_{70,2}Co_{7,8}Si₁₂B₁₀, funcionando como componente magnetostrictivo. A espessura das camadas ferro (Fe₅₀Co₅₀ ou Fe_{70,2}Co_{7,8}Si₁₂B₁₀) e antiferromagnéticas (Mn₇₀Ir₃₀), assim como a dependência angular do *exchange bias*, foram utilizadas para ajustar o deslocamento da curva de magnetostricção de forma que o máximo do coeficiente piezomagnético ocorresse com campo magnético aplicado nulo. Estes compósitos mostraram grande sensibilidade a campos magnéticos alternados com coeficientes ME elevados.

Efeito ME mediado por carga

Em heteroestruturas horizontais 2-2 contendo filmes ferromagnéticos muito finos, a aplicação de campo elétrico pode resultar na acumulação de carga (buracos ou elétrons com polarização de *spin*) na interface. Isto produz uma alteração na magnetização interfacial como consequência da blindagem, dependente de *spin*, do campo elétrico. Molegraaf e colaboradores conseguiram controlar a magnetização com a aplicação de campo elétrico através do efeito ME mediado por carga, em uma bicamada PZT(250 nm)/La_{1-x}Sr_xMnO₃(4 nm) [65]. O sistema apresenta uma resposta histerética da magnetização em função do campo elétrico aplicado (figura 2.12), em 100 K, resultante do controle direto do magnetismo através da densidade de portadores de carga.

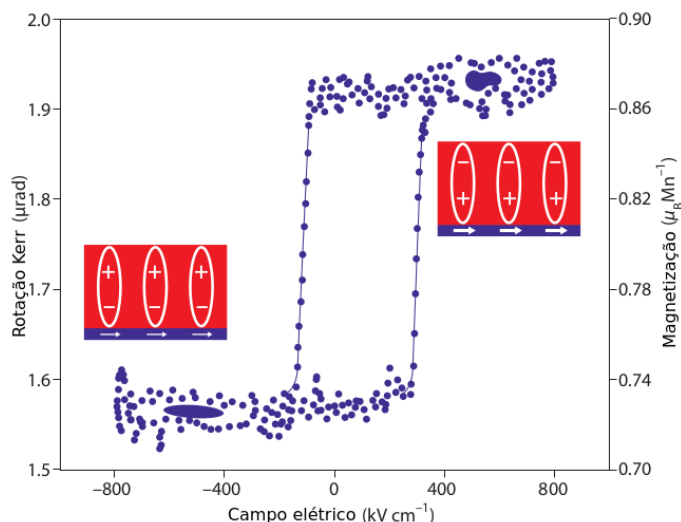


Figura 2.12: Curva de histerese magnetoelétrica em 100 K mostrando a resposta magnética do $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ como função do campo elétrico aplicado através do filme de PZT, medido por um magnetômetro MOKE. (*Inset*) Estados elétrico e magnético nas camadas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (azul) e PZT (vermelho). O tamanho das setas indica a amplitude da magnetização. Adaptada de [65].

Modelo Teórico

Embora o controle da magnetização com campo elétrico (efeito ME inverso) tenha sido observado em vários sistemas de nanocompósitos experimentalmente, a compreensão fundamental deste fenômeno permanece muito limitada. Alguns trabalhos com cálculos de primeiros princípios demonstraram, para uma variedade pequena de sistemas (principalmente envolvendo óxidos de titânio como BaTiO_3 e SrTiO_3), efeito ME que não é mediado por deformação elástica. Em geral, o deslocamento de átomos da interface causado por uma instabilidade ferroelétrica altera a sobreposição de orbitais atômicos interfaciais, o que afeta a magnetização na interface e a anisotropia magnetocristalina superficial, gerando o efeito ME. Estes trabalhos, com cálculos de teoria do funcional da densidade, podem ser encontrados nas referências [66, 67].

Uma abordagem termodinâmica não-linear foi recentemente empregada por Pertsev e colaboradores para modelar o efeito ME através de transições com reorientação de *spin* induzidas por deformação elástica em filmes ferromagnéticos [68]. Eles encontraram que quando uma transição induzida por deformação elástica é causada pela aplicação de campo elétrico a um substrato piezoelétrico, ocorre a inversão da magnetização por efeito ME. É previsto que isto ocorra em estruturas como $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PZN-PT}$ ou $\text{Ni}/\text{PZN-PT}$, entretanto, os resultados ainda aguardam comprovação experimental.

2.5 Conclusões

Neste capítulo, foram abordados aspectos gerais e o panorama atual das pesquisas envolvendo efeito magnetoelétrico. De um ponto de vista termodinâmico, foi apresentada brevemente a origem do acoplamento entre as ordens ferróicas. O parâmetro de ordem ME pode ser induzido diretamente por um campo magnético ou elétrico, ou então através de parâmetros de terceira ordem resultantes de produtos entre efeitos distintos. Desta forma, além de existir naturalmente em multiferróicos ME naturais, o efeito também aparece em estruturas compósitas devido a efeitos de carga interfaciais ou ao acoplamento mecânico entre um material magnetostrictivo e outro piezoelétrico, por exemplo. Recentemente os avanços em técnicas de fabricação tem permitido o *design* de nanoestruturas ME compósitas interessantes tanto para o estudo do efeito do ponto de vista fundamental quanto direcionadas para aplicações.

Exceto o potencial de alguns MF para efeitos ME gigantes e controle de fases magnetoelétricas, o efeito ME em materiais monofásicos está muito mais distante de aplicações práticas do que o efeito em estruturas compósitas. Um passo importante para aumentar a flexibilidade e o número de graus de liberdade no ajuste das propriedades ME de MF é o crescimento de filmes finos. O uso deles como ferramenta de pesquisa básica é muito mais promissor no momento pois a exigência de crescimento epitaxial de nanoestruturas destes materiais complexos, cujas propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais são fortemente correlacionadas, não é trivial.

Em estruturas compósitas, a relação entre o campo magnético aplicado e a polarização elétrica induzida não é linear como em compostos monofásicos. Normalmente mede-se o chamado coeficiente de voltagem ME pela excitação do material magnetostrictivo com a aplicação de um campo AC, de pequena amplitude, e detecção da voltagem gerada no material piezoelétrico devido ao acoplamento ME intermediado pela tensão/deformação mecânica. Assim, grande parte dos experimentos utilizados é susceptível a interferência de sinais provenientes de indução eletromagnética de outras partes do aparato experimental. Isto torna questionável a confiabilidade de alguns dados encontrados na literatura. Neste ponto identifica-se a necessidade de conhecer-se as técnicas de medidas do efeito magnetoelétrico com maior detalhamento no que diz respeito às suas influências sobre as propriedades analisadas.

Como as propriedades de materiais ferroelétricos e magnéticos dependem das dimensões e são anisotrópicas, os aspectos geométricos são extremamente importantes em estruturas compósitas. Em materiais massivos, os avanços com compósitos laminados permitiram a obtenção de coeficientes ME maiores. Em nanoestruturas, o vínculo com o substrato afeta consideravelmente as propriedades ME, fazendo com que estruturas com conectividade 2-2 exibam efeitos mais fracos. Entretanto, quando leva-se em conta o problema com fugas

de corrente encontrado em compósitos 0-3 e 1-3, onde materiais magnéticos encontram-se imersos em matriz ferroelétrica, as estruturas 2-2 apresentam-se como as mais promissoras para aplicações. Elas são cada vez mais estudadas tanto para aplicações envolvendo o controle da polarização elétrica através de campo magnético quanto o controle da magnetização através de campo elétrico.

A maior parte dos trabalhos com filmes finos em compósitos ainda utiliza substratos piezoelétricos ou magnetostrictivos, e apenas uma das fases em nanoescala. Embora esta geometria proporcione um efeito ME notável, do ponto de vista de aplicações, a integração com tecnologias já existentes requer estruturas inteiramente na forma de filmes finos. Nos últimos anos esta tem sido a tendência, entretanto, a maioria dos trabalhos encontrados analisa o efeito ME direto através de medidas do coeficiente de voltagem ME, e raríssimas publicações envolvem o controle elétrico da magnetização. Para mudar este cenário é necessário buscar-se materiais piezoelétricos e magnetostrictivos alternativos aos tradicionais baseados em chumbo e óxidos magnéticos, respectivamente. Tem-se encontrado trabalhos pontuais, mais focados em potenciais aplicações, onde são utilizados piezoelétricos semicondutores como ZnO e AlN e ligas magnéticas amorfas como as a base de Co e Fe. Mesmo sem apresentar efeitos piezoelétrico e magnetostrictivo com magnitudes notáveis, as características destes materiais são promissoras para aplicações envolvendo altas frequências, por exemplo. Um estudo sistemático de investigação das propriedades individuais e acopladas destas classes de compostos é fundamental para o avanço neste novo nicho de nanoestruturas magnetoelétricas.

De modo geral, o efeito magnetoelétrico abre caminho para que seja possível manipular a polarização elétrica por campo magnético, ou então a magnetização por campo elétrico. Apesar da necessidade de esclarecer uma grande quantidade de questões em aberto e de muitos avanços serem obtidos para obter-se dispositivos viáveis comercialmente, o impacto dessas tecnologias é promissor. A área tem se desenvolvido cada vez mais rapidamente e novas observações importantes tem aparecido em números cada vez maior.

3 MAGNETOSTRICÇÃO EM FILMES FINOS DE LIGAS AMORFAS

Resumo

Magnetostricção pode ser definida como a deformação elástica de um material ferromagnético resultante da aplicação de campo magnético. Em amostras na forma de filmes finos, ela pode ser medida de forma indireta, utilizando-se a dependência linear de alguma grandeza física com a deformação magnetostrictiva da amostra em questão. Algumas técnicas são baseadas no efeito inverso, de forma que algum parâmetro magnético particular seja função linear da tensão mecânica aplicada na amostra. Neste trabalho, é utilizada uma técnica direta baseada no método do cantiléver-capacitância, que permite a visualização da dependência da magnetostricção com o campo magnético aplicado. Com os objetivos de estudar o fenômeno em alguns materiais que não são muito abordados pela literatura, e também de avaliar a potencialidade da técnica para a análise de filmes finos, são apresentadas medidas principalmente em ligas ferromagnéticas amorfas baseadas em Co e Fe. Para a maioria das amostras analisadas, a resposta magnetoelástica é maior quando o campo magnético é aplicado na direção do eixo de fácil magnetização.

Palavras-chave: magnetostricção; filmes finos ferromagnéticos; método do cantiléver-capacitância; ligas amorfas

3.1 Introdução

Quando um material magnético é submetido a um campo magnético externo, ele pode ter suas dimensões alteradas. Este efeito, descoberto em 1842 por Joule, é chamado de magnetostricção e tem sua origem no acoplamento spin-órbita. Trata-se de uma deformação mecânica (*strain*) induzida pela magnetização e, para diferenciá-la da deformação elástica induzida pela aplicação de uma tensão mecânica (*stress*), define-se a magnetostricção como λ :

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l}, \quad (3.1)$$

onde Δl é a variação na dimensão e l a dimensão inicial. No estado de saturação magnética, λ_S é a magnetostricção de saturação. Os valores de λ_S , dependendo do material, podem ser positivo,

negativo ou nulo, e são geralmente muito pequenos (da ordem de 10^{-5}). A magnetostricção depende da magnetização, portanto, do campo magnético aplicado. A variação na dimensão ocorre primariamente devido ao processo de rotação da magnetização e movimento de paredes de domínio de não 180° .

O efeito magnetostrictivo inverso (também chamado de efeito magnetomecânico) caracteriza-se pela alteração da anisotropia magnética devido a aplicação de tensão mecânica. Quando a magnetostricção é isotrópica, o termo da energia livre magnética correspondente à energia magnetoelástica pode ser escrito como:

$$E_T = \frac{3}{2} \lambda_S T \sin^2(\theta), \quad (3.2)$$

onde θ é o ângulo entre a magnetização de saturação e a direção da deformação elástica. Quando λ_S e T são ambos positivos ou negativos, a energia é mínima para $\theta = 0$, ou seja, na condição em que a magnetização está na mesma direção da tensão. Por outro lado, se λ_S e T possuem sinais opostos, a anisotropia magnetoelástica favorece a magnetização na direção perpendicular à aplicação da tensão. Assim, pode-se compreender a origem da alteração na anisotropia magnética causada pelo acoplamento magnetoelétrico como discutido nos capítulos anteriores.

Em geral a magnetostricção é uma grandeza anisotrópica. Em monocristais, depende da direção cristalográfica. Conhecendo-se a estrutura cristalina é possível calcular λ_S para uma dada direção aleatória como uma combinação linear das magnetostricções na situação onde o campo é aplicado em cada direção cristalográfica. Já em policristais, a situação é mais complexa. O λ_S medido experimentalmente corresponde a uma média das contribuições dos diferentes grãos. Em materiais amorfos, a situação não é totalmente compreendida, entretanto, alguns modelos microscópicos, como o de carga pontual, reproduzem satisfatoriamente resultados experimentais para certas ligas.

À temperatura ambiente, o elemento puro que possui maior magnetostricção de saturação é o Co, cujo λ_S corresponde a 60 ppm (no material em forma massiva). Entretanto, os materiais magnetostrictivos mais estudados para aplicações (em sonares, geradores ultrasônicos, linhas de retardo e outros transdutores magnetostrictivos, por exemplo) são ligas com estruturas cúbicas baseadas em Fe e contendo elementos terras-raras como disprósio (DyFe_2) ou térbio (TbFe_2). O mais utilizado como transdutor e atuador em dispositivos é o Terfenol-D ($\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$), que foi desenvolvido pelo fato de as ligas DyFe_2 e TbFe_2 serem extremamente anisotrópicas e necessitarem de campos magnéticos muito altos para gerarem magnetostricção. O Terfenol-D apresenta valores de λ de cerca de 2000 ppm com um campo aplicado de 2 kOe à temperatura

ambiente.

Para aplicações em dispositivos eficientes, é interessante eliminar perdas devido a reversão da magnetização e correntes parasitas, principalmente tratando-se de medidas em altas frequências. Para esta finalidade, os materiais magnéticos mais interessantes são ligas amorfas metálicas. Além de possuírem maior resistividade quando comparadas a cristalinas, estas ligas macias normalmente possuem baixas coercividades e altas permeabilidades magnéticas e, dependendo da composição, podem apresentar coeficientes λ relativamente altos em comparação com outros materiais macios e cristalinos (como $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, por exemplo). Desta forma, além de serem interessantes para aplicações em núcleos de motores e transformadores, ligas amorfas também são promissoras para dispositivos que utilizam suas excelentes respostas em altas frequências e suas sensibilidades a tensões mecânicas.

Nestes materiais, a anisotropia magnetocristalina média é nula devido ao caráter amorfo, pois cada átomo encontra-se sob um diferente campo cristalino. O momento magnético em cada sítio experimenta uma anisotropia local com magnitude e direção diferentes. Esta anisotropia local está presente mesmo quando a anisotropia macroscópica é nula. A anisotropia magnetoelástica é proporcional à magnetostricção e à tensão mecânica, o que faz com que ligas com alta magnetostricção sejam bons sensores magnetoelásticos em dispositivos. Além desta, a anisotropia de forma também tem contribuição importante na determinação das propriedades magnéticas. Assim, conhecer o comportamento da magnetostricção em ligas de diferentes composições, em amostras de diferentes geometrias, é fundamental para ampliar as aplicações destes materiais. Experimentalmente, são conhecidas ligas amorfas tanto com λ positivo quanto negativo e próximo de zero. Neste trabalho, é apresentado um estudo envolvendo a magnetostricção em filmes finos baseados em ligas a base de Co, Fe e Ni. Geralmente ligas a base de Fe tendem a apresentar λ 's positivos enquanto as a base de Co e Ni costumam possuir λ 's negativos.

3.2 Procedimentos experimentais

Foram produzidas amostras com espessuras de 250 e 500 nm, por *magnetron sputtering*, no sistema de deposição do LMMM, das ligas amorfas com composições $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$, $\text{Co}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ e finemet ($\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$), além da liga cristalina permalloy ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$). Os filmes foram crescidos sobre substratos de vidro cortados em formato retangular ($40 \times 13 \text{ mm}^2$). Durante a deposição, os filmes em crescimento foram submetidos a um campo magnético de aproximadamente 2 kOe, aplicado perpendicularmente ao eixo de maior comprimento, a fim de induzir uma anisotropia magnética no plano.

Como a maior parte das ligas ferromagnéticas analisadas possui caráter amorfo, a etapa de otimização do processo de crescimento destes filmes é relativamente simples em relação a compostos com estrutura cristalina mais complexa. Em geral, para filmes crescidos sob condições semelhantes de deposição, as propriedades magnéticas e magnetostrictivas dependem principalmente da estequiometria e dos constituintes das ligas. À exceção das amostras de permalloy e finemet, que foram depositadas a partir de alvo comercial com a estequiometria desejada, os outros filmes finos foram crescidos a partir de alvos estequiométricos sinterizados a frio, a partir de pós de Co, Fe, Si e B com níveis de pureza de 99 a 99,9% e tamanhos de grão de 250 mesh, segundo o fabricante. Basicamente o processo de produção dos alvos consiste em medir, em uma balança de precisão, as massas adequadas à estequiometria desejada, misturar/macerar os pós, e prensar a mistura com o auxílio de uma prensa hidráulica e de um *bushing* com dimensões adequadas.

As taxas de deposição foram avaliadas pela técnica de reflectometria de raios-X (*X-ray reflectometry*, XRR) utilizando-se um difratômetro Brüker D8 Advance com espelhos de Göbel na saída do tubo (radiação K_{α} de Cu) para tornar o feixe paralelo. Medidas de difração de raios-X (*X-ray diffraction*, XRD), com o mesmo difratômetro na geometria de Bragg-Brentano (θ - 2θ), permitiram a investigação do caráter cristalino das estruturas. O apêndice C.3 apresenta mais detalhes sobre as técnicas de XRR e XRD. A caracterização magnetostática foi realizada através de curvas de magnetização M vs H adquiridas com um magnetômetro de gradiente de força alternada (*alternating gradient field magnetometer*, AGFM), cujos detalhes estão no apêndice B.1. Finalmente, medidas de magnetostricção foram realizadas através do método do cantiléver-capacitância em equipamento desenvolvido no Laboratório de Nanoestruturas Magnéticas e Semicondutoras (LNMS) da UFRN.

3.2.1 O método do cantiléver-capacitância

O método do cantiléver-capacitância é formulado especialmente para medidas em filmes finos depositados sobre substratos relativamente finos e flexíveis o suficiente para curvarem-se quando o filme é magnetizado. A deflexão resultante é detectada através da variação na capacitância, devido à alteração na distância entre as placas, de um capacitor de placas paralelas. Neste caso, uma placa é mantida fixa e a outra é formada pelo próprio filme que, com uma extremidade presa e outra livre, constitui um cantiléver. A figura 3.1 mostra uma representação do sistema do LNMS. A partir da deflexão do filme/substrato é possível medir a magnetostricção com sensibilidade de até 10^{-7} . Para mais detalhes sobre o equipamento e o procedimento de medida sugere-se a referência [69].

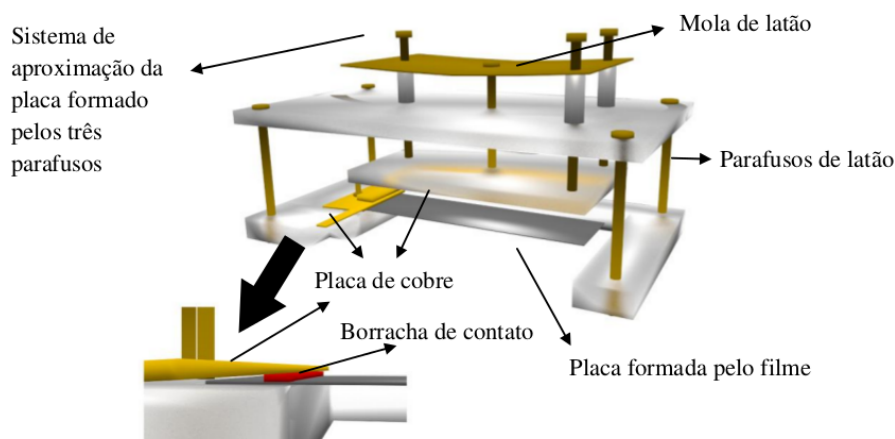


Figura 3.1: Diagrama representativo do sistema de medidas de magnetostricção do LNMS/UFRN. A distância inicial entre o filme e a placa fixa é de cerca de 0,5 mm e, como a sensibilidade depende diretamente deste parâmetro, o equipamento dispõe de um sistema de controle de distância. Todas as peças são construídas com materiais não magnéticos. A presilha do filme consiste de um apoio de acrílico, onde ele é colocado, e uma placa de cobre para prendê-lo. O contato elétrico entre o filme e a placa de cobre é feito por uma borracha condutora. Adaptada de [69].

Para as medidas apresentadas aqui, a amostra é posicionada com o filme virado para baixo, em frente à placa metálica fixa, de forma a constituir o capacitor. Desta forma, uma tensão compressiva no eixo mais longo da amostra deforma o filme metálico (diminuindo seu comprimento) empenando o conjunto substrato/filme para baixo, aumentando a capacitância detectada. Quando a deformação elástica é positiva (tênsil), a deflexão é para cima (e definida como positiva), e a capacitância diminui. Para a estimativa do coeficiente λ é necessário medir a deflexão com campo magnético aplicado tanto na direção longitudinal (de maior comprimento) quanto transversal, pois λ é proporcional à diferença $D_{\parallel} - D_{\perp}$ [69]. Desta forma, um filme com magnetostricção positiva apresentará deflexão positiva na configuração longitudinal e negativa no modo transversal, enquanto uma amostra com λ negativo produzirá deflexão negativa com o campo na direção longitudinal e positiva na direção transversal. Neste ponto é importante ressaltar que, para as amostras produzidas conforme a descrição da seção anterior e que apresentam anisotropia induzida no plano, a medida da deflexão transversal é dada com o campo aplicado no eixo de fácil magnetização, enquanto a resposta longitudinal é tomada com o campo na direção do eixo difícil.

O cálculo do coeficiente λ , além de ser proporcional à diferença $D_{\parallel} - D_{\perp}$, também leva em conta os coeficientes de Poisson, módulos de Young, espessuras, comprimento e largura do filme e do substrato. Detalhes da conta podem ser encontrados na dissertação [69] ou no apêndice B.2. Módulos de Young e coeficientes de Poisson de ligas amorfas são normalmente encontrados para materiais massivos, entretanto, não se pode confiar que sejam precisamente os mesmos para os materiais na forma de filmes finos. Quando as estequiometrias dos constituintes

são ligeiramente diferentes, são ainda menos confiáveis. Além disto, a determinação precisa das dimensões macroscópicas das amostras também não é trivial com os equipamentos disponíveis. Constatou-se que pequenas diferenças nos valores das constantes e dimensões resultam em uma diferença relativamente considerável no valor calculado para o λ , desta forma, o coeficiente não foi estimado para nenhuma medida apresentada neste trabalho. Por outro lado, sabe-se que, para as dimensões e tipo de materiais envolvidos, a magnetostricção é da mesma ordem de grandeza das deflexões medidas em cm. Deflexões da ordem de 10^{-6} cm são relacionadas com λ da ordem de 10^{-6} , por exemplo.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Caracterização estrutural

A figura 3.2 mostra os difratogramas de raios-X dos filmes com 500 nm de espessura, de todas as ligas ferromagnéticas utilizadas. Nota-se que todos apresentam os mesmos picos largos, correspondentes à contribuição amorfa do substrato de vidro. O único difratograma no qual picos de Bragg estreitos e intensos aparecem, devido a orientações cristalinas, é o da amostra de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$. Neste, são identificados os picos correspondentes aos planos (111) e (200) da estrutura cúbica. Portanto, com exceção dos filmes policristalinos de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, todos os outros possuem caráter amorfo, como esperado.

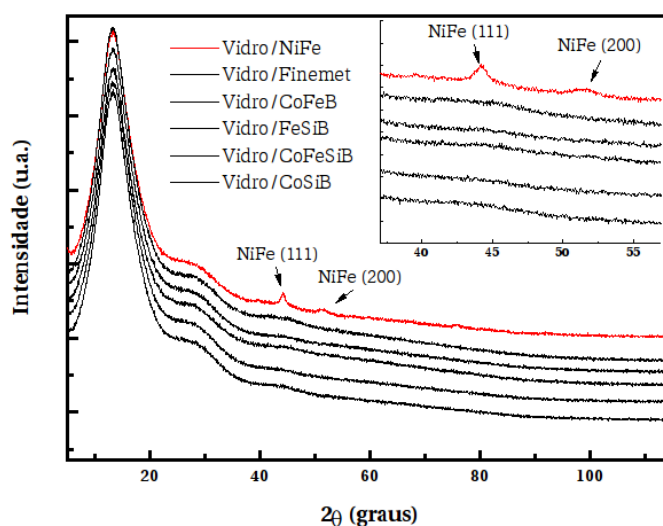


Figura 3.2: Difratogramas de raios-X das amostras com 500 nm de espessura. Picos de Bragg correspondentes aos planos (111) e (200) da estrutura do permalloy estão indicados.

3.3.2 Caracterização magnetostática

As curvas de magnetização (normalizadas pela magnetização de saturação) são apresentadas nas figuras 3.3 ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, $\text{Co}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ e $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$) e 3.4 (finemet, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ e $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$). Os filmes dos primeiros três materiais (figura 3.3) indicam ausência ou fraca anisotropia induzida no plano. Mesmo as curvas de histerese das camadas menos espessas (250 nm), com o segmento correspondente a rotação de domínios destacado, são características de amostras com contribuições de anisotropias locais em diferentes direções, com forte componente fora do plano. As coercividades extremamente altas, muito maiores que as observadas em amostras mais finas (< 100 nm) destas ligas macias, corrobora com a afirmação anterior. Nestes filmes, possivelmente a anisotropia de forma induzida pelo crescimento colunar dos filmes, para as espessuras envolvidas, é intensa o suficiente para “vencer” a competição com a anisotropia induzida pelo campo externo aplicado, no plano, durante a deposição [70].

Com comportamentos distintos das medidas anteriores, as curvas de magnetização das amostras de finemet, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ e $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (figura 3.4), em geral, indicam indução de anisotropia bem definida no plano, mesmo para os filmes mais espessos (500 nm). As amostras são macias magneticamente, possuindo baixas coercividades e campos de saturação não muito elevados. O filme mais fino de $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ apresenta comportamento um pouco diferente, a anisotropia efetiva resultante na direção do campo aplicado durante a deposição não é tão forte quanto para finemet e $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ com mesmas espessuras.

3.3.3 Caracterização magnetoelástica

Devido ao limite de sensibilidade do método do cantiléver-capacitância [69] e/ou do campo magnético aplicado (as bobinas de Helmholtz do equipamento permitem uma faixa entre -80 e +80 Oe), não foi possível obter curvas de magnetostricção para todas as amostras. Filmes policristalinos de permalloy com a estequiometria $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ são conhecidos por apresentarem magnetostricção quase nula ($<10^{-7}$) [71, 72]. As curvas medidas (não mostradas) para os filmes deste material apresentaram razões sinal/ruído muito baixas, impossibilitando a visualização de qualquer dependência das dimensões das amostras com o campo magnético aplicado. O mesmo ocorreu para os filmes de $\text{Co}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$. Entretanto, são encontrados resultados da ordem de 10^{-6} para o coeficiente de saturação λ_S de ligas com estequiometrias semelhantes ($\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$) [73]. Como a maior parte da variação nas dimensões ocorre normalmente durante o processo de rotação de domínios, estes problemas podem ser entendidos olhando-se para as curvas de magnetização destas amostras, onde o segmento correspondente à este processo é longo e em campos mais altos que o disponível no equipamento utilizado.

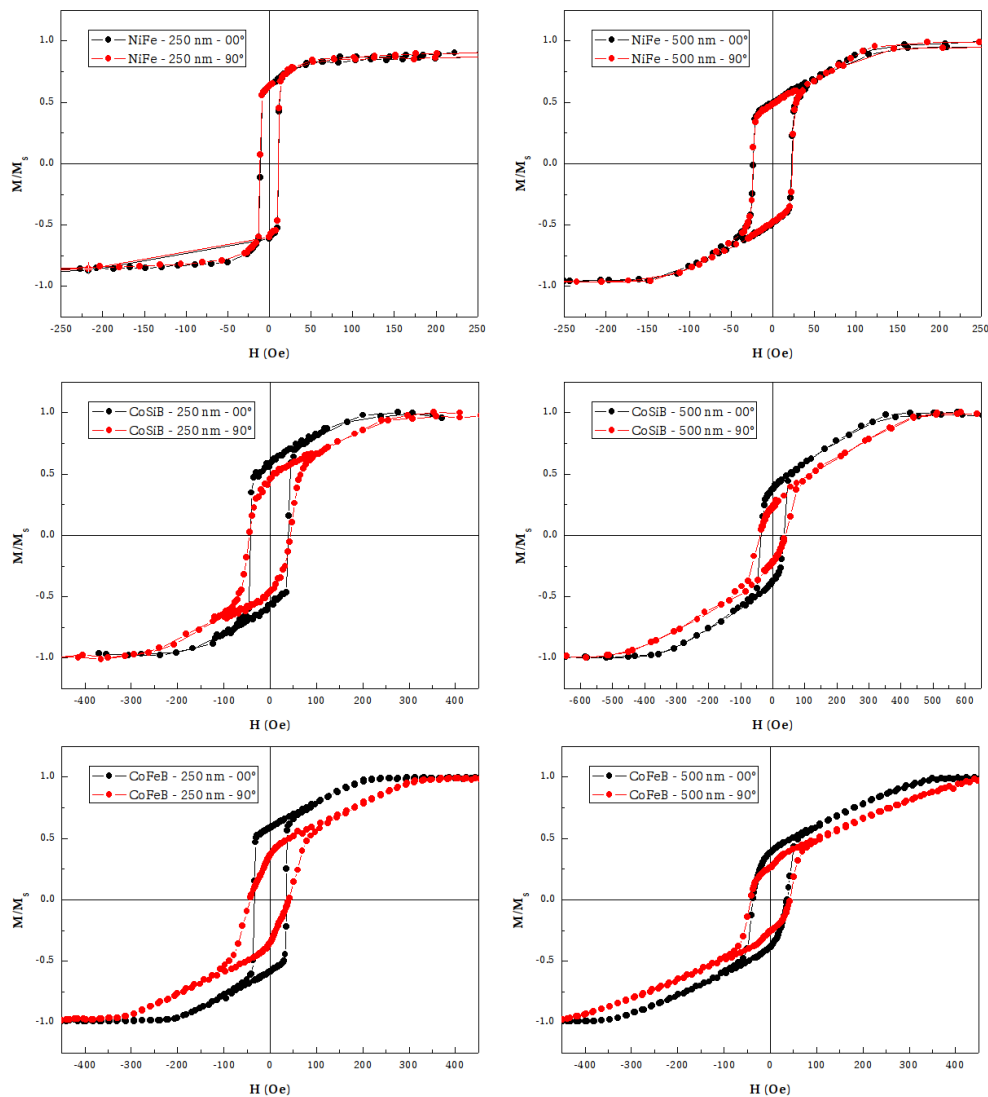


Figura 3.3: Curvas de histerese magnética, para amostras crescidas sobre vidro, de 250 nm (esquerda) ou 500 nm (direita) de permalloy (linha superior), $\text{Co}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (linha central) ou $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (linha inferior).

Entretanto, para a liga de $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, cujo comportamento magnético é similar, foi possível visualizar variação na deflexão do cantiléver apenas com o campo magnético aplicado no sentido transversal ao eixo de maior comprimento. Embora a curva não sature, devido à limitação do campo externo, a deflexão é da ordem de 10^{-6} cm. Conforme discutiu-se anteriormente, embora o resultado quantitativo do cálculo do λ não seja confiável, sabe-se que, para as dimensões envolvidas, ele é da mesma ordem da deflexão medida em cm. Como o coeficiente de magnetostricção é proporcional à diferença entre as deflexões em modo longitudinal e transversal ($\lambda \propto (D_{\parallel} - D_{\perp})$) [69], considerando as medidas apresentadas na figura 3.5 (linha superior), pode-se dizer que a magnetostricção de saturação desta liga é positiva e maior que 10^{-6} . Na dissertação [69] os valores medidos para este material, no mesmo equipamento, foram da mesma ordem. Na literatura, não foram encontrados valores para o

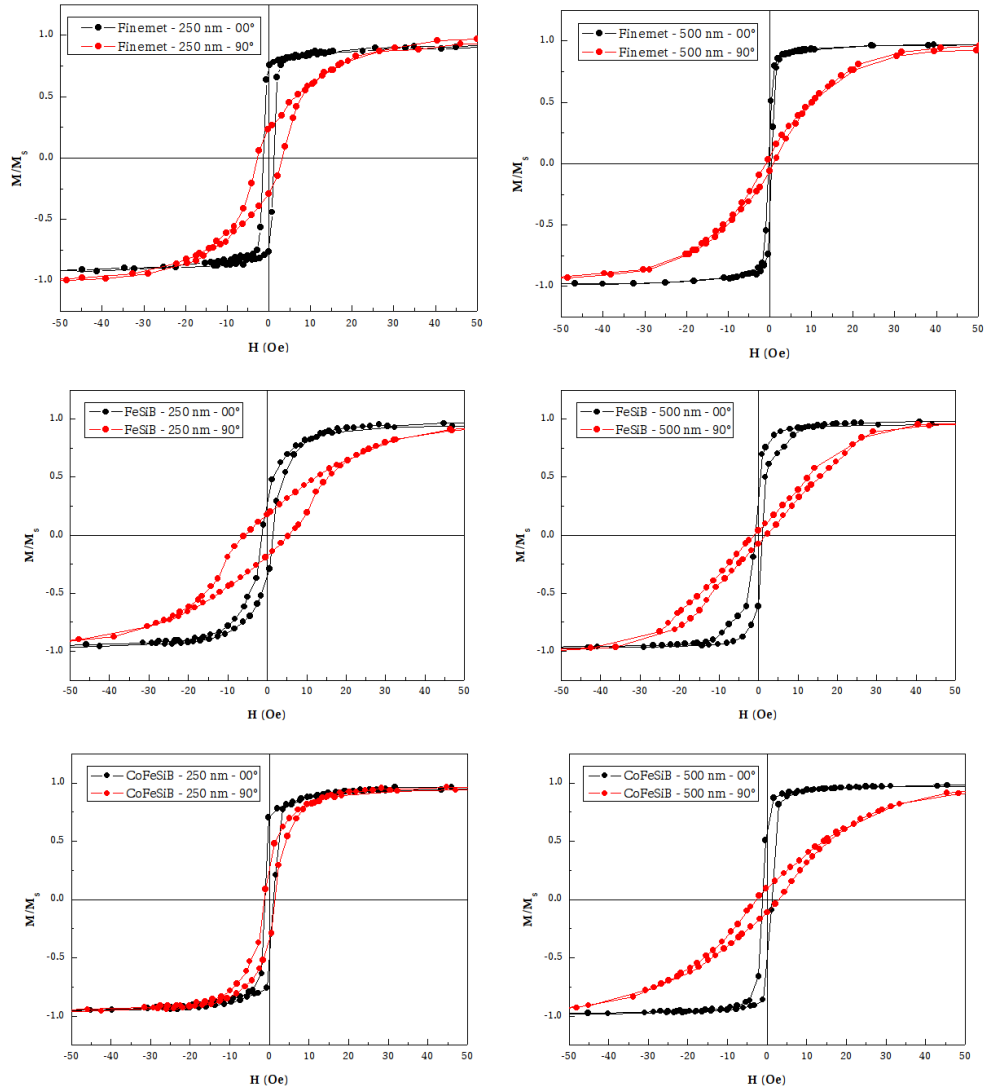


Figura 3.4: Curvas de histerese magnética, para amostras crescidas sobre vidro, de 250 nm (esquerda) ou 500 nm (direita) de finemet (linha superior), $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (linha central) ou $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (linha inferior).

λ_S da estequiometria escolhida, entretanto, para uma composição de $\text{Co}_{78}\text{Fe}_{11}\text{B}_{11}$, rica em Co, o valor é da ordem de 10^{-5} em filmes finos [71].

A resposta no modo paralelo, para a liga finemet utilizada (figura 3.5 - linha inferior), também é menor que na configuração perpendicular. Para a amostra mais fina, o sinal da deflexão medida com o campo paralelo foi menor que o ruído, e a curva não é mostrada. De qualquer forma, é possível concluir que a magnetostricção é positiva e as deflexões da ordem de 10^{-6} cm, sendo que os valores encontrados na literatura, para ligas finemet de composições semelhantes, são da ordem de $2 - 3 \times 10^{-5}$ [74].

As medidas das amostras de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ e $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ permitiram a visualização do comportamento da magnetostricção com o campo aplicado para as duas configurações, e para

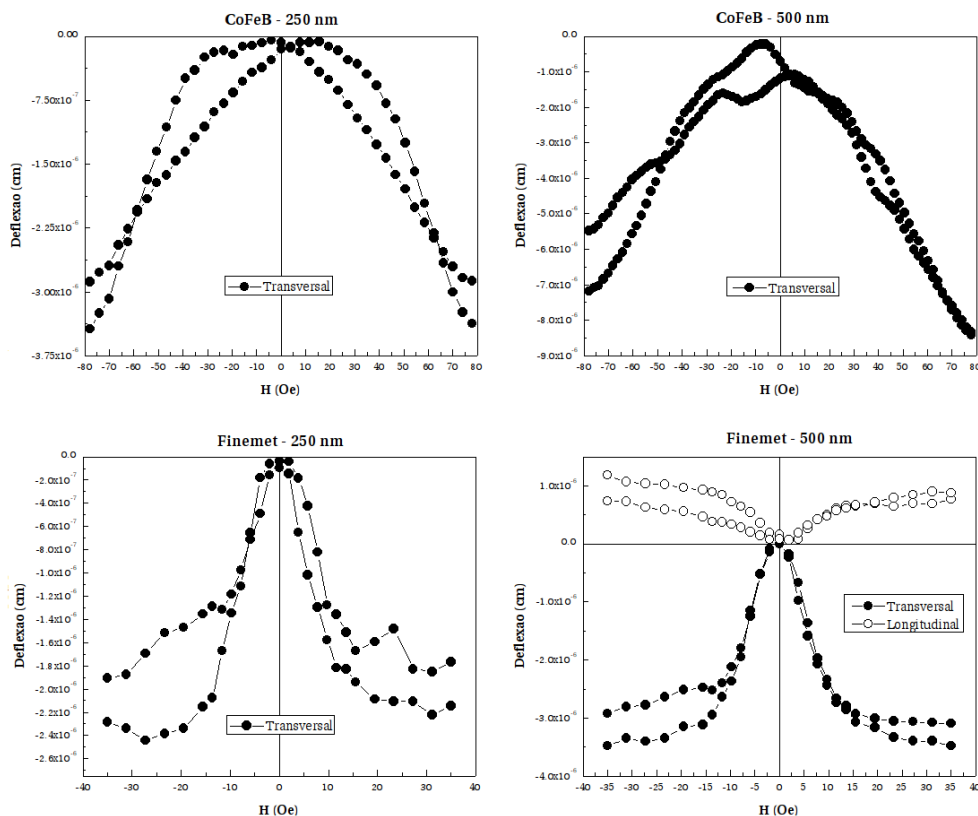


Figura 3.5: Medidas de magnetostricção, obtidas pelo método do cantiléver-capacitância, com o campo magnético no sentido transversal ou paralelo ao eixo da medida de deflexão do cantiléver. Desta forma, nas medidas transversais o campo é aplicado na direção do eixo de fácil magnetização, enquanto nas longitudinais ele está na direção do eixo difícil. Filmes de 250 nm (esquerda) ou 500 nm (direita) de $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (linha superior) ou finemet (linha inferior).

as duas espessuras analisadas. As curvas estão na figura 3.6. As deflexões obtidas com os filmes de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (linha superior) são da ordem de 10^{-6} cm, enquanto resultados encontrados na literatura indicam $\lambda \sim 6,5 \times 10^{-6}$ em filmes [75] e $\lambda \sim 3,5 \times 10^{-5}$ em fios [76]. Deflexões da mesma ordem foram medidas nos filmes de $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (linha inferior). Não foram encontrados dados de ligas com a mesma estequiometria para comparação, todavia, filmes ricos em Co com composição $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ apresentam baixos valores de λ_S ($\sim 2 \times 10^{-7}$) [77].

O filme de $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ menos espesso (250 nm) é o único, entre todos analisados, cuja deflexão medida com o campo longitudinal é maior que a em modo transversal. Este comportamento distinto pode estar relacionado com a caracterização magnetostática. Para esta amostra, as curvas de magnetização no eixo fácil e no eixo difícil são muito mais semelhantes entre si do que para as demais com anisotropia definida no plano.

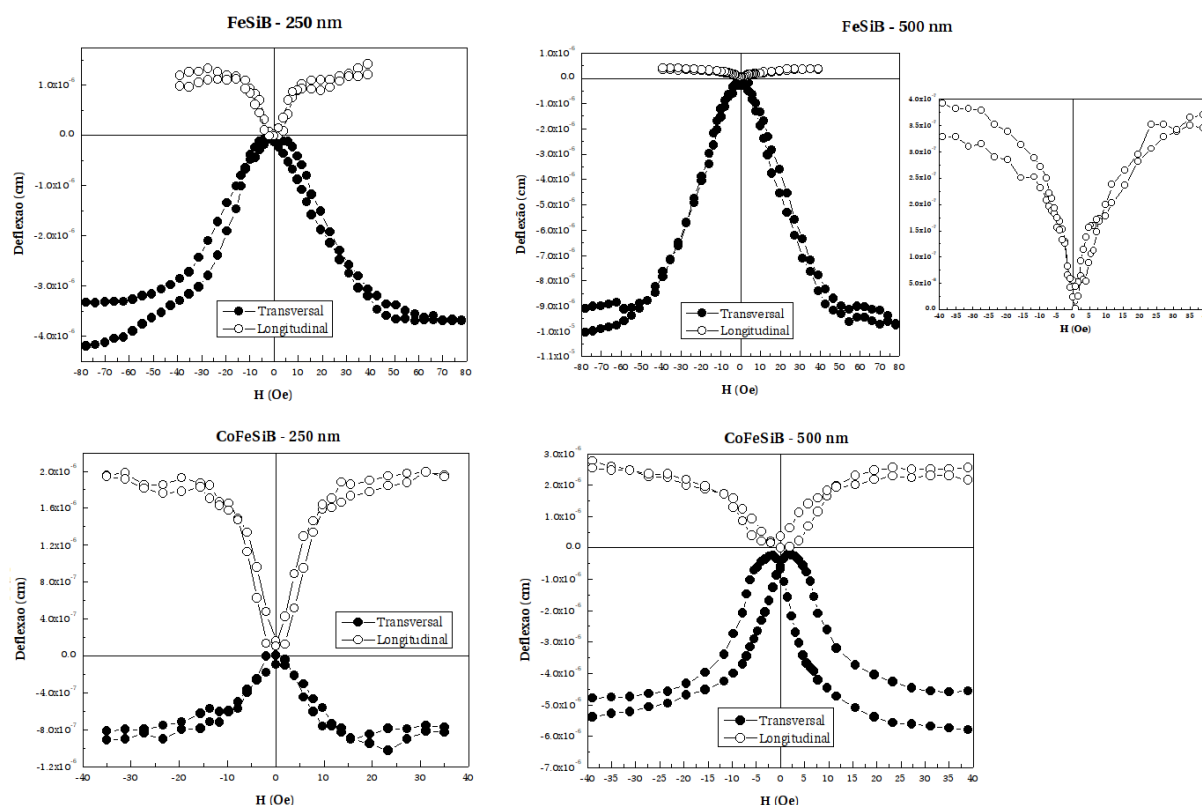


Figura 3.6: Medidas de magnetostricção, obtidas pelo método do cantiléver-capacitância. Filmes de 250 nm (esquerda) ou 500 nm (direita) de $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (linha superior) ou $\text{Co}_{39}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ (linha inferior).

3.4 Conclusões

O método do cantiléver-capacitância demonstrou que, apesar de não permitir uma análise quantitativa confiável, tem boa sensibilidade para o estudo qualitativo da magnetostricção em filmes finos ferromagnéticos. Foram obtidas curvas qualitativas que permitiram a visualização da deformação elástica magnetostrictiva em função do campo magnético aplicado transversal ou longitudinalmente. Alguns limites experimentais impediram uma análise mais completa, incluindo materiais mais duros magneticamente. Todas as curvas apresentadas indicam que as ligas apresentam magnetostricção positiva. Não foi possível obter boas medidas para a liga de magnetostricção negativa baseada em CoSiB, embora o módulo do coeficiente λ esperado não seja tão baixo. Para a maioria das amostras analisadas, a resposta magnetoelástica é maior quando o campo magnético é aplicado na direção do eixo de fácil magnetização.

4 FILMES FINOS DE NITRETO DE ALUMÍNIO

Resumo

A escolha mais comum para produzir filmes finos de nitreto de alumínio (AlN) tem sido depositá-los sobre substratos de silício por *sputtering* reativo pois, além de crescerem com a orientação cristalina desejada, são compatíveis com as tecnologias de fabricação de circuitos integrados existentes. Tendo em vista a integração de sistemas magnetoelétricos com estas tecnologias, é fundamental produzir bons filmes de AlN, sobre substratos de silício, e combiná-los com diferentes materiais magnéticos. Embora exista um crescente interesse tecnológico por filmes sobre substratos flexíveis e amorfos, esta é uma tarefa mais difícil devido a limitações de temperaturas e diferenças entre os coeficientes térmicos. Assim, obter filmes finos de boa qualidade em baixas temperaturas de crescimento também é uma condição necessária. Neste trabalho, realizamos duas investigações independentes. Primeiro estudamos o crescimento de filmes finos de AlN, crescidos por *magnetron sputtering* RF sobre vários substratos e camadas semente. Segundo, focamos o estudo em bicamadas de AlN com filmes ferromagnéticos, depositados ora como camada semente, ora como camada superior. Além da estrutura e morfologia dos filmes de AlN, produzidos por *magnetron sputtering* DC, também foram investigadas as propriedades magnéticas das camadas ferromagnéticas. Filmes crescidos sobre vidro e poliimida flexível apresentaram excelentes propriedades para aplicações em MEMS e eletrônica flexível. Também foram obtidos filmes com baixos valores de tensão residual sobre substratos de silício, o que é importante para aplicações em nanoestruturas magnetoelétricas. Por sua vez, a análise das características magnéticas de bicamadas com metais ferromagnéticos contribui para o *design* de multicamadas para explorar o efeito magnetoelétrico.

Palavras-chave: nitreto de alumínio; nitretos; efeito magnetoelétrico; multiferróicos sintéticos; substratos flexíveis; MEMS

4.1 Introdução

O nitreto de alumínio (AlN) é amplamente utilizado em aplicações como material piezoeletrico. Sua estrutura cristalina é hexagonal (wurtzita), e algumas propriedades que o tornam interessantes são: alto ponto de fusão (2.470 K), isolante com *gap* de energia de 6,2 eV, boa condutividade térmica ($\sim 285 \text{ W(m.K)}^{-1}$), altas velocidades acústicas ($\sim 5.800 \text{ m/s}$), alta dureza ($\sim 1.100 \text{ kg/mm}^2$), baixa impedância acústica e boas estabilidades química e térmica [78, 79].

Suas excelentes propriedades acústicas fazem com que o AlN seja promissor para sistemas micro ou nano-eleto-mecânicos (*micro/nano electro mechanical systems*, MEMS/NEMS), ressonadores acústicos (*film bulk acoustic resonator*, FBAR), ou dispositivos baseados em ondas acústicas de superfície (*Surface Acoustic Waves*, SAW) [13].

Em sua fase wurtzita, simetria 6mm, o AlN apresenta-se em uma estrutura cristalina onde cada cátion Al^+ é ligado a quatro ânions N^- , formando um tetraedro distorcido, conforme mostra a figura 4.1(a). A célula unitária hexagonal (figura 4.1(b)) possui parâmetros de rede (*bulk*) a e c de aproximadamente 3,11 e 4,98 Å, respectivamente. Das quatro ligações químicas Al-N, a mais comprida é a paralela ao eixo c . Na verdade a estrutura do AlN desvia da wurtzítica ideal, pois a razão axial c/a é igual a 1,600. Se cada átomo formasse quatro ligações tetraédricas igualmente dispostas para os átomos do elemento oposto, a altura de cada tetraedro seria $c/2$ e, como o comprimento de um lado da base é a , a razão da altura/base seria 1,633, como em um tetraedro regular. Assim, o cristal de AlN possui uma quebra de simetria espacial que é responsável pelas suas propriedades piezoelétricas.

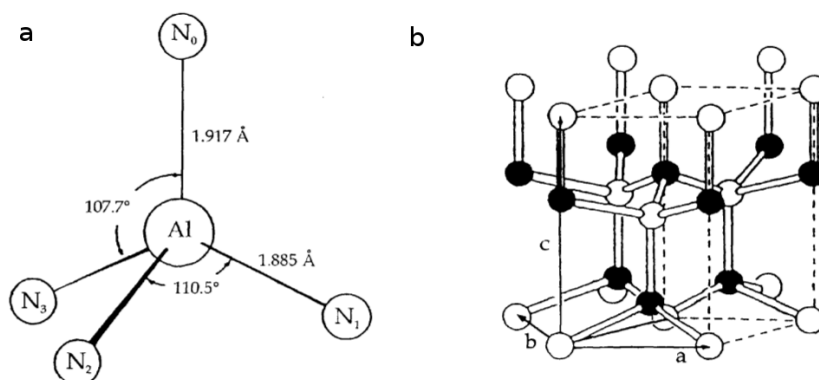


Figura 4.1: A estrutura cristalina do AlN: (a) cada átomo de Al é cercado por 4 átomos de N, (b) a célula unitária hexagonal forma uma estrutura wurtzítica hexagonal com o eixo c comprimido. Adaptada de [80].

Como podem ser crescidos com a orientação cristalina desejada [001] e são compatíveis com as tecnologias de circuitos integrados existentes, a escolha mais comum tem sido crescer filmes finos de AlN sobre substratos de silício por *sputtering* reativo [81] (alguns trabalhos utilizam fontes contínuas - DC, e outros alternadas - RF). Há também um crescente interesse em relação a MEMS/NEMS baseados em AlN sobre substratos isolantes, amorfos e flexíveis [82–86]. Enquanto o crescimento sobre materiais amorfos como SiO_2 tem sido estudado para obtenção de ressonadores compósitos de baixo *drift* para osciladores ou para sensores baseados em modos de cisalhamento (*shear modes*) [87], o crescimento sobre poliimidas ainda é um desafio do ponto de vista técnico. Existem poucos trabalhos reportando sobre filmes de AlN depositados diretamente sobre polímeros [82–85]. Crescer filmes de AlN diretamente

sobre substratos flexíveis é consideravelmente diferente de crescê-los sobre substratos rígidos, especialmente devido a limitações de temperatura e diferenças nos coeficientes de expansão térmicos. Desta forma, a obtenção de filmes de AlN com boa qualidade, a temperaturas relativamente baixas, também é um desafio.

Filmes finos de AlN também têm sido investigados como um material piezoelétrico livre de chumbo para aplicações em nanoestruturas multiferróicas compósitas [81, 88–91]. Em tais estruturas, o filme de AlN precisa estar conectado apropriadamente ao material magnetostritivo, de forma que a nanoestrutura apresente o efeito magnetoelétrico. Recentemente, alguns trabalhos relataram sensores de campo magnético MEMS baseados em filmes finos de AlN [92, 93]. Para que possa ser usado como camada piezoelétrica em micro ou nanodispositivos, o filme fino de AlN deve apresentar uma forte orientação cristalina e também boa qualidade superficial (baixa rugosidade). Portanto, é muito importante conhecer o quão bem o filme de AlN cresce sobre diferentes tipos de substratos e de camadas semente [94].

Este capítulo trata de duas séries de amostras. Primeiramente, uma série de filmes de AlN foi produzida por *magnetron sputtering* reativo RF, no laboratório de conformação nanométrica da UFRGS (LCN/UFRGS). Já a segunda série de amostras foi depositada por *magnetron sputtering* reativo DC, no laboratório de magnetismo e materiais magnéticos da UFSM (LMMM/UFSM).

Na primeira série de amostras foram investigadas as propriedades estruturais e morfológicas de filmes finos de AlN que podem ser usados em aplicações envolvendo tanto eletrônica flexível quanto nanoestruturas ME. Foram depositados filmes finos de AlN sobre três diferentes tipos de substratos, com sete diferentes camadas semente. Os filmes foram crescidos sobre bolachas de silício, vidro, ou poliimidadas flexíveis mantidas a temperaturas relativamente baixas, 200 °C ou 400 °C. Para testar a integração do AlN em nanoestruturas ME, várias camadas semente metálicas foram usadas, magnéticas ou não: Au, Nb, Cu, Ag, Co, Fe, Ni₈₁Fe₁₉, ou IrMn.

Na segunda série de amostras foram produzidas nanoestruturas magnetoelétricas, e foi dada uma importância maior às propriedades da camada metálica. Além das propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de AlN, também foram investigadas as propriedades magnéticas das camadas ferromagnéticas de Co, Ni, Fe, Ni₈₁Fe₁₉ e Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀, depositadas ora como camada semente, ora como camada superior, em nanoestruturas na forma de bicamadas.

4.2 Filmes finos de AlN crescidos sobre diferentes substratos e camadas semente

4.2.1 Procedimentos experimentais

Os filmes finos de AlN, com espessura de 120 nm, foram produzidos por *magnetron sputtering* RF em um sistema AJA Orion-8 UHV sob atmosfera reativa de Ar + N₂. Uma série de filmes foi depositada previamente sobre substratos de Si (100) para que fosse possível obter os melhores parâmetros de deposição (ver apêndice C.4). As melhores condições encontradas foram 35 % de pressão parcial de N₂ (pressão total de deposição de 2 mtorr) com o substrato sendo mantido a 400 °C e usando-se 250 W de potência RF, resultando em uma taxa de deposição de 2 nm/min. Sob estas condições, um primeiro grupo de filmes de AlN foi depositado sobre superfícies (com espessuras de cerca de 20 nm) metálicas (Au, Nb, Cu e Ag), ferromagnéticas (Co, Fe, Ni₈₁Fe₁₉), ou antiferromagnética (IrMn). A pressão de base foi sempre menor que 1x10⁻⁸ mbar. As camadas semente foram depositadas, previamente, por *magnetron sputtering* DC, na mesma pressão de deposição, mas sem atmosfera reativa.

Outro grupo de filmes de AlN foi crescido sobre diferentes substratos, mantidos sob as mesmas condições, porém a uma temperatura mais baixa (200 °C): vidro, poliimida flexível (Kapton), ou Si (100). Foi escolhido o polímero Kapton devido ao excelente balanço entre propriedades elétricas e mecânicas apresentado sobre uma larga faixa de temperaturas [86], o que o torna adequado para aplicações em dispositivos flexíveis.

As propriedades estruturais das amostras foram analisadas por difração de raios-X usando medidas realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance com radiação K_α de Cu, no LMMM/UFSC, e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) obtidas em um microscópio Jeol JEM-2100 de 200 kV, no laboratório central de microscopia eletrônica da UFSC (LCME/UFSC). As modulações químicas foram investigadas através de simulação de medidas de reflectometria de raios-X com feixe paralelo, adquiridas no mesmo difratômetro. O apêndice C.3 descreve detalhes das técnicas de análise estrutural e morfológica. As topografias superficiais locais foram visualizadas por imagens de microscopia de força atômica (AFM) obtidas com um SPM (*scanning probe microscopy*) Veeco Digital Instruments Multi Mode em modo de contato intermitente (*tapping mode*), no magnetism and spin electronics group do Trinity College Dublin (Group D/TCD). O apêndice D.1 fornece mais informações sobre o funcionamento de um SPM.

4.2.2 Resultados e discussões

4.2.2.1 Características cristalinas

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, de uma amostra crescida sobre substrato de silício Si (100) à temperatura de 400 °C, são apresentados na figura 4.2. Na imagem do filme no espaço real (a) é possível identificar o crescimento colunar do nitreto. As outras três imagens (b, c e d) são resultados da difração de elétrons nas regiões circulares representadas na figura (a). Nos padrões de difração das regiões DIF01 (b) e DIF02 (c), que incluem apenas o filme de AlN, é possível notar dois pontos brilhosos correspondentes aos planos basais (002) da sua estrutura hexagonal, destacados em amarelo. Na figura de difração da região DIF03 (d), que inclui o substrato de silício, é possível confirmar seu corte na direção dos planos (100) da estrutura cúbica de face centrada. Esta direção é indicada em todas as figuras por uma seta. Cruzando os dados, nota-se que um dos pontos correspondentes aos planos (002) do AlN encontra-se exatamente paralelo a este, que é o eixo de crescimento do filme, e outro está alguns graus deslocado. Isto significa que alguns grãos, dentro da região analisada, encontram-se com seu eixo c um pouco inclinado. Entretanto, a existência de apenas dois pontos brilhosos implica que, na região apresentada na imagem, só há grãos orientados nestas duas direções, normal ao plano e um pouco inclinado (aproximadamente 15 ° para a direita). Por sua vez, o contraste (diferentes tons de cinza) observado na imagem real (a) indica que, embora o filme cresça com uma orientação preferencial com o eixo c perpendicular à superfície, ele não é perfeitamente texturizado no plano.

A figura 4.3(a) apresenta um difratograma de raios-X da amostra crescida sobre Si (100) a 400 °C, a mesma das imagens mostradas na figura 4.2. Padrões de difração similares (não mostrados aqui) foram obtidos para o primeiro grupo de amostras. Os picos estreitos observados nas posições padrões correspondentes aos planos (00X) do AlN confirmam o crescimento texturizado com o eixo c cristalográfico na direção normal à superfície.

A figura 4.3(b) mostra os padrões de difração das amostras crescidas sobre substratos mantidos a 200 °C. Em todos os difratogramas é observado um pico estreito, correspondente aos planos (002) da estrutura hexagonal do AlN. Como este pico está presente em todas as amostras, podemos inferir que a orientação preferencial é determinada principalmente pela temperatura durante a deposição, independentemente do substrato escolhido. Sabe-se que a formação dos planos basais (002), com alto fator de empacotamento, e paralelos à superfície (como é o caso para filmes orientados com o eixo c fora do plano) demanda mais energia que a formação dos planos (101), com menor fator de empacotamento [95]. Uma forma de suprimir a formação de planos (101) seria aumentar a potência RF utilizada, para aumentar a energia média dos átomos

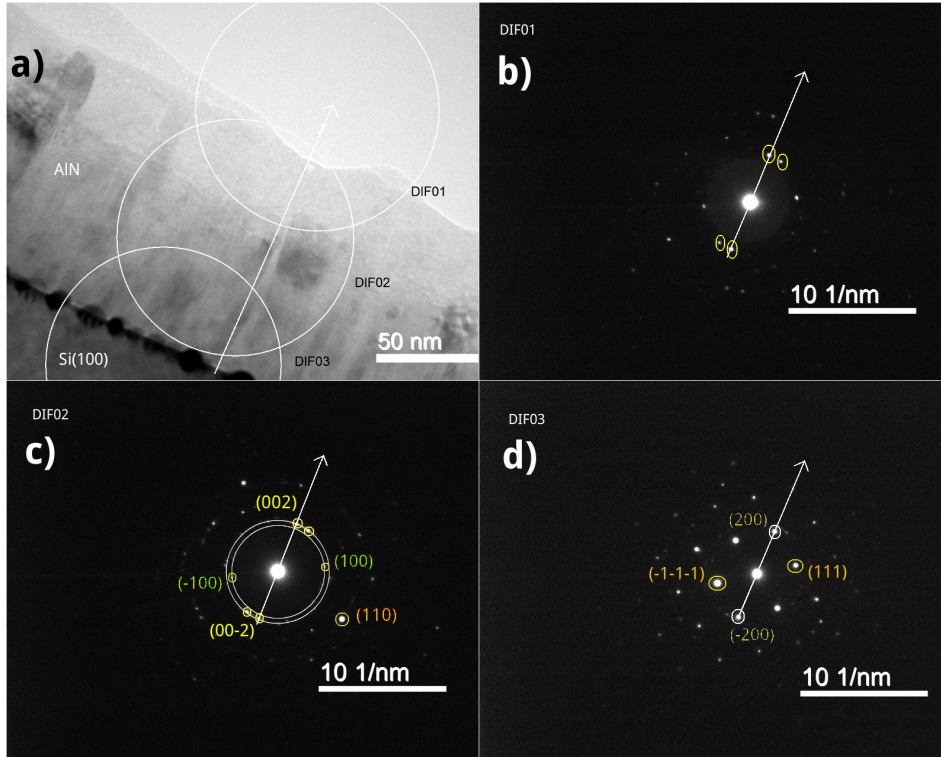


Figura 4.2: Imagens obtidas por TEM, da amostra de AlN crescido sobre Si (100), a 400 °C. (a) imagem no espaço real, onde são representadas as regiões circulares cujos padrões de difração são apresentados nas figuras (b) DIF01, (c) DIF02 e (d) DIF03. Nas figuras (b) e (c) estão identificados com cores alguns pontos correspondentes a planos da estrutura do AlN, e na figura (d) alguns pontos correspondentes a planos da estrutura do substrato de silício. As setas indicam a direção de crescimento do filme, paralela à direção [100] da estrutura do Si.

alcançando a superfície do filme. Entretanto, potências maiores acarretariam superfícies mais rugosas, e então um balanço entre ambas características foi escolhido. Embora o pico (002) seja muito mais intenso que o (101), uma análise semi-quantitativa foi realizada para avaliar a textura destes filmes policristalinos. As intensidades dos picos I_{002} e I_{101} foram utilizadas para calcular os fatores de textura, de acordo com a referência [96],

$$T_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum_{hkl} I_{hkl}}, \quad (4.1)$$

onde I_{hkl} é a intensidade do pico correspondente à família de planos (hkl). A soma de todos os fatores de textura deve ser igual à unidade. Esta análise é baseada nos valores de textura para pó obtidos do arquivo de difração padrão ICPDS (*International Center Diffraction Data*) 01-076-0702 para uma estrutura hexagonal de AlN. Em seguida calculou-se a porcentagem de textura para cada direção da rede cristalina, em cada amostra, através da relação

$$T_{\%hkl} = \frac{T_{hkl} - T_{hkl}^{ICPDS}}{1 - T_{hkl}^{ICPDS}} \times 100. \quad (4.2)$$

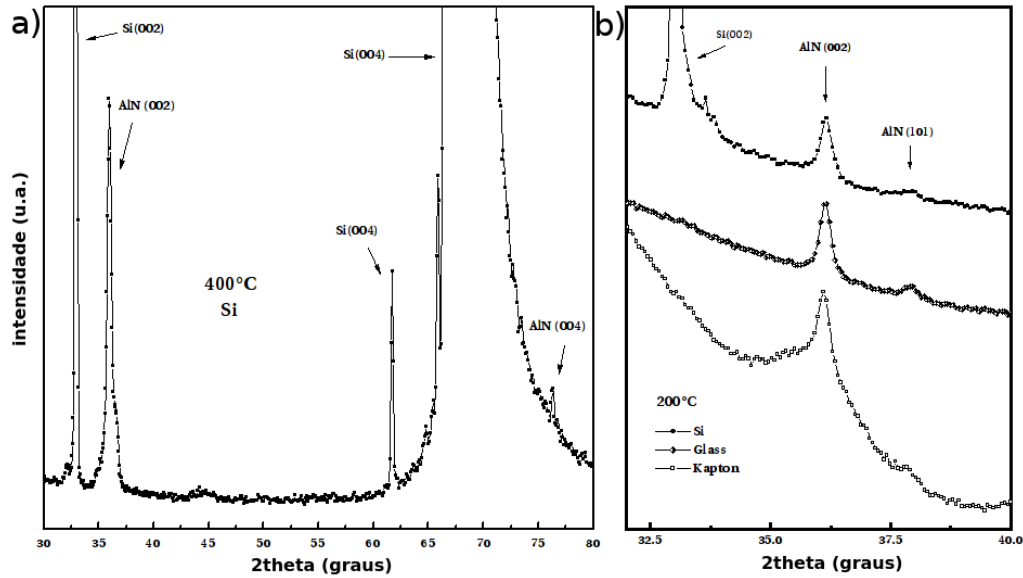


Figura 4.3: Padrões de difração de raios-X de: (a) amostra crescida sobre substrato de Si a 400 °C utilizando os melhores parâmetros de deposição; (b) amostras depositadas sobre substrato de Si, vidro ou Kapton a 200 °C. Os picos das estruturas cristalinas do AlN e Si estão indicados. Adaptada de [14].

De acordo com esta abordagem, uma textura completamente aleatória resulta em um $T_{\%hkl}$ nulo, um crescimento completamente preferencial com respeito a uma direção dá um valor de 100, e orientações que ocorrem com menores frequências que para um arranjo policristalino aleatório implicam valores negativos. Em outras palavras, a porcentagem de textura indica o grau de ocorrência de uma determinada direção em relação ao valor aleatório. A tabela 4.1 mostra os valores calculados de fatores de textura e porcentagens de textura, de cerca de 78% para a orientação (002) em filmes sobre vidro, ou ainda maiores para filmes sobre Kapton ou silício. Destes valores é possível inferir um crescimento fortemente preferencial, com a direção [001] normal à superfície, para todas as amostras.

Tabela 4.1: Fatores de textura e porcentagens de textura para amostras produzidas sobre substratos de Si, vidro ou Kapton a 200 °C, e para o arquivo padrão de difração ICPDS 01-076-0702.

Amostra	T_{002}	T_{101}	$T_{\%002}$	$T_{\%101}$
Padrão ICPDS	0,40	0,60	0,00	0,00
Si/AlN	0,91	0,09	85,00	-127,50
Vidro/AlN	0,87	0,13	78,33	-117,50
Kapton/AlN	0,90	0,10	83,33	-125,00

Tamanhos de grão e tensões residuais

A partir dos difratogramas de raios-X, foram calculados os parâmetros de rede c , tamanhos

de grão e tensões residuais. Considerando uma deformação mecânica (*strain*) biaxial nos filmes, a deformação no eixo *c* é dada por

$$\epsilon = \frac{(c_{film} - c_{th})}{c_{th}}, \quad (4.3)$$

onde c_{film} e c_{th} são os parâmetros de rede *c* experimental e teórico, respectivamente. Assim, utilizando os valores dos coeficientes de rigidez elástica c_{11} , c_{12} , c_{13} e c_{33} obtidos por cálculos de primeiros princípios na referência [97], as tensões residuais (*stress*) dos filmes de AlN foram estimadas de acordo com a seguinte equação [98]:

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}}\epsilon. \quad (4.4)$$

Em filmes finos é usual definir o caráter da tensão em relação à dimensão de maior comprimento. Assim, uma tensão compressiva no plano resulta em uma deformação elástica que expande as distâncias interplanares orientadas verticalmente, enquanto uma tensão tênsil as comprime.

Os dados calculados são apresentados na tabela 4.2, com os menores valores sendo observados em filmes crescidos a 400 °C sobre IrMn, Fe, Co ou Ni₈₁Fe₁₉; todos os outros filmes depositados a esta temperatura exibem tensão residual relativamente alta, com caráter compressivo. Filmes crescidos a 200 °C apresentam tensão residual tênsil: para estes, o maior valor foi observado para os filmes de AlN sobre vidro, e o menor para o filme sobre Kapton, o que seria esperado pelo fato de o material ser flexível e permitir um grau maior de relaxamento das tensões residuais durante o crescimento.

O tamanho de grão na direção perpendicular ao plano do filme foi estimado, utilizando-se a equação de Debye-Scherrer, a partir do pico (002) do AlN, pois este é o único observado para todas as amostras. Os valores são entre 3,5 e 6,5 vezes menores que a espessura do filme. Conforme pode ser visto na figura 4.3(b), para a amostra sobre Kapton, o pico devido à contribuição amorfa é superposto ao correspondente aos planos (002) do AlN, portanto sua posição e largura a meia altura não podem ser determinadas com a mesma precisão que para outras amostras. A figura 4.4 apresenta uma relação entre os tamanhos de grão e as tensões residuais da tabela 4.2. Pode-se notar que quanto maior é o tamanho de grão, maior é a tensão tênsil presente (dados da amostra sobre Kapton não estão plotados). As amostras com os maiores tamanhos de grão e tensões tênsis foram as crescidas a 200 °C. Sugere-se que tal comportamento é relacionado à tensão (*stress field*) gerada pelo excesso de volume nas fronteiras de grão, conforme descrito na referência [99]. Defeitos estruturais como desordem em fronteiras de grão, junto com seus vínculos geométricos, dão origem à noção de excesso de

Tabela 4.2: Parâmetros de rede c , tensões residuais e tamanhos de grão, calculados a partir dos difratogramas de raios-X.

Amostra	c (Å)	Tensão (GPa)	Tam. de grão (nm)
*400 °C			
Si/IrMn/AlN	4,977	0,371	29,95
Si/Fe/AlN	4,978	0,247	23,98
Si/Co/AlN	4,979	0,124	25,85
Si/Ni ₈₁ Fe ₁₉ /AlN	4,981	-0,124	23,18
Si/Cu/AlN	4,989	-1,113	22,01
Si/Al/AlN	4,989	-1,113	22,07
Si/AlN	4,991	-1,361	21,89
Si/Nb/AlN	4,991	-1,361	21,72
Si/Au/AlN	4,992	-1,484	18,82
Si/Ag/AlN	4,994	-1,732	21,39
*200 °C			
Vidro/AlN	4,963	2,103	34,90
Si/AlN	4,967	1,608	30,30
Kapton/AlN	4,973	0,866	-

volume livre [100]. Este excesso de volume livre pode resultar em um campo de deslocamento radial devido a deslocamentos dos átomos vizinhos no sentido das vacâncias. Conforme os grãos tornam-se maiores, uma pressão radial que gera perturbações de curto alcance (que diminuem com $1/r^2$, onde r é a distância do defeito) atua dando origem a tensão tênsil e a contração do parâmetro de rede [101].

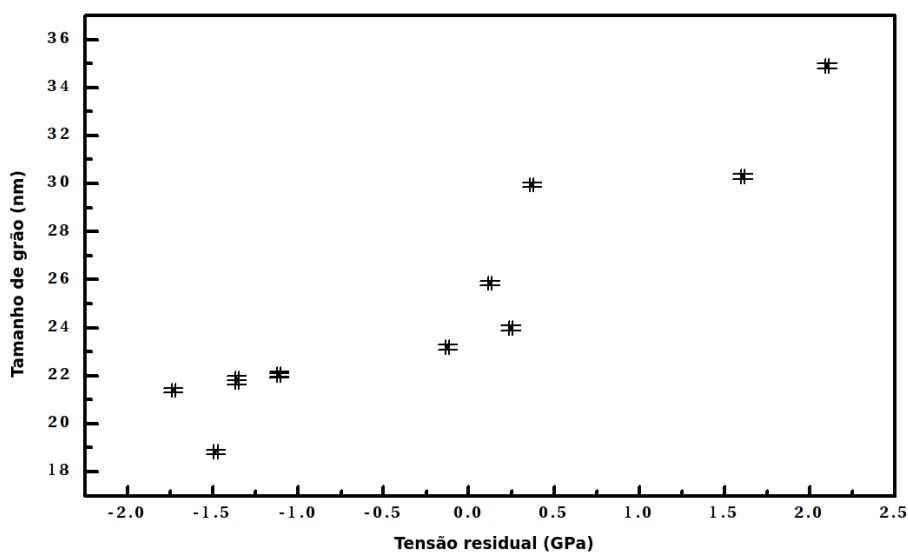


Figura 4.4: Relação entre tamanho de grão e tensão residual. Os dados da amostra sobre Kapton não estão plotados. Adaptada de [14].

4.2.2.2 Morfologia superficial e microestrutura

A figura 4.5 mostra imagens de AFM das amostras crescidas a 400 °C sobre camadas semente de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, Co, Fe, ou IrMn (as superfícies dos filmes metálicos são apresentadas na linha inferior). As amostras sobre $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ e Co apresentam uma morfologia superficial muito similar: pequenos grãos de AlN formados sobre a camada semente, mas com a presença de poucos grãos maiores. As imagens indicam que o tamanho dos grãos de AlN, no plano, são influenciados pelo tamanho dos grãos do filme semente. Além de acompanhar a morfologia do eletrodo, a amostra sobre IrMn tem a superfície menos rugosa. Por outro lado, a amostra de AlN sobre Fe exhibe uma superfície completamente diferente da camada semente. Na figura 4.6 estas observações podem ser confirmadas em uma escala maior, onde é possível identificar, para a amostra sobre Fe, ilhas grandes e planas. A rugosidade mais acentuada da camada semente de Fe prejudica a coalescência dos grãos formando a camada de AlN. O valor RMS calculado para a oscilação característica da rugosidade da superfície de AlN sobre IrMn mantém-se estável mesmo quando a imagem é tomada em uma escala maior.

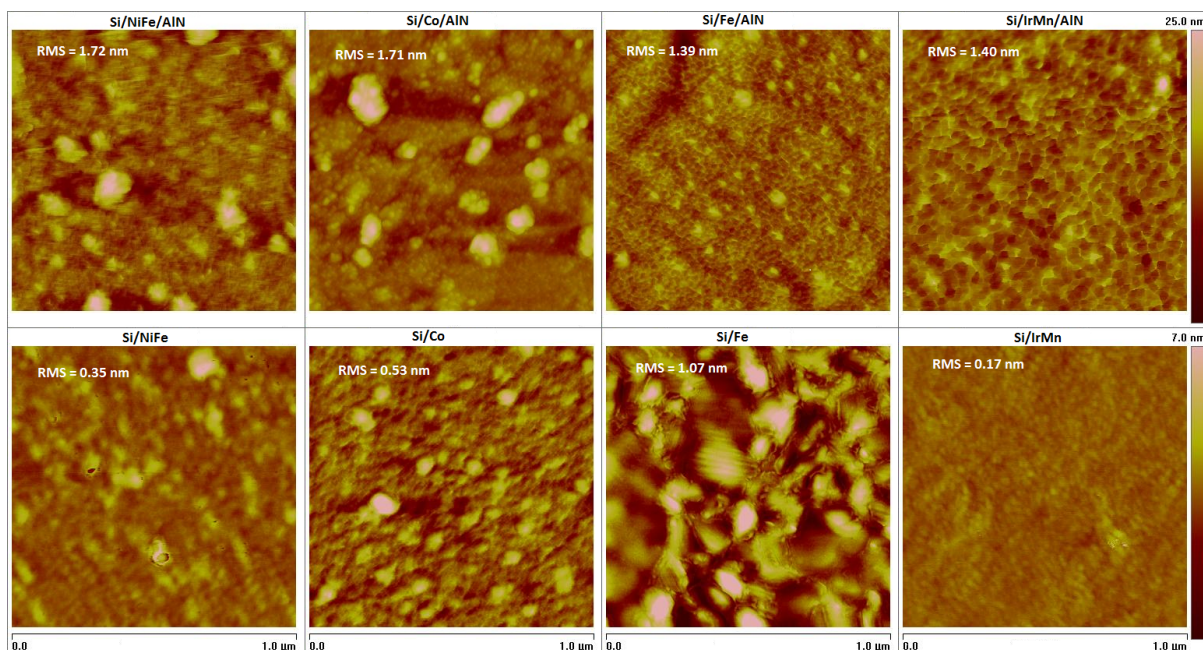


Figura 4.5: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (*tapping mode*). Valores RMS para as áreas de $1,0 \mu\text{m}^2$ são indicados em cada imagem. (Linha superior) filmes de AlN crescidos sobre camadas semente de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, Co, Fe ou IrMn a 400 °C. (Linha inferior) superfícies das camadas de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, Co, Fe ou IrMn antes da deposição de AlN. Adaptada de [14].

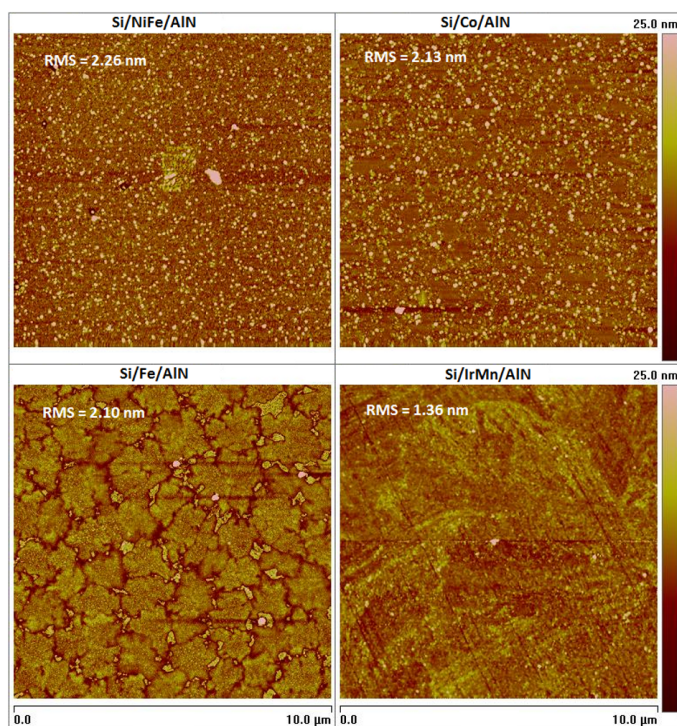


Figura 4.6: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (*tapping mode*). Valores RMS para as áreas de $1,0 \mu\text{m}^2$ são indicados em cada imagem. (Linha superior) filmes de AlN crescidos sobre camadas semente de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ou Co a 400°C . (Linha inferior) filmes de AlN depositados sobre camadas semente de Fe ou IrMn a 400°C . Adaptada de [14].

A figura 4.7 apresenta imagens de AFM de amostras crescidas sobre as camadas semente muito pouco rugosas de Nb ou Au. Os filmes de AlN também apresentam superfícies suaves formadas por pequenos grãos do material. A figura 4.8 mostra os filmes de AlN sobre (a) Cu ou (b) Ag, os quais apresentam as superfícies mais rugosas. A superfície de AlN sobre Cu exibe grandes ilhas entre grandes grãos, acarretando em uma superfície muito irregular. Dados de simulações e ajustes de padrões de XRR mostraram que esta amostra apresenta interdifusão e rugosidade entre as camadas de Cu e AlN com amplitudes de 12,67 nm e 14,53 nm, respectivamente. Para todas as outras amostras analisadas os valores de interdifusão obtidos foram menores que 1,0 nm e as rugosidades interfaciais muito mais suaves. Por sua vez, a amostra sobre Ag exibe um mosaico regular formado por grãos enormes e, conseqüentemente, uma topografia mais rugosa. Em ambos os casos é possível conectar a superfície do AlN aos perfis topográficos das camadas semente.

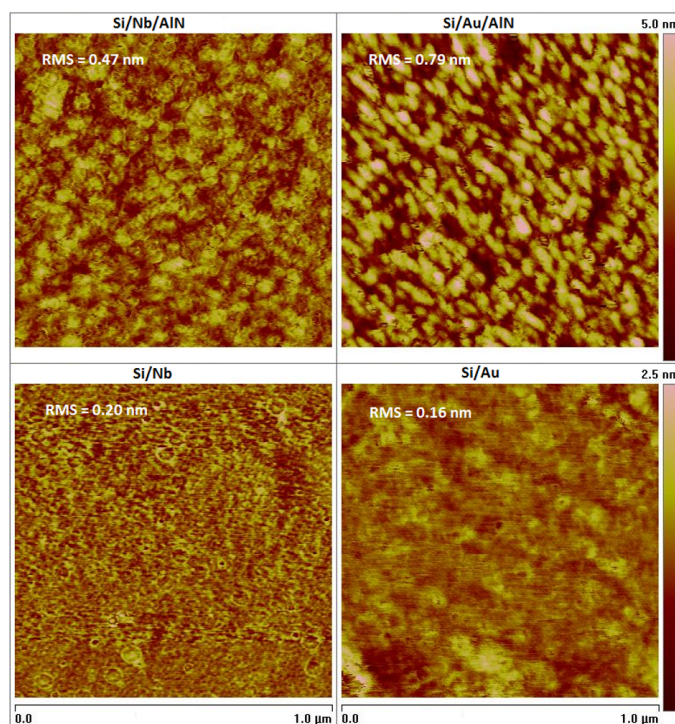


Figura 4.7: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (*tapping mode*). Valores RMS para as áreas de $1,0 \mu\text{m}^2$ são indicados em cada imagem. (Linha superior) filmes de AlN crescidos sobre camadas semente de Nb ou Cu a 400°C . (Linha inferior) superfícies das camadas de Nb ou Cu antes da deposição de AlN. Adaptada de [14].

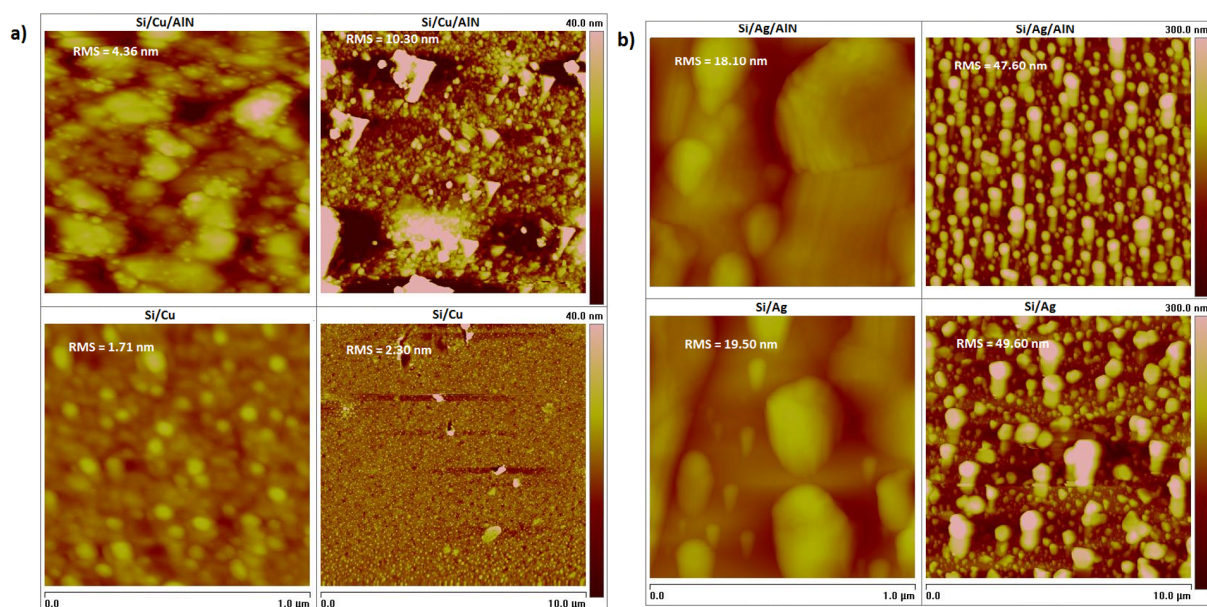


Figura 4.8: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (*tapping mode*). Valores RMS para as áreas de (esquerda) $1,0 \mu\text{m}^2$ e (direita) $10,0 \mu\text{m}^2$ são indicados em cada imagem. (a) (Linha superior) filme de AlN crescido sobre camada semente de Cu a 400°C . (Linha inferior) superfície da camada Cu antes da deposição de AlN. (b) (Linha superior) filme de AlN crescido sobre camada semente de Ag a 400°C . (Linha inferior) superfície da camada Ag antes da deposição de AlN. Adaptada de [14].

A qualidade da estrutura (homogeneidade, rugosidades interfaciais e superficial, etc) depende fortemente da diferença entre as energias livre de superfície dos materiais adjacentes, inclusive do substrato. Quando esta diferença é pequena, o modo de crescimento resulta em camadas com interfaces e superfície suaves. Já quando os materiais são imiscíveis entre si, tendem a apresentar diferentes energias livre de superfície e, conseqüentemente, geram camadas menos homogêneas, com interfaces e superfície mais rugosas, às vezes formando grãos inhomogêneos ou então nucleação de ilhas. Estruturas com AlN sobre Ag, Cu ou Fe, por exemplo, apresentam estas características.

A figura 4.9 mostra imagens das amostras depositadas sobre silício Si (100), vidro, ou Kapton, a 200 °C, e também da crescida sobre Si a 400 °C. Comparando os dois filmes sobre Si produzidos a diferentes temperaturas, é evidente que a temperatura mais baixa proporciona uma superfície menos rugosa e grãos menores. Os filmes de AlN sobre substratos de vidro ou Kapton apresentam topografias ainda mais suaves do que os crescidos sobre Si. Esta amostra sobre Si, entretanto, exibe uma distribuição de grãos mais homogênea.

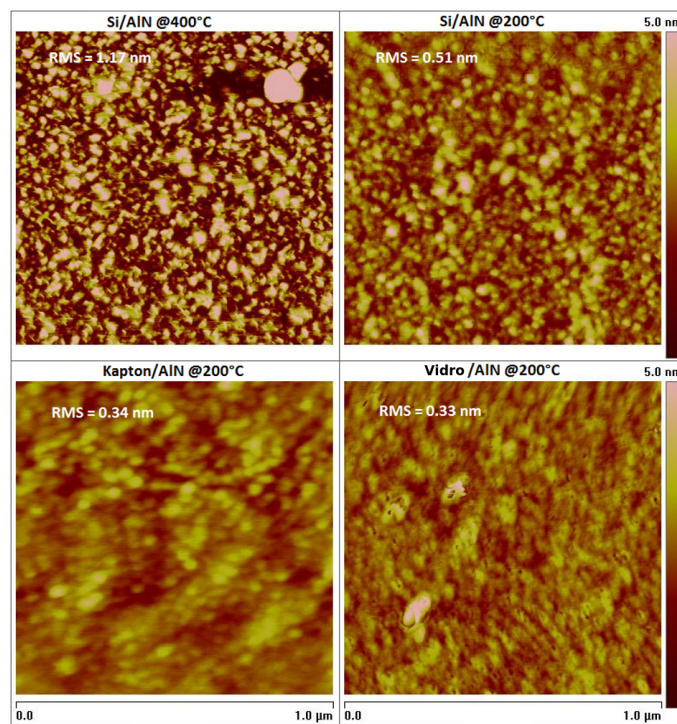


Figura 4.9: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (*tapping mode*). Valores RMS para as áreas de $1,0 \mu\text{m}^2$ são indicados em cada imagem. (Canto superior esquerdo) filme de AlN crescido sobre substrato de Si a 400 °C. (Canto superior direito) filme de AlN crescido sobre substrato de Si a 200 °C. (Canto inferior esquerdo) filme de AlN crescido sobre substrato de Kapton a 200 °C. (Canto inferior direito) filme de AlN crescido sobre substrato de vidro a 200 °C. Adaptada de [14].

4.2.3 Conclusões

Em suma, foram obtidos filmes finos de AlN fortemente texturizados com o eixo c cristalográfico na direção normal ao plano, sobre diferentes tipos de substratos (Si, vidro, ou Kapton), e diferentes tipos de camadas semente (magnéticas ou não-magnéticas). A camada semente, em filmes produzidos sobre silício utilizando-se os melhores parâmetros de deposição a 400 °C, influencia diretamente tanto a intensidade quanto o caráter tênsil ou compressivo da tensão residual. Todos os filmes crescidos a 200 °C apresentaram tensão tênsil. Observou-se uma relação entre tamanho de grão e tensão residual, a qual foi atribuída a tensões geradas em fronteiras de grão devido ao excesso de volume livre.

A superfície de AlN menos rugosa foi observada para filmes crescidos sobre camada semente do material antiferromagnético IrMn. Filmes sobre eletrodos ferromagnéticos de Co e Ni₈₁Fe₁₉, ou metálicos de Nb e Au, também apresentaram superfícies com modulações suaves. Por outro lado, Fe, Cu e Ag demonstraram serem más escolhas para camadas sementes. Filmes crescidos diretamente sobre os diferentes substratos, a 200 °C, também mostraram boa qualidade superficial. De modo geral, as propriedades estruturais e morfológicas dos filmes de AlN depositados sobre diferentes materiais, interessantes para aplicações envolvendo tanto eletrônica flexível quanto dispositivos magnetoelétricos, foram analisadas e mapeadas. Estes resultados estão publicados na referência [14].

4.3 Bicamadas de AlN com materiais ferromagnéticos

4.3.1 Procedimentos experimentais

Foram crescidos, por *magnetron sputtering* DC, na câmara de deposição do LMMM/UFSM, sob atmosfera reativa de Ar + N₂, filmes finos de AlN com espessura de 100 nm. Após o processo de otimização do crescimento dos filmes de AlN conforme descrito no apêndice C.4, as melhores condições encontradas foram de pressão parcial de 20% de N₂ e pressão total de deposição de 2 mtorr, com 250 W de potência DC, resultando em uma taxa de deposição de 36 nm/min (muito maior que a taxa utilizada para os filmes da seção 4.2 devido às diferenças entre os sistemas utilizados - ver apêndice C.4). A pressão de base foi sempre menor que 1x10⁻⁷ mbar. Sob estas condições, um primeiro grupo de filmes monocamadas de AlN foi depositado diretamente sobre substratos de silício (100) ou (111), a temperaturas de 200 °C, 300 °C ou 400 °C.

O segundo grupo de amostras foi depositado sempre sobre substrato de silício (111)

à temperatura de 200 °C. Foram produzidas bicamadas com AlN (100 nm) e os materiais ferromagnéticos Co, Ni, Fe, Ni₈₁Fe₁₉ e Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀ (30 nm). A camada ferromagnética foi crescida ora como semente, entre o substrato e o filme piezoelétrico, ora como camada superior, sobre o AlN. Os filmes magnéticos foram depositados em temperatura ambiente, por *magnetron sputtering* DC, com mesma pressão de deposição, mas sem atmosfera reativa, sob condições otimizadas previamente. Diferentemente dos filmes de AlN, que são crescidos com o porta-substratos parado em frente ao canhão, as camadas magnéticas são depositadas com o porta-substratos em movimento, conforme o sistema de *sputtering* do LMMM/UFSM é descrito no apêndice C.1. Este movimento, associado com a configuração de ímãs do canhão (*magnetron*), normalmente contribui para a indução de anisotropia magnética uniaxial, no plano e com eixo de fácil magnetização na direção perpendicular ao movimento do porta-substratos, durante a produção de camadas ferromagnéticas finas.

As propriedades estruturais das amostras foram analisadas por difração de raios-X usando medidas realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance com radiação K_α de Cu, no LMMM/UFSM, e imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em um microscópio Jeol JEM-2100 de 200 kV, no LCME/UFSC. As topografias locais foram analisadas por imagens de microscopia de força atômica (AFM) obtidas com um SPM (*Scanning Probe Microscopy*) Veeco Digital Instruments Multi Mode em modo de contato intermitente (*tapping mode*), no *Group D/TCD*. Finalmente, propriedades magnetostáticas foram avaliadas a partir de curvas de histerese magnética M vs H adquiridas em um magnetômetro de gradiente de campo alternado, no LMMM/UFSM, cujos detalhes são descritos no apêndice B.1.

4.3.2 Resultados e discussões

4.3.2.1 Características cristalinas

A figura 4.10 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de AlN depositado sobre Si (111) (com camada de óxido nativo na superfície) a 200 °C. A visualização da imagem real da estrutura (a) confirma o crescimento colunar do filme de AlN. As figuras (b) e (c) mostram imagens do espaço recíproco, obtidas por difração de elétrons, na regiões circulares DIF01 e DIF02 (representadas na figura (a)), respectivamente. A difração da região DIF01, que inclui o substrato de silício, confirma o corte deste na direção normal aos planos (111) da estrutura cúbica de face centrada do Si. Esta direção é indicada pela seta em todas imagens. Nota-se também uma concentração de pontos brilhosos, correspondentes aos planos (002) da estrutura hexagonal do nitreto (destacados em amarelo), em torno desta direção. Diferentemente da amostra produzida por *sputtering* RF, no LCN/UFRGS, e analisada por TEM na seção 4.2.2,

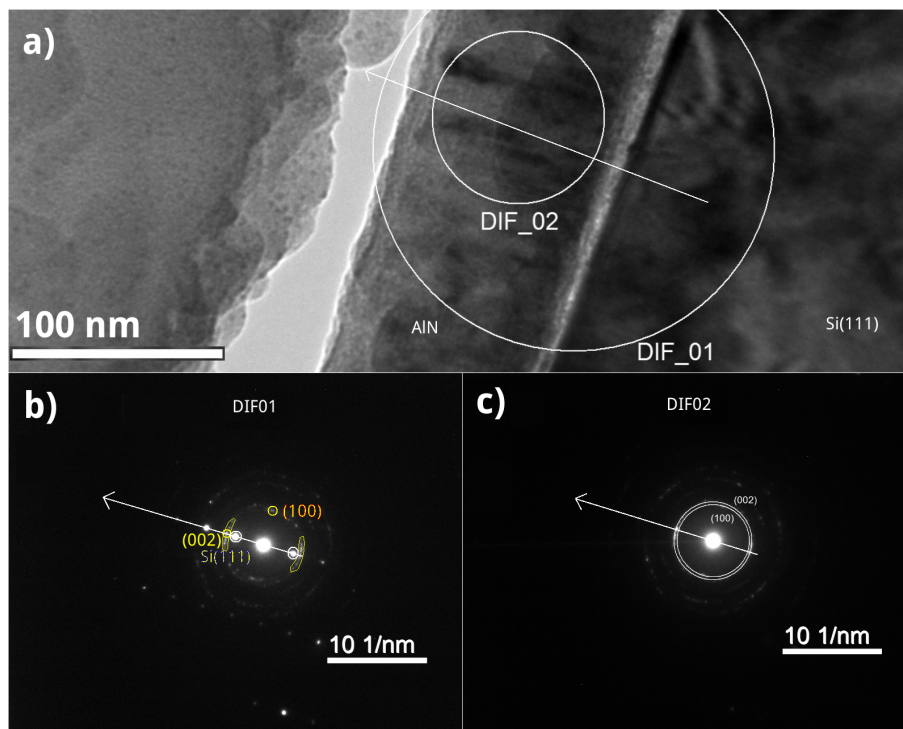


Figura 4.10: Imagens obtidas por TEM, da amostra de AlN crescido sobre substrato de Si (111) a 200 °C. (a) Imagem no espaço real, onde são representadas as regiões circulares cujos padrões de difração são apresentados nas figuras (b) DIF01 e (c) DIF02. Na figura (b) estão identificados com cores alguns pontos correspondentes aos planos (002) e (100) da estrutura do AlN, e aos planos (111) da estrutura do Si. As setas indicam a direção de crescimento do filme, paralela à direção [111] da célula unitária do Si. Os círculos na figura (c) correspondem às distâncias características entre planos (002) e (100) da célula unitária hexagonal do AlN.

as imagens de difração apresentadas aqui indicam que, apesar de o filme de AlN apresentar crescimento preferencial com o eixo c na direção perpendicular ao plano, há uma distribuição maior de inclinações dos grãos. Esta observação é inferida do fato de não haver mais apenas dois pontos brilhosos (como na amostra da seção 4.2.2), mas uma quantidade maior de pontos que se sobrepõem sobre o círculo correspondente à distância entre os planos (002). Na verdade, pode-se dizer que esta amostra apresenta crescimento colunar com orientação preferencial, mas há grãos com inclinações aproximadamente entre -22° e 22° em relação à normal. Entretanto, o contraste observado na imagem real, com diferentes tons de cinza, implica que não há uma textura bem definida no plano.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), da mesma amostra, também foram adquiridas e são mostradas na figura 4.11. É possível visualizar os planos basais (002) do AlN nas imagens reais em (a) e (b), esta última apresentando um *zoom* da região quadrada indicada na primeira. A distância entre os planos concorda exatamente com os valores teóricos e medidos por difração de raios-X para a célula hexagonal do AlN. Na figura (c) é mostrada uma transformada de Fourier (FFT) da mesma região quadrada da figura

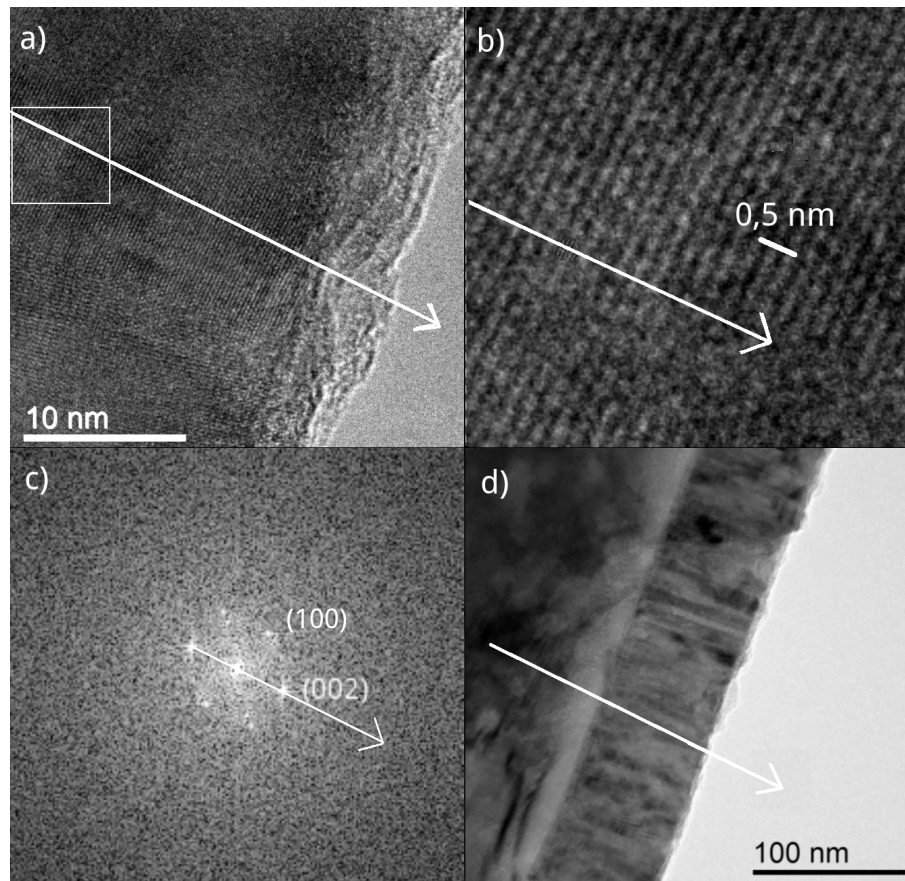


Figura 4.11: Imagens da amostra de AlN crescido sobre substrato de Si (111) a 200 °C. A figura (a) mostra uma imagem de alta resolução (HRTEM), cujo *zoom*, na região quadrada indicada, é apresentado na figura (b). A transformada de Fourier (FFT) desta mesma região é mostrada em (c), enquanto (d) apresenta uma imagem sem alta resolução, de toda a estrutura.

(b). Estão indicados os pontos correspondentes aos planos (002) e (100) do AlN. As setas, em todas as imagens, indicam a direção [002] da rede do AlN. Na figura (d), cuja imagem não é de alta resolução, mas mostra toda a estrutura (inclusive o substrato de Si (111) com a camada de óxido nativo na superfície), pode-se observar que a orientação dos planos (002) do grão visualizado em HRTEM está aproximadamente na direção de crescimento do filme.

A figura 4.12 mostra os difratogramas de raios-X das amostras do primeiro grupo, inclusive da analisada por TEM. Nota-se que, sob todas as condições testadas, o filme de AlN cresce com a orientação cristalina preferencial desejada, uma vez que apenas o pico correspondente aos planos (002) é visível. Apesar disso, observa-se diferenças entre as larguras a meia altura e posições do pico (relacionadas aos tamanhos de grão e tensões residuais, respectivamente), que serão analisadas na próxima subseção. O pico (002) aparece e é o mais intenso, para todas as amostras produzidas também no segundo grupo, mas com algumas ressalvas que serão discutidas em seguida.

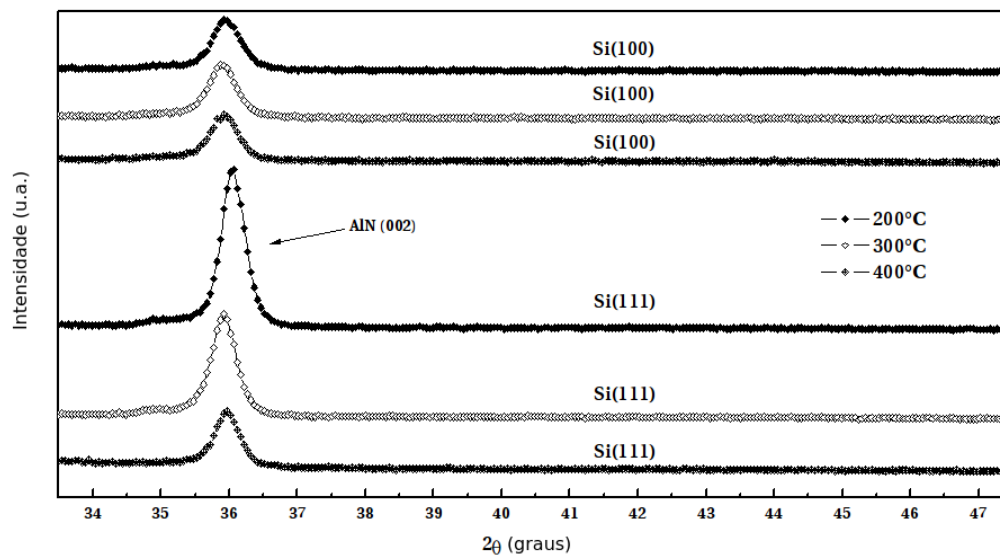


Figura 4.12: Difratogramas de raios-X para amostras de AlN crescidas sobre substratos de silício com cortes (111) e (100) a 200 °C, 300 °C ou 400 °C.

Assim como as amostras de AlN depositadas diretamente sobre o substrato, filmes crescendo sobre camadas semente das ligas $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ e $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (que cresceram com caráter amorfo), também apresentam uma textura bem definida com orientação preferencial de crescimento com o eixo c perpendicular ao plano, uma vez que apenas o pico (002) está presente nos difratogramas. Quanto ao caráter amorfo das camadas ferromagnéticas, tal resultado seria esperado para $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, mas não para os filmes de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, que foram depositados em condições otimizadas para que crescessem com a orientação preferencial [111] da estrutura cúbica. De fato, como pode ser observado na figura 4.13, os filmes de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ depositados sobre a camada de AlN cresceram com caráter cristalino e orientados preferencialmente nesta direção. Sendo assim, pode-se inferir que a chegada dos átomos da camada superior, altamente energéticos devido à alta potência DC utilizada, e ainda a submissão à temperatura de 200 °C durante a deposição da camada de nitreto, afetou gravemente a cristalinidade da camada semente de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$. Apesar de a estrutura da camada metálica ter sido afetada, o filme de AlN ainda apresenta boa qualidade cristalina.

A figura 4.14 mostra os difratogramas das amostras de AlN depositado sobre camadas semente de Fe, Ni, e Co. Assim como na amostra onde a camada ferromagnética é depositada sobre o AlN, o filme de Co cresce com orientação preferencial na direção [002] da estrutura hexagonal, e o de Ni na direção [111] da estrutura cúbica de face centrada. O filme de Co apresenta uma pequena redução no tamanho de grão quando depositado sob o AlN (15,81 nm como camada superior e 10,62 nm como camada semente). Para o filme de Ni a redução é mais significativa, de 11,65 nm quando crescido sobre o AlN para uma situação com forte caráter amorfo (embora apareça o pico (111) no difratograma, sua intensidade é tão baixa que

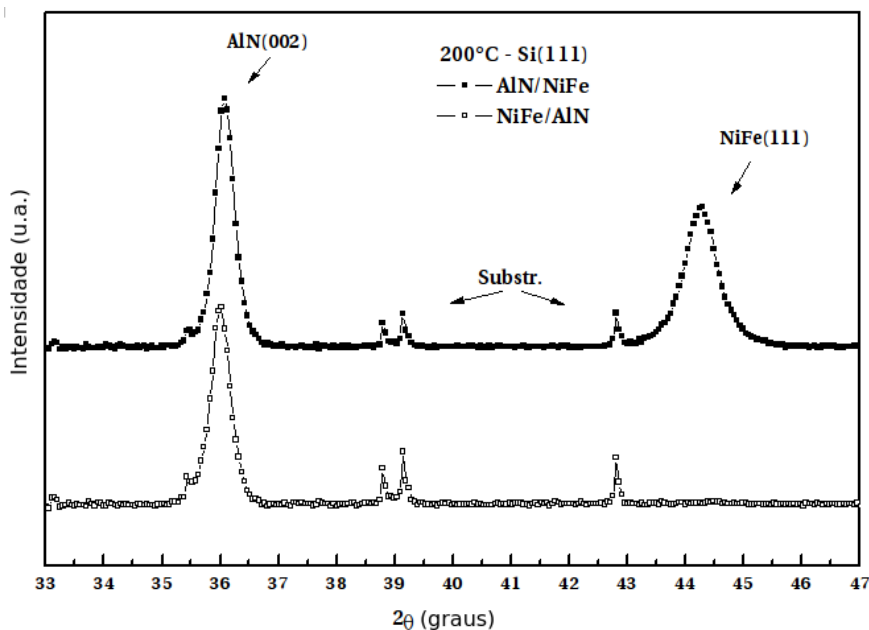


Figura 4.13: Difractogramas de raios-X para bicamadas com $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, ora depositado como camada semente, ora como camada superior.

não é possível identificar com confiança sua largura a meia altura). Já o filme de Fe que, quando crescido sobre AlN, apresenta crescimento fortemente preferencial na direção [110] da estrutura cúbica α -Fe, perde sua textura quando depositado como semente, o que pode ser inferido da existência, com intensidade considerável, do pico α -Fe (303) por volta de 67° . Neste filme de Fe, cujos grãos estão orientados em mais de uma direção, não foi identificada tensão residual considerável. Entretanto, todas as outras camadas metálicas que cresceram com direções preferenciais de orientação apresentaram deformações elásticas (*strain*) consideráveis na direção perpendicular ao plano, associadas a tensões armazenadas durante a deposição. Os valores estimados, a partir do deslocamento dos picos de difração, encontram-se na tabela 4.3. Estas distorções nas estruturas das camadas ferromagnéticas resultaram em alterações significativas nas suas propriedades magnéticas, conforme será discutido nas próximas seções.

Embora tenha acarretado apenas em diminuição do tamanho de grão ou então em grãos orientados em diferentes direções, a deterioração da estrutura das camadas de Fe, Ni e Co, durante a deposição do AlN, não foi tão intensa a ponto de tornar os filmes totalmente amorfos como foi o caso para $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$. Por outro lado, nestes casos, a estrutura da camada superior do nitreto foi prejudicada. Além do pico (002), nestas amostras o pico (100) da estrutura hexagonal do AlN também aparece com intensidade significativa. Desta forma, foi realizada uma análise semi-quantitativa (como a descrita na seção 4.2.2) para avaliar a textura destes filmes policristalinos. A tabela 4.4 apresenta os valores calculados de fatores de textura e porcentagens de textura para estas amostras. Pode-se dizer que o crescimento do AlN continua

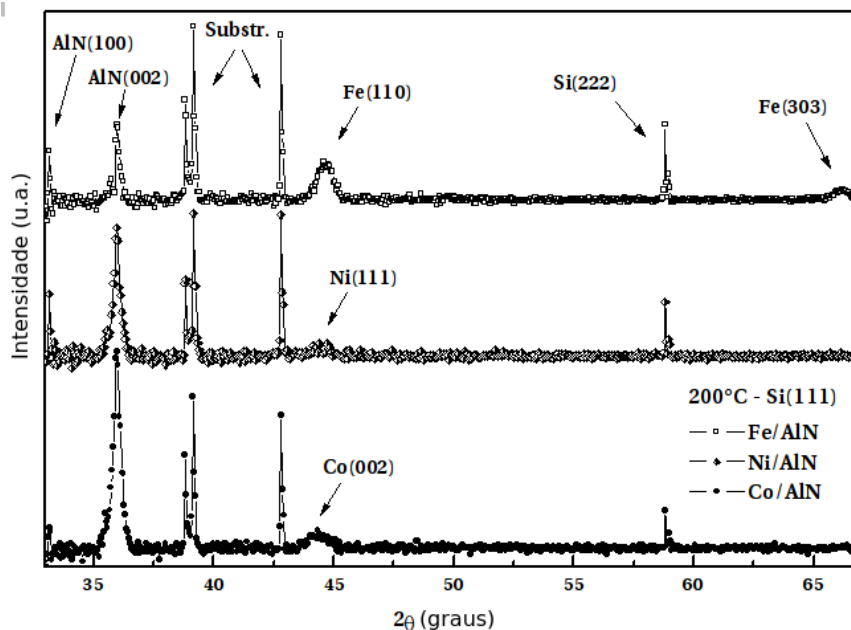


Figura 4.14: Difratomogramas de raios-X das amostras de AlN depositado sobre camadas semente de Fe, Ni, e Co.

sendo fortemente preferencial - embora não completamente texturizado - quando depositado sobre Co. Entretanto, as camadas semente de Ni - com grãos cristalinos muito pequenos - e, principalmente, de Fe - com grãos orientados em mais de uma direção, prejudicam bastante este crescimento preferencial do filme de AlN com o eixo c da célula hexagonal perpendicular ao plano.

Tabela 4.3: Valores percentuais da deformação elástica, na direção normal ao plano, das camadas metálicas que apresentaram caráter cristalino. São indicados os planos (hkl) considerados para o cálculo, e a estrutura cristalina (bcc = cúbica de corpo centrado, fcc = cúbica de face centrado, hcp = hexagonal).

Amostra	Def. elást. %	Estrutura	(hkl)
AlN/Fe	0,19	bcc	(110)
Fe/AlN	0,00 / 0,00	bcc	(110) / (303)
AlN/Ni	0,08	fcc	(111)
Ni/AlN	0,20	fcc	(111)
AlN/Co	0,21	hcp	(002)
Co/AlN	0,32	hcp	(002)
AlN/NiFe	-0,42	bcc	(111)

Tabela 4.4: Fatores de textura e porcentagens de textura para as amostras Fe/AlN, Ni/AlN e Co/AlN, crescidas sobre Si (111), e para o arquivo padrão de difração ICPDS 01-076-0702.

Amostra	T₀₀₂	T₁₀₀	T_{%002}	T_{%100}
Padrão ICPDS	0,38	0,62	0,00	0,00
Fe/AlN	0,61	0,39	37,10	-60,53
Ni/AlN	0,68	0,32	48,39	-78,95
Co/AlN	0,91	0,09	85,48	-139,47

A partir dos difratogramas de raios-X, foram estimados os parâmetros de rede c (a partir da posição do pico), os tamanhos de grão (a partir da largura do pico), e as tensões residuais (conforme procedimento descrito na seção 4.2.2). Os dados são apresentados na tabela 4.5. Analisando-se os filmes monocamadas de AlN depositados sobre substratos de silício com cortes (100) e (111), em diferentes temperaturas, nota-se que os tamanhos de grão e o caráter da tensão residual são semelhantes para a maioria dos casos. Para filmes depositados sob mesmas condições, os crescidos sobre Si (100) sempre apresentam tensão residual mais compressiva do que os depositados sobre Si (111). Esta observação pode estar relacionada ao pior casamento estrutural entre os planos basais da célula hexagonal do AlN com os planos (100) da célula cúbica de face centrada do Si. Comparando com os resultados para amostras produzidas por *sputtering* RF, apresentados na seção 4.2.2, os filmes de AlN sobre Si (100) depositados a 400 °C apresentam tanto tensão residual quanto tamanho de grão muito parecidos (-1,361 GPa e 21,89 nm, respectivamente, para o depositado por RF, e -1,521 GPa e 22,09 nm para o depositado por DC). Isto indicaria que a temperatura e o substrato são mais importantes, para determinar a qualidade cristalina, do que a taxa de deposição. Entretanto, o filme crescido sobre Si (100) a 200 °C que, quando depositado por *sputtering* RF, apresentava tensão têsnil de 1,608 GPa e tamanho de grão de 30,30 nm, nas novas condições de deposição passa a apresentar tensão residual compressiva de -1,289 GPa e tamanho de grão de 18,52 nm. Assim, quando a temperatura é relativamente mais baixa, a taxa de deposição passa a ser mais importante na determinação da qualidade do filme de AlN. A única amostra deste grupo que apresenta tensão têsnil (e ao mesmo tempo com amplitude relativamente menor, com o parâmetro c o mais próximo do valor para AlN em forma massiva - 4,980 Å) é a crescida sobre Si (111) a 200 °C. Em virtude destes resultados, todas as amostras com camadas magnéticas foram depositadas a 200 °C, sobre substrato de Si (111).

Para as bicamadas do segundo grupo, conforme esperado, sempre que o AlN é depositado diretamente sobre o substrato, o caráter têsnil da tensão residual é mantido. A deposição da

Tabela 4.5: Parâmetros de rede c , tensões residuais, e tamanhos de grão, calculados a partir dos difratogramas de raios-X.

Amostra	c (Å)	Tensão (GPa)	Tam. de grão (nm)
**Si/AlN			
200 °C - Si (100)	4,999	-1,289	18,52
200 °C - Si (111)	4,978	0,188	22,96
300 °C - Si (100)	5,000	-2,375	20,18
300 °C - Si (111)	4,996	-1,962	21,48
400 °C - Si (100)	4,992	-1,521	20,43
400 °C - Si (111)	4,988	-0,910	22,09
**200 °C - Si (111)			
AlN/Fe	4,977	0,351	25,15
AlN/Ni	4,968	1,467	24,38
AlN/Co	4,976	0,470	25,51
AlN/Ni₈₁Fe₁₉	4,975	0,601	25,01
AlN/Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀	4,976	0,472	24,72
Fe/AlN	4,987	-0,819	52,24*
Ni/AlN	4,990	-1,229	32,80*
Co/AlN	4,989	-1,153	28,89*
Ni₈₁Fe₁₉/AlN	4,984	-0,519	24,23
Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀/AlN	4,984	-0,519	23,71

camada superior, com incidência de partículas energéticas, geralmente acarreta numa maior compressão do eixo c da célula unitária do filme previamente depositado. Isto pode ser observado na tabela 4.5. Enquanto a deposição de Fe, Co, Ni₈₁Fe₁₉ e Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀ aumenta a tensão residual por um valor relativamente pequeno (de 0,188 GPa no filme monocamada para 0,351 GPa, 0,470 GPa, 0,601 GPa e 0,472 GPa, respectivamente), a amostra com camada de Ni sobre AlN apresenta um aumento bem mais significativo na tensão residual do nitreto (1,467 GPa, com parâmetro de rede c comprimido de 4,980 para 4,968 Å). No entanto, é importante ressaltar que o aumento da tensão não depende apenas do material que é depositado sobre a camada inferior, mas principalmente da energia com que os átomos formadores do filme superior atingem a superfície da amostra. Em outras palavras, alterando-se as condições de deposição da camada metálica sobre o AlN, é possível diminuir ou evitar este incremento na compressão de sua célula unitária.

Por outro lado, sempre que o AlN é depositado sobre alguma camada metálica, ele apresenta tensão residual compressiva. Quantitativamente, a distorção na célula unitária é relativamente pequena quando a camada semente apresenta caráter amorfo, como é o caso para filmes sobre Ni₈₁Fe₁₉ ou Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀ (ambos com parâmetro c de 4,984 Å e tensão de -0,519 GPa). O filme crescido sobre Fe apresenta um valor intermediário de -0,819 GPa, enquanto

os depositados sobre Co e Ni possuem as estruturas mais distorcidas com tensões compressivas de -1,153 e -1,229 GPa, respectivamente.

No que diz respeito aos tamanhos de grão na direção perpendicular ao plano do filme, todos os valores encontram-se entre 18,5 e 25% da espessura total do filme. Tal amplitude de variação entre as amostras é menor que a oscilação observada para os filmes produzidos por *sputtering* RF (15,4-28,3% da espessura total), cuja taxa de deposição era muito menor. Aqui é importante salientar que nesta análise não estão incluídos os dados dos filmes crescidos sobre Fe, Ni e Co (marcados com asterisco na tabela 4.5, que apresentam grãos com outra direção de crescimento que não a dos planos (002)). Com estas exceções, os dados estão plotados (tamanho de grão vs tensão residual) na figura 4.15. Primeiramente (a) apenas para as amostras produzidas por *sputtering* DC e que estão sendo discutidas aqui, e em seguida (b) para todas as amostras, inclusive as produzidas pelo modo RF e já discutidas na seção 4.2.2. Nota-se que, assim como nos filmes anteriores, aqui novamente o tamanho de grão sofre um pequeno aumento com a tensão tênsil, reforçando o ponto defendido na seção 4.2.2 de que a tensão é gerada pelo excesso de volume livre nas fronteiras de grão.

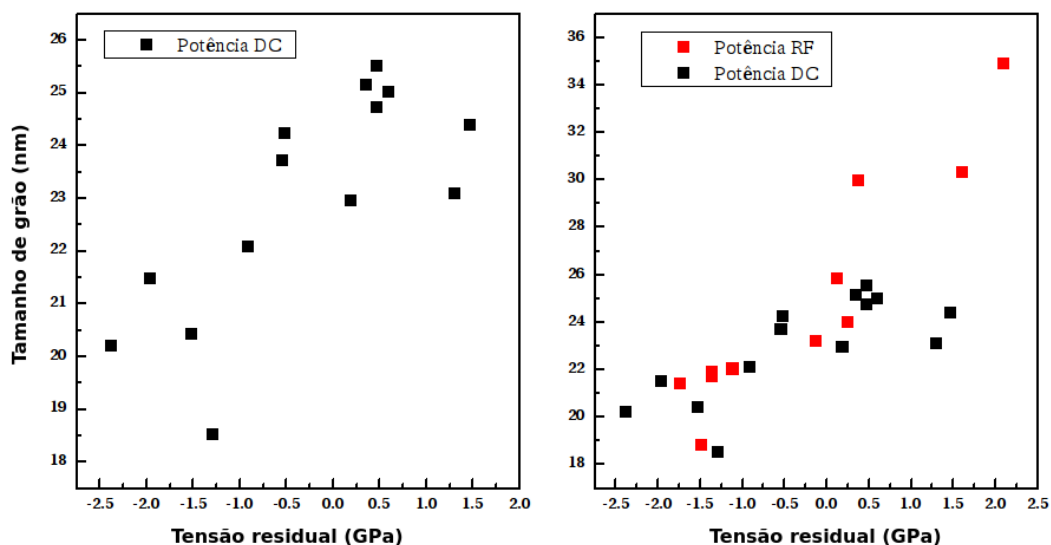


Figura 4.15: Relação entre tamanho de grão e tensão residual. (a) apenas para as amostras produzidas por *sputtering* DC e discutidas nesta seção, e (b) para todas as amostras, inclusive as produzidas pelo modo RF e discutidas na seção 4.2.2.

4.3.2.2 Morfologia superficial e microestrutura

A figura 4.16 apresenta imagens das superfícies de alguns dos filmes de AlN crescidos sobre camadas semente a 200 °C. De modo geral, as amostras produzidas por *sputtering* DC sobre Si (111), embora com taxas de deposição elevadas, apresentam superfícies menos rugosas e mais uniformes que as depositadas com fontes RF sobre Si (100) e apresentadas na seção 4.2.2.

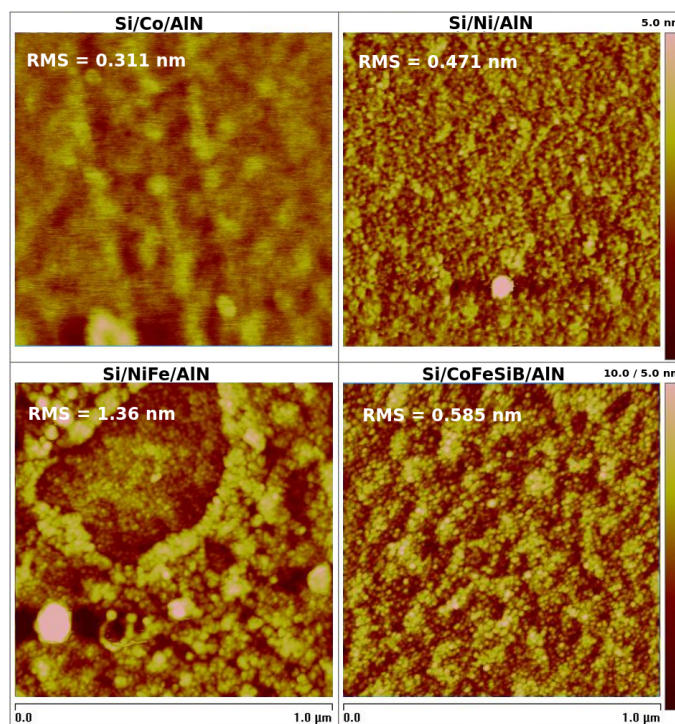


Figura 4.16: Imagens topográficas obtidas por AFM, em modo intermitente (*tapping mode*), para filmes de AlN crescidos sobre (canto superior esquerdo) Co, (canto superior direito) Ni, (canto inferior esquerdo) $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ou (canto inferior direito) $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. Valores RMS para as áreas de $1,0 \mu\text{m}^2$ são indicados em cada imagem.

Com exceção dos filmes sobre $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, todos os outros crescidos sobre materiais magnéticos, que nas outras condições apresentavam rugosidades RMS maiores que 1,3 nm, agora mostram valores RMS menores que 0,6 nm para a escala micrométrica. Todas, inclusive a amostra de AlN sobre $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (cujo valor RMS também é pouco maior que 1,3 nm para a escala apresentada), apresentam distribuição mais homogênea de grãos no plano quando comparadas com as da seção 4.2.2. Portanto, a morfologia das estruturas é beneficiada pelo crescimento do filme de nitreto com taxa de deposição elevada. Esta observação pode ser resultado da falta de tempo, devido à alta velocidade de formação da camada superior, para que os efeitos provenientes da diferença entre as energias livre de superfície dos materiais apareçam de forma pronunciada. Ainda, espera-se que um filme crescendo em baixas temperaturas demore menos para tornar-se contínuo do que outro submetido a temperaturas elevadas, e que o aumento da taxa de deposição resulte em grãos menores. No apêndice C.2 são analisados, de um ponto de vista termodinâmico, as influências dos parâmetros de deposição no crescimento de filmes finos por *sputtering*.

O filme fino de AlN depositado diretamente sobre Si (111) a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ é o que apresenta superfície com menor rugosidade RMS entre todos os produzidos tanto com fonte RF quanto DC. Conforme pode ser visto na figura 4.17, também apresenta uma distribuição de grãos

homogênea no plano. Nesta figura também são mostradas imagens de algumas camadas de materiais magnéticos depositadas sobre o AlN. Em geral, todos os filmes metálicos crescidos como camada superior apresentam superfícies suaves com rugosidades RMS relativamente baixas. Com exceção da superfície do filme de Ni, que mostra grãos relativamente maiores - inclusive que os da camada inferior de AlN, todos os outros apresentam morfologias superficiais semelhantes, com boa qualidade.

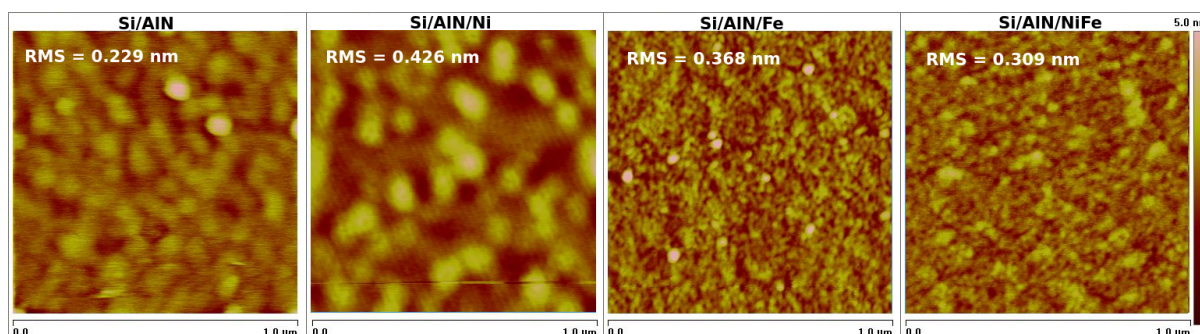


Figura 4.17: Imagens topográficas obtidas por AFM, em modo intermitente (*tapping mode*), para filme de AlN crescido sobre substrato de Si (111), e filmes de Ni, Fe e Ni₈₁Fe₁₉ crescidos sobre o AlN, da esquerda para a direita, nesta ordem.

4.3.2.3 Caracterização magnética

As figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 mostram as curvas de magnetização das bicamadas de AlN com os materiais ferromagnéticos Fe, Ni, Co, Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀ e Ni₈₁Fe₁₉, respectivamente. As curvas de histerese magnética foram medidas com o campo magnético externo aplicado em duas direções ortogonais. Foi definida como 0 ° a direção radial ao movimento do porta-substratos durante a deposição, que é esperada ser a de fácil magnetização quando a anisotropia magnética uniaxial é induzida no plano do filme. De fato, as curvas de magnetização indicam que a anisotropia foi induzida na maioria das bicamadas.

Para as bicamadas com Fe (figura 4.18), a anisotropia uniaxial é presente tanto no filme depositado como camada semente quanto no crescido como camada superior. Entretanto, a deposição sob o AlN acarreta em um filme muito mais duro magneticamente, com campo coercivo maior que o dobro do valor para o filme crescido sobre o AlN. Tal observação pode ser explicada pelas características cristalinas dos filmes de Fe. Conforme já discutido, enquanto o Fe apresenta um forte grau de texturização, com uma orientação preferencial bem definida, quando crescido sobre o AlN, os filmes depositados como camada semente mostram um caráter mais policristalino, com grãos crescendo em diferentes direções. Algo parecido ocorre com as bicamadas com Co (figura 4.19), onde o filme magnético é anisotrópico para as duas condições, mas a coercividade é um pouco maior quando depositado entre o substrato e o AlN. Neste

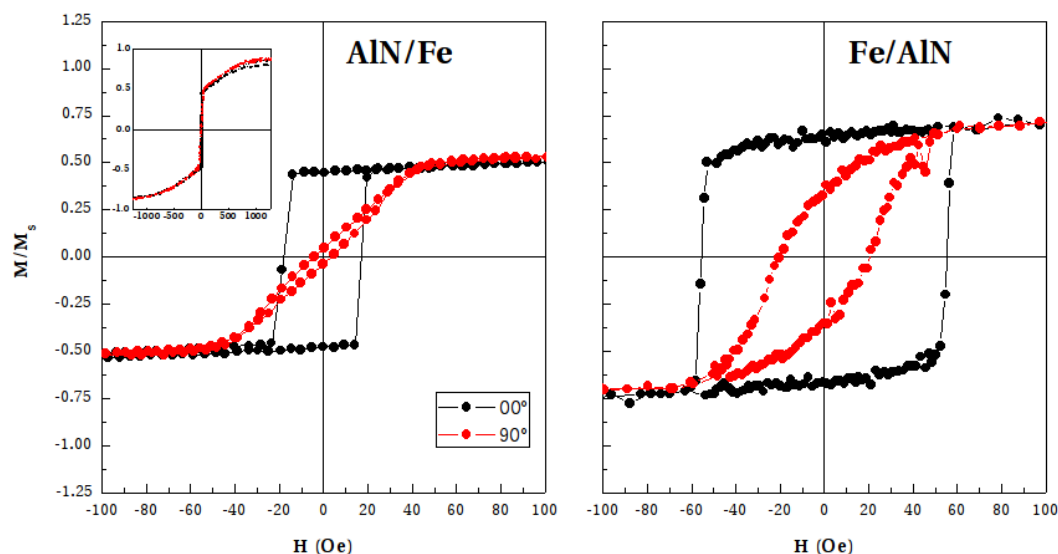


Figura 4.18: Curvas de magnetização das bicamadas AlN/Fe e Fe/AlN, crescidas sobre substrato de Si (111), adquiridas com o campo externo aplicado em duas diferentes direções perpendiculares entre si.

caso, a estrutura hexagonal do Co é bem menos prejudicada que a cúbica do Fe, uma vez que o único pico com intensidade significativa no difratograma permanece sendo o correspondente aos planos (002), mas o tamanho de grão diminui um pouco (de 15,80 para 10,63 nm).

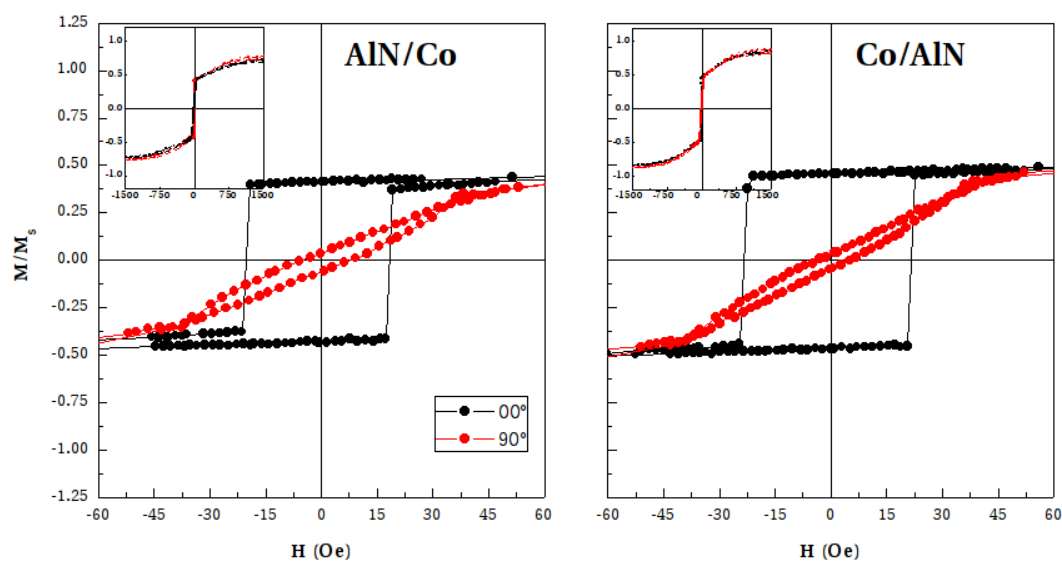


Figura 4.19: Curvas de magnetização das bicamadas AlN/Co e Co/AlN, crescidas sobre substrato de Si (111), adquiridas com o campo externo aplicado em duas diferentes direções perpendiculares entre si.

Por sua vez, a camada de Ni (figura 4.20), que apresenta anisotropia magnética bem definida quando crescida sobre o AlN, tem sua anisotropia um pouco prejudicada quando depositado *a priori*. Pelos difratogramas de raios-X foi observado que a boa qualidade cristalina do filme de Ni, quando está no topo da pilha, é fortemente prejudicada quando encontra-se sob o AlN, no sentido em que o pico correspondente aos planos (111) da estrutura cúbica

apresenta intensidade muito menor e largura a meia altura muito maior (grãos muito pequenos). Assim, sugere-se que os aumentos nas coercividades e/ou a não indução de anisotropias bem definidas estão associados com o aumento da desordem estrutural, seja pela diminuição do tamanho dos grãos ou então pela presença de grãos com diferentes orientações cristalográficas. Pelo efeito magnetostrictivo inverso, o armazenamento de tensões internas (tabela 4.3) pode gerar anisotropias locais, em direções aleatórias, inclusive com componentes significativas fora do plano. Isto pode explicar também o fato de mesmo os filmes magnéticos cristalinos crescidos após a deposição do nitreto alcançarem a saturação magnética apenas em campos muito elevados (ver os *insets* em algumas figuras desta seção), já que apresentaram deformações elásticas significativas. Além das condições durante a deposição, a falta de compatibilidade (*mismatch*) entre as células unitárias das camadas adjacentes pode contribuir para gerar tensões internas consideráveis em filmes finos ferromagnéticos cuja espessura é apenas 30 nm.

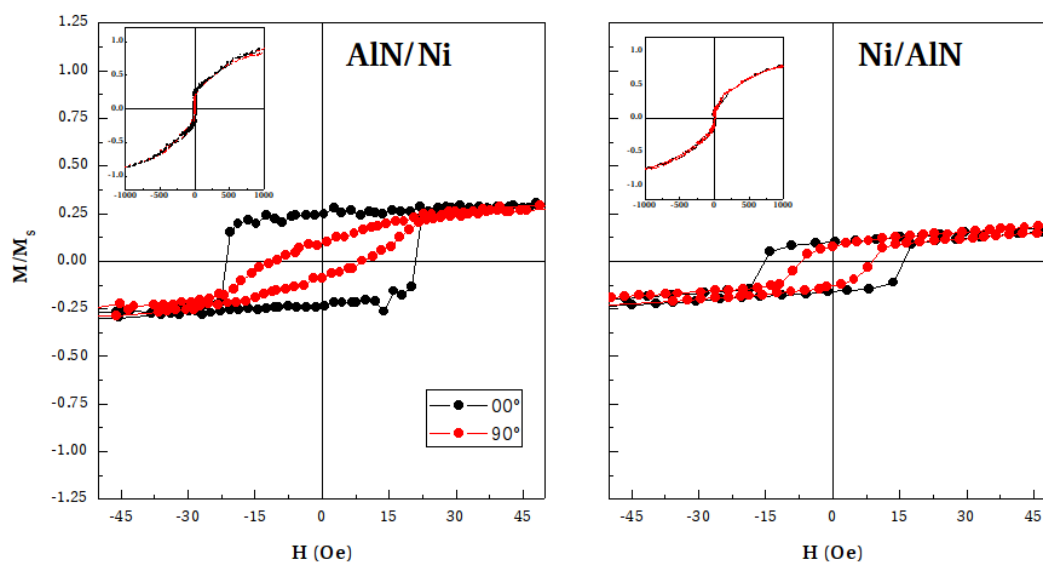


Figura 4.20: Curvas de magnetização das bicamadas AIN/Ni e Ni/AIN, crescidas sobre substrato de Si (111), adquiridas com o campo externo aplicado em duas diferentes direções perpendiculares entre si.

Para as bicamadas com $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (figura 4.21) a alteração é ainda mais drástica, uma vez que a anisotropia presente quando o filme (com boa qualidade cristalina e fortemente texturizado) é depositado sobre o AIN, desaparece completamente para a camada crescida antes do filme de nitreto. A análise das medidas de difração de raios-X mostra que a cristalinidade do $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ é deteriorada e o filme passa a apresentar caráter amorfo após a deposição de AIN no seu topo. É importante lembrar que, durante a deposição da camada de nitreto, o filme metálico é sujeito à temperatura de 200 °C e também à incidência de partículas altamente energéticas, enquanto permanece parado em uma região de campo magnético não nulo (devido ao *magnetron* do canhão de *sputtering*).

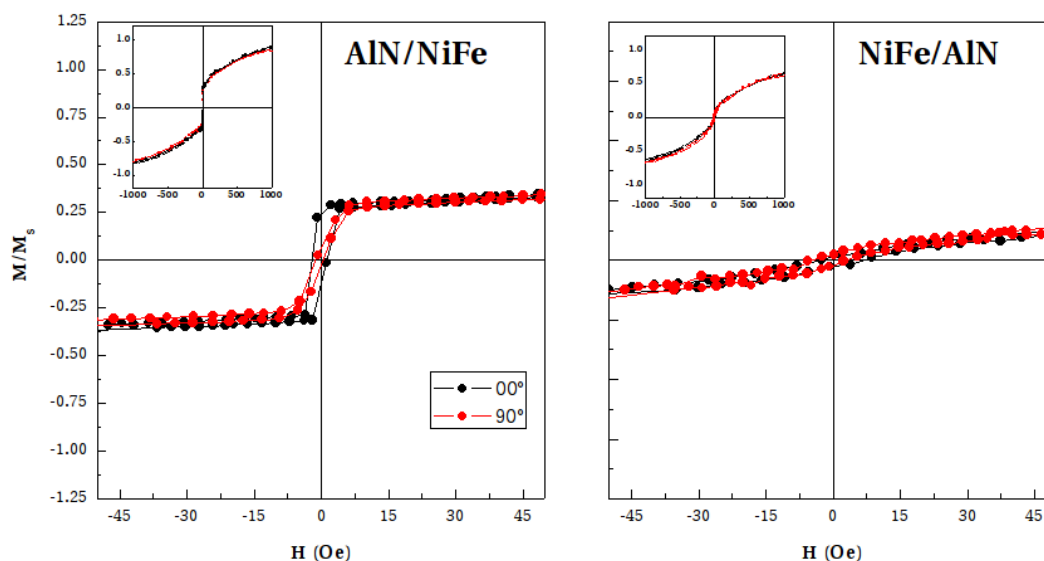


Figura 4.21: Curvas de magnetização das bicamadas AlN/Ni₈₁Fe₁₉ e Ni₈₁Fe₁₉/AlN, crescidas sobre substrato de Si (111), adquiridas com o campo externo aplicado em duas diferentes direções perpendiculares entre si.

As bicamadas com a liga amorfa Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀ (figura 4.22) apresentam um comportamento totalmente distinto das demais. Quando a camada semente de Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀ é submetida a tratamento térmico durante a deposição da camada superior de nitreto, a resposta magnética do filme crescido sob o AlN mantém tanto a coercividade quanto a anisotropia bem definida, com pouca contribuição de anisotropias aleatórias e componentes em outras direções. Assim, sugere-se que as ligas magnéticas amorfas sejam uma boa escolha para utilização em nanoestruturas magnetoelétricas com AlN.

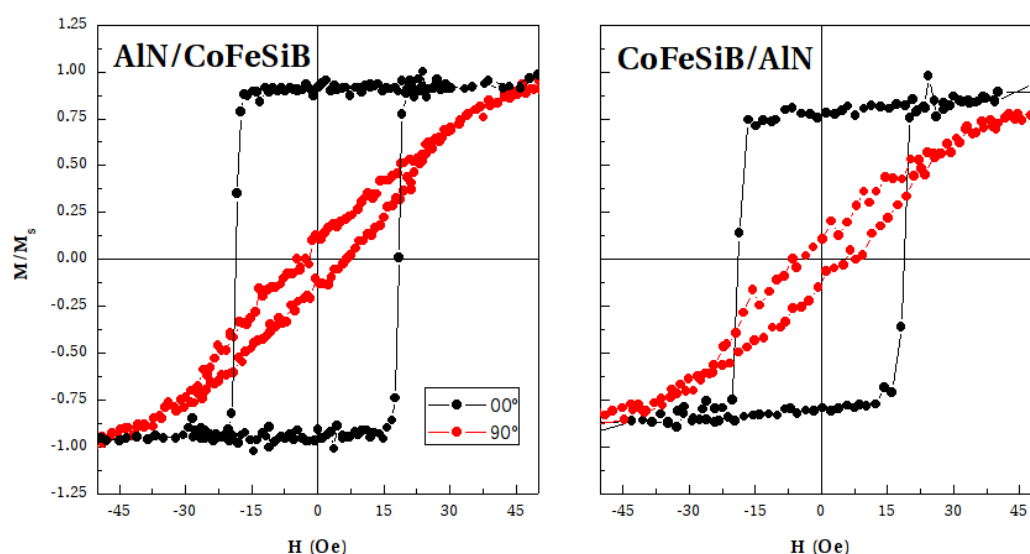


Figura 4.22: Curvas de magnetização das bicamadas AlN/Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀ e Co_{37,5}Fe_{37,5}Si₁₅B₁₀/AlN, crescidas sobre substrato de Si (111), adquiridas com o campo externo aplicado em duas diferentes direções perpendiculares entre si.

4.3.3 Conclusões

Por *magnetron sputtering* DC, com taxas de deposição relativamente altas e temperaturas relativamente baixas, foram produzidos filmes finos de AlN com excelente qualidade estrutural e morfológica. Em um primeiro momento foram crescidos filmes diretamente sobre substratos de Si com cortes (111) e (100), em diferentes temperaturas, que apresentaram tamanhos de grão e o caráter da tensão residual (compressiva) semelhantes para a maioria dos casos. O único filme com tensão tênsil, que também foi o que apresentou menor distorção da célula unitária em relação ao parâmetro de rede do material em forma massiva, foi o crescido sobre Si (111) a 200 °C. Em seguida foram produzidas amostras combinando camadas ferromagnéticas com AlN depositado nestas condições mas, em alguns casos, sobre o metal. A deposição de camadas metálicas sobre o nitreto não prejudica sua textura cristalina, mas sempre aumenta um pouco a tensão residual do filme. Assim como para os filmes produzidos por *magnetron sputtering* RF, novamente observou-se uma relação entre tamanho de grão e tensão residual, relacionada com as tensões geradas em fronteiras de grão.

Quando o AlN é crescido sobre os filmes ferromagnéticos, alterações são evidentes em alguns casos. Camadas semente de Fe, Ni e Co tem suas características cristalinas prejudicadas durante o crescimento do AlN que, por sua vez, acaba apresentando grãos orientados em uma direção distinta da do eixo c. Embora a cristalinidade do $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ seja deteriorada a ponto de apresentar caráter amorfo sob o AlN, neste caso o nitreto segue crescendo com excelente qualidade estrutural. O mesmo ocorre para a deposição sobre $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, que é uma liga amorfa independentemente das condições de deposição. Portanto, os filmes de AlN apresentam melhor qualidade estrutural quando crescem sobre camadas semente amorfas.

Por sua vez, as alterações estruturais nas camadas metálicas ocasionaram mudanças significativas nas respostas magnéticas das bicamadas. Filmes de Fe e Co, embora anisotrópicos, tornam-se magneticamente mais duros quando estão sob o AlN, ao passo que o de Ni tem sua anisotropia uniaxial prejudicada e o de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ torna-se isotrópico. Os filmes cristalinos crescidos após a deposição do nitreto alcançam a saturação magnética apenas em campos muito elevados, o que pode ser associado à falta de compatibilidade (*mismatch*) entre as células unitárias dos materiais, que pode gerar tensões internas consideráveis em filmes finos ferromagnéticos cuja espessura é apenas 30 nm. Os filmes amorfos de $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ apresentaram a menor diferença entre as histereses nas diferentes situações e a melhor resposta magnética entre todos depositados como camada semente. Portanto, ligas amorfas são interessantes para aplicações em dispositivos magnetoelétricos. Quanto a morfologia das amostras, em geral, todas apresentam boa qualidade superficial, com rugosidades relativamente

baixas. Em suma, foram investigadas e mapeadas as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas de nanoestruturas na forma de bicamadas de AlN com diferentes materiais ferromagnéticos, focadas para aplicações em nanoestruturas magnetoelétricas.

4.4 Discussões

Neste capítulo foram apresentados dois trabalhos independentes. Primeiramente foram investigadas as propriedades estruturais e morfológicas de filmes de AlN, produzidos por *magnetron sputtering* RF na câmara de deposição do LCN/UFRGS, e que podem ser usados em aplicações envolvendo tanto eletrônica flexível quanto efeito magnetoelétrico. Foram crescidas camadas de nitreto diretamente sobre substratos de Si (100), vidro ou poliimidas flexíveis, e também sobre camadas semente de diversos metais, magnéticos ou não. No segundo momento os filmes finos de AlN foram produzidos por *magnetron sputtering* DC na câmara de deposição do LMMM/UFSM, e o foco foi dado para bicamadas com metais ferromagnéticos para uso em nanoestruturas magnetoelétricas. Foram depositadas amostras com o nitreto sobre o substrato de silício, ou então sobre a camada metálica. Após uma longa e trabalhosa fase de testes até obter-se a otimização dos parâmetros de deposição nas duas câmaras utilizadas (ver apêndice C.4), foram obtidos filmes finos de AlN fortemente texturizados com o eixo c cristalográfico na direção normal ao plano, sob diversas condições de crescimento.

Entre os filmes produzidos por *sputtering* RF, com taxa de deposição baixa de cerca de 2 nm/min e temperatura relativamente alta de 400 °C, as superfícies de AlN com melhores qualidades foram observadas para filmes sobre camadas metálicas não magnéticas de Nb e Au, antiferromagnética de IrMn, e ferromagnéticas de Co e Ni₈₁Fe₁₉. Por outro lado, Cu, Ag e Fe demonstraram que são más escolhas para virem imediatamente sob o AlN em estruturas na forma de multicamadas, uma vez que prejudicam fortemente a morfologia superficial da camada adjacente. Já entre os filmes produzidos por *sputtering* DC, com taxa de deposição alta de cerca de 36 nm/min e temperatura relativamente baixa de 200 °C, todos apresentaram superfícies com boa qualidade, homogêneas e sempre menos rugosas que as amostras da primeira série. De fato, espera-se que um filme crescendo em baixas temperaturas demore menos para tornar-se contínuo do que outro submetido a temperaturas elevadas, e que o aumento da taxa de deposição resulte em grãos menores. Estas características resultam em uma topografia menos rugosa. Uma revisão sobre o crescimento de filmes finos por *sputtering* é apresentada no apêndice C.2.

O material imediatamente sob o nitreto, seja o substrato ou a camada semente, influencia diretamente a sua cristalinidade, afetando tanto a intensidade quanto o caráter da tensão residual e também o tamanho de grão na direção de crescimento do filme. Por *sputtering* RF, mas com

temperatura mais baixa - 200 °C, foram obtidos bons filmes, com tamanhos de grão próximos a 30 nm, sobre substratos amorfos de vidro e poliimida flexível, além de Si (100). Este resultado é importante tendo em vista a aplicação de filmes piezoelétricos em estruturas para eletrônica flexível. Na mesma temperatura, mas por *sputtering* DC e com a taxa de deposição mais elevada, o filme de AlN sobre substrato de Si (111) - com camada de óxido nativo - é o que apresenta menor tensão residual, entretanto seu tamanho de grão é de cerca de 23 nm. De fato, observou-se que quanto mais tênsil é a tensão residual, maior o tamanho de grão da camada de AlN. Esta relação foi atribuída a tensões geradas em fronteiras de grão devido ao excesso de volume livre.

Do ponto de vista da camada semente, a deposição do nitreto, em temperaturas bem maiores que a ambiente e com a chegada de partículas altamente energéticas, altera as condições cristalinas do filme metálico. Camadas semente de Co e Ni sofrem uma redução no tamanho dos grãos, a de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ tem sua cristalinidade totalmente prejudicada e passa a apresentar caráter amorfo, e a de Fe passa a apresentar grãos orientados em mais de uma direção. Nos casos de Fe e Ni a camada superior de AlN também é deteriorada e passa a apresentar uma quantidade significativa de grãos orientados numa direção diferente da do eixo c. Estas alterações modificam a anisotropia magnética dos filmes metálicos em relação à situação onde são depositados como camada superior. O filme amorfo de $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ apresenta boas propriedades magnéticas quando depositado como camada semente, ao mesmo tempo em que o AlN cresce com excelente qualidade estrutural. Portanto, estruturas com o filme piezoelétrico de AlN sobre camadas de materiais magnetostrictivos amorfos são uma boa alternativa para aplicações envolvendo efeito magnetoelétrico.

Em suma, foram crescidos e analisados filmes finos de AlN sob diversas condições. Para que eles possam ser usados como camada piezoelétrica em dispositivos, devem apresentar forte orientação cristalina e também boa qualidade superficial, o que não é uma tarefa trivial de ser alcançada. Os filmes crescidos sobre vidro e poliimida flexível apresentaram excelentes propriedades para aplicações em MEMS e eletrônica flexível, por exemplo. Da mesma forma foram depositados filmes com baixos valores de tensão residual sobre substratos de silício, o que é importante para aplicações em nanoestruturas magnetoelétricas. Para esta finalidade, também foram analisadas e mapeadas as propriedades de filmes de AlN sobre diferentes camadas semente metálicas, e importantes diferenças puderam ser observadas. As características magnéticas de bicamadas com alguns metais ferromagnéticos, amplamente utilizados em dispositivos, também foi abordada e pode contribuir para o *design* de multicamadas que exploram o efeito magnetoelétrico.

5 MICROSCOPIAS DE VARREDURA POR SONDA COM CAMPOS ELÉTRICOS

Resumo

Após o surgimento da microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM) [102], variantes da técnica têm se desenvolvido. Diferentes forças/interações entre uma amostra e uma ponteira em nanoescala permitem medir diferentes propriedades físicas. Em microscopias de varredura por sonda (*scanning probe microscopies*, SPM) envolvendo aplicação de campos elétricos, se houver interações eletrostáticas entre a ponteira/cantiléver e a amostra, os sinais medidos não são facilmente distinguidos. Interações complexas, bem como a influência dos parâmetros de controle PID (proporcional, integral, derivativo) sobre a detecção das imagens, ainda são questões em aberto e geram várias interpretações equivocadas na literatura. Uma análise quantitativa completa deste tipo de imagens ainda é uma tarefa desafiadora. Este trabalho busca uma compreensão detalhada das medidas envolvendo campo elétrico em microscopias de varredura por sonda. É realizada uma análise sistemática de imagens da superfície de filmes piezoelétricos de nitreto de alumínio (AlN) obtidas de diferentes maneiras, sempre envolvendo a aplicação de campo elétrico entre uma ponteira condutora e a amostra. Entre outras observações importantes, foram obtidas imagens confiáveis de piezo-resposta em regiões fortemente polarizadas. Também é proposta uma maneira alternativa à usual microscopia de força de piezo-resposta (*piezoresponse force microscopy*, PFM) para investigar as propriedades ferro e piezoelétricas de uma amostra explorando o efeito piezoelétrico direto. Utilizando excitação acústica e detecção elétrica, o potencial da nova técnica é ilustrado com imagens de superfícies cristalinas de quartzo e AlN.

Palavras-chave: microscopia de varredura por sonda; microscopia de força de piezo-resposta; microscopia de força atômica; microscopia de efeito piezoelétrico direto; propriedades piezoelétricas; propriedades ferroelétricas

5.1 Introdução

Explorando-se a origem das forças/interações entre uma amostra e uma ponteira em nanoescala, diversas propriedades físicas podem ser imageadas. Uma das possíveis adaptações em um microscópio AFM é a chamada microscopia de força eletrostática (*electric force microscopy*, EFM) [103, 104]. Trata-se de um método qualitativo para analisar as mudanças

eletrostáticas intrínsecas ou devido a aplicação de campo elétrico sobre uma superfície. A EFM utiliza uma ponteira condutora que, quando uma voltagem de *bias* é aplicada à amostra, permite a visualização de domínios de carga estática locais e densidade de portadores de carga. Similar à EFM, na microscopia de força Kelvin (*kelvin probe force microscopy*, KFM) [105] uma voltagem de *bias* DC adicional é aplicada à ponteira com a finalidade de compensar a deflexão causada pela força eletrostática da superfície. Assim, a magnitude desta voltagem proporciona uma análise quantitativa das mudanças eletrostáticas intrínsecas ou devido a aplicação de campo elétrico sobre a amostra. Outra técnica de SPM envolvendo campo elétrico é a AFM condutora (*conducting atomic force microscopy*, C-AFM) [106], que consiste em aplicar uma diferença de potencial entre a ponteira condutora e a amostra enquanto a condutância da superfície é mapeada pela corrente elétrica fluindo através do filme.

Em 1991 foi reportado, pela primeira vez, a medida de piezo-resposta através do uso de microscopia de varredura acústica (*scanning acoustic microscopy*) [107]. Tais medidas evoluíram para medidas piezoelétricas e visualização de domínios ferroelétricos por AFM [108, 109] nos anos seguintes. Desde então a microscopia de força de piezo-resposta tem se tornado uma técnica de microscopia de varredura por sonda padrão para medidas de propriedades ferro e piezoelétricas em escala nanométrica. Ela usa um SPM operando em modo contato. Uma voltagem alternada adicional é aplicada a uma ponteira condutora para induzir, eletricamente, uma oscilação mecânica da superfície de uma amostra através do efeito piezoelétrico inverso. As vibrações periódicas são medidas através de um sinal, amplificado e demodulado por *lock-in*, proveniente do sistema de laser/fotodiodo do microscópio. Entretanto, se houver interações eletrostáticas entre a ponteira/cantilêver e a amostra, piezo-resposta e sinais eletrostáticos não são facilmente distinguidos [11, 12]. Estas interações complexas, bem como a influência dos parâmetros do circuito de *feedback* (controle PID) sobre a detecção da piezo-resposta, ainda são questões em aberto e geram várias interpretações equivocadas na literatura. Desta forma, uma análise quantitativa completa das imagens de PFM ainda é uma tarefa desafiadora [110].

Neste trabalho busca-se uma compreensão detalhada das medidas envolvendo campos elétricos em microscopias de varredura por sonda. Para que seja possível obter resultados confiáveis e detalhados, é realizada uma análise sistemática de imagens da superfície de filmes de nitreto de alumínio. Para dar suporte à análise das imagens apresentadas, foi incluída uma breve seção de revisão sobre os efeitos de polarização elétrica em nitretos III-V. São avaliados problemas com as imagens de topografia adquiridas sob aplicação de campo elétrico e é estabelecida uma rotina para obtenção de medidas confiáveis de piezo-resposta em regiões fortemente polarizadas, por exemplo. Finalmente, é proposta uma nova técnica de microscopia

como alternativa para medir as propriedades ferro e piezoelétricas de uma amostra em escala nanométrica, utilizando efeito piezoelétrico direto.

5.2 Medidas de SPM envolvendo aplicação de campos elétricos

5.2.1 Aparato experimental

As montagens experimentais utilizadas para as medidas descritas nas próximas seções foram realizadas em um SPM Veeco Digital Instruments Multi Mode, no Group D/TCD, conforme os esquemas simplificados mostrados nas figuras 5.1 e 5.2. O acesso aos sinais provenientes do fotodiodo do microscópio, assim como o acesso elétrico à ponteira e o envio de sinais do amplificador *lock-in* externo ou da fonte/medidor DC para ser digitalizado pelo *software* do SPM, são possíveis através de uma caixa de quebra de sinais (*break-out box*). Entretanto, para os experimentos de C-AFM adaptada (figura 5.2), o acesso à ponteira foi realizado de forma independente devido à alta sensibilidade necessária que exigiu a utilização de cabos especiais protegidos com malha. Neste caso, o suporte do cantiléver/ponteira foi isolado eletricamente de todo o sistema e então soldado diretamente ao contato externo. Em todos os casos, a caixa de quebra de sinais, além das conexões internas padrões do SPM (envolvendo os sistemas óptico de laser/fotodiodo e de *feedback*, e o controlador, por exemplo) não são mostrados nas figuras. No apêndice D.1 está descrito em detalhes o sistema de controle PID e *feedback* do SPM.

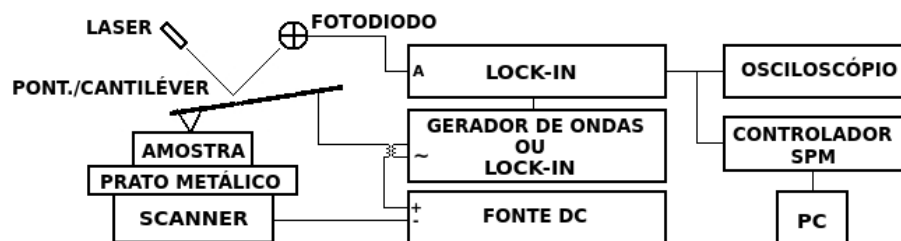


Figura 5.1: Esquema simplificado mostrando a montagem experimental para medidas de piezo-resposta e para a aplicação de campos elétricos no SPM. Um osciloscópio pode ser utilizado para visualização dos sinais. A caixa de quebra de sinais que permite o acesso aos sinais do microscópio, bem como seus sistemas de controle interno e *feedback*, não são mostrados.

Para a aplicação de campos elétricos como o caso da figura 5.1, a diferença de potencial, seja AC ou DC, é aplicada entre a ponteira e o *scanner* piezoelétrico do SPM. Sobre o *scanner* é colocado um prato metálico de alumínio, sobre o qual o substrato é colado com cola prata para garantir o contato elétrico. A aplicação de campo elétrico alternado (para a realização

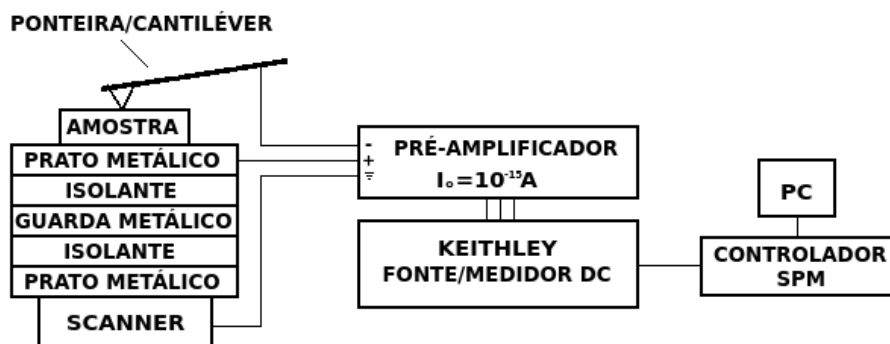


Figura 5.2: Esquema simplificado mostrando a montagem experimental para a aquisição de imagens por C-AFM adaptada.

de medidas de PFM) é realizada pelo sinal de saída do amplificador *lock-in* ou então por um gerador de funções, caso haja a necessidade de amplitudes maiores. Já para a aplicação do campo elétrico DC é utilizada uma fonte de corrente/tensão DC bipolar conectada em série com o sinal do *lock-in*, protegido apropriadamente por um transformador linear *air-gap*. Para o experimento de C-AFM adaptada (figura 5.2), o *scanner* do microscópio é aterrado junto ao terra do pré-amplificador de alta sensibilidade que encontra-se em série com a fonte/medidor DC. Em contato elétrico com o *scanner* é posicionado um prato metálico sobre o qual encontra-se uma camada isolante de teflon, outro prato metálico isolado para atuar como guarda, mais uma camada isolante e, finalmente, o prato metálico sobre o qual encontra-se a amostra, colada com cola prata.

Exceto as medidas de C-AFM adaptada, os testes com aplicação de campos elétricos foram realizados utilizando-se ponteiros padrão de SiN, metalizadas com 10 nm de Al e 20 nm de Au, varrendo a superfície de filmes de AlN (120 nm) depositados diretamente sobre substrato de silício (100) (algumas excessões são citadas no decorrer do texto), produzidos conforme descrito no capítulo 4. Os filmes de Al e Au foram depositados sobre as ponteiros de SiN, pela técnica de evaporação térmica (em uma evaporadora do Group D/TCD), a partir de materiais precursores com alta pureza. Para medidas conforme a figura 5.1, o potencial positivo é aplicado na ponteira. Já para medidas de C-AFM adaptada (conforme figura 5.2), o substrato/eletrodo inferior é submetido a um potencial positivo enquanto mede-se a corrente através da amostra, e a ponteira condutora utilizada é de silício recoberto por diamante.

Efeitos de polarização em nitretos III-V

Estruturas de nitretos III-V (AlN, GaN, AlGaIn, InGaIn, etc) são interessantes para várias aplicações em dispositivos, incluindo diodos emissores de luz azul ou ultravioleta [111], eletrônica de alta potência e alta temperatura [112], fotodetetores ultravioletas [113], e estruturas emissoras de campo [114]. Em virtude da estrutura cristalina wurtzita eles exibem

uma variedade de propriedades que não são tão comuns em outros semicondutores, como os efeitos de polarizações espontânea e piezoelétrica.

A estrutura cristalina wurtzita, juntamente com o crescimento nas direções [001] ou [00 $\bar{1}$], gera uma densidade de carga eletrostática associada a um campo de polarização piezoelétrica $P_{pie}^{\vec{}}$ em materiais tensionados [115]. Somando-se a polarização devido a piezoeletricidade, os nitretos III-V possuem um campo de polarização espontânea $P_{esp}^{\vec{}}$ considerável [116], com a qual também está associada uma densidade de carga eletrostática análoga à produzida pelo campo de polarização piezoelétrica. Em materiais em forma massiva assume-se que o rearranjo das cargas de superfície anula os campos de polarização uniformes. Já em estruturas onde estes campos não são homogêneos, são gerados campos de polarização não-nulos e, conseqüentemente, densidades de carga que influenciam as propriedades dos materiais e dispositivos.

O campo total de polarização \vec{P} , que é a soma de $P_{pie}^{\vec{}}$ e $P_{esp}^{\vec{}}$, é relacionado à densidade total de carga de polarização ρ_{pol} por

$$\nabla \cdot \vec{P} = \nabla \cdot (P_{pie}^{\vec{}} + P_{esp}^{\vec{}}) = -\rho_{pol}. \quad (5.1)$$

Da equação 5.1 fica evidente que uma variação abrupta entre regiões com diferentes campos de polarização gera densidade de carga eletrostática. Como a polarização piezoelétrica também depende da tensão mecânica, esta situação pode ocorrer em fronteiras de grão com diferentes deformações elásticas ou inclinações, por exemplo. Por outro lado, em estruturas onde a tensão mecânica varia suavemente, apenas pequenas densidades de carga podem aparecer.

Outra questão importante em filmes finos de nitretos III-V é a polaridade cristalina, isto é, a face com a qual a estrutura cresce. A figura 5.3 mostra um diagrama representando a estrutura wurtzita do AlN. A falta de simetria dos planos (001) dá origem a duas possíveis polaridades de crescimento: com a superfície superior (001) - face Al, ou terminando no plano (00 $\bar{1}$) - face N. A polaridade é importante no contexto da polarização porque tanto $P_{pie}^{\vec{}}$ quanto $P_{esp}^{\vec{}}$ possuem uma orientação bem definida com respeito às faces (001) e (00 $\bar{1}$). Em particular, o campo de polarização espontânea do cristal de AlN está na direção [00 $\bar{1}$], apontando da face Al para a face N (conforme indicado na figura 5.3) [116]. Já o campo de polarização piezoelétrica para filmes crescendo na direção [001], devido aos sinais dos coeficientes piezoelétricos relevantes, aponta na direção [00 $\bar{1}$] sob deformação tênsil ou [001] sob deformação compressiva.

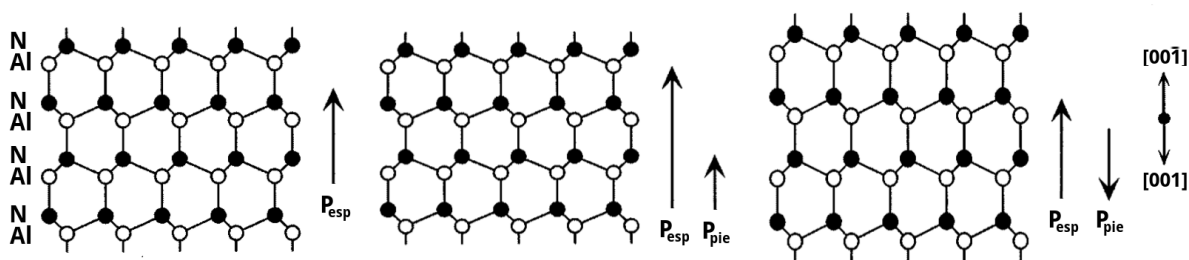


Figura 5.3: Diagramas representativos da estrutura cristalina do AlN, campos de polarização espontânea (P_{esp}) e campos de polarização piezoelétrica (P_{pie}) para estruturas sem tensão residual (esquerda), com tensão tensil (central) e tensão compressiva (direita).

5.2.2 Resultados e discussões

5.2.2.1 Microscopia de força atômica com aplicação de campo elétrico

Inicialmente foram realizados alguns testes envolvendo voltagens alternadas concomitantes com medidas topográficas de AFM em modo intermitente, mas nenhuma alteração foi observada, além de padrões de interferência dependentes da relação entre a frequência do campo elétrico AC e a oscilação da ponteira. Por sua vez, a aplicação de um campo elétrico DC entre ponteira e substrato, durante medidas em modo intermitente, causou o desaparecimento do contraste de fase (que permaneceu escuro durante toda a varredura, para diversos valores de campo utilizados). Este contraste de fase mencionado trata-se apenas da imagem da diferença de fase entre a oscilação da ponteira em modo intermitente e a resposta do fotodiodo (ver apêndice D.1). Como não foram obtidos resultados relevantes, nenhuma imagem destes testes será mostrada aqui.

A figura 5.4 mostra imagens topográfica (esquerda) e de deflexão da ponteira (direita) durante varredura sobre a superfície da amostra antes de qualquer exposição a campos elétricos. O *setpoint* (valor que o sistema de *feedback* tenta manter constante) de uma medida de AFM em modo contato é um valor para a deflexão. Desta forma, em uma medida ideal de AFM em modo contato, o contraste na imagem de deflexão deveria ser nulo para que o valor quantitativo na imagem de topografia (correspondente ao deslocamento que o *scanner* piezoelétrico precisa realizar na direção z para manter a deflexão da ponteira no valor de *setpoint*) seja confiável. Como pode ser visualizado na figura 5.4, o contraste de deflexão obtido é pequeno o suficiente e a imagem topográfica apresentada pode ser considerada confiável do ponto de vista quantitativo.

O próximo passo envolveu medidas topográficas, em modo contato, sob aplicação de campo elétrico DC. A figura 5.5 mostra imagens adquiridas em sequência, sob a aplicação concomitante de diferentes valores de diferença de potencial DC entre ponteira e substrato

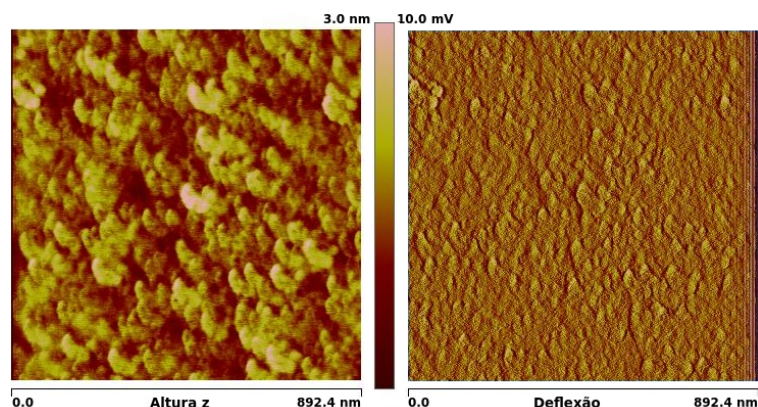


Figura 5.4: Imagens topográfica (esquerda) e de deflexão (direita) durante varredura sobre a superfície da amostra de AlN antes de qualquer exposição à campos elétricos.

(+20 V, -20 V e 0 V, da esquerda para a direita). Nem a voltagem negativa nem a positiva foram capazes de influenciar notavelmente as medidas de AFM. A pequena piora no contraste da imagem obtida sem aplicação de campo, após a utilização de +20 V e -20 V, é explicada simplesmente pelo desgaste da ponteira utilizada. É conveniente lembrar que uma fina camada de Al/Au é metalizada sobre a ponteira de SiN e, uma vez que a mesma é mantida friccionada contra a superfície durante a aquisição de imagens em modo contato, é esperado que após algumas varreduras o filme metálico seja deteriorado pela superfície dura de AlN, alterando o raio de curvatura da ponteira e prejudicando o contraste. Além disso, embora não muito intenso, o campo elétrico altera a força de interação entre ponteira e substrato prejudicando o ajuste dos valores ótimos das constantes PID, realizados anteriormente para uma situação diferente. Desta forma o contraste topográfico também pode ser prejudicado pela perda de precisão no controle da deflexão. Em suma, voltagens de cerca de até 30 V, que submetem o filme de nitreto a um campo de elétrico da ordem de 250 MV/m, não influenciaram na obtenção de imagens topográficas, o que faz sentido considerando-se que o AlN, apesar de ser piezoelétrico, não é um material ferroelétrico.

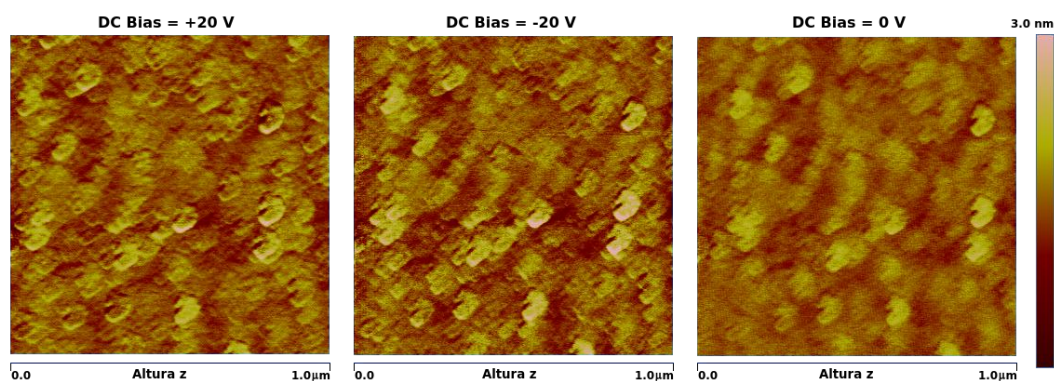


Figura 5.5: Imagens adquiridas durante a aplicação de voltagem DC de -20 V (esquerda), +20 V (centro) e 0 V (direita), nesta ordem. Os campos elétricos aplicados são da ordem de +-150 MV/m,

5.2.2.2 Gravação de padrões eletrostáticos em filmes de AlN

Para campos elétricos mais intensos (da ordem de 400 MV/m) que os apresentados na seção 5.2.2.1 os resultados observados foram completamente diferentes e intrigantes. As medidas topográficas de AFM em modo contato foram fortemente afetadas pelo campo. A figura 5.6 (esquerda) mostra imagens topográficas (superior) e de deflexão (inferior) adquiridas sob aplicação de uma voltagem DC de +50 V. Nota-se que a varredura torna-se um pouco instável e o contraste é bastante prejudicado. A explicação poderia ser discutida com argumentos semelhantes aos apresentados na seção anterior. Por outro lado, quando o sentido do campo é invertido com a aplicação de voltagem negativa, o controle de *feedback* do microscópio é perdido de forma que a deflexão da ponteira passa a ser enorme (coluna central inferior da figura 5.6) e a imagem topográfica (coluna central superior) ainda assim apresenta valores muito maiores que os verificados em imagens sem aplicação de campo. Em uma imagem adquirida da mesma área (não mostrada) posteriormente, já sem nenhuma voltagem aplicada, verificou-se um padrão praticamente idêntico ao observado na medida sob -50 V. Em seguida a área de varredura foi aumentada de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ para $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, mantendo-se o mesmo ponto central, e adquiriu-se as imagens topográfica (superior) e de deflexão (inferior) apresentadas na figura 5.6 (direita). Visivelmente o padrão de defeitos nas imagens provocado pela voltagem de -50 V permanece na região central de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ da imagem. Pela imagem de deflexão é possível notar claramente que a ponteira é defletida fortemente na região onde o campo elétrico foi aplicado previamente. Nesta área o sistema de controle PID fica completamente instável e incapaz de manter o *setpoint* para o valor de deflexão, e a imagem de topografia perde qualquer significado quantitativo. Como o AlN não é um material ferroelétrico e, portanto, não deveria apresentar forte polarização remanente, tal resultado, observado mesmo após o desligamento do campo elétrico, é intrigante. A explicação plausível é que o padrão observado nas imagens trata-se de repulsão eletrostática devido a polarização espontânea, que torna-se forte o suficiente para repelir a ponteira metalizada e fazê-la até mesmo perder o contato com a superfície em alguns pontos. Nas próximas seções ficará claro que as regiões com diferentes contrastes estão relacionadas a formação de domínios ferroelásticos.

Para confirmar a observação anterior, o procedimento de aplicar -50 V sobre a superfície da amostra foi repetido. A voltagem negativa foi aplicada sobre quatro regiões de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ simétricas em relação à área gravada anteriormente. A figura 5.7 mostra imagens tomadas logo após a gravação deste padrão (esquerda), e depois de transcorridas 65 h (direita). A voltagem negativa de -50 V polarizou as regiões da amostra, gravando padrões eletrostáticos, e a polarização remanente manteve-se estável por pelo menos 65 h. O fato de a amostra só ter sido polarizada com potencial elétrico negativo aplicado à ponteira indica que o filme

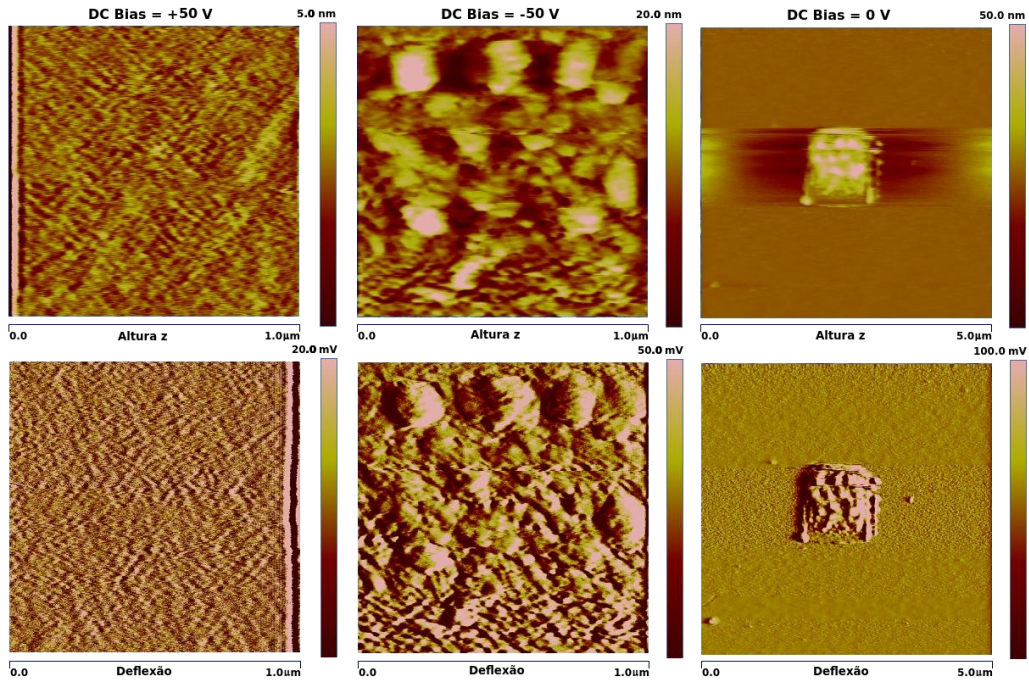


Figura 5.6: Imagens topográficas (superior) e de deflexão (inferior) adquiridas sob voltagens DC de +50 V (esquerda), -50 V (central), e 0 V (direita). Para a imagem da direita o zoom foi diminuído 5 vezes.

crece formando colunas cujo sentido da polarização espontânea aponta para cima, ou seja, com polaridade $[00\bar{1}]$ - terminando com face N. Dada a alta reatividade do AlN e as condições da técnica de fabricação empregada, esta configuração seria a mais esperada.

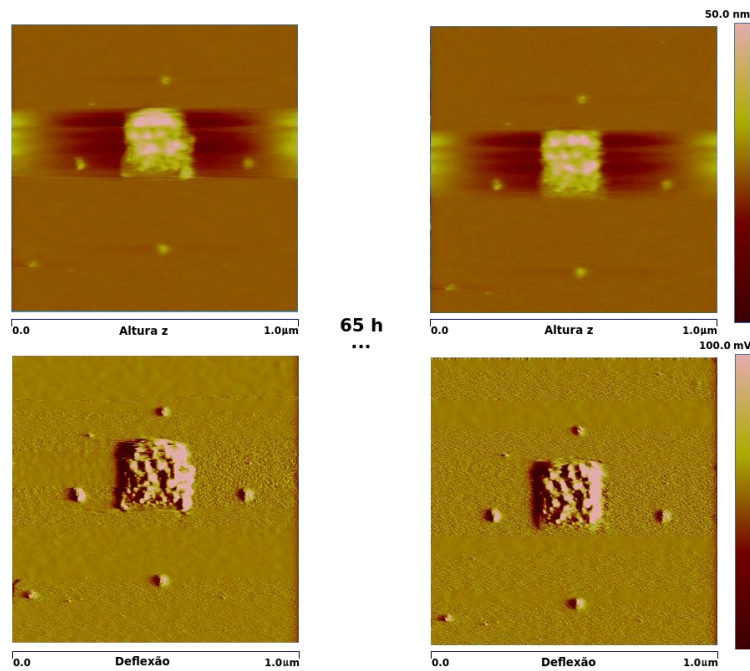


Figura 5.7: Imagens topográficas (superior) e de deflexão (inferior) adquiridas após a gravação de padrões eletrostáticos com -50 V. Medidas realizadas logo após a gravação (esquerda) e depois de transcorridas 65 h (direita).

Também foram adquiridas imagens de uma amostra de AlN depositada sobre camada semente metálica de Co. A figura 5.8 mostra imagens de topografia (superior) e deflexão (inferior) para uma região de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ antes da aplicação de qualquer potencial (esquerda) e após a aplicação de -50 V (central) e $+50 \text{ V}$ (direita), nesta ordem. Após a gravação com a voltagem negativa, a inversão do sentido do campo elétrico não causou alterações significativas, indicando mais uma vez que o filme de AlN cresce com polaridade cristalina N. Diferentemente da situação anterior, desta vez o potencial foi aplicado a um único ponto (a ponteira foi mantida parada sobre o ponto central da imagem durante alguns segundos, sujeita ao potencial). Nota-se uma diferença significativa no campo elétrico em relação à situação onde aplicava-se voltagem diretamente entre a ponteira nanoscópica e o substrato de Si, sem eletrodo metálico embaixo do filme de AlN. Nesta situação o padrão eletrostático era gravado estritamente na área varrida sob a ponteira, indicando que a densidade de linhas de campo era maior nas inclinações próximas ao eixo normal ao plano do filme, e diminuía rapidamente para ângulos maiores. Já para a amostra com eletrodo metálico, cuja mobilidade eletrônica é muito maior, a aplicação do potencial a um único ponto foi capaz de gravar um padrão circular de cerca de 350 nm de diâmetro. Portanto, a superfície metálica sob o AlN impôs linhas de campo elétrico com densidade considerável também para ângulos maiores em relação à normal. A figura 5.9 mostra uma representação, fora de escala, sugerindo a diferença entre estas duas situações.

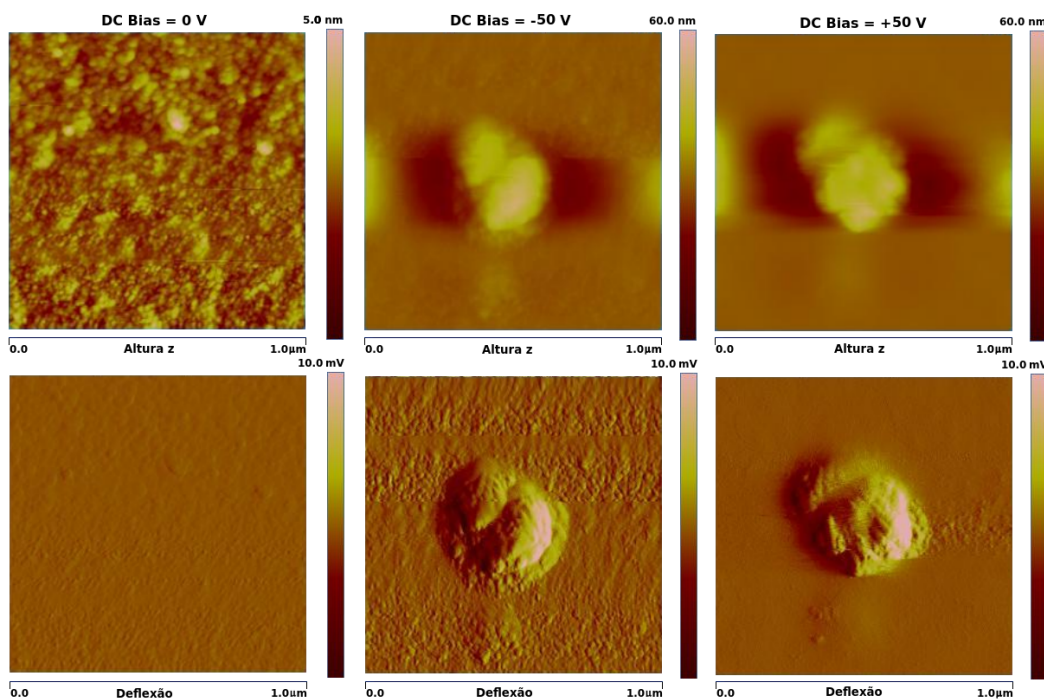


Figura 5.8: Imagens topográficas (superior) e de deflexão (inferior) obtidas da superfície de AlN, para amostra com eletrodo de Co entre o filme e o substrato de Si, antes da aplicação de qualquer campo elétrico (esquerda), após serem aplicados -50 V (central) e $+50 \text{ V}$ (direita), nesta sequência.

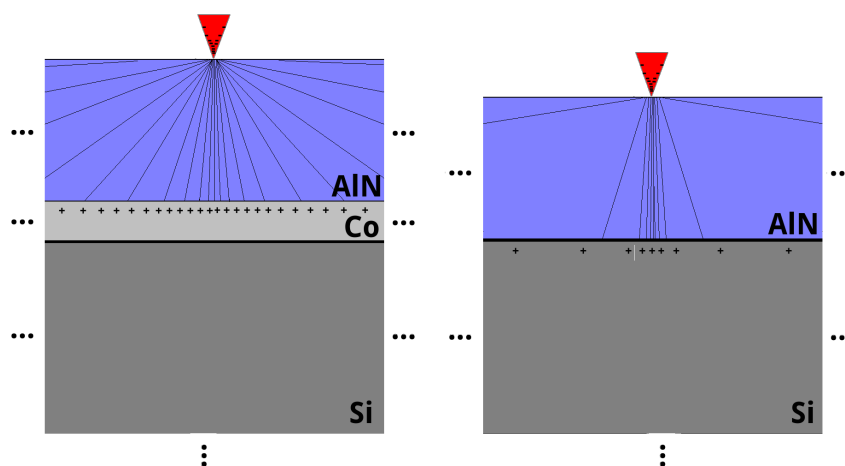


Figura 5.9: Diagrama representativo, sugerindo a diferença entre a distribuição de linhas de campo elétrico no interior do filme de AlN crescido sobre eletrodo de Co (esquerda) e do depositado diretamente sobre substrato de Si (direita). Direções com comprimentos infinitos, considerando a escala dos desenhos, estão indicadas com três pontos.

5.2.2.3 Microscopia de piezo-resposta

O próximo objetivo foi obter medidas confiáveis de piezo-resposta da superfície de filmes de AlN. Para isto a superfície piezoelétrica é excitada por um sinal elétrico AC, de amplitude relativamente pequena, gerado pelo amplificador *lock-in* ou então por um gerador de funções (figura 5.2). A oscilação mecânica da superfície, devido ao efeito piezoelétrico inverso, é imageada pela parte AC do sinal proveniente do fotodiodo do SPM, de forma sincronizada com a excitação. O apêndice D.2 descreve a técnica de PFM com mais detalhes. Todas as medidas apresentadas foram realizadas na frequência de ressonância do sistema ponteira/superfície após o contato, que é sempre alguns kHz menor que a frequência de ressonância da ponteira em ar. A figura 5.10 (linha superior) mostra imagens de topografia e piezo-resposta para uma área de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ obtidas com um sinal AC de 9 V na frequência de 88 kHz (a frequência de ressonância da ponteira em ar é 93 kHz). Apesar de a imagem topográfica apresentar um certo *drift*, é possível observar a correlação entre o contraste piezoelétrico e os grãos/fronteiras de grãos da superfície do material. A figura 5.10 (linha central) mostra, além da imagem de topografia (esquerda), imagens da magnitude (central) e fase (direita) da piezo-resposta. Na linha inferior da figura 5.10 são apresentadas imagens topográfica (esquerda), de piezo-resposta (central) e de deflexão (direita) da mesma região anterior sob aplicação de uma voltagem de *bias* DC de - 8 V. Nota-se que há uma melhora no contraste da piezo-resposta com a aplicação do campo elétrico. A imagem de deflexão, com contraste suficientemente pequeno, garante a confiabilidade das medidas de topografia e piezo-resposta.

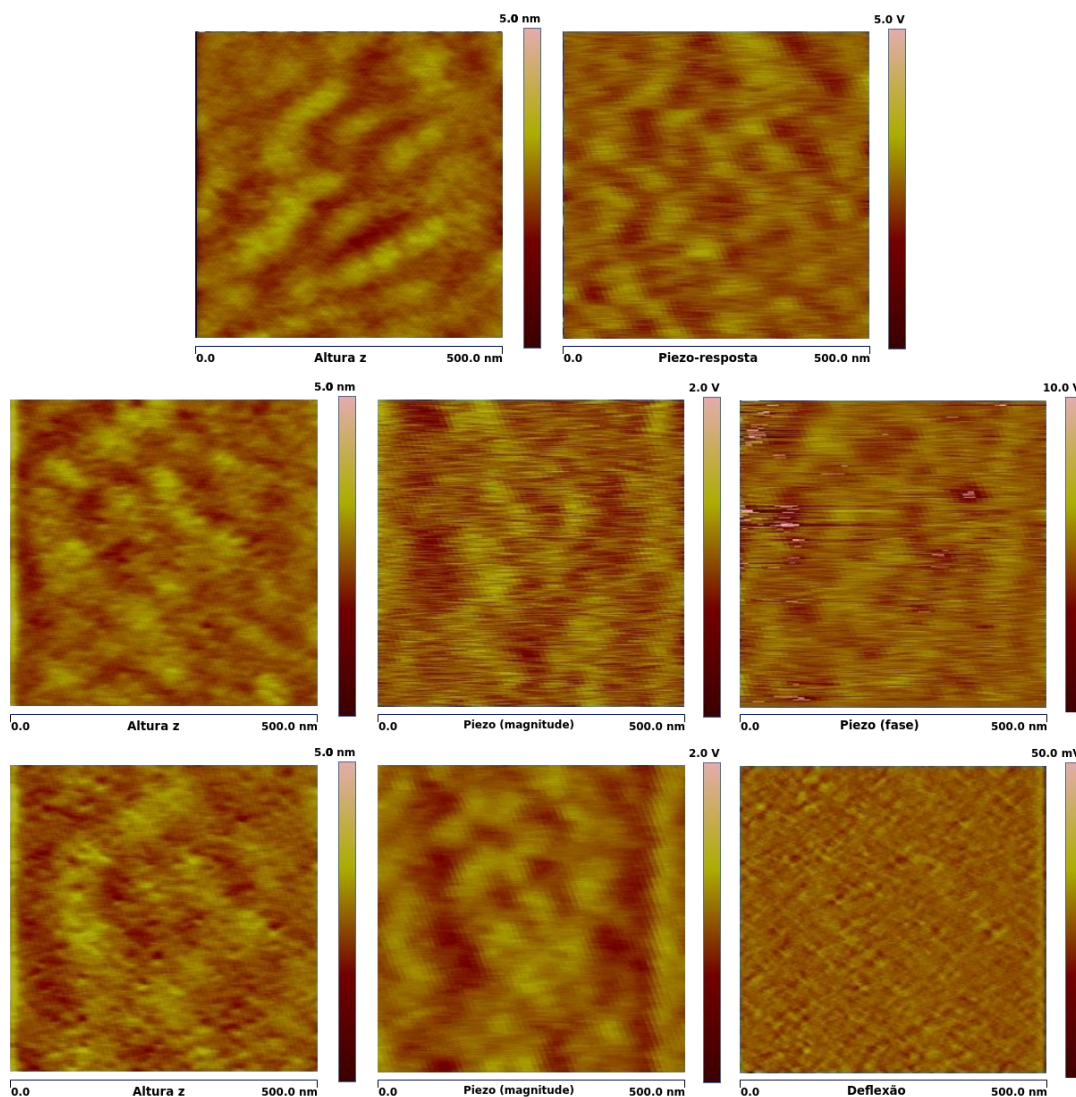


Figura 5.10: (Linha superior) imagens de topografia e piezo-resposta adquiridas com voltagem AC de excitação de 9 V na frequência de contato de 88 kHz (a frequência de ressonância da ponteira em ar é 93 kHz). (Linha central) imagens topográfica, de magnitude e de fase da piezo-resposta, sob as mesmas condições citadas, de uma outra região da mesma amostra. (Linha inferior) imagens topográfica, de magnitude da piezo-resposta e de deflexão adquiridas, sob mesmas condições anteriores, na mesma região das imagens da linha central (com um pequeno deslocamento - *drift*), aplicando-se uma voltagem de *bias* DC de - 8 V.

A figura 5.11 apresenta imagens de topografia (esquerda) e piezo-resposta, sob aplicação de -5 V (central) e +5 V (direita) à ponteira, de um filme de AlN crescido sobre eletrodo de Co, a mesma amostra citada na seção 5.2.2.2. A amplitude do sinal de excitação foi 5 V e a frequência 75 kHz. Nota-se que o sentido do campo elétrico DC aplicado influencia no contraste piezoelétrico, favorecendo regiões mais brilhosas para o potencial negativo, e regiões escuras para o potencial positivo. Embora o AlN possua uma direção preferencial de crescimento e polaridade N, o filme não é epitaxial. Seu crescimento é colunar e com grande parte dos grãos crescendo com o eixo c normal à superfície (estes apresentam piezo-resposta

com maior magnitude), mas também há grãos levemente inclinados, conforme foi discutido no capítulo 4. Tendo em vista a polaridade da superfície, o potencial negativo aplicado à ponteira favorece o alinhamento dos campos de polarização espontânea e piezoelétrica apontando para cima, aumentando a magnitude da resposta piezoelétrica. Por outro lado, o potencial positivo prejudica a componente vertical destes vetores, resultando em regiões mais escuras na imagem de PFM.

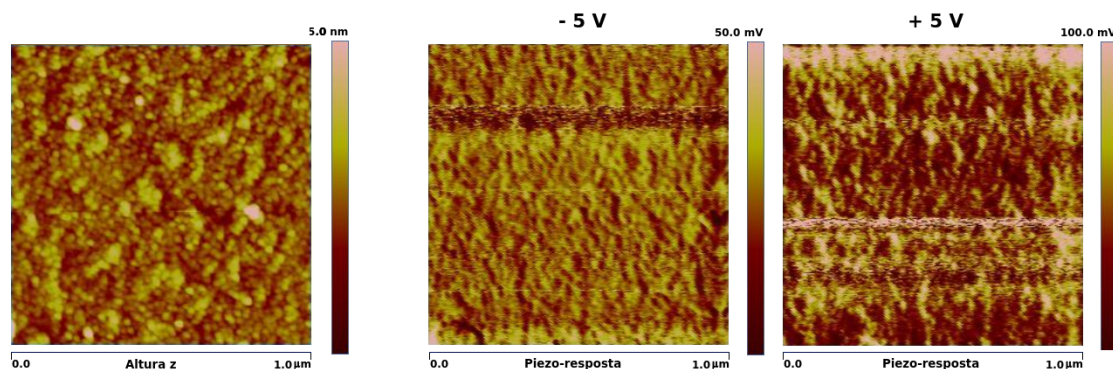


Figura 5.11: Imagens topográfica (esquerda) e de piezo-resposta sob aplicação de -5 V (central) e $+5\text{ V}$ (direita) de voltagem de *bias* DC para uma filme de AlN crescido sobre camada semente metálica de Co. A amplitude do sinal de excitação AC foi 5 V e a frequência utilizada, característica da ressonância do sistema em contato, foi 75 kHz .

PFM em regiões fortemente polarizadas

A etapa seguinte consistiu em obter imagens de piezo-resposta em regiões fortemente polarizadas, gravadas com padrões eletrostáticos conforme as apresentadas na seção 5.2.2.2. De fato, a grande maioria das imagens de PFM encontradas na literatura são medidas após a gravação de padrões de domínios ferroelétricos, de forma similar à apresentada aqui para os filmes de AlN. Mesmo em varreduras em modo contato sempre são apresentadas imagens concomitantes de topografia e piezo-resposta analisadas muitas vezes quantitativamente. Entretanto, se há fortes interações eletrostáticas entre a ponteira/cantilêver e a superfície, a piezo-resposta e os sinais eletrostáticos não podem ser facilmente distinguidos, conforme mostram os resultados que serão apresentados nesta seção. Estas interações complexas, assim como a influência dos parâmetros de controle PID sobre a detecção do sinal, ainda são questões discutíveis e que tornam a análise quantitativa das imagens de PFM uma tarefa desafiadora, e a confiabilidade de muitos resultados encontrados na literatura questionável. Na seção 5.2.2.2 foi demonstrado que o sistema de *feedback* e controle PID torna-se totalmente instável durante uma varredura em modo contato após a área ter sido polarizada com a aplicação de voltagens negativas relativamente altas. Como a medida de piezo-resposta exige o contato mecânico com a superfície, é fundamental certificar-se que a ponteira não salta devido a repulsão eletrostática,

e que o contato é mantido estável durante toda a varredura. Para que isto seja possível, às vezes é necessário abrir mão da imagem topográfica.

As figuras 5.12 e 5.13 mostram imagens de topografia (coluna da esquerda), piezo-resposta (coluna central) e deflexão (coluna da direita), medidas sobre a mesma área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, previamente polarizada com a aplicação de -50 V na região central de $500 \times 500 \text{ nm}^2$. As imagens que estão em mesma linha foram adquiridas concomitantemente. A primeira medida (linha superior) foi realizada utilizando-se os mesmos parâmetros PID otimizados para uma imagem usual em modo contato, buscando-se o menor contraste possível para o sinal de deflexão. Nota-se que, assim como nos resultados da seção 5.2.2.2, a ponteira é fortemente repelida sobre a área polarizada, ocasionando uma deflexão enorme que não assegura que o contato é mantido durante a varredura. Mesmo assim é possível observar um certo contraste na piezo-resposta da região polarizada. Na sequência (linha central) foram adquiridas imagens com o mesmo valor de *setpoint* para deflexão ($1,5 \text{ V}$), porém com valores de ganhos integral e proporcional muito baixos ($0,2$ e $0,2$, respectivamente). Nota-se que o contraste de piezo-resposta some, e tanto o da topografia quanto o da deflexão também diminuem consideravelmente. Em seguida (linha inferior) o ganho integral é zerado e o ganho proporcional é mantido com um valor baixo ($0,5$), enquanto o *setpoint* permanece o mesmo ($1,5 \text{ V}$). Estas alterações fazem com que a imagem topográfica perca totalmente o contraste, e a deflexão diminua ainda mais. Isto ocorre porque o movimento do *scanner* na direção z é extremamente retardado devido ao ganho integral nulo e ao ganho proporcional baixo. Este último não pode ser zerado ao mesmo tempo porque significaria desligar o controle PID e, conseqüentemente, manter o *scanner* z totalmente estacionário, possivelmente quebrando ou danificando a ponteira. Para as imagens apresentadas até a figura 5.12, nem o *setpoint* do valor de deflexão ($1,5 \text{ V}$) nem a frequência de medida (88 kHz) foram alterados, embora os valores dos ganhos PID tenham sido modificados.

As imagens da figura 5.13 (linha superior) foram medidas na mesma frequência, porém com um *setpoint* muito menor ($0,3 \text{ V}$), o que resultou no desaparecimento do contraste de deflexão. Diminuir o *setpoint* de deflexão, em modo contato, significa diminuir a força de interação ponteira-superfície. Em outras palavras, foi obtida uma situação de equilíbrio onde a ponteira permanece em contato com a superfície, sem mais saltar devido a repulsão eletrostática. A falta de contraste de piezo-resposta, embora nesta situação de equilíbrio, ocorre porque a frequência de ressonância depende da força do contato entre ponteira e superfície. Quando a nova frequência de ressonância é encontrada (62 kHz) e imagens com os mesmos ganhos e *setpoint* são adquiridas, o contraste piezoelétrico volta a aparecer (linha central). Com um tempo de varredura mais lento (linha inferior) foi obtida uma imagem de piezo-resposta

altamente confiável.

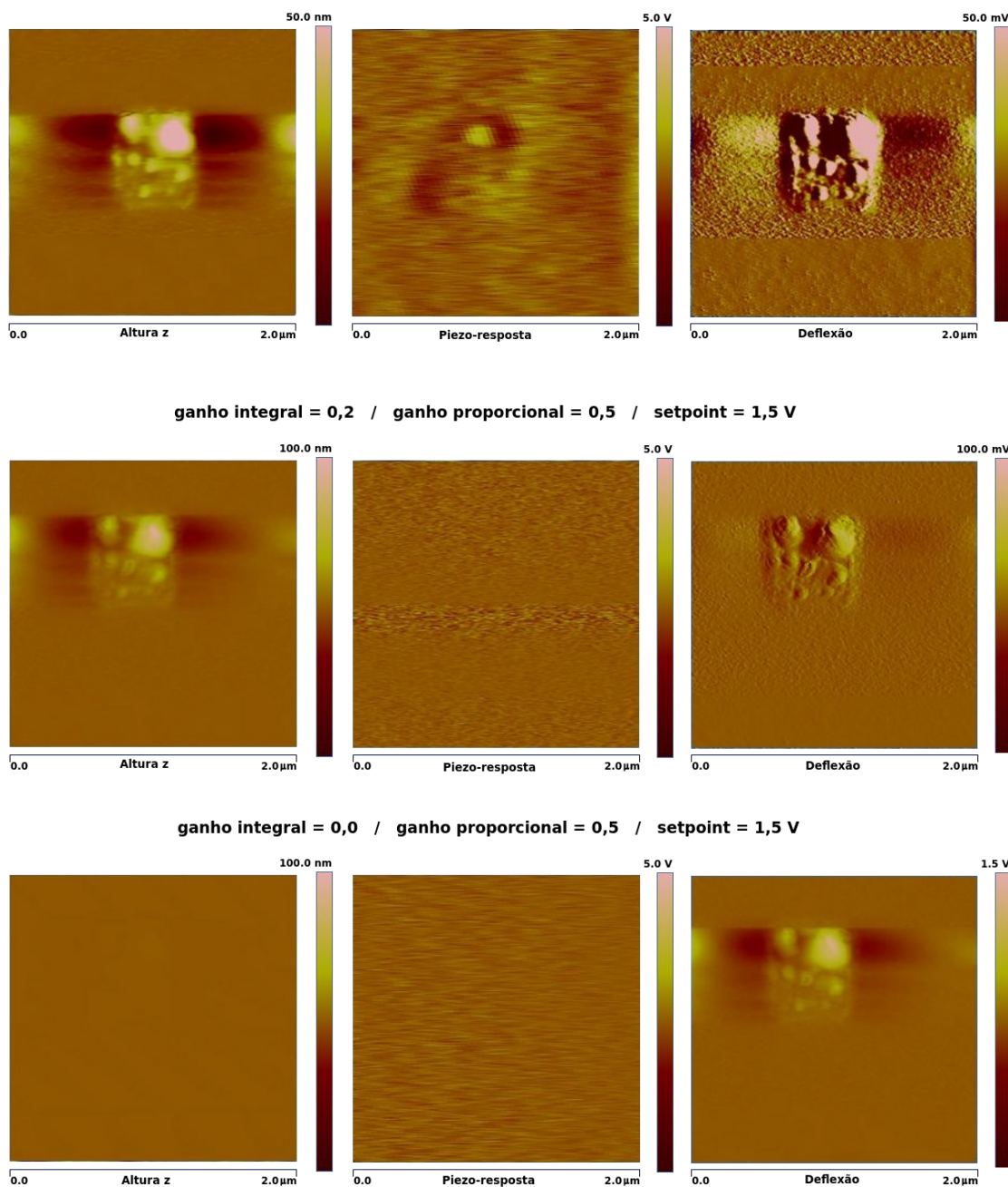


Figura 5.12: Imagens de topografia (coluna da esquerda), piezo-resposta (coluna central) e deflexão (coluna da direita) adquiridas na frequência de 88 kHz, com amplitude de excitação AC de 9 V, sob diferentes valores de ganhos integral e proporcional: valores otimizados para medida usual de topografia (linha superior), ganhos integral e proporcional muito baixos (linha central) e ganho integral nulo e proporcional baixo (linha da direita). Uma região central de $\sim 500 \times 500 \text{ nm}^2$ havia sido previamente polarizada com a aplicação de -50 V. O valor de *setpoint* da deflexão da ponteira é o valor otimizado para medidas de topografia, o mesmo para todas imagens (1,5 V).

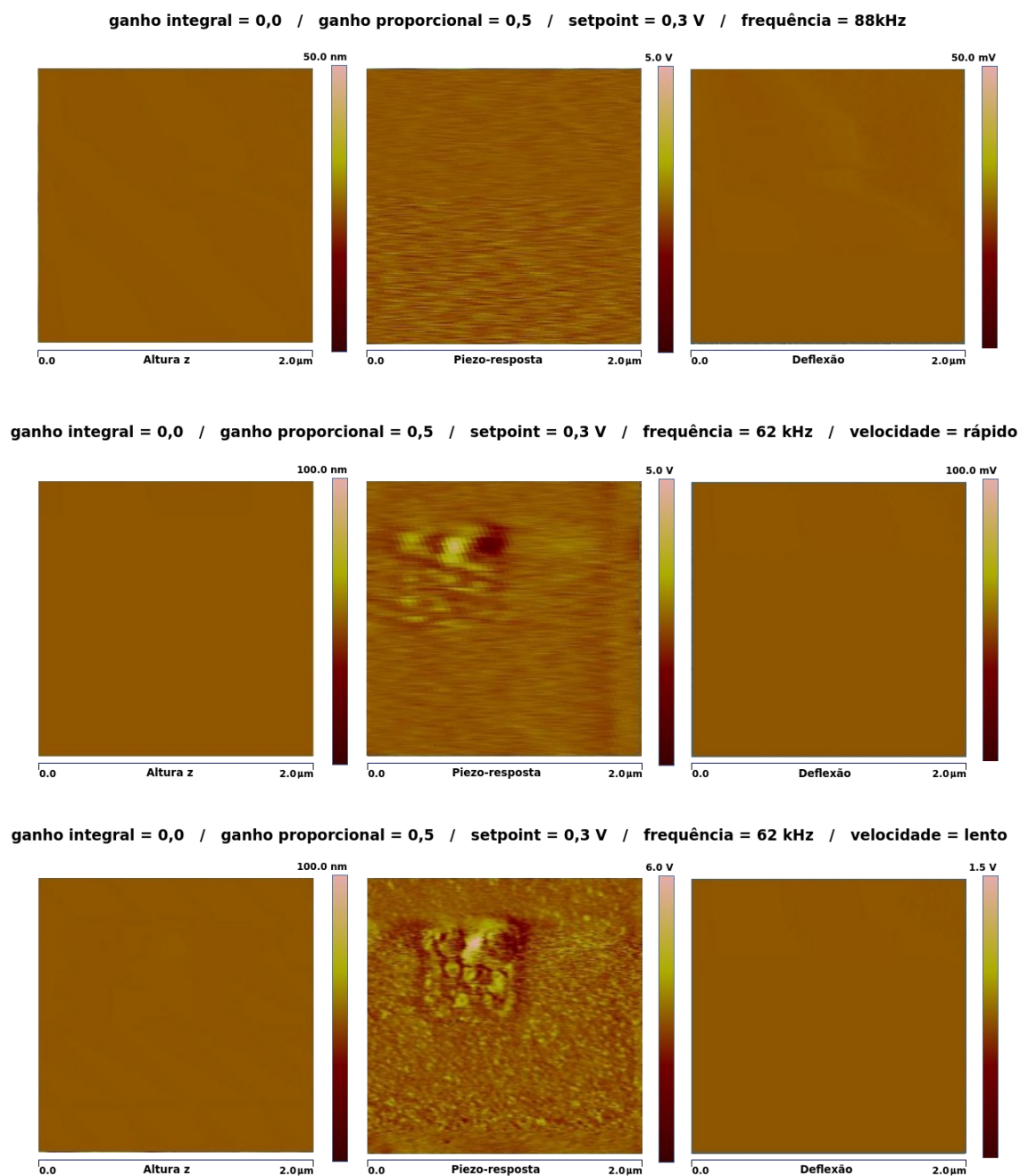


Figura 5.13: Imagens de topografia (coluna da esquerda), piezo-resposta (coluna central) e deflexão (coluna da direita) adquiridas com ganho integral nulo, ganho proporcional baixo, *setpoint* menor que para as imagens da figura 5.12, voltagem de excitação AC com amplitude de 9 V e frequência de 88 kHz (linha superior) ou 62 kHz (linhas central e inferior). A diferença entre as imagens das linhas central e inferior é a velocidade do movimento na direção lenta da varredura: 1 linha por segundo (linha central) ou 0,25 linhas por segundo (linha inferior).

O contraste pode ser relacionado com o padrão de polarização visualizado indiretamente nas imagens de topografia e deflexão tomadas imediatamente após a polarização da região central (figura 5.12). Observa-se a formação de domínios ferroelásticos gerados pela aplicação do

potencial negativo, com as fronteiras entre eles apresentando contraste mais escuro na piezo-resposta, devido à menor convolução física a que a ponteira é sujeita. A aplicação do potencial negativo à ponteira, devido à polaridade $[00\bar{1}]$ da superfície, favorece o alinhamento dos campos de polarização na direção vertical apontando para cima. Embora o AlN não apresente ferroeletricidade, quando o campo elétrico é muito intenso neste sentido, surge uma forte deformação elástica na região sujeita ao campo, e posteriormente um relaxamento das tensões com formação de domínios ferroelásticos. Este cenário pode explicar a origem da densidade de carga responsável pela repulsão eletrostática observada nas imagens topográficas. A figura 5.14 mostra uma curva da piezo-resposta em função do *bias* DC aplicado a um único ponto da superfície, ou seja, com a ponteira parada. O aumento da resposta piezoelétrica para valores de *bias* DC negativos corrobora com as observações anteriores sobre a polaridade cristalina $(00\bar{1})$ da superfície, e confirma a explicação dada para as diferenças de contraste entre as imagens da figura 5.11 quando da aplicação de voltagens DC positivas ou negativas durante a aquisição da piezo-resposta.

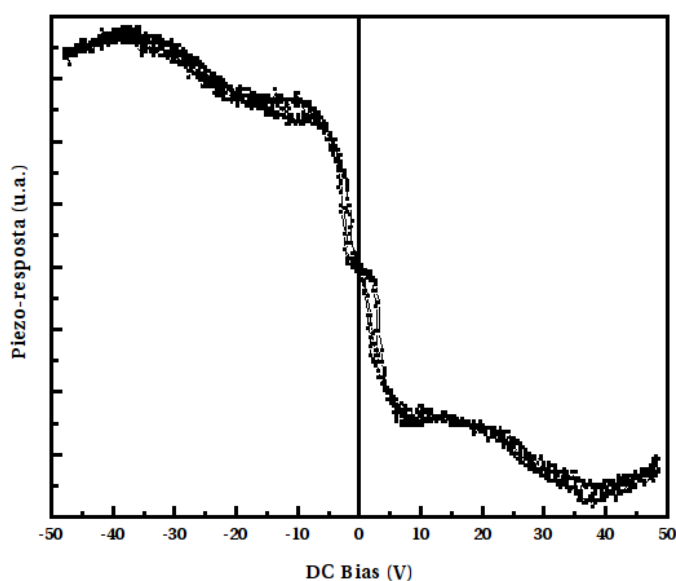


Figura 5.14: Varredura da magnitude da piezo-resposta em função da voltagem de *bias* DC aplicada, com a ponteira parada, em contato, sobre um ponto da superfície da amostra.

A figura 5.15 (a) mostra imagens de topografia (esquerda) e deflexão (direita), antes de qualquer aplicação de campo elétrico, de um filme de AlN crescido sobre camada semente metálica de Co, a mesma amostra apresentada nas seções 5.2.2.2 e 5.2.2.3. A figura 5.15 (b) apresenta a imagem de deflexão, da mesma área, após a aplicação de -50 V sobre a região central de $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Conforme nota-se no contraste da deflexão após a gravação do padrão eletrostático, a região afetada possui área maior que $500 \times 500 \text{ nm}^2$, como esperado para uma amostra com eletrodo metálico entre o filme de AlN e o substrato de Si, tendo em vista os

resultados apresentados anteriormente. A figura 5.15 (c) mostra o contraste da piezo-resposta para a mesma área, após a realização de procedimento semelhante ao descrito nos parágrafos anteriores, para certificar-se que a medida não é afetada por forças de repulsão eletrostática. A relaxação da tensão imposta pela aplicação do potencial negativo à ponteira, para o filme de AlN sobre eletrodo de Co, forma domínios ferroelásticos maiores que os observados para AlN crescido diretamente sobre o substrato.

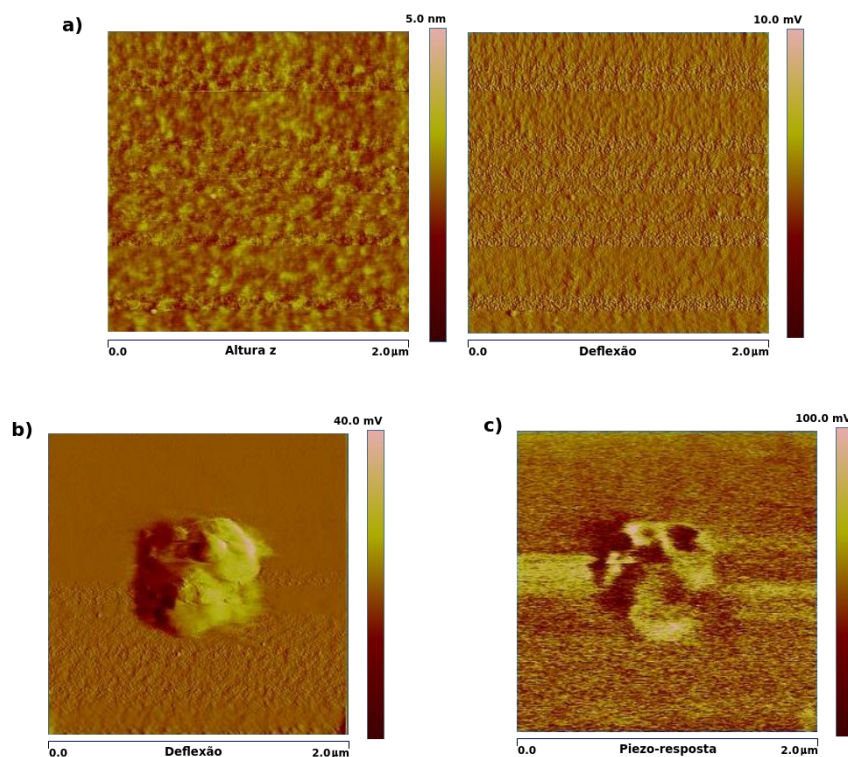


Figura 5.15: (a) Imagens topográfica (esquerda) e de deflexão (direita) da superfície de um filme de AlN crescido sobre eletrodo metálico de Co, antes de qualquer aplicação de campo elétrico externo; (b) imagem de deflexão após a gravação de padrão eletrostático com -50 V aplicados sobre a região central da imagem; (c) imagem de piezo-resposta após a aplicação de -50 V sobre a região central.

5.2.2.4 Microscopia de força atômica condutora adaptada

As medidas de C-AFM adaptada apresentadas nesta seção foram realizadas de forma independente dos experimentos apresentados até aqui. O aparato foi montado com a finalidade de medir outro tipo de amostras, relacionadas a um trabalho de um engenheiro da Intel Corporation. Desta forma, as imagens foram adquiridas apenas com o intuito de demonstrar a aplicabilidade desta microscopia para materiais piezoelétricos. Em suma, a técnica utilizada consiste em aplicar uma diferença de potencial entre a ponteira condutora e a amostra, e mapear a condutância da superfície através da corrente elétrica fluindo pelo filme. Chamamos a técnica de C-AFM adaptada porque tanto o aparato quanto o princípio de medida utilizados possuem

muitas semelhanças com medidas usuais de C-AFM, porém são modificados para permitir o imageamento de amostras mais resistivas. As correntes elétricas medidas são da ordem de fA-nA, o que exige, além da utilização de um pré-amplificador de precisão em série com a fonte/medidor, cuidados especiais como o menor comprimento possível dos cabos entre pré-amplificador e ponteira/amostra, malhas para proteção elétrica dos cabos, e uma estrutura de suporte para a amostra capaz de mantê-la isolada eletricamente do *scanner* do microscópio e protegida por uma placa metálica de potencial flutuante posicionada conforme a figura 5.2. A ponteira utilizada, condutora, é de silício recoberto com diamante.

A figura 5.16 mostra quatro pares de imagens de topografia e mapas de condutância obtidas de diferentes regiões da superfície de um filme de AlN depositado sobre eletrodo metálico de $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. As voltagens aplicadas estão indicadas sobre as imagens. O contraste nas imagens de corrente é dado em volts pelo fato de tratar-se do sinal de voltagem digitalizado pelo controlador do microscópio; não é possível registrar o valor quantitativo em ampéres para cada ponto da imagem. Embora o contraste das imagens de topografia tenha sido prejudicado pela utilização de ponteiros de silício recobertos por diamante (que possuem constantes de mola maiores que as de ponteiros tradicionais de modo contato, como as de SiN, por exemplo), é possível identificar alterações na condutividade elétrica do material em diferentes regiões da superfície. Em particular, para as imagens medidas com diferença de potencial de -42 V, nota-se claramente uma correlação entre a condutividade da superfície e a topografia.

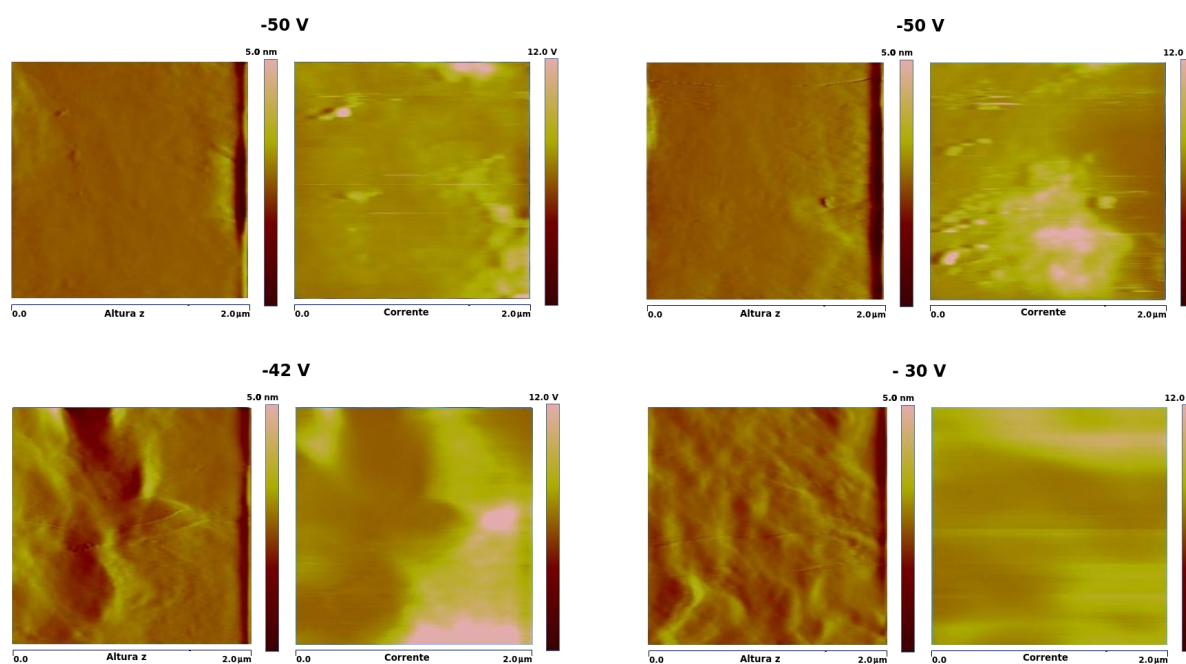


Figura 5.16: Pares de imagens de topografia e mapas de condutância obtidas de diferentes regiões da superfície de um filme de AlN depositado sobre eletrodo metálico de $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. As voltagens aplicadas estão indicadas sobre as imagens.

5.3 Microscopia de efeito piezoelétrico direto

O sistema óptico de laser/fotodiodo implementado no microscópio de força atômica [117], logo após seu surgimento [102], é um dos saltos tecnológicos que mais contribuiu para a flexibilização da técnica e consequente surgimento do grande número de microscopias de varredura por sonda existente atualmente. Entretanto, quando o microscópio não encontra-se em ambiente suficientemente estável, sua alta sensibilidade acaba dificultando a obtenção de imagens de boa qualidade. Variações na temperatura e pressão ambiente, correntes de ar e vibrações mecânicas são alguns fatores que precisam ser muito bem controlados durante medidas de SPM. Um dos principais problemas encontrados durante as varreduras é o *drift* térmico, borrão na imagem causado pela dilatação térmica da superfície ou das partes do microscópio. Este problema é ainda mais pronunciado e difícil de ser controlado em casos onde a amostra analisada precisa ser submetida a condições especiais como em células eletroquímicas, ou na presença de campos magnéticos, por exemplo. De fato, para aplicar campo magnético durante uma medida de PFM com o intuito de verificar alterações nas propriedades piezoelétricas devido a acoplamento magnetoelétrico, uma das situações testadas durante o desenvolvimento desta tese, é necessário aplicar corrente elétrica a uma bobina próxima à amostra, à ponteira/cantilêver e ao *scanner* do SPM. Pequenos valores de corrente causam *drifts* térmicos tão significativos a ponto de tornarem inviável qualquer aquisição de imagem, uma vez que até mesmo o contato ponteira-amostra é perdido na maior parte das vezes. Tendo a solução para este problema como motivação, foi buscado um método para obter informação piezoelétrica das superfícies de forma independente do sistema óptico do microscópio. A estratégia encontrada permite combinar as vantagens da resolução espacial das microscopias “condutoras”, como C-AFM [106] e microscopia de varredura por tunelamento (*scanning tunneling microscopy*, STM) [118], com a magnitude do sinal piezoelétrico direto. Assim, esta seção apresenta a proposta de uma nova técnica de microscopia utilizando-se excitação acústica e detecção elétrica.

A técnica proposta consiste em excitar mecanicamente a amostra e medir a voltagem elétrica induzida entre a superfície e um eletrodo inferior, obtendo contraste de imagem através do efeito piezoelétrico direto. Nesta medida, a ponteira permanece em contato constante com a superfície da amostra e o cantilêver é mantido oscilando verticalmente. A vibração do cantilêver pode ser gerada tanto pelo movimento da superfície quanto de seu suporte, de forma semelhante à utilizada em microscopia em modo de modulação de força (*force modulation mode microscopy*, FMM) [119, 120], AFM acústica (*atomic force acoustic microscopy*, AFAM) [121], ou AFM ultrasônica (*ultrasonic atomic force microscopy*, UAFM) [122, 123] (mas em

frequências menores, da ordem de dezenas de kHz). A queda de tensão entre a ponteira condutora e um eletrodo inferior é medida enquanto a amostra é excitada mecanicamente, de forma oposta à PFM (onde o deslocamento mecânico da ponteira é medido enquanto a amostra é excitada eletricamente). Isto permite a investigação do acoplamento eletromecânico através do efeito piezoelétrico direto. A técnica de PFM pode ser utilizada para o cálculo da constante de deformação mecânica piezoelétrica d_{33} na aproximação quase-estática onde $S_3 = d_{33} \cdot E_3$ (S_3 e E_3 são as componentes do tensor deformação mecânica e do vetor campo elétrico na direção normal à superfície). Neste caso, sugere-se que a amplitude de oscilação da ponteira pode ser mantida pequena o suficiente para que seja possível utilizar a aproximação linear para as forças ponteira-superfície e então estimar a constante de voltagem piezoelétrica g_{33} através da relação $E_3 = g_{33} \cdot T_3$ (onde T_3 é a componente z da tensão mecânica aplicada pela ponteira na amostra) [124].

O esquema do experimento, montado em um SPM Veeco Digital Instruments Nanoscope Multi Mode, é mostrado na figura 5.17. Foram utilizadas ponteiras padrões de SiN, cobertas com uma camada metálica de 10 nm de Al e 30 nm de Au. Enquanto a ponteira foi mantida em contato com a superfície, o *driver* piezoelétrico do AFM (o mesmo que é responsável pela oscilação da ponteira durante imageamento em modo intermitente - *tapping mode*) foi controlado por um gerador de funções externo e utilizado para oscilar o cantiléver. O sinal elétrico proveniente da piezo-resposta direta é demodulado e amplificado por *lock-in*, e reenviado para o controlador do microscópio para ser digitalizado. Os sistemas de *feedback*/controle PID e laser/fotodiodo (não representados na figura 5.17) foram utilizados para a aquisição simultânea de imagem topográfica em modo contato. Também foi possível aplicar um *bias* DC entre a ponteira e o eletrodo inferior utilizando-se uma fonte DC em série com a entrada do *lock-in* (apropriadamente protegida por um transformador linear *air-gap*).

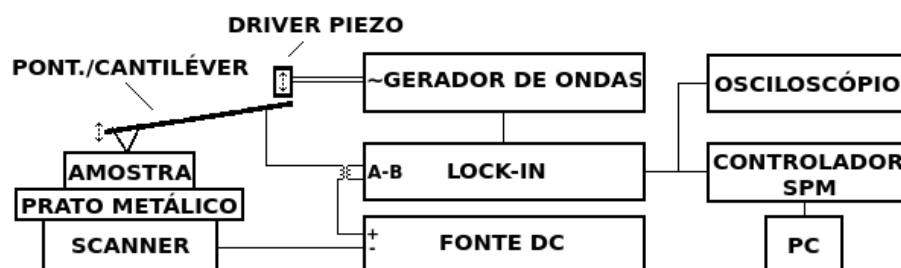


Figura 5.17: Esquema mostrando a montagem experimental para a técnica proposta. Adaptada de [15].

A figura 5.18 mostra a primeira imagem obtida por microscopia de efeito piezoelétrico direto. São apresentadas imagens da topografia (esquerda), deflexão (central) e piezo-resposta direta (direita) da superfície de um filme fino de AlN (100 nm) crescido sobre substrato de

Si (111) e camada semente de $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. O baixo contraste da imagem de deflexão indica que a imagem topográfica é confiável, pois o *setpoint* pôde ser mantido com boa precisão. Para medir a piezo-resposta a área precisou ser varrida lentamente, a uma taxa de 0,1 Hz no eixo lento, ou seja, 10 s para cada linha ser adquirida. Com a constante de integração do amplificador *lock-in* ajustada para 20 ms, isto significa que foram enviados para o controlador do SPM, para a digitalização da imagem, 500 valores de sinal piezoelétrico por linha. Como a imagem apresenta resolução de 512×512 bits, aproximadamente um valor por *bit*. Para a excitação acústica foi utilizada uma onda senoidal de 155 kHz (frequência de ressonância do sistema em contato) e 3 V de amplitude.

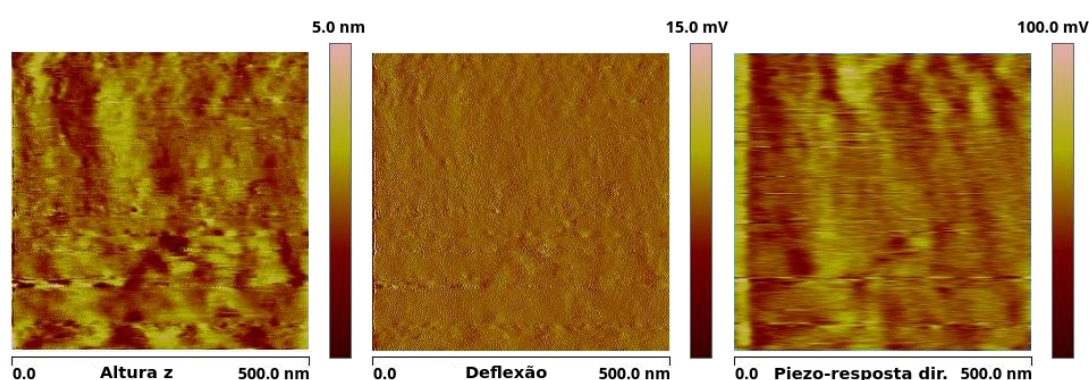


Figura 5.18: Imagens topográfica (esquerda), de deflexão (central) e de piezo-resposta direta (direita) da superfície de um filme fino de AlN crescido sobre substrato de Si (111) e camada semente de $\text{Co}_{37,5}\text{Fe}_{37,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$.

Para confirmar a viabilidade da técnica, foram adquiridas imagens de uma microbalança padrão de cristal de quartzo. Na figura 5.19 são mostradas imagens, tomadas em uma mesma região, da topografia (a e c) e da piezo-resposta direta (b e d). A imagem piezoelétrica pode ser relacionada com a topográfica, e ainda é possível visualizar as regiões de fronteiras de grão, devido à menor convolução física a que a detecção elétrica é sujeita. A piezo-resposta é mais intensa nos grãos do que nas fronteiras. Para avaliar a autenticidade do sinal, o modo elevação do SPM (*lift mode*) foi utilizado para fazer a ponteira escanear duas vezes cada linha da direção de varredura lenta: primeiramente em modo contato; e então alguns nanômetros (100 nm) afastada da superfície, de modo similar ao utilizado para imagens de microscopia de força magnética ou eletrostática, por exemplo. Como o contraste no sinal elétrico aparece somente quando a ponteira encontra-se tocando a superfície (figura 5.20 - direita), e é suprimido enquanto ela é elevada (figura 5.20 - central), garante-se que o contraste origina-se do efeito piezoelétrico direto e não ocorre devido a indução eletrônica ou eletromagnética originária de outras partes do equipamento. Na figura 5.21 são apresentadas imagens topográfica (a) e de piezo-resposta sob 0 (b) e 200 V DC (c) aplicados entre ponteira e eletrodo inferior. Observa-se

uma diferença muito pequena na piezo-resposta do quartzo sob diferentes *bias*, o que é esperado devido ao material ser paraelétrico e só poder ser polarizado com campos muito mais intensos.

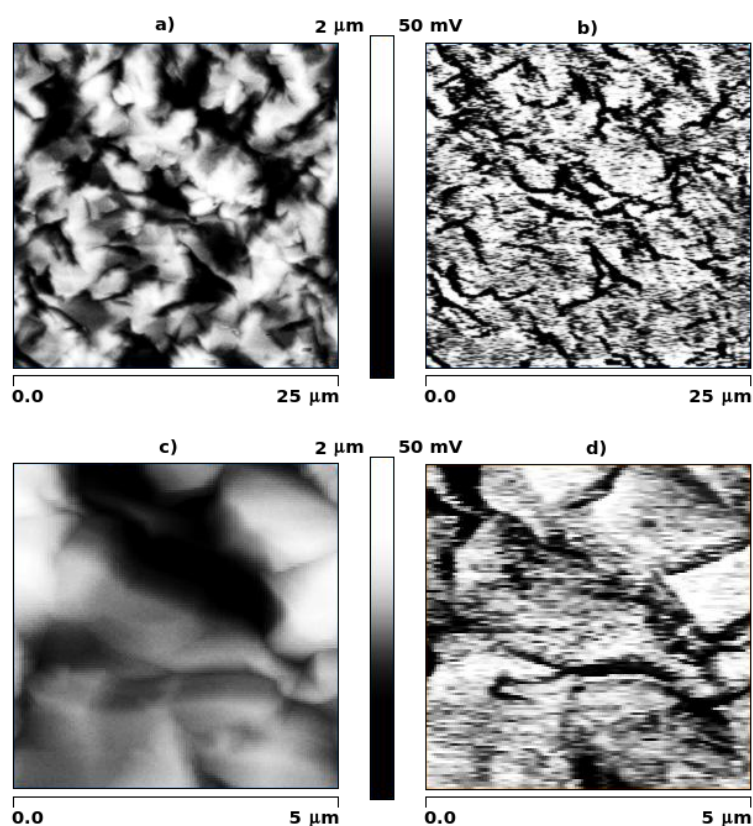


Figura 5.19: Imagens da topografia (a e c) e da piezo-resposta (b e d) de uma mesma região de um cristal padrão de quartzo. Adaptada de [15].

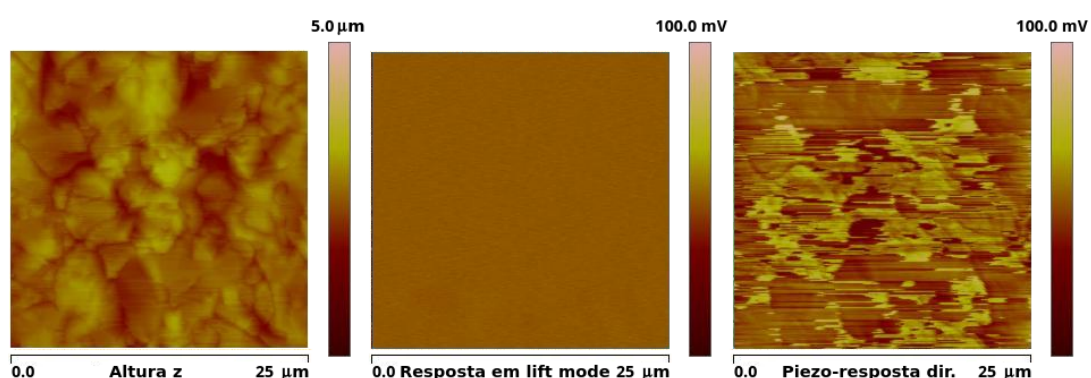


Figura 5.20: Imagens da topografia de um cristal de quartzo (esquerda) e da piezo-resposta direta medida com a ponteira 100 nm afastada da superfície (central) ou em contato (direita). Como as três imagens são medidas simultaneamente com a ponteira varrendo duas vezes cada linha, primeiramente em contato e em seguida elevada, a qualidade do contraste da piezo-resposta é um pouco prejudicado na imagem da direita.

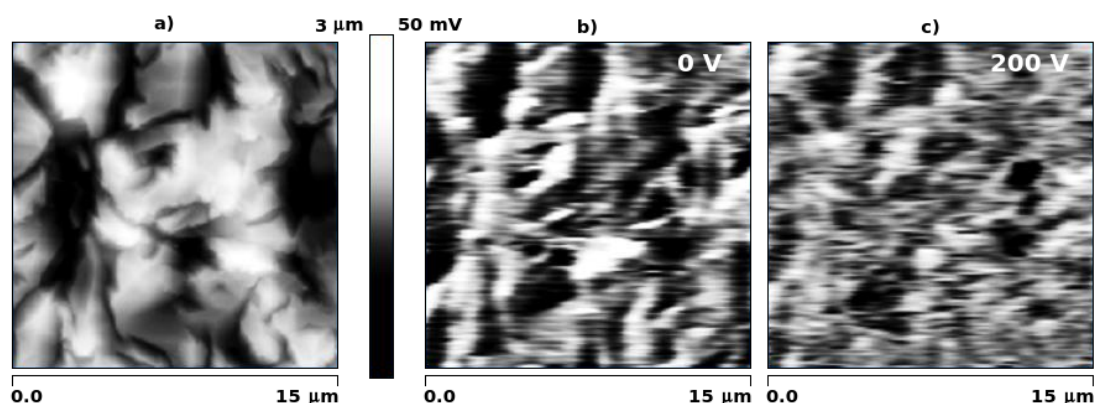


Figura 5.21: Imagens topográfica (a) e de piezo-resposta sob 0 (b) e 200 V DC (c) aplicados entre ponteira e eletrodo inferior, de um cristal padrão de quartzo. Adaptada de [15].

5.4 Conclusões

Para que fosse possível uma compreensão detalhada das medidas realizadas, a fim de evitar os mesmos problemas de interpretação de imagens encontrados frequentemente na literatura, foram realizados diferentes tipos de medidas envolvendo aplicação de campos elétricos em um SPM, sistematicamente. Primeiro foram adquiridas imagens usuais (em modo intermitente - *tapping mode* - ou em modo contato) sob aplicação de campos elétricos AC ou DC. Em um segundo momento foram utilizados campos elétricos relativamente mais altos para gravar padrões eletrostáticos sobre a superfície do filme piezoelétrico e avaliar a influência da superfície polarizada nas imagens obtidas posteriormente. Finalmente, realizou-se um avanço sistemático com a complexidade das medidas (analisando-se a influência dos parâmetros de controle PID e sistema de *feedback* do microscópio, por exemplo) que culminou com a obtenção de imagens confiáveis de piezo-resposta em regiões fortemente polarizadas. Medidas de C-AFM adaptada também foram realizadas adicionalmente, utilizando-se o aparato montado para medir outro tipo de amostras, relacionadas a um trabalho de um engenheiro da Intel Corporation.

Voltagens alternadas aplicadas durante varreduras em modo intermitente não alteram as medidas topográficas, apenas causam a aparição de padrões de interferência devido à relação entre os períodos do campo elétrico AC e da oscilação da ponteira. Voltagens DC relativamente baixas (até cerca de 30 V, para a espessura em questão), aplicadas concomitantemente à varredura em modo contato, também não influenciam as medidas topográficas, o que faz sentido devido ao AlN não ser um material ferroelétrico.

Já voltagens maiores (cerca de 50 V) afetam fortemente as medidas de topografia. A voltagem negativa de -50 V é capaz de gravar padrões eletrostáticos na superfície do material.

Adquirindo-se imagem da mesma área posteriormente, já sem campo elétrico aplicado, verifica-se um padrão praticamente idêntico ao observado na medida sob -50 V. Nesta área o sistema de controle PID fica completamente instável e incapaz de manter o *setpoint* para o valor de deflexão, e a imagem de topografia perde qualquer significado quantitativo. Como o AlN não é um material ferroelétrico e, portanto, não deveria ser polarizável, tal resultado, observado mesmo após o desligamento do campo elétrico, é intrigante. Sugere-se que o padrão observado nas imagens trata-se de repulsão eletrostática devido à polarização espontânea, que é forte o suficiente para repelir a ponteira metalizada e fazê-la saltar, perdendo o contato com a superfície em alguns pontos. Para amostras de AlN depositadas sobre eletrodo metálico entre o filme e o substrato de Si, a distribuição das linhas de campo elétrico é consideravelmente diferente, fazendo com que o potencial de -50 V aplicado à ponteira parada sobre um único ponto seja capaz de polarizar uma área de cerca de 300 nm de diâmetro, para filmes de 120 nm de espessura. Foi também mostrado que o padrão gravado com a alta voltagem negativa mantém-se estável por pelo menos 65 h. A partir da observação de que apenas voltagens negativas polarizam a superfície, concluiu-se que o crescimento colunar do filme de AlN termina na face $(00\bar{1})$, polaridade N.

Foram obtidas boas imagens de piezo-resposta medidas na frequência de ressonância do sistema. Pequenas voltagens de *bias* DC aplicadas concomitantemente às medidas de PFM alteram o contraste de piezo-resposta, favorecendo regiões mais brilhosas ou mais escuras, dependendo do sentido do campo elétrico aplicado. Com a técnica de PFM utilizada em regiões fortemente polarizadas, gravadas com padrões eletrostáticos, foi comprovado que a piezo-resposta não pode ser facilmente distinguida dos sinais eletrostáticos, gerando dúvidas sobre a forma como muitos trabalhos encontrados na literatura interpretam seus resultados. Como a medida de piezo-resposta exige o contato mecânico com a superfície, é fundamental certificar-se que a ponteira não salta sobre a superfície devido a repulsão eletrostática, e que o contato é mantido estável durante toda a varredura. Para que isto seja possível, às vezes é necessário abrir mão da imagem topográfica. Alterando-se sistematicamente o sistema de controle PID e a frequência do sinal de excitação, foi encontrada uma situação de equilíbrio onde a ponteira permanece em contato com a superfície, sem ser repelida. Foram obtidas imagens de piezo-resposta com excelente qualidade e confiabilidade, que permitiram visualizar a formação de domínios ferroelásticos pela aplicação do potencial de -50 V à ponteira. Em curvas do sinal de piezo-resposta em função da voltagem DC aplicada, com a ponteira parada sobre um ponto da superfície, o aumento da resposta piezoelétrica para valores de *bias* DC negativos corrobora com as observações anteriores sobre a polaridade cristalina $(00\bar{1})$ da superfície.

Nas medidas de C-AFM adaptada, embora o contraste das imagens de topografia tenha sido

prejudicado pela utilização de ponteiros com constantes de mola maiores que as tradicionais de modo contato, foi possível identificar alterações na condutividade elétrica do AlN em diferentes regiões da superfície. Em particular, para uma das imagens apresentadas, visualizou-se claramente uma correlação entre a condutividade da superfície e a topografia.

Finalmente, foi demonstrada uma nova técnica para medida da piezo-resposta de uma amostra através do uso de um SPM comercial [15]. A técnica permite obter a piezo-resposta direta em escala nanométrica, independentemente de qualquer sistema óptico. A ponteira/cantiléver mantém-se vibrando em contato mecânico com uma superfície piezoelétrica enquanto um sinal elétrico, devido ao efeito piezoelétrico direto, é medido, de forma sincronizada, entre a ponteira e o eletrodo inferior. As principais vantagens da estratégia experimental proposta vem da resolução espacial das microscopias SPM “condutoras” combinada com a magnitude relativamente alta do sinal piezoelétrico direto. A técnica foi demonstrada em superfícies piezoelétricas de quartzo e AlN [15].

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo geral desta tese é iniciar uma investigação sistemática das propriedades de materiais piezoelétricos e magnetostrictivos alternativos para aplicações em nanoestruturas magnetoelétricas. Após a identificação de alguns problemas interessantes, buscou-se o conhecimento detalhado tanto das características de materiais quanto das potencialidades e limitações de técnicas. Assim, o trabalho abordou temas independentes entre si. Algumas observações e avanços importantes foram obtidos, e frentes para trabalhos futuros foram abertas.

Medidas de magnetostricção pelo método do cantiléver-capacitância demonstraram que, apesar de não permitir uma análise quantitativa precisa, a técnica tem boa sensibilidade para o estudo qualitativo de filmes finos. Foi possível obter boas curvas qualitativas, para amostras principalmente de ligas amorfas crescidas sobre vidro, que permitiram a visualização da deformação elástica magnetostrictiva em função do campo magnético aplicado. Alguns limites experimentais, como a limitação do campo, impediram uma análise mais completa, incluindo materiais mais duros magneticamente. Constatou-se que, para a maioria das amostras analisadas, a resposta magnetoelástica é maior quando o campo magnético é aplicado na direção do eixo de fácil magnetização. Uma investigação futura, com foco maior nas relações entre anisotropia magnética e resposta magnetoelástica, é fundamental para o avanço na direção de aplicações em nanoestruturas magnetoelétricas. Outra estratégia interessante seria enfatizar o efeito inverso, avaliando as propriedades magnéticas em amostras submetidas à tensões mecânicas durante as medidas.

Foram produzidos filmes finos de AlN com excelente qualidade cristalina, orientados com o eixo *c* cristalográfico perpendicular ao plano, sobre diferentes materiais e sob diferentes condições. Foram avaliadas e mapeadas as propriedades estruturais e morfológicas dos filmes crescendo sobre metais magnéticos ou não. Estes resultados certamente contribuirão para o *design* de futuras nanoestruturas magnetoelétricas na forma de multicamadas. Embora a utilização de substratos de silício tenha sido importante para a integração destas estruturas com tecnologias existentes, outro resultado destacável foi a obtenção de bons filmes de AlN sobre substratos amorfos e flexíveis, à temperaturas relativamente baixas, permitindo a aplicação em

dispositivos na área emergente da eletrônica flexível.

O estudo de bicamadas de AlN com metais ferromagnéticos demonstrou que o crescimento do nitreto sobre a camada metálica prejudica fortemente a estrutura cristalina das mesmas. Estas alterações, impostas pelas condições de deposição da camada superior de AlN, influenciam fortemente a anisotropia magnética que, na maioria das vezes, é bastante prejudicada. Neste ponto identificou-se que filmes de ligas amorfas são os melhores candidatos para serem posicionados sob o AlN em estruturas na forma de multicamadas. De fato, observou-se que os filmes de AlN apresentam melhor qualidade estrutural quando crescem sobre amorfos. Neste estudo também foram observadas alterações na anisotropia de camadas ferromagnéticas cristalinas depositadas sobre o AlN, ou seja, que não são submetidas à tratamento térmico durante o crescimento do nitreto. Sugere-se que esta alteração ocorre devido à tensão interna gerada pela incompatibilidade entre as redes cristalinas dos diferentes materiais. Um futuro trabalho poderá investigar melhor esta observação. Crescendo filmes magnéticos gradualmente mais espessos, por exemplo, pode-se verificar se a anisotropia é alterada à medida que as tensões relaxam com a espessura das camadas.

Foi realizada uma análise sistemática de imagens da superfície de filmes piezoelétricos de AlN obtidas de diferentes maneiras, envolvendo campos elétricos, em um SPM comercial. Observou-se que campos suficientemente altos são capazes de gravar padrões eletrostáticos na superfície do material que, como não é ferroelétrico, não deveria ser eletricamente polarizável. Como esta gravação só é possível com voltagens negativas aplicadas à ponteira, concluiu-se que o crescimento colunar da estrutura de AlN tem polaridade cristalina N, terminando na face $(00\bar{1})$. Os padrões gravados são diferentes para filmes crescidos diretamente sobre substrato de silício ou então sobre camada semente metálica, o que indica uma diferença significativa entre as distribuições de linhas de campo das duas situações. Sugere-se que o padrão observado nas imagens trata-se de repulsão eletrostática devido à polarização espontânea que, após a gravação, é forte o suficiente para fazer a ponteira perder o contato com a amostra em alguns pontos. Esta observação ressalta a importância de conhecer-se detalhadamente as potencialidades das técnicas utilizadas e coloca em dúvida a confiabilidade de muitos resultados quantitativos de PFM em regiões fortemente polarizadas. Alterando-se sistematicamente o sistema de controle do microscópio, foi encontrada uma situação de equilíbrio onde garantiu-se o contato permanente entre ponteira e superfície. Assim, foram obtidas imagens de piezo-resposta com excelente qualidade e confiabilidade, que permitiram visualizar a formação de domínios ferroelásticos pela aplicação do alto potencial negativo à ponteira.

Combinando a resolução espacial das microscopias SPM “condutoras” com a magnitude relativamente alta do sinal piezoelétrico direto, um dos resultados obtidos de maior impacto

foi a proposta de uma nova técnica de microscopia alternativa à PFM para visualização de propriedades ferro e piezoelétricas em nanoescala. O método permite obter a piezo-resposta direta em escala nanométrica, independentemente de qualquer sistema óptico. Isto pode facilitar a implementação de sistema para aplicação de campo magnético em um SPM comercial, pois torna o microscópio um pouco menos susceptível à problemas causadores de *drift* nas imagens de PFM. A técnica, que chamamos de microscopia de efeito piezoelétrico direto (*direct piezoelectric effect microscopy*), foi demonstrada em superfícies piezoelétricas de quartzo e AlN. Como perspectiva de trabalho futuro, espera-se que o método tenha suas potencialidades e detalhamento investigados à fundo, para diferentes sistemas (ferroelétricos, por exemplo) e sob diferentes condições (regiões polarizadas, por exemplo).

Além das frentes pontuais para trabalhos futuros já comentadas, a maior perspectiva ao fim desta tese é que a sequência do projeto permita a visualização do acoplamento magnetoelétrico. Como material piezoelétrico, o AlN foi bem estudado e analisado sob diferentes situações. Seguindo o estudo sistemático iniciado aqui, acredita-se que já é possível utilizar este material em nanoestruturas com multicamadas magnéticas para aplicar e estudar o efeito magnetoelétrico juntamente com fenômenos/dispositivos envolvendo magnetorresistência, magnetoimpedância, *exchange bias* e junções túnel, por exemplo.

O apêndice E apresenta um resumo das atividades desenvolvidas durante o doutorado, e a lista de artigos publicados ou submetidos para publicação.

REFERÊNCIAS

- [1] WANG, Y. et al. Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures. **NPG Asia Mater.**, v. 2, p. 61–68, 2010.
- [2] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Electrodynamics of continuous media**. Oxford, UK: Pergamon, 1984.
- [3] FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 38, p. R123–R152, 2005.
- [4] VELEV, J. P.; JASWAL, S. S.; TSYMBAL, E. Y. Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 369, p. 3069–3097, 2011.
- [5] TIERCELIN, N. et al. Magnetoelectric effect near spin reorientation transition in giant magnetostrictive-aluminum nitride thin film structure. **Appl. Phys. Lett.**, v. 93, p. 162902, 2008.
- [6] ZHENG, H. et al. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. **Science**, v. 303, p. 661, 2004.
- [7] CAI, N. et al. Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites. **Phys. Rev. B**, v. 68, p. 224103, 2003.
- [8] CAI, N. et al. Large high-frequency magnetoelectric response in laminated composites of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys and polymer. **Appl. Phys. Lett.**, v. 84, p. 3516, 2004.
- [9] TIERCELIN, N. et al. Enhanced magnetoelectric effect in nanostructured magnetostrictive thin film resonant actuator with field induced spin reorientation transition. **Appl. Phys. Lett.**, v. 92, p. 062904, 2008.
- [10] GREVE, N. et al. Giant magnetoelectric coefficients in (Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀-AlN thin film composites. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, p. 182501, 2010.
- [11] HARNAGEA, C. et al. Contact resonances in voltage-modulated force microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, p. 338–340, 2003.
- [12] HUEY, B. D. et al. The Importance of Distributed Loading and Cantilever Angle in PFM. **J. Electroceram.**, v. 13, p. 287–291, 2004.
- [13] TROLIER-MCKINSTRY, S.; MURALT, P. Thin Film Piezoelectrics for MEMS. **J. Electroceram.**, v. 12, p. 7, 2004.
- [14] MORI, T. J. A. et al. Growth of c-axis oriented aluminum nitride thin films onto different substrates and buffer layers. **Surf. Interface Anal.**, 2014.

- [15] MORI, T. J. A.; STAMENOV, P.; DORNELES, L. S. Direct Piezoelectric Effect Microscopy. **not published**, 2014.
- [16] WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et al propriété ferromagnétique. **J. Phys.**, v. 6, p. 661–690, 1907.
- [17] VALASEK, J. Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt. **Phys. Rev.**, v. 15, p. 537–538, 1920.
- [18] AIZU, K. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals. **Phys. Rev. B**, v. 2, p. 754–772, 1970.
- [19] SCHMID, H. Multiferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, v. 162, p. 665–686, 1994.
- [20] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics**. Oxford, UK: Pergamon, 1980.
- [21] DZYALOSHINSKII, I. E. On the magneto-electrical effect in antiferromagnetics. **Sov. Phys. JETP**, v. 10, p. 628–629, 1959.
- [22] ASTROV, D. N. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. **Sov. Phys. JETP**, v. 11, p. 708–709, 1960.
- [23] ASTROV, D. N. Magnetoelectric effect in chromium oxide. **Sov. Phys. JETP**, v. 13, p. 729–733, 1961.
- [24] BROWN, W. F. J.; HORNREICH, R. M.; SHTRIKMAN, S. Upper Bound on the Magnetoelectric Susceptibility. **Phys. Rev.**, v. 168, p. 574, 1968.
- [25] SCHMID, H. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 20, p. 434201, 2008.
- [26] SMOLENSKII, G. A.; CHUPIS, I. E. Ferroelectromagnetics. **Sov. Phys. - Usp.**, v. 25, p. 475, 1982.
- [27] VENEVTSEV, Y. N.; GAGULIN, V. V.; ZHITOMIRSKY, I. D. Material science aspects of seignette-magnetism problem. **Ferroelectrics**, v. 73, p. 221–248, 1987.
- [28] VENEVTSEV, Y. N.; GAGULIN, V. V. Search, design and investigation of seignettomagnetic oxides. **Ferroelectrics**, v. 162, p. 23–31, 1994.
- [29] SCHMID, H. On a magnetoelectric classification of materials. **Int. J. Magn.**, v. 4, p. 337–361, 1973.
- [30] AIZU, K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals. **Phys. Rev. B**, v. 2, p. 754–772, 1970.
- [31] WOOD, V. E.; AUSTIN, A. E. Possible applications for magnetoelectric materials. **Int. J. Magn.**, v. 5, p. 303–315, 1974.
- [32] SCHMID, H. Guest Editorial. **Ferroelectrics**, v. 161, p. 1, 1994.
- [33] NAN, C. W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 6082, 1994.

- [34] LALETSIN, U. et al. Frequency dependence of magnetoelectric interactions in layered structures of ferromagnetic alloys and piezoelectric oxides. **Appl. Phys. A**, v. 78, p. 33, 2004.
- [35] FETISOV, Y. K. et al. Wide-band magnetoelectric characterization of a ferrite-piezoelectric multilayer using a pulsed magnetic field. **Solid State Commun.**, v. 132, p. 13, 2004.
- [36] BICHURIN, M. I. et al. Magnetic and magnetoelectric susceptibilities of a ferroelectric/ferromagnetic composite at microwave frequencies. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 134404, 2002.
- [37] SHASTRY, S. et al. Microwave magnetoelectric effects in single crystal bilayers of yttrium iron garnet and lead magnesium niobate-lead titanate. **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 064416, 2004.
- [38] SRINIVASAN, G.; RASMUSSEN, E. T.; HAYES, R. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites: The influence of zinc substitution in ferrites. **Phys. Rev. B**, v. 67, p. 014418, 2003.
- [39] SRINIVASAN, G. et al. Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 134402, 2002.
- [40] SRINIVASAN, G. et al. Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconate titanate composites. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 2550, 2004.
- [41] SRINIVASAN, G.; HAYES, R.; BICHURIN, M. I. Low frequency and microwave magnetoelectric effects in thick film heterostructures of lithium zinc ferrite and lead zirconate titanate. **Solid State Commun.**, v. 128, p. 261, 2003.
- [42] SRINIVASAN, G. et al. Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 214408, 2001.
- [43] RYU, J. et al. Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites. **Japan. J. Appl. Phys.**, v. 40, p. 4948, 2001.
- [44] NAN, C. W. et al. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions. **J. Appl. Phys.**, v. 103, p. 031101, 2008.
- [45] NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Mater. Res. Bull.**, v. 13, p. 525–536, 1978.
- [46] WAN, J. G. et al. Magnetoelectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ composite thin films derived by a sol-gel process. **Appl. Phys. Lett.**, v. 86, p. 122501, 2005.
- [47] NAN, C. W.-. et al. Magnetic-Field-Induced Electric Polarization in Multiferroic Nanostructures. **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, p. 197203, 2005.
- [48] LIU, G.; NAN, C. W.-.; SUN, J. Coupling interaction in nanostructured piezoelectric/magnetostrictive multiferroic complex films. **Acta Mater.**, v. 54, p. 917, 2006.
- [49] PETROV, V. M. et al. Theory of magnetoelectric effects in ferrite piezoelectric nanocomposites. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 224407, 2007.
- [50] CHEN, L. Q. Phase-Field Method of Phase Transitions/Domain Structures in Ferroelectric Thin Films: A Review. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, p. 1835, 2008.

- [51] BORISOV, P. et al. Magnetolectric Switching of Exchange Bias. **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, p. 117203, 2005.
- [52] WEISHEIT, M. et al. Electric Field-Induced Modification of Magnetism in Thin-Film Ferromagnets. **Science**, v. 315, p. 349, 2007.
- [53] ZAVALICHE, F. et al. Electric Field-Induced Magnetization Switching in Epitaxial Columnar Nanostructures. **Nano Lett.**, v. 5, p. 1793, 2005.
- [54] THIELE, C. et al. Influence of strain on the magnetization and magnetolectric effect in $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}(001)$ (A=Sr,Ca). **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 054408, 2007.
- [55] LIU, M. et al. Giant Electric Field Tuning of Magnetic Properties in Multiferroic Ferrite/Ferroelectric Heterostructures. **Adv. Func. Mater.**, v. 19, p. 1826, 2009.
- [56] YANG, J. J. et al. Electric field manipulation of magnetization at room temperature in multiferroic $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ heterostructures. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, p. 212504, 2009.
- [57] SAHOO, S. et al. Ferroelectric control of magnetism in BaTiO_3/Fe heterostructures via interface strain coupling. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 092108, 2007.
- [58] LEBEDEV, G. A. et al. Voltage-Controlled Uniaxial Magnetic Anisotropy in Soft Magnetostrictive Ferromagnetic Thin Films. **IEEE Trans. Magn.**, v. 47, p. 4037–4040, 2011.
- [59] ZHAO, T. et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO_3 films at room temperature. **Nature Mat.**, v. 5, p. 823, 2006.
- [60] LAUKHIN, V. et al. Electric-Field Control of Exchange Bias in Multiferroic Epitaxial Heterostructures. **Phys. Rev. Lett.**, v. 97, p. 227201, 2006.
- [61] CHU, Y. H. et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetolectric multiferroic. **Nature Mat.**, v. 7, p. 478, 2008.
- [62] BÉA, H. et al. Mechanisms of Exchange Bias with Multiferroic BiFeO_3 Epitaxial Thin Films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, p. 017204, 2008.
- [63] BÉA, H. et al. Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 062502, 2006.
- [64] LAGE, E. et al. Exchange biasing of magnetolectric composites. **Nature Mat.**, v. 11, p. 523, 2012.
- [65] MOLEGRAAF, H. J. A. et al. Magnetolectric Effects in Complex Oxides with Competing Ground States. **Adv. Mater.**, v. 21, p. 3470, 2009.
- [66] NIRANJAN, M. K. et al. Magnetolectric effect at the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (001) interface: A first-principles study. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 104405, 2008.
- [67] DUAN, C. G. et al. Surface Magnetolectric Effect in Ferromagnetic Metal Films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, p. 137201, 2008.
- [68] PERTSEV, N. A. et al. Giant magnetolectric effect via strain-induced spin reorientation transitions in ferromagnetic films. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 212102, 2008.

- [69] MARQUES, M. S. **Influência das propriedades estruturais e magnetostrictivas na dinâmica da magnetização de multicamadas magnéticas amorfas**. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.
- [70] VIEGAS, A. D. C. et al. Thickness dependence of the high-frequency magnetic permeability in amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 101, p. 033908, 2007.
- [71] WANG, D. et al. Magnetostriction effect of amorphous CoFeB thin films and application in spin-dependent tunnel junctions. **J. Appl. Phys.**, v. 97, p. 10C906, 2005.
- [72] KITADA, M.; TANABE, H.; SHIMIZU, N. Magnetoresistive response of a Permalloy thin film sensor with positive magnetostriction. **Thin Solid Films**, v. 141, p. L79–L82, 1986.
- [73] YAMADERA, H.; NISHIBE, Y. Strain-impedance properties of a CoSiB/Cu/CoSiB layered film. **J. Appl. Phys.**, v. 87, p. 5356, 2000.
- [74] SLAWSKA-WANIEWSKA, A.; LACHOWICZ, H. K. Magnetostriction in soft magnetic nanocrystalline materials. **Scr. Mater.**, v. 48, p. 889–894, 2002.
- [75] SUN, Z. G. et al. Magnetic properties and domain structures of FeSiB thin films. **Surf. Sci.**, v. 556, p. 33–38, 2004.
- [76] CHIRIAC, H.; MARINESCU, C.-S.; OVARI, T.-A. Large Gyromagnetic Effect in FeSiB Amorphous Wires. **IEEE Trans. Magn.**, v. 33, p. 3349, 1997.
- [77] BANERJEE, R. et al. The Structure and Magnetic Properties of Sputtered, Amorphous CoFeSiB Thin Films. **IEEE Trans. Magn.**, v. 31, p. 3856, 1995.
- [78] MORKOC, H. **Nitride Semiconductors and Devices**. Heidelberg: Springer, 1999.
- [79] SHIN, H.; SONG, J.-T. Piezoelectric Coefficient Measurement of AlN Thin Films at the Nanometer Scale by Using Piezoresponse Force Microscopy. **J. Korean Phys. Soc.**, v. 56 (2), p. 580, 2010.
- [80] OLIVEIRA, I. de C. **Estudo das propriedades de filmes finos de nitreto de alumínio produzidos por processo de “magnetron sputtering” em regimes contínuos (DC) e alternado (RF)**. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2004.
- [81] ZHAO, P. et al. Fabrication and characterization of all-thin-film magnetoelectric sensors. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, p. 243507, 2009.
- [82] PETRONI, S. et al. Aluminum Nitride piezo-MEMS on polyimide flexible substrates. **Microelectron. Eng.**, v. 88, p. 2372, 2011.
- [83] AKIYAMA, M. et al. Sensitivity enhancement in diaphragms made by aluminum nitride thin films prepared on polyimide films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 92, p. 043509, 2008.
- [84] AKIYAMA, M. et al. Preparation of oriented aluminum nitride thin films on polyimide films and piezoelectric response with high thermal stability and flexibility. **Adv. Funct. Mater.**, v. 17, p. 458, 2007.

- [85] JIN, H. et al. Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible polymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 4863, 2012.
- [86] ARTIEDA, A.; SANDU, C.; MURALT, P. Highly piezoelectric AlN thin films grown on amorphous, insulating substrates. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 28 (3), p. 390, 2010.
- [87] ARTIEDA, A.; MURALT, P. High-Q AlN/SiO₂ symmetric composite thin film bulk acoustic wave resonators. **IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control**, v. 55 (11), p. 2463, 2008.
- [88] LAGE, E. et al. Exchange biasing of magnetoelectric composites. **Nature Mater.**, v. 11, p. 523, 2012.
- [89] GREVE, H. et al. Giant magnetoelectric coefficients in (Fe₉₀Co₁₀)₇₈Si₁₂B₁₀ - AlN thin film composites. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, p. 182501, 2010.
- [90] TIERCELIN, N. et al. Magnetoelectric effect near spin reorientation transition in giant magnetostrictive-aluminum nitride thin film structure. **Appl. Phys. Lett.**, v. 93, p. 162902, 2008.
- [91] BABU, S. N. et al. Magnetoelectric effect in AlN/CoFe bi-layer thin film composites. **J. Appl. Phys.**, v. 111, p. 07C720, 2012.
- [92] MARAUSKA, S. et al. MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites. **J. Micromech. Microeng.**, v. 22, p. 065024, 2012.
- [93] MARAUSKA, S. et al. Highly sensitive wafer-level packaged MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites. **Sensor. Actuat. A**, v. 321, p. 189, 2013.
- [94] LIU, H. Y. et al. Influence of sputtering parameters on structures and residual stress of AlN films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature. **J. Cryst. Growth.**, v. 363, p. 80, 2013.
- [95] KAO, H. L.; SHIH, P. J.; LAI, C. H. The Study of Preferred Orientation Growth of Aluminum Nitride Thin Films on Ceramic and Glass Substrates. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 38, p. 1526, 1999.
- [96] LOPEZ, W.; MUHL, S.; RODIL, S. E. The preparation of permalloy 80/20 thin films using a pulsed dc discharge in a hollow cathode. **Vacuum**, v. 83, p. 819, 2009.
- [97] KATO, R.; HAMA, J. First-principles calculation of the elastic stiffness tensor of aluminium nitride under high pressure. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 6, p. 7617, 1994.
- [98] MARTIN, F. et al. Thickness dependence of properties of highly c-axis textured aln thin films. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 22, p. 361, 2004.
- [99] QIN, W. et al. Lattice distortion and its effects on physical properties of nanostructured materials. **J. Phys., Condens. Matter.**, v. 19, p. 8, 2007.
- [100] RANE, G. K. et al. Non-monotonic lattice parameter variation with crystallite size in nanocrystalline solids. **Acta Materialia**, v. 61, p. 4524, 2013.
- [101] GIBBS, J. W. **Collected works**. New York: Longmans, Green and Company, 1928.

- [102] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBE, C. Atomic Force Microscope. **Phys. Rev. Lett.**, v. 56, p. 930–933, 1986.
- [103] MARTIN, Y.; WICKRAMASHINGHE, H. K. Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution. **Appl. Phys. Lett.**, v. 50, p. 1455, 1987.
- [104] MARTIN, Y.; ABRAHAM, D. W.; WICKRAMASHINGHE, H. K. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 52, p. 1103, 1988.
- [105] NONNENMACHER, M.; O’BOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K. Kelvin probe force microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 58, p. 2921, 1991.
- [106] GRONING, O. et al. Field emission from DLC films. **Appl. Surf. Sci.**, v. 111, p. 135, 1997.
- [107] GÜTHNER, J.; GLATZ-REICHENBACH, J.; DRANSFELD, K. Investigation of local piezoelectric properties of thin copolymer films. **J. Appl. Phys.**, v. 69, p. 7895–7897, 1991.
- [108] GÜTHNER, J.; DRANSFELD, K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 61, p. 1137–1139, 1992.
- [109] GRUVERMAN, A. et al. Domain structure and polarization reversal in ferroelectrics studied. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 13(3), p. 1095–1099, 1992.
- [110] BO, H. et al. Influence of feedback parameters on ferroelectric domain imaging with piezoresponse force microscopy. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 81, p. 043704, 2010.
- [111] NAKAMURA, S.; FASOL, G. **The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers**. Berlin: Springer, 1997.
- [112] KHAN, M. A. et al. Microwave operation of GaN/AlGaIn-doped channel heterostructure field effect transistors. **IEEE Electron Device Lett.**, v. 17, p. 584, 1996.
- [113] HOVE, J. M. V. et al. Ultraviolet-sensitive, visible-blind GaN photodiodes fabricated by molecular beam epitaxy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 70, p. 2282, 1997.
- [114] UNDERWOOD, R. D. et al. GaN field emitter array diode with integrated anode. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 16, p. 822, 1998.
- [115] YU, E. T. et al. Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III-V nitride heterostructures. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 17, p. 1742, 1999.
- [116] BERNARDINI, F.; FIORENTINI, V.; VANDERBILT, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. **Phys. Rev. B**, v. 56, p. R10024, 1997.
- [117] MEYER, G.; AMER, N. M. Novel optical approach to atomic force microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 53, p. 12, 1988.
- [118] BINNING, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 49, p. 57, 1982.
- [119] MAIVALD, P. et al. Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope. **Nanotechnology**, v. 2, p. 103–106, 1991.

- [120] SONG, Y.; BHUSHAN, B. Atomic force microscopy dynamic modes: modeling and applications. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 20, p. 225012, 2008.
- [121] RABE, U.; ARNOLD, W. Acoustic microscopy by atomic force microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 64, p. 1493–1495, 1994.
- [122] YAMANAKA, K.; OGISSA, H.; KOLOSOV, O. Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging. **Appl. Phys. Lett.**, v. 64, p. 178–180, 1994.
- [123] YAMANAKA, K.; NAKANO, S. Ultrasonic Atomic Force Microscope with Overtone Excitation of Cantilever. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 35, p. 3787–3792, 1996.
- [124] MEASUREMENT of Piezoelectric Ceramics. In: PROCEEDINGS of the IRE Standards on Piezoelectric Crystals. [S.l.: s.n.], 1961. (Proc. IRE, v. 49), p. 1161.
- [125] CURIE, J.; CURIE, P. **Compi. rend.**, v. 91, p. 294, 1880.
- [126] LIPPMANN, M. G. **Ann. chim.**, v. 24, p. 145, 1881.
- [127] CURIE, J.; CURIE, P. **Compi. rend.**, v. 93, p. 1137, 1881.
- [128] NYE, J. **Physical Properties of Crystals**. Oxford: Clarendon Press, 1957.
- [129] IKEDA, T. **Fundamentals of Piezoelectricity**. Oxford, N. York, Tokio: Oxford Univeristy Press, 1990.
- [130] HIPPEL, A. R. V. **Dielectrics and Waves**. Cambridge, Massachusetts: The M.I.T. Press, 1954.
- [131] KLAUS, P. et al. Piezoelectric Thin Films: Evaluation of Electrical and Electromechanical Characteristics for MEMS Devices. **IEEE Trans. Ultra. Ferro. Freq. Control**, v. 54, p. 8, 2007.
- [132] DUBOIS, M. A.; MURALT, P. Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ of AlN and Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films. **Sens. Actuators A**, v. 77, p. 106–112, 1999.
- [133] ZIJLSTRA, H. A Vibrating Reed Magnetometer for Microscopic Particles. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 41, p. 1241, 1970.
- [134] REEVES, R. An alternating force magnetometer. **J. Phys. E**, v. 5, p. 547, 1972.
- [135] FLANDERS, P. J. An alternating-gradient magnetometer. **J. Appl. Phys.**, v. 63, p. 3940, 1988.
- [136] COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [137] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: IEEE Press, 2009.
- [138] WEBER, M.; KOCH, R.; RIEDER, K. H. UHV Cantilever Beam Technique for Quantitative Measurements of Magnetization, Magnetostriction, and Intrinsic Stress of Ultrathin Magnetic Films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 73, p. 1166, 1994.

- [139] ROSSNAGEL S. - edited by SESHAN, K. **Thin-Film Deposition Processes and Technologies - Principles, Methods, Equipment and Applications**. [S.l.]: Knovel Corp., 2002.
- [140] STEINBEISS E. - edited by ZIESE, M.; THORNTON, M. J. **Spin Electronics, Ch. 13**. Berlin: Springer, 2001.
- [141] OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. San Diego: Academic Press, 1991.
- [142] KOURTEV, J. et al. Unbalanced planar magnetron with continuous control of the operating mode from type I to type II. **Vacuum**, v. 47, p. 1397, 1996.
- [143] ZINSMEISTER, G. **Vakuum-Technik**, v. 22, p. 85, 1973.
- [144] HOFFMAN, W.; THORNTON, J. A. Compressive stress and inert gas in Mo films sputtered from a cylindrical-post magnetron with Ne, Ar, Kr, and Xe. **J. Vac. Sci. & Technol.**, v. 17, p. 380, 1980.
- [145] CADIEU, F. J.; CHENCINSKI, N. Selective thermalization in sputtering to produce high t_c films. **IEEE Trans. Magn.**, v. 11, p. 227, 1975.
- [146] WU, C. T.; KAMPWIRTH, R. T.; HAFSTROM, J. W. High-rate magnetron sputtering of high T_c Nb₃Sn films. **J. Vac. Sci. & Technol.**, v. 14, p. 134, 1977.
- [147] SOMEKH, R. E. The thermalization of energetic atoms during the sputtering process. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 2, p. 1285, 1984.
- [148] KAY, E.; ROSSNAGEL S. M. - edited by CUOMO, J.; ROSSNAGEL, S. M. **Handbook of Ion Beam Processing Technology: principles, deposition, film modification, and synthesis, Ch. 10**. Nova Jersey: Noyes Publications, 1989.
- [149] HUANG, T. C. et al. Effect of ion bombardment during deposition on the x-ray microstructure of thin silver films. **J. Vac. Sci. & Technol. A**, v. 3, p. 2161, 1985.
- [150] ROY, R. A.; YEE, D.; CUOMO, J. Control of microstructure and properties of copper films using ion-assisted deposition. **J. Vac. Sci. & Technol. A**, v. 6, p. 1621, 1988.
- [151] ZIEMANN, P.; KAY, E. Correlation between the ion bombardment during film growth of Pd films and their structural and electrical properties. **J. Vac. Sci. & Technol. A**, v. 1, p. 512, 1983.
- [152] YU, L. S. et al. Control of thin film orientation by glancing angle ion bombardment during growth. **J. Vac. Sci. & Technol. A**, v. 4, p. 443, 1986.
- [153] KAY, E.; PARMIGIANI, F.; PARRISH, W. Effect of Energetic Neutralized Noble Gas Ions on the Structure of Ion Beam Sputtered Metal Films. **J. Vac. Sci. & Technol. A**, v. 5, p. 44, 1987.
- [154] HISRCH, E. H.; VARGA, I. K. Thin film annealing by ion bombardment. **Thin Solid Films**, v. 69, p. 99, 1980.

- [155] BRIGHTON, D. R.; HUBLER, G. K. Binary Collision Cascade Prediction of Critical Ion-to-Atom Arrival Ratio in the Production of Thin Films with Reduced Intrinsic Stress. **Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. B**, v. 28, p. 527, 1987.
- [156] WINTERS, H. F.; KAY, E. Gas Incorporation into Sputtered Films. **J. Appl. Phys.**, v. 38, p. 3928, 1967.
- [157] HALL, P. M.; MORABITO, J. M.; POATE, J. M. Diffusion mechanisms in the Pd/Au thin film system and the correlation of resistivity changes with auger electron spectroscopy and rutherford backscattering profiles. **Thin Solid Films**, v. 33, p. 107, 1976.
- [158] FISCHER, J. C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. **J. Appl. Phys.**, v. 22, p. 74, 1951.
- [159] KIESSIG, H. Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen. **Ann. Physik**, v. 10, p. 715, 1931.
- [160] KIESSIG, H. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. **Ann. Physik**, v. 10, p. 715, 1931.
- [161] PARRATT, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. **Phys. Rev.**, v. 95, p. 359, 1954.
- [162] WAINFAN, N.; SCOTT, N. J.; PARRATT, L. G. Density Measurements of Some Thin Copper Films. **J. Appl. Phys.**, v. 30, p. 1604, 1959.
- [163] WAINFAN, N.; PARRATT, L. G. X-Ray Reflection Studies of the Anneal and Oxidation of Some Thin Solid Films. **J. Appl. Phys.**, v. 31, p. 1331, 1960.
- [164] CROCE, P.; NÉVOT, L. Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X. **Rev. Phys. Appl.**, v. 11, p. 113, 1976.
- [165] NÉVOT, L.; CROCE, P. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. **Rev. Phys. Appl.**, v. 15, p. 761, 1980.
- [166] MARQUARDT, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. **J. Soc. Ind. Appl. Math.**, v. 11, p. 431, 1963.
- [167] WINDT, D. IMD-Software for modeling the optical properties of multilayer films. **Computers in Physics**, v. 12, p. 360, 1998.
- [168] DENARDIN, J. C. **Propriedades de magneto-transporte gigante em sistemas granulares**. Doutorado em Física — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2002.
- [169] AGILENT TECHNOLOGIES, INC. **Agilent 5500 SPM User's Guide**. [S.l.], 2009.
- [170] KHOLKIN, A. et al. Review of Ferroelectric Domain Imaging by Piezoresponse Force Microscopy. **J. Appl. Phys.**, v. 103, p. 07E318, 2008.
- [171] RODRIGUEZ, B. J. et al. Piezoresponse force microscopy for piezoelectric measurements of III-nitride materials. **J. Cryst. Growth**, v. 246, p. 252–258, 2002.
- [172] BABU, S. N. et al. Magnetoelectric effect in AlN/CoFe bi-layer thin film composites. **J. Appl. Phys.**, v. 111, p. 07C720, 2012.

APÊNDICE A - PIEZOELÉTRICOS

A.1 Materiais

Uma das mais intrigantes manifestações do congelamento dos momentos de dipolo e seus acoplamentos com distorções mecânicas de um sistema macroscópico ocorre devido ao efeito piezoelétrico, descoberto em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie [125]. Eles observaram que alguns cristais assimétricos, como quartzo e turmalina, quando comprimidos em direções específicas, produzem uma diferença de potencial. Um ano depois Lippmann [126] previu, por métodos termodinâmicos, que quando este efeito direto ocorre, o efeito piezoelétrico inverso (aplicação de campo elétrico gerando deformação elástica) também precisa ocorrer. Isto também foi verificado pelos Curie [127] no mesmo ano.

Desde Langevin, em 1921, que desenvolveu um sonar utilizando cristal de quartzo como elemento piezoelétrico, estes materiais são estudados e desenvolvidos para aplicações. Atualmente são amplamente utilizados na indústria como transdutores eletromecânicos (em relógios, estabilizadores de frequência, limpadores ultra-sônicos, instrumentos de medição de alta precisão - como microscópio de força atômica, etc), transdutores eletroacústicos (propagação de ondas sonoras em meios sólidos ou líquidos), filtros de ondas (em redes elétricas), fontes de alta voltagem, hidrofones, microfones ultra-sônicos (em controles remotos), em aplicações médicas, etc.

Piezoelétricos são utilizados como elementos sensores ou atuadores em dispositivos que funcionam em frequências na faixa de poucos Hz até GHz. Baixas frequências são cobertas principalmente por cerâmicas (PZT, BTO, LNO, LTO, PMN-PT, etc), polímeros (PVDF, PZF, etc) ou compósitos policristalinos. Já em altas frequências normalmente são utilizados monocristais (quartzo, sal de Rochelle, etc) e filmes finos. Estes são os mais utilizados para aplicações como osciladores estabilizados (como em ressonadores acústicos FBAR - *film bulk acoustic waves resonator*) e componentes que funcionam com ondas acústicas de superfície (*surface acoustic waves*, SAW). Em especial, piezoelétricos semicondutores apresentam o

efeito com coeficientes adequados ou suficientes para aplicações, mesmo na forma de filmes finos, e são bons geradores ultra-sônicos de alta frequência.

Entre os materiais semicondutores com estrutura hexagonal do tipo wurzita que apresentam efeito piezoelétrico, destacam-se o óxido de zinco (ZnO), o sulfeto de cádmio (CdS) e o nitreto de alumínio (AlN). O ZnO é o mais utilizado para aplicações que envolvem SAW. Por sua vez, o AlN se destaca por apresentar alta velocidade de propagação do som. Filmes finos destes materiais geralmente são produzidos por *sputtering* e, embora sejam policristalinos, é possível obter uma orientação preferencial do eixo c perpendicular à superfície. O coeficiente piezoelétrico longitudinal do ZnO é maior que o do AlN, entretanto, para o transversal a situação inverte-se.

Para selecionar um material para aplicações tecnológicas, além dos coeficientes piezoelétricos, procura-se conhecer suas propriedades dielétricas e elásticas. Entretanto, para uma aplicação específica nem sempre é necessário determinar todas elas. Além dos coeficientes, os parâmetros mais importantes (para o caso de filmes finos semicondutores) são: a orientação de crescimento, as constantes dielétricas, o fator de acoplamento eletromecânico, a constante de frequência, a velocidade do som no meio piezoelétrico, o fator de qualidade mecânico, a densidade, a impedância acústica e o coeficiente de temperatura (que caracteriza a variação de uma dessas propriedades com a temperatura).

A.2 Coeficientes

A existência do efeito piezoelétrico implica que o material não pode ser descrito apenas pelo tensor susceptibilidade elétrica $\hat{\chi}_E$ (representado por uma matriz 3x3) em seu comportamento elétrico ou pelo tensor elástico \hat{s} (matriz 6x6) em seu comportamento mecânico. Além destas, é necessária uma matriz de coeficientes de acoplamento eletromecânicos, os coeficientes piezoelétricos d_{ij} :

$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ & & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Alguns termos podem ser desprezados porque a matriz é simétrica, restando 15 coeficientes independentes. Quantos coeficientes realmente existem e são independentes depende da simetria macroscópica do cristal. Na prática, a nomenclatura e unidades ainda sofrem algumas variações dependendo da forma como é realizada a medida e das equações constitutivas escolhidas para descrever o problema, podendo ser definidas 4 matrizes de coeficientes

piezoelétricos:

$$\begin{aligned}
 d_{ij} &= \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)^E = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right)^T \\
 e_{ij} &= \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_j} \right)^E = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial E_i} \right)^S \\
 g_{ij} &= - \left(\frac{\partial E_i}{\partial T_j} \right)^D = \left(\frac{\partial S_j}{\partial D_i} \right)^T \\
 h_{ij} &= - \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_j} \right)^D = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial D_i} \right)^S .
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

Os sobrescritos indicam grandezas mantidas constantes (T = tensão mecânica, S = deformação elástica, E = campo elétrico e D = deslocamento elétrico). Uma revisão sobre propriedades dielétricas, mecânicas e piezoelétricas pode ser encontrada nas referências [128–130].

Uma maneira de formular as equações constitutivas para materiais com respostas lineares em campos baixos é:

$$\begin{aligned}
 S_i &= s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \\
 D_n &= d_{mi} T_i + \epsilon_{mn}^T E_m,
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

onde $i, j = 1, 2, \dots, 6$, $n, m = 1, 2, 3$. Para piezoelétricos cerâmicos as matrizes são apenas parcialmente preenchidas [131] (os termos de tensões de cisalhamento, por exemplo, não aparecem no tensor \hat{S}), e as equações podem ser reduzidas à:

$$\begin{aligned}
 S_1 &= s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \\
 S_2 &= s_{12}^E T_1 + s_{11}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \\
 S_3 &= s_{13}^E T_1 + s_{13}^E T_2 + s_{33}^E T_3 + d_{33} E_3 \\
 D_3 &= d_{31} T_1 + d_{31} T_2 + d_{33} T_3 + \epsilon_{33}^T E_3,
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

onde considera-se o campo elétrico aplicado na direção 3 (z). Vários métodos de medidas de características de cerâmicas são baseados nestas equações.

No caso de filmes finos, exceto para o coeficiente dielétrico ϵ_{33} , as propriedades piezoelétricas não são mais característica apenas do material, mas dependem fortemente do substrato, dos eletrodos e do processo de deposição da estrutura. É conveniente então acrescentar um sufixo f para representar os coeficientes efetivos de filmes, que normalmente possuem magnitudes menores que os regulares devido ao vínculo com o substrato. A condição de contorno de um filme vinculado ao substrato (S_1 e S_2 devem ser nulos ou definidos pelo substrato) e livre para mover-se na direção z (T_3 deve ser nulo) define os termos importantes para nanoestruturas:

$$\begin{aligned}
 S_3 &= d_{33,f} E_3 \\
 D_3 &= d_{31} T_1 + d_{31} T_2 + \epsilon_{33}^T E_3.
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Da primeira equação em A.5, define-se o coeficiente piezoelétrico longitudinal efetivo $d_{33,f} = S_3/E_3$. É possível medi-lo pelo efeito piezoelétrico inverso aplicando um campo

elétrico na amostra e medindo a deformação na mesma direção (para filmes finos, na direção fora do plano), sua unidade é m/V ou C/N. Como é difícil determinar os parâmetros elásticos necessários para o cálculo de $d_{31,f}$, o coeficiente transversal efetivo normalmente publicado é o $e_{31,f}$, termo da matriz de coeficientes e que aparece se as equações constitutivas A.3 forem definidas como $T_i = c_{ij}^E S_j - e_{mi} E_m$ e $D_n = e_{mi} S_i + \epsilon_{mn}^T E_m$. É possível mostrar que $e_{31,f} = d_{31}/(s_{11}^E + s_{12}^E)$. Este, que pode ser medido pelo efeito piezoelétrico direto, aplicando uma tensão mecânica à amostra e medindo a carga gerada, é dado em unidades de C/m². Para mais detalhes sobre a medida destes coeficientes em filmes finos ver as referências [131, 132].

APÊNDICE B - CARACTERIZAÇÃO DE FILMES MAGNÉTICOS

B.1 Caracterização magnetostática

As propriedades magnéticas estáticas são geralmente medidas determinando-se a força em uma amostra magnetizada, a indução magnética ou uma perturbação do campo magnético nas vizinhanças de um material, ou ainda através de técnicas indiretas como medidas elétricas de efeito Hall, por exemplo. Em um magnetômetro, a amostra produz uma força, fluxo, ou sinal indireto que é captado por um detector e resulta em uma saída que normalmente é um sinal elétrico DC ou AC. O coração de um magnetômetro é o detector, pois é ele que define o princípio envolvido e a resposta obtida. Um detector de fluxo é sensível à mudança na distribuição de fluxo produzida por uma amostra magnetizada. Um sensor deste tipo é normalmente uma bobina. Por sua vez, uma amostra em um campo não uniforme experimenta uma força que pode ser detectada por um transdutor de força. Métodos que utilizam força (como o magnetômetro de gradiente de campo alternado, AGFM - *alternating gradient field magnetometer*) ou detecção de fluxo (como o magnetômetro de amostra vibrante, VSM - *vibrating sample magnetometer*) são diretos e envolvem medidas macroscópicas das propriedades magnéticas.

Normalmente métodos AC permitem um aumento considerável na sensibilidade e resolução das medidas. O uso de técnicas de força alternada requer um meio de variar o gradiente do campo magnético de maneira alternada (através de bobinas de gradiente independentes). O primeiro Magnetômetro de Gradiente de Campo Alternado (AGFM) foi desenvolvido por Zijlstra [133], em 1970, e detectava a amplitude de vibração de uma amostra opticamente utilizando um microscópio. Em seguida, em 1972, Reeves [134] passou a detectar a amplitude de vibração utilizando um cristal piezoelétrico como transdutor de força, todavia, este cristal não fazia parte da haste que servia como porta-amostra. O AGFM do LMMM, utilizado para as medidas apresentadas nesta tese, foi montado com base no artigo de Flanders [135], de 1988, cujo esquema é mostrado na figura B.1.

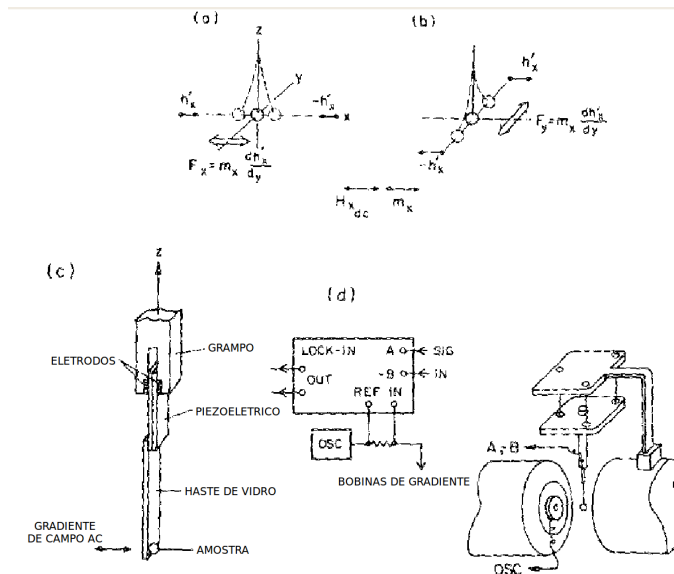


Figura B.1: Configurações do campo magnetizante e de gradiente (a e b); piezoelétrico, haste e amostra (c); e visão geral do sistema (d). Figura adaptada de [135].

A amostra é fixada na extremidade de uma haste de vidro e imersa em um campo magnético alternado produzido por um par de bobinas. A amostra, assim como as bobinas de gradiente, são posicionadas em uma região de campo homogêneo no centro de um eletroímã. O material magnético sofre a ação de uma força magnética alternada \vec{F}_m que é proporcional ao momento magnético \vec{m} da amostra e ao gradiente do campo $\nabla \vec{H}$ e é dada por $\vec{F}_m = \vec{m} \cdot \nabla \vec{H}$. Como na configuração utilizada a força está na mesma direção do campo magnético aplicado, podemos considerar apenas a componente da força na direção x , assim:

$$F_{m,x} = m_x \frac{d}{dx} H'_x. \quad (\text{B.1})$$

Mantendo o gradiente de campo constante na região da amostra, a força será função apenas do momento magnético. A amplitude de oscilação da haste com a amostra é proporcional à força produzida sobre a amostra. A extremidade superior da haste de vidro é presa um cristal piezoelétrico que, por sua vez, é preso firmemente a um grampo rígido. A força devido ao gradiente de campo na amostra magnetizada produz uma tensão mecânica no cristal que, quando tensionado, gera uma diferença de potencial entre seus dois eletrodos. Como o efeito piezoelétrico é linear, a amplitude deste sinal elétrico é proporcional à força magnética atuando na amostra, ou seja, ao seu momento magnético. Tal sinal é detectado em sincronia com a frequência do gradiente de campo. Para melhorar a razão sinal/ruído de uma medida, a frequência utilizada é a mesma da ressonância mecânica do sistema formado pela amostra, haste de vidro e piezoelétrico. Desta forma, antes de realizar uma varredura do sinal elétrico pelo campo magnético DC aplicado pelo eletroímã, de modo a obter-se uma curva de histerese

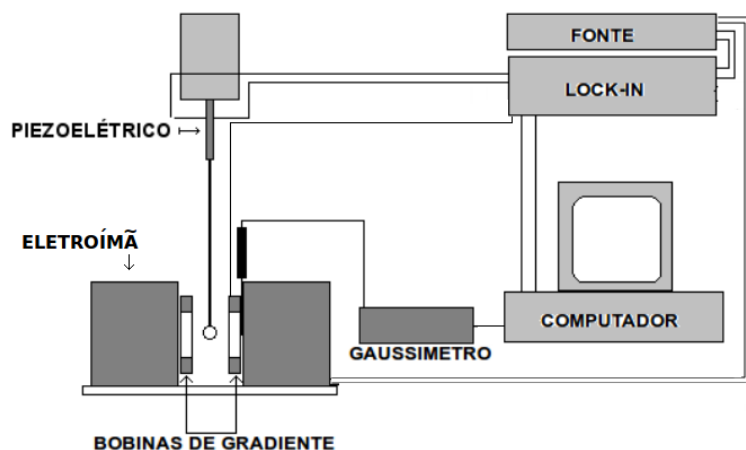


Figura B.2: Diagrama representando o equipamento disponível no LMMM.

magnética, costuma-se medir uma curva do sinal elétrico pela frequência do gradiente com o objetivo de encontrar a frequência de ressonância do sistema.

O diagrama do magnetômetro AGFM utilizado no LMMM aparece na figura B.2. O sinal elétrico proveniente do piezoelétrico é lido na entrada A - B do amplificador *lock-in*. O gradiente de campo alternado é aplicado por um par de bobinas cuja frequência e amplitude é controlado pelo sinal de saída do *lock-in*. O campo magnético é lido por um gaussímetro e aplicado por um eletroímã alimentado por uma fonte de corrente controlada por uma saída auxiliar do mesmo *lock-in*. A amplitude do campo alternado é da ordem de 0,5 Oe (rms). Toda a rotina de medida é controlada por computador através de um *software* desenvolvido em plataforma HP VEE. Como é lido apenas um sinal proporcional ao momento magnético e, conseqüentemente, à magnetização da amostra, e não valores absolutos destas grandezas, costuma-se normalizar a curva medida e plotar-se então a razão M/M_s (magnetização por magnetização de saturação) em função do campo aplicado.

Uma curva de histerese carrega informações sobre nucleação, movimento de paredes de domínio e rotação coerente. A figura B.3 apresenta um exemplo de medida obtida para um material com estrutura cúbica. Na figura da esquerda, o segmento de movimento reversível de paredes (1 \rightarrow 2) onde $0 \leq M/M_s \lesssim 0,1$ é a “curva de magnetização inicial” ou “curva virgem” e possui uma inclinação aproximadamente constante. O segmento 2 \rightarrow 3 envolve saltos Barkhausen irreversíveis e, por sua vez, o segmento 3 \rightarrow 4 é novamente reversível e envolve rotação coerente da magnetização até a região de saturação, na qual a estrutura de domínios é completamente eliminada e $0,9 \lesssim M/M_s \leq 1,0$. O ponto 5 correspondente à remanência (magnetização remanente quando o campo aplicado é nulo) e o ponto 6 ao campo coercivo H_c (campo aplicado no sentido contrário à magnetização e suficiente para reduzi-la à zero). Em qualquer ponto no segmento reverso entre a remanência e o campo coercivo (5 \rightarrow 6),

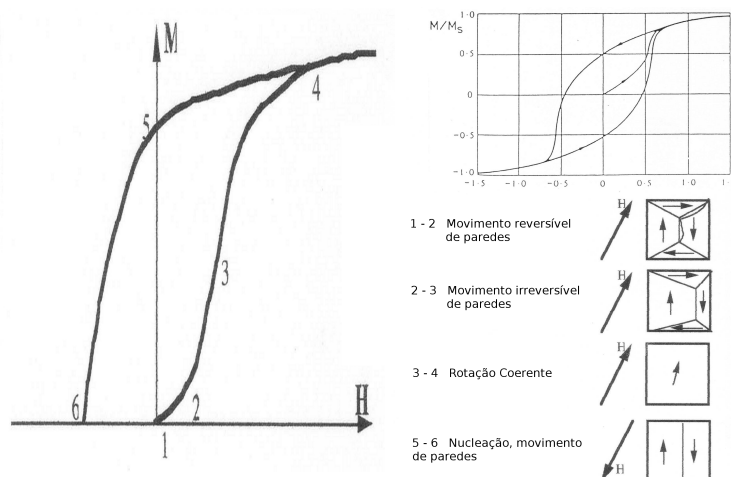


Figura B.3: Exemplo de curva de histerese medida por um AGFM. Figura adaptada de [136].

domínios reversos nucleiam e começam a se propagar, eventualmente induzindo uma estrutura multidomínios na amostra que, no campo coercivo, não possui magnetização líquida.

As curvas de magnetização ainda fornecem informações sobre o campo de anisotropia H_k e a energia de anisotropia de um material com anisotropia uniaxial, definida [137] como

$$\Delta A = \left(\int_0^{M_s} H dM \right)_{\text{eixoduro}} - \left(\int_0^{M_s} H dM \right)_{\text{eixofacil}}, \quad (\text{B.2})$$

ou seja, o trabalho realizado para levar a amostra até a magnetização de saturação quando o campo magnético é aplicado na direção de fácil magnetização menos o trabalho realizado quando o campo é aplicado no eixo de difícil magnetização. Em outras palavras, ΔA pode ser estimada como sendo a área entre as curvas de histerese medidas no eixo fácil e no eixo difícil, considerando-se apenas o primeiro quadrante (M positiva).

B.2 Magnetostricção em filmes finos: o método do cantiléver

Em uma amostra na forma de um filme fino crescido sobre um substrato suficientemente flexível, a deformação elástica magnetostrictiva da camada magnética provoca uma deflexão no sistema. Esta deformação, análoga à deformação térmica de um sistema bimetálico, é ilustrada na figura B.4. Fixando-se uma das extremidades do substrato, ou seja, constituindo um cantiléver, é possível relacionar o deslocamento da extremidade livre com a variação relativa do comprimento do filme, a magnetostricção λ . O procedimento sugerido na dissertação [69], onde é apresentada tanto a montagem do equipamento quanto o método usados para as medidas de magnetostricção desta tese, baseia-se no artigo de Weber e colaboradores [138].

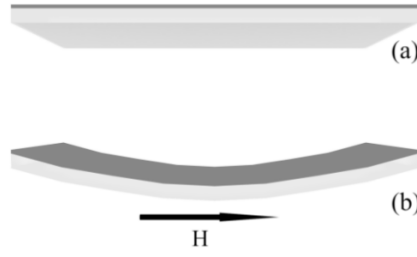


Figura B.4: Esquema representativo de uma amostra livre de tensão (a) e outra defletida (b) devido à tensão magnetostrictiva no filme depositado sobre um substrato. Figurada adaptada de [69].

Segundo a referência [138], a tensão magnetostrictiva σ_z é relacionada com λ por

$$\sigma_z^{\parallel} - \sigma_z^{\perp} = \lambda \frac{3E_f}{2(1 + \nu_f)}, \quad (\text{B.3})$$

onde E_f e ν_f são o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do filme, respectivamente. σ_z^{\parallel} é a tensão magnetostrictiva medida com o campo magnético aplicado na direção de maior comprimento (longitudinal), e σ_z^{\perp} a tensão quando o campo é aplicado na direção transversal. Para um filme fino de espessura t_f , depositado sobre um substrato retangular de comprimento l , espessura t_s , coeficiente de Poisson ν_s e módulo de Young E_s , a relação entre a tensão do filme e a deflexão D da extremidade livre do cantiléver, ilustrada na figura B.5, é dada por

$$\sigma_f = -\frac{E_s t_s^2}{3(1 - \nu_s) l^2 t_f} D. \quad (\text{B.4})$$



Figura B.5: Esquema representativo da deflexão de um cantiléver formado por um filme magnetostrictivo depositado sobre um substrato. Figurada adaptada de [69].

Combinando as equações B.3 e B.4, a magnetostrictão é calculada por

$$\lambda = \frac{2t^2}{9l^2 t_f} \left(\frac{1 + \nu_f}{E_f} \right) \left(\frac{E_s}{1 + \nu_s} \right) (D_{\parallel} - D_{\perp}). \quad (\text{B.5})$$

O sinal da magnetostrictão é determinado pela diferença entre as deflexões medidas com o campo magnético aplicado nas configurações longitudinal (D_{\parallel}) e transversal (D_{\perp}). Assim, o método do cantiléver permite uma medida direta do coeficiente magnetostrictivo. Para medir a deflexão pelo método do cantiléver-capacitância, o procedimento para calibração é descrito na dissertação [69].

APÊNDICE C - PRODUÇÃO DE FILMES FINOS

C.1 Técnicas de deposição por vapor físico

Basicamente, técnicas de deposição de filmes finos são puramente físicas (deposição por vapor físico, PVD - *physical vapor deposition*), como os métodos de evaporação e desbastamento (*sputtering*), ou puramente químicos, como os processos químicos em fase gasosa (deposição por vapor químico, CVD - *chemical vapor deposition*) ou líquida. Há ainda um número considerável de processos baseados em descargas luminescentes e *sputtering* reativo que podem combinar processos físicos com reações químicas, sendo então classificados como métodos físico-químicos.

Em técnicas de deposição por vapor físico que utilizam tecnologia de vácuo, os materiais que deseja-se obter na forma de filmes finos são primeiramente transferidos de uma fase precursora sólida, líquida ou gasosa, para uma fase de vapor através de diferentes métodos de vaporização. Em um segundo momento, após o transporte na forma de um feixe no vácuo ou então por difusão na atmosfera de base, são condensados sobre um substrato desejado e cuja temperatura precisa ser mantida abaixo do ponto de fusão do material depositado. Nesta tese foram utilizadas as técnicas de deposição por evaporação térmica (para metalização de ponteiros de SPM), *magnetron sputtering* e *magnetron sputtering* reativo.

C.1.1 Evaporação térmica

Embora seja uma das técnicas mais antigas utilizadas para deposição de filmes finos, evaporação térmica ainda é utilizada largamente, para deposição de metais e ligas metálicas, tanto em laboratórios quanto na indústria [139]. Em suma, as seguintes etapas estão presentes durante o crescimento de um filme fino por evaporação:

- um vapor é gerado através de vaporização ou sublimação de um material precursor;
- o vapor é transportado do material precursor até o substrato;

- o vapor é condensado na forma de um filme fino na superfície do substrato.

Os materiais disponíveis como evaporadores cobrem uma extraordinária variedade de reatividades química e pressões de vapor, o que gera uma grande diversidade de tipos de materiais precursores. Estes incluem filamentos resistivos, feixes de elétrons, cadinhos aquecidos por condução, radiação ou indução por RF, arcos, fios explosivos, lasers, etc. As principais complicações da técnica incluem interações entre material precursor e recipiente, exigência de alto vácuo, movimento preciso do substrato (para garantir uniformidade) e a necessidade de monitoramento e controle do processo. A figura C.1 apresenta um esquema simplificado de uma câmara para deposição por evaporação térmica.

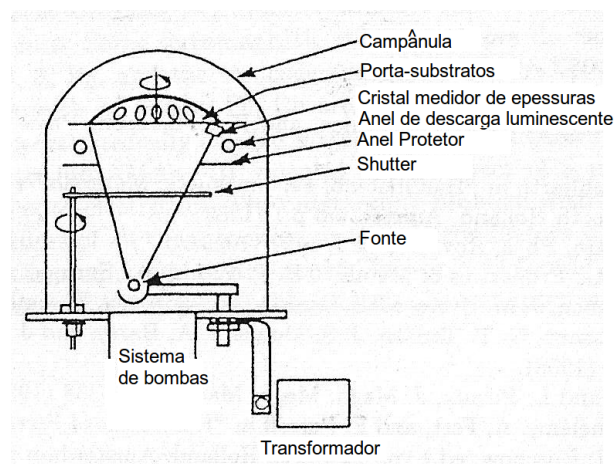


Figura C.1: Sistema de vácuo para deposição por evaporação a partir de filamentos resistivos. Figura adaptada de [140].

C.1.2 Técnicas de *sputtering*

Diferentemente dos métodos de evaporação, os métodos de *sputtering* são caracterizados por um mecanismo não térmico para a transferência de material do precursor até o substrato na fase de vapor. São normalmente utilizados através de plasmas gerados por partículas carregadas que podem ser aceleradas, por um campo elétrico, até uma superfície. O desbastamento iônico (*sputtering*) é o processo de erosão de uma superfície devido à colisões balísticas com partículas altamente energéticas de um plasma. Por sua vez, deposição por *sputter* é nada mais do que a acumulação destes átomos arrancados do material precursor (chamado de alvo) sobre uma superfície próxima (um substrato).

Deposição por *sputtering* é um nome genérico para uma variedade de técnicas [139]. Uma representação simples do processo é apresentada na figura C.2, que apresenta dois sistemas de *sputtering* (um DC e outro RF) simplificados. O alvo é um disco do material à ser depositado

ou então, no caso de *sputtering* reativo, do material a partir do qual o filme é sinterizado. Como é conectado ao terminal negativo de uma fonte DC ou RF, o alvo também pode ser chamado de catodo. O substrato, que fica em frente ao catodo, pode ser aterrado, eletricamente flutuante, submetido à um potencial positivo ou negativo, aquecido, resfriado, ou alguma combinação destes. Após a evacuação da câmara, um gás inerte (normalmente argônio), é introduzido e funciona como meio através do qual a descarga é iniciada (ou “aberta”) e sustentada. As pressões de gás durante a deposição normalmente estão na faixa de 1 até 100 mtorr. Com o gás na câmara e a fonte DC ou RF ligada, observa-se visivelmente uma descarga luminescente que é mantida entre os eletrodos. Uma corrente iônica flui no sentido do catodo e um filme do material desbastado é condensado sobre o substrato (anodo). Microscopicamente, íons positivos na descarga colidem com o alvo e ejetam, por transferência de momento, átomos nêutros. Estes átomos atravessam a região da descarga e, eventualmente, depositam-se sobre o filme em crescimento. Além disso, o impacto das partículas energéticas com o alvo resultam em alguns processos secundários (como mostra a figura C.3) e na ejeção de outras partículas (elétrons secundários, átomos do gás refletidos e íons negativos) e também radiação (tanto raios-x quanto fótons). Desta forma, íons carregados negativamente podem ser acelerados na direção do substrato, bombardeando o filme em crescimento. Este processo pode ocasionar o desbaste do material já depositado (*resputtering*) e, se não for controlado, pode prejudicar o crescimento do filme.

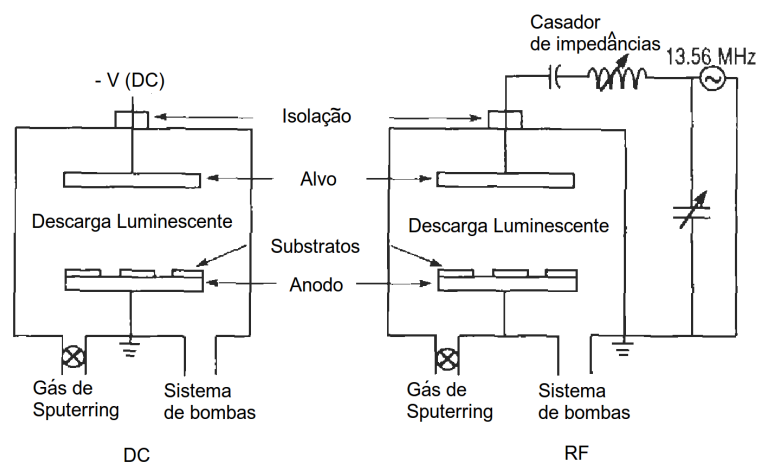


Figura C.2: Esquema simplificado de sistemas de *sputtering* (a) DC e (b) RF. Figura adaptada de [141].

Diodo *sputtering*

O dispositivo de plasma mais simples, um diodo, é simplesmente um anodo e um catodo no interior de um sistema de vácuo. Nas condições corretas, com voltagens e pressões de gás adequadas, ocorrerá uma descarga. Utiliza-se um disco do material à ser depositado como catodo e o substrato como anodo, sendo que pode-se usar como alimentação tanto fonte DC quanto RF (figura C.2). Permite depositar filmes de metais puros ou ligas quando utilizada com

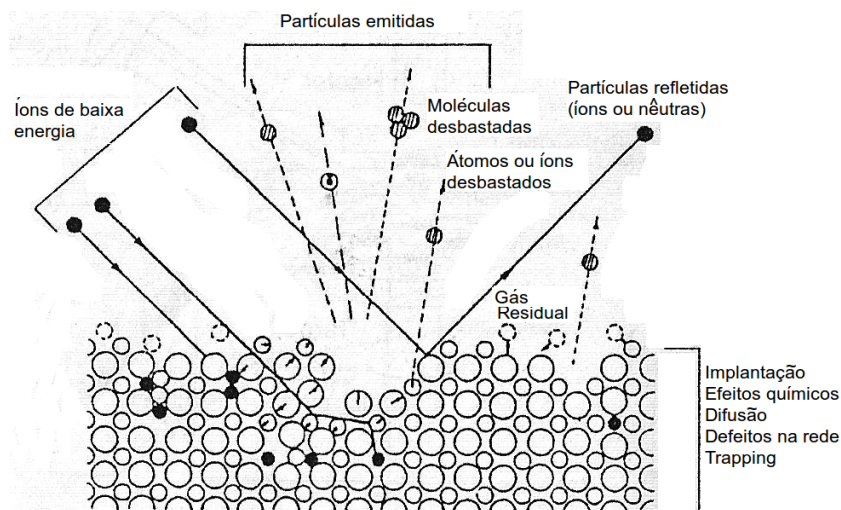


Figura C.3: Esquema genérico representando os processos de interação íon-superfície. Figura adaptada de [140].

gases nobres e alvos metálicos. A descarga luminescente em um diodo DC é gerada e sustentada da seguinte forma:

- Após a aplicação de um potencial negativo ao catodo, uma corrente muito pequena flui em um primeiro momento devido aos poucos portadores de carga presentes inicialmente no sistema.
- Conforme a voltagem provida pela fonte aumenta, é fornecida mais energia para os portadores de carga criarem mais portadores, aumentando sua quantidade. Isto ocorre através de colisões com o catodo, que geram elétrons secundários, e também com os átomos neutros do gás, ionizando-os.
- A corrente aumenta rapidamente com a multiplicação das cargas, entretanto, a voltagem permanece constante (limitada pela impedância de saída da fonte). Nesta etapa, conhecida como descarga Townsend, um grande número de elétrons e íons são criados através de avalanches.
- Eventualmente, quando uma quantidade satisfatória dos elétrons gerados produzem íons suficientes para regenerar o mesmo número de elétrons iniciais, a descarga torna-se autosustentável.
- Neste momento, o gás começa a brilhar e a voltagem diminui, acompanhada de um aumento acentuado na corrente. Neste estado ocorre uma “luminescência constante”.
- Inicialmente, o bombardeamento iônico do catodo não é uniforme, mas sim concentrado próximo às bordas do alvo ou em alguma região irregular. Conforme mais potência é

aplicada, o bombardeamento ocorre em áreas cada vez maiores até que, em um certo momento, é alcançado um estado de densidade de corrente uniforme.

- Neste momento, aumentar ainda mais a potência resultará em níveis maiores de voltagem e corrente. Este regime é chamado “descarga anormal” e é nele que os processos de *sputter* são operados.

A descarga luminescente descrita acima é essencialmente um plasma, ou seja, um gás parcialmente ionizado composto de íons, elétrons e partículas neutras. Ele é eletricamente neutro quando tomada a média das cargas de todas as partículas que o compõem. Plasmas oriundos de diodos DC foram historicamente usados para gravar em superfícies e para deposição por *sputtering* [139]. Atualmente eles têm pouca aplicabilidade devido principalmente às baixas taxas de deposição e à dificuldade de utilizá-los com alvos isolantes ou com gases reativos (que podem tornar a superfície do alvo metálico isolante).

Um diodo RF difere de um DC pela fonte de alimentação, que é operada em alta frequência (tipicamente 13,56 MHz). Os diodos RF funcionam de forma um pouco diferente dos DC: em uma pequena parte do ciclo RF, o catodo e o anodo são eletricamente invertidos. Esta inversão elimina o acúmulo de carga sobre a superfície de um alvo isolante proporcionando um número igual de íons, depois elétrons, íons novamente, e assim sucessivamente. Isto permite que alvos isolantes sejam desbastados ou então que alvos metálicos sejam utilizados em ambientes reativos. Uma segunda vantagem do diodo RF é que a oscilação dos campos no plasma resulta em uma movimentação adicional dos elétrons, o que aumenta a probabilidade de um determinado elétron secundário colidir com átomos do gás, gerando mais íons e aumentando a densidade do plasma. Este aumento de densidade resulta em maiores correntes iônicas na direção do catodo e um processo de desbastamento mais rápido.

Para operar eficientemente, o diodo RF necessita de um circuito de casamento de impedâncias. Este circuito é responsável por otimizar a transferência de potência a partir da fonte, que geralmente é projetada para uma carga de 50 ohms. O circuito casador de impedâncias mais comum é o representado na figura C.2, consistindo de dois capacitores e um indutor. Uma das partes importantes deste circuito é a posição do capacitor entre o indutor e o catodo pois, devido à grande mobilidade dos elétrons no plasma, o catodo tenderá a manter-se em um potencial negativo. O capacitor possibilita a formação de um potencial DC líquido (*bias*) no catodo. O *bias* DC pode ter um máximo de cerca de metade da tensão pico-a-pico RF aplicada pela fonte. No plasma, diferentemente dos elétrons, os íons têm um momento de inércia muito grande para responder às oscilações na frequência de 13,56 MHz, então eles tendem a responder ao *bias* DC.

Sputtering reativo

É possível sinterizar compostos através de processos de *sputter* em atmosfera reativa. A técnica é chamada *sputtering* reativo e é muito utilizada para deposição de filmes finos de óxidos ou nitretos a partir de alvos metálicos, por exemplo. A grande vantagem de utilizar alvos metálicos em atmosfera reativa em vez de alvos dos próprios compostos é a taxa de deposição, que é muito maior do que no caso de alvos que são isolantes.

Magnetron sputtering

O efeito chamado *magnetron* [142, 143] trata-se da configuração de um campo magnético na posição do catodo, com linhas de campo paralelas à superfície, ou seja, transversal ao campo elétrico na superfície do alvo. Esta técnica é chamada *magnetron sputtering*. O campo transversal produz modificações importantes no processo básico. Os elétrons secundários que são emitidos do catodo são forçados, pelas linhas de campo, à moverem-se em uma direção perpendicular tanto ao campo elétrico quanto ao magnético. Este efeito é conhecido como movimento $\vec{E} \times \vec{B}$, o mesmo responsável pelo efeito Hall. Se o campo magnético for configurado apropriadamente, o movimento dos elétrons pode ser manipulado para encerrar-se nele mesmo, formando um *loop* de corrente de elétrons secundários (figura C.4).

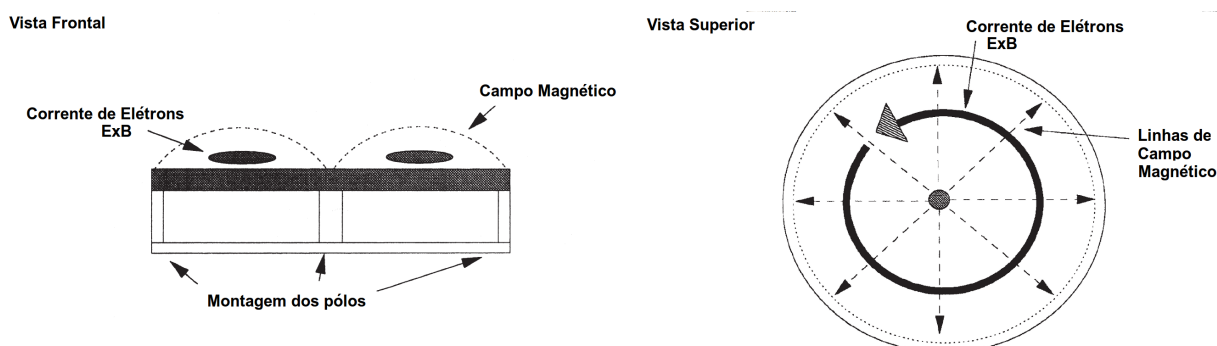


Figura C.4: Representação do campo magnético para um catodo *magnetron* planar e circular. Figura adaptada de [139].

Com a formação do *loop* de corrente, os elétrons secundários não bombardeiam os substratos, evitando o aquecimento exagerado dos mesmos e possíveis danos provocados pela radiação. Como o desbastamento do alvo é mais intenso na região do anel onde se dá o *loop*, devido à maior probabilidade de ionização do gás, a erosão no alvo é muito mais intensa nesta região. Uma medida da alta densidade do plasma é a corrente da descarga em diodo DC. Os *magnetrons* operam com uma relação corrente-tensão não usual, $I = kV^n$ (onde I é a corrente de descarga, V a voltagem, e k e n são constantes dependentes do gás e dos materiais envolvidos). Para um sistema comum com potência aplicada de 1 kW, a corrente de íons costuma ser da ordem de 0,1 A para 10 kV. Por sua vez, em um sistema

com *magnetron*, a mesma potência gera correntes de descarga da ordem de 3,3 A para 300 V [139]. Por este motivo, uma vantagem importante do *magnetron* é o fato dele proporcionar taxas de deposição muito maiores (até uma ordem de grandeza maior do que as técnicas de *sputtering* convencionais), o que faz com que *magnetron sputtering* seja atualmente o método de desbastamento mais utilizado e comercializado [141].

C.1.3 Sistema de deposição por *magnetron sputtering* do LMMM/UFSM

O sistema de deposição de filmes finos por *sputtering* do LMMM/UFSM está montado em um sistema de vácuo Balzers BAK 600 que, bombeado por uma bomba rotativa e outra difusora, é capaz de atingir pressões de base da ordem de 9×10^{-8} mbar. Os principais componentes e acessórios, em parte representados na figura C.5, são:

- circuitos de água utilizados para resfriar ou aquecer a câmara, e refrigerar a bomba difusora;
- circuito pneumático, alimentado por um compressor de ar, com diversos pistões responsáveis pela abertura e fechamento dos registros dos circuitos de água e de diversas válvulas que automatizam o sistema de bombas;
- quatro canhões para alvos com diâmetro de 2", sendo dois produzidos pela AJA e dois pela oficina mecânica do instituto de física da UFRGS, todos com conjunto de ímãs permanentes para configuração do *magnetron sputtering*;
- quatro fontes de alimentação para os canhões, sendo duas DC Advanced Energy MDX500 e duas AC, uma RF5S RFPP e outra AJA 600, com seus respectivos controladores e circuitos casadores de impedância;
- controladores de fluxo de massa operando em diversas faixas e resoluções em sccm, para controle dos fluxos de gases na câmara;
- manômetros nas diferentes partes do sistema de bombas, incluindo um para medir baixas pressões ($< 10^{-2}$ mbar) e um capacitivo de alta resolução Baratron MKS (0 a 100 mTorr), para a medida da pressão durante a deposição;
- porta-substratos de aço inox, na forma de cruz, permitindo a deposição de até 4 amostras distintas por rodada de deposição;
- conjunto de 4 ímãs permanentes para aplicação de campo magnético (> 1 kOe) durante a deposição;

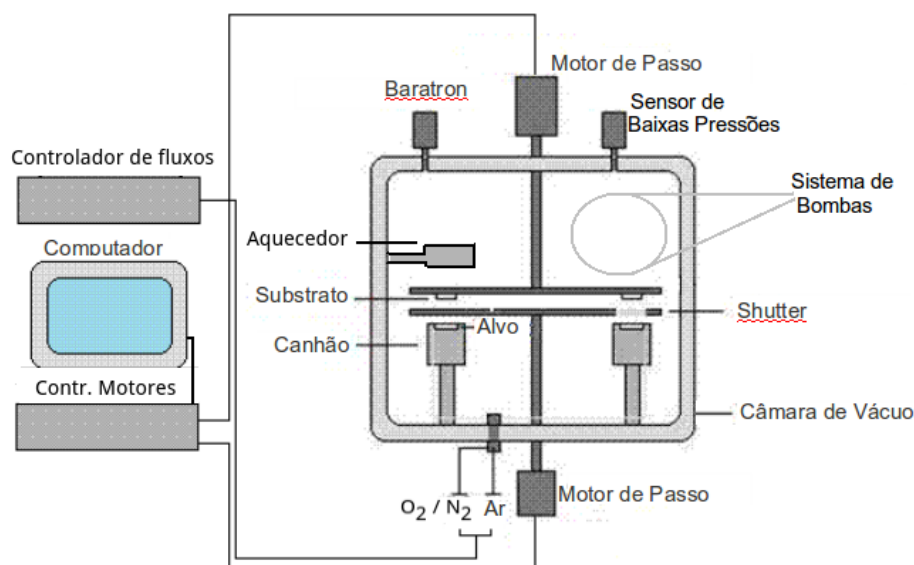


Figura C.5: Câmara de deposição de filmes finos por *sputtering* do LMMM.

- *shutter*, que consiste em um disco de alumínio com uma abertura circular e que permite, ou não, a exposição de um dos substratos ao plasma;
- aquecedor por radiação, constituído por duas lâmpadas de alta potência posicionadas em um refletor propriamente refrigerado pelo circuito de água fria, que permite aquecer o substrato à temperaturas de mais de 500°C;
- dois motores de passo SLO SYN Warner Electric, um com resolução de 40.000 passos/volta acoplado ao porta-substratos e outro com resolução de 10.000 passos/volta conectado ao *shutter*;
- circuito de controle da temperatura, composto por termopar, controlador, relé de estado sólido e transformador para isolar eletricamente o aquecedor da câmara;
- um computador para controlar, via programas em MS2000, o movimento dos motores de passo.

O processo de deposição pode ser sumarizado da seguinte forma:

1. Com a câmara aberta e aquecida, o porta-substratos (com os substratos posicionados), o *shutter* e os alvos são devidamente arranjados em suas posições e as fontes são conectadas aos canhões.
2. A câmara é fechada e então inicia-se o bombeamento, primeiramente pela bomba rotativa e, após atingir cerca de 10^{-2} mbar, pela difusora. Durante o evacuação, as paredes da câmara são resfriadas.

3. Quando a pressão de base é alcançada, admite-se fluxo de argônio na câmara. Para obter a pressão de deposição desejada, utiliza-se uma persiana posicionada na entrada da bomba difusora. Ela é fechada parcialmente, por meio de uma válvula magnética, até que a pressão medida pelo manômetro Baratron seja a escolhida.
4. O próximo passo consiste em setar as fontes de alimentação e ligá-las, dando início aos plasmas.
5. Após o *pré-sputtering*, onde o *shutter* é mantido fechado por alguns minutos enquanto os alvos são desbastados para remoção de camadas oxidadas e de sujeira, pode-se iniciar a deposição dos filmes. No caso de deposição pelo método reativo e/ou utilização de aquecimento do substrato, o gás (O_2 ou N_2) é admitido e a temperatura é ajustada neste momento.
6. O crescimento dos filmes finos é controlado pelos motores de passo que, por sua vez, são programados *a priori*. O *shutter* seleciona qual alvo é exposto ao porta-substratos, e a velocidade com que o substrato passa através da região aberta dele permite o controle da espessura de cada camada, uma vez que a taxa de deposição para cada alvo e conjunto de parâmetros é previamente determinada.

C.2 O crescimento de um filme fino por *sputtering*

As propriedades de um filme fino são determinadas pelas condições durante a deposição. Há vários fatores que podem influenciar o processo de crescimento e modificar a estrutura final do filme. Embora muitos detalhes deste processo possam ser explicados satisfatoriamente, uma teoria completa dos mecanismos de crescimento de filmes finos ainda não existe. A otimização dos parâmetros de deposição normalmente é obtida por considerações empíricas e pela experiência. Isto ocorre por causa da grande quantidade e complexidade dos parâmetros envolvidos e da dificuldade em medir e monitorar *in situ* o crescimento de um filme.

Três etapas são essenciais para a deposição de um filme sobre um substrato: nucleação, coalescência, e algum processo de crescimento que, para o caso de materiais cristalinos, normalmente é colunar, policristalino ou epitaxial. Durante os primeiros estágios da formação do filme, um número suficiente de átomos ou moléculas condensam e estabelecem uma posição fixa sobre o substrato. A sequência da nucleação e do crescimento pode ser descrita considerando-se os gráficos da figura C.6. Logo após a exposição do substrato aos átomos incidentes, observa-se uma distribuição uniforme de pequenos aglomerados (*clusters*) e ilhas com grande mobilidade. Neste estágio os primeiros núcleos incorporam átomos que estão

chegando e também aglomerados menores, crescendo e fazendo com que a densidade de ilhas aumente e sature rapidamente. O próximo estágio envolve a fusão das ilhas por um fenômeno de coalescência que, para substratos em altas temperaturas, é semelhante ao de um líquido. A coalescência diminui a densidade de ilhas e gera alguns buracos sobre o substrato, onde novas nucleações podem ocorrer. As orientações e planos cristalográficos são normalmente preservados nas ilhas e nas interfaces entre os grãos coalescidos. Este processo continua até que é formada uma rede conectada, mas com alguns canais incompletos entre os desenvolvidos. Finalmente, após todos os buracos serem preenchidos pode-se dizer que o filme está contínuo.

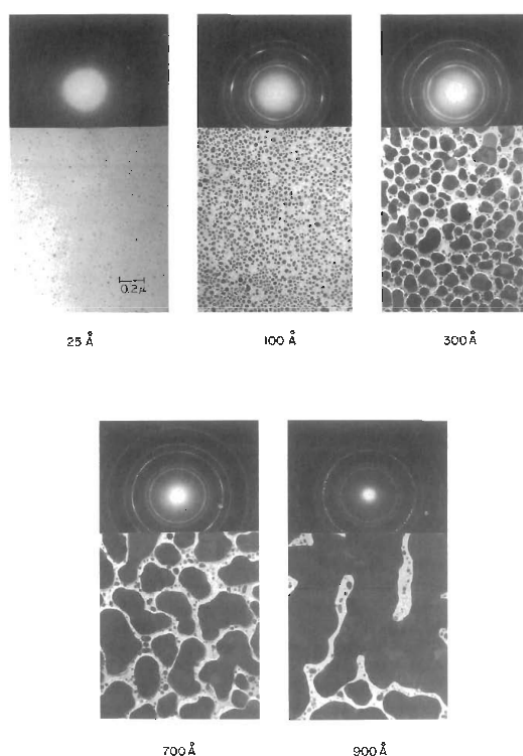


Figura C.6: Nucleação, coalescência e crescimento de filmes de Ag sobre substrato de NaCl orientado na direção (111). São apresentados também os padrões de difração. Figura adaptada de [141].

Quando os átomos ou moléculas do material sendo depositado são mais fortemente ligados entre eles do que com o substrato, os primeiros aglomerados nucleiam sobre o substrato e crescem em três dimensões, formando ilhas. Este mecanismo chama-se crescimento por ilhas. Quando a situação é a oposta e a ligação com o substrato é suficientemente forte, os *clusters* nucleiam em duas dimensões, formando um plano contínuo após a coalescência. A primeira camada completa é então coberta com uma segunda camada cuja energia de ligação dos átomos é um pouco menor, e assim ocorre sucessivamente uma diminuição na energia de ligação (até o valor para o cristal em forma massiva). Este mecanismo é chamado de crescimento por camadas. Pode ocorrer ainda uma combinação dos dois tipos, conhecido como crescimento de Stransi-Krastanov [141] onde, após a deposição de algumas camadas, a energia de ligação

passa a favorecer a formação de ilhas. A figura C.7 apresenta um esquema dos três modos de crescimento de filmes. Para um filme fino crescer epitaxialmente, ele deve necessariamente crescer por camadas sobre um substrato monocristalino; para formar uma estrutura colunar, normalmente cresce por ilhas; já para depositar-se de forma policristalina, pode crescer por qualquer um dos modos.

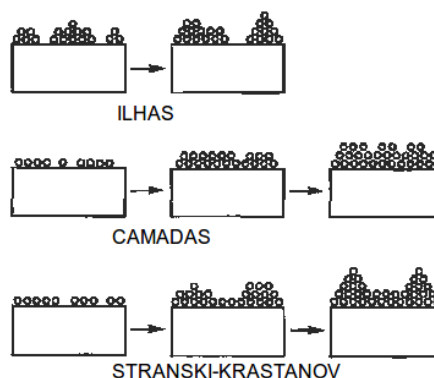


Figura C.7: Modos básicos de crescimento de um filme fino. Figura adaptada de [141].

Alguns dos parâmetros que podem ser controlados durante a deposição por *sputtering*, fundamentais na determinação do processo de crescimento e, conseqüentemente, nas propriedades e qualidade dos filmes finos crescidos, são: temperatura do substrato, taxa de deposição, energia dos átomos incidentes, pressão de deposição, pressão de base (relacionada ao nível de contaminação na atmosfera), fluxo de gás, vazão de bombeamento do gás e distância entre alvo e substrato. Assim, para otimizar a deposição de um determinado material, é extremamente importante entender e verificar empiricamente o papel de cada um destes parâmetros no crescimento dos filmes.

Temperatura do substrato e taxa de deposição

Um dos parâmetros mais importantes relacionados à deposição é a temperatura do substrato durante o crescimento do filme. Os átomos ejetados do alvo por um processo de *sputter* chegam ao substrato com muito mais energia cinética do que os átomos provenientes de processos de evaporação, por exemplo. Durante a condensação, esta energia precisa ser dissipada para que ele não aqueça excessivamente e prejudique a qualidade do filme (causando tensões armazenadas, por exemplo). Por outro lado, se a energia dos átomos incidentes não for suficiente, pode ser necessário um aquecimento do substrato a fim de fornecer energia para os átomos que chegam conseguirem se organizar na rede cristalina. Neste caso, a temperatura pode melhorar a cristalinidade do filme sendo crescido.

Através de considerações termodinâmicas dentro da teoria da capilaridade (descritas em [141]), pode-se analisar qualitativamente a influência da temperatura do substrato e da taxa

de deposição por unidade de área no crescimento de um filme fino. Sendo r o raio de um aglomerado durante a nucleação, r^* é o raio crítico de um núcleo, ou seja, o valor de r em um ponto de equilíbrio instável da energia livre ΔG (quando $d\Delta G/dr = 0$). Da mesma forma, ΔG^* é o valor da energia livre para $r = r^*$. Enquanto um aglomerado de raio menor que r^* tende a desaparecer, diminuindo a energia livre ΔG , um núcleo com $r > r^*$ cresce para dimensões supercríticas, também fazendo ΔG diminuir. Definindo-se a energia livre volumétrica como sendo

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{R}{R_e}, \quad (\text{C.1})$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura do substrato, R a taxa de deposição por unidade de área, R_e a taxa de evaporação de equilíbrio a partir de um núcleo e Ω o volume atômico, e ainda assumindo-se que o substrato é inerte, chega-se [141] em quatro desigualdades termodinâmicas:

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial T} \right)_R > 0, \quad (\text{C.2})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_R > 0, \quad (\text{C.3})$$

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial R} \right)_T < 0, \quad (\text{C.4})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial R} \right)_T < 0. \quad (\text{C.5})$$

Estas relações têm implicações interessantes e facilitam o entendimento de alguns efeitos observados durante a deposição de um filme. Da desigualdade C.2, pode-se notar que um aumento na temperatura do substrato acarreta em um incremento no tamanho do raio crítico. Assim, espera-se que uma estrutura descontínua de ilhas cubra uma área maior para temperaturas altas. A desigualdade C.3 sugere que uma barreira de nucleação pode existir em altas temperaturas, diminuindo sua magnitude para baixas temperaturas. Sabendo-se também que a taxa de nucleação varia exponencialmente com ΔG^* [141], o número de núcleos maiores que o raio crítico diminui rapidamente com a temperatura. Assim, um filme sendo crescido em baixas temperaturas demora menos para tornar-se contínuo do que outro submetido à temperaturas elevadas. Da equação C.4 fica claro que o aumento da taxa de deposição resulta em *clusters* menores. Como ΔG^* também é reduzido, os núcleos se formam com uma taxa maior, sugerindo que o filme percola (torna-se contínuo) com menores espessuras. Desta forma, se associarmos grandes r^* e ΔG^* com formação de cristalitos grandes e até mesmo monocristais, é equivalente a deposição em altas temperaturas do substrato ou baixas taxas de deposição. Por outro lado, baixas temperaturas do substrato e altas taxas de deposição geram filmes policristalinos.

C.2.1 Distância alvo-substrato, pressão e potência de deposição

A energia com que os átomos chegam ao substrato desempenha um papel importante nos mecanismos de crescimento de um filme fino [144]. O fluxo de energia, devido aos átomos chegando sobre o substrato, é uma vantagem para crescer filmes densos e bem compactados. Entretanto, a perda de energia através de colisões com o gás antes de chegar ao substrato, ou seja, a “termalização”, pode acarretar na formação de filmes metaestáveis.

Um modelo proposto por Cadieu e Chencinski [145], utilizando uma seção de espalhamento (seção de choque) térmico, mostrou que, para o caso de filmes supercondutores de nióbio e germânio, os átomos são completamente termalizados nas situações onde as maiores temperaturas críticas de transição são obtidas. Este modelo depende somente do livre caminho médio clássico e assume uma perda de energia média por colisão. O número de colisões, para uma determinada temperatura do gás, depende do produto PD da pressão do gás P durante a deposição pela distância alvo-substrato D . Tendo em vista a energia com que os átomos chegam ao substrato e o processo de termalização, para uma determinada potência utilizada, é equivalente aumentar a pressão de deposição ou a distância entre alvo e substrato. Para temperaturas do gás menores que 1000 K, foi previsto por [145] e [146] que a termalização ocorre para valores do produto PD na faixa de 200-300 Pa mm.

O balanço de energia detalhado e a temperatura do gás T_g não são muito bem estabelecidas, nem teórica nem experimentalmente, devido à dificuldade da medida. Segundo Somekh [147], para estimar o efeito de T_g na termalização, é suficiente considerar uma distribuição de velocidades (a temperatura do gás é associada à energia cinética média das partículas) que, em altas potências, altas taxas de deposição e relativamente baixas pressões (< 1 Pa), apenas seja mais concentrada do que para os átomos desbastados e átomos nêutros refletidos. Ele mostra que a “temperatura” do gás nos cálculos do modelo é apenas uma função da potência aplicada e da geometria do sistema. Assim, para um determinado sistema experimental, T_g pode ser relacionada diretamente com a potência. Quantitativamente, os valores para a temperatura do gás variam de cerca de 300 K, para baixas potências de deposição, até mais de 600 K, para altas potências, onde as transferências de energia dos átomos desbastados e átomos nêutros refletidos são mais significantes. Para experimentos em uma determinada pressão fixa e variando-se a potência, há menos termalização para maiores potências.

C.2.2 Modificação dos filmes devido à incidência de partículas energéticas

O bombardeamento do substrato (algumas vezes causando *resputtering*) durante a deposição, por partículas muito energéticas (átomos nêutros refletidos do alvo, íons e elétrons do plasma, átomos desbastados com energias muito altas, íons negativos criados na superfície do alvo, átomos e íons provenientes de impurezas), é normalmente observado em técnicas que utilizam plasma ou feixe de íons [148]. Este bombardeamento pode resultar em alterações estruturais como: redução no tamanho de grão, orientação cristalina preferencial, aumento ou diminuição na densidade de empacotamento, tensões armazenadas, adesão do filme ao substrato, expansões ou contrações nos parâmetros de rede, efeitos topográficos na superfície, mudança na densidade de nucleação nos primeiros estágios de crescimento do filme, e outros efeitos relacionados.

Tamanho de grão

Vários autores [149, 150] relatam efeitos do bombardeamento, por partículas altamente energéticas, no tamanho de grão dos filmes finos resultantes. Na maioria dos casos, o resultado é uma redução no tamanho de grão médio.

Orientação cristalina

Um dos efeitos do bombardeamento do filme durante o crescimento pode ser a produção de uma orientação cristalina preferencial. De acordo com a referência [151], a orientação depende principalmente da energia liberada para a superfície do filme por átomo que chega. Para alguns casos as mudanças nas orientações é dependente da espessura do filme, o que é explicado por considerações envolvendo a energia de superfície e tensões mecânicas. Em filmes mais finos a energia de superfície é mais importante e, conforme o filme torna-se mais espesso, processos de recuperação do volume tornam-se mais importantes.

Densidade de nucleação

Outro efeito freqüente, resultante do bombardeamento do filme por partículas energéticas nos primeiros estágios de nucleação e coalescência, é o aumento na densidade espacial dos núcleos na superfície. Este aumento na densidade de aglomerados pode, em alguns casos, ser relacionado à redução no tamanho de grão cristalino discutido acima.

Defeitos estruturais

O *resputtering* pode aumentar a densidade de vacâncias e deslocamentos na estrutura do filme resultante. A energia das partículas incidentes sobre o filme influencia o tipo e a migração dos defeitos introduzidos durante o crescimento. A temperatura do substrato pode eliminar

alguns tipos de imperfeições.

Distorções na rede cristalina

O bombardeamento durante o crescimento do filme não somente induz orientação cristalina preferencial, mas também pode distorcer as dimensões da célula unitária da rede cristalina em relação aos valores do material em forma massiva. Distorções da forma cúbica para a tetragonal são frequentemente relatadas [152]. As distorções nos parâmetros de rede também são dependentes do ângulo de incidência entre as partículas energéticas e o substrato [153]. Desta forma, é possível provocar dilatações na rede induzidas pela alteração da energia dos íons incidentes sobre o filme.

Densidade

Filmes formados por evaporação normalmente possuem uma estrutura característica: colunar aberta com longos espaços vazios entre as colunas. Por sua vez, filmes depositados por *sputtering*, dependendo das condições de deposição, podem crescer com uma variedade maior de formas cristalinas. O bombardeamento durante o crescimento trabalha no sentido de modificar uma estrutura colunar e contribuir para a formação de grãos menores, porém mais compactados, ou seja, de um filme mais denso. Outra consequência é que os filmes bombardeados com partículas mais energéticas são menos porosos, possuem menos espaços vazios, sendo menos susceptíveis à mudanças ambientais por mais tempo.

Tensões residuais

O armazenamento de tensões, em filmes sujeitos à bombardeamento durante o crescimento, é atribuído à vários fatores: colisões de recuo internas ao filme, implantação de átomos inertes do gás, armazenamento de energia térmica que resulta em um efeito de tratamento térmico, alterações nos níveis de impureza [154, 155], alta mobilidade dos átomos na superfície, e outros. Se os coeficientes de expansão térmica e/ou os parâmetros de rede do filme e do substrato forem diferentes, certamente surgirá algum tipo de tensão na interface. Se o chamado *mismatch* for muito grande o filme pode inclusive descascar e escamar.

Topografia da superfície

A morfologia da superfície de um filme depende fortemente do fluxo e tipo de partículas energéticas que chegam na superfície durante a deposição. Um aspecto importante da topografia é relacionado ao tamanho de grão e à orientação cristalina. Outro aspecto pode ser relacionado à difusão dos átomos na superfície, que pode sofrer um acréscimo devido à energia das partículas energéticas. Um terceiro aspecto da topografia do filme é uma consequência do processo de *resputtering*, inevitável para colisões com partículas cujas energias são maiores que a mínima

para ejetar um átomo do filme. Como as partes mais salientes são desbastadas mais rapidamente do que o restante do plano do filme, o *resputtering* resulta em uma superfície mais suave. Neste ponto é importante ressaltar que a rugosidade superficial pode influenciar consideravelmente as propriedades magnéticas como coercividade, por exemplo, além da resistividade elétrica.

Implantação de átomos do gás

Partículas energéticas do gás (que são normalmente átomos inertes) bombardeando o filme em crescimento podem ser aprisionadas dependendo da energia da partícula, da temperatura do gás e do ordenamento cristalino do filme. Em filmes metálicos policristalinos a probabilidade de implantação de um átomo do gás cai rapidamente em temperaturas de deposição maiores que cerca de 350°C [156]. Isto é explicado em termos do aumento na difusão destes em direção às fronteiras de grãos e de uma menor probabilidade de encapsulamento pelos átomos do filme.

Resistividade

A resistividade elétrica de um filme pode ser modificada pelas alterações estruturais. Este efeito resulta principalmente da diminuição do tamanho de grão em filmes bombardeados por partículas energéticas. Isto geralmente aumenta a resistividade devido ao acréscimo do espalhamento nas fronteiras de grão. Além disso, o papel do bombardeamento e do *resputtering* na determinação dos níveis de impurezas incorporadas também pode influenciar as propriedades de transporte eletrônico.

Estequiometria

Embora mais notável para o caso de técnicas de *sputtering reativo*, o bombardeamento por partículas com energia suficiente para provocar *resputtering* também desempenha papel importante na determinação da estequiometria de filmes finos de ligas metálicas. Isto ocorre devido às diferentes taxas de desbastamento de cada elemento do composto, o que pode ocasionar a deficiência de algum dos elementos em relação à estequiometria do material massivo.

C.2.3 Interdifusão em filmes finos

Interdifusão entre substrato e filme, ou entre camadas adjacentes de uma estrutura com várias camadas, é um problema relacionado à formação e propriedades dos filmes finos altamente influenciado por fenômenos de transporte de massa. Quando as dimensões características dos filmes tornam-se comparáveis aos comprimentos de difusão atômicos, são esperadas mudanças nas composições das interfaces. Estas reações podem contribuir para a formação de novas fases, precipitados ou até mesmo compostos em forma de camadas

que alteram a integridade e as propriedades iniciais do filme. Algumas consequências são instabilidades no funcionamento de dispositivos devido principalmente à mudanças na condutividade, propriedades óticas, adesão do filme ao substrato, e surgimento de tensões armazenadas.

Os problemas devido à interdifusão normalmente aparecem quando combinam-se materiais vizinhos que são quimicamente reativos. Os principais mecanismos de transporte de massa envolvem difusão entre materiais miscíveis [157] e/ou difusão em fronteiras de grão [158]. Este último é uma consequência dos tamanhos de grão relativamente pequenos e da alta densidade de fronteiras de grão em certos materiais. A rápida difusão em uma fronteira de grão, aliada à sua abundância, estabelece um excelente caminho através do qual o transporte de massa pode ocorrer mesmo em temperaturas relativamente baixas, pois as energias de ativação de difusão normalmente são pequenas.

C.3 Caracterização estrutural e morfológica

C.3.1 Difração de raios-X

Em cristais, as distâncias interatômicas são da ordem de ângstroms. Desta forma, ao incidir sobre um cristal radiação com comprimento de onda desta ordem de grandeza, pode-se obter informações sobre sua estrutura cristalina, já que nestas condições ele se comporta como uma rede de difração tridimensional. A difração de raios-X (*X-ray diffraction*, XRD) ainda é a técnica melhor adaptada e a mais utilizada em estudos cristalográficos. Devido ao enorme banco de dados disponível com padrões de difração de praticamente todas as fases cristalinas dos materiais já estudados (padrões de difração de pó), é possível identificar fases em materiais policristalinos e ainda determinar suas quantidades relativas à partir das intensidades dos picos de difração. É possível obter informações como parâmetros de rede e geometria da célula unitária, orientação preferencial em policristais, tamanho de grão cristalino, defeitos e tensão residual.

Na formulação de Bragg para a difração de radiação por um cristal, considera-se que este seja formado por planos atômicos paralelos entre si e que sejam separados por uma distância d constante. Assim, para que um feixe seja refletido intensamente pelo cristal é necessário que um plano cristalino reflita parcial e especularmente a radiação incidente, e que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtivamente. A condição para que ocorra esta

interferência é a famosa lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (\text{C.6})$$

onde θ é o ângulo de incidência do feixe, λ o comprimento de onda da radiação e n é um inteiro. Desta forma, para que haja interferência construtiva entre raios refletidos por dois planos sucessivos, a diferença de caminho ótico percorrido entre os raios ($2d\sin\theta$) deve ser igual à um número inteiro de comprimentos de onda. Esta lei é consequência direta da periodicidade da rede cristalina e impõe uma correspondência estrita entre θ e λ . Incidindo-se radiação branca sobre um cristal em um ângulo qualquer, ocorrerão feixes espalhados em ângulos bem definidos, que correspondem às várias famílias de planos cristalinos com diferentes espaçamentos d . Por outro lado, se a radiação for monocromática e incidir em um ângulo qualquer, em geral não haverá feixe difratado.

O equipamento disponível no LMMM (figura C.8) trata-se de um difratômetro Brüker D8 Advance que possui goniômetro na geometria de Bragg-Brentano (ou θ - 2θ), tubo de raios-X com alvo de cobre e detector LinxEye de tiras de silício. Para selecionar apenas o comprimento de onda característico de uma transição eletrônica da camada L para a K de um átomo do alvo (emissão K_{α} de cobre, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), são utilizados filtros que absorvem o espectro contínuo e as outras emissões menos intensas características do cobre. O feixe ainda é colimado através da utilização de *sollers* e *slits* na saída do tubo e entrada do detector. Como a radiação é monocromática, um difratograma medido pelo equipamento nesta geometria constitui-se em uma varredura em ângulos da intensidade de radiação que chega ao detector. Como o porta-amostras é mantido fixo, o tubo e o detector são movidos por motores de passo de modo que o ângulo entre eles é sempre 2θ , conforme mostra a figura C.8. Cada vez que o ângulo medido é tal que satisfaz a condição de interferência construtiva para raios refletidos por uma determinada família de planos (hkl) do cristal, ou seja, para um determinado d e para o λ utilizado, a intensidade de radiação detectada aumenta e surge um pico de Bragg no difratograma.

O método de medição descrito acima é uma variação do conhecido como método do pó ou de Debye-Scherrer. Considerando que o cristal seja reduzido a um pó muito fino, cujos eixos cristalinos de cada um dos grãos são orientados aleatoriamente, a figura de difração produzida pelo pó é aquela que se obteria combinando todas as difrações possíveis para todas as orientações possíveis de um monocristal. Cada partícula do pó é um pequeno cristal orientado aleatoriamente em relação à direção do feixe incidente, de modo que cada família de planos (hkl) produzirá um pico de difração. Um resultado idêntico é esperado para a figura de difração de um material policristalino. Pela análise das posições angulares dos picos, é possível calcular os parâmetros de rede da célula unitária da estrutura cristalina. No entanto, a interpretação

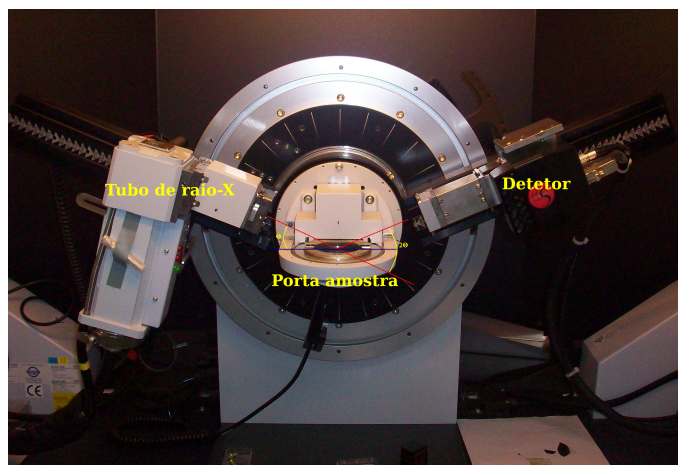


Figura C.8: Difratorômetro Brüker D8 Advance com goniômetro na geometria de Bragg-Brentano, tubo de raios-X com alvo de cobre e detetor LinksEye de tiras de silício.

completa de um difratograma de pó depende também da análise da forma e intensidade dos picos difratados.

Dentre os fatores que determinam as amplitudes dos picos de Bragg estão o fator de forma atômico e o fator de estrutura geométrico. O primeiro é dado por um número que depende da densidade eletrônica dos átomos que constituem o cristal e de como tais elétrons são distribuídos no espaço. Em suma, o fator de forma atômico descreve a eficiência do espalhamento dos raios-X por um dado átomo numa certa direção e para uma determinada radiação, ou seja, depende do comprimento de onda do feixe incidente, do número atômico do átomo presente no cristal e do ângulo de espalhamento. Por sua vez, o fator de estrutura geométrico está relacionado ao espalhamento coerente por todos os átomos da estrutura, levando em conta os vários tipos de átomos presentes no cristal e também as posições que estes ocupam na célula unitária. Em certas estruturas cristalinas é possível, então, que algumas linhas de difração estejam muito atenuadas ou mesmo ausentes, embora permitidas pela condição geométrica de Bragg. Estes fatores permitem que dois difratogramas de compostos diferentes, mesmo possuindo células unitárias e parâmetros de rede semelhantes, sejam completamente distintos. Conhecendo o padrão de difração de pó para uma determinada fase cristalina pode-se identificá-la em amostras desconhecidas e, analisando a intensidade relativa dos picos de difração em comparação com a ficha cristalográfica padrão, é possível perceber se existe alguma direção preferencial de crescimento em um policristal.

Considerando o difratograma de um material amorfo (sem organização estrutural de longo alcance), como não há planos atômicos paralelos e separados por uma distância constante, não deve ocorrer a presença de picos de Bragg. Por outro lado, a figura de difração de um cristal perfeito, se o equipamento de medição permitisse, deveria apresentar linhas de difração.

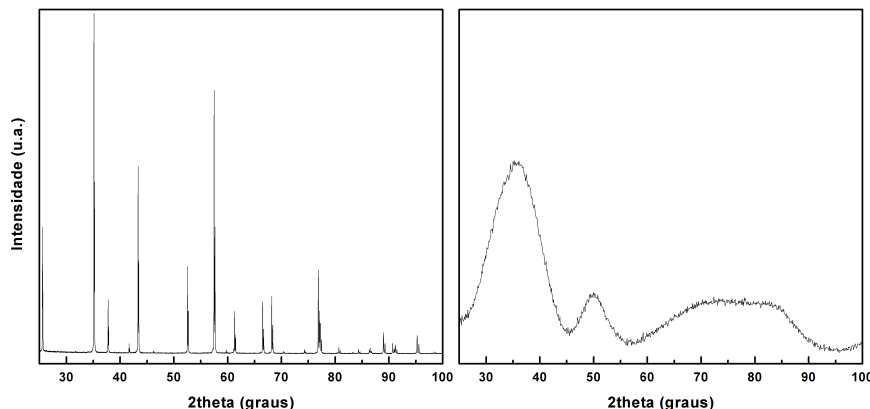


Figura C.9: Exemplo de difratograma de uma amostra policristalina de Al_2O_3 (esquerda) e de um filme fino da liga CoFeB com caráter amorfo (direita), ambas medidas no LMMM.

Em outras palavras, os picos deveriam possuir a largura de uma função delta, e a amplitude relacionada aos fatores discutidos acima. Em amostras reais os picos de difração sempre possuem uma certa largura (figura C.9). Considerando situações extremas, se a amostra for um monocristal, a largura dos picos só depende da resolução em ângulos do difratômetro; se a amostra possuir um caráter amorfo observa-se, em vez de um pico de Bragg, apenas um calombo de largura muito grande. Assim, pode-se relacionar a largura de um pico de difração ao comprimento de alcance da ordem cristalina de um material. Tal comprimento é chamado de tamanho de grão cristalino (L) e pode ser estimado, em ângstroms, pela fórmula de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (\text{C.7})$$

onde β é a largura à meia altura do pico de Bragg e θ sua posição angular. Assim, um material amorfo possui tamanho de grão cristalino muito pequeno e um cristal perfeito possui tamanho de grão infinito.

C.3.2 Reflectometria de raios-X

O difratograma de raios-x obtido pela geometria de Bragg-Brentano é normalmente dividido em duas regiões, baixos ângulos ($\leq 10^\circ$) e altos ângulos ($\geq 10^\circ$). Enquanto a região de altos ângulos depende fortemente da estrutura cristalina de uma amostra, a interferência na região de baixos ângulos resulta da modulação química de uma estrutura na forma de camadas finas. De fato, ocorre reflexão total ou parcial da radiação incidente na interface entre dois materiais com diferentes índices de refração. Para filmes finos com espessuras de dezenas de nm, os feixes refletidos nas interfaces do mesmo podem se combinar e formar um padrão de interferência. A análise deste padrão fornece informações sobre a morfologia do filme e das camadas.

Kiessig foi o primeiro a notar os efeitos de interferência na refletividade de raios-x, de modo que as franjas de interferência vistas nas figuras de difração são chamadas de franjas de Kiessig. Nos primeiros estudos sobre a técnica [159, 160], Kiessig mostrou como a espessura de filmes finos poderia ser determinada a partir de medidas da refletividade de raios-X. No início dos anos 1950, Parrat desenvolveu a teoria de como aplicar a técnica para amostras na forma de multicamadas e obter o perfil de densidade eletrônica da região superficial [161]. Em 1959 a reflectometria de raios-X (*X-ray reflectometry*, XRR) foi utilizada para determinar a densidade de filmes finos [162] e em 1960 para estudar o tratamento térmico e oxidação de filmes crescidos por técnicas de evaporação [163]. A técnica permaneceu então relativamente desconhecida até os anos 90, quando foram desenvolvidas maneiras para se levar em conta a rugosidade superficial e rugosidades e interdifusões interfaciais nos procedimentos analíticos [164, 165]. A partir de então, XRR passou a atrair muito mais atenção como técnica de caracterização morfológica de superfícies e filmes finos. No entanto, a técnica só pode ser aplicada para estudos de superfícies relativamente suaves e lisas, sendo que rugosidades da ordem de algumas dezenas de nm tornam-na impraticável. Devido ainda à absorção de radiação pelo material estudado e à resolução instrumental do difratômetro, ela só pode ser utilizada para cálculos de espessuras em filmes finos e/ou multicamadas de espessura menor que algumas centenas de nm.

Para a determinação da espessura de um filme fino, como utilizado para a maioria das amostras apresentadas nesta tese, a análise pode ser realizada diretamente pela extensão da formulação de Laue, do problema da difração em um cristal, para a região de baixos ângulos de incidência. Equivalente à formulação de Bragg, a descrição de Max Von Laue mostra que a condição de interferência construtiva é satisfeita quando a variação do vetor de onda da radiação incidente for igual a um vetor da rede recíproca de um cristal, ou seja,

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{Q}. \quad (\text{C.8})$$

Na região de baixos ângulos, conforme discutido, a interferência construtiva ocorre entre feixes refletidos nas superfícies e interfaces das camadas de filmes finos, portanto, convém chamar \vec{Q} apenas de vetor de espalhamento. Isolando \vec{k}' e elevando os membros da equação C.8 ao quadrado, obtém-se

$$k'^2 = (\vec{k} - \vec{Q})^2 = k^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{Q} + Q^2. \quad (\text{C.9})$$

Como o espalhamento é elástico (hipótese que também está implícita na formulação de Bragg), tem-se que $k'^2 = k^2$ e, assim,

$$2\vec{k} \cdot \vec{Q} = Q^2. \quad (\text{C.10})$$

Isto significa que o plano bissetriz a um certo vetor \vec{Q} é um plano da família de planos responsáveis pela difração na formulação de Bragg. Mostra-se isto facilmente observando que

\vec{k} e \vec{k}' fazem o mesmo ângulo θ em relação ao plano perpendicular à \vec{Q} . Desta forma, como o ângulo entre os vetores de onda e de espalhamento é $\theta + 90^\circ$, pode-se escrever

$$\vec{k} \cdot \vec{Q} = kQ \text{sen}\theta. \quad (\text{C.11})$$

Das equações C.10 e C.11:

$$kQ \text{sen}\theta = \frac{Q^2}{2} \longrightarrow Q = 2k \text{sen}\theta \longrightarrow Q = \frac{4\pi \text{sen}\theta}{\lambda}, \quad (\text{C.12})$$

onde é usado $k = 2\pi/\lambda$. Como a relação C.12 é equivalente à Lei de Bragg ($2d \text{sen}\theta = n\lambda$), nota-se também que

$$Q = \left(\frac{2\pi}{d} \right) n, \quad (\text{C.13})$$

ou seja, a partir do coeficiente angular da curva Q vs n é possível obter o espaçamento interplanar. O que se faz no LMMM para conhecer a espessura de um filme fino monocamada a partir de uma medida de XRR é justamente isto, usando a relação entre o vetor de espalhamento e o ângulo de incidência (C.12), plota-se a refletância pelo módulo do vetor de espalhamento. Em seguida, atribui-se um índice n a cada franja de Kiessig presente na figura de difração e toma-se os valores de Q para o máximo de cada franja (interferência construtiva), podendo-se plotar Q vs n e então determinar a espessura d do filme.

Enquanto os períodos da modulação de R em função de Q são relacionados à(s) espessura(s) da(s) camada(s) e a posição do ângulo crítico (até o qual ocorre reflexão externa total da radiação incidente) depende da densidade da superfície, a amplitude da modulação e a atenuação de R com Q caracterizam as interfaces do filme. A refletividade de uma interface perfeita é proporcional à diferença nas densidades eletrônicas dos constituintes das camadas, mas é reduzida pela desordem causada por interdifusão ou rugosidade nas interfaces. Para obter o perfil de profundidade químico de uma amostra, as refletividades de estruturas modelo são calculadas e comparadas às observadas por XRR. Cada camada é caracterizada por sua densidade ρ (g/cm^3) e espessura z (Å), e a rugosidade e/ou interdifusão através das interfaces. A desordem através de uma interface pode ser calculada conectando-se uma camada à outra através de um perfil de densidade caracterizado por uma função erro, cuja derivada Gaussiana possui largura rms de σ (Å). Para ajustar as curvas calculadas aos dados experimentais e obter essas informações pode-se utilizar o algoritmo de Marquardt [166], que baseia-se em um teste de mínimos quadrados. Um *software* que realiza este tipo de cálculo é o “*software* para modelagem de propriedades ópticas IMD”, cujos métodos são descritos em [167]. Outra opção é o programa WINGIXA, da Philips.

A figura C.10 mostra um exemplo de difratograma, plotado no formato R vs θ , medido na

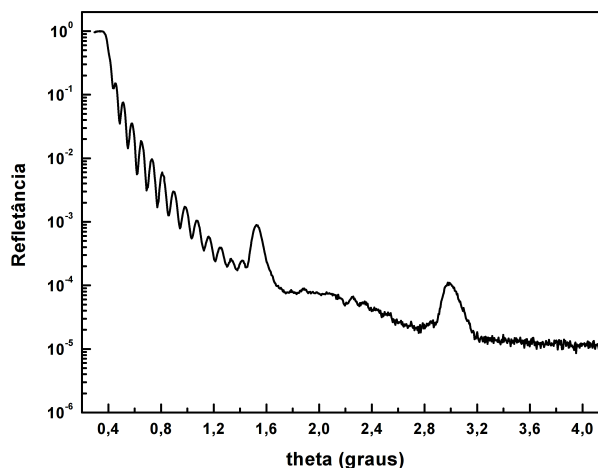


Figura C.10: Exemplo de difratograma de um filme fino na forma de multicamadas (15 bicamadas) medido na região de baixos ângulos para análise pela técnica de XRR.

região de baixos ângulos para um filme fino na forma de multicamadas (15 bicamadas). Após o ângulo de reflexão externa total nota-se a presença de franjas de Kiessig, cuja periodicidade é relacionada à espessura total do filme (interferência construtiva entre feixes refletidos nas interfaces ar/filme e filme/substrato). Os dois picos de maior intensidade, cuja periodicidade é maior (o que significa distância interplanar menor), estão relacionados à espessura de cada bicamada. Ainda observa-se que, após o primeiro pico mais intenso, as franjas de Kiessig começam a perder resolução até que somem completamente devido às imperfeições na superfície e nas interfaces da estrutura.

As amostras produzidas ao longo dos trabalhos apresentados nesta tese foram medidas pela técnica de XRR. Assim, foi possível determinar as espessuras dos filmes, que depende apenas do período da modulação do padrão de interferência. Por exemplo, para os filmes produzidos com a receita otimizada no equipamento de *sputtering* do LCN da UFRGS, a taxa de deposição calculada é de 2 nm/min. Características como densidades e rugosidades foram calculadas a partir do ajuste/simulação das curvas experimentais baseado em estruturas teóricas pelo *software* WINGIXA. A figura C.11 mostra o ajuste da curva de XRR de uma amostra de AlN crescida, sobre Si(100), nas melhores condições. As características da amostra-modelo que gera o gráfico em vermelho são apresentados no canto superior direito.

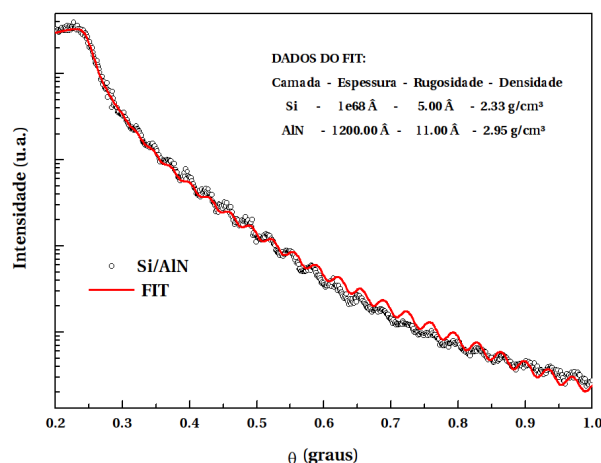


Figura C.11: Padrão experimental de XRR (círculos vazios) e ajuste/simulação (linha vermelha) para uma amostra de AlN crescido sobre substrato de Si(100) por *sputtering* reativo no LCN/UFRGS.

C.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Uma técnica que permite o imageamento tanto no espaço real quanto no recíproco é a microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*, TEM). Como a amostra é iluminada por um feixe de elétrons, cujo comprimento de onda é muito menor do que luz visível, microscópios de transmissão são capazes de alcançar uma resolução/magnificação muito maior que microscópios ópticos. Isto permite a visualização de detalhes tão pequenos quanto colunas de átomos. Em pequenas magnificações, a imagem é resultante da absorção eletrônica no interior do material, devido à espessura e composição. Em magnificações maiores, interações complexas modulam a intensidade da imagem, requerendo uma análise mais detalhada. Com o uso da tela ou de detectores auxiliares na câmara de ultra-alto-vácuo de um microscópio TEM, é possível obter informações como composição química (estequiometria), estrutura cristalina, estrutura eletrônica, alterações de fase do feixe devido à interações eletrônicas, além da imagem direta devido à absorção. É possível obter resolução atômica pelo método chamado de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (*high resolution TEM*, HRTEM). Neste caso a imagem é formada pelo contraste de fase, que não é intuitivo por causa das aberrações das lentes eletromagnéticas, como astigmatismo, aberração esférica e aberração cromática. Assim, a utilização de um algoritmo corretor das aberrações é fundamental. Outra possibilidade em microscópios modernos é focar o feixe em uma região pequena e gerar a imagem através de uma varredura do feixe focalizado (*scanning TEM*, STEM).

Em um microscópio TEM, um feixe de elétrons com densidade de corrente uniforme é transmitido através de uma amostra ultra-fina. A imagem é resultado das interações do feixe

com o interior da amostra durante a transmissão. Em suma, o feixe é emitido de um canhão de elétrons e acelerado em direção à uma tela fluorescente ou câmera CCD, passando pela amostra no caminho. Conforme é ilustrado na figura C.12, entre a fonte de elétrons e a amostra há um conjunto de lentes (eletromagnéticas) condensadoras para focalizar o feixe. Após ser colimado e atravessar a amostra, o feixe transmitido passa pela lente objetiva, que focaliza o feixe espalhado pela amostra. A imagem gerada no plano focal da lente objetiva corresponde à projeção, em duas dimensões, do volume iluminado pelo feixe. A lente projetora pode projetar, na tela de fósforo ou CCD, tanto a imagem formada no plano focal quanto no plano imagem da lente objetiva. No primeiro caso é possível visualizar a imagem do plano recíproco, enquanto no segundo a imagem do espaço real.

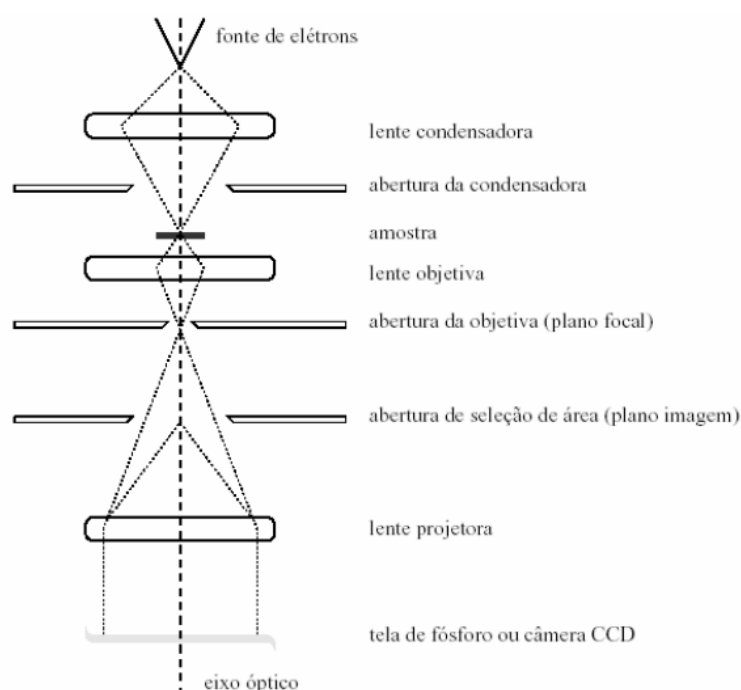


Figura C.12: Esquema representativo das principais partes de um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptada de [168].

No plano focal, a imagem da amostra pode ser formada apenas pelo feixe transmitido (campo claro) ou pelos feixes difratados (campo escuro), por meio de uma abertura. Na figura C.13 são ilustradas as formas como é feita esta seleção. O contraste ocorre devido à variação das intensidades dos feixes transmitidos e difratados por causa das condições de difração e do efeito das características microestruturais no caminho dos elétrons. Grãos orientados aleatoriamente em todas as direções, como em um material policristalino, geram um padrão de difração com vários anéis concêntricos em torno do feixe transmitido de forma direta. A partir do raio de um anel é possível calcular a distância interplanar responsável pela difração. Por sua vez, monocristais fornecem um padrão de difração apresentando apenas pontos brilhosos, cujas

posições também são relacionadas à planos da estrutura cristalina. Desta forma, o padrão de difração permite identificar a célula unitária e orientação cristalina de um material (de forma análoga à difração de raios-X). No caso da imagem a campo claro, o contraste permite identificar regiões cristalinas (escuras) e amorfas (claras). Na microscopia a campo escuro, os grãos cristalinos orientados na direção cristalográfica escolhida (pela abertura da objetiva) aparecem claros sobre um fundo escuro que corresponde à matriz amorfa.

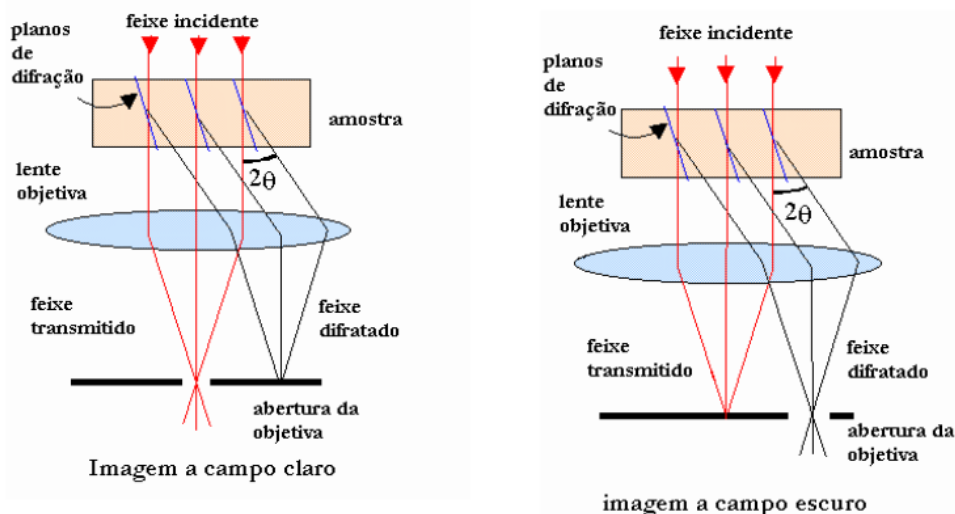


Figura C.13: Esquema representativo dos modos de seleção de imagem no plano focal (campo claro e campo escuro) utilizando a abertura da objetiva em um microscópio TEM. Adaptada de [168].

C.4 Otimização da produção de filmes finos de AlN

As primeiras tentativas de produção de filmes de AlN foram realizadas no LMMM/UFSM, por *magnetron sputtering* RF, a partir de alvo estequiométrico de AlN. Uma pequena evolução foi alcançada, entretanto, como o alvo era de propriedade da UFRN, não foi possível seguir investindo nesta linha. O próximo passo foi realizar tentativas, através de *magnetron sputtering* reativo, a partir de alvo de Al metálico em atmosfera reativa de Ar e N₂. Este estudo, em um primeiro momento, também apresentou pouca evolução, principalmente devido aos limites da fonte de potência RF do LMMM que, inclusive, estragou durante a investigação. O estudo continuou em colaboração com o prof. Antônio Marcos Helgueira de Andrade do LCN da UFRGS. As características do equipamento da UFRGS, que permite a utilização de potências mais elevadas, um controle automatizado dos fluxos e pressões parciais dos gases e também da vazão de bombeamento (importante para obter reprodutibilidade), e ainda pressões de base mais baixas (e, conseqüentemente, menor grau de contaminação) permitiram a obtenção de amostras com excelente qualidade cristalina e reprodutíveis. Todavia, após algumas modificações realizadas no sistema do LMMM e mais algumas tentativas, também foram obtidas amostras

com boa qualidade no sistema do LMMM, mas por *magnetron sputtering* reativo DC (no LCN/UFRGS utilizara-se fonte RF). Para uma melhor apresentação da etapa de otimização da produção dos filmes finos de AlN, este capítulo é dividido cronologicamente.

C.4.1 Amostras produzidas a partir de alvo de AlN

Como o prof. Márcio Corrêa, da UFRN, possuía um alvo estequiométrico de AlN e colaboração com o trabalho, as primeiras tentativas de crescimento dos filmes foram realizadas por *magnetron sputtering* RF a partir deste alvo. A figura C.14 mostra um difratograma do alvo. As barras vermelhas representam as intensidades relativas dos picos de Bragg retiradas do padrão de difração de pó de uma estrutura de AlN hexagonal (ficha 076-0702 do banco de dados PDF - *Powder Diffraction File*). O pico correspondente aos planos (002) do AlN aparece destacado na figura. Uma amostra com a qualidade pretendida deve apresentar apenas este pico em sua figura de difração, o que comprova a texturização do filme crescendo com o eixo c cristalográfico na direção normal ao plano do substrato.

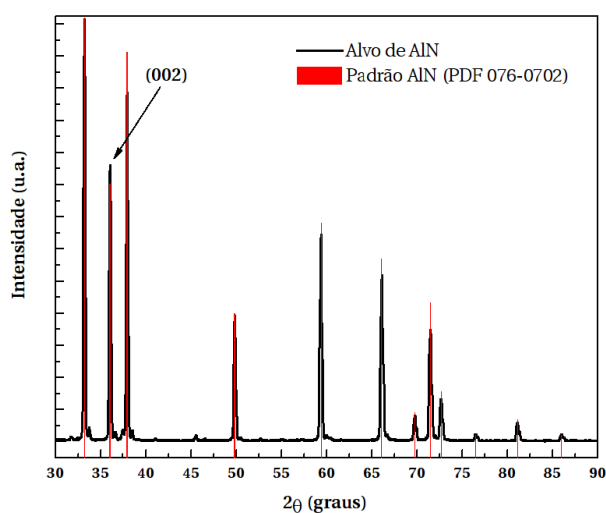


Figura C.14: Difratograma do alvo estequiométrico de AlN. As barras vermelhas representam as intensidades relativas dos picos de Bragg no padrão de difração de pó para AlN hexagonal (ficha 076-0702 do banco de dados PDF).

A produção de bons filmes sem a utilização de atmosfera reativa seria um excelente resultado. Entretanto, no pouco tempo disponível com o alvo na UFSM, não foi possível obter grandes avanços. Foram depositados filmes sobre substratos de Si(111) e vidro. A figura C.15 mostra os melhores difratogramas para amostras produzidas sobre Si. A curva com círculos cheios é a medida de uma amostra depositada sobre Si à temperatura ambiente e a com círculos vazios a de um filme crescido à 300°C. Percebe-se que a temperatura ajudou um pouco na cristalização do filme. Todavia, não é possível relacionar o pico aparecendo em cerca de

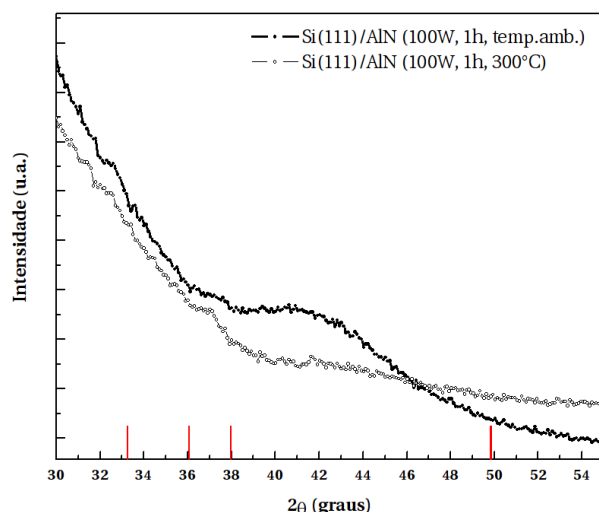


Figura C.15: Difratogramas de dois filmes de AlN crescidos sobre substrato de Si(111), a partir de alvo de AlN, um à temperatura ambiente e outro à 300°C.

$2\theta = 37^\circ$ com a ficha padrão do AlN. Além disso, a baixa intensidade e a largura elevada indicam uma cristalinidade muito pobre.

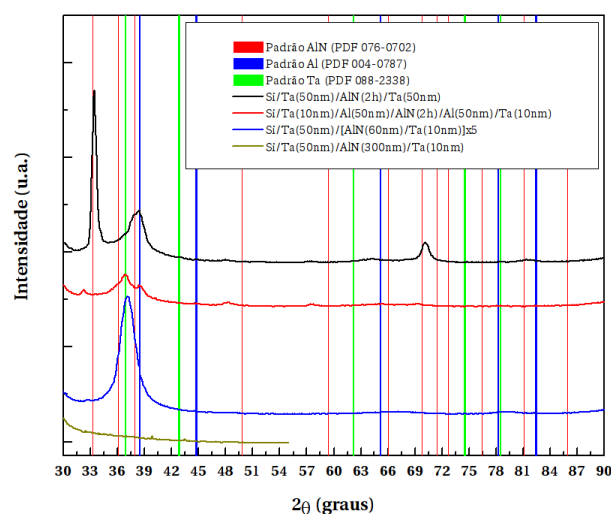


Figura C.16: Difratogramas de amostras de AlN produzidas com camadas semente e superior de Ta e/ou Al. As listas coloridas representam as posições dos picos nas fichas padrões de AlN (vermelho), Al (azul) e Ta (verde).

Outras tentativas foram realizadas com a deposição de camadas semente e superior antes e após o filme de AlN, respectivamente. A figura C.16 mostra os difratogramas desta série de amostras crescidas sobre Si. Foram utilizados Ta ou então Ta/Al e Al/Ta. Foi produzida uma multicamada onde intercalou-se camadas mais finas de AlN com espaçadores de Ta. As linhas coloridas da figura C.16 marcam as posições dos picos retiradas dos padrões para AlN (vermelho), Al (azul) e Ta (verde). No difratograma da multicamada (azul) nota-se um pico intenso em $2\theta = 37,5^\circ$, entretanto, ele é atribuído ao Ta. Na amostra da forma

Si/Ta/Al/AlN(2h)/Al/Ta (onde a denotação 2h refere-se ao tempo de deposição, pois não foi possível determinar as espessuras), pode-se perceber que alguns picos podem ser relacionados à ficha do AlN, porém deslocados para a esquerda (o que significa que o parâmetro de rede é maior que o do pó padrão). Isto demonstra que o filme é policristalino, mas possui pouca qualidade devido às intensidades relativamente baixas e posições deslocadas dos picos. Já a amostra da forma Si/Ta/AlN(2h)/Ta possui qualidade superior, inclusive um certo grau de orientação preferencial com a direção a cristalográfica crescendo perpendicularmente ao substrato. Isto pode ser percebido pelas intensidades relativamente altas dos picos em $2\theta = 33,2^\circ$ (100) e $2\theta = 69,8^\circ$ (200). De qualquer forma, a orientação buscada não aparece em nenhuma das amostras.

C.4.2 Amostras produzidas por *sputtering reativo RF* na UFSM

A figura C.17 mostra os difratogramas de algumas amostras produzidas no sistema de deposições da UFSM, por *magnetron sputtering* reativo RF, a partir de alvo metálico de Al em atmosfera reativa de Ar e N₂. As porcentagens na legenda indicam a razão entre a pressão parcial de N₂ e a pressão total. Para as amostras fabricadas à temperatura ambiente observa-se, entre vários não indexados, os picos em $2\theta = 33,2^\circ$ e $2\theta = 36,1^\circ$, relacionados aos planos (100) e (002) do AlN, respectivamente. Estes picos aparecem mais intensos para pressões parciais de N₂ maiores, entretanto, as amostras depositadas com temperaturas maiores (inclusive com potências maiores) não apresentaram picos de Bragg no difratograma.

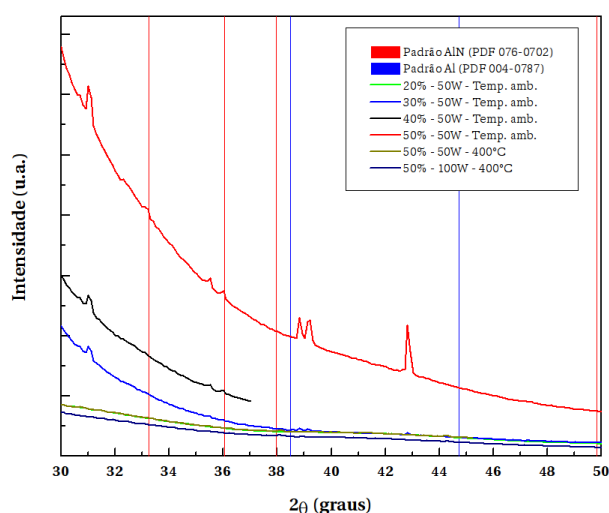


Figura C.17: Difratogramas de amostras de AlN produzidas por *sputtering* reativo RF, na UFSM, com diferentes pressões parciais de N₂, potências RF e temperaturas.

Com base nessas observações, acredita-se que não foi possível obter-se a orientação preferencial desejada devido à atmosfera de deposição encontrar-se, naquela época, com níveis

de contaminação relativamente elevados para uma deposição reativa. Cogitou-se também que provavelmente seria necessário combinar temperaturas elevadas com potências RF maiores. Como a câmara de deposição da UFSM permaneceu desativada para adaptações e consertos durante alguns meses, e também pelo fato de não ser possível utilizar potências maiores que 100 W RF neste sistema, as próximas tentativas foram realizadas em Porto Alegre. A câmara de deposição da UFRGS é capaz de atingir pressões de base mais baixas pelo fato de permanecer a maior parte do tempo fechada (devido à presença de uma pré-câmara - *load lock*), o que também diminui significativamente o nível de contaminação.

C.4.3 Amostras produzidas por *sputtering reativo RF* na UFRGS

Conforme pode ser inferido pelos difratogramas da figura C.18, as primeiras amostras produzidas no sistema de deposição da UFRGS já resultaram na estrutura desejada. Seguindo as tendências das etapas anteriores, foram produzidos filmes com potência maior (250 W) e temperatura elevada (400°C), na faixa de pressões parciais onde haviam sido observados os picos não indexados em menor quantidade e menos intensos.

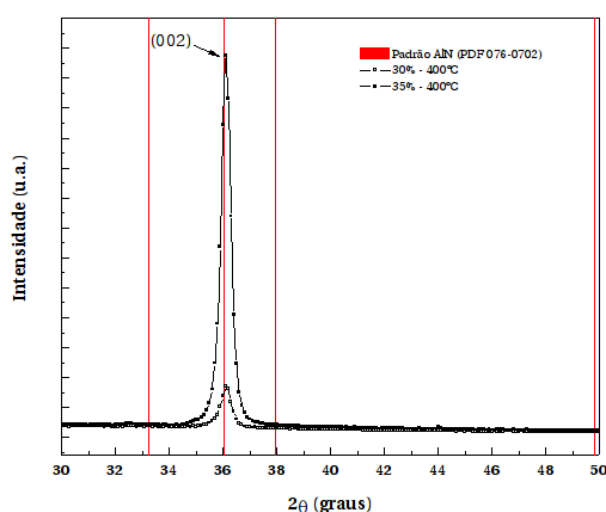


Figura C.18: Difratogramas de amostras de AlN produzidas por *sputtering reativo*, na UFRGS, onde aparece apenas o pico referente aos planos (002). Nota-se a estreita largura à meia altura, principalmente para a amostra produzida à 400°C e pressão parcial de N₂ de 35%

A melhor amostra foi obtida com pressão parcial de N₂ de 35%. Como percebe-se no difratograma em círculos cheios da figura C.18, a presença de um único pico em $2\theta = 36,1^\circ$ indica que o filme de AlN cresceu texturizado com o eixo c cristalográfico na direção perpendicular ao plano do substrato. A intensidade e a estreita largura à meia altura também indicam o excelente grau de cristalinidade da amostra. A taxa de deposição do AlN sob estas condições é de cerca de 2 nm/min.

C.4.4 Amostras produzidas por *sputtering reativo* DC na UFSM

Após a obtenção de bons filmes depositados por *sputtering reativo* com fonte RF no sistema da UFRGS, que permitiram o estudo sistemático apresentado na seção 4.2 e referência [14], novas tentativas foram realizadas no sistema da UFSM a fim de adquirir-se independência com a produção das amostras. Desta vez, para que fosse possível a utilização de energias mais elevadas, utilizou-se fonte de potência DC. Com uma potência DC de 250 W foram obtidos filmes de boa qualidade estrutural e morfológica (apresentados na seção 4.3) à temperaturas de 400°C, 300°C e também 200°C. A taxa de deposição dos filmes bons foi 36 nm/min, bem maior do que a taxa dos filmes bons crescidos no sistema da UFRGS. Esta diferença na taxa de deposição necessária para obtenção de filmes com boa estrutura cristalina pode ser compreendida quando considera-se que a pressão de base da câmara de deposição da UFRGS é mais baixa do que a do sistema da UFSM, implicando em uma diferença significativa dos níveis de contaminação da atmosfera residual. Quanto mais contaminada é uma atmosfera de deposição, mais rápida precisa ser a deposição para que o crescimento do filme não seja prejudicado.

APÊNDICE D - MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

D.1 O princípio de funcionamento

Em geral, microscopia de varredura por sonda (*scanning probe microscopy*, SPM) é o nome genérico dado às várias técnicas de imageamento, que utilizam as interações entre uma ponteira nanométrica e uma superfície, para visualizar propriedades físicas em nanoescala. A primeira, e mais utilizada, foi desenvolvida para observar a morfologia de uma superfície, é a famosa microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM). Esta técnica de alta resolução permite a obtenção de imagens topográficas resolvidas em dimensões da ordem de nm. Consiste em um cantiléver com uma ponteira muito fina (a sonda, com raio de curvatura da ordem de nm) que é usada para varrer a superfície da amostra. Quando a sonda aproxima-se da superfície, forças entre a ponteira e os átomos superficiais provocam uma deflexão do cantiléver de acordo com a lei de Hooke. Dependendo da situação, as forças medidas podem incluir força de contato mecânico (que mapeia a topografia da superfície), mas também forças de van der Waals, forças capilares, ligações químicas, forças eletrostáticas, forças magnéticas, forças piezoelétricas, etc. Assim, dependendo da força envolvida, grandezas adicionais à topografia podem ser medidas simultaneamente através de ponteiros específicas, e diferentes técnicas de SPM são possíveis. Em um microscópio SPM, blocos piezoelétricos são responsáveis pelo movimento x,y,z do porta-amostras (ou da base do cantiléver). Já a deflexão ou vibração do cantiléver, devido à interação da ponteira com a amostra, é lida pelo artifício de um laser incidindo em sua superfície superior e refletido na direção de um fotodetector x,y de quatro quadrantes (figura D.1).

D.1.1 Mecanismos de controle

Para produzir imagens de qualidade, o SPM precisa ser capaz de controlar a interação ponteira-amostra com grande precisão. Este controle é possível com o uso de um circuito eletrônico de *feedback*, o qual busca manter as forças entre a ponteira e a amostra em um

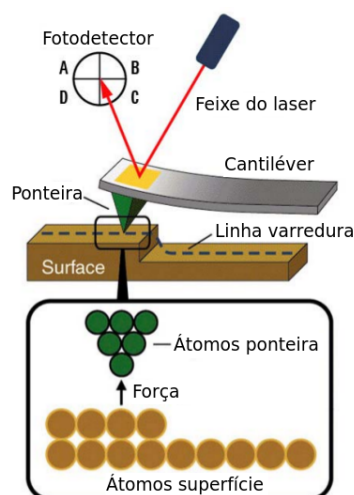


Figura D.1: Princípio básico de um microscópio de força atômica. Adaptada de [169].

nível de *setpoint* especificado pelo microscopista. O movimento do feixe de laser, refletido sobre a superfície da ponta e atingindo o fotodiodo, é monitorado em dois eixos: vertical e horizontal. Conforme a ponta traça as diferentes características da superfície da amostra, seu movimento para cima e para baixo desloca o feixe entre os componentes superior e inferior do fotodiodo. Isto gera diferenças de voltagem no fotosensor que devem ser corrigidas e transformadas, pelo mecanismo de controle, em informação quantitativa de topografia (altura). A maioria dos sistemas de AFM usa configurações com múltiplos ganhos. Estes levam em conta o peso de diferentes aspectos do sinal de erro para determinar a amplitude da reação do atuador piezoelétrico responsável pelo movimento no eixo z.

Um esquema comum de *feedback* utilizado em muitas tecnologias é o controle PID (proporcional-integral-derivativo). Um controlador PID tenta corrigir o erro entre a variável de processo (temperatura, vazão, deflexão ou amplitude de oscilação do cantiléver em AFM, por exemplo) e o *setpoint* especificado pelo operador. Ele faz isso empregando um algoritmo para calcular, e um *hardware*/atuador para gerar uma ação de controle. Esta ação corretiva é a soma de três termos. Em suma, o ganho proporcional multiplica a última medida do sinal de erro, o ganho integral multiplica uma média/soma de sinais de erros, e o ganho derivativo, se utilizado, balanceia a reação baseado na taxa de variação do sinal de erro. Estas três ações juntas ajustam algum elemento de controle - como a corrente elétrica em um aquecedor resistivo de um sistema de controle de temperatura, ou uma válvula controladora de fluxo em um sistema de controle de vazão - em oposição ao sinal do sinal de erro. Muitas aplicações usam somente um ou dois tipos de controle, chamados de I ou PI, em vez de PID. A ação derivativa é extremamente sensível à ruídos de medidas, e por isso normalmente não é utilizada em sistemas de controle do eixo z em AFM's, como é o caso do microscópio utilizado para as medidas desta tese. Os ruídos

significantes em sistemas de AFM, como o ruído térmico no sinal de deflexão, por exemplo, fazem com que todo o sistema de controle seja projetado para utilizar o controle integral de forma pesada. Integrando sobre várias medidas, os efeitos de ruído térmico no cantiléver podem ser contornados. Alguns sistemas comerciais, como é o caso do utilizado nesta tese, empregam uma quarta ação de controle, chamada *look-ahead*. Nesta, o erro em relação ao pixel de mesmo número ao longo do eixo de varredura rápido, mas na(s) linha(s) de varredura anterior(es), é pesado por um ganho *look-ahead* e adicionado à reação agregada. Desta forma, respostas que são adjacentes em espaço, mas não em tempo, são levadas em conta pelo sistema de controle.

D.1.2 O circuito de *feedback* eletrônico

O microscópio SPM é projetado para controlar precisamente a posição da ponteira em relação à superfície da amostra. No caso de AFM em modo contato, isto normalmente significa aplicar uma pequena força à ponteira, suficiente apenas para traçar as características do perfil da superfície, mas sem muita intensidade para não quebrá-la nem danificar a superfície. Neste caso o objetivo do controle é manter a deflexão da ponteira constante. Já em AFM em modo intermitente, significa manter a força intermitente (medida em termos da amplitude de oscilação da ponteira) ao nível do *setpoint*. Para isso, o circuito de controle usa os sinais provenientes do fotodiodo e os ganhos PID para calcular o movimento do piezo z, varrendo a superfície o mais próximo possível enquanto mantém o valor de *setpoint*. O cristal piezoelétrico responsável pelo movimento no eixo z utiliza voltagem para contrair-se ou expandir-se, movimentando verticalmente a amostra montada sobre ele. Desta forma, o valor quantitativo imageado como topografia corresponde ao deslocamento do piezo no eixo z que mantém o *setpoint* constante. Além dos ganhos, o microscopista também precisa frequentemente alterar o *setpoint* e a velocidade de varredura para imagear superfícies com sucesso. O sistema de *feedback* usado para controlar as interações ponteira-superfície e gerar imagens precisa ser otimizado para cada nova amostra.

Setpoint

Em microscopia de varredura por sonda, SPM, *setpoint* refere-se à quanta força deve ser mantida entre ponteira e amostra. Há duas maneiras mais comuns de definir o *setpoint*, dependendo se o modo de medida é em contato ou intermitente (*tapping mode*). Em modo contato, o *setpoint* é determinado pela flexão do cantiléver - conforme o *setpoint* aumenta, a deflexão é maior e as forças ponteira-superfície aumentam. Em modo intermitente, o *setpoint* é determinado pela amplitude RMS da ponteira oscilante - conforme o *setpoint* diminui, a amplitude RMS diminui, mas as forças ponteira-superfície aumentam.

Pode parecer contra intuitivo, entretanto, uma ponteira oscilando intermitentemente alcança sua maior amplitude quando está livre em ar e não quando está interagindo com uma amostra. Quando a ponteira oscilante é aproximada da superfície, sua amplitude RMS diminui devido aos efeitos de amortecimento. Quanto mais força-se a ponteira contra a superfície, mais a amplitude RMS diminui. Desta forma, um *setpoint* de 0,00 em modo intermitente faz com que o sistema pressione a ponteira contra a amostra com tanta força que ela não pode mais oscilar. Em modo intermitente, reduzir o *setpoint* significa diminuir as forças ponteira-superfície, o oposto do que ocorre em modo contato.

Ganho *look-ahead*

Com o ganho *look-ahead* ligado (> 0), o controlador usa dados da(s) linha(s) imediatamente anterior(es) para antecipar características locais, fazendo com que os ganhos proporcional e integral possam realizar um trabalho melhor mantendo o *setpoint*. É mais fácil imagear amostras que contém características regulares, periódicas (grades, por exemplo), uma vez que as linhas escaneadas mudam relativamente pouco de uma varredura para outra no eixo lento. Nesta situação o ganho *look-ahead* tem sua melhor performance, facilmente antecipando o movimento vertical, e pode ser maximizado. Por outro lado, quando a superfície é muito rugosa e irregular, este ganho tem dificuldades de antecipar as características locais, e pode tornar o controle muito mais difícil. Nestas circunstâncias, ele deve ser minimizado ou desligado.

Como as amostras utilizadas nesta tese não apresentam superfícies regulares o suficiente, e foi sempre mais adequado não utilizar o ganho *look-ahead*, não serão discutidos maiores detalhes. Este ganho é o primeiro passo do processo de *feedback* e atua alterando o ganho integral. Quando ele é desligado, o ganho integral entra no processo sem nenhuma alteração.

Ganho integral

É importante considerar se o erro total está aumentando ou diminuindo ao longo de um certo intervalo de tempo. O ganho integral é utilizado para corrigir o erro cumulativo entre o estado atual do sistema e o estado definido através do *setpoint*. O efeito deste ganho é reduzir o erro total determinando o erro durante um “longo” período de tempo. Isto torna a oscilação do erro mais suave em curtos intervalos de tempo, efeito de flutuações do ganho proporcional, enquanto diminui o erro médio, aproximando mais o valor do processo do *setpoint*. Portanto, o ganho integral é muito sensível e precisa ser usado cuidadosamente.

Quando o ganho *look-ahead* é desligado, o primeiro passo no processo de *feedback* utiliza o ganho integral para corrigir o erro tomando a média (integrando) do erro total. O sistema de *feedback* do SPM mantém-se calculando a média do erro e responde à ela. O ganho integral

G_{int} é então usado para calcular a média do erro como

$$z_{calc}^{novo} = erro \cdot G_{int} + z_{calc}^{velho}, \quad (D.1)$$

onde z_{calc}^{novo} é o novo erro médio, calculado adicionando ao erro antigo z_{calc}^{velho} o produto do ganho integral com o erro. Quando parâmetros importantes da varredura (como *setpoint*) são alterados, o acumulador de erro é zerado e inicia-se uma nova tomada de erro médio. Com o erro médio calculado, o sistema de *feedback* é preparado para realizar sua correção final baseada também no ganho proporcional.

Ganho proporcional

Ganho proporcional significa que alguma coisa é feita proporcionalmente em resposta à alguma outra. Quanto maior o ganho proporcional, maior a intensidade da reação. Embora este tipo de *feedback* funcione bem para modelos simples, lineares, ele não funciona tão bem para modelos não-lineares. Há sempre algum erro residual que causa com que o sistema se aproxime, mas nunca alcance exatamente, o estado definido através do *setpoint*.

A última etapa do processo de *feedback* usa o ganho proporcional G_{prop} para completar a correção do erro. Ele é utilizado para calcular a correção final do sinal de voltagem, enviado para o piezo responsável pelo movimento no eixo z, de acordo com a relação

$$z_{voltagem} = z_{calc}^{novo} + erro \cdot G_{prop}. \quad (D.2)$$

Quando o ganho proporcional é levado em conta, a maior parte da correção do erro já foi realizada. Isto tende a torná-lo um pouco menos sensível quando comparado aos ganhos *look-ahead* e integral. No entanto, quando os ganhos são excessivos (inclusive o proporcional), podem ser geradas oscilações no sistema.

Observação: Os valores dos ganhos digitados no software de controle do SPM (entre 0 e 16), como os citados no capítulo 5, não são transformados diretamente em nenhuma quantidade real, são somente auto-referências. Ou seja, um ganho proporcional de 3 não é a mesma coisa que um ganho integral de 3. Assim, os valores digitados pelo microscopista não são os valores que entram na equação. Trata-se de um processo digital de *feedback* e o valor real multiplicado varia entre 0 e 2^{24} .

D.1.3 Aquisição de imagens com o microscópio utilizado

O controlador do microscópio utilizado para as medidas desta tese, um Veeco Digital Instruments Nanoscope Multi Mode, é projetado para tratar dois sinais de entrada do sistema de

feedback simultaneamente (sinal principal e sinal auxiliar). O sinal principal carrega o sinal de controle do modo (deflexão ou amplitude RMS), e o sinal auxiliar carrega informações como fricção, fase, frequência e deflexão durante modo intermitente, que também dependem do modo utilizado. Quando o modo de imagem é alterado, uma parte do sinal de *feedback* é utilizado e/ou processado de forma diferente. Como a topografia é extraída de uma parte diferente do circuito (trata-se da calibração do sinal de voltagem proveniente do piezo z), um terceiro canal pode ser usado simultaneamente, carregando os dados de altura, sem afetar os outros dois sinais. Isto permite o máximo de três tipos de dados adquiridos para qualquer amostra. Por exemplo, uma medida em modo contato pode exibir imagens de topografia, deflexão e fricção, enquanto uma medida em modo intermitente pode imagear topografia, amplitude e fase. Para que seja possível digitalizar um sinal auxiliar externo ao sistema de controle do SPM, como é o caso de vários experimentos desta tese, é necessário abrir mão de um dos sinais provenientes do circuito de *feedback*.

D.2 Microscopia de força de piezo-resposta

Uma técnica que permite a avaliação das propriedades piezoelétricas em nanoescala é a microscopia de força de piezo-resposta (*piezoresponse force microscopy*, PFM). Trata-se de uma adaptação de um equipamento de AFM. O método de imageamento PFM foi originalmente desenvolvido para visualizar a estrutura de domínios em filmes finos ferroelétricos e é explicada em detalhes no artigo de revisão [170]. Quando uma voltagem de modulação AC é aplicada a um material piezoelétrico, o deslocamento vertical da ponteira do cantiléver, que é mantido em contato mecânico com a superfície, segue precisamente o movimento piezoelétrico da amostra (localmente). Uma voltagem V de *bias* aplicada em um filme de espessura t gera um campo elétrico E_3 ao longo do eixo c , causando uma deformação Δt . O coeficiente piezoelétrico d_{33} é então proporcional à voltagem aplicada: $d_{33} = \Delta t/V$, onde $E_3 = V/t$ e $\Delta S_3 = \Delta t/t$ é a variação da deformação elástica ao longo do filme. Desta forma, a amplitude da vibração da ponteira proporciona informações sobre a deformação e permite calcular o coeficiente piezoelétrico d_{33} localmente.

Comparando o sinal de modulação com a resposta da vibração da ponteira (normalmente utiliza-se um amplificador *lock-in* de dois canais ou dois *lock-in*'s), a polaridade dos domínios superficiais também pode ser determinada pelo sinal do coeficiente piezoelétrico. A oscilação mecânica do filme pode ocorrer em fase ou fora-de-fase com a voltagem de modulação, correspondendo à polaridades positiva ou negativa, respectivamente. Uma imagem da diferença de fase exibe um contraste oposto para as diferentes polaridades. A figura D.2 apresenta um

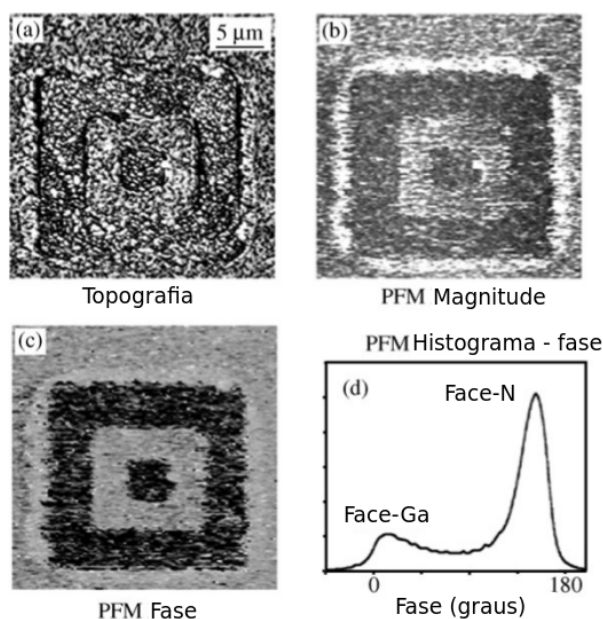


Figura D.3: Imagens da superfície de um filme de GaN. (a) Topografia, (b) magnitude PFM e (c) fase PFM. (d) Histograma da imagem de fase PFM, onde as magnitudes dos picos correspondem às áreas relativas de cada região. Adaptada de [171].

esquema representativo deste tipo de medida em filmes de GaN [171]. A figura D.3 mostra imagens do mesmo filme: (a) topografia da amostra, com quadrados concêntricos alternando polaridade (o mais interno trata-se de uma face de Ga); imagens da (b) magnitude e (c) fase da piezo-resposta, onde é interessante notar que a magnitude (que deveria ser independente da polaridade) é maior para as faces de N.

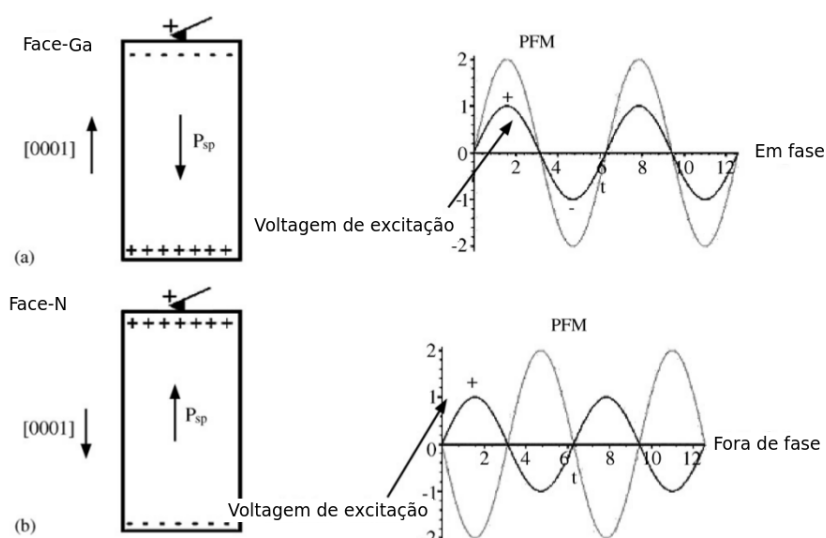


Figura D.2: Esquema mostrando que a resposta piezoelétrica de um filme de GaN ocorre (a) em fase para uma face de Ga e (b) fora-de-fase para uma face de N. Adaptada de [171].

Além das imagens mostradas na figura D.3, a técnica de PFM também fornece espec-

troscopias locais em função da voltagem DC aplicada. A figura D.4 apresenta uma curva de histerese piezoelétrica (amplitude vs voltagem DC), e outra da fase em função do *bias* DC. Esta representa a curva de histerese ferroelétrica medida localmente, na posição onde a ponteira é mantida.

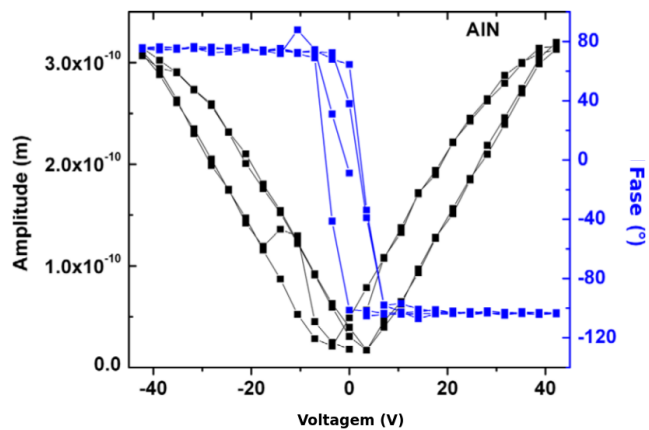


Figura D.4: A dependência da resposta piezoelétrica com a voltagem aplicada para um filme fino de AlN. Adaptada de [172].

APÊNDICE E - RESUMO DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO

Durante o doutorado, foram realizados trabalhos em diferentes materiais e técnicas. Além dos resultados apresentados nesta tese, outros avanços também foram alcançados. Além disso, diversas colaborações e co-autorias foram possíveis. Aqui é apresentado um resumo das principais atividades desenvolvidas.

- Nos primeiros 3-4 semestres, além de grande tempo gasto para estudos e revisões bibliográficas, as principais atividades experimentais envolveram produção e caracterização estrutural de filmes finos. Ao mesmo tempo em que buscava-se (sem sucesso) a otimização dos parâmetros de deposição para filmes de AlN no LMMM/UFSM, outras colaborações envolveram estruturas de Nb (supercondutividade), NbN (supercondutividade), VO₂ (transição metal-isolante), NiFe/IrMn (*exchange bias*), e multicamadas para magnetoimpedância (inclusive envolvendo ligas amorfas e substratos flexíveis). Muitos destes trabalhos foram apresentados em conferências, e alguns publicados.
- Após a obtenção de bons filmes de AlN no sistema de deposição do LCN/UFRGS (que permitiram a publicação de um artigo detalhando a produção de AlN sobre diferentes materiais), investiu-se um certo tempo na realização de medidas de transporte eletrônico (curvas I vs V) em estruturas da forma Si(100)/Metal/AlN/Metal ou Si(100)/AlN/Metal. Algumas medidas intrigantes foram obtidas, inclusive em baixas temperaturas, entretanto, a falta de equipamentos (medidores LCR e outros que são mais comuns para medidas de transporte eletrônico em semicondutores) disponíveis em tempo hábil não permitiu a elucidação destas observações. Este estudo pode ser retomado em algum trabalho futuro.
- Logo após a apresentação do exame de qualificação, foi realizado o trabalho apresentado no capítulo 3. Os filmes das ligas amorfas foram produzidos no LMMM/UFSM e as medidas de magnetostricção no LNMS/UFRN, durante uma visita de cerca de 3 semanas.

Nesta mesma época também foi planejado e organizado o período de um ano de doutorado sanduíche no Group D/TCD.

- Durante o ano em Dublin, os principais trabalhos realizados foram:
 - Caracterização morfológica, por microscopia de força atômica, dos filmes de AlN produzidos no LCN/UFRGS, para finalizar a escrita do artigo.
 - Estudo sistemático envolvendo medidas com aplicação de campo elétrico no microscópio de varredura por sonda, como apresentados no capítulo 5. Para estas medidas, foram metalizadas inúmeras ponteiras de SiN (por evaporação térmica) e desenvolvido um aparato experimental para adequar o microscópio do Group D/TCD para estas medidas.
 - Desenvolvimento de técnica e aparato experimental para medidas de magnetização (em um magnetômetro SQUID) aplicando campo elétrico *in situ*. Diversos acessórios, como cabos especiais tanto para as medidas quanto para a comunicação entre equipamentos, precisaram ser desenvolvidos. Algumas medidas foram realizadas, sob diversas situações de campo magnético e temperatura, em amostras com metais ferromagnéticos sobre AlN (alguns produzidos no LCN/UFRGS e outros por evaporação térmica no Group D/TCD). Não foi possível observar alterações significativas no momento magnético, entretanto, identificou-se que todas amostras apresentavam correntes de fuga extremamente altas, prejudicando a aplicação do campo elétrico. Para tentar resolver este problema, foi desenvolvido um sistema para depositar os filmes magnéticos (por evaporação) com incidência das partículas em ângulos extremamente baixos. Este consiste basicamente em um *soller* para colimar o feixe de partículas evaporadas na direção do substrato, e um porta-substratos (inclinado em ângulos menores que 10° em relação ao eixo do *soller*) acoplado à um motor que mantém a amostra girando para deposição homogênea. Este sistema proporcionou a deposição de alguns filmes com uma significativa diminuição no valor das correntes de fuga, entretanto, não foi possível medi-los porque o magnetômetro SQUID estragou na mesma época.
 - Na metade do período do doutorado sanduíche foram produzidas, no LMMM/UFSM, as bicamadas apresentadas no capítulo 4.3. Na volta à Dublin foram realizadas, nestas amostras, medidas de microscopia de força atômica e também das técnicas envolvendo campos elétricos.
 - Foi desenvolvido um sistema para aplicar campo magnético no microscópio. Todavia, os problemas causados pelo aquecimento devido à aplicação de corrente

não permitiram a aquisição das medidas anteriores com aplicação de campo magnético. Neste momento, foi pensada em uma estratégia diferente, que culminou com a proposta de microscopia de efeito piezoelétrico direto (apresentada na seção 5.3 e submetida para publicação).

- Em colaboração com um engenheiro da Intel Corp., foi desenvolvido um sistema para adaptar a técnica de microscopia de força atômica condutora para medidas em materiais de interesse desta companhia. A técnica também foi utilizada, de forma demonstrativa, em um filme de AlN (resultado apresentado na seção 5.2.2.4).

E.1 Artigos publicados ou submetidos para publicação

1. *Growth of c-axis oriented aluminum nitride thin films onto different substrates and buffer layers*
Surface and Interface Analysis, (2014)
T. J. A. Mori, R. D. Della Pace, A. M. H. de Andrade, M. A. Corrêa, P. Stamenov, L. F. Schelp and L. S. Dorneles
2. *Direct Piezoelectric Effect Microscopy*
Submitted, (2014)
T. J. A. Mori, P. Stamenov and L. S. Dorneles
3. *Dynamic magnetic behavior in non-magnetostrictive multilayered films grown on glass and flexible substrates*
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **355**, 136-141 (2014)
K. Agra, T. J. A. Mori, L. S. Dorneles, V. M. Escobar, U. C. Silva, C. Chesman, F. Bohn and M. A. Corrêa
4. *Angular dependence of asymmetric magnetoimpedance in exchange biased NiFe/IrMn multilayers*
Applied Physics Letters, **104**, 102405 (2014)
R. B. da Silva, M. A. Corrêa, E. F. Silva, T. J. A. Mori, R. D. Della Pace, R. Dutra, A. D. C. Viegas, F. Bohn and R. L. Sommer
5. *Efecto de la temperatura de deposición en los parámetros estructurales y de transición metal-aislante, de películas delgadas de dióxido de vanadio (VO₂)*
Tecnociencia (Panamá), **15**, 85-106 (2013)
M. Santamaria, E. S. C. Gracia, L. F. Schelp, T. J. A. Mori and R. D. Della Pace
6. *High frequency magnetic behavior through the magnetoimpedance effect in CoFeB/(Ta, Ag, Cu) multilayered ferromagnetic thin films*
Thin Solid Films, **520**, 2173-2177 (2012)
M. S. Marques, T. J. A. Mori, L. F. Schelp, C. Chesman, F. Bohn and M. A. Corrêa