

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS E
FILMES FINOS DE BiFeO₃ MODIFICADO COM SAMÁRIO
VISANDO APLICAÇÃO EM MEMÓRIAS DE MÚLTIPLOS
ESTADOS

Glenda Biasotto

ARARAQUARA
2010

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Glenda Biasotto

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS E
FILMES FINOS DE BiFeO₃ MODIFICADO COM SAMÁRIO
VISANDO APLICAÇÃO EM MEMÓRIAS DE MÚLTIPLOS
ESTADOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Aparecida Zaghete

ARARAQUARA
2010

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESSE TRABALHO

SIMÕES, A. Z.; BIASOTTO, G.; FOSCHINI, C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The thickness dependence of piezoelectric behaviour in lanthanum modified BiFeO₃ thin films. **Advances in Materials Science and Engineering**. v. xxx, p. xxx-xxx, 2010.

BIASOTTO, G.; SIMÕES, A. Z.; WANG, F.; ZAGHETE, M. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Retention characteristics of CBTi144 thin films explained by means of x-ray photoemission spectroscopy. **Advances in Materials Science and Engineering**. . v. 2010, p. 710629/1-710629/7, 2010.

SIMÕES, A. Z.; RIES, A.; STOJANOVIC, B. D.; BIASOTTO, G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of lanthanum doped Bi₄Ti₃O₁₂ thin films annealed in different atmospheres. **Ceramics International**, v. 33, p. 1535-1541, 2007.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTIFICOS

- 2009 MRS Fall Meeting com apresentação do trabalho “Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO₃” realizado em Boston-MA – USA de 30 de novembro a 4 de dezembro de 2009.

- 7^o International Latin-American Conference on Powder Technology com apresentação do trabalho “Sm modified multiferroic BiFeO₃ thin film prepared via soft chemical method” realizado em Atibaia-SP de 08 a 10 de novembro de 2009.

- 53^o Congresso Brasileiro de Cerâmica com apresentação do trabalho “Obtenção de filmes finos multiferróicos de BiFeO₃ dopado com Samário obtido pelo método dos precursores poliméricos” realizado no Guarujá-SP de 07 a 10 de junho de 2009.

**Dedico esse trabalho aos meus pais pelo exemplo, amor, apoio e
dedicação durante toda minha vida.**

AGRADECIMENTOS

A Profª. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi, pela oportunidade oferecida na orientação, pela amizade, incentivo, compreensão e paciência dedicadas durante todo o trabalho.

Ao Dr. Alexandre Zirpoli Simões pela amizade e orientação prestada durante todo o trabalho.

Aos Profs. Drs. José Arana Varela e Elson Longo, pela oportunidade de poder desenvolver este trabalho no LIEC.

Aos Profs. Drs. Mário Cilense, Calos Paiva e Marcelo Orlandi que nos auxiliaram na realização de DRX e FEG-SEM durante o desenvolvimento do trabalho.

A Dona Maria, Neide, Luiza, Tarek e Ademir pela amizade e toda a ajuda prestada.

Ao Anderson pela ajuda com as medidas elétricas.

Aos meus amigos do LIEC: Éderson, Gisele, Gisane, Selma, Tiago, Anderson, Miguel, Guilhermina, Silvia e Cibele pela amizade, alegria e solidariedade nos momentos mais difíceis.

A minha amiga Thalia pela amizade e carinho.

A Fapesp pelo apoio financeiro.

A Deus pela saúde e força nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Jair e Fátima exemplos de honestidade, união, respeito, obrigada por todo o amor e suporte fornecido durante toda a minha vida, sem vocês nada seria possível.

Ao meu noivo Fernando, pelo amor, amizade, companheirismo e paciência durante todos esses anos.

As minhas irmãs Sâmia e Thaila, pelo amor, amizade e companheirismo.

Aos meus tios Wilson e Helena pelo apoio.

A minha avó Maria, exemplo de mulher guerreira e vencedora. Obrigada pela dedicação a nossa família.

“Agora eu era o herói
E o meu cavalo só falava inglês...
Eu enfrentava os batalhões
Os alemães e seus canhões...

Agora eu era o rei...
E pela minha lei
A gente era obrigado a ser feliz
E você era a princesa que eu fiz coroar
E era tão linda de se admirar...

Vem, me dê a mão
A gente agora já não tinha medo
No tempo da maldade acho que a gente nem tinha nascido...”
(João e Maria – Chico Buarque)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Ferrita de Bismuto – BiFeO ₃	6
2.2. Multiferróicos.....	13
2.3. Histerese Ferroelétrica	16
2.4. Resistência a Fadiga	17
2.5. Filmes Finos.....	18
2.6. Síntese Hidrotérmica	20
3. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Materiais Utilizados	25
4.2. Metodologia de síntese.....	25
4.2.1. Preparação das Soluções Precursoras - Método Pechini	25
4.2.1.1. Estudo dos pós de BFO puro e dopado com samário - Método Pechini	27
4.2.1.2. Obtenção dos filmes finos de BFO puro e dopado com samário - Método Pechini	28
4.2.1.2.1. Determinação da Viscosidade das Soluções	29
4.2.1.2.2. Limpeza dos Substratos	29
4.2.1.2.3. Deposição dos Filmes	30
4.2.1.2.4. Tratamento Térmico dos Filmes	31
4.2.2. Síntese dos pós de BiFeO ₃ puro e dopado com Sm obtida por síntese hidrotérmica	32
4.3. Métodos de Caracterização	33
4.3.1. Análise Térmica	33
4.3.1.1. Termogravimetria (Tg)	33
4.3.2. Difração de Raios X (DRX).....	34
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-SEM).....	35
4.3.4. Microscopia De Força Atômica (MFA).....	35
4.3.5. Método de Rietveld	37
4.3.6. Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1. Pós e filmes multiferróicos.....	39
5.1.1. Caracterização das soluções precursoras de BiFeO ₃	39
5.1.2. Influência da viscosidade na obtenção dos filmes finos ferroelétricos	40
5.1.3. Estudo dos pós de BiFeO ₃ puro e dopado com samário	42
5.1.4. Estudo da influência da rota de tratamento térmico nos filmes finos	50
5.1.5. Estudo da influência da temperatura na obtenção dos filmes finos	55
5.1.6. Estudo da influência da atmosfera de tratamento dos filmes finos	58
5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-SEM).....	60
5.1.8. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	62
5.1.9. Caracterização Elétrica	65
5.2. Síntese hidrotérmica assistida por microondas dos pós de BiFeO ₃	76
5.2.1. Difração de raios X dos pós	76
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG-SEM).....	82
5.2.3. Análise de Rietveld	83
6. CONCLUSÕES.....	85
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: <i>Projeção do BFO estrutura perovskita distorcida em um sistema romboédrico, com grupo espacial R3c</i>	6
Figura 2: <i>Diagramas de fase propostos por a) Koizumi et al; b) Speranskaya et al.</i>	9
Figura 3: <i>Diagrama de fase proposto por Maitre et al</i>	10
Figura 4: <i>Diagrama de fase proposto por Valant et al</i>	10
Figura 5: <i>Representação esquemática da célula de memória.</i>	15
Figura 6: <i>Curvas de histereses típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas: (a) Capacitor; (b) Memória ferroelétrica; (c) Relaxor e (d) Material antiferroelétrico</i>	17
Figura 7: <i>Esquema das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos</i>	20
Figura 8: <i>Esquema da preparação das soluções obtidas pelo método dos Precursores Poliméricos</i>	26
Figura 9: <i>Esquema de preparação dos pós de BiFeO₃ puro e dopado com samário pelo método dos Precursores Poliméricos</i>	27
Figura 10: <i>Esquema de preparação de filmes finos pelo método Pechini</i>	28
Figura 11: <i>Vista superior (a), (b) Frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”</i>	30
Figura 12: <i>Análise termo gravimétrica dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ previamente calcinados a 300 °C por 4 horas (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10; (d) x = 0,15</i>	40
Figura 13: <i>Difratograma de raios X padrão do BiFeO₃</i>	42
Figura 14: <i>Difratogramas de raios X das possíveis fases secundárias (a) Bi₂O₃, (b) Fe₂O₃, (c) Bi₂Fe₄O₉, (d) Bi₂₃FeO₄₀ nos difratogramas de BiFeO₃</i>	43
Figura 15: <i>Difratogramas de raios X dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ calcinados a 600°C por 2 horas: (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10 e (d) x = 0,15</i>	44
Figura 16: <i>Difratogramas de raios X dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ calcinados a 700°C por 2 horas: (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10 e (d) x = 0,15</i>	45
Figura 17: <i>Difratogramas de raios X dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ calcinados a 800°C por 2 horas: (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10 e (d) x = 0,15</i>	46
Figura 18: <i>Difratogramas de raios X dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ calcinados a 850°C por 2 horas: (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10 e (d) x = 0,15</i>	47
Figura 19: <i>Difratogramas de raios X dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ calcinados a 850°C por 4 horas: (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10 e (d) x = 0,15</i>	48
Figura 20: <i>Difratogramas de raios X dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ calcinados a 900°C por 2 horas: (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10 e (d) x = 0,15</i>	49
Figura 21: <i>Difratogramas de raios X dos filmes de BiFeO₃ puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 1, contendo 10 camadas</i>	51
Figura 22: <i>Difratogramas de raios X dos filmes de BiFeO₃ puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 2, contendo 10 camadas</i>	52
Figura 23: <i>Difratogramas de raios X dos filmes de BiFeO₃ puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 3 contendo 10 camadas</i>	52

Figura 24: Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 4 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas	53
Figura 25: Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 5 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas.....	53
Figura 26: Difratomogramas de raios X dos filmes obtidos com a resina 1, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2, contendo 10 camadas.....	55
Figura 27: Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 600°C por 2 horas, contendo 10 camadas.....	57
Figura 28: Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 650°C por 2 horas, contendo 10 camadas	57
Figura 29: Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2 - 500°C por 2 horas, em atmosfera de ar.....	58
Figura 30: Difratomogramas de raios X dos filmes obtidos da resina 2 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2 - 500°C por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio	59
Figura 31: Difratomogramas de raios X dos filmes obtidos da resina 2 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2 - 500°C por 2 horas, em atmosfera de oxigênio.....	59
Figura 32: Micrografia obtida por FEG-SEM dos filmes fino contendo 10 camadas de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas.....	61
Figura 33: FEG-SEM do filme fino contendo 10 camadas de BiFeO_3 , depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas	62
Figura 34: Microscopia de força atômica dos filmes finos contendo 10 camadas de: (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.....	64
Figura 35: Curvas de histerese ferroelétrica obtidas para filmes de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.....	67
Figura 36: Curvas I-V dos filmes finos de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.....	70
Figura 37: Curvas J-V para filmes de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2	71
Figura 38: Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para os filmes finos de (a) BiFeO_3 , e (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.....	73
Figura 39: Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para os filmes finos de (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.....	74

Figura 40: Permissividade e perda dielétrica em função da frequência para filmes de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.....	75
Figura 41: Difratoformas de raios X dos pós de BiFeO_3 obtidos por hidrotermal assistido por microondas tratado a (a) 160°C (b) 170°C (c) 180°C por 5 min, 30 min e 1h.	77
Figura 42: Difratoformas de raios X dos pós de (a) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtidos por hidrotermal assistido por microondas tratado a 180°C por 5 min, 30 min e 1h.	79
Figura 43: Difratoformas de raios X dos pós de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$, (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtidos por hidrotermal assistido por microondas tratado a 180°C por 45 min, 1h e 30 min e 2h.....	80
Figura 44: Difratoformas de raios X dos pós de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$, (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtidos por hidrotermal assistido por microondas tratado a 190°C por 45 min, 1h, 1h e 30 min e 2h.	81
Figura 45: FEG-SEM do pó de (a) BiFeO_3 , obtido por síntese hidrotérmica assistida por microondas a 180°C por 1 hora.....	82
Figura 46: FEG-SEM dos pós de (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$, (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtido por síntese hidrotérmica assistida por microondas a 180°C por 1 hora.....	83
Figura 47: Refinamento Rietveld do pó de BiFeO_3 obtido por síntese hidrotérmica assistida por microondas a 180°C por 1 hora.....	84

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Vantagem e desvantagem das memórias.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 2: Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 3: Viscosidade e pH das soluções BFO puro e dopado, medidas a 25 °C.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4: Espessuras dos filmes finos de BiFeO₃ puros e dopados com Sm obtidas por FEG-SEM).....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 5: Tamanho médio das partículas dos filmes finos de BiFeO₃ puros e dopados com Sm obtidas por AFM.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 6: Dados obtidos a partir das curvas de histerese ferroelétrica dos filmes finos de BiFeO₃ puro e dopados com Sm.</i>	<i>68</i>

RESUMO

O termo multiferrítico (ou ferroeletrromagnético) é utilizado para descrever materiais que apresentam duas ou mais das propriedades ferríticas primárias (ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade) ocorrendo na mesma fase. Tais materiais são conhecidos desde a década de 60, entretanto, sua potencial aplicação no armazenamento de informações tem despertado grande interesse da comunidade científica nos últimos anos. O BiFeO_3 tem recebido especial atenção devido à coexistência de propriedades ferroelétricas e magnéticas. Devido a este acoplamento novas possibilidades de armazenamento de dados, em elementos de memória ferroelétrica, podem ser criadas de forma não destrutiva. Este material proporciona uma alternativa para substituição de compostos ferroelétricos e piezelétricos livres de chumbo, sendo ambientalmente favorável. A ferrita de bismuto é um dos candidatos, por ser um material ferroelétrico com temperatura de Curie (T_C) relativamente alta ≈ 1000 K e por exibir comportamento antiferromagnético com temperatura de Neel (T_N) ≈ 643 K. Estas características fazem com que este material apresente um grande valor de polarização espontânea (P_s). Nessa linha de estudo, a pesquisa buscou obter filmes finos e nanoestruturas de BiFeO_3 puro e dopado com Sm. Os filmes finos foram depositados sobre substrato de Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si utilizando spin coating e solução precursora preparada pelo método dos precursores poliméricos, tratados a 500°C por 2h. Os difratogramas de raios X (DRX) e a microscopia de força atômica (AFM) mostraram que os filmes não apresentam fase secundária, a microestrutura tem tamanho de grão homogêneo e distribuição uniforme na superfície. A histerese ferroelétrica dos filmes de BFO puro, apresentaram valores de (P_r) $2,93 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo (E_c) de $7,4 \text{ kV}/\text{cm}$ para um campo elétrico aplicado de $15 \text{ kV}/\text{cm}$. Os filmes dopados com samário apresentaram um aumento no valor da polarização remanescente com o aumento da concentração do dopante. As nanoestruturas de BFO pura e dopada com samário foram obtidas utilizando a síntese hidrotérmica assistida por microondas, em meio de KOH 4M. O difratograma de raios X (DRX) para as nanoestruturas de BFO obtidos a 180°C por 1h indicaram a fase pura do material, a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) indicou partículas com tamanho médio de 130nm .

Palavras chave: Multiferríticos. Ferrita. Filmes finos. Nanoestruturas.

ABSTRACT

The term multiferroic (or ferroelectromagnetic) is used to describe materials that have two or more properties ferroic primary (ferroelectricity, ferromagnetism or ferroelasticity) occurring at the same phase. This kind of materials are known since the 60's, however, its potential application in the information store has been much interest from the scientific community in recent years. The BiFeO₃ has received special attention due to the coexistence of ferroelectric and magnetic properties. Because of this coupling new possibilities for data storage in ferroelectric memory elements can be created in a non-destructive. This material provides an alternative replacement for ferroelectric and piezoelectric compounds of lead-free and environmentally excellent. The bismuth ferrite is a candidate for being a ferroelectric material with high Curie temperature (T_c) \approx 1000 K and exhibit antiferromagnetic behavior with Neel temperature (T_N). These characteristics make this material presents a large value of spontaneous polarization P_s . In this line of study, the research sought to obtain thin films and nanostructures BiFeO₃ pure and doped with Sm. The thin films were deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates using spin coating and precursor solution prepared by the polymeric precursors treated at 500°C for 2 hours. The X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) showed that the films do not exhibit secondary phase, the microstructure is homogeneous grain size and uniform distribution on the surface. The hysteresis of films BFO pure showed values of (P_r) 2.93 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and coercive field (E_c) of 7.4 kV / cm for an applied electric field of 15 kV / cm. The doped with samarium showed an increase in the value of remanent polarization with increasing dopant concentration. The BFO nanostructures and doped with samarium were obtained using the hydrothermal synthesis assisted by microwaves, in 4M KOH. The X-ray diffractograms (XRD) for the BFO nanostructures obtained at 180°C for 1 hour indicated a phase pure, the scanning electron microscope by field emission (FEG) showed particles with average size of 130nm.

Keywords: Multiferroic. Ferrite. Thin films. Nanostructures

1. INTRODUÇÃO

O armazenamento e transmissão de informações têm gerado grande interesse tecnológico nos últimos anos. Este interesse visa o desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais eficazes, com menor perda de energia, que apresentem longa vida, baixo custo de produção e suporte temperaturas operacionais mais elevadas ¹. O volume de dados a serem armazenados e a demanda crescem vertiginosamente, sendo uma alternativa a utilização de dispositivos miniaturizados com preços acessíveis, para o transporte de sinais cada vez mais eficientes. Esta demanda inclui a necessidade de trabalhar com baixa voltagem de operação e alta densidade de memória ^{2,3}.

O termo multiferróico (ou ferroeletromagnético) é utilizado para descrever materiais que apresentam duas ou mais das propriedades ferróicas primárias (ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade) ocorrendo na mesma fase ⁴. Tais materiais são conhecidos desde a década de 60 ⁵, entretanto sua potencial aplicação no armazenamento de informações tem despertado grande interesse da comunidade científica nos últimos anos.

Os materiais multiferróicos possibilitam um conjunto de aplicações que inclui o emergente campo da spintrônica, o armazenamento de dados e sensores, com isso o ferroeletromagnetismo tem sido alvo de intensivas investigações ^{6,7}. Os elementos de memórias de múltiplos estados nos quais a informação pode ser armazenada tanto nos estados de polarização quanto no estado de magnetização espontânea do elemento, podem vir a revolucionar o mercado tecnológico levando a um aumento da velocidade de operação e da capacidade de armazenamento de informações. Atualmente as memórias ferroelétricas têm sido utilizadas em telefones celulares, câmeras digitais, computadores portáteis entre outros.

A fabricação de memórias ferroelétricas não voláteis (FeRAMs) também vem sendo considerada essencial para o armazenamento e transmissão de informações pois favorecem a diminuição do tamanho da célula, utilizam baixa tensão de operação (< 5V), possuem rápido tempo de acesso (~ 60 ns), maior durabilidade e alta densidade de memória. A utilização destas memórias baseia-se na polarização remanescente da estrutura cristalina do ferroelétrico para campo elétrico nulo com a capacidade de reverter os domínios ferroelétricos na direção da polarização do campo aplicado. Em um campo nulo, existem dois estados de polarização, $+P_r$ ou $-P_r$, que viabilizam um dispositivo de estado binário na forma de um capacitor ferroelétrico e que possa ser revertido eletricamente. O desempenho de filmes ferroelétricos para aplicações em memórias é controlado pelo fenômeno de retenção; que causa a redução do valor entre as polarizações trocadas (P^*) e não trocadas (P^\wedge) conduzindo a uma dificuldade em distinguir entre os dois estados lógicos. Portanto, visando aumentar a aplicabilidade dos elementos de memória é necessário minimizar a perda de retenção para tempos curtos. O aprisionamento dos domínios em filmes ferroelétricos pode ser atribuído a vacâncias de oxigênio e defeitos pontuais que podem levar ao “imprint”, fenômeno onde ocorre o deslocamento do campo coercitivo em certa direção preferencial prejudicando a identificação dos dados numa célula ferroelétrica. Sabe-se que estes fenômenos dependem do arranjo dos domínios dentro da célula unitária do material ⁸, os quais são influenciados por alguns parâmetros tais como: tensão mecânica, campo elétrico, estrutura cristalina, tamanho de grão e temperatura ⁹. Desta forma torna-se importante visualizar e estudar a formação dos domínios em materiais ferroelétricos uma vez que estes têm influência direta nas propriedades físicas desses materiais.

O titanato zirconato de chumbo $\{Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - PZT\}$ tem sido considerado o mais promissor dos materiais ferroelétricos para aplicações em memória não volátil, devido sua elevada temperatura de Curie e boas propriedades ferroelétricas ¹⁰. Entretanto, filmes de PZT em eletrodos de platina sofrem sérios problemas de degradação por fadiga ferroelétrica, envelhecimento e alta corrente de fuga ¹¹. Visando controlar o problema de fadiga em capacitores ferroelétricos com eletrodos de platina, novos materiais ferroelétricos têm sido desenvolvidos. Recentemente foi relatado que filmes finos de $BiFeO_3$ (BFO) depositados em eletrodo de platina não apresentam problemas de degradação ¹². Este material tem recebido especial atenção devido à coexistência de propriedades ferroelétricas e magnéticas, sendo conhecido como multiferrítico ¹³. Devido a este acoplamento novas possibilidades de armazenamento de dados em elementos de memória ferroelétrica podem ser criadas de forma não destrutiva. Este material proporciona uma alternativa para substituição de compostos ferroelétricos e piezelétricos livres de chumbo, sendo ambientalmente favorável. A grande diferença entre a temperatura de transição magnética e ferroelétrica é um dos obstáculos à utilização dos materiais multiferríticos em aplicações a temperatura ambiente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. 1. Ferrita de Bismuto – BiFeO₃

O BiFeO₃ possui uma estrutura perovskita distorcida em um sistema romboédrico, com grupo espacial R3c como mostrado na Figura 1. O íon Fe³⁺ no BiFeO₃ tem uma configuração *d⁵* e não possui distorção de *Jahn-Teller*

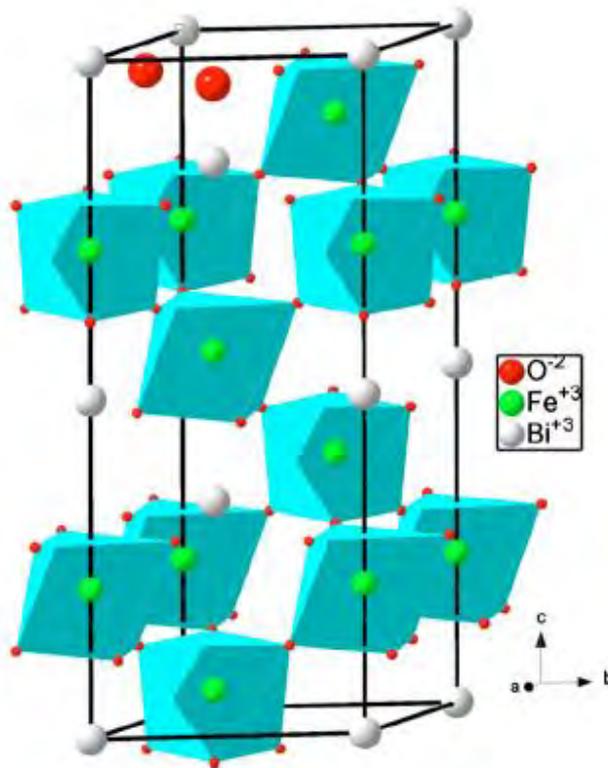


Figura 1: Projeção do BFO estrutura perovskita distorcida em um sistema romboédrico, com grupo espacial R3c ¹⁴.

A ferrita de bismuto é um dos melhores candidatos para ser aplicado como memória de múltiplo estado por ser um material ferroelétrico com temperatura de Curie (T_C)

relativamente alta ≈ 1000 K e por exibir comportamento antiferromagnético com temperatura de Neel (T_N) ≈ 643 K¹⁵⁻¹⁷. Estas características fazem com que este material apresente um grande valor de polarização espontânea (P_s). Embora somente valores de P_s de $\approx 6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ tenham sido reportados para cerâmicas de BFO¹⁸, os primeiros estudos¹⁹ previram um valor teórico da polarização remanescente (P_r) de $\approx 90-100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ na direção [111]. Melhores resultados de polarização espontânea e das propriedades de filmes finos de BFO²⁰⁻²² foram obtidos quando depositados por laser pulsado em substrato de SrTiO_3 (STO) com SrRuO_3 (SRO) como eletrodo epitaxial²³ ($P_r \approx 50-60\mu\text{C}/\text{cm}^2$). As observações foram confirmadas para várias orientações cristalográficas do filme e o valor da polarização espontânea obtido foi de até $150\mu\text{C}/\text{cm}^2$ com campo coercitivo de até $250\text{ kV}/\text{cm}$ ^{24,25}. A melhora está relacionada ao stress compressivo no plano imposto pelo eletrodo de SRO, que leva a uma distorção tetragonal da estrutura perovskita para os filmes diferentemente da distorção romboédrica observada no bulk.

Além do SRO, outro óxido condutor, o LaNiO_3 (LNO) tem sido utilizado como eletrodo. Li et al.²⁶ prepararam filmes finos de BFO por deposição química em substrato STO (100) coberto com LNO e observaram por DRX que os filmes finos de BFO foram altamente orientados (100). A polarização remanescente foi de $0,86\mu\text{C}/\text{cm}^2$ quando um campo elétrico de $375\text{ kV}/\text{cm}$ foi aplicado com uma temperatura de 80 K. A condutividade a temperatura ambiente e a 80 K foram menores que $10^{-12}\Omega^{-1}/\text{cm}$.

Apesar das excelentes propriedades dois sérios problemas são comumente encontrados para imediata aplicação deste material em memórias multiferróicas: alta densidade de corrente, resultado da flutuação de valência dos íons Fe (Fe^{3+} para Fe^{2+}) com conseqüente criação de vacâncias de oxigênio. Há também a existência de fases secundárias

²⁷ e elevado campo coercitivo causado pelo grande número de parede de domínios ferroeletromagnéticos que restringe a reversão da polarização. Para reduzir a corrente de fuga do BFO foram feitas várias tentativas na preparação de soluções sólidas com outros materiais de estrutura perovskita como BaTiO_3 e $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ²⁸ e adição de alguns dopantes aos filmes finos de BFO como Cr ²⁹, Nb ³⁰, La ³¹ e Nd ³². Outro inconveniente deste composto está relacionado com sua composição. Como o óxido de bismuto tem uma temperatura de fusão relativamente baixa (825°C), o Bi tem alta volatilidade podendo formar impurezas ricas em bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) ou deficientes em bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Estas fases secundárias são as que frequentemente ocorrem durante as sínteses de BiFeO_3 ³³. As proporções dessas fases secundárias no composto normalmente não ultrapassam 10 %, porém essas impurezas afetam as propriedades elétricas e magnéticas do BiFeO_3 .

Pesquisadores têm sugerido diferentes razões para o aparecimento de fases secundárias. Eles descrevem o BiFeO_3 como sendo metaestável, não-estequiométrico e possuindo uma baixa temperatura de decomposição peritética, ou então que a formação da fase é afetada pela evaporação do Bi_2O_3 . Todas essas suposições são incorporadas no diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ³⁴ que faz com que as ambigüidades relacionadas com a formação da fase de BiFeO_3 , seja ainda mais pronunciada.

O mesmo é sugerido por publicações de diferentes diagramas de fases para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sobretudo na temperatura de decomposição do BiFeO_3 ³⁵ e particularmente por numerosos dados contraditórios sobre transições de fase do BiFeO_3 .

Koizumi *et al* ³⁶ e Speranskaya *et al* ³⁷ trataram o BiFeO_3 como um composto de equilíbrio do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e propuseram diagramas de fase para o este sistema, porém com algumas diferenças. As temperaturas de decomposição peritética encontrada

para o BiFeO_3 por Koizumi foi 780°C e por Speranskaya foi 930°C . O ponto eutético no estudo de Koizumi foi 750°C enquanto que no estudo de Speranskaya foi 785°C .

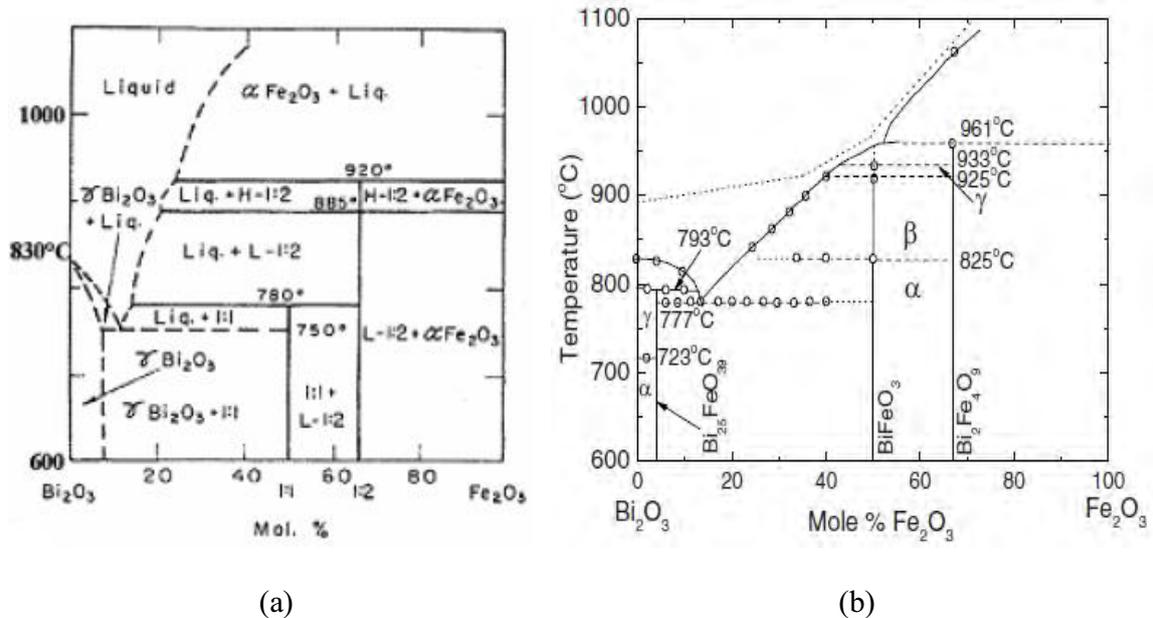


Figura 2: Diagramas de fase para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ propostos por a) Koizumi et al; b) Speranskaya et al.

Na Figura 3 Maitre *et al*³⁸ indicam a existência da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ contradizendo Koizumi e corrigindo Speranskaya na Figura 2 que apresenta uma fase de estequiometria $\text{Bi}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_{63}$. O ponto eutético foi determinado com maior precisão a 792°C , onde coexiste a fase líquida, BiFeO_3 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Foi determinada uma transformação alotrópica da fase BiFeO_3 $\alpha \leftrightarrow \beta$, a 826°C , envolvendo uma transformação da fase α , $R3c$, para a fase β , $R3m$. A 934°C , o BiFeO_3 tem um ponto de fusão incongruente decompondo-se em $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e líquido.

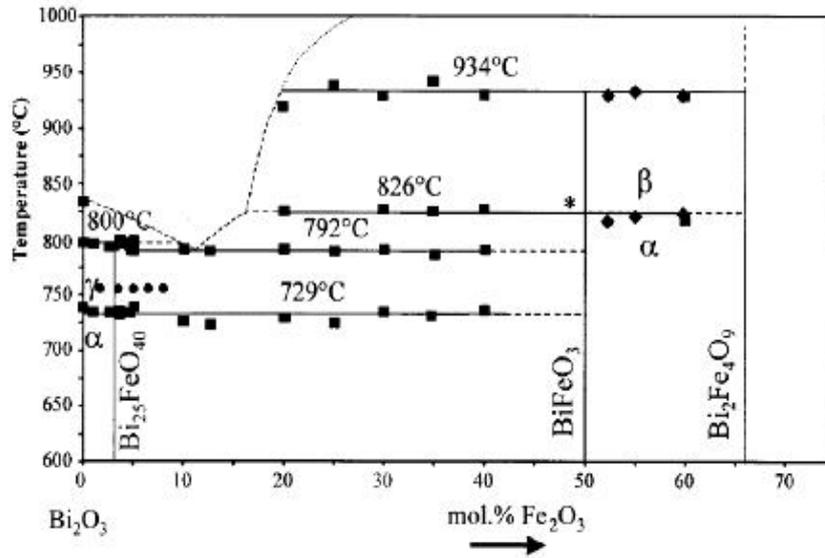


Figura 3: Diagramas de fase para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ propostos por Maitre *et al.*

No diagrama da Figura 4 não são mencionadas transformações alotrópicas do BiFeO_3 , verificando-se a fusão incongruente a 830°C e o ponto eutético a $745\pm 5^\circ\text{C}$ ³⁹.

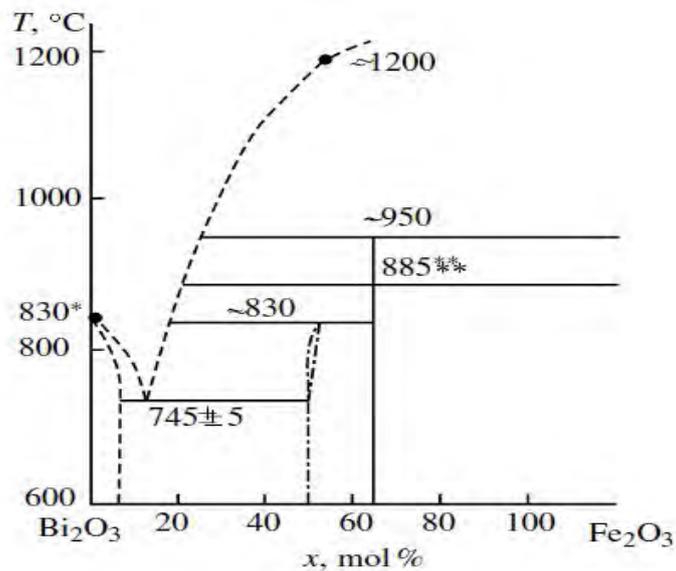


Figura 4: Diagramas de fase para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ propostos por Valant *et al.*

Na Figura 4 Valant et al ⁴⁰ mostraram que o sucesso para obter a fase pura do BiFeO₃ depende essencialmente da pureza dos materiais de partida. A impureza pode interagir com o sistema de quatro maneiras. Pode incorporar na estrutura do cristal de (I) BiFeO₃, (II) selenita, (III) Bi₂Fe₄O₉, ou (IV) não interagir com essas fases. Se uma impureza incorporar na fase matriz do BiFeO₃, uma pequena quantidade de Bi ou Fe em excesso forma uma quantidade pequena de selenita ou Bi₂Fe₄O₉. Um simples cálculo estequiométrico mostra que nos pós de partida Bi₂O₃ e Fe₂O₃ (ex: 99,9%) a fração de fase secundária não deve exceder 0,5% vol. Os cálculos mostram que apenas uma pequena quantidade de impureza gera uma alta fração de fase secundária. Por exemplo, 0,1% em mol de impureza com carga 4⁺ (íons A⁴⁺) pode gerar 3,1% vol. de fase Bi₁₂AO₂₀ e 7,3% vol. de Bi₂Fe₄O₉. O cálculo para a composição com 0,5% mol de impureza mostra uma degradação ainda maior do BiFeO₃. Apenas 57,8% vol. da fase de BiFeO₃ permanece junto com 12,6% vol. de selenita Bi₁₂AO₂₀ e 29,5% vol. de Bi₂Fe₄O₉.

Recentemente, pesquisadores têm proposto reduzir a condução elétrica de filmes finos ferroelétricos com estrutura perovskita pela substituição iônica, uma vez que esta diminui a formação de vacâncias de oxigênio que atuam como portadores de carga. A substituição do Bi por cátions terras-raras com o objetivo de diminuir a condução elétrica mostrou-se efetiva para outros sistemas ferroelétricos a base de Bi, como tantalato de bismuto e estrôncio e tantalato de bismuto ⁴¹. Algumas pesquisas reportaram a substituição do Bi³⁺ por cátions terras-raras como La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ e Dy³⁺ em cerâmicas de BFO ⁴². Uchida et al. ⁴³ investigaram a influência da substituição dos íons terras-raras La e Nd na estrutura cristalina, propriedades ferroelétricas e resistividade elétrica de filmes de BFO e observaram uma diminuição da corrente de fuga à temperatura ambiente de 10⁻³ para 10⁻⁶ A/cm em função da adição de La e Nd.

Kanwar Singh Nalwal and Ashish Garg⁴⁴ mostraram que a substituição parcial do cátion do sítio-A, isto é, Bi^{3+} no BFO por elementos lantanídeos (como o La) conduzem a melhores propriedades ferroelétricas e magnéticas. Isso foi explicado pelo colapso da estrutura cicloidal do BiFeO_3 pela substituição do sítio-A com lantanídeos resultando em uma ordem antiferromagnética uniforme e, conseqüentemente, melhorando significativamente as propriedades multiferróicas e intensificando a interação magnetoelétrica. Entretanto, o raio iônico do La^{3+} (0,116 nm) é similar ao do Bi^{3+} (0,115 nm) podendo não gerar suficiente grau de distorção na estrutura. Conseqüentemente, a substituição do cátion de Bi^{3+} por íons lantanídeos que possuem raios iônicos menores do que Bi^{3+} , tal como Nd^{3+} (0,111 nm) ou Sm^{3+} (0,108 nm) devem causar uma distorção estrutural mais significativa e melhorar as propriedades magnéticas e ferroelétricas, como observadas em outros compostos de bismuto, especialmente lantanídeos de bismuto em camadas dopado com titanato de bismuto.

Simões et al.⁴⁵ obtiveram filmes finos de BFO dopados com 0,08% de La preparados em substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si utilizando uma solução de precursores poliméricos com uma distribuição bimodal dos grãos com tamanho médio entre 58-62 nm, baixa rugosidade superficial (rms 4nm) com um filme de 360 nm de espessura, $P_r = 20,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 53,88 \text{ KV}/\text{cm}$ e corrente de fuga de $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}$.

Pesquisas recentes investigaram os efeitos da substituição do gadolínio na estrutura e nas propriedades ferroelétricas de filmes finos de BiFeO_3 . Os filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (BGFO) ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ e $0,15$) foram depositados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si usando o processo de decomposição de orgâno-metálicos. Dados de difração de raios X mostram transição de fase romboédrica para pseudotetragonal com o aumento do

teor de gadolínio. O tamanho de grão e a corrente de fuga foram reduzidas com aumento no teor de gadolínio e uso de alto campo elétrico⁴⁶.

Wang et al.⁴⁷ prepararam filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10$ e $0,15$) pelo método sol-gel com tratamento térmico a 500°C em ar. O filme foi depositado em substrato de LaNiO_3/Si (100). O melhor valor de polarização (histerese) foi obtido para o filme com 5% mol de dopante, $71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para polarização remanescente e $103\text{kV}/\text{cm}$ para o campo coercitivo sob um campo de $245 \text{ kV}/\text{cm}$.

Yu-jie Zhang et al.⁴⁸ investigaram a composição da fase, a estrutura cristalina e a propriedade magnética das cerâmicas de $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0 - 1$, $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ e Tb) e constataram que a estrutura cristalina muda de romboédrica para ortorrômbica e o volume da célula unitária diminui com o aumento do conteúdo de dopante de terras raras.

2. 2. Multiferróicos

Por definição, um material multiferróicos é aquele que apresenta simultaneamente, dois ou mais dos parâmetros de ordem, ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade⁴⁹. O acoplamento magnetoelétrico refere-se ao efeito magnetoelétrico linear ou a indução da magnetização por um campo elétrico ou a polarização por um campo magnético. Magnetoelétricidade é um fenômeno independente que pode surgir em qualquer material que apresente polarizabilidade magnética e elétrica. Por definição, multiferróico magnetoelétrico devem ser simultaneamente tanto ferromagnéticos e ferroelétricos⁵⁰. Do ponto de vista aplicações, o interesse real em materiais multiferróicos reside na possibilidade de forte acoplamento magnetoelétrico e a possibilidade de criar novas funcionalidades para o material.

Grandes avanços foram feitos na área de sistemas magnetoeletricos de compositos, esses sistemas funcionam através do acoplamento das propriedades elétricas e magnéticas desses dois materiais via tensão. A aplicação de um campo elétrico cria uma tensão piezoelétrica na ferroeletricidade, que produz uma tensão correspondente no material ferrimagnético e conseqüentemente ocorre uma mudança piezomagnética, magnetização ou anisotropia magnética.

Devido o acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, os materiais multiferróicos, como é o caso do BiFeO₃, proporcionam um conjunto de novas aplicações que incluem memória com múltiplos estados (nas quais os dados são gravados na polarização elétrica e magnética), sensores e novos dispositivos de memória que podem utilizar campos elétricos e/ou magnéticos para operações de leitura ou escrita ⁵¹. Existem vários tipos de dispositivos de memória usados na tecnologia de informação. Os mais comuns são memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM), memórias de acesso aleatório estático (SRAM) e memória *flash* ⁵². Cada dispositivo tem as suas vantagens e desvantagens, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Vantagem e desvantagem das memórias.

Memórias	Vantagens	Desvantagens
DRAM	<ul style="list-style-type: none">- velocidade moderada;- densidade comparada a outras memórias	<ul style="list-style-type: none">- é necessário o “refreshment” num intervalo de milisegundos para preservar a informação armazenada
SRAM	<ul style="list-style-type: none">- dispositivos mais rápidos	<ul style="list-style-type: none">- necessita de um grande tamanho de célula- a informação guardada é eliminada se não houver energia externa
<i>Flash</i>	<ul style="list-style-type: none">- memória não volátil com alta densidade- resistência de escrita limitada	<ul style="list-style-type: none">- baixa velocidade de escrita
FRAM MRAM PRAM	<ul style="list-style-type: none">- não voláteis- velocidade rápida- sem limite de resistência.	<ul style="list-style-type: none">- elevado custo

As memórias de acesso aleatório ferroelétrica (FRAM) ⁵³ e as memórias de acesso aleatório magnetoresistivo (MRAM) distinguem-se das memórias RAM por serem não voláteis, permitindo o armazenamento de informação mesmo quando a corrente é desligada, tendo assim interessantes aplicações.

O apelo de multiferróicos é que eles oferecem a possibilidade de combinar as melhores qualidades de FeRAMs e MRAM: rápida operação de gravação com baixa potência elétrica, operação magnética não destrutiva ⁵⁴. No nível de 256 Mbit, tais dispositivos de memória, seria um "perturbador" de tecnologia e poderia eliminar a concorrência como EEPROMs (memórias somente leitura) para aplicações que incluem fotomemórias megapixel para câmeras digitais ou memórias de áudio em dispositivos como mp3 players.

As células de memória são constituídas de um transistor e um capacitor, onde o capacitor será o responsável por armazenar as informações. Na Figura 5 está representado o esquema de uma célula de memória.

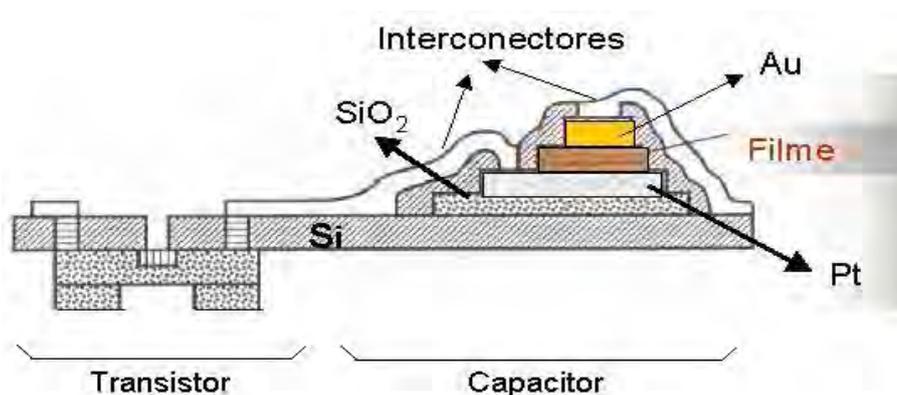


Figura 5 - Representação esquemática da célula de memória.

Um crescente interesse na aplicação dos efeitos magnetoelétricos está surgindo para aplicação em vários dispositivos, incluindo sensores magnéticos. Assim, inúmeros esforços

têm sido feitos para obter acoplamentos fortes em compósitos feitos de materiais ferroelétricos e piezoelétricos e ferromagnéticos⁵⁵. A configuração da interface é um importante parâmetro de controle para determinar o grau de acoplamento magnetoelétrico.

2.3. Histerese Ferroelétrica

A histerese identifica a tendência ou não de um material ou sistema conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que há gerou. A curva de histerese (polarização vs. campo elétrico) é uma das medidas mais importantes a ser realizada num material ferroelétrico para caracterizar seu comportamento elétrico. Esse “loop” é muito similar ao “loop” magnético (magnetização vs. campo magnético) obtido para um material magnético.

As curvas de histerese ferroelétrica podem ser de vários tipos e formas e podem identificar o material de uma forma específica. Na Figura 6 estão apresentadas algumas formas para os “loops” de histereses:

- (a) Representa um material dielétrico (paraelétrico), típico de um capacitor;
- (b) Um “loop” altamente não-linear de baixo campo coercitivo (típico de uma memória ferroelétrica);
- (c) Um “loop” estreito não linear, característico de um material relaxor;
- (d) Um “loop” duplo típico de não memória, obtido para um material antiferroelétrico.

Para os materiais que apresentam memória, a alta polarização remanescente (P_r) demonstra a polarizabilidade interna. Para um dado material, o campo coercitivo (E_c) é um indicativo do tamanho de grão, isto é, baixo E_c significa maior tamanho médio de grão. Um deslocamento do ponto de voltagem 0 (normalmente a curva de histerese é simétrica) indica a presença de cargas espaciais originadas de dipolos internos (“internal bias”)⁵⁶.

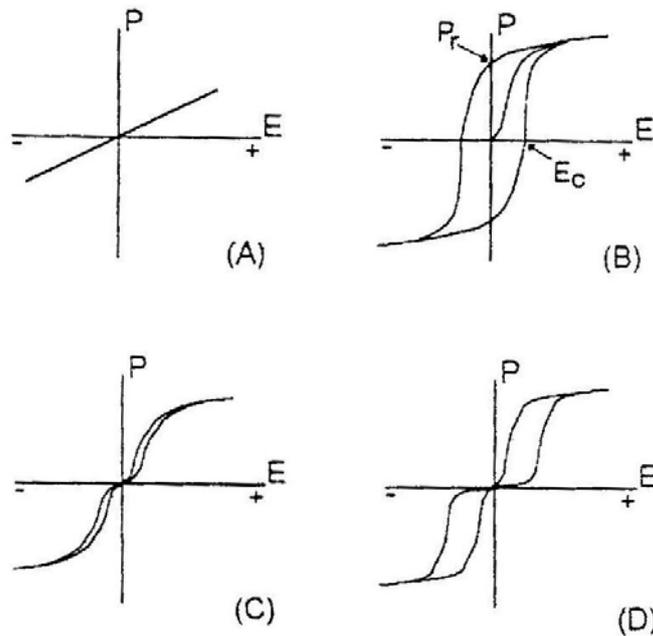


Figura 6: Curvas de histereses típicas de vários materiais ferroelétricos **(a)** capacitor; **(b)** ferroelétrico; **(c)** relaxor e **(d)** antiferroelétrico.⁵⁶

2.4. Resistência a Fadiga

Outra propriedade muito importante para o desempenho de filmes multiferróicos para aplicações em memórias é a resistência à fadiga. A fadiga ferroelétrica é a perda da capacidade de polarização após vários ciclos de polarização e despolarização. Ao longo destes diversos ciclos, os domínios tendem a reter determinada polarização e quando são invertidos pela aplicação de um campo elétrico oposto, a inversão não é completa. Desta forma a tendência é que depois de certo tempo o campo já não produz efeito algum sobre a orientação dos domínios.

Este problema pode estar relacionado com a interação dos eletrodos de platina com o filme ou com a presença de cargas espaciais ou defeitos que se acumulam na interface entre o filme e os eletrodos. Um dos mecanismos que explica a alta fadiga apresentada

pelos materiais com estrutura perovskita é que a cada ciclo de polarização são geradas vacâncias de oxigênio que migram através da estrutura cristalina até encontrar a interface com o eletrodo, onde ficam aprisionadas. O acúmulo de vacâncias de oxigênio no eletrodo degrada a interface filme-eletrodo deteriorando as propriedades ferroelétricas do material. Outra proposta é que a fadiga não está só relacionada à presença de vacâncias de oxigênio, mas também ao ordenamento dessas vacâncias, o qual pode causar imobilização das paredes dos domínios.

2. 5. Filmes Finos

A preparação de filmes finos para aplicação em células de memórias na forma miniaturizada ⁵⁷, tem sido uma maneira encontrada para aplicação de materiais em memórias ferroelétricas. Assim, diversos problemas como aumento da polarização remanescente, diminuição da resistência elétrica, redução da densidade de corrente e do campo coercitivo podem ser resolvidos. As espessuras dos filmes ferroelétricos influenciam os parâmetros de rede, a tensão, a densidade de corrente e as propriedades ferroelétricas ⁵⁸. C. C. Lee estudou a dependência da propriedade elétrica com a espessura do filme de BFO preparado por “rf-sputtering” em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e verificou que a cristalinidade dos filmes de BFO e a intensidade dos picos de Bi₂O₃ aumenta com o aumento da espessura do filme ⁵⁹.

Como alternativa para obtenção de filmes ferroelétricos texturizados tem-se empregado a deposição de filmes finos a partir de uma solução química, em substratos que possuam parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica semelhantes aos do material

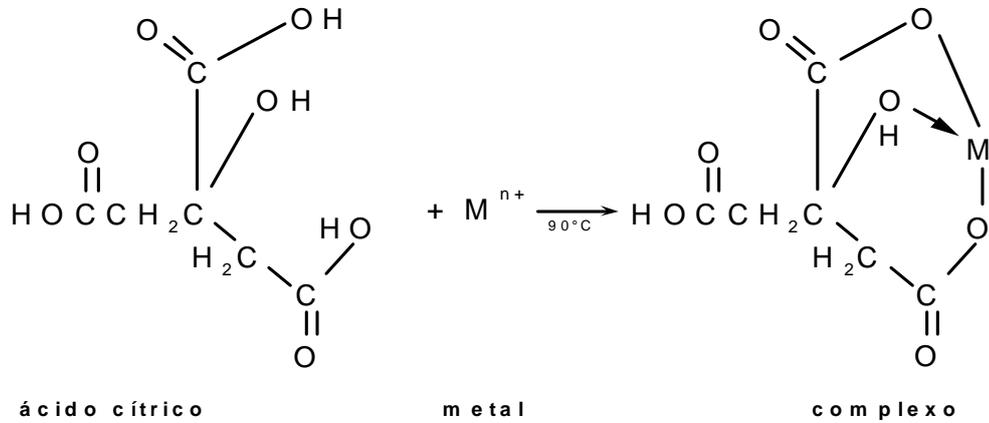
depositado. A idéia principal é a obtenção de filmes texturizados na direção cristalográfica de interesse, ou seja, em que as propriedades elétricas sejam maximizadas.

Diferentes métodos⁶⁰⁻⁶² tem sido usados para a produção de materiais cerâmicos com estrutura perovskita com potencial aplicação em memórias ferroelétricas. As numerosas aplicações de materiais com esta estrutura têm motivado os investigadores a desenvolver e explorar métodos de síntese, tanto físicos como químicos. Em geral os métodos químicos têm recebido especial atenção porque são promissores como rota de síntese para obter materiais nanoestruturados⁶³⁻⁶⁵.

O método dos precursores poliméricos tem sido empregado com êxito na obtenção de uma grande variedade de materiais cerâmicos por envolver precursores de baixo custo reações de complexação que permitem maior estabilidade dos compostos multicationais, bom controle estequiométrico e baixas temperaturas de síntese. A Figura 7 ilustra o esquema das reações químicas envolvidas no método dos precursores poliméricos. Tem-se a vantagem de trabalhar em solução aquosa sem exigir cuidado especial com atmosfera de síntese. Este método permite fácil controle da viscosidade e estabilidade das soluções o que permite desenvolver filmes finos pelo método com bons resultados⁶⁶.

A formação de fases cristalinas com composição química homogênea e com alta reatividade superficial, no caso de pós, pode ser obtida por calcinação em temperaturas na faixa de 500 a 700°C. No caso de filmes a temperatura para queima é ainda menor e a matéria orgânica pode ser eliminada mais rapidamente, pois a razão superfície /massa é muito maior.

Reação de complexação do metal com ácido cítrico



Reação de esterificação entre citrato e etilenoglicol

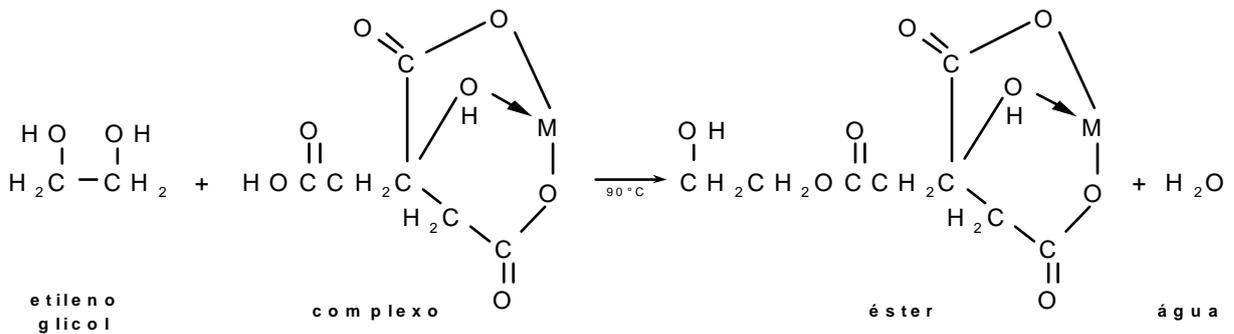


Figura 7: Esquema das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos.

2. 6. Síntese Hidrotérmica

A nanociência pode ser entendida como sendo o estudo dos fenômenos e manipulação de materiais em escala atômica, molecular onde as propriedades diferem significativamente das propriedades em escalas maiores. A nanotecnologia é a caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas de controle da forma e tamanho em escalas nanométrica ⁶⁷. É uma das áreas mais promissoras deste

século, confirmada pelo aumento do número de publicações de alcance internacional. Dentro desta área destacam-se os materiais nanoestruturados que são aqueles que apresentam pelo menos em uma dimensão o tamanho na ordem de nanômetros e por isso apresentam propriedades diferenciadas. Citam-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos e nanocompósitos. O grande diferencial dos materiais nanoestruturados é potencializar as propriedades físicas e químicas, proporcionando um imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. O objetivo é a miniaturização de circuitos eletrônicos que permitam abrir novos caminhos para a era dos nanocircuitos. Devido às suas propriedades de resistência, leveza e estabilidade térmica os materiais nanoestruturados prometem grande diversidade de aplicações no setor aeroespacial equipando aeronaves, foguetes, estações espaciais e plataformas de exploração planetária ou solar. Isto gera um grande número de inovações e produtos de alto valor agregado.

Óxidos metálicos diversos têm sido obtidos por diferentes métodos de síntese incluindo métodos hidrotermais⁶⁸, síntese direcionada por templates⁶⁹, sonoquímica⁷⁰, evaporação térmica⁷¹ dentre outros. Em especial, o crescimento controlado de nanoestruturas sob condições moderadas na presença de surfactantes direcionadores de estruturas tem atraído muita atenção por causa da flexibilidade deste processo químico e por ele ser aplicável para a obtenção de um certo número de metais e metais calcogênicos^{72,73}. Entretanto, as aplicações de crescimento de óxidos metálicos têm sido estudadas⁷⁴. Em anos recentes, na literatura, tem sido descrita com sucesso a preparação de nanoestruturas de PbO₂, Pb₃O₄, Cu, Cu₂O, CuO e BaF₂ unidimensionais usando-se os métodos mencionados⁷⁵. Vários óxidos metálicos têm grande importância industrial como: sensor de gás, armazenamento de mídia magnética, transformação de energia solar,

produção de semicondutores e catalisadores⁷⁵⁻⁷⁹. M. Cao et al⁸⁰ propôs uma rota, que permitiu sintetizar nanofios e nanobastões de CuO por método hidrotermal.

A síntese hidrotérmica tem merecido extenso destaque, pois produz pós com alta pureza, alta cristalinidade, tamanho médio de partículas de 3 nanômetros até micrômetros, estreita distribuição de tamanho de partículas e controle estequiométrico, à baixas temperaturas e com alto rendimento de produto⁸¹⁻⁸⁵. Dentre os vários parâmetros que podem influenciar no crescimento e organização de nanopartículas e, portanto, na formação de diferentes tamanhos de partícula e morfologias estão o solvente, pH da solução, reagentes e concentração dos mesmos, temperatura e tempo de reação, o uso de surfactante, dentre outros fatores.

O processamento hidrotérmico envolve o tratamento de soluções homogêneas ou hidro-suspensões de óxidos a temperaturas entre 60 e 500 °C. É necessária alta pressão para manter uma fase em solução (fase líquida com sais dissolvidos) em temperaturas elevadas. Esta fase em solução, a qual deve ser mantida durante a síntese, funciona como meio para o transporte de massa, promovendo cinética rápida de transformação de fase. Desta forma, esta técnica é bastante indicada para a preparação de partículas bem cristalinas. O coeficiente de difusão da fase em solução, o qual representa um papel importante na formação de partículas é da ordem de 10^{-5} a 10^{-2} / cm^2 o qual é maior do que o coeficiente de difusão para reações de estado sólido, sendo este da ordem de 10^{-10} / cm^2 . Neste processo a energia livre necessária para estabilizar várias fases em equilíbrio, sob condições atmosféricas, é reduzida permitindo assim que as fases possam ser formadas pelo efeito da temperatura e pressão.

Síntese hidrotérmica assistida por microondas foi proposto em 1992⁸⁶ e oferece algumas vantagens sobre a síntese hidrotérmica convencional como rápido aquecimento até

a temperatura de cristalização devido ao aquecimento volumétrico isto, resultando em nucleação homogênea; rápida saturação pela dissolução de géis precipitados e menor tempo de cristalização comparado ao aquecimento em autoclave convencional .

C. Chen et al. prepararam cristais de BFO utilizando a síntese hidrotérmica a 200 °C com diferentes concentrações de KOH (4, 6 e 10 M). No entanto, a presença de fases secundárias como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ foi detectada nas amostras sintetizadas com concentrações de 6 e 10M ⁸⁷. A concentração de KOH 4M apresentou fase pura à 200°C.

Y. Wang et al. sintetizaram partículas de BFO com diâmetro em torno de 10 nm, utilizando síntese hidrotérmica a uma temperatura de 160°C por 9h. ⁸⁸ .

3. OBJETIVOS

O objetivo central da pesquisa é preparar nanoestruturas e filmes finos de BFO puro e modificado com Sm visando sua aplicação como elementos de memória de múltiplos estados. Para atingir estes objetivos as seguintes metas foram focadas:

1. Obter nanoestruturas de BFO puro e modificado com samário utilizando síntese hidrotérmica assistida por microondas, avaliar influencia da temperatura, tempo de reação, reagentes e concentração dos mesmos;
2. Obter filmes finos de BiFeO_3 puro e modificado com samário por “spin-coating”;
3. Avaliar a influência das rotas de cristalização, da temperatura e da atmosfera na obtenção dos filmes finos;
4. Estudar o papel do dopante nas propriedades desses filmes finos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais Utilizados

Todos os reagentes utilizados no trabalho estão citados na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.

Reagente	Pureza (%)	Procedência	Fórmula
Óxido de Bismuto	99,5	Riedel-de-Haen	Bi_2O_3
Nitrato de Bismuto	99,5	J. T.Baker	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
Nitrato de Ferro Nonahidratado	98,0	Riedel-de-Haen	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Óxido de Samário	99,9	Aldrich	Sm_2O_3
Hidróxido de potássio	98,5	Mallinckrodt	KOH
Ácido Nítrico	99,5	Merck	HNO_3
Ácido Cítrico (anidro)	99,5	Synth	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Etilenodiamina	99,8	Aldrich	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$
Etilenoglicol	99,5	Aldrich	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

4.2. Metodologia de síntese

4.2.1. Preparação das Soluções Precursoras - Método Pechini

Para a preparação das soluções de BiFeO_3 puro e dopado com samário pesou-se o óxido de bismuto adicionou-se água seguida da adição de gotas de ácido nítrico até dissolução completa do óxido. Em seguida adicionou-se o nitrato de ferro nonahidratado, sob constante agitação. Nas soluções dopadas com samário adicionou-se óxido de samário. Adicionou-se etilenoglicol e ácido cítrico sob agitação e aquecimento a aproximadamente

90°C. O pH das soluções foi ajustado para 8 e 9 utilizando etilenodiamina. Na figura 8 está ilustrado o esquema de preparação das soluções obtidas pelo método Pechini.

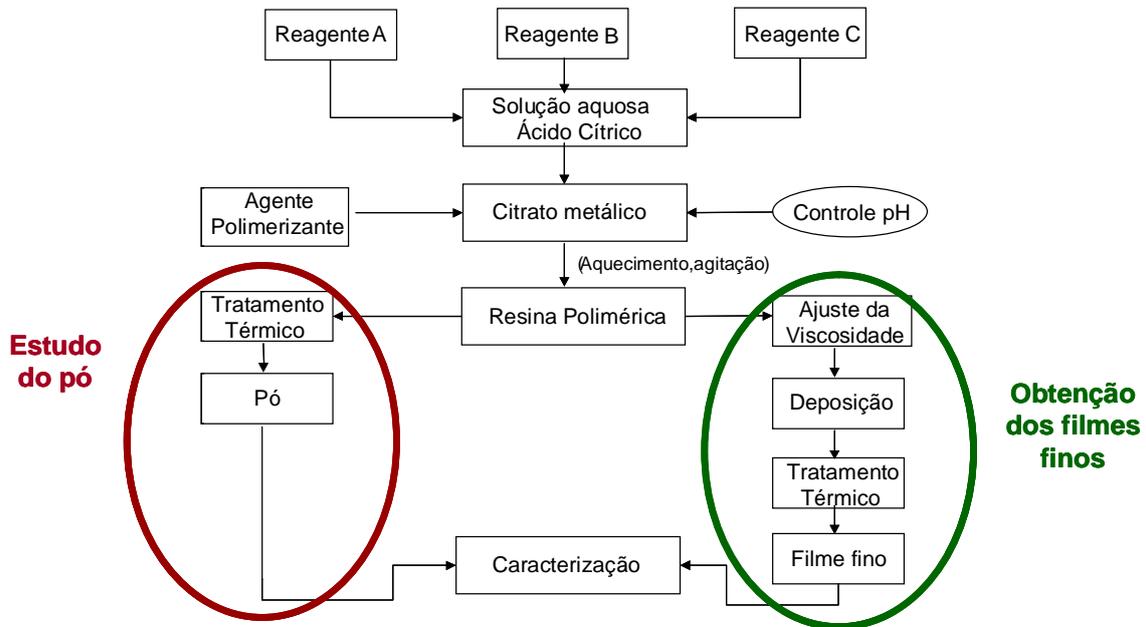
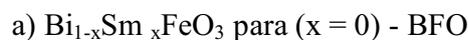


Figura 8: Esquema da preparação das soluções obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

Foram preparadas duas resinas; uma com um excesso de 2,5% em mol (resina 1) e a outra com excesso de 5% em mol (resina 2) de óxido de bismuto. O excesso foi utilizado para compensar a perda de Bi durante o tratamento térmico. As resinas assim obtidas foram utilizadas para a deposição dos filmes.

As soluções foram preparadas a partir dos óxidos de modo a obedecer as estequiometrias citadas a seguir:

Foram preparadas soluções com as seguintes estequiometrias:



- b) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,05)$ - BSmF05
- c) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,10)$ - BSmF010
- d) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,15)$ - BSmF015

Realizou-se dois estudos partindo das soluções de BiFeO_3 pura e dopada com 5, 10 e 15% em mol de samário. O primeiro estudo realizado foi o estudo dos pós de BFO puro e dopado com samário partindo das soluções obtidas pelo método Pechini. O segundo estudo foi a obtenção dos filmes finos partindo das soluções de BFO pura e dopada com samário obtida pelo método Pechini.

4.2.1.1. Estudo dos pós de BFO puro e dopado com samário - Método Pechini

O primeiro estudo realizado foi o estudo dos pós obtidos a partir das soluções de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x=0, 0,05; 0,10; 0,15$); a Figura 9 ilustra esse estudo.

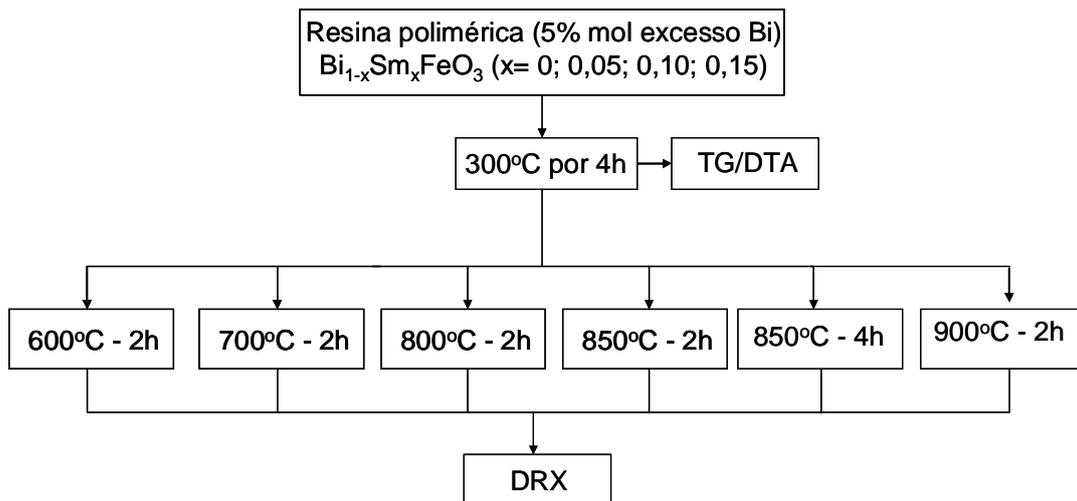


Figura 9: Esquema de preparação dos pós de BiFeO_3 puro e dopado com samário pelo método dos precursores poliméricos.

As soluções de BFO puro e dopada com samário foram tratadas a 300°C por 4 horas e em seguida analisadas por análise térmica a fim de verificar a temperatura para obtenção da fase de BFO. A partir dessa análise foi realizado o estudo de temperatura, onde partiu-se de 600°C. Todos os pós obtidos nesse estudo foram analisados por difratometria de raios X.

4.2.1.2. Obtenção dos filmes finos de BFO puro e dopado com samário - Método Pechini

O segundo estudo realizado foi à obtenção dos filmes finos partindo das soluções de BiFeO₃ pura e dopada com 5, 10 e 15% mol de samário, a Figura 10 ilustra o esquema de preparação dos filmes finos.

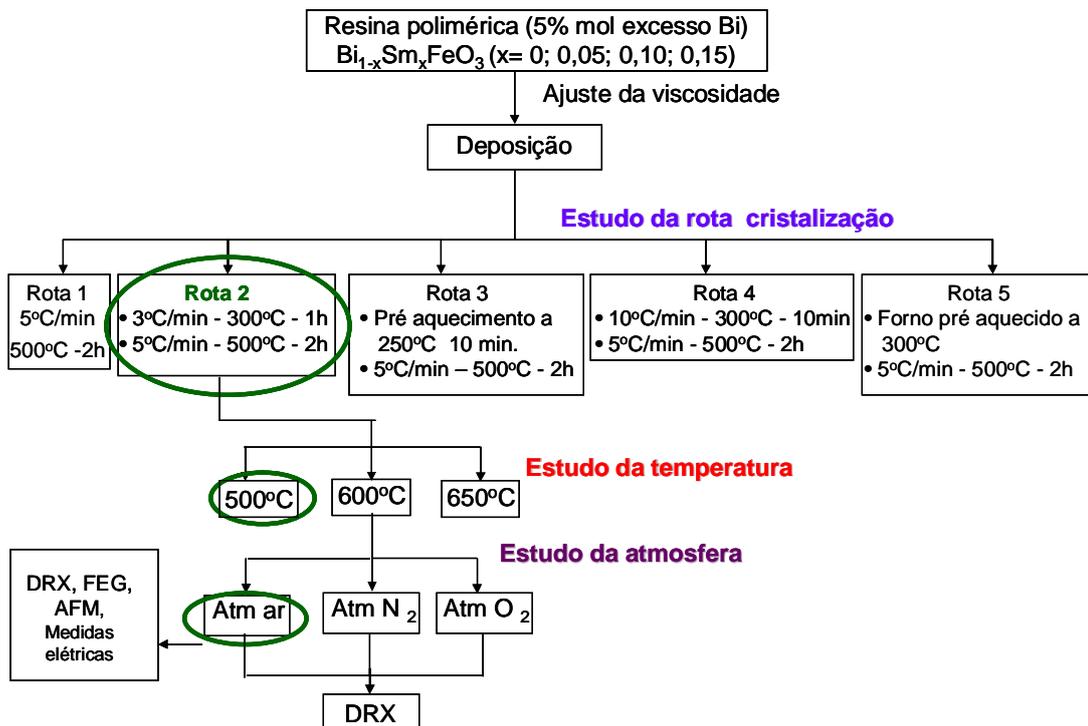


Figura 10: Esquema de preparação de filmes finos pelo método dos precursores poliméricos.

4.2.1.2.1. Determinação das Viscosidades das Soluções

Para a determinação das viscosidades das soluções foi utilizado o reômetro Brookfield modelo DV III, o qual está acoplado a um controlador de temperatura e a um programa de computação (Rheowin). Uma quantidade da solução é colocada dentro de um copo, na qual se coloca um “spindle”. Para a realização das medidas utilizou-se o spindle SC4 - 18 e trabalhou-se com uma velocidade de 250 rpm e temperatura de 25°C.

4.2.1.2.2. Limpeza dos Substratos

Os substratos de silício recoberto com platina [111], (Pt/TiO₂/SiO₂/Si), utilizados para deposição dos filmes de BFO foram cortados em pedaços de aproximadamente 1cm² utilizando-se de uma ponta de diamante. A limpeza dos substratos foi realizada da seguinte maneira:

- a) imersão dos substratos em solução de extran agitação em banho de ultra-som por 30 minutos;
- b) enxágue com água deionizada em abundância, banho de ultra-som com água deionizada durante 30 minutos;
- c) imersão dos substratos em álcool isopropílico por 30 minutos com uso de banho de ultra-som;
- d) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultra-som com água deionizada durante 10 minutos;
- e) imersão dos substratos em solução sulfocrômica por 5 minutos no banho de ultra-som;

f) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultra-som com água deionizada durante 10 minutos;

g) para uso foram aquecidos a 100°C em placa de aquecimento.

4.2.1.2.3. Deposição dos Filmes

Para a deposição dos filmes foi utilizada a técnica de "spin-coating". Nesta técnica a solução é gotejada sobre o substrato e espalhada uniformemente com uso de força centrífuga. Os parâmetros de velocidade e tempo de rotação do substrato foram fixados em 5000 rpm durante 30 segundos. Foram depositadas varias camadas e cada camada foi tratada termicamente, antes da próxima deposição. Os filmes foram preparados com diferentes números de camadas (espessura variando de 200 a 300 nm). A esquematização do spin-coating está apresentada na Figura 11.

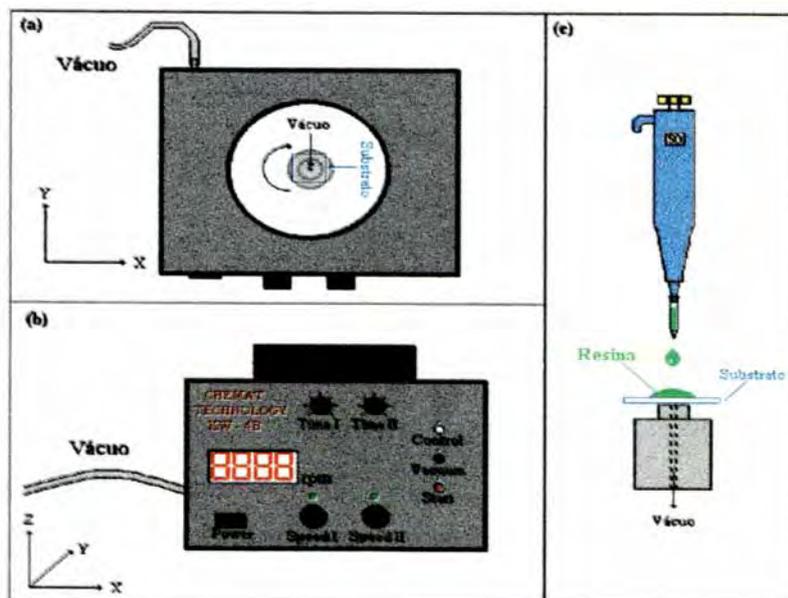


Figura 11: Vista superior (a), (b) Frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método "Spin-Coating".

4.2.1.2. 4. Tratamento Térmico dos Filmes

O processo de tratamento térmico dos filmes influencia de forma significativa às características estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes.

Após a deposição dos filmes em substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si, procedeu-se um estudo com várias rotas de tratamento térmico a fim de obter as melhores condições para obtenção de filmes cristalinos com a fase BFO pura, sem trincas e homogênea. As seguintes rotas foram estudadas:

Rota 1: Tratamento térmico em forno tipo mufla para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Foi utilizada uma taxa de aquecimento:

- (a) 5°C/min até 500°C permanecendo por 2 horas.

Rota 2: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas:

- (a) 3°C/min até a temperatura de 300°C para decomposição térmica dos compostos orgânicos e
- (b) 5°C/min de 300°C até 500°C permanecendo por 2 horas.

Rota 3: Pré-tratamento térmico em chapa de aquecimento a 250°C por 10 minutos para eliminação da matéria orgânica. Em seguida foi feito o tratamento térmico em forno tipo mufla para cristalização da fase desejada. Foi utilizada apenas uma taxa de aquecimento: 5°C/min até 500°C por 2 horas.

Rota 4: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas:

- (a) 10°C/min até a temperatura de 300°C para decomposição térmica dos compostos orgânicos permanecendo por 10 minutos e
- (b) 5°C/min, acima de 300°C até 500°C permanecendo por 2 horas.

Rota 5: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas etapas foram utilizadas:

- (a) o forno foi pré-aquecido a 300°C e o filme foi inserido no forno já aquecido
- (b) com taxa de aquecimento de 5°C/min, fez se tratamento térmico a 500 °C por 2 horas.

4.2.2. Síntese dos pós de BiFeO₃ puro e dopado com Sm obtida por síntese

hidrotérmica

A síntese hidrotérmica foi conduzida em um sistema de digestão por microondas da marca CEM Corp. (Matthews, NC), modelo MARS-5, com vasos de teflon modelo XP-1500. O sistema opera em frequência de 2,45 GHz com potência variável 0- 300 W. A temperatura do interior do vaso é controlada por um sensor de fibra ótica modelo EST-300 (CEM Corp.).

Um estudo inicial do tempo e temperatura de síntese foi realizado. Para o BFO puro, inicialmente, foram feitas sínteses por 5 minutos, 30 minutos, 1 hora nas temperaturas de

160°C, 170 °C e 180°C. A taxa de aquecimento usada para todas as sínteses foi em de 10°C por minuto. Na melhor condição de tempo e temperatura de síntese para o BFO (180°C por 5 minutos, 30 minutos e 1 hora) foram realizadas as sínteses para o BFO dopado com 5, 10 e 15 % em mol de samário. Visando estabelecer a melhor condição de síntese para esses materiais novas sínteses foram realizadas a 30 minutos , 45 minutos, 1 hora e 2 horas a 170°C, 180°C e 190°C .

Em todas as sínteses utilizou-se 40 mL de água deionizada como meio reacional, sendo 60 mL a capacidade máxima do vaso de teflon.

Após cada síntese, o produto insolúvel em água foi separado por centrifugação e lavado com água destilada por diversas vezes. Os produtos lavados foram secos em estufa a 80°C durante 24 horas.

4.3. Métodos de Caracterização

4.3.1. Análise Térmica

4.3.1.1. Termogravimetria (Tg)

A termogravimetria consiste em medir a variação de massa da amostra em função da temperatura, a uma taxa constante de aquecimento, permitindo acompanhar o comportamento térmico das amostras por reações que envolvam variação de massa ⁸⁹. Os resultados são apresentados pela curva termogravimétrica (Tg), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos polímeros e a temperatura de formação da fase cristalina.

Visando determinar a melhor condição de calcinação para obtenção das fases BFO puro e dopado com samário fez-se Tg da resina, a fim de acompanhar as reações de

decomposição da matéria orgânica e formação dos óxidos cerâmicos. O aparelho utilizado foi o Netzsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2 (Unesp-Instituto de Química). O padrão utilizado foi alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar sintético de $30\text{ cm}^3/\text{min}$.

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A formação das fases cristalinas, em função da variação dos parâmetros estudados, foi acompanhada mediante difratometria de raios X. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com anodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação $K\alpha$ de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada $0,02^\circ$.

A difração de raios X em cristais é baseada no princípio de que os cristais são formados por átomos ordenados de forma periódica em três dimensões. Assim, quando o comprimento de onda de uma onda eletromagnética é comensurável com as dimensões atômicas da rede, esta onda interage com o cristal faz com que a onda seja espalhada. A energia desta onda encontra-se na faixa dos raios X. A condição para que a difração ocorra é a lei de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$, onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo que forma o feixe incidente com o plano, λ é o comprimento de onda e n é um número inteiro positivo. Neste modelo, o cristal é considerado como um arranjo de planos paralelos separados por um comprimento d , e para que ocorra difração a diferença de

caminhos óticos $2d \sin \theta$ deve ser igual a um número inteiro do comprimento de onda. A técnica utilizada para obter os padrões de difração de raios X foi desenvolvida por Debye e Scherrer para amostras em pó, que consiste em fazer incidir um feixe monocromático de raios X sobre a amostra em pó, que contém cristais orientados em formas aleatórias. Assim, teremos conjuntos de cristais orientados em alguma direção determinada, gerando um pico para cada orientação dos cristais ⁹⁰.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (Field Emission Gun – FEG)

A operação do FEG-SEM depende do princípio da física chamada emissão de campo, no qual, em alto vácuo, elétrons são fisicamente emitidos por uma ponta de tungstênio curvada muito fina com um campo elétrico aplicado ⁹¹. A diferença de potencial de aceleração do feixe de elétrons é a diferença de potencial entre a ponta de tungstênio e o segundo ânodo. A diferença de potencial positiva de até 2000 V no primeiro ânodo controla a quantidade da emissão de elétrons. As amostras a serem observadas por FEG-SEM foram preparadas a partir de uma suspensão do pó a ser analisado em acetona, submetida a ultrassom, e depositadas sobre substrato de silício. O microscópio utilizado para análise das partículas é da marca FEG-VP Zeiss Supra 35.

4.3.4. Microscopia De Força Atômica (AFM)

As técnicas de microscopia de varredura por força têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido à possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar ao nível atômico. O microscópio de força atômica ⁹² “atomic force microscopy” - AFM abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfícies

dos materiais cerâmicos até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. Embora os materiais cerâmicos tenham uma grande importância tecnológica, muito ainda deve ser feito para o melhor conhecimento de sua morfologia e nanoestrutura. As principais vantagens da AFM quando comparada a MEV, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, além do menor custo dos microscópios quando comparado aos microscópios eletrônicos.

Neste tipo de microscópios as imagens são geradas por medidas das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e / ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra-sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z, reconstrui-se a imagem por intermédio de software adequado. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do

material sendo analisado. No entanto, esta força deve ser controlada para que não ocorram danos ao sistema amostra-agulha. A rugosidade e o tamanho de grãos dos filmes de BiFeO₃ foram avaliados em função dos parâmetros estudados, utilizando um microscópio de força atômica Digital Instruments, modelo Nanoscope IIIA. As imagens coletadas referem-se à área de 1 μm² (Unesp – Instituto de Química de Araraquara).

4.3.5. Método de Rietveld

O refinamento de estrutura pelo método de Rietveld foi usado para determinação das características estruturas dos sólidos cristalinos obtidos na síntese. Os parâmetros de rede foram obtidos através do ajuste de um difratograma calculado a um observado utilizando método dos mínimos quadrados. Para isso, tanto os parâmetros de estrutura cristalina como outros relacionados ao alargamento dos picos são refinados com base em estruturas previamente identificadas. O refinamento foi feito através do uso do programa General Structure Analysis System (GSAS)⁹³ (Larson; Von Dreele, 2000) com o Graphic User Interface (EXPGUI)⁹⁴ (Toby, 2001).

4.3.6. Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica

A fim de se estudar as propriedades elétricas dos filmes, eletrodos circulares de ouro com área de 7x10⁻⁴ cm² foram depositados por "sputtering" na superfície dos filmes por intermédio do uso de uma máscara com furos de diâmetros de 300 μm⁹⁵.

A capacitância e a constante dielétrica foram medidas em função da frequência na região de frequências de 100 Hz a 10 MHz, aplicando um pequeno sinal ac de 1V usando um impedancímetro (modelo 4194 A, Hewlett Packard, Unesp-Instituto de Química -

Araraquara). O equipamento está interfaciado com um microcomputador e um programa responsável pela aquisição dos dados, sendo que a constante dielétrica é calculada por intermédio da seguinte expressão:

$$\varepsilon = C \cdot d_f / \varepsilon_0 \cdot A_e, \quad (1)$$

em que C é a capacitância, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo igual a $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, d_f é a espessura do filme e A_e é a área dos eletrodos. O programa fornece os resultados, em forma de tabela, da constante dielétrica em função da frequência os quais depois são desenhados com um programa de gráficos.

A perda dielétrica ($\tan \delta$) em um material é expressa pela seguinte relação:

$$\tan \delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega), \quad (2)$$

em que $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária e $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real da constante dielétrica.

A obtenção do campo coercitivo, E_c , e da polarização remanescente, P_r , foi feita a partir da curva de histerese do material. O sistema que mede a histerese é composto de um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas probes as quais são conectadas aos eletrodos de ouro e platina e um computador onde é registrada a curva de histerese (Unesp-Instituto de Química - Araraquara).

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A fadiga ferroelétrica também foi determinada utilizando o mesmo equipamento, a partir da aplicação de pulsos bipolares na amostra. Para as medidas de I-V foi utilizada uma fonte de tensão estabilizada (Keithley modelo 237).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais resultados obtidos neste trabalho serão divididos em dois seguimentos, a saber:

- 1) Pós e filmes de BFO obtidos pelo método Pechini;
- 2) Pós de BFO obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas.

5.1 Pós e filmes multiferróicos

5.1.1 Caracterização das soluções precursoras de BiFeO₃

Para verificar qual a melhor temperatura e tempo de tratamento térmico necessários para a obtenção de filmes finos com alta cristalinidade e boa morfologia, realizou-se um estudo sistemático com os pós de BiFeO₃. É necessário estabelecer as condições de cristalização das fases trabalhando com os pós, porque nos filmes pode haver problemas de interação entre o precursor e o substrato gerando fases secundárias. Para comparação dos difratogramas de raios X obtidos será utilizada a ficha cristalográfica da fase romboédrica do BiFeO₃ (86-1518), JCPDS-International Centre for Diffraction Data. O comportamento térmico dos pós obtidos pela calcinação das resinas (5% em mol de excesso de Bi) a 300°C por 4 horas foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada na curva termogravimétrica (Tg) da Figura 12.

As curvas termogravimétricas indicam que a decomposição dos precursores ocorre basicamente em duas etapas: (1) Decomposição da matéria orgânica restante em CO₂ e H₂O em torno de 420°C; (2) Perda do restante do material orgânico com a decomposição das carboxilas ligadas aos metais com conseqüente formação de uma fase estável metal-oxigênio temperatura de 420 a 600°C. Nesta etapa ocorre o início do processo de cristalização da fase BFO. A partir de

600°C é estabelecido um patamar até 1000°C indicando que não há mais qualquer tipo de reação ocorrendo. O complexo formado com a adição de samário e mais estável que o BFO, isso pode ser observado pelo deslocamento da temperatura final ao aumentar a concentração de samário.

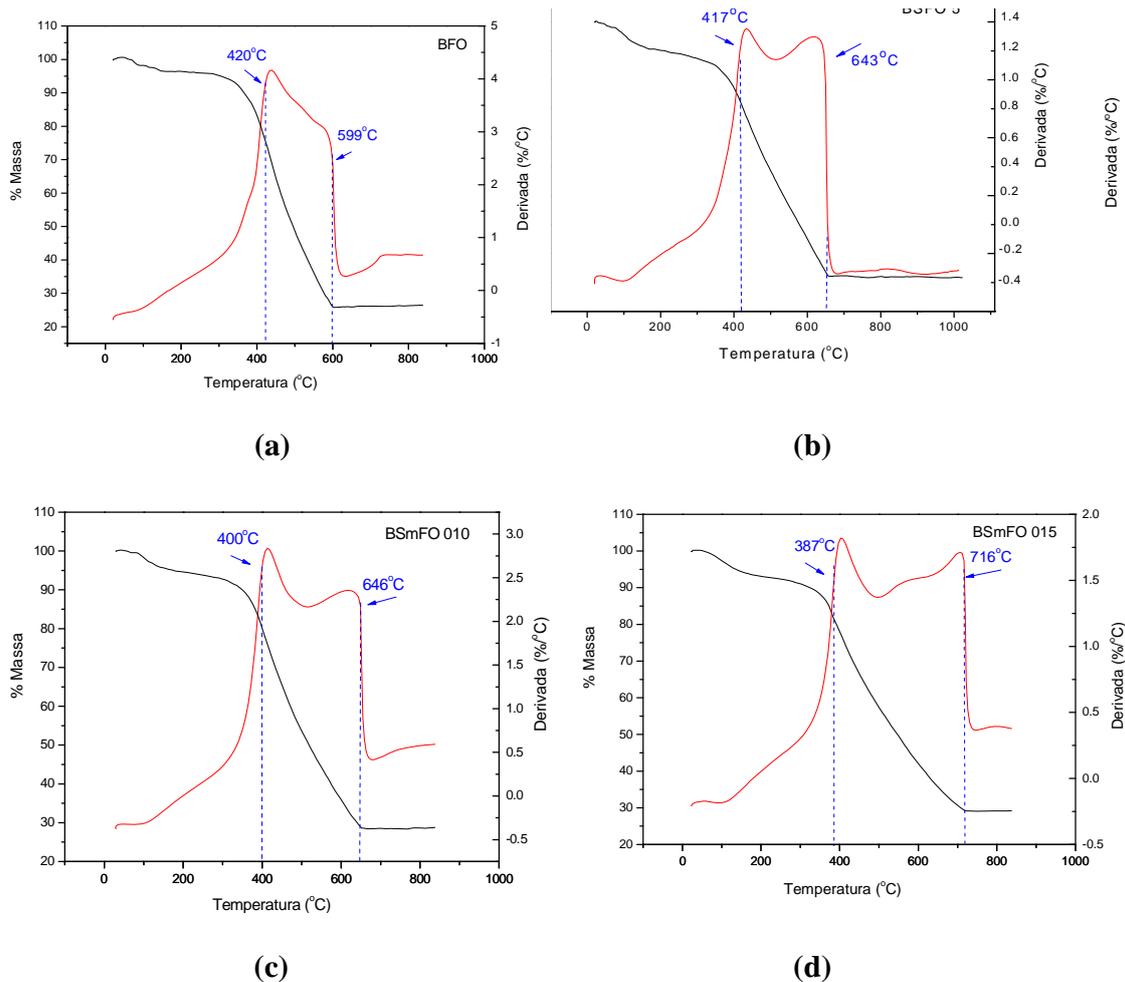


Figura 12: Análise termo gravimétrica dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ previamente calcinados a 300°C por 4 horas (a) $x = 0$; (b) $x = 0,05$; (c) $x = 0,10$; (d) $x = 0,15$.

5.1.2 Influência da viscosidade na obtenção dos filmes finos

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é uma quantificação da fricção interna do mesmo. Quanto maior essa fricção interna, maior será a

energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia. Este parâmetro é crítico para deposição de filmes finos, pois vai influenciar diretamente na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. Com espessuras elevadas é possível induzir trincas no filme durante tratamento térmico. Faz-se, então, necessário o controle deste parâmetro. As viscosidades das resinas 1 (2,5 % mol de excesso de Bi) e resina 2 (5% mol de excesso de Bi) de BFO puro e dopado com 5, 10 e 15 % em mol de samário foram ajustadas para um valor em torno de 20 cP utilizando um viscosímetro de Brookfield modelo DV III. Na Tabela 3 estão apresentados os valores de viscosidade ajustada para cada solução.

Tabela 3 - Viscosidade e pH das soluções BFO puro e dopado com samário, medidas a 25°C.

	Solução	pH	η (cP)
Resina 1: 2,5% de excesso de Bi	BFO	8-9	19,8
	BSmFO 05	8-9	20,5
	BSmFO 010	8-9	20,7
	BSmFO 015	8-9	21,6
Resina 2: 5% de excesso de Bi	BFO	8-9	20,4
	BSmFO 05	8-9	21,2
	BSmFO 010	8-9	22,0
	BSmFO 015	8-9	21,2

5.1.3 Estudo dos pós de BiFeO_3 puro e dopado com samário

Para melhor entender os difratogramas obtidos no estudo do pó, segue abaixo na Figura 13 o difratograma padrão do BiFeO_3 , segundo a ficha cristalográfica PDF 01-070-5668 e na Figura 14 os difratogramas das possíveis fases secundárias.

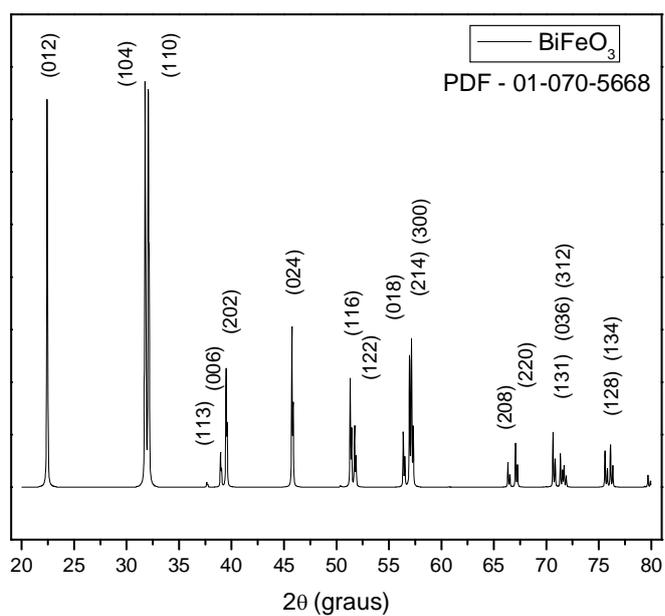


Figura 13: Difratograma de raios X padrão do BiFeO_3 .

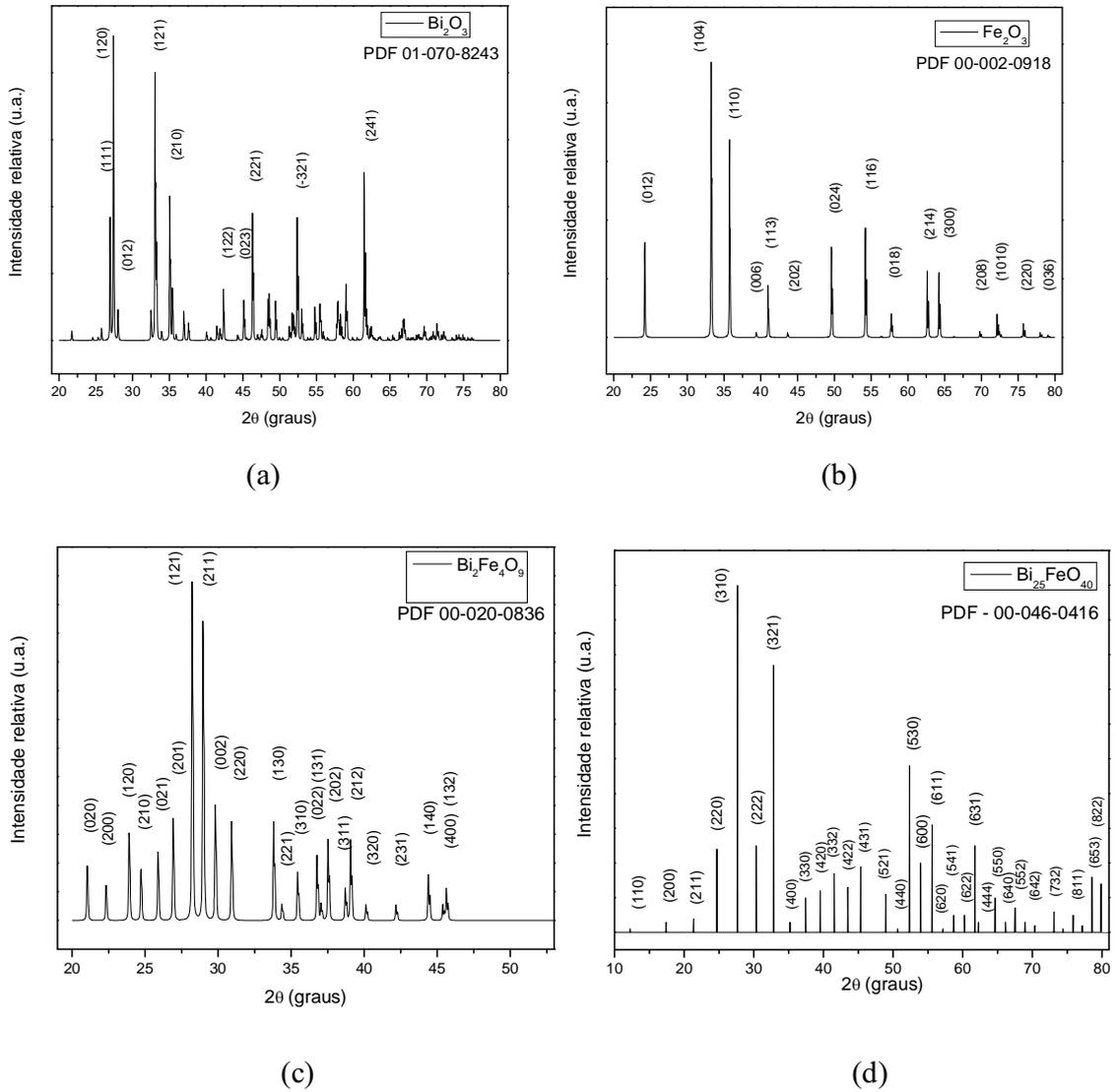


Figura 14: Difratomogramas de raios X das possíveis fases secundárias (a) Bi_2O_3 , (b) Fe_2O_3 , (c) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, (d) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ presentes nos difratogramas de BiFeO_3 .

Observa-se nas Figuras de 15 a 20 a presença da fase referente ao BiFeO_3 (86-1518), cujos principais picos foram identificados nos respectivos difratogramas, utilizando a ficha cristalográfica JCPDS (International Centre for Diffraction Data).

As Figuras de 15 a 20 ilustram os difratogramas de raios X dos pós-obtidos pela calcinação da resina 2 (5% mol de excesso de Bi) preparada pelo método Pechini, os quais tornam possível acompanhar a formação das fases e cristalização dos compostos em função da temperatura de calcinação das amostras. Todas as amostras foram calcinadas previamente a 300°C para eliminação da maior parte da matéria orgânica. Em seguida as amostras foram calcinadas a diferentes temperaturas: 600°C, 700°C, 800°C, 850°C e 900°C durante 2 horas para a formação da fase de BiFeO₃ desejada.

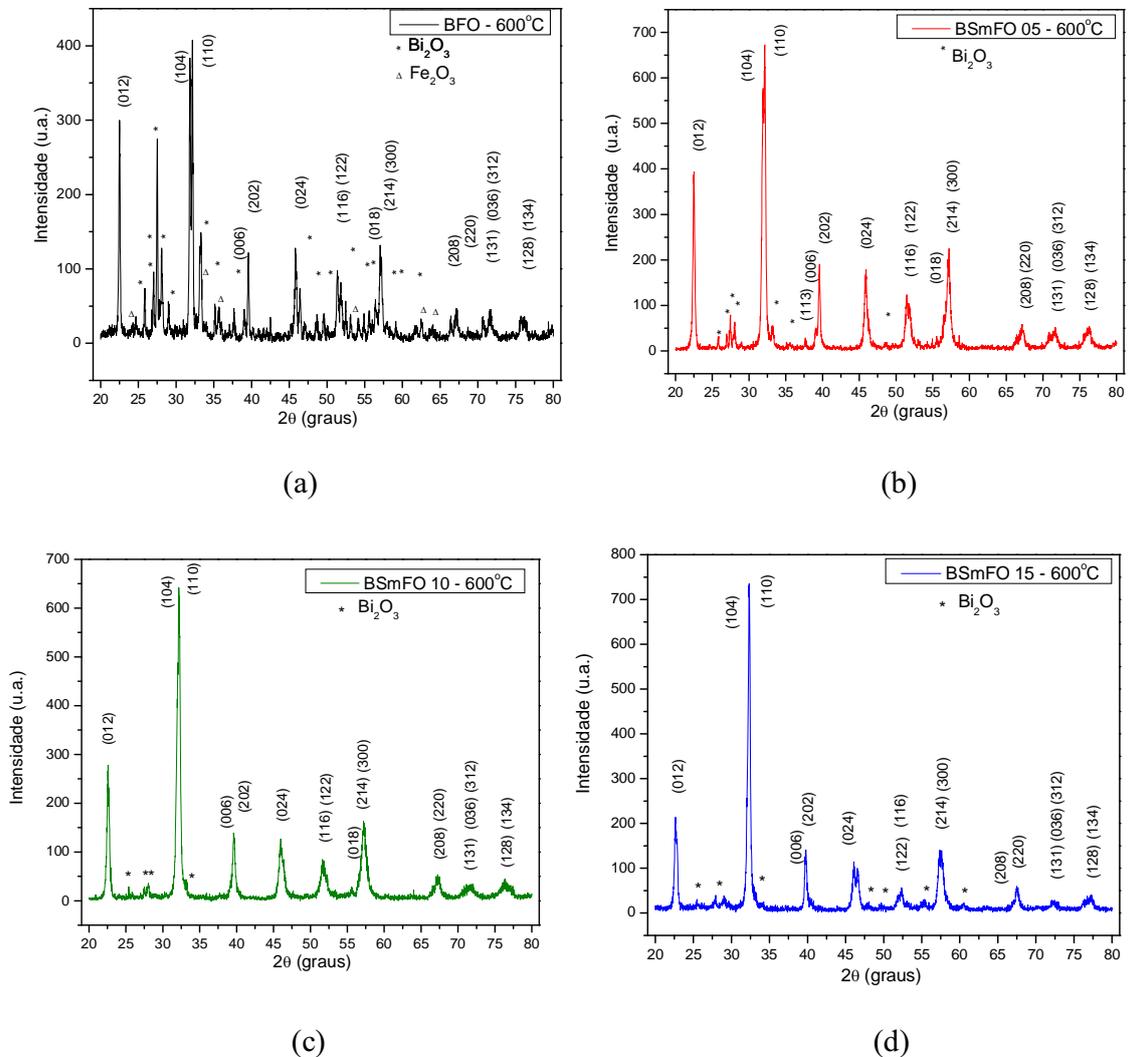


Figura 15: Difratogramas de raios X dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ calcinados a 600°C por 2 horas: (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10 e (d) x = 0,15

Na Figura 15 estão ilustrados os difratogramas de raios X obtidos para o pó calcinado a 600°C por 2 horas, observa-se a formação da fase de BiFeO₃, porém existem picos característicos de fases secundárias de óxido de bismuto.

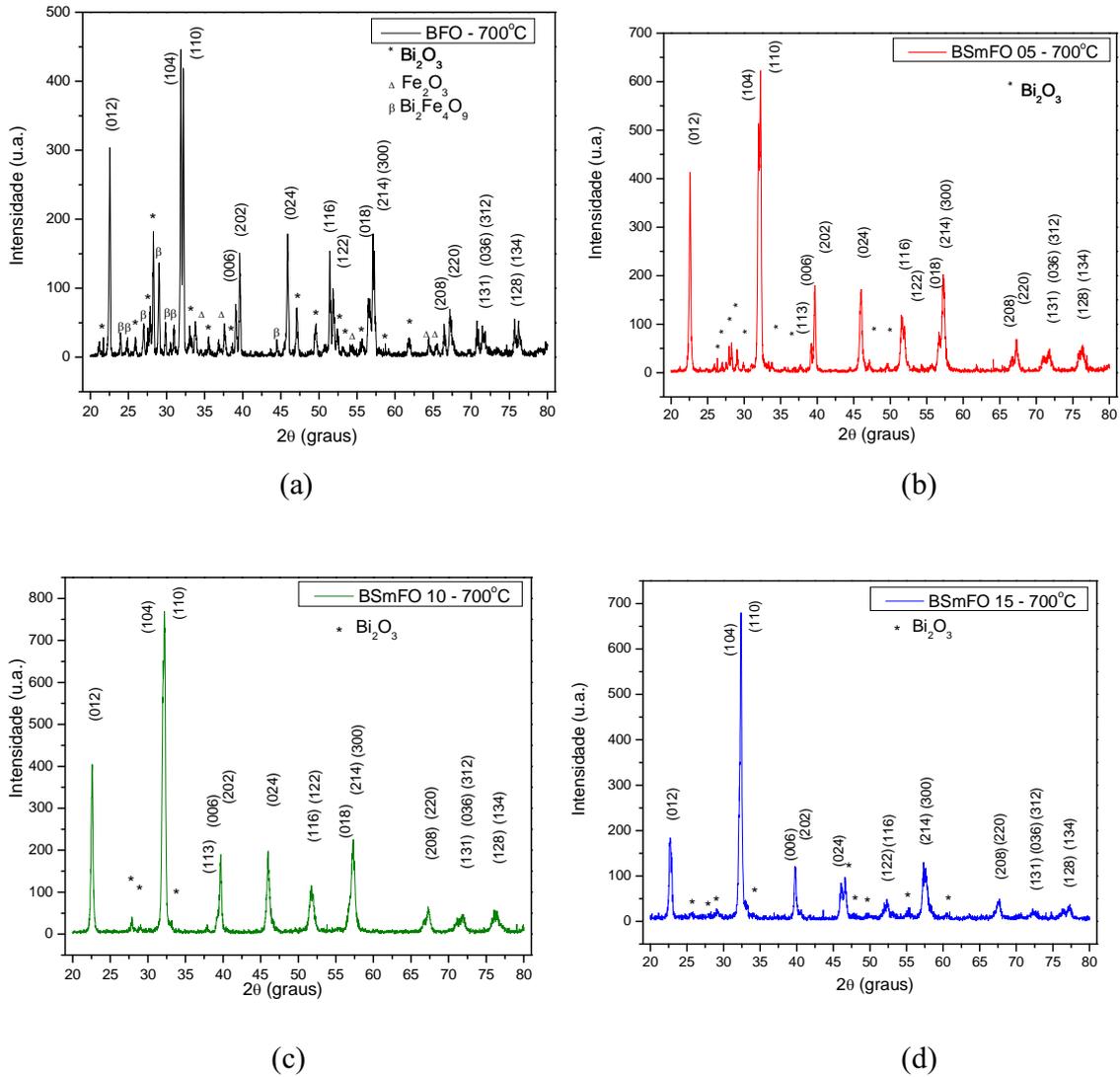


Figura 16: Difratogramas de raios X dos pós de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ calcinados a 700°C por 2 horas: (a) x = 0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,10 e (d) x = 0,15

Na Figura 16 estão ilustrados os difratogramas de raios X obtidos dos pós calcinados a 700°C por 2 horas observa-se que o aumento da temperatura de calcinação

favorece a formação da fase secundária de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ para a resina de BFO puro, devido a volatilidade do Bi. A adição de dopante diminui a formação de fases secundárias, pois o samário ajuda a manter o Bi na rede. O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 17 para os pós calcinados a 800°C por 2 horas. Porém para o difratograma com 15% mol de dopante observa-se a formação da fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

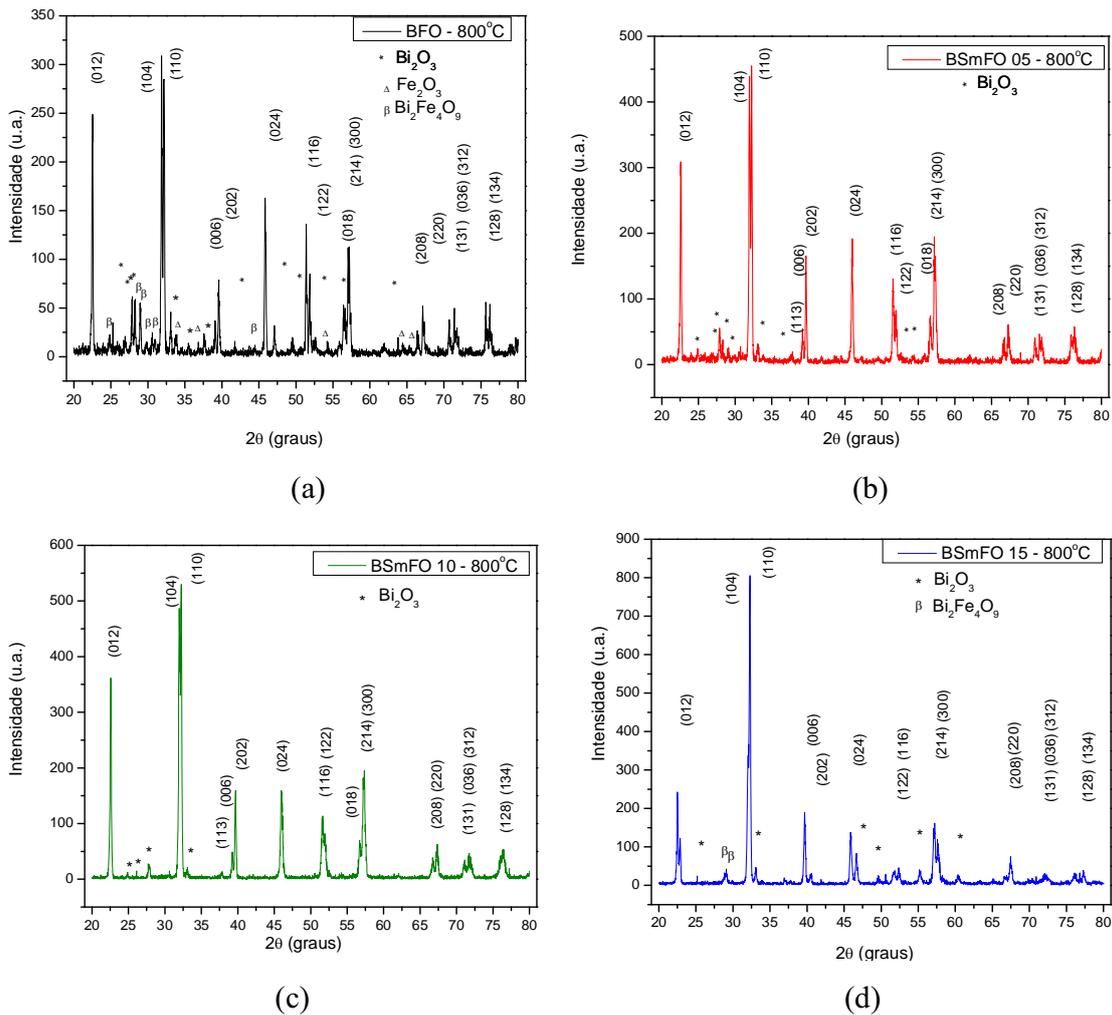


Figura 17: Difratogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,05$; (c) $x = 0,10$ e (d) $x = 0,15$.

Nas Figuras 18 e 19 os pós foram calcinados a 850°C , com tempos diferentes 2 e 4 horas respectivamente, com isso podemos observar que o aumento do tempo favorece o

aumento das fases secundárias, principalmente a fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ deficiente em bismuto. Observa-se que o difratograma de BSmFO 10 calcinado a 850°C por 2 horas possui a menor quantidade de fase secundária quando comparado com as demais amostras nas mesmas condições de temperatura e tempo de calcinação.

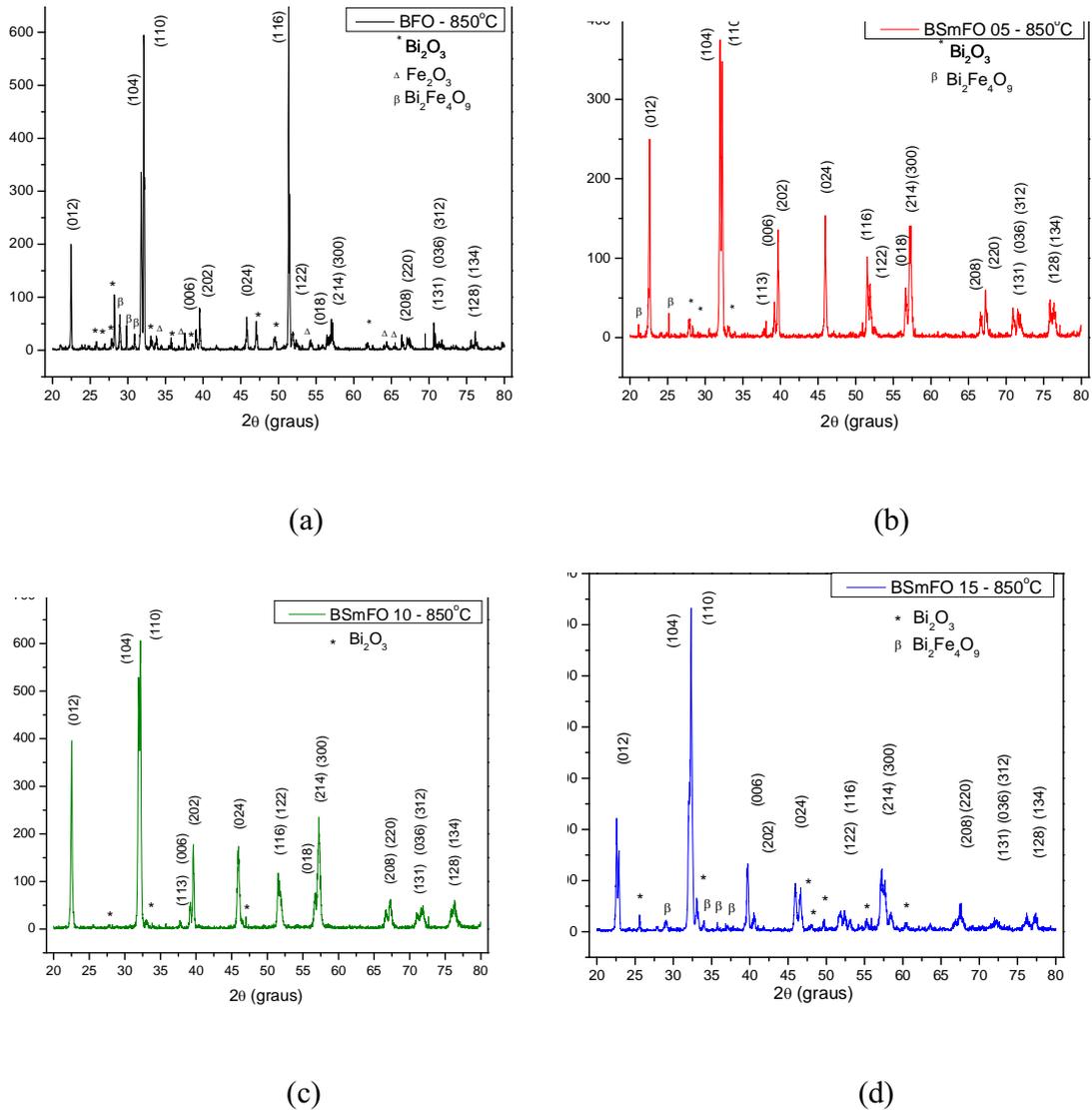


Figura 18: Difratogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 850°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,05$; (c) $x = 0,10$ e (d) $x = 0,15$.

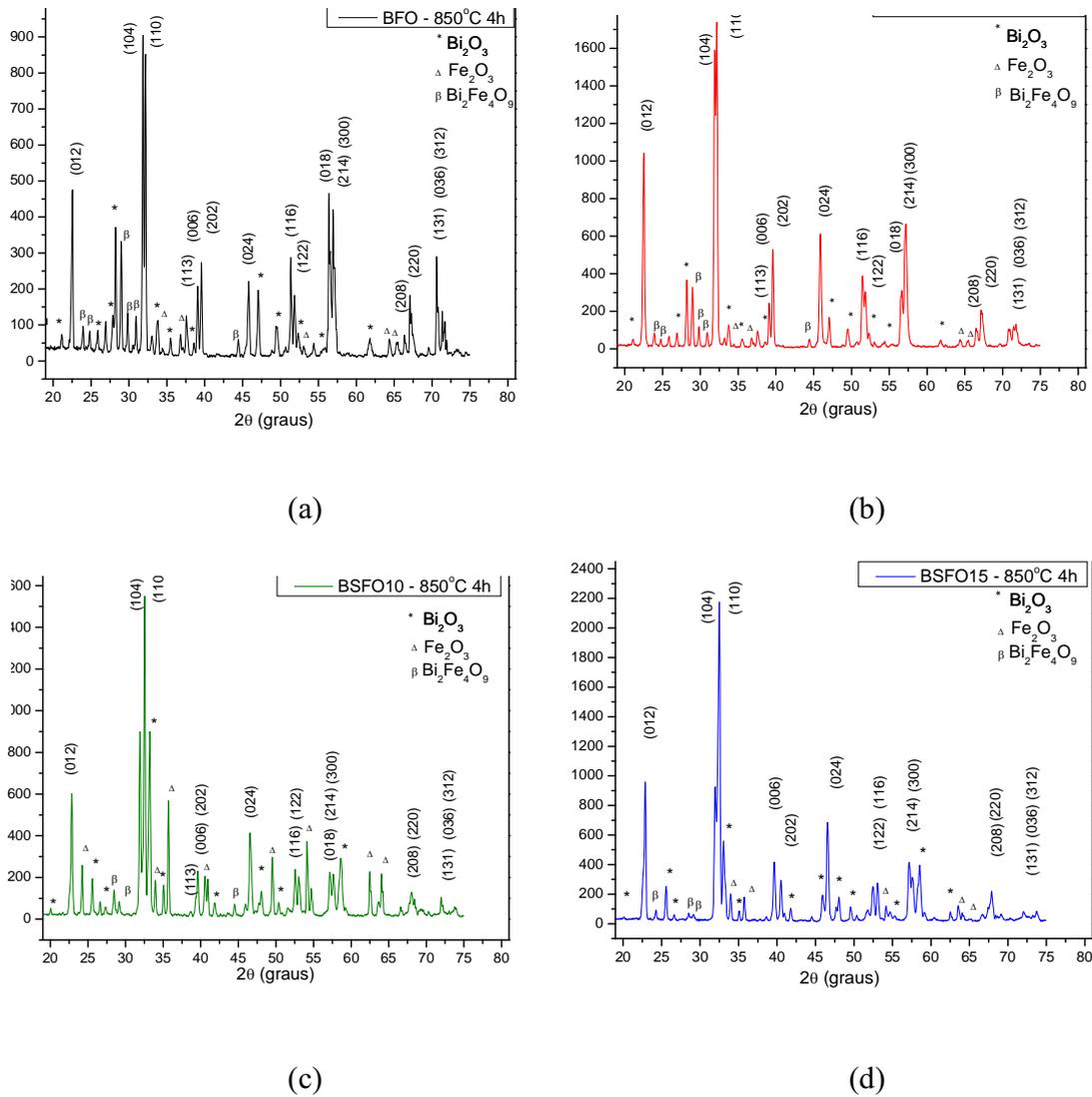
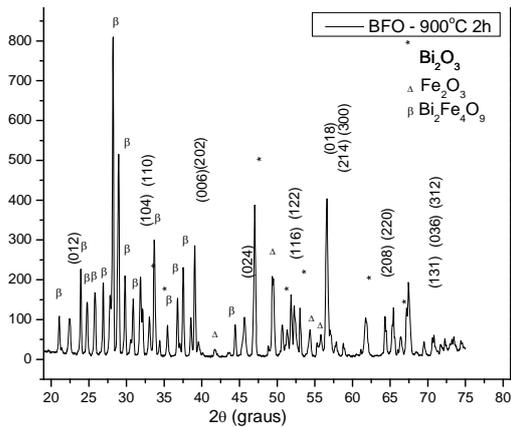
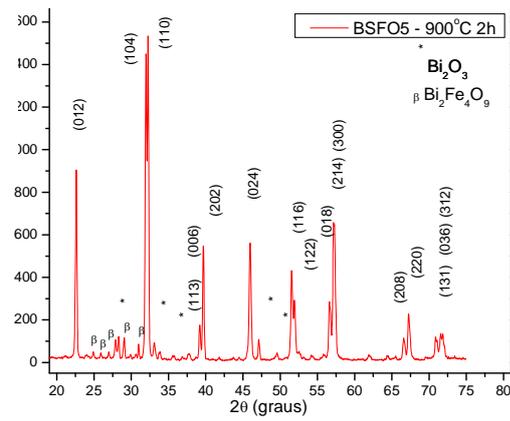


Figura 19: Difratogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 850°C por 4 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,05$; (c) $x = 0,10$ e (d) $x = 0,15$.

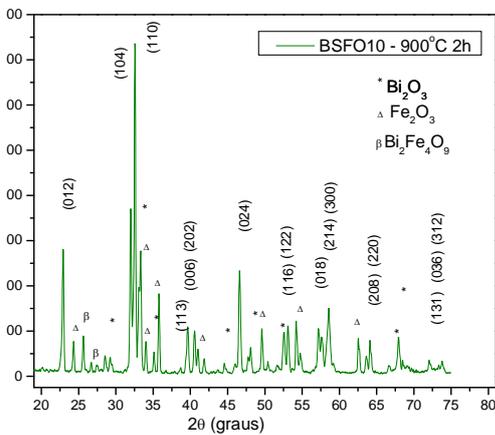
Quando se aumenta o tempo de calcinação a 850°C por 2 h para 4 h ou a temperatura para 900°C observa-se nas Figuras 19 e 20 o favorecimento das fases secundárias devido a maior quantidade de Bi volatilizadas nestas condições de temperatura e tempo.



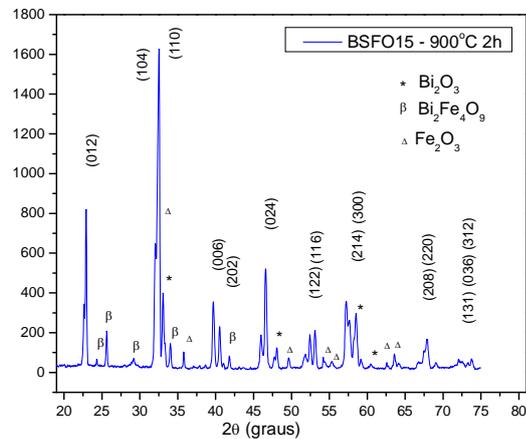
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 20: Difratomogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 900°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,05$; (c) $x = 0,10$ e (d) $x = 0,15$.

O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a obtenção da fase com estrutura mais cristalina observado pelo estreitamento do pico de maior intensidade em $2\theta = 32^\circ$. Em ambas temperaturas estudadas os difratogramas para os pós de BiFeO_3 , apresentam picos referentes a fases secundárias. A fase secundária de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ rica em ferro é favorecida com o aumento da temperatura acima de 800°C devido à volatilização do

Bi. Porém a adição do samário como dopante minimiza a formação das fases secundárias de Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, pois ajuda a manter o Bi na rede.

Em função dos resultados de raios X pode-se concluir que utilizando o método Pechini a 800°C a 2 horas favoreceu a obtenção da fase de BiFeO_3 , apresentando maior intensidade dos picos referente a fase pura e a menor intensidade relativa de fase secundária. A adição de samário gera uma distorção na estrutura cristalina do BFO com isso causa uma melhor estabilidade e provavelmente poderá causar uma melhora nas propriedades elétricas do material. A influência da adição do samário pode ser verificada na curva de TG/DTA onde a temperatura final é maior para o composto com maior quantidade de samário e mais estável.

5.1.4 Estudo da influência da rota de tratamento térmico nos filmes finos

Após o estudo do tratamento térmico dos pós, foi realizado um estudo sistemático do tratamento térmico para os filmes. Com o tratamento nos pós estabeleceu-se algumas condições importantes, o limite da concentração de dopantes está em torno de 10% mol, tempos e temperaturas elevadas são desfavoráveis para a obtenção da fase pura. O estudo do tratamento térmico nos filmes finos tem o papel de verificar as melhores condições para os filmes já que o comportamento é diferente do pó devido a interações que podem ocorrer entre o filme e o substrato, entre outras. Os filmes finos de BiFeO_3 puro e dopado com Sm (resina 2), depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si, tratados a 500°C por 2 horas foram caracterizados quanto à formação das fases cristalinas por DRX e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras de 21 a 25.

Cinco rotas de tratamento térmico foram realizadas a fim de estudar o comportamento da formação de fases secundárias:

Rota 1: cada camada foi tratada a 500°C por 2 horas.

Rota 2: cada camada foi tratada a 300°C por 1 hora e em seguida 500°C por 2 horas.

Rota 3: cada camada foi submetida a um pré-tratamento térmico em chapa de aquecimento a 250°C por 10 minutos e em seguida tratada em forno convencional a 500°C por 2 horas.

Rota 4: cada camada foi tratada a 300°C por 10 minutos e em seguida 500°C por 2 horas.

Rota 5: cada camada foi tratada em forno pré-aquecido a 300°C por 10 min em seguida 500°C por 2 horas.

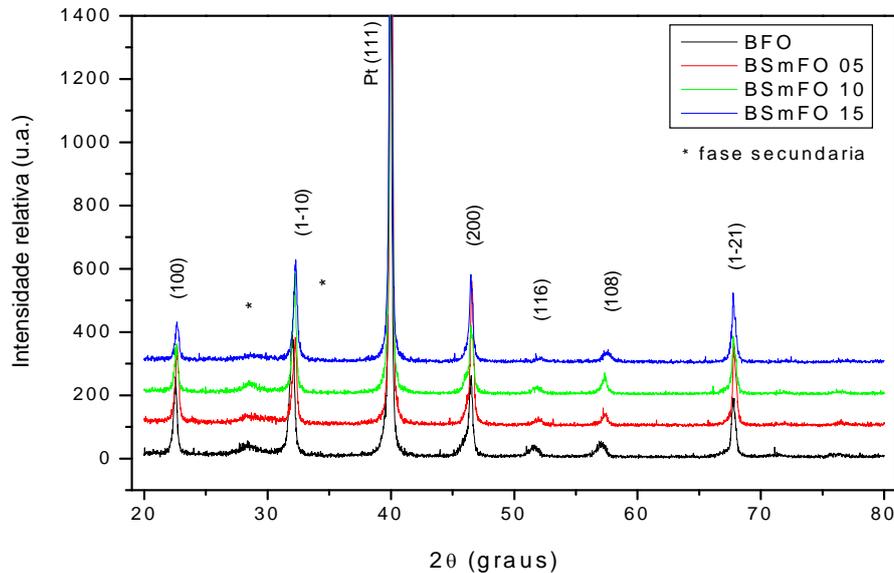


Figura 21: Difractogramas de raios X dos filmes de BiFeO₃ puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 1, contendo 10 camadas.

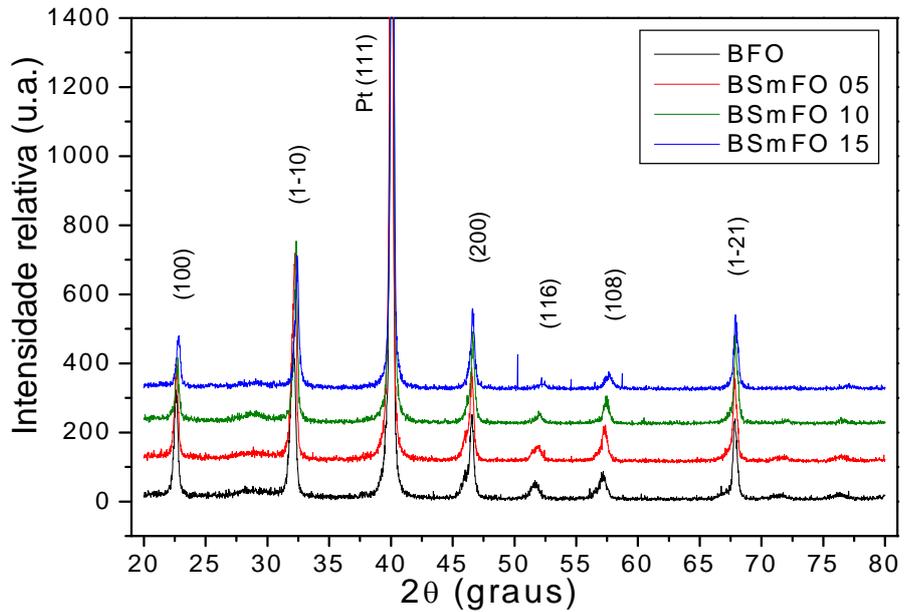


Figura 22: Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2, contendo 10 camadas.

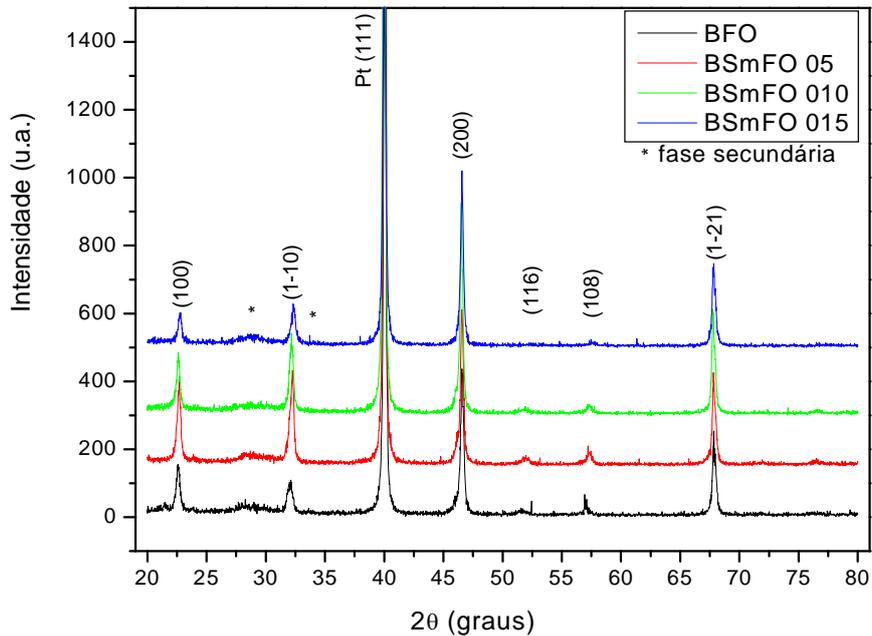


Figura 23: Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 3 contendo 10 camadas.

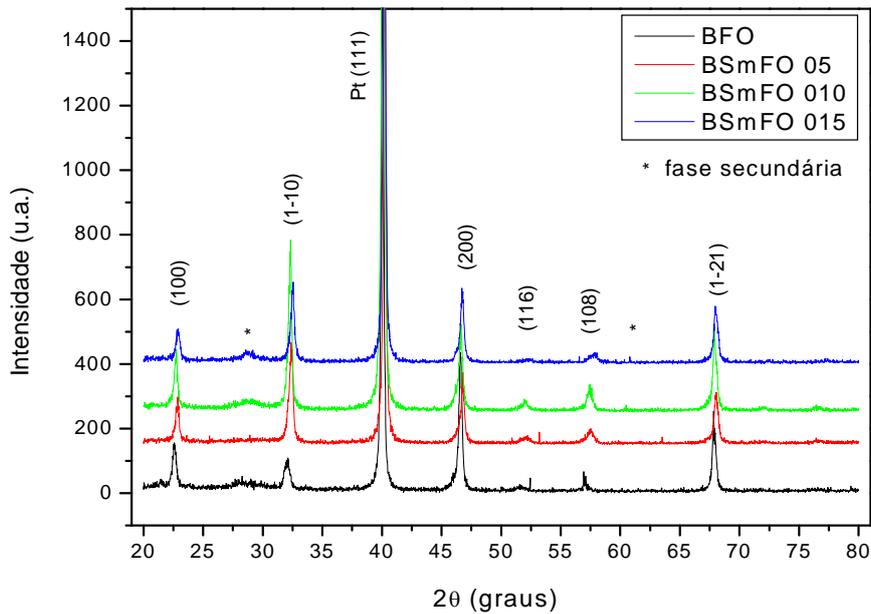


Figura 24: Difratoformas de raios X dos filmes de BiFeO₃ puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 4 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas.

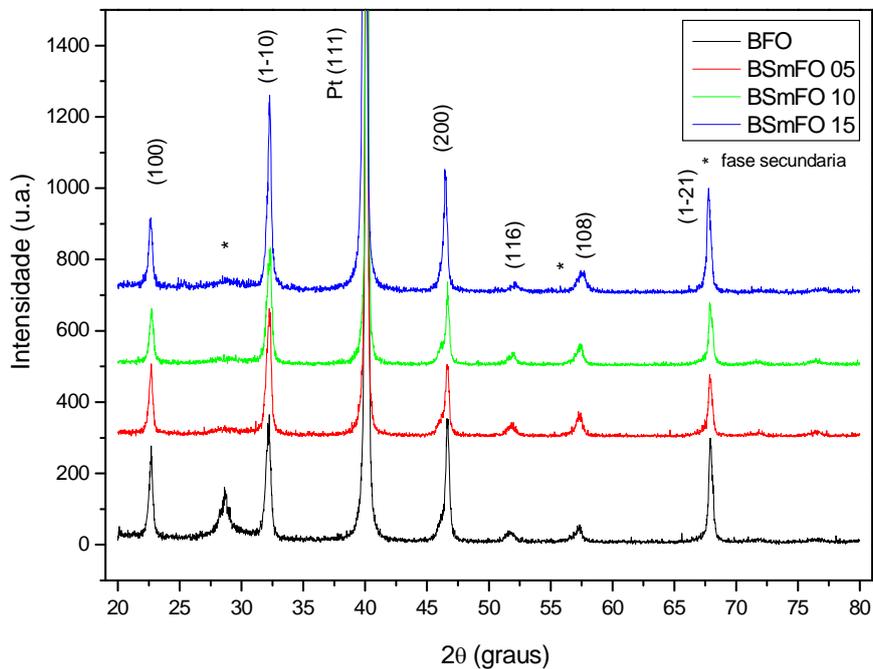


Figura 25: Difratoformas de raios X dos filmes de BiFeO₃ puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 5 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas.

As Figuras de 21 a 25, cujos picos foram identificados utilizando a ficha cristalográfica JCPDS (International Centre for Diffraction Data - 86-1518), indicam a presença da fase referente ao BiFeO_3 . Os difratogramas dos filmes finos de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, contendo 10 camadas mostram a presença da fase secundária referente ao Bi_2O_3 , na região de 2θ entre 28 e 30° . A presença de fases secundárias é prejudicial para as propriedades elétricas do material. Os filmes de BiFeO_3 dopados com Sm, obtidos pela rota 2 (Figura 22), apresentaram maior cristalinidade, maior intensidade dos picos referente a fase pura e menor intensidade relativa dos picos referente a fase secundária quando comparado com as demais rotas. Portanto a melhor rota de tratamento térmico para obtenção de filmes finos de BiFeO_3 é a rota 2 (300°C por 1 hora com taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e em seguida 500°C por 2 horas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Com as melhores condições de tratamento térmico definidas, foram depositados novos filmes de BFO puro e dopado com samário utilizando a resina 1 (2,5% mol de excesso de Bi) a fim de verificar o comportamento de formação das fases secundárias. A Figura 26 ilustra os difratogramas de raios X obtidos para esses filmes.

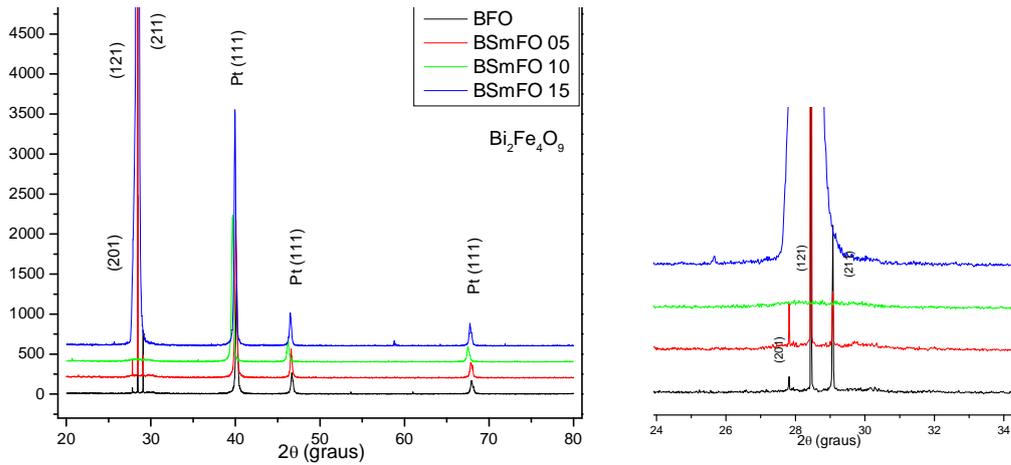


Figura 26: Difratoogramas de raios X dos filmes obtidos com a resina 1, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 2, contendo 10 camadas.

Observa-se na Figura 26 que os picos não se referem à fase de BiFeO₃, e sim a fase de Bi₂Fe₄O₉ conforme mostrado na Figura 14c (ver página 42). A única variável dos filmes obtidos pela resina 1 e resina 2 é o excesso de Bi, com isso é possível concluir que a quantidade de Bi volatilizada comprometeu a formação do BiFeO₃, pois alterou a estequiometria. Conforme o diagrama de fases proposto por Speranskaya et al. quando temos mais que 60% mol de Fe₂O₃, ou seja, deficiência em Bi ocorre à formação de Bi₂Fe₄O₉. Portanto é necessário que a quantidade de excesso de Bi seja de 5% em mol, tendo em vista que nessa condição temos a formação da fase de BiFeO₃ praticamente pura.

5.1.5 Estudo da influência da temperatura na obtenção dos filmes finos

Simões et al.⁹⁶ prepararam filmes finos de BFO puro e dopado com lantânio depositados sobre substrato de Pt e calcinados a 500°C por 2 horas. Wang et al. também

prepararam filmes de BFO puro e dopado com Ce depositado em substrato de $\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ pelo método sol-gel e calcinado a 500°C por 4 minutos.

A partir dessas informações realizou-se o estudo da rota de tratamento térmico conforme apresentado acima, partindo da temperatura de 500°C e constatou-se que a rota 2 (300°C por 1 hora e 500°C por 2 hora) foi a melhor condição para obtenção dos filmes. As condições iniciais do tratamento térmico foram mantidas e alterou-se a temperatura final com o objetivo de verificar a estabilidade da fase formada em temperaturas maiores que 500°C . Foram obtidos novos filmes de BFO nas condições descritas a seguir:

1. 300°C por 1 hora – taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$
 600°C por 2 horas – taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$
2. 300°C por 1 hora – taxa de aquecimento $3^\circ\text{C}/\text{min}$
 650°C por 2 horas – taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$

A temperatura inicial e as taxas de aquecimento foram mantidas conforme obtido pela rota 2. As Figuras 27 e 28 ilustram os difratogramas obtidos para os filmes tratados a 600°C e 650°C , respectivamente. Pode-se observar a presença do Bi_2O_3 como fase secundária em ambas temperaturas; sendo que para a temperatura de 650°C temos a presença da fase secundária rica em Fe ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Observa-se também que os filmes de BFO puro apresentam a maior concentração de fases secundárias, a adição de dopantes mantém a fase BFO mais estável em temperaturas na faixa de 500 a 650°C . Isto pode ser observado nas ampliações das Figuras 27 e 28 (2θ entre 25 e 35° , região onde estão os picos de maior intensidade das fases secundárias). Com esse estudo concluímos que a melhor temperatura para obtenção do filme fino de BiFeO_3 é 500°C .

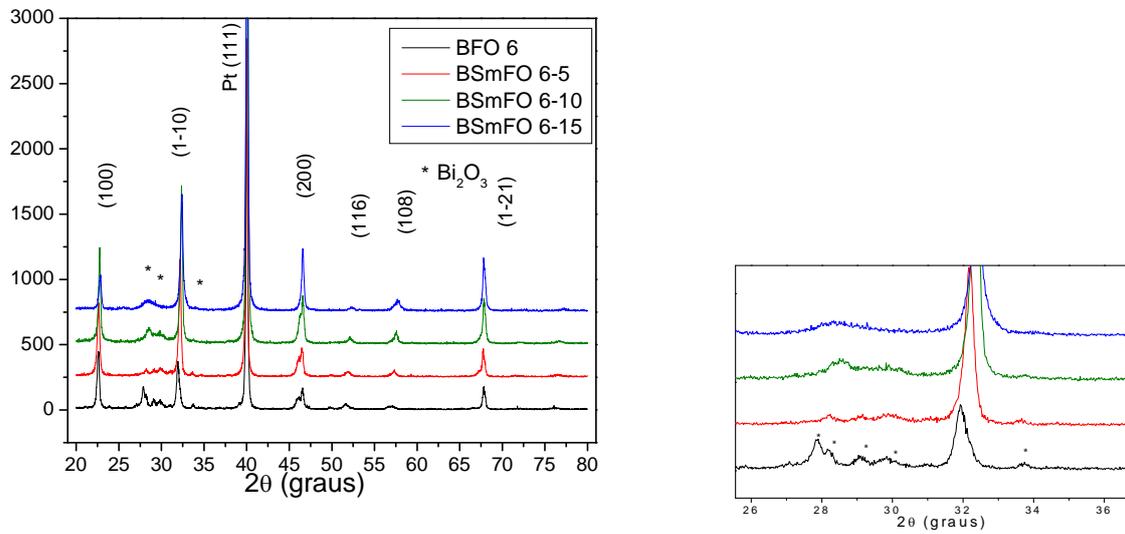


Figura 27: Difratogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 600°C por 2 horas, contendo 10 camadas.

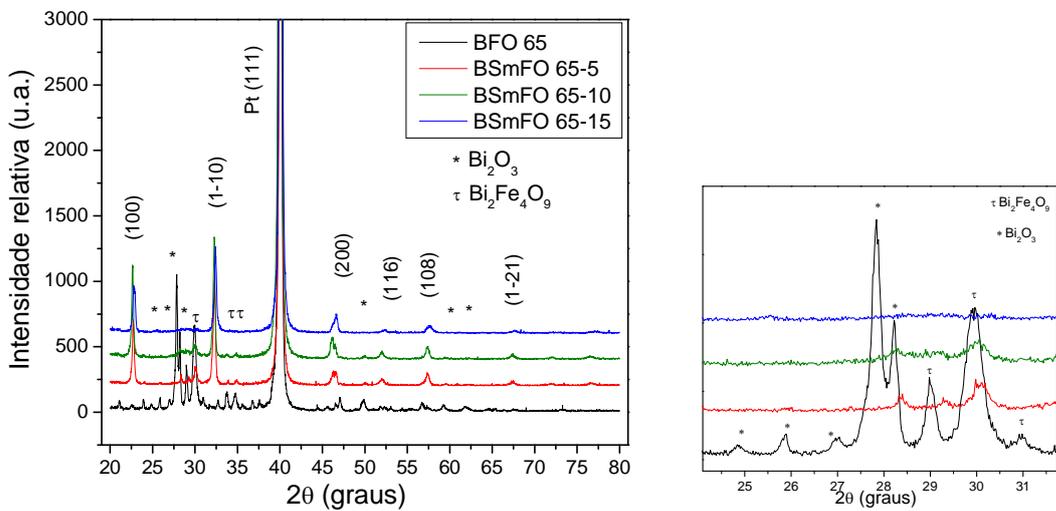


Figura 28: Difratogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 650°C por 2 horas, contendo 10 camadas.

5.1.6 Estudo da influência da atmosfera de tratamento dos filmes finos

Para os estudos desenvolvidos até então utilizou-se atmosfera ambiente (ar) durante o tratamento térmico, no entanto sabe-se que o estado de oxidação do ferro e a interface filme substrato sofrem influência da atmosfera com formação de vacâncias de oxigênio e íons Fe^{2+} . Portanto, as atmosferas de nitrogênio e oxigênio puras foram utilizadas para o tratamento térmico (rota 2) de filmes depositados a partir da resina 2. As Figuras de 29 a 31 ilustram o estudo da influência da atmosfera de tratamento térmico dos filmes. Observa-se que os filmes tratados termicamente em atmosfera de nitrogênio (Figura 30) e oxigênio (Figura 31) são polifásicos, indicando flutuações no estado de oxidação do ferro, favorecendo a cristalização da fase rica em ferro ($Bi_2Fe_4O_9$).

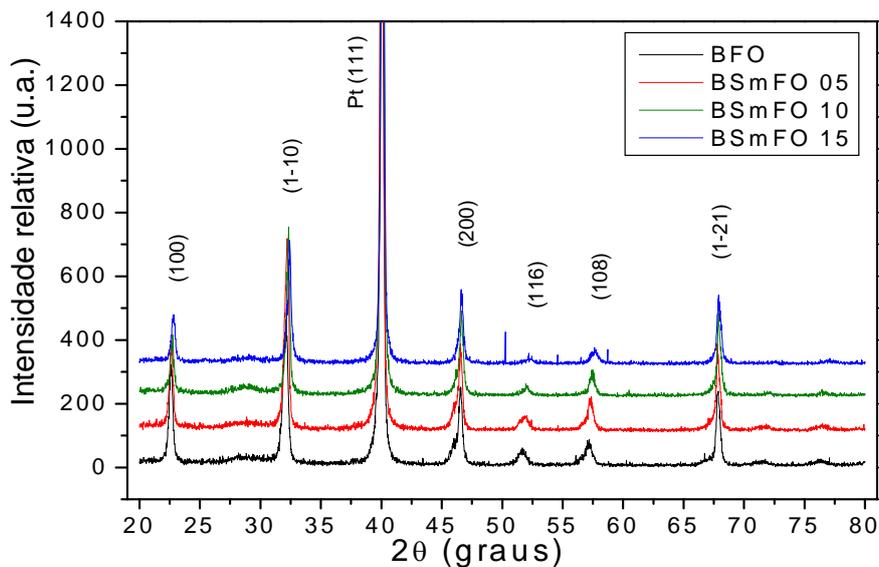


Figura 29 - Difrátogramas de raios X dos filmes de $BiFeO_3$ puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de ar.

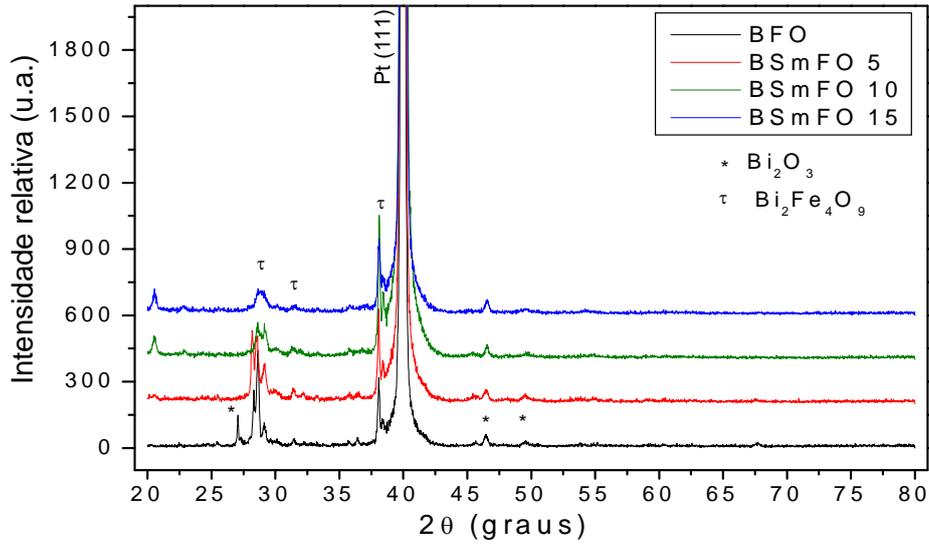


Figura 30 - Difratoogramas de raios X dos filmes obtidos da resina 2 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio.

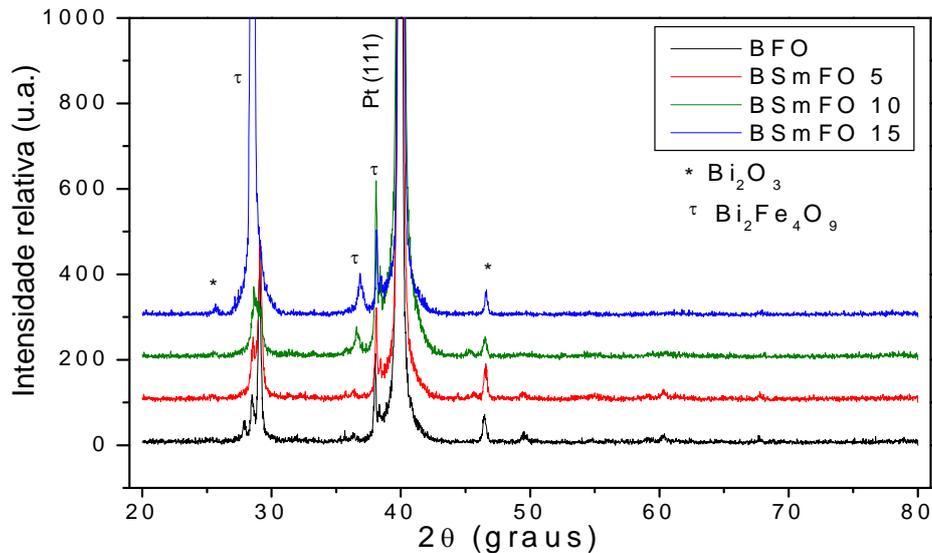


Figura 31 - Difratoogramas de raios X dos filmes obtidos da resina 2 puro e dopado com Sm, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de oxigênio.

Com esse estudo foi possível concluir que a melhor condição para obtenção da fase perovskita livre de fase secundária é o tratamento a 500°C por 2 horas em atmosfera de ar.

Portanto todas as medidas de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, microscopia de força atômica e medidas elétricas serão realizadas para os filmes filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) obtidos nas condições concluídas acima.

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

As micrografias obtidas por (FEG-SEM) para os filmes fino de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$), depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas estão ilustradas na Figura 32. As espessuras dos filmes foram estimadas e os valores estão apresentados na Tabela 4. A espessura dos filmes não variou significativamente em função da adição de samário, mostrando que o método empregado na preparação das resinas permite controle dos parâmetros de processamento, como viscosidade, concentração iônica e densidade das soluções.

Tabela 4 - Espessuras dos filmes finos de BiFeO_3 puros e dopados com Sm obtidas por FEG-SEM.

Composição dos Filmes	Espessura (nm)
BiFeO_3	281
$\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$	290
$\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$	230
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$	260

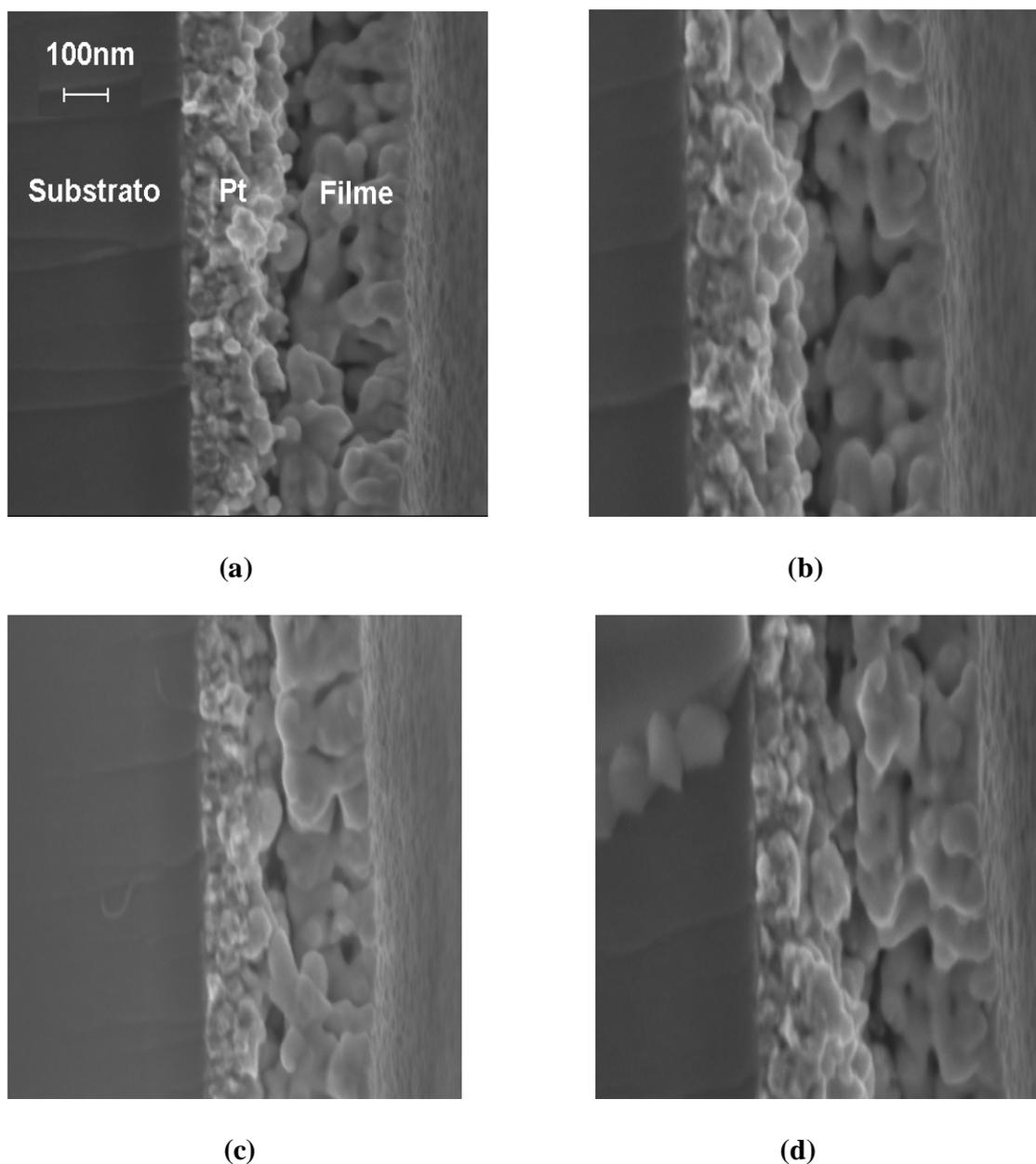


Figura 32 - Micrografia obtida por FEG-SEM dos filmes fino contendo 10 camadas de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas.

A Figura 33 ilustra a morfologia da superfície do filme de BFO tratado termicamente como descrito na rota 2. Observa-se que a morfologia obtida é homogênea e

que há poros relativamente grandes e regiões densas, considerando que as propriedades elétricas e ferroelétricas são em função do bulk do filme, isto indica que as propriedades não apresentaram os melhores resultados. A Figura 32 indica que existem poros também ao longo da espessura dos filmes.

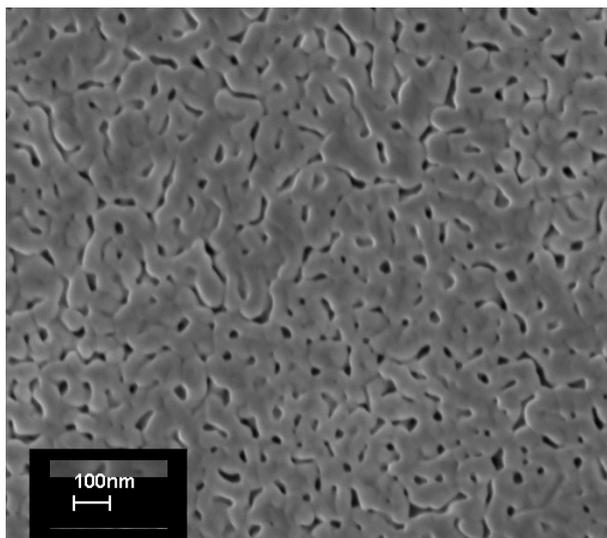


Figura 33 - FEG-SEM do filme fino contendo 10 camadas de BiFeO_3 , depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas.

5.1.8 Microscopia de Força Atômica

O tamanho médio de grão e a rugosidade superficial dos filmes de BiFeO_3 puros e dopados com Sm, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2 foram estimados por microscopia de força atômica (AFM). Os resultados de AFM estão ilustrados na Figura 34.

Os filmes de BiFeO_3 puro e dopado com samário possuem um tamanho de grão homogêneo com distribuição uniforme na superfície com tamanho médio variando de 33 a 63 nm (Tabela 5). A adição do Sm promove a diminuição do tamanho de grão, conforme

ilustrado na Tabela 5. Os filmes de BFO puro e dopado com concentrações menores que 10% mol, apresentam partículas com morfologia arredondada, no entanto para concentrações acima de 10% mol de Sm apresentam grãos bem menores e mais alongados. Observa-se que os filmes são livres de trincas, porém uma análise cuidadosa permite identificar uma segunda fase cristalizada nos contornos de grãos sendo a amostra dopada com 10% mol de Sm a que possui a microestrutura mais limpa.

Outro parâmetro importante a ser controlado é a rugosidade uma vez que as propriedades elétricas dependem do volume analisado (área do eletrodo), a superfície de contato entre os eletrodos depende da rugosidade superficial e afeta negativamente os valores das medidas.

Tabela 5 – Tamanho médio das partículas dos filmes finos de BiFeO_3 puros e dopados com Sm obtidas por AFM.

Composição dos Filmes	Tamanho médio das partículas (nm)
BiFeO_3	63
$\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$	51
$\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$	48
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$	33

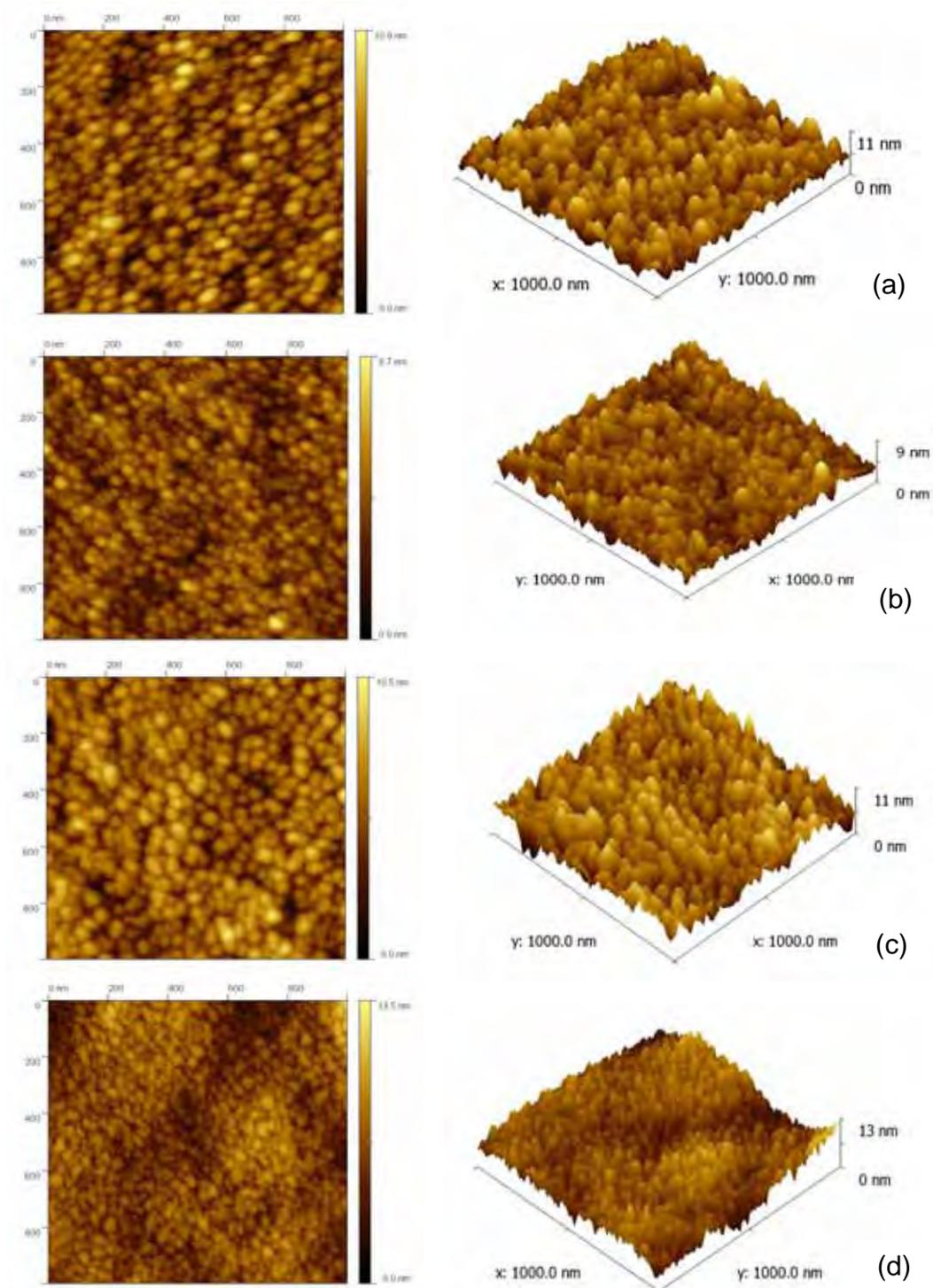


Figura 34 - Microscopia de força atômica dos filmes finos contendo 10 camadas de: (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.

5.1.9 Caracterização Elétrica

As medidas ferroelétricas nos filmes finos de BiFeO_3 puros e dopados com Sm depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas (rota 2) foram realizadas utilizando o equipamento Radiant e os resultados estão apresentados na Figura 35 e na Tabela 6. Observa-se que os filmes obtidos exibem histerese ferroelétrica pouco saturada tipicamente observados em ferroelétricos que apresentam certa condutividade pela presença de defeitos de diversas origens. assim como a presença de fases adicionais que aprisionam os domínios ferroelétricos impedindo a saturação da curva de histerese.

Observa-se também que as curvas de histerese não se fecham, indicando que nos sistemas existem cargas espaciais devido a vacâncias instáveis de oxigênio. Não foi possível a aplicação de um campo maior sem distorcer as curvas devido ao acúmulo de cargas ao longo da interface filme-substrato.

É importante salientar que em todas as curvas de histerese observa-se uma assimetria ao longo do eixo x que pode ser atribuída a presença de dipolos complexos que criam um campo interno e dificulta a reversão dos domínios ferroelétricos. Esta assimetria é observada como um deslocamento ao longo do eixo do campo coercitivo em direção ao lado positivo, fenômeno este conhecido como “imprint”, devido à presença de cargas espaciais. O deslocamento da tensão elétrica pode levar a uma falha do capacitor em virtude da diferença nos valores de polarização positiva e negativa. Se esses valores forem muito discrepantes, os dispositivos não conseguem atribuir a cada estado de polarização a correspondência com a linguagem binária 0 e 1. Uma outra consequência gerada com o deslocamento da curva é que o campo elétrico torna-se maior em uma das direções, o que prejudica os dispositivos que trabalham em tensões elétricas específicas.

O filme fino de BiFeO₃ puro, apresenta valores de polarização remanescente de (P_r) 2,93 = $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo de (E_c) 7,4 kV/cm para um campo elétrico aplicado de 15 kV/cm. Valores de $P_r = 79 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $E_c = 361 \text{KV}/\text{cm}$ foram observados para o filme de BFO com 0,03% de Ga. Nenhuma evidência de fadiga foi observada depois de 10^9 ciclos de polarização ¹².

Observa-se um aumento na polarização remanescente com o aumento da concentração de Sm esse comportamento pode estar relacionado com a distorção estrutural induzida pela dopagem com Sm ⁹⁷ que possui um raio iônico menor que o bismuto e portanto leva a uma distorção maior da estrutura perovskita , que favorece a formação de dipolos.

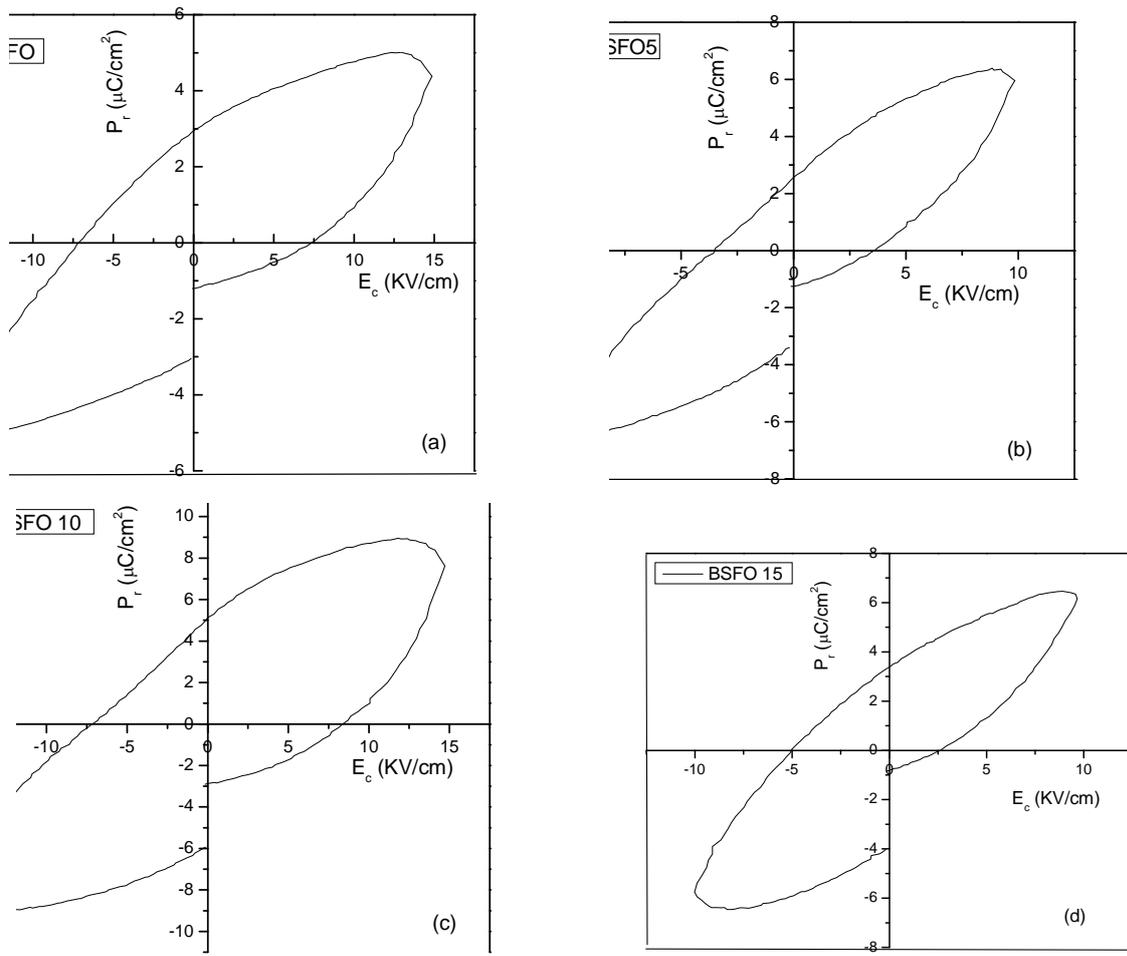


Figura 35: Curvas de histerese ferroelétrica obtidas para filmes de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{FeO}_3$ depositados sobre $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.

Tabela 6 – Dados obtidos a partir das curvas de histerese ferroelétrica dos filmes finos de BiFeO₃ puro e dopados com Sm.

Composição dos Filmes	P_r (μC/cm²)	E_c (kV/cm)
BiFeO ₃	2,93	7,4
Bi _{0,95} Sm _{0,05} FeO ₃	2,46	3,64
Bi _{0,90} Sm _{0,10} FeO ₃	4,96	8,45
Bi _{0,85} Sm _{0,15} FeO ₃	3,37	2,72

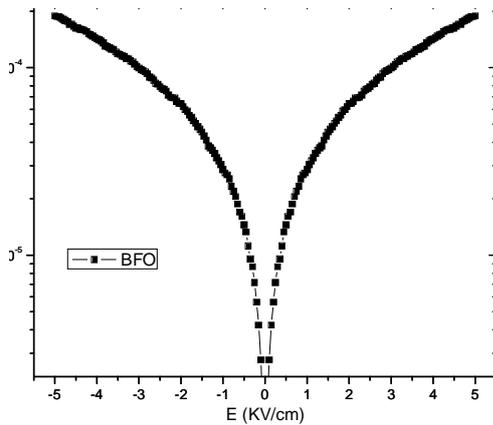
Os resultados de densidade de corrente em função da tensão elétrica aplicada são mostrados na Figura 36. Uma baixa densidade de corrente é um fator importante para aplicações de filmes em dispositivos de memória e deve ser menor que 10⁻⁷ A/cm² durante a operação em aplicações em dispositivos de memória.

Para os filmes finos de BiFeO₃ puro e dopados com Sm, contendo 10 camadas, observa-se uma simetria entre os lados positivos e negativos, mostrando que não existem grandes diferenças entre o eletrodo inferior (Pt) e o eletrodo superior (Au). Com a aplicação de 3V, a corrente de fuga é da ordem de 10⁻⁶ A/cm² para os filmes dopados com Sm e da ordem de 10⁻⁴ A/cm² para o filme de BiFeO₃ puro. O valor mais elevado para o filme de BiFeO₃ puro pode estar relacionado ao maior tamanho de grãos deste sistema, sugerindo que mecanismos relacionados aos contornos de grãos dominam a condução.

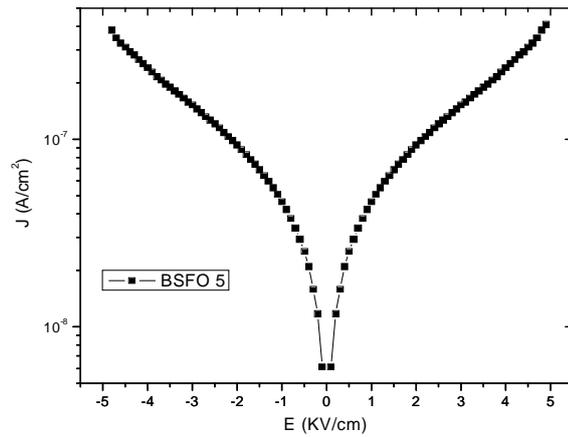
Duas regiões diferentes foram observadas nas curvas: uma região de baixa tensão elétrica onde a densidade de corrente aumenta linearmente com o campo elétrico externo (região de baixo campo elétrico), sugerindo uma condução ôhmica; uma região de tensões

elétricas elevadas onde a densidade de corrente aumenta exponencialmente, o que implica em que pelo menos uma parte da condutividade resulta do mecanismo de emissão do tipo Schottky ou Poole-Frenkel.

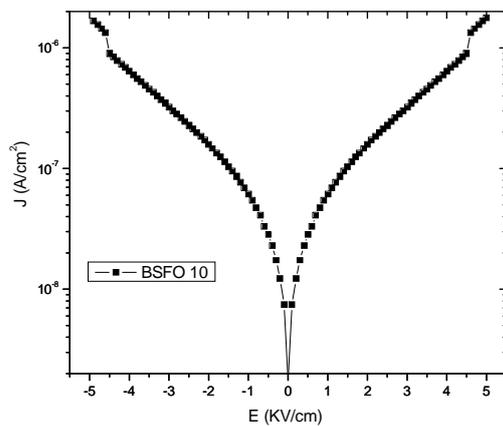
De acordo com Yuan et al.⁹⁸, a presença de íons Fe^{2+} , vacâncias de Bi (V_{Bi}^{2+}) e vacâncias de oxigênio (V_{O}^{2+}) é a principal causa da alta corrente de fuga em cerâmicas de BiFeO_3 e, como a polaridade reversa de E não produz efeito Schottky (i.e., curvas de E-J assimétricas), o mecanismo de condução mais provável para a região de alto campo seria devido a excitação térmica de defeitos internos carregados, ou seja, o mecanismo de condução do tipo Poole-Frenkel com excitação térmica dos portadores de carga dos “traps” internos.



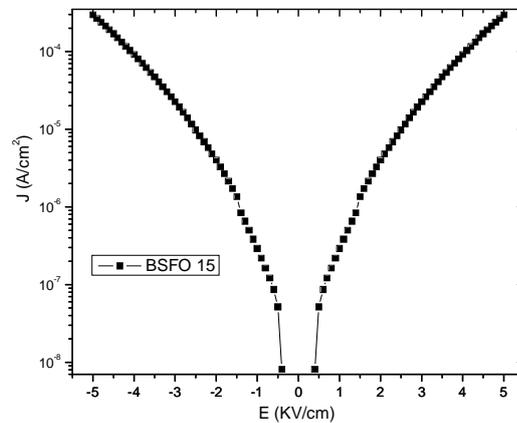
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 36 - Curvas I-V dos filmes finos de (a)BiFeO₃, (b)Bi_{0,95}Sm_{0,05}FeO₃, (c)Bi_{0,90}Sm_{0,10}FeO₃ e (d)Bi_{0,85}Sm_{0,15}FeO₃, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.

A Figura 37 ilustra a dependência entre a corrente de fuga vs. campo elétrico para filmes de BFO puro e dopado com samário tratados termicamente a 500°C por 2 horas. Os resultados indicam que há um comportamento distinto entre as amostras dopadas e não dopadas. A densidade de corrente cresce proporcionalmente a tensão aplicada para o BFO

puro, porém, para os filmes dopados com Sm a densidade de corrente permanece estável até a aplicação de uma voltagem máxima de 10 V para 5% em mol de Sm e 6 V para 15% em mol de Sm sendo que para valores iguais de voltagem aplicadas, a menor densidade de corrente foi observada para dopagem com 10% de samário. Isto poderia ser inferido visto as características observadas até então para essa composição (menor corrente de fuga, maior valor de polarização remanescente observado na histerese com tamanho de grão em torno de 48 nm, grãos mais regulares e livres de fase segregada no contorno de grão).

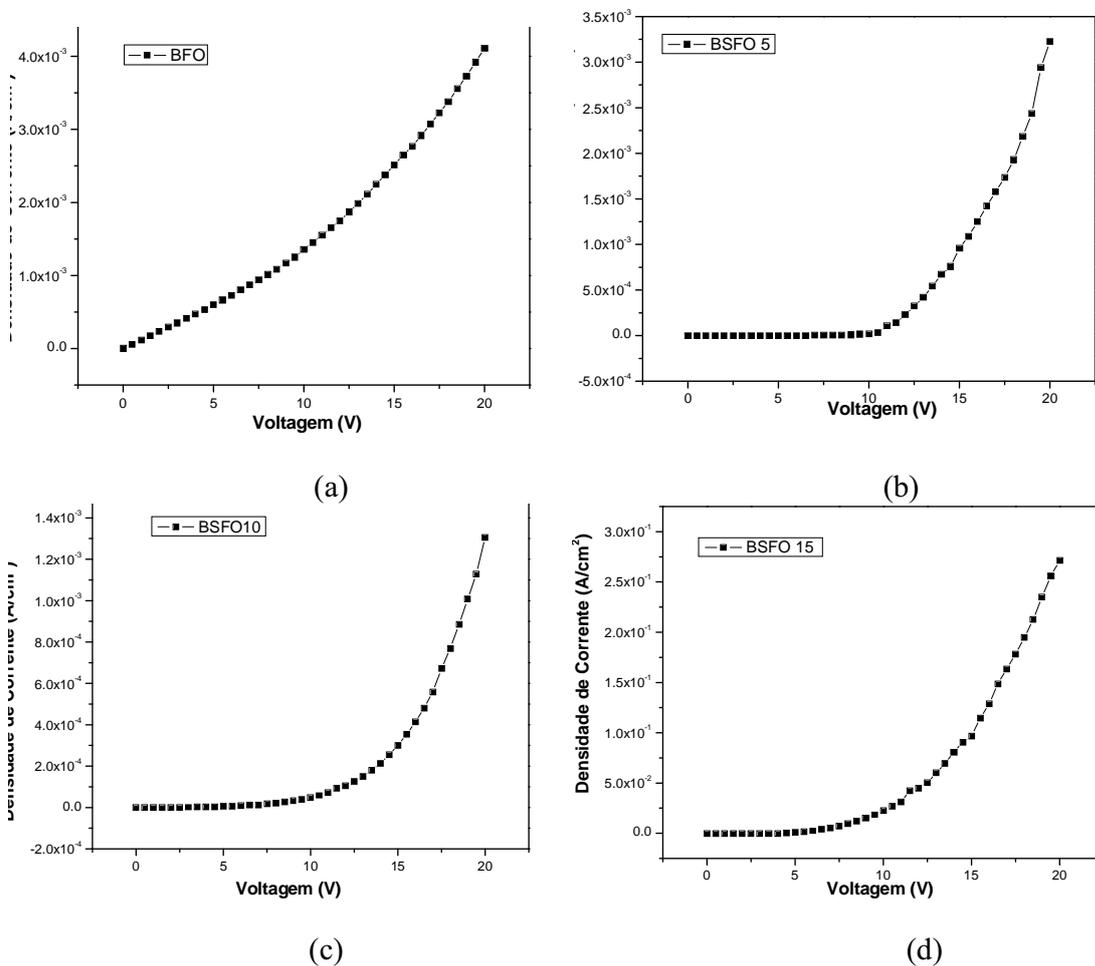


Figura 37 - Curvas J-V para filmes de (a) BiFeO₃, (b) Bi_{0,95}Sm_{0,05}FeO₃, (c) Bi_{0,90}Sm_{0,10}FeO₃ e (d) Bi_{0,85}Sm_{0,15}FeO₃ depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.

Os resultados da fadiga ferroelétrica em função do número de ciclos de polarização foram estimados para os filmes de BiFeO₃ puro e dopado com Sm pela aplicação de pulsos bipolares e os resultados são mostrados na Figura 38 e 39. Geralmente, os mecanismos de fadiga em filmes ferroelétricos levam em conta: a formação de uma camada superficial com alterações de estequiometria, a dificuldade de movimentação da parede de domínios por defeitos segregados na região, a dificuldade de polarização relacionada a defeitos de volume, à supressão da nucleação de domínios opostos orientados na superfície e à alteração da interface filme/eletrodo⁹⁹.

Observa-se que a fadiga é independente da frequência e amplitude do campo elétrico até 10⁶ ciclos; a fadiga nesta região é não acumulativa. Na região entre 10⁶ e 10⁸ ciclo, ocorre uma diminuição da polarização, ou seja, uma diminuição dos ciclos de reversão de domínios ferroelétricos que pode estar relacionada a presença de espécies condutoras, como vacâncias de oxigênio, que aumentam a corrente local, alterando a interface filme eletrodo. Nesta região a fadiga é dependente da amplitude do campo e da duração total dos pulsos fatigados. Este comportamento pode afetar o desempenho do filme fino em memórias ferroelétricas.

Nota-se também uma diferença na polarização positiva e negativa, onde a porcentagem de degradação não é a mesma. Isto pode ser devido a uma alteração na mobilidade dos domínios, ou seja, alguns domínios que estavam imobilizados (“pinned”), após um certo número de ciclos de polarização e despolarização, passam a se movimentar isto é ocorre a desmobilização desses domínios (“unpinning”) que passam a contribuir para a polarização remanescente.

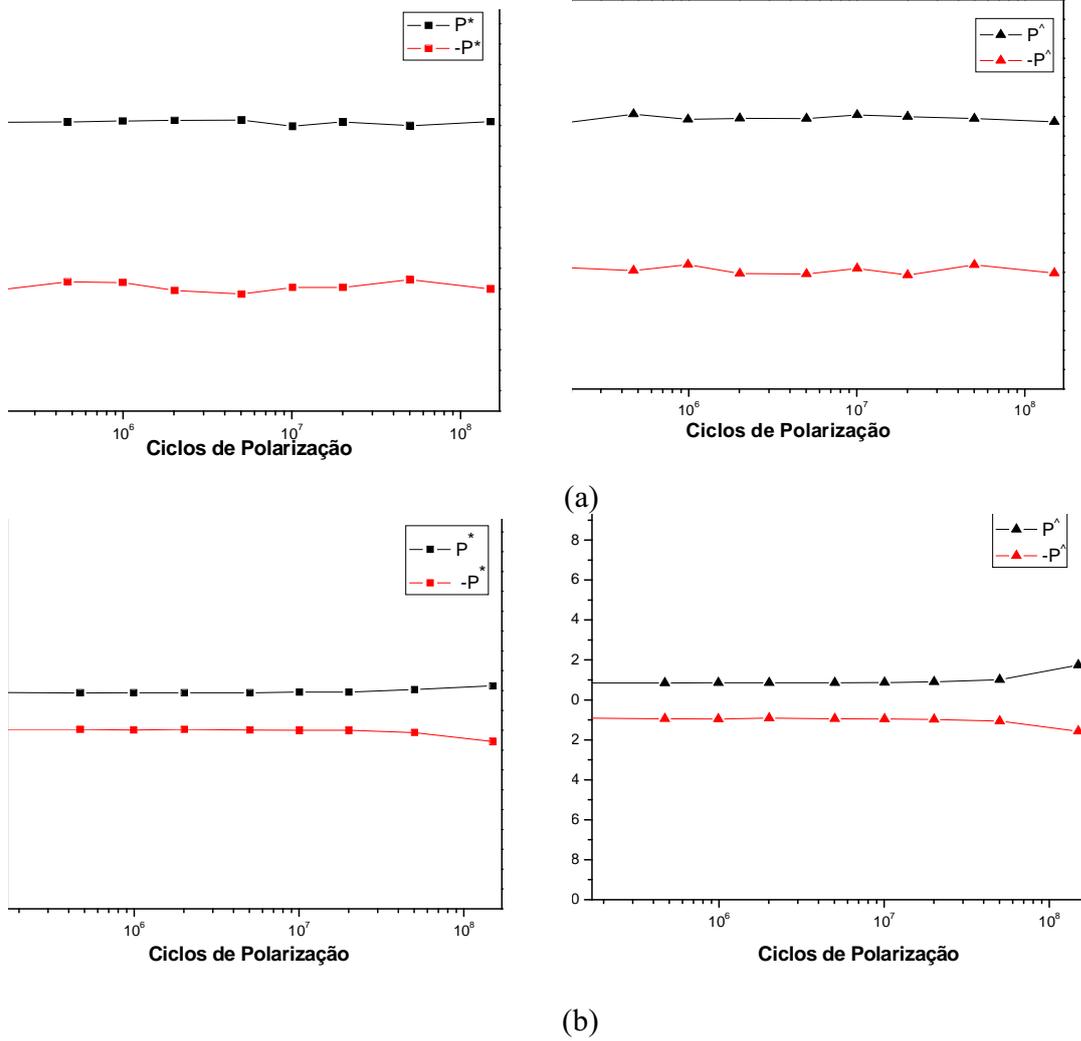


Figura 38 - Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para os filmes finos de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.

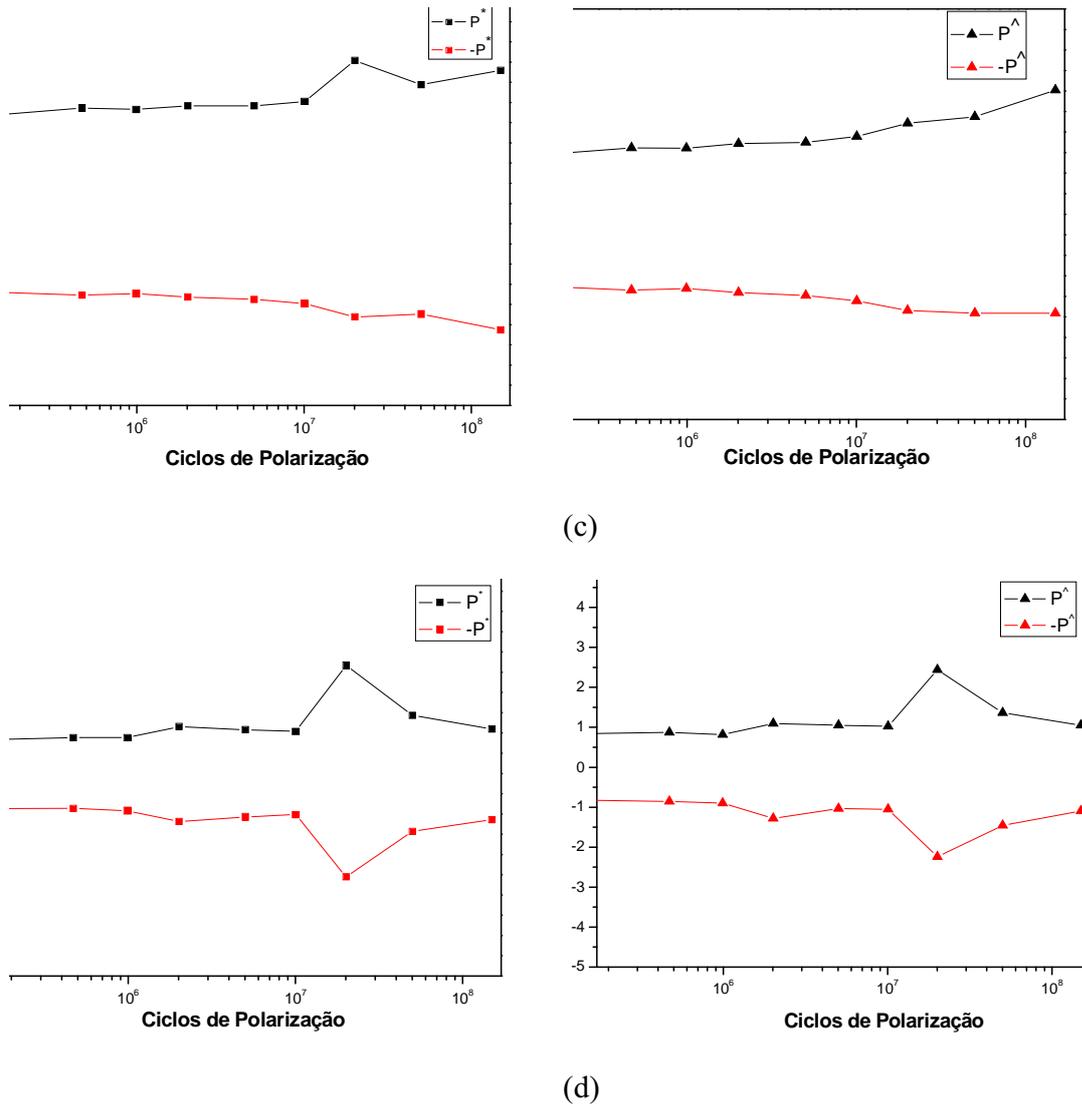


Figura 39 - Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para os filmes finos de (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.

A permissividade dielétrica e o fator de dissipação estão apresentados na Figura 40. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em função da frequência no intervalo de 10 kHz a 1 MHz. Os filmes apresentaram boas propriedades dielétricas, uma permissividade dielétrica de 80 com perda de $(\tan \delta) = 0,030$ a 1 MHz para o filme de BFO

puro e 112 de permissividade e 0,025 de perda para o filme de BSFO5. Simoes et al.¹⁰⁰ reportaram valores de permissividade dielétrica em torno de 50 para filmes finos de BFO. Como observado, a permissividade dielétrica mostra pouca dispersão com a frequência indicando baixa quantidade de defeitos na interface filme-substrato. Também se observa que a adição de samário aumenta a permissividade dielétrica e diminui a perda dielétrica indicando que o elemento samário tem um papel crucial nas propriedades elétricas de filmes finos de BFO. A dopagem com samário mesmo em baixa concentrações tem uma forte influência nas propriedades dielétricas do sistema BFO.

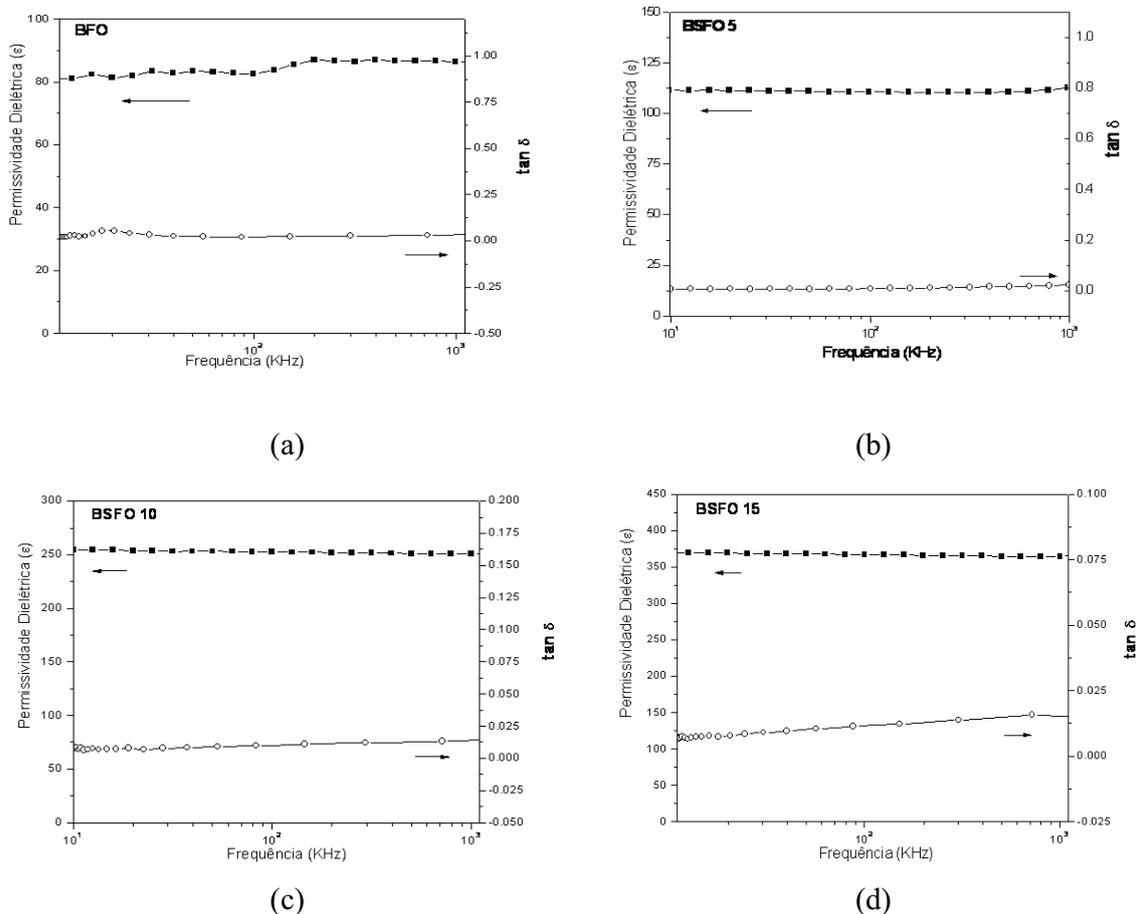


Figura 40: Permissividade e perda dielétrica em função da frequência para filmes de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$ e (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2.

5.2. Síntese hidrotérmica assistida por microondas dos pós de BiFeO_3

Considerando todos os resultados obtidos a partir das soluções Pechini e as colocações da literatura sobre a importância do controle estequiométrico deste material para se estabilizar a fase BFO, foram realizados alguns experimentos utilizando o método de síntese hidrotérmica assistida por microondas com objetivo de eliminar a variável temperatura de tratamento térmico para cristalização do material. Desta forma a estequiometria inicial foi mantida, pois o sistema é fechado e a temperatura usada é de no máximo 190°C.

Com a intenção de acompanhar o comportamento do sistema, e possíveis estruturas para o BFO obtido por síntese hidrotérmica em forno de microondas, 3 parâmetros foram estudados. Primeiramente foi feito um estudo da influência do tempo de síntese nos produtos obtidos da reação entre $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e KOH. Similarmente, foi feito o estudo de temperatura de síntese sobre os produtos da reação. Posteriormente, foi realizado o estudo do efeito da adição de samário como dopante

5.2.1. Difração de raios X dos pós

Os difratogramas de raios X obtidos para os pós de BFO sintetizados hidrotermicamente a 160, 170 e 180°C por 5 minutos, 30 minutos e 1 hora estão ilustrados na Figura 41. O estudo do tempo e da temperatura indicou que a melhor condição para obtenção da fase de BiFeO_3 pura, livre de fase secundária é 180°C durante 1 hora. Todos os picos de difração da Figura 41(c) estão de acordo com os dados da ficha cristalográfica da fase BiFeO_3 (86-1518), JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

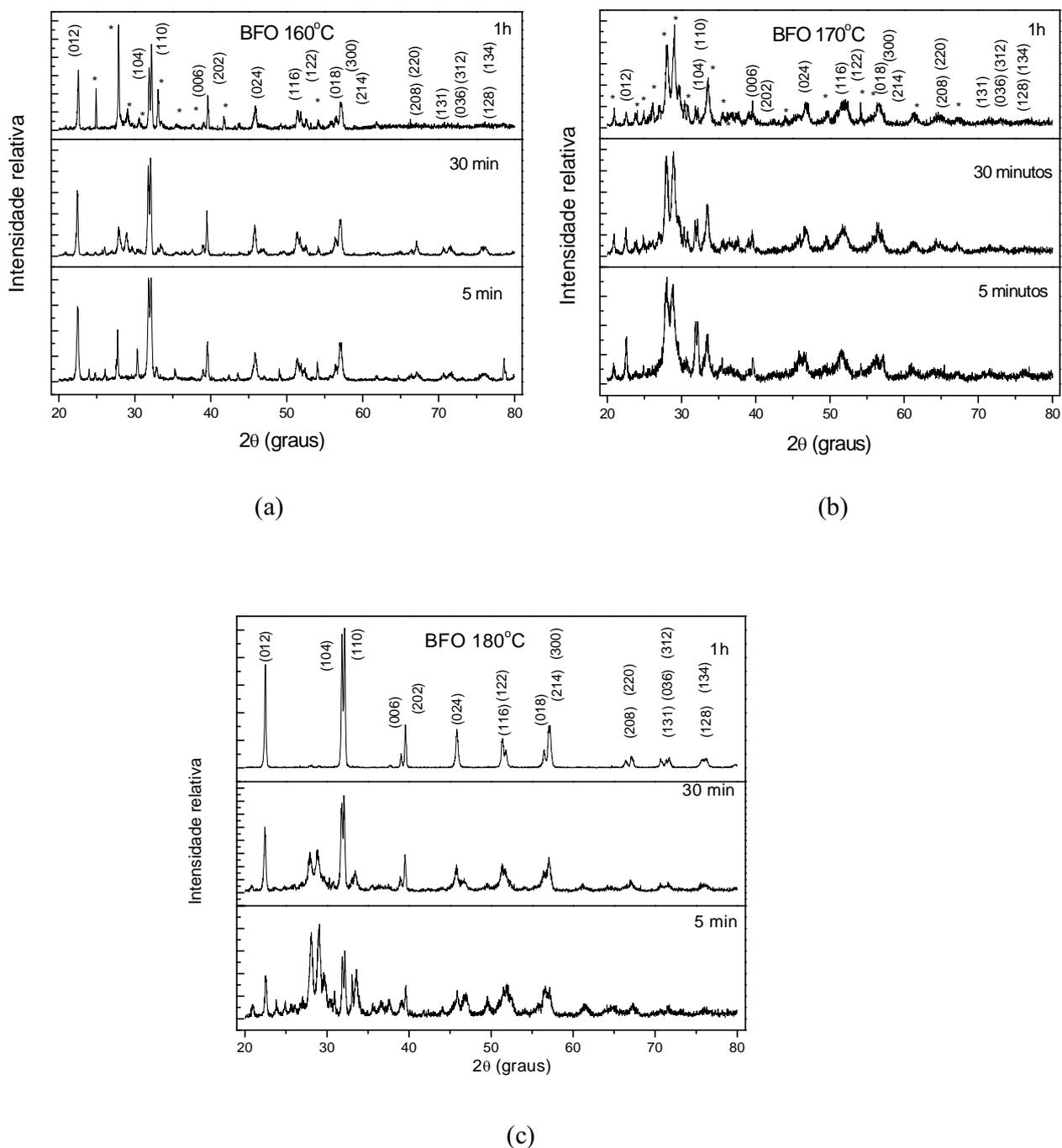


Figura 41 - Difratomogramas de raios X dos pós de BiFeO₃ obtidos por hidrotermal assistido por microondas tratado a (a) 160°C (b) 170°C (c) 180°C por 5 minutos, 30 minutos e 1 hora.

Com as condições de tempo e temperatura determinadas anteriormente foram realizadas as sínteses com diferentes concentrações de samário. A Figura 42 ilustra as sínteses realizadas a 180°C por 5 minutos, 30 minutos e 1 hora para os pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$ mol % de Sm). O difratograma (a) do pó de $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ apresenta maior cristalinidade quando comparado as demais dopagens, bem como se apresenta livre de fase secundária para a síntese de 1 hora. A partir desses dados verificou-se que para a síntese dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10$ e $0,15$) por hidrotermal assistida por microondas o limite de concentração do dopante é de 5% em mol. Isso possivelmente ocorre devido à alta energia fornecida ao sistema, que permite atingir a energia de ativação de cristalização da fase BFO, evitando a formação das fases não estequiométricas. Observa-se nas Figuras 42 (b) e 42 (c) que com o aumento da concentração de samário e aumento da temperatura ocorre o também o aumento da fase secundária.

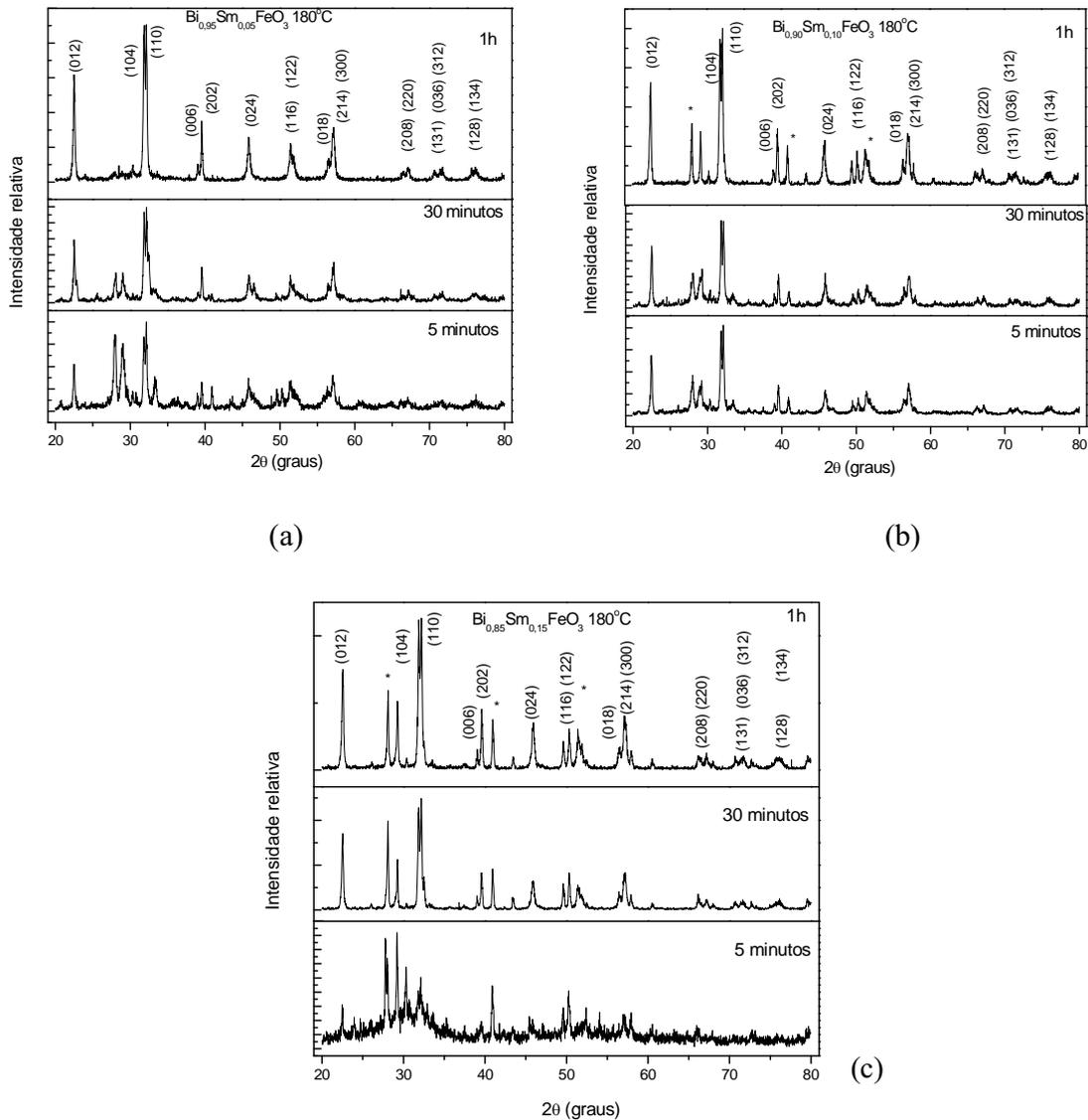


Figura 42 - Difratomogramas de raios X dos pós de (a) Bi_{0,95}Sm_{0,05}FeO₃ (b) Bi_{0,90}Sm_{0,10}FeO₃ (c) Bi_{0,85}Sm_{0,15}FeO₃ obtidos por hidrotermal assistido por microondas tratado a 180°C por 5 minutos, 30 minutos e 1 hora.

Novos ensaios a 180°C com tempos de síntese diferentes foram realizados para BFO puro e dopado com samário, a fim de confirmar as melhores condições de síntese. A Figura 43 ilustra os resultados obtidos para 45 minutos, 1 hora e 30 minutos e 2 horas de síntese.

Observa-se que o aumento do tempo de síntese favorece a formação de fases secundárias localizadas na região de $2\theta = 27^\circ$, referente a fase de Bi_2O_3 conforme difratograma apresentado na Figura 14 a.

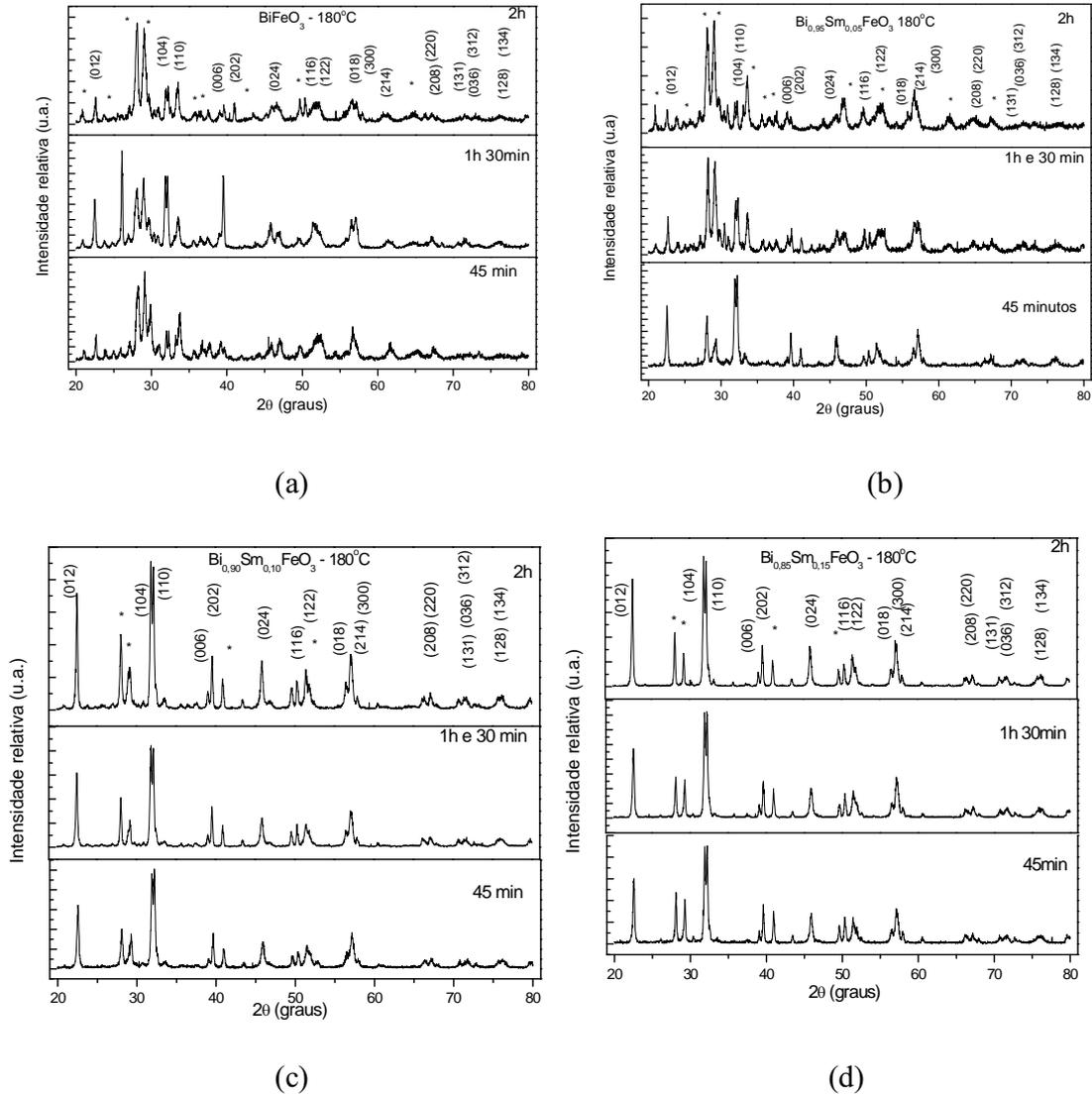


Figura 43 - Difratogramas de raios X dos pós de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$, (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtidos por hidrotermal assistido por microondas tratado a 180°C por 45 min, 1h e 30 min e 2h.

A fim de confirmar a melhor condição para obtenção da fase de BFO livre de fases secundárias, testou-se a temperatura de 190°C em tempos diferentes (45 minutos, 1 hora, 1 hora e 30 minutos e 2 horas) de síntese. A Figura 44 ilustra os difratogramas obtidos nessas sínteses. Observa-se que com o aumento da temperatura e o tempo de síntese ocorre um aumento da fase secundária, o mesmo comportamento observado nas sínteses anteriores.

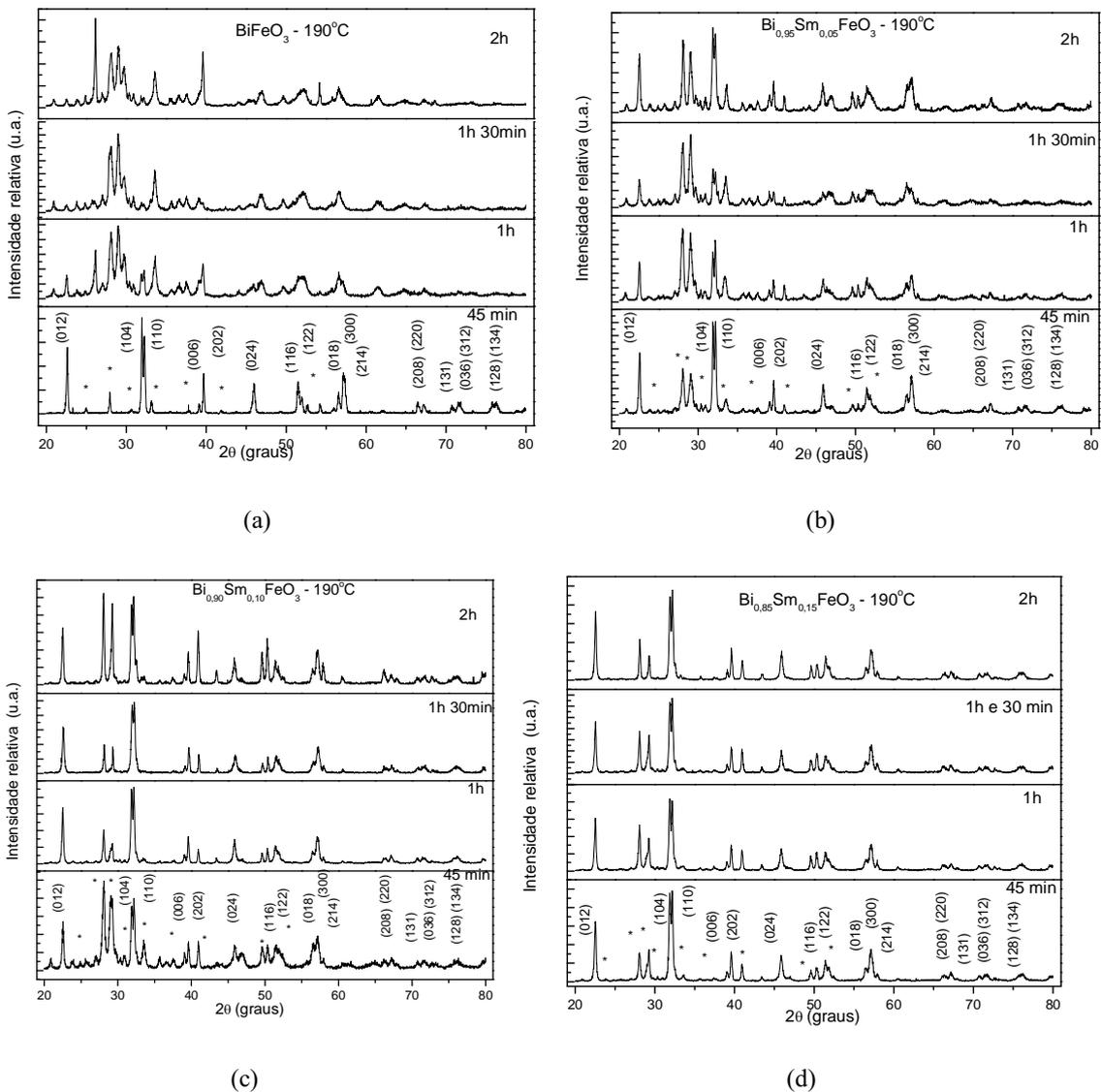
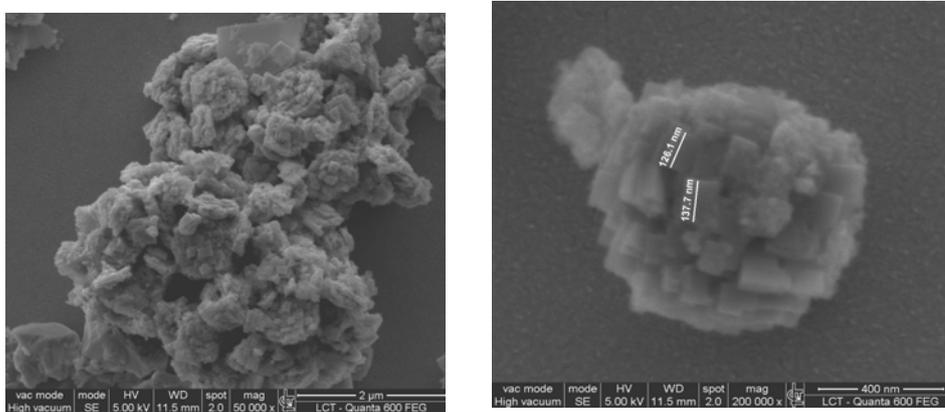


Figura 44 - Difratogramas de raios X dos pós de (a) BiFeO_3 , (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$, (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtidos por hidrotermal assistido por microondas tratado a 190°C por 45 minutos, 1 hora, 1 hora e 30 minutos e 2 horas.

Depois de realizados os estudos de tempo e temperatura de síntese, concluí-se que a melhor condição para obtenção dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$ mol % de Sm) é a 180°C por 1 hora.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

As Figuras 45 e 46 ilustram as micrografias obtidas por (FEG-SEM) para os pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$ mol % de Sm) obtidos a 180°C por 1 hora. As partículas de BiFeO_3 puro apresentam forma de placas finas retangulares com tamanho médio de 130nm que se aglomeram formando mesoestruturas com a forma similar a uma rosa. As amostras dopadas também apresentam partículas com forma de retângulos, porém associadas a partículas arredondadas que se acumulam na superfície das placas. Como observado por DRX a fase secundária formada é de Bi_2O_3 que deve ter a forma arredondada. Isto também pode ser observado por AFM, nos contornos de grãos.



(a)

Figura 45: FEG-SEM do pó de (a) BiFeO_3 obtido por síntese hidrotérmica assistida por microondas a 180°C por 1 hora.

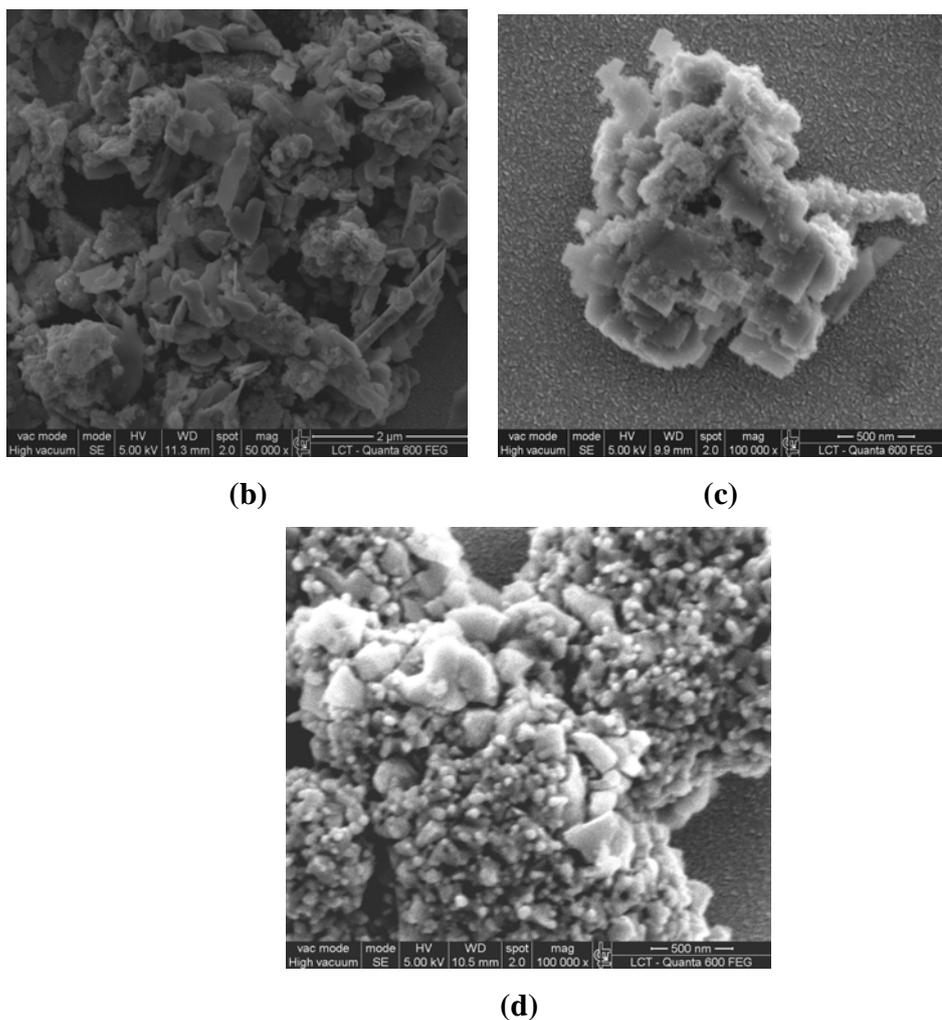


Figura 46: FEG-SEM dos pós de (b) $\text{Bi}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{FeO}_3$, (d) $\text{Bi}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{FeO}_3$ obtidos por síntese hidrotérmica assistida por microondas a 180°C por 1 hora.

5.2.3. Análise de Rietveld

O pó de BiFeO_3 sintetizado a 180°C por 1 hora, foi submetido ao refinamento de Rietveld usando o programa GSAS (Larson; Von Dreele, 2000) com a interface gráfica EXPGUI (Toby, 2001). O resultado está representado na Figura 47. O refinamento resultou em índices de qualidade de: 4.1% para o R_{Bragg} , 1.2% para o S e 24.2% para o R_{wp} , e gerou os seguintes valores para a cela unitária $a = 5.5806(3) \text{ \AA}$, $c = 13.8699(7) \text{ \AA}$. Observa-se que

foram identificadas 2 fases, sendo a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ que se forma com deficiência em Bi tem uma concentração de 3,97%. As amostras com samário indicaram uma porcentagem um pouco maior de fase secundária, que podem estar relacionadas a possível formação da fase ferrita de samário e não a fase BiFeO_3 , tendo em vista a alta energia do meio que favorece a cristalização de fases não formadas quando se faz um tratamento nas condições ambiente de pressão e temperatura de 180°C por 1 h.

$R_{wp} = 24,2\%$ $\chi^2 = 1,2$ BiFeO_3 - $R_{bragg} = 4,1\%$, $R3cH$, $a = 5.5806(3)$ e $c = 13.8699(7)$
 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ - $R_{bragg} = 20,4\%$, $Pbam$, $a = 7.939(5)$, $b = 8.520(6)$ e $c = 6.007(4)$

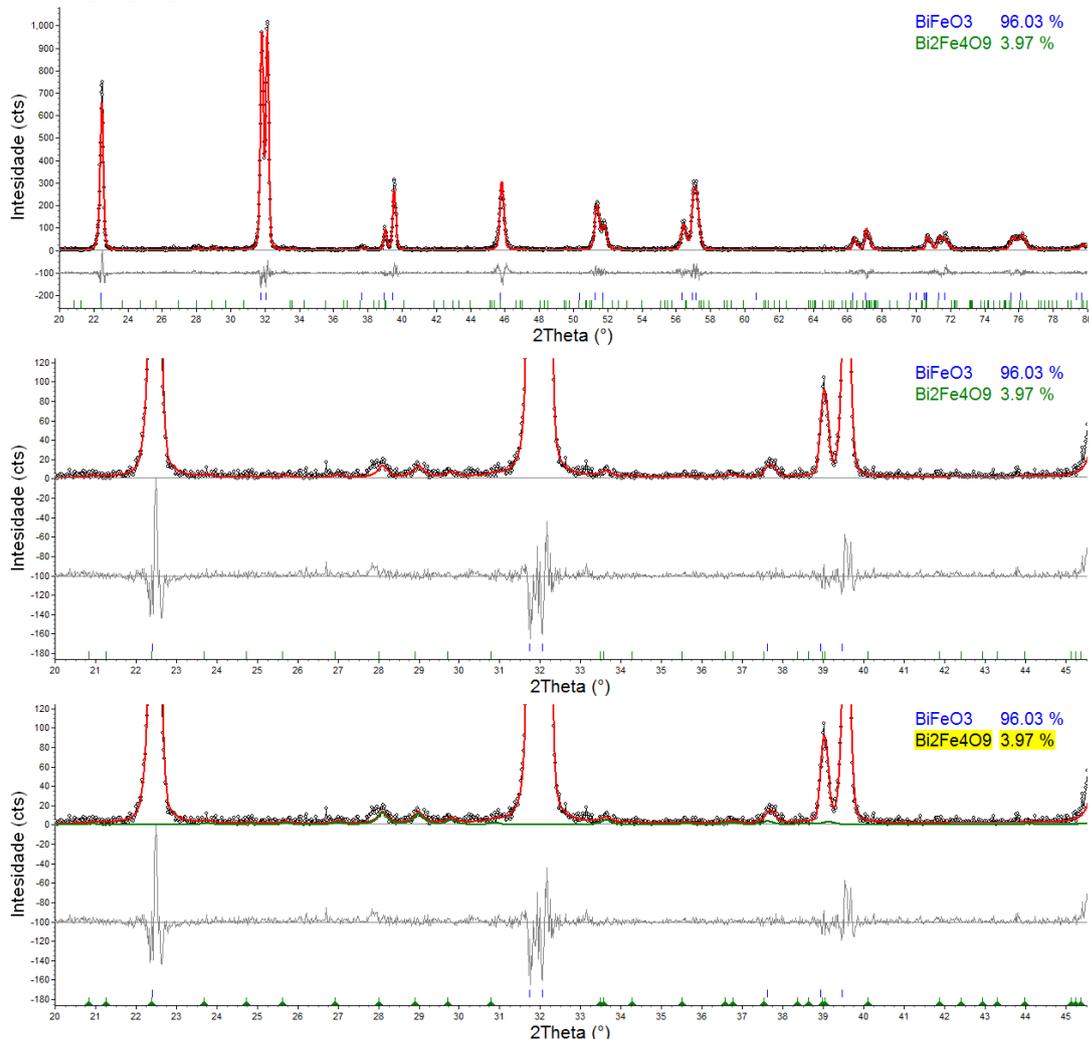


Figura 47: Refinamento Rietveld do pó de BiFeO_3 obtido por síntese hidrotérmica assistida por microondas a 180°C por 1 hora.

6. CONCLUSÃO

O método dos precursores poliméricos possibilitou a obtenção de pós de BiFeO_3 a 800°C por 2h, sendo que o limite de dopante a ser adicionado está em torno de 10 % em mol de samário. Além disso o método Pechini possibilitou a obtenção de filmes finos de BFO, com microestrutura homogênea com a presença de alguns poros e sem fases secundárias para os filmes contendo 10 camadas quando tratados a 500°C por 2 horas em atmosfera de ar.

A substituição do Bi^{3+} pelo Sm^{3+} provocou alteração na estabilidade da fase, mostrando uma maior estabilidade e menor quantidade de fase secundária em função do aumento da concentração de samário adicionada além de diminuir o tamanho de grão dos filmes.

Os filmes finos apresentaram histereses pouco saturadas e baixos valores de polarização remanescente, relacionados provavelmente a presença de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio, fases secundárias e poros, porém pode-se verificar que com o aumento da concentração de samário há um aumento da polarização remanescente para o filme dopado com 10% em mol de samário.

O baixo valor dos ciclos de reversão de domínios ferroelétricos pode estar relacionado à presença de vacâncias de oxigênio, que aumentam a corrente local, danificando a interface filme eletrodo. Este comportamento afeta o desempenho do filme fino em memórias.

Conclusão

As medidas de permissividades dielétricas para os filmes puro e dopados com samário apresentaram valores excelentes quando comparados aos valores da literatura e esses valores aumentam com o aumento da concentração do dopante.

A síntese hidrotérmica assistida por microondas permitiu a obtenção de pós de BiFeO_3 , puro e dopado com 5% em mol de samário livre de fase secundária a 180°C por 1 hora e mostrou que acima dessa temperatura e tempo há o favorecimento da formação de fases secundárias.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

- Obter filmes finos texturizados sobre diferentes eletrodos óxido;
- Realizar medidas de propriedades magnéticas desenvolvidas pelos filmes nos diferentes substratos;
- Realizar um estudo sistemático para obtenção de nanopartículas de BiFeO_3 por síntese hidrotérmica e a preparação de filmes a partir dessas partículas.

REFERÊNCIAS

- 1 SUZUKI, M. A proposal of epitaxial oxide thin film structures for future oxide electronics. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 41, p. 166-173, 1995.
- 2 KIM, J.; LEE, H.; LEE, K.; LIM, S.; LEE, S. Fe/Si multi-layer thin film anodes for lithium rechargeable thin film batteries. **Electrochem. Comm.**, v. 5, p. 544-548, 2003.
- 3 YUFIT, V.; NATHAN, M.; GOLODNITSKY, D.; PELED, E. Thin-film lithium and lithium-ion batteries with electrochemically deposited molybdenum oxysulfide cathodes. **J. Pow. Sour.**, v. 122, p. 169-173, 2003.
- 4 SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, v. 162, p. 317-338, 1994.
- 5 SCHMID, H. Magnetic ferroelectric materials. **Int. J. Magn.**, v. 4, p. 337-361, 1973.
- 6 WANG, J.; NEATON, J. B.; ZHENG, H.; NAGARAJAN, V.; OGALE, S. B.; LIU, B.; VIEHLAND, D.; VAITHYANATHAN, V.; SCHLOM, D. G.; WAGHMARE, U. V.; SPALDIN, N. A.; RABE, K. M.; WUTTIG, M.; RAMESH, R. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1719-1722, 2003.
- 7 HUR, N.; PARK, S.; SHARMA, P. A.; AHN, J. S.; GUHA, S.; CHEONG, S. W. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. **Nature**, v. 429, p. 392-395, 2004.
- 8 GRUVERMAN, A.; AUCIELLO, O.; TOKUMOTO, H. Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 28, p. 101-123, 1998.
- 9 ALEXE, M.; GRUVERMAN, A.; HESSE, D.; SCOTT, J. F. Switching properties of self-assembled ferroelectric memory cells. **Appl. Phys. Lett.**, v. 75, n. 8, p. 1158-1160, 1999.
- 10 PENG, C. H.; DESU, S. B. Low temperature metalorganic chemical vapor deposition of perovskite Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 61, p. 16-18, 1992.
- 11 ZHU, Y.; DESU, S. B.; LI, S. T. R. SrBi₂Ta₂O₉ thin films made by liquid source metalorganic chemical vapor deposition. **J. Mater. Res.**, v. 12, p. 783-792, 1997.
- 12 HOUNGRI, L.; ZULI, L.; XIAOLO, L.; KAILUN, Y. Bi_{1-x}La_xFeO₃ films on LaNiO₃ bottom electrode by the sol-gel process. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 40, p. 242-246, 2007.
- 13 YUDIN V. M. Magnetic properties of BiFeO₃. **Sov. Phys. Solid State**, v. 8, p. 217-218, 1966.

- 14 LAHMAR, A.; HABOUTI, S.; SOLTERBECK, C-H.; DIETZE, M.; ES-SOUNI, M. Multiferroic properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ thin film. **J. Appl. Phys.**, v. 107, p. 024104/1-024104/8, 2010.
- 15 FISCHER, P.; POLOMSKA, M.; SOSNOWSKA, I.; SZYMANSKI, M. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 . **J. Phys. C : Solid State Phys.**, v. 13, n. 10, p. 1931-1940, 1980.
- 16 BHIDE, V. G.; MULTANI, M. S. Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic BiFeO_3 . **Solid State Commun.**, v. 3, p. 271-274, 1965.
- 17 MOREAU, J. M. ; MICHEL, C. ; GERSON, R.; JANES, W. J. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 32, p. 1315-1320, 1971.
- 18 TEAGUE, J. R.; GERSON, R.; JAMES, W. J. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 . **Solid State Commun.**, v. 8, n. 13, p. 1073-1074, 1970.
- 19 NEATON, J. B.; EDERER, C.; WAGHMARE, U. V.; RABE, K. M. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 . **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 014113-014121, 2005.
- 20 WANG, J.; ZHENG, H.; MA, Z.; WUTTIG, M.; YU, J.; RAMESH, R. Epitaxial BiFeO_3 thin films on Si. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 2574-2577, 2004.
- 21 YUN, K. Y.; NODA, M.; OKUYAMA, M. Prominent ferroelectricity of BiFeO_3 thin films prepared by pulsed-laser deposition. **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, p. 3981-3983, 2003.
- 22 PALKAR, V. R.; JOHN, J.; PINTO, R. Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO_3 thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, p. 1628-1630, 2002.
- 23 QI, X. D.; DHO, J. H.; TOMOV, R.; MacMANUS-DRISCOLL, J. L. High-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy of multiferroic BiFeO_3 films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 86, 062903/1-062903/3, 2005.
- 24 LI, J. F.; WANG, J. L.; WUTTIG, M.; RAMESH, R.; VIEHLAND, D. Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO_3 thin films due to epitaxial-induced transitions. **Appl. Phys. Lett.**, v. 84, p. 5261-5263, 2004.
- 25 YUN, K. Y.; RICINSCHI, D.; KANASHIMA, T.; NODA, M.; OKUYAMA, M. Giant ferroelectric polarization beyond $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in BiFeO_3 thin film. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 43, p. L647-L648, 2004.

- 26 LI, Y. W.; SUN, J. L.; CHEN, J.; MENG, X. J.; CHU, J. H. Preparation and characterization of BiFeO₃ thin films grown on LaNiO₃-coated SrTiO₃ substrate by chemical solution deposition. **J. Crystal Growth**, v. 285, p. 595-599, 2005.
- 27 KUMAR, M. M.; PALKAR, V. R.; SRINIVAS, K.; SURYANARAYANA, S. V. Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic. **Appl. Phys. Lett.**, v. 76, p. 2764-2766, 2000.
- 28 LI, Y. W.; SUN, J. L.; CHEN, J.; MENG, X. J.; CHU, J. H. Structural, ferroelectric, dielectric, and magnetic properties of BiFeO₃/Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ multilayer films derived by chemical solution deposition. **Appl. Phys. Lett.**, v. 87, p. 182902-182904, 2005.
- 29 KIM, J. K.; KIM, S. S.; KIM, W. J.; BHALLA, A. S.; GUO, R. Enhanced ferroelectric properties of Cr-doped BiFeO₃ thin films grown by chemical solution deposition. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 132901-132903, 2006.
- 30 CHUNG, C. F.; LIN, J. P.; WU, J. M. Influence of Mn and Nb dopants on electric properties of chemical-solution-deposited BiFeO₃ films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 242909-242911, 2006.
- 31 LEE, D.; KIM, M. G.; RYU, S.; JANG, H. M.; LEE, S. G. Epitaxially grown La-modified BiFeO₃ magnetoferroelectric thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 86, p. 222903-222905, 2005.
- 32 HUANG, F.; LU, X.; LIN, W.; WU, X.; KAN, Y.; ZHU, J. Effect of Nd dopant on magnetic and electric properties of BiFeO₃ thin films prepared by metal organic deposition method. **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, p. 242914-242916, 2006.
- 33 KHOMSKII, D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 306, p. 1-8, 2006.
- 34 FILIP'EV, V. S.; SMOLYANINOV, N. P.; FESENKO, E. G.; BELYAEV, I. N. Formation of BiFeO₃ and determination of unit cell. **Kristallografiya**, v. 5, p. 958-960, 1960.
- 35 MOROZOV, M. I.; LOMANOVA, N. A.; GUSAROV, V. V. Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth(III) and iron(III) oxides. **Rus. J. Gen. Chem.**, v. 73, n. 11, p. 1676-1680, 2003.
- 36 KOIZUMI, H.; NIIZEKI, N.; IKEDA, T. An x-ray study on Bi₂O₃-Fe₂O₃ system. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 3, n. 8, p. 495-496, 1964.
- 37 SPERANSKAYA, E. I.; SKORIKOV, V. M.; RODE, Y. E.; TEREKHOVA, V. A. Phase diagram of the system bismuth oxide-iron oxide. **Bull. Acad. Sci. USSR**, v. 5, p. 874-881, 1965.
- 38 MAÎTRE, A.; FRANÇOIS, M.; GACHON, J. C. Experimental study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system. **J. Ph. Eq. Diff.**, v. 25, p. 59-67, 2004.

- 39 TOROPOV, N. A.; BARZAKOVSKII, V. P.; LAPIN, V. V.; KURTSEVA, N. N. **Phase diagrams of silicate systems**: reference book (binary systems). Moscow: Nauka, 1965.
- 40 VALANT, M.; AXELSSON, A. K.; ALFORD, N. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃. **Chem. Mater.**, v. 19, n. 22, p. 5431-5436, 2007.
- 41 SRINIVAS, A.; KIM, D. W.; HONG, K. S.; SURYANARAYANA, S. V. Observation of ferroelectromagnetic nature in rare-earth-substituted bismuth iron titanate. **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, p. 2217-2219, 2003.
- 42 GABBASOVA, Z. V.; KUZMIN, M. D.; MURASHOV, V. A.; KRYNETSKY, I. B. Bi_{1-x}R_xFeO₃ (R=rare earth): a family of novel magnetoelectrics. **Phys. Lett. A**, v. 158, p. 491-498, 1991.
- 43 UCHIDA, H.; UENO, R.; NAKAKI, H.; FUNAKUBO, H.; KODA, S. Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO₃ thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 100, p. 014106-014114, 2006.
- 44 NALWA, K. S.; GARG, A. Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite. **J. Appl. Phys.**, v. 103, p. 044101-044106, 2008.
- 45 SIMOES, A. Z.; CAVALCANTE, L. C.; RICCARDI, C. S.; VARELA, J. A.; LONGO E. Ferroelectric and dielectric behaviour of Bi_{0.92}La_{0.08}FeO₃ multiferroic thin films prepared by soft chemistry route. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 44, p. 269-273, 2007.
- 46 HU, G. D.; CHENG, X.; WU, W. B.; YANG, C. H. Effects of Gd substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films prepared using metal organic decomposition. **Appl. Phys. Lett.**, v. 91, p. 232909-232911, 2007.
- 47 WANG, X.; LIU, H.; YANC, B. Enhanced ferroelectric properties of Ce-substituted BiFeO₃ thin films on LaNiO₃/Si substrates prepared by sol-gel process. **J. Eur. Cerm. Soc.**, v. 29, n. 6, p. 1183-1187, 2009.
- 48 ZHANG, Y.; ZHANG, H. G.; YIN, J.; ZHANG, H. W.; CHEN, J.; WANGB, W.; WUA, G. Structural and magnetic properties in Bi_{1-x}R_xFeO₃ (x=0-1, R=La, Nd, Sm, Eu and Tb) polycrystalline ceramics. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 322, p. 2251-2255, 2010.
- 49 MARTIN, L. W.; CHU, Y. H.; RAMESH, R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. **Mater. Sci. Eng.**, R. 68, p. 89-133, 2010.
- 50 EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, p. 759-765, 2006.

- 51 PRELLIER, W.; SINGH, M. P.; MURUGAVEL, P. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film. **J. Phys.:** Condens. Matt., v. 17, R. 803, 2005.
- 52 GHOSH, S.; DASGUPTA, S.; SEN, A.; MAITI, H. S. Low temperature synthesis of bismuth ferrite nanoparticles by a ferrioxalate precursor method. **Mater. Res. Bull.**, v. 40, p. 2073-2079, 2005.
- 53 TAKASU, H. The ferroelectric memory and its applications. **J. Electrochem. Soc.**, v. 4, 327-338, 2000.
- 54 CATALAN, G.; SCOTT, F. J. Physics and applications of bismuth ferrite. **Adv. Mater.**, v. 21, p. 2463-2485, 2009.
- 55 YOON, S. O.; CRANE, S.; ZHENG, H.; CHU, Y. H.; RAMESH, R.; KIM, K. H. Quantitative determination of anisotropic magnetoelectric coupling in BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. **Appl. Phys. Lett.**, v. 97, p. 052902/1-052903, 2010.
- 56 HAERTLING, G. H. PLZT electrooptic materials and applications-a review. **Ferroelectrics**, v. 75, p. 25-55, 1987.
- 57 AL-SHAREEF, H. N.; KINGON, A. I.; CHEN, X.; BELLUR, K. R.; AUCIELLO, O. Contribution of electrodes and microstructures to the electrical properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin film capacitors. **J. Mater. Res.**, v. 9, p. 2968-2975, 1994.
- 58 BOUREGBA, R.; RHUN, G. L.; POULLAIN, G.; LECLERC, G. Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O₃ thin-film capacitors. **J. Appl. Phys.**, v. 99, p. 034102-034102-7, 2006.
- 59 LEE, C. C.; WU, J. Effect of film thickness on interface and electric properties of BiFeO₃ thin films. **Appl. Surface Science**, v. 253, p. 7069-7073, 2007.
- 60 MARSH, A. M.; HARKNESS, S. D.; QIAN, F.; SINGH, R. K. Pulsed laser deposition of high quality LiNbO₃ films on sapphire substrates. **Appl. Phys. Lett.**, v. 62, p. 952-954, 1993.
- 61 WERNBERG, A. A.; GYSLING, H. J.; FILO, A. J.; BLANTON, T. N. Epitaxial growth of lithium niobate thin films from a single source organometallic precursor using metalorganic chemical vapor deposition. **Appl. Phys. Lett.**, v. 62, p. 946-948, 1993.
- 62 LEE, B. I.; POPE, E. J. A. **Chemical processing of ceramics**. New York: Marcel Dekker, 1994.
- 63 ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The influence of crystallization route on the SrBi₂Nb₂O₉ thin films. **J. Mater. Res.**, v. 14, p. 1026-1031, 1999.

- 64 GONZÁLEZ, A. H. M.; SIMÕES, A. Z.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. Effect of preannealing on the morphology of LiTaO₃ thin films prepared from the polymeric precursor method. **Mater. Char.**, v. 50, p. 233-238, 2003.
- 65 SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (US). M. P. Pechini; N. Adams. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.
- 66 MASUDA, Y.; NOZAKA, T. The influence of various upper electrodes on fatigue properties of perovskite Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 42, p. 5941-5946, 2003.
- 67 THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING. **Nanoscience and nanotechnologies**, 2004. p. 5-6.
- 68 CHEN, C.; CHENG, J.; YU, S.; CHE, L.; MENG, Z. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. **J. Cryst. Grow.**, v. 291, p. 135-139, 2006.
- 69 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor. **Ceram. Intern.**, v. 25, p. 1-6, 1999.
- 70 CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Characterization of SnO₂-varistors with different additives. **J. Europ. Ceram. Soc.**, v. 18, p. 2233-2239, 1998.
- 71 MADOU, M. J.; MORRISON, R. **Chemical sensing with solid state devices**. San Diego: Academic Press, 1989. p. 6.
- 72 VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; CERRI, J. A. Effects of atmosphere and dopants on sintering of SnO₂. **Rad. Eff. Def. Solids.**, v. 146, p. 131-147, 1998.
- 73 DOLET, N.; HEINTZ, J. M.; RABARDEL, L.; ONILLON, M.; BONNET, J. P. Sintering mechanisms of 0.99 SnO₂-0.01 CuO mixtures. **J. Mat. Sci.**, v. 30, p. 365-368, 1995.
- 74 CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; GOUVEA, D.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of cobalt(II) oxide and manganese(IV) oxide on sintering of tin(IV) oxide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, p. 799-804, 1996.
- 75 VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramic oxides. **Ceram. Int.**, v. 16, p. 177-189, 1990.
- 76 DUVIGNEAUD, P. H.; REINHARD, D. Activated sintering of tin oxide. **Sci. Ceram.**, v. 12, p. 287-292, 1980.
- 77 KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Mater. Res. Bull.**, v. 27, p. 1393-1405, 1992.

- 78 KOMARNENI, S.; LI, Q. H.; ROY, R. Microwave–hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates. **J. Mater. Chem.**, v. 4, p. 1903-1906, 1994.
- 79 FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **Appl. Phys.**, v. 38, p. R123-R152, 2005.
- 80 CAO, M.; WANG, Y.; GUO, C.; QI, Y.; HU, C.; WANG, E. A simple route towards CuO nanowires and nanorods. **J. Nanosc. Nanotech.**, v. 4, p. 824-828, 2004.
- 81 ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, p. 933-937, 1996.
- 82 CUI, Y.; LIEBER, C. M. Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks. **Science**, v. 291, p. 851-853, 2001.
- 83 HU, J. T.; MIN, O. Y.; YANG, P. D.; LIEBER, C. M. Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires. **Nature**, v. 399, p. 48-51, 1999.
- 84 DAI, H. J.; WONG, E. W.; LU, Y. Z.; FAN, S. S.; LIEBER, C. M. Synthesis and characterization of carbide nanorods. **Nature**, v. 375, p. 769-772, 1995.
- 85 BRAUN, P. V.; OSEAR, P.; STUPP, S. I. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies. **Nature**, v. 380, p. 325-328, 1996.
- 86 KOMARNENI, S.; MENON, V. C. Hydrothermal and microwave-hydrothermal preparation of silica gels. **Mater. Lett.**, v. 27, p. 313-315, 1996.
- 87 CHEN, C.; CHENG, J.; YU, S.; MENG, L. C. Z. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. **J. Cryst. Growth**, v. 291, p. 135-139, 2006.
- 88 WANG, Y.; XU, G.; REN, Z.; WEI, X.; WENG, W.; DU, P.; SHEN, G.; HAN, G. Low temperature polymer assisted hydrothermal synthesis of bismuth ferrite nanoparticles. **Ceram. Intern.**, v. 34, p. 1569-1571, 2008.
- 89 NETZSCH THERMAL ANALYSIS. **Technishes Handbuch**: instrument manual. Wolverhampton, 1999. p. 19.
- 90 KITTEL C. X ray diffraction in crystals. In: **Introduction to Solid State Physics.**, 6 ed. New York: John Wiley & Sons 1986. cap. 13, p. 43-61.
- 91 FLEGLER, S. L.; HECKMAN, J. W.; KLOMPARENS, K. L. **Scanning and transmission electron microscopy**: an introduction. New York: W. H. Freeman, 1993.

- 92 HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A.; BERNARDES, P. R. F.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, E. L.; MATTOSO, L. H. C. Microscopia de varredura por força. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7, p. 51-61, 1997.
- 93 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system. **Nat. Lab. Report.**, LAUR 86-748, 2000.
- 94 TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 34, p. 210-213, 2001.
- 95 HAERTLING, G. H.; BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics**. New York: Marcel Dekker, 1986.
- 96 SIMÕES, A. Z.; AGUIAR, E. C.; GONZALEZ, A. H. M.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Strain behavior of lanthanum modified BiFeO₃ thin films prepared via soft chemical method. **J. Appl. Phys.**, v. 104, p. 104-115, 2008.
- 97 HUANG, F.; LU, X.; LIN, W.; WU, X.; KAN, Y.; ZHU, J. Effect of Nd dopant on magnetic and electric properties of BiFeO₃ thin films prepared by metal organic deposition method. **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, p. 242914/1-242914/4, 2006.
- 98 YUAN, G. L.; OR, S. W. Enhanced piezoelectric and pyroelectric effects in single-phase multiferroic Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ (x = 0–0.15) ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 062905-062907, 2006.
- 99 DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Rep. Prog. Phys.**, v. 61, p. 1267-1324, 1998.
- 100 SIMOES, A. Z.; CAVALCANTE, L. S.; RICCARDI, C. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Improvement of fatigue resistance on La modified BiFeO₃ thin films. **Curr. Appl. Phys.**, v. 9, p. 520-523, 2009.