

Lucas Eduardo Vieck Costa

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE BiFeO_3
MODIFICADO COM CÁLCIO VISANDO APLICAÇÃO EM MEMÓRIAS DE
MÚLTIPLOS ESTADOS

Guaratinguetá-SP

2015

Lucas Eduardo Vieck Costa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE BiFeO_3
MODIFICADO COM CÁLCIO VISANDO APLICAÇÃO EM MEMÓRIAS DE
MÚLTIPLOS ESTADOS**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em **(Engenharia de materiais)** da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em **(Engenharia de materiais)**.

Orientador (a): Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

Guaratinguetá
2015

Costa, Lucas Eduardo Vieck

C837s Síntese e caracterização de filmes finos de ferrita de bismuto dopados com cálcio visando aplicação em memórias de múltiplos estados / Lucas Eduardo Vieck Costa. - Guaratinguetá, 2015

61 f.: il.

Bibliografia: f. 55- 61

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

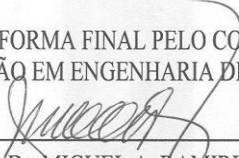
1. Filmes finos 2.Ferrita (Materiais magnéticos) I.
Título

CDU 539.23

Lucas Eduardo Vieck Costa

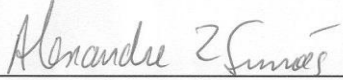
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

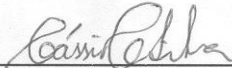


Prof. Dr. MIGUEL A. RAMIREZ GIL
Coordenador

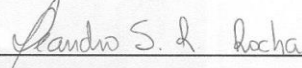
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador/UNESP-FEG



Eng. CASSIA SILVA CAVALCANTE
Mestranda/ UNESP-FEG



Fís. LEANDRO S. R. ROCHA
Mestrando/ UNESP-FEG

Março de 2015

DADOS CURRICULARES

Lucas Eduardo Vieck Costa

NASCIMENTO 04.10.1989 – SÃO JOAQUIM DA BARRA / SP

FILIAÇÃO Paulo Roberto Costa
Helena Vieck Costa

2010/2014 Curso de Graduação
Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual

Agradeço principalmente aos meus pais por todo alicerce que me forneceram para que eu evoluísse na vida, aos amigos da república Susexo e professores da FEG.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

ao meu orientador, *Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões* que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

aos meus pais *Paulo e Helena*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

aos técnicos do Laboratório de Cerâmica da FEG.

"Caminhante não há caminho, se faz ao caminhar".

Antônio Machado y Ruiz

COSTA, V.E.L. **Síntese e caracterização de filmes finos de BiFeO_3 modificado com cálcio visando aplicação em memórias de múltiplos estados.** 2010. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

RESUMO

A contínua e crescente demanda por dispositivos eletro-eletrônicos, com alto desempenho e multifuncionais e o vertiginoso avanço da nanotecnologia requerem o desenvolvimento de novos métodos e técnicas para a produção e caracterização de materiais nanoestruturados e de modelos fenomenológicos para descrever/predizer algumas de suas propriedades. A demanda por multifuncionalidade requer, por sua vez, novos materiais, que possam integrar propriedades ferroelétricas, magnéticas de alto interesse tecnológico. Dentro desse contexto, materiais multiferróicos podem ser considerados como os que melhor permitem integrar duas ou mais propriedades físicas de alto interesse tecnológico, além de propiciarem novos desafios para o domínio de processos de síntese de novos materiais, para o desenvolvimento de novos dispositivos e para o modelamento e simulação de suas propriedades físicas. Para isso a ferrita bismuto (BiFeO_3) dopado Cálcio (Ca) na forma de filmes finos preparados usando o método dos precursores poliméricos (PPM) foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), campo de emissão arma microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), polarização e medições piezoelétricos. Com objetivo de estudar o comportamento e determinar quais são os parâmetros mais importantes para conseguir as propriedades otimizadas para ser aplicadas a um material multiferróico

PALAVRAS-CHAVE: Ferrita de Bismuto, Filme Fino, Método Pechini, Multiferróico.

COSTA, V.E.L. Synthesis and characterization of thin films BiFeO₃ modified with calcium aiming for a memoirs of multiple states 2015. Graduate Work (Graduate in Material Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

The increasing demand for electro-electronic devices, with high performance and multi-functional and the rapid advances of the nanotechnology require the development of new methods and techniques for the production and characterization of nanostructure materials and phenomenological models to describe/to predict some of its properties. The demand for multifunctionality requires, at least, new materials, that can integrate ferroelectric and magnetic properties of high technological interest. Inside of this context, multiferroics material can be considered suitable to integrate two or more physical properties of high technological interest. It can also provides new challenges in the processes of synthesis of new materials, and development of new devices with controlling and simulation of its physical properties and modeling. For this Calcium (Ca)-doped bismuth ferrite (BiFeO₃) thin films prepared by using the polymeric precursor method (PPM) were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM), transmission electron microscopy (TEM), polarization and piezoelectric measurements. In order to study the behavior and determine which are the most important parameters to achieve the optimal property to be applied to a multiferroic materials

KEYWORDS: Bismuth Ferrite, Thin Film, Pechini, Multiferroic

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 FERRITA DE BISMUTO – BiFeO ₃	13
2.2 HISTERESE FERROELÉTRICA	16
2.3 FILMES FINOS	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	20
3.2 METODOLOGIAS DE SÍNTESE	20
<i>3.2.1 Preparação das soluções precursoras para deposição dos filmes - Método Pechini</i>	20
<i>3.2.2 Determinação das viscosidades das soluções</i>	21
<i>3.2.3 Limpeza dos Substratos</i>	21
<i>3.2.4 Deposição dos Filmes</i>	22
<i>3.2.5 Tratamento Térmico dos Filmes</i>	23
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	23
<i>3.3.1 Análise térmica</i>	23
<i>3.3.1.1 Termogravimétrica (Tg)</i>	23
<i>3.3.2 Difração de Raios X (DRX)</i>	23
<i>3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo (Field Emission Gun – FEG)</i>	24
<i>3.3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA)</i>	25
5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS DE BFO	28
5 CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS	57

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 (M. Suzuki, 1995). O volume de dado a serem armazenados e a demanda cresce 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 (KIM,2003; YUFIT, 2003))

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 (SCHMID, 1994). Tais materiais são conhecidos desde a década de 60 (SCHMID, 1973) , 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, armazenamento de dados e sensores com isso o ferroeletromagnetismo tem sido alvo de intensivas investigações (WANG et al.,2003; HUR et al., 2004).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 que 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, baixa voltagem de operação(< 5V), 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 (habilidade de um elemento de memória para manter um dado estado de “1” ou “0” com o passar do tempo). A perda de retenção é causada pela redução do valor entre as polarizações “switched” (P^*) e “nonswitched” (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 uma 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 (GRUVERMAN, 1998), os quais são influenciados por alguns parâmetros, tais como: tensão mecânica, campo elétrico, estrutura cristalina, tamanho de grão e temperatura (ALEXE, 1999). 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 (PENG, 1992). Entretanto, filmes de PZT em eletrodos de platina sofrem sérios problemas de degradação, tais como: fadiga ferroelétrica, envelhecimento e alta corrente de fuga (ZHU, et al., 1997).

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. Este material tem recebido especial atenção devido à coexistência

de propriedades ferroelétricas e magnéticas, sendo conhecido como multiferróico (YUDIN, 1966).

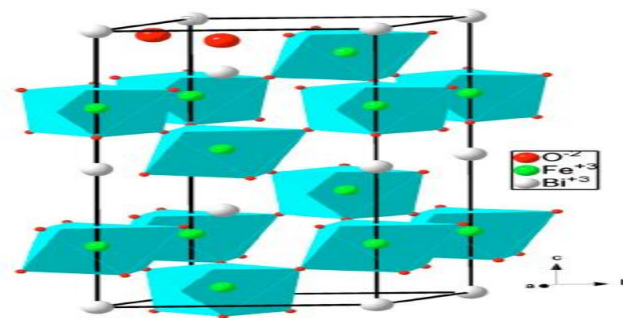
Devido a este acoplamento novas possibilidades de armazenamento de dados em elementos de memória ferroelétrica podem ser criadas de forma não destrutiva. Este material proporciona uma alternativa para substituição de compostos ferroelétricos e piezelétricos livres de chumbo, sendo ambientalmente favorável. A grande diferença entre a temperatura de transição magnética e ferroelétrica é um dos obstáculos à utilização dos materiais multiferróicos em aplicações reais a temperatura ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ferrita de Bismuto – BiFeO_3

O BiFeO_3 possui uma estrutura perovskita distorcida em um sistema romboédrico, com grupo espacial $R3c$ como mostrado na Figura 1. O íon Fe^{3+} no BiFeO_3 tem uma configuração d^5 e, não possui distorção de *Jahn-Teller*. As fases secundárias que ocorrem mais frequentemente durante as sínteses do BiFeO_3 são a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e a $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (KHOMSKII, 2006).

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



Fonte: (LAHMAR et al 2010)

A ferrita de bismuto é um dos melhores 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 (FISCHER, 1980; BHIDE, MULTANI, 1965; MOREAU et al., 1971). 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 BFO (TEAGUE et al., 1970), os primeiros estudos (NEATON et al., 2005) previram um valor teórico da polarização remanescente (P_r) de $\approx 90\text{-}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na direção [111].

Foram observadas melhoras na polarização espontânea e nas propriedades de filmes finos de BFO (WANG et al., 2004; YUN et al., 2003; PALKAR et al., 2002) preparados por deposição de laser pulsado em substrato de SrTiO_3 (STO) com SrRuO_3 (SRO) como eletrodo epitaxial (QI et al., 2005) ($P_r \approx 50\text{-}60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). As observações foram confirmaram para várias orientações cristalográficas do filme e encontraram uma polarização espontânea de até $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo de até $250 \text{ kV}/\text{cm}$ (LI et al., 2004; YUN et al., 2004). 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. Nos estudos realizados por Li (LI et al., 2005) foram preparados filmes finos de BFO por deposição química em substrato STO (100) coberto com LNO e observaram por DRX (Difração de Raio X) 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 a 80 K . A condutividade das amostras 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 oxigênios e da existência de fases secundárias (KUMAR et al., 2000) e elevado campo coercitivo causado pelo grande número de contornos de

domínios ferroelétricos, 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 $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (LI et al., 2005) e adição de alguns dopantes aos filmes finos de BFO, como Cr (KIM et al., 2006), Nb (CHUNG et al., 2006), La (LEE et al., 2005) e Nd (HUANG et al., 2006)

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 SBT e BIT (SRINIVAS et al., 2003). Algumas pesquisas reportaram a substituição do Bi^{3+} por cátions terras-raras como La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} e Dy^{3+} em cerâmicas de BFO (GABBASOVA et al., 1991). Nos estudos de Uchida (UCHIDA et al., 2006) 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.

No experimentos de Simões (SIMOES et al., 2007) obtiveram filmes finos de BFO dopados com 0,08% de La preparados em substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 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 Gd na estrutura e nas propriedades ferroelétricas de filmes finos de BiFeO_3 . Os filmes de BiFeO_3 e $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (BGFO) ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ e $0,15$) foram depositados em substrato de $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 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 Gd. O tamanho de grão e a corrente de fuga dos filmes finos de BFO são reduzidos com aumento no teor de Gd para regiões de alto campo elétrico (HU et al., 2007).

2. 2 Histerese Ferroelétrica

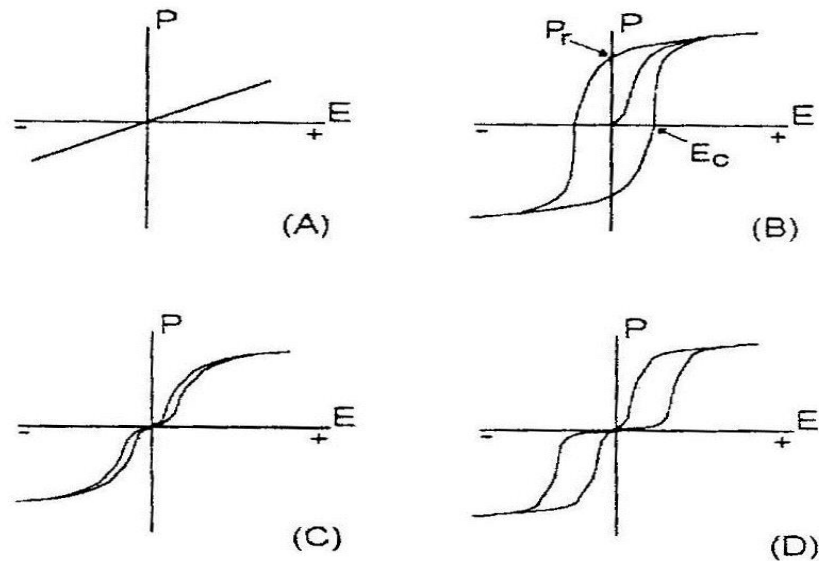
A histerese é a tendência de um material ou sistema conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que há gerou. A curva de histerese (polarização vs. campo elétrico) é uma das medidas mais importantes a ser realizada num material ferroelétrico para caracterizar seu comportamento elétrico. Esse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

As curvas de histerese ferroelétrica podem ser de vários tipos e formas e podem identificar o material de uma forma específica. A Figura 2 apresenta 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”) (HAERTLING et al., 1987)

Figura 2: Curvas de histereses típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas:
(a) Capacitor; **(b)** Memória ferroelétrica; **(c)** Relaxor e **(d)** Material antiferroelétrico.



Fonte: Própria

2.3 Filmes finos

A preparação na forma miniaturizada de filmes finos (AL-SHAREEF et al., 1994), tem sido uma maneira encontrada para aplicação de materiais em memórias ferroelétricas. Assim, diversos problemas podem ser resolvidos como: aumento da polarização remanescente, diminuição da resistência elétrica, redução da densidade de corrente e do campo coercitivo. As espessuras dos filmes ferroelétricos influenciam os parâmetros de rede, a tensão, a densidade de corrente e as propriedades ferroelétricas (BOUREGBA et al., 2006). 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 (LEE et al., 2007). Como alternativa para obtenção de filmes ferroelétricos texturizados tem-se empregado a deposição de filmes finos a partir de uma resina polimérica, em substratos que

possuam parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica semelhante aos do material depositado.

A ideia principal é a obtenção de filmes texturizados na direção cristalográfica de interesse, ou seja, em que as propriedades elétricas sejam maximizadas. Têm sido empregados diferentes métodos para a produção de materiais cerâmicos com estrutura perovskita com potencial aplicação em memórias ferroelétricas, tais como: sol-gel, spray-pirólise, mistura de óxidos, síntese mecano-química, entre outros (MARSH et al., 1993; WERNBERG et al., 1993; LEE et al., 1994). 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 melhores materiais nanoestruturados (ZANETTI et al., 1999; GONZÁLEZ et al., 2003; PECHINI, 1967). Um método químico derivado do sol-gel que vem sendo muito estudado é o método dos precursores poliméricos. Este tem sido empregado com êxito na obtenção de uma grande variedade de materiais cerâmicos por envolver etapas de baixo custo, que permitem melhor controle estequiométrico e menor temperatura de síntese, e tem a possibilidade de trabalhar em solução aquosa e de não exigir cuidado especial com atmosfera. Têm sido desenvolvidos recentemente filmes finos pelo método de precursores poliméricos com bons resultados (MASUDA et al., 2003).

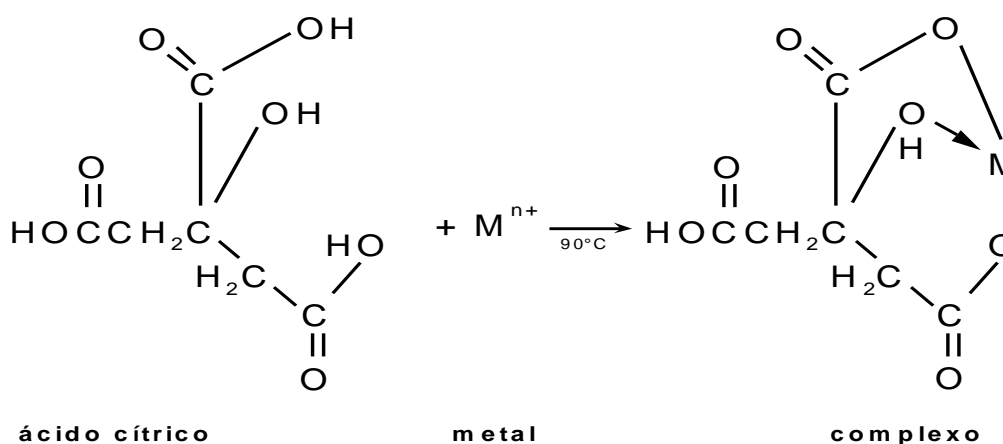
O método dos precursores poliméricos ou método Pechini é baseado na capacidade que certos ácidos fracos (ácido α -hidroxicarboxílico) tem para formar quelatos com vários cátions. Muitos dos quelatos metal-ácido cítrico formados são solúveis e estáveis em uma mistura de etilenoglicol e água. A esterificação do ácido cítrico ocorre na presença de etilenoglicol em temperaturas próximas a 100°C. O polímero pode ser queimado a baixas temperaturas (300 - 400°C).

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. Nos filmes, a temperatura para queima pode ser ainda menor e a matéria orgânica pode ser eliminada mais rapidamente, pois a razão superfície /massa é muito maior.

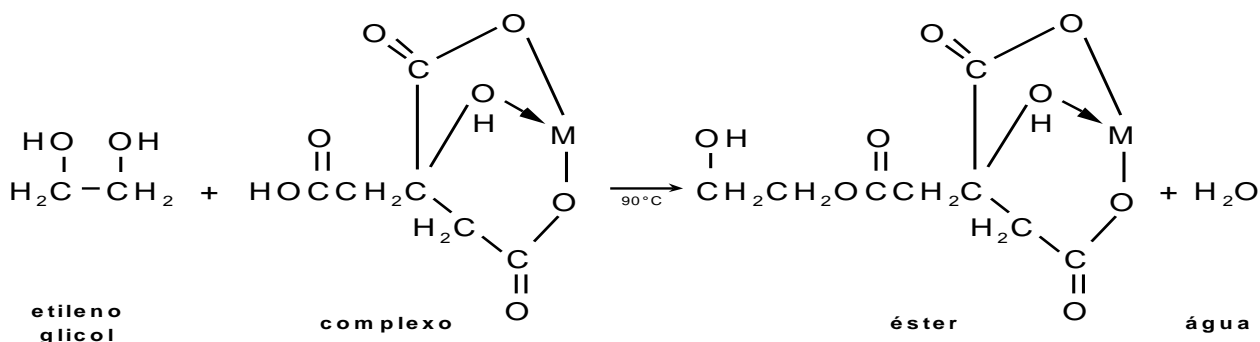
A adição de etilenoglicol à mistura leva a formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma resina orgânica. Finalmente, os resíduos orgânicos são removidos pela calcinação da mistura no intervalo de 300 a 400°C. Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico como ilustra a Figura 3. Os íons metálicos de interesse são fornecidos por vários sais inorgânicos. Este método permite a redução de custos, controle da estequiometria da composição e produção em grande escala.

Figura 3: Esquema das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos.

Reação de complexação do metal com ácido cítrico



Reação de esterificação entre citrato e etilenoglicol



Fonte: (ZANETTI et al., 1999; GONZÁLEZ et al., 2003; PECHINI, 1967)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados no trabalho estão citados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.

Reagente	Pureza (%)	Procedência	Fórmula
Óxido de Bismuto	99,5	Riedel-de-Haen	Bi_2O_3
Nitrato de Ferro Nonahidratado	98,0	Riedel-de-Haen	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Carbonato de Cálcio	99,9	Aldrich	CaCO_3
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	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$

3.2 METODOLOGIAS DE SÍNTESE

3.2.1 Preparação das soluções precursoras para deposição dos filmes - método Pechini

Para a preparação das soluções de BFO pura e dopada com cálcio, pesou-se o óxido de bismuto, adicionou-se água, seguido 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 cálcio adicionou-se carbonato de cálcio previamente pesado. A solução resultante adicionou-se etilenoglicol e ácido cítrico sob agitação e aquecimento a aproximadamente 90°C. O pH da solução resultante foi ajustado entre 8 e 9, utilizando etilenodiamina. A solução resultante tornou-se límpida e estável. Um excesso de 5% em mol de óxido de bismuto foi utilizado para compensar a perda de Bi durante o tratamento térmico. As resinas assim obtidas podem ser utilizadas diretamente para a deposição dos filmes

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

- a) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0)$ - BFO
- b) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,10)$ – BFOCa010
- c) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,20)$ – BFOCa020
- d) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,30)$ - BFOCa030

3.2.2 Determinação das viscosidades das soluções

Para a determinação das viscosidades das soluções foi utilizado um reômetro denominado Brookfield modelo DV III, o qual está acoplado a um controlador de temperatura e a um computador 486 e a um programa (Rheowin). Uma quantidade do fluido é colocada dentro de um copo, na qual se coloca um “spindle” (espécie de agitador que movimenta a solução) e realiza a leitura dos dados. 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.

3.2.3 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. O método de limpeza destes substratos foi realizado da seguinte maneira:

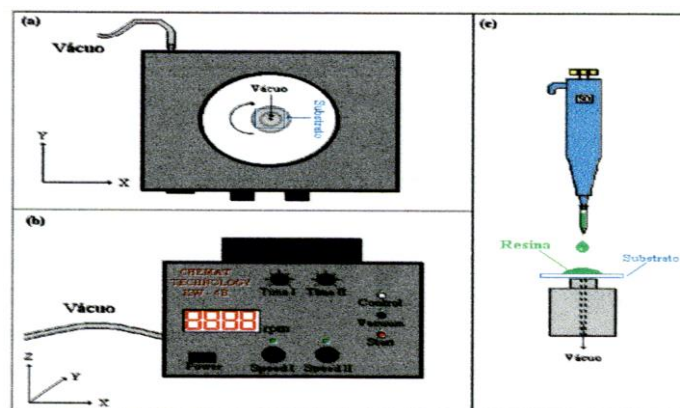
- a) imersão dos substratos em solução por 30 minutos no banho de ultrassom;
- b) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultrassom com água deionizada durante 30 minutos;
- c) imersão dos substratos em álcool isopropílico por 30 minutos no banho de ultrassom

- d) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultrassom com água deionizada durante 10 minutos
- d) imersão dos substratos em solução sulfocrômica por 5 minutos no banho de ultrassom;
- e) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultrassom com água deionizada durante 10 minutos
- e) para uso, foram secos a 100°C em placa de aquecimento.

3.2.4 Deposição dos Filmes

Para a deposição dos filmes foi utilizada a técnica de "Spin-Coating" multicamadas. Nesta técnica, a solução é gotejada sobre o substrato, espalhando uniformemente a solução em sua superfície e formando um filme amorfo. Os parâmetros de velocidade e tempo de rotação do substrato foram fixados em 5000rpm durante 30 segundos. A espessura do filme foi controlada pela deposição seguida do tratamento térmico, de várias camadas. 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 4.

Figura 4: Vista superior (a), (b) frontal e (c) diagrama de deposição de filmes finos pelo método "spin-coating".



Fonte: Própria

3.2.5 Tratamento Térmico dos Filmes

O processo de tratamento térmico dos filmes influencia de forma significativa às características estruturais, morfológicas e elétricas destes 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 pura, sem trincas e homogênea.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Análise térmica

3.3.1.1 Termogravimétrica (Tg)

Mede 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 (TECHNISHES HANDBUCH, 19 p). Os resultados são apresentados pela curva termogravimétrica (Tg), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos.

Visando determinar a melhor condição de calcinação para obtenção das fases BFO e BLF 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 a alfa alumina (α -Al₂O₃), 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°C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm³/min.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases formadas nos filmes. 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 $0,02 \theta^\circ$.

Os raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos de um cristal é dada pela relação (MARADUDIN et al., 1975) $2d \sin\theta = n\lambda$, que é a lei fundamental da cristalografia de raios X, conhecida como lei de Bragg em que: n = número de ondas, d = distância interplanar, λ = comprimento de onda do feixe monocromático e θ = ângulo de difração. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda (λ), o raio refletido emergirá apenas nos ângulos (θ), para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar d_{hkl} .

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo (Field Emission Gun – FEG)

A operação do feixe de emissão de campo depende do princípio da física chamado emissão de campo, no qual, em alto vácuo, elétrons são fisicamente emitidos por uma ponta curvada de tungstênio muito fina com um campo elétrico aplicado. 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 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. (FLEGLER et al., 1993)

3.3.4 Microscopia De Força Atômica (MFA).

As técnicas de microscopia de varredura por força têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido a possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar no nível atômico. O microscópio de força atômica “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 MFA 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, provoca a 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 BiFeO_3 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 $1 \mu\text{m}^2$ (Unesp – Instituto de Química de Araraquara). (HERRMANN et al., 1997).

3.3.5 Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica

A fim de se estudar as propriedades elétricas dos filmes eletrodos circulares de ouro com área de $2.83 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ foram depositados na superfície dos filmes através do uso de uma máscara com furos circulares com área de aproximadamente $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. A constante dielétrica relativa ϵ_r , fator de dissipação e a resistência foram medidos em função da frequência usando um impedancímetro (modelo 4194 A, Hewlett Packard), que trabalhou na região de frequências de 100 Hz a 1 MHz, aplicando um pequeno sinal ac de 10 mV (EPFL - Departamento de Ciência dos Materiais - Lausanne). Foram feitas medidas da capacitância e do fator de perda e resistência em função da frequência. O equipamento está interfaciado com um microcomputador e um programa responsável pela aquisição dos dados, sendo que a constante dielétrica é calculada através da seguinte expressão:

$$\epsilon = C \cdot d_f / \epsilon_0 \cdot A_e \quad (1)$$

onde C é a capacitância, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo igual a $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, d_f é a espessura do filme e A_f 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 plotados com um programa de gráficos.

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

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

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

A obtenção dos campos coercivo, E_c , e 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 (EPFL - Departamento de Ciência dos Materiais - Lausanne). A fadiga ferroelétrica foi determinada a partir da aplicação de pulsos bipolares na amostra.

4 Resultados e Discussão

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

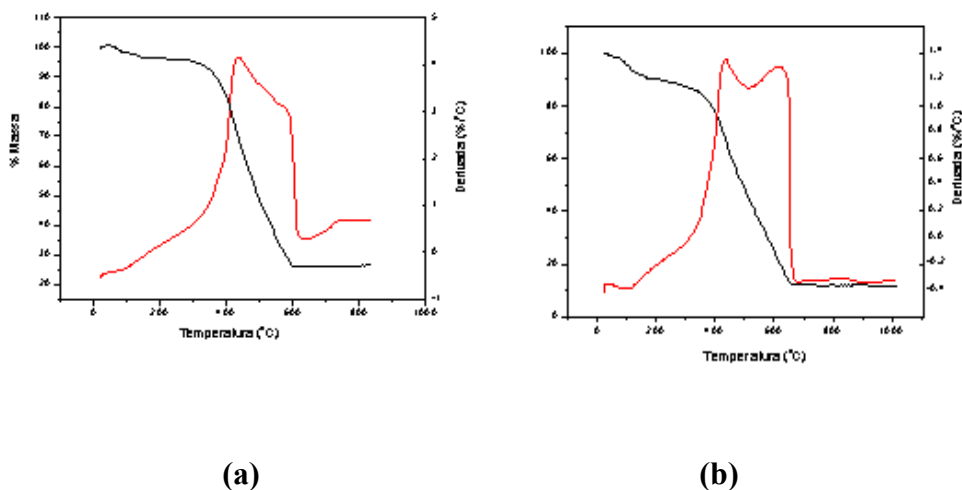
- 1) Resina obtida pelo método dos precursores poliméricos;
- 2) Filmes finos obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

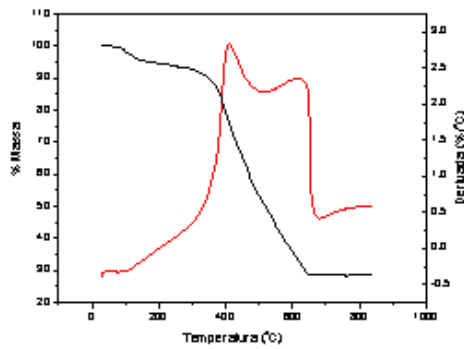
5.1.1 Caracterização das soluções precursoras de BFO.

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 BiFeO_3 . 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, orientação preferencial e epitaxial que interferem na caracterização da fase cristalina, pois apresentam picos de difração diferentes aos da ficha cristalográfica da fase hexagonal BiFeO_3 (86-1518), JCPDS-International Centre for Diffraction Data. O comportamento térmico dos pós obtidos pela calcinação das resinas a 300°C por 4 horas foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada na curva termogravimétrica (Tg) da Figura 3.

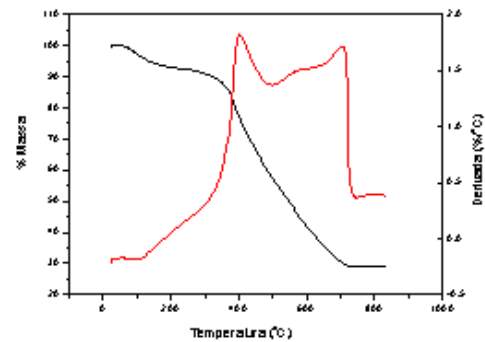
As curvas termogravimétricas indicam que a decomposição dos precursores ocorre basicamente em duas etapas: (1) Degradação dos polímeros em CO_2 e H_2O ; (2) Perda do restante do material orgânico com a decomposição das carboxilas ligadas aos metais com consequente formação de uma fase estável metal-oxigênio. 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.

Figura 5: Análise termo gravimétrica dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ previamente calcinados a 300°C por 4 horas (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$.





(c)



(d)

Fonte: Própria

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. Diz-se que uma solução tem comportamento reológico de forma Newtoniana quando a variação da taxa e tensão de cisalhamento for linear. As viscosidades das soluções de BFO puro e dopado foram determinadas pelo viscosímetro de Brookfield. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para cada solução.

TABELA 2 - Viscosidade e pH das soluções bfo puro e dopado, medidas a 25°C.

Soluções	pH	η (cP)
BFO	10-12	14-15
BFOCa010	10-12	16-17
BFOCa020	10-12	15-16
BFOCa030	10-12	14-15

5.1.4 – Estudo da influencia do tratamento térmico nos filmes finos

Os filmes finos de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, 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 7 a 9.

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

Rota 1: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas (RCIC):

(a) 3°C/min até a temperatura de decomposição térmica dos compostos orgânicos (300°C) e

(b) acima de 300°C utilizou-se 5°C/min, até 500°C por 2 h.

Rota 2: 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 (RCIC):

(a) 5°C/min até 500°C por 2 h.

Rota 3: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas (RCIA):

(a) 3°C/min até a temperatura de decomposição térmica dos compostos orgânicos (300°C) por 1 hora totalizando 9 depósitos

(b) 500°C utilizou-se 5°C/min, até 500°C por 2h utilizando de 1 depósito.

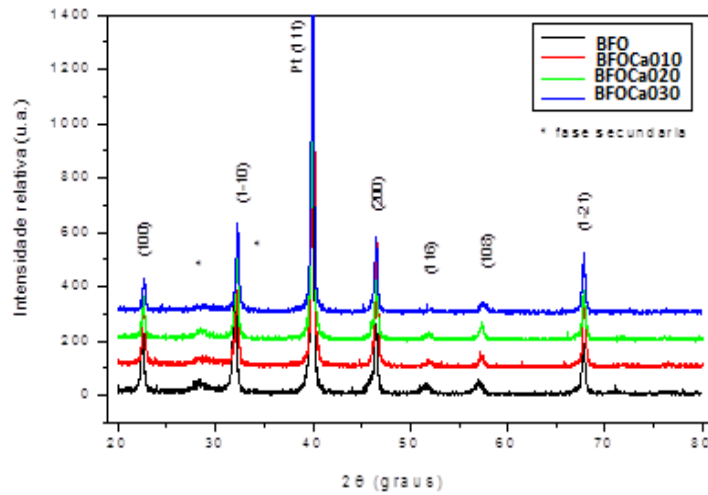
É bem sabido que a rota de cristalização afeta a microestrutura dos filmes. Os filmes tratados pela rota da camada intermediária cristalina (RCIC) consistem em pequenos grãos da fase perovskita isolados os quais possuem tamanhos uniformes. Esta rota favorece uma alta taxa de nucleação conduzindo a um elevado número de sítios cristalinos. Como consequência, o tamanho de grão diminui levando a uma microestrutura com grãos pequenos. No caso do filme tratado pela rota da camada intermediária amorfa (RCIA) a menor taxa de nucleação promove um número menor de núcleos de cristalização conduzindo a um aumento do tamanho de grão. Uma possível explicação para o aumento no tamanho de grão, para as diferentes rotas de cristalização, pode ser a história térmica da primeira camada. O núcleo formado no tratamento térmico da primeira camada pode crescer durante o tratamento térmico

das próximas camadas. Portanto, a cristalização do filme muda conduzindo a um aumento no tamanho de grão. Para a RCIA a formação de menos núcleos conduz a um aumento no tamanho de grão. Basicamente neste caso, a nucleação inicia-se da superfície do filme em direção ao substrato.

As Figuras 6 a 8 ilustram os DRX obtidos para os filmes de BFO puro e dopados com Ca tratados termicamente por diferentes rotas e dopados com diferentes quantidades de cálcio. Observa-se somente picos relacionados as fases cristalinas BFO sugerindo que a substituição do Bi pelo Ca não conduz a formação de fases secundárias. A transformação dos picos (100) e (200), em dois dubletes indicam mudança de estrutura cristalina de romboédrica para tetragonal. Esta fase foi identificadas utilizando a ficha cristalográfica JCPDS (International Centre for Diffraction Data - 86-1518), indicam a presença da fase referente ao BiFeO_3 . Além da fase BFO, um pico de alta intensidade pertencente ao substrato de platina recoberto com silício (111) em $2\theta = 40^\circ$ foi identificado. Independente da rota utilizada somente os picos referentes à fase BFO foram detectados sugerindo que a rota de cristalização não conduz ao aparecimento de fases secundárias conduzindo a um filme policristalino. Considerando que a espessura do filme obtido pela RCIC é menor quando comparada com o filme obtido pela RCIA o aparecimento de orientação preferencial devido à nucleação interfacial foi observado. Para os filmes tratados pela RCIA, a maior espessura pode dar origem a outro fenômeno como a nucleação superficial originando um filme policristalino.

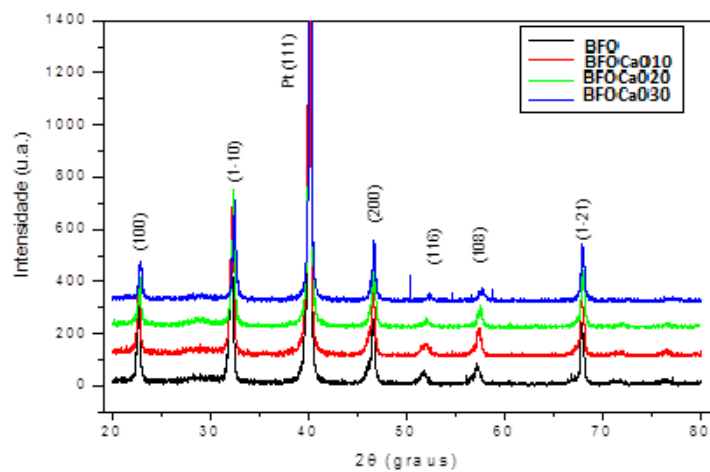
Os dados de difração de Raios-X dos filmes finos obtidos a partir da Rota 2 (Figura 9) apresentam grande quantidade de fases secundárias na região de 2θ entre 28 e 30° , referente à presença da fase Bi_2O_3 sugerindo que a cristalização na temperatura de 500°C por 2 horas prejudica a formação da fase cristalina monofásica da ferrita de bismuto. A presença desta fase secundária é prejudicial para as propriedades elétricas do material.

Figura 6 - Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 1 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas.



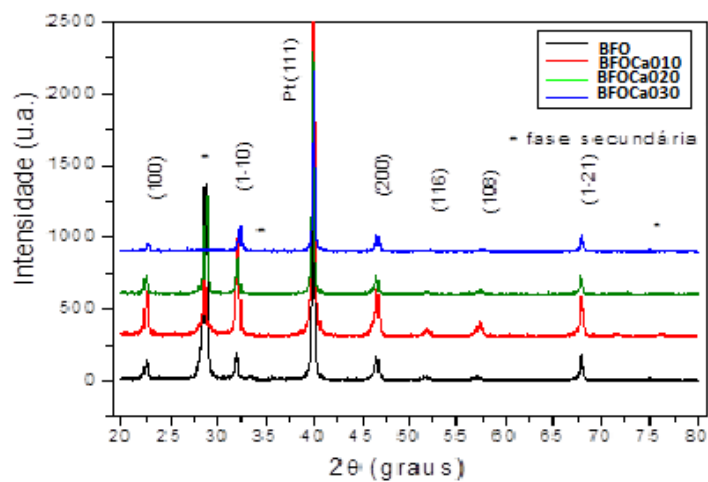
Fonte: Própria

FIGURA 7 - difratogramas de raios x dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{PT}/\text{TIO}_2/\text{SIO}_2/\text{SI}$ e tratados pela Rota 2 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas.



Fonte: Própria

Figura 8 - Difratogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, 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.



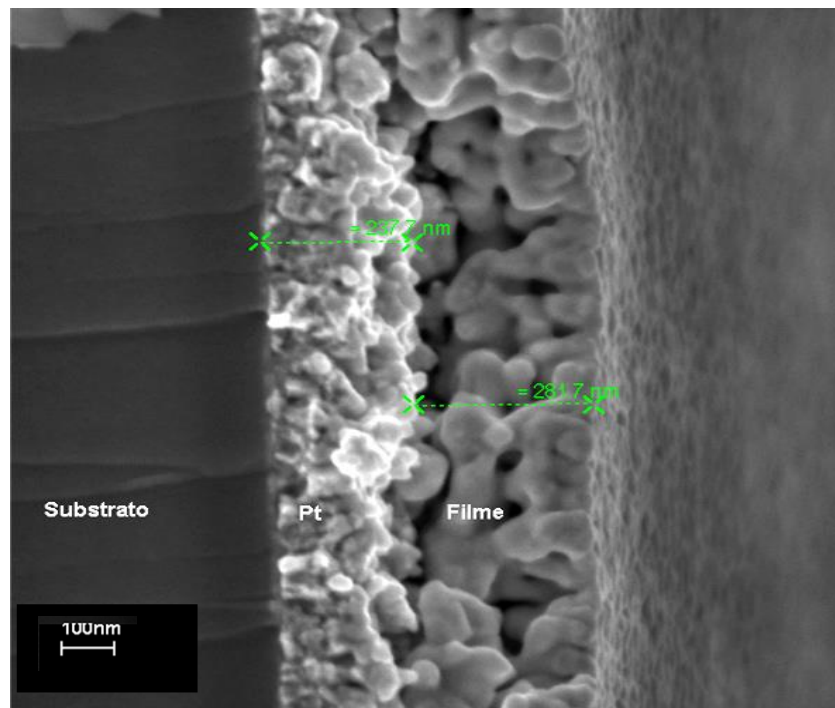
Fonte: Própria

Levando em consideração que os filmes tratados termicamente pela RCIC e RCIA levaram a mesma estrutura cristalina, realizou-se análise microscópica somente dos filmes obtidos pela RCIC. As micrografias obtidas por (FEG) para o filme fino de BiFeO_3 puro, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas está ilustrado na Figura 9. A espessura dos filmes foi estimada e os valores estão apresentados na Tabela 3. A espessura dos filmes não variou significativamente em função da adição de cálcio, mostrando que o método empregado na preparação das resinas permite controle dos parâmetros de processamento, como viscosidade, concentração iônica e densidade das soluções.

TABELA 3 - Espessuras dos filmes finos de BiFeO_3 puros e dopados com Ca obtidas por FEG.

Composição dos Filmes	Espessura (nm) $\pm 10\%$
BiFeO_3	281
$\text{Bi}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{FeO}_3$	290
$\text{Bi}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{FeO}_3$	230
$\text{Bi}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{FeO}_3$	260

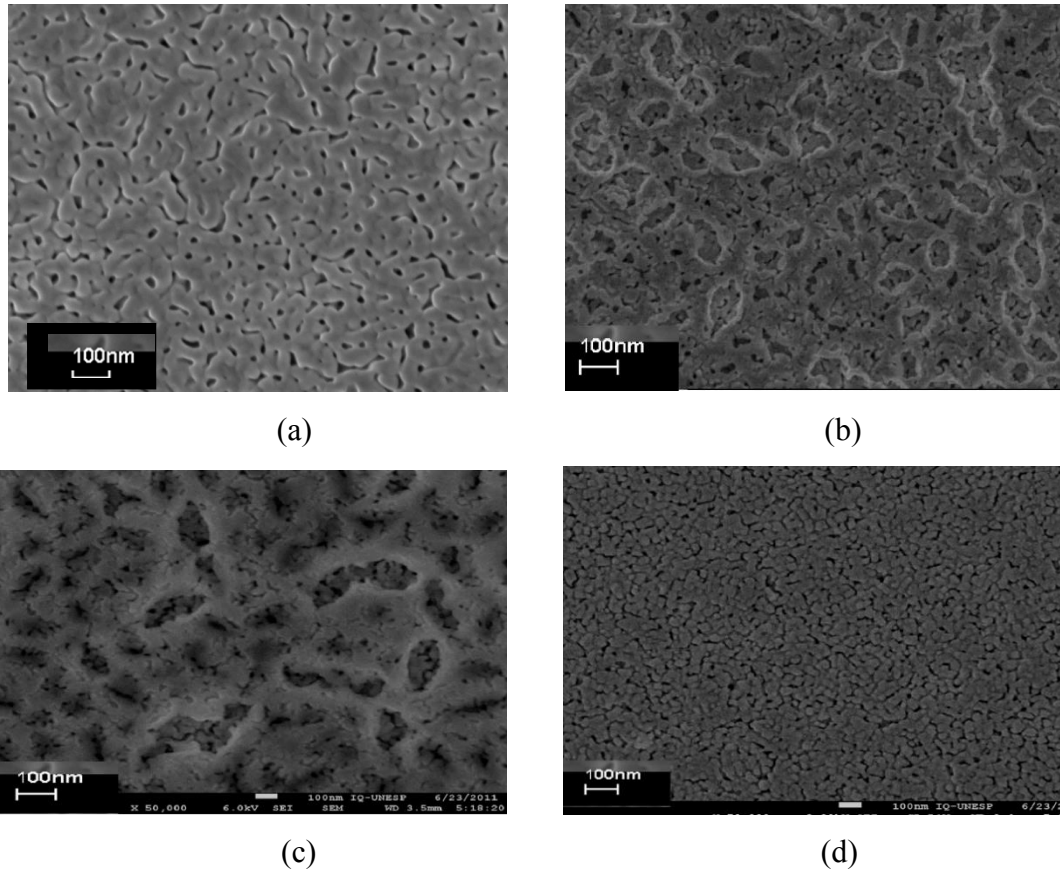
Figura 9 - Micrografia obtida por FEG do filme fino contendo 10 camadas de BiFeO_3 , depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C POR 2 HORAS.



Fonte: Própria

A Figura 10 ilustra a morfologia da superfície do filme de BFO puro e dopado com Ca e tratadas termicamente como descrito na rota 1. Observa-se que o aumento da concentração de Ca promove a densificação dos filmes pela redução dos poros intergranulares, levando a um filme com grãos na forma de placas típicos da estrutura de camadas de bismuto e com morfologia homogeneamente distribuída.

Figura 10 - FEG-SEM do filme fino contendo 10 camadas de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratado a 500°C por 2 horas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$.



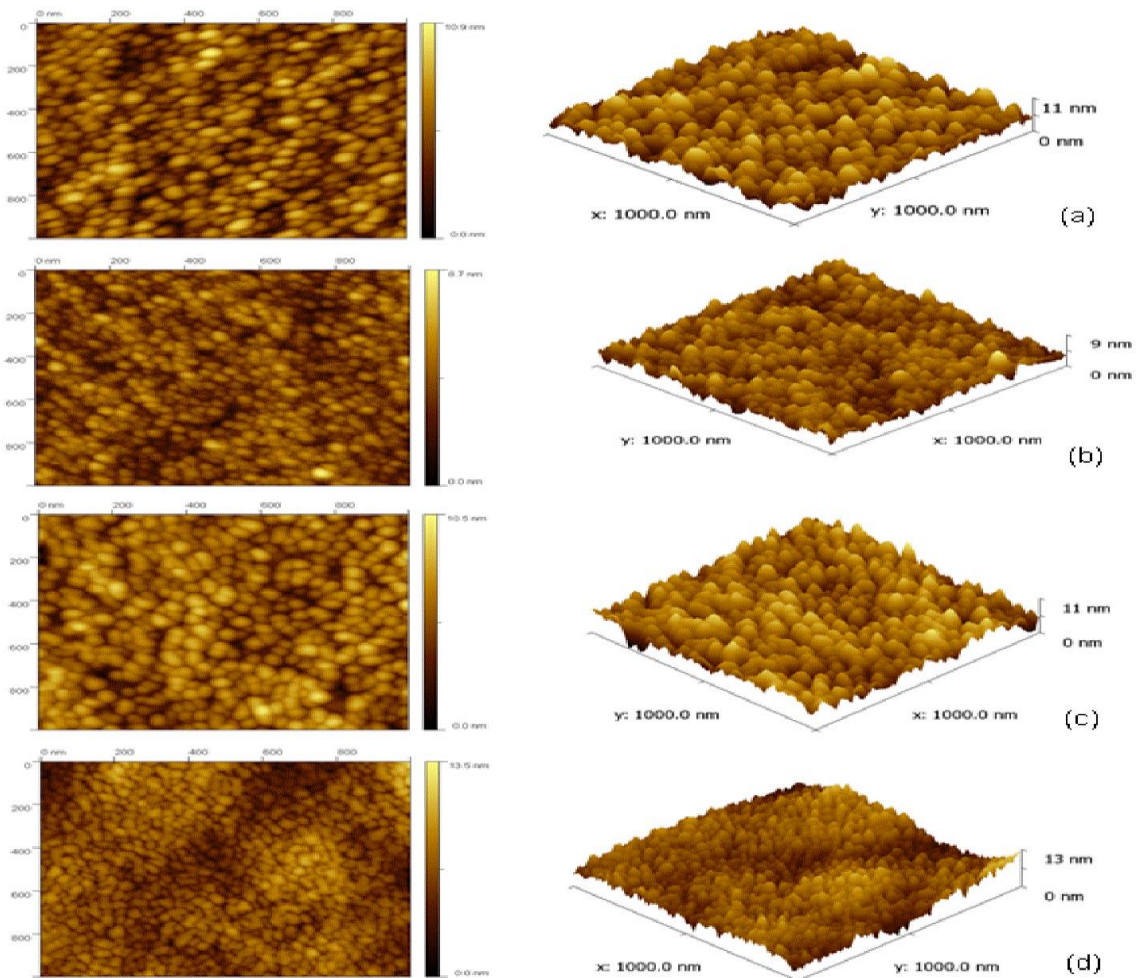
Fonte: Própria

A microscopia de força atômica dos filmes finos contendo 10 camadas de (A) BiFeO_3 , (B) $\text{Bi}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{FeO}_3$ (C) $\text{Bi}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{FeO}_3$ (D) $\text{Bi}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{FeO}_3$ depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados a 500°C por 2 horas pela Rota 1 é ilustrada na Figura 11. A adição de Ca ao BiFeO_3 puro conduz a um tamanho de grão homogêneo com distribuição uniforme na superfície, reduzindo sua magnitude, conforme ilustrado na tabela 4. Os filmes de BFO puro e dopado com concentrações menores que 10 mols % apresentam partículas com morfologia esférica, para concentrações acima de 0,10 de Ca apresentam grãos alongados.

TABELA 4 – Tamanho médio dos grãos dos filmes finos de BiFeO_3 puros e dopados com Ca obtidos por MFA.

Composição dos Filmes	Tamanho médio dos grãos (nm) $\pm 10\%$
BiFeO_3	63
$\text{Bi}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{FeO}_3$	51
$\text{Bi}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{FeO}_3$	48
$\text{Bi}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{FeO}_3$	33

FIGURA 11 – MFA do filme fino contendo 10 camadas de bifeo₃, depositados sobre substrato de PT/TiO₂/SiO₂/SI e tratado a 500^oC por 2 horas (A) BiFeO₃, (B) Bi_{0,90}Ca_{0,10}FeO₃ (C) Bi_{0,80}Ca_{0,20}FeO₃ (D) Bi_{0,70}Ca_{0,30}FeO₃



Fonte: Própria

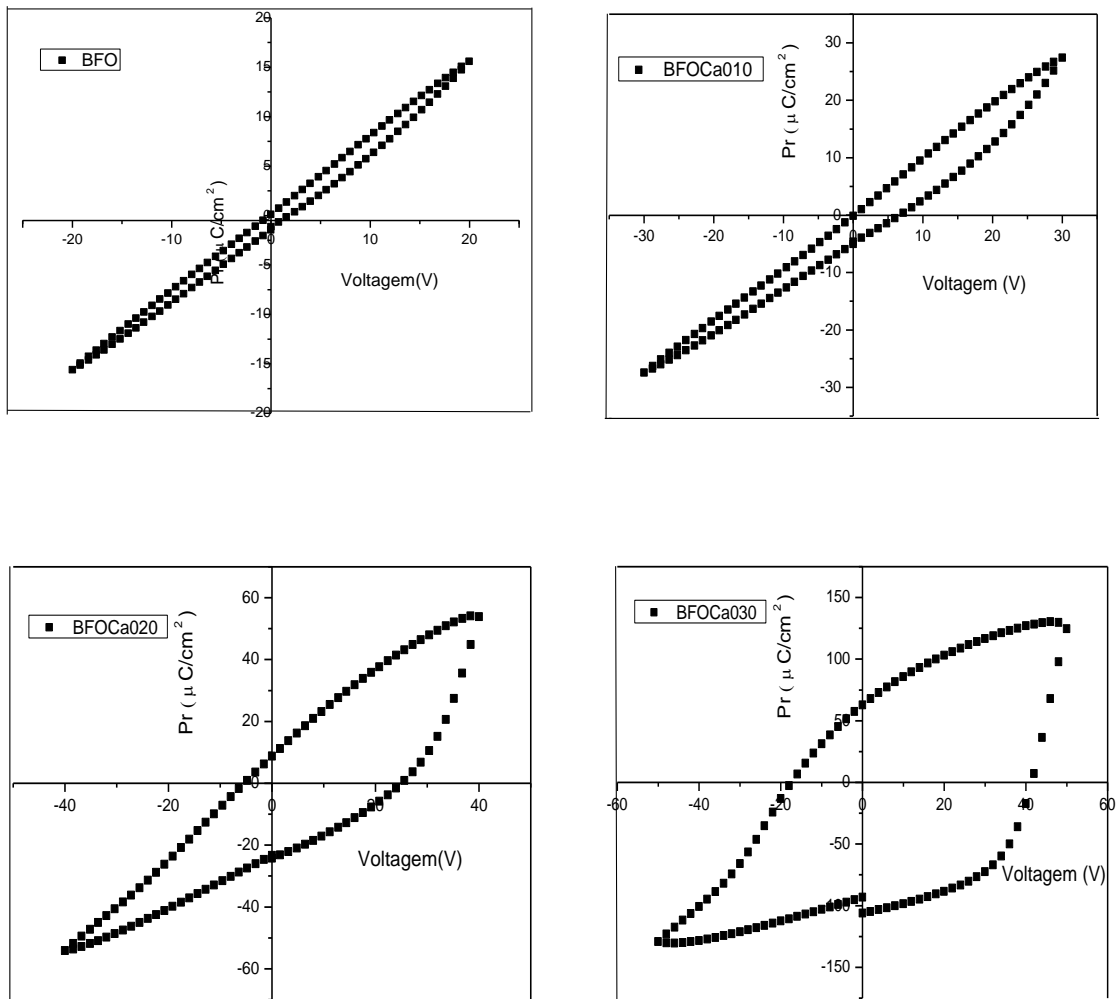
As medidas ferroelétricas destes filmes foram investigadas com um analisador ferroelétrico para frequência de 100 Hz e uma voltagem aplicada da ordem de 40 V e o resultado é mostrado na Figura 12. Observam-se curvas poucos saturadas com uma polarização remanescente que varia de 0,05 a 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e voltagem de operação de 1,0 a 30 V. A ausência de saturação destas curvas em baixas frequências indicam que as perdas são elevadas sugerindo um filme altamente condutor. As curvas de histerese para os filmes dopados com cálcio apresentam-se mais saturadas. Pode ser observado que a adição de cálcio até a fração de $x = 0,30$ conduz a uma maior polarização remanescente e numa menor

voltagem de operação do filme ferroelétrico. Verifica-se que a polarização remanescente é muito maior que aquela esperada para filmes orientados no eixo c do BFO e pode ser atribuída a presença de componentes de polarização no eixo a conforme visto por DRX. Comparado com a literatura, os resultados são similares aos publicados por Yang (YANG et al., 2009). Os autores mostraram a fabricação de filmes de alta qualidade de ferrita de bismuto por síntese química e suas aplicações em handsets, smart phones e smart cards. Pode se notar que as curvas de histerese apresentam um deslocamento ao longo do eixo do campo coercitivo em direção ao lado positivo, fenômeno este conhecido com imprint. A variação na voltagem pode causar uma falha do capacitor devido a aparente perda de polarização em um dos estados remanescentes. Conseqüentemente, um aumento no campo, coercitivo em uma direção pode ocorrer. Estes dois efeitos podem causar falha de memória do capacitor e são compatíveis com os dados apresentados de medidas C-V. A origem da condução elétrica se deve as vacâncias de oxigênio criadas para manter a neutralidade de carga que são críticas para compreender o comportamento de condução. A ionização de vacâncias de oxigênio em amostras de BiFeO_3 dopados com Ca surge para compensar as lacunas introduzidas pelo dopante para manter o estado de valência $3+$ dos íons de ferro. As vacâncias de oxigênio são cargas móveis positivas as quais podem mover-se pela amostra sob campos elétricos elevados visando atingir o equilíbrio termodinâmico. Por exemplo, vacâncias de oxigênio pode se mover e se acumulam perto da superfície para as condições de polarização de íons negativos.

Como resultado, o oxigênio doador e os íons de cálcio aceitadores são localmente desequilibrados; Assim, a região da superfície torna-se transportadores tipo n , enquanto que a região próxima ao eletrodo de base torna-se tipo p .

Aplicando-se um campo elétrico oposto ao fluxo de vacâncias de oxigênio, estas se movem para as lacunas, formando assim uma isolante eletrônico (YANG et al., 2009)

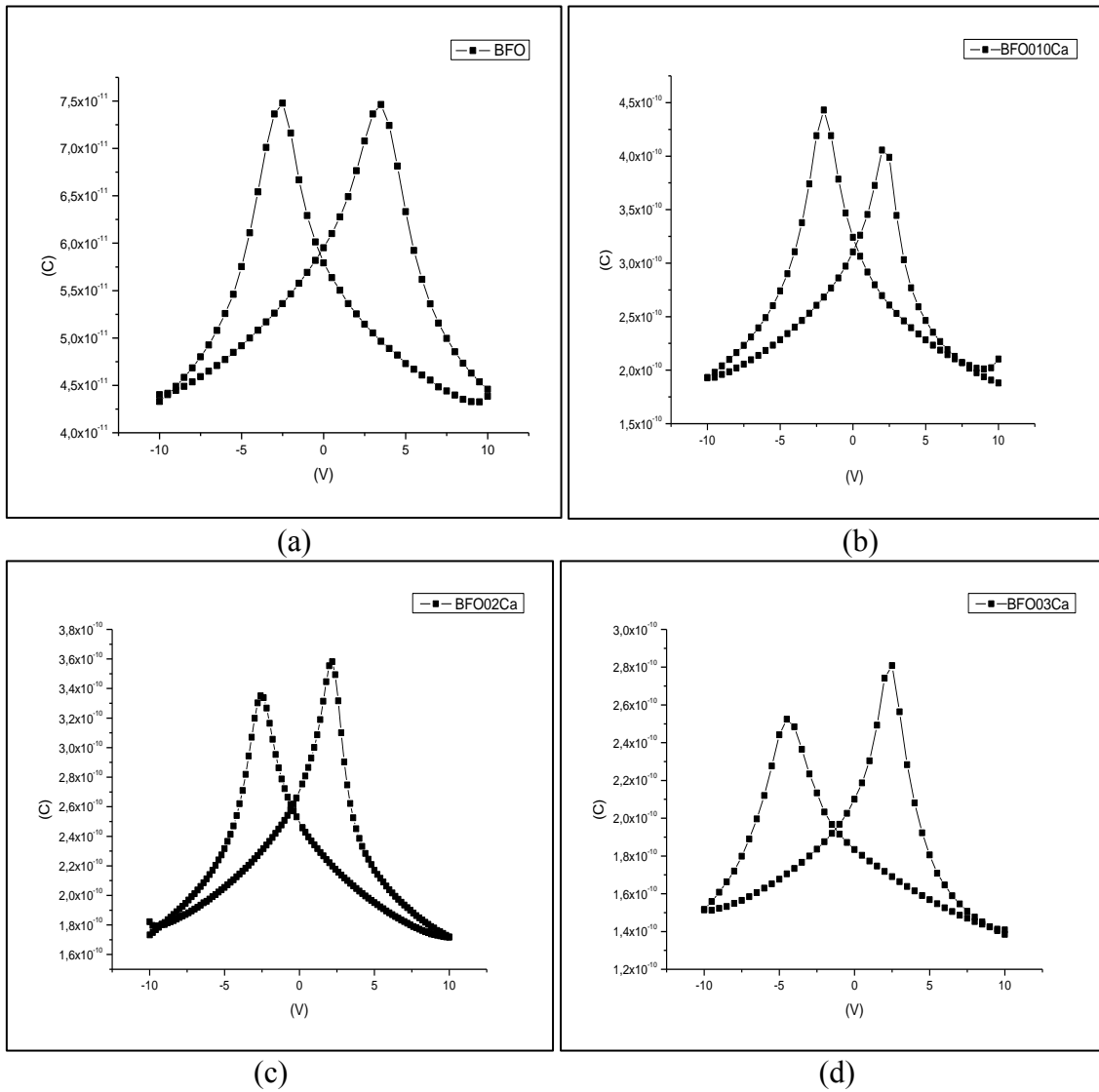
Figura 12: Curvas de histerese obtidas de filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 1 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$.



Fonte: Própria

A Figura 13 ilustra as curvas C-V obtidas para os filmes de BFO puro e dopado com cálcio e tratados pela rota 1 – 500 °C por 2 horas, contendo 10 camadas. Observa-se para todos filmes que a dependência da voltagem é fortemente não linear indicando as propriedades ferroelétricas dos filmes resultado da reversão dos domínios. Pelo fato da curva para o filme de BFO ser simétrica ao redor da voltagem nula pode-se dizer que estes filmes apresentam poucos íons móveis e cargas acumuladas na interface filme-substrato, embora os defeitos cristalinos dificultem a reversão dos domínios levando a saturação da polarização. As curvas são simétricas ao redor da voltagem zero indicando que os filmes contem pequena quantidade de cargas espaciais acumuladas na interface filme-eletrodo. As curvas de C-V para os filmes dopados indicam assimetria nos valores máximos de capacitância os quais podem ser observados pelo mecanismo de reversão de domínios ferroelétricos. Isto sugere a presença de cargas aprisionadas na interface filme-eletrodo. Novos estudos dos filmes depositados em eletrodos óxidos estão em andamento visando inibir a formação de cargas espaciais na interface filme-eletrodo. Vale a pena destacar que para algumas curvas de histereses a saturação dos domínios ocorre em menores voltagens quando comparadas as curvas de C-V. Este fato pode ser explicado pela diferença nas frequências de medida das curvas de histerese e capacitância em função da voltagem. Considerando que a polarização e a capacitância dependem da frequência pode-se atribuir uma diferente cinética de reversão dos domínios ferroelétricos o que reflete fortemente no formato das curvas.

Figura 13 - Curvas C-V dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 1 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$.



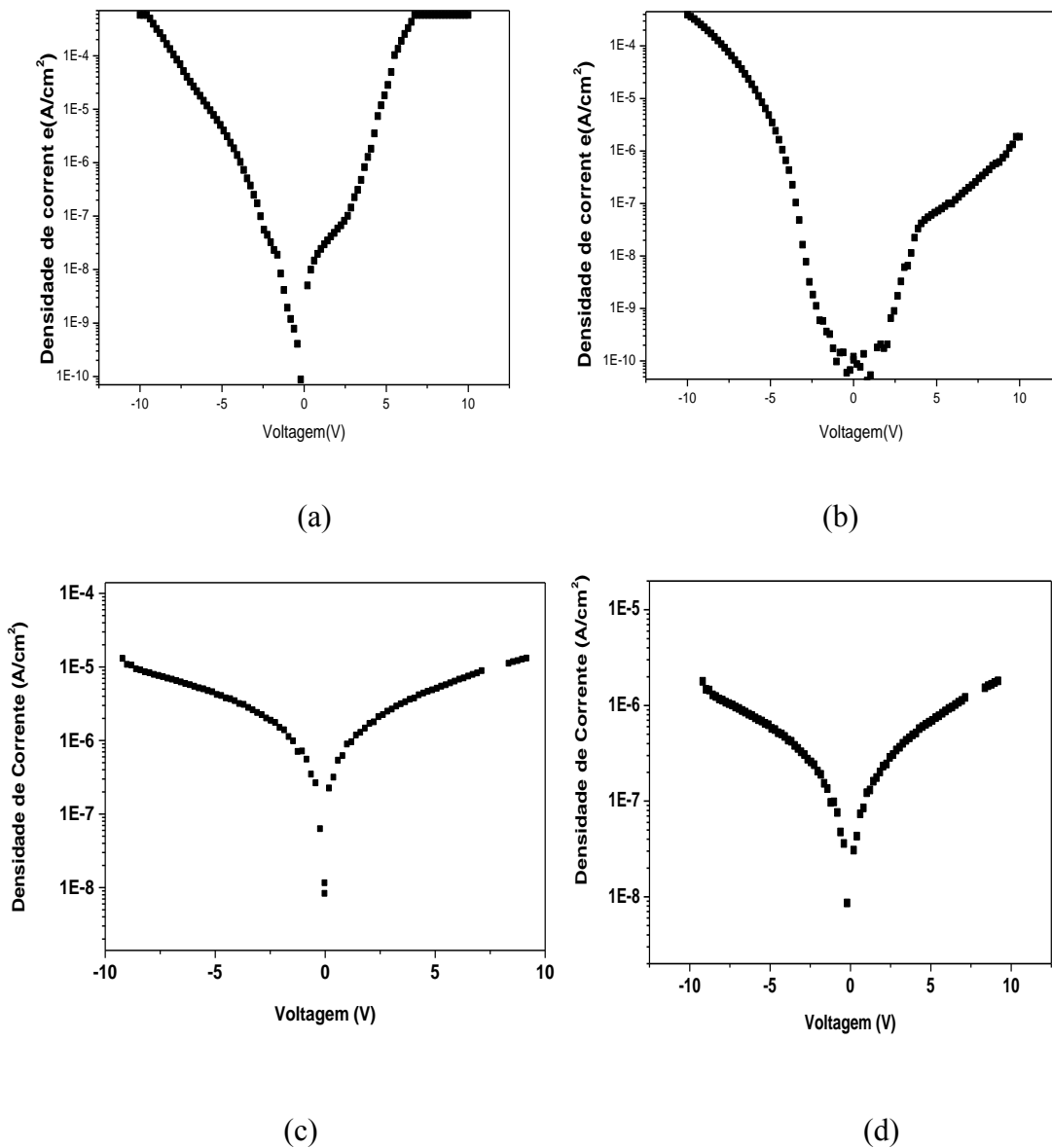
Fonte: Própria

As medidas de J-V destes filmes foram realizadas usando o equipamento radiant technology no modo de voltagem-corrente variando de 0 a + 10V, e +10 a -10V voltando novamente a 0V (Figura 14). As curvas para estes filmes foram medidas com passos de

voltagem de 0,1 V e tempo de 1,0 s para cada voltagem. Na primeira região a densidade de corrente aumenta linearmente com o campo elétrico externo na região de baixa voltagem sugerindo uma condução ôhmica. Para altas voltagens a densidade de corrente aumenta exponencialmente o que implica que pelo menos uma parte da condutividade resulta do mecanismo de emissão do tipo Schottky ou Poole-Frenkel. A densidade de corrente a 1,0 V diminui com o aumento da concentração de cálcio. Alguns fatores podem contribuir para esta melhora. Primeiramente a redução do tamanho médio de grão com o aumento da concentração de cálcio. Considerando que a condutividade é fortemente afetada pela característica da interface filme-substrato a morfologia dos filmes de BFO puros e dopados com Ca é uma das maiores causas do aumento da densidade de corrente em capacitores ferroelétricos. Outra explicação pode ser a redução das microtrincas causadas pela tensão residual. Uma vez que a estrutura ortorrômbica e a transição de fase diminuem com o aumento na concentração de cálcio o volume da célula unitária durante o resfriamento diminui e a tensão residual aumenta. J. Liu (LIU et al., 2011) depositaram filmes de BFO com Ce e Zr e observaram que a adição dos dopantes reduz a corrente de fuga drasticamente devido a co-substituição no sítio do Bi e do Fe. Os autores constataram uma corrente de fuga da ordem de $7.99 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ para um campo elétrico de 150 kV/cm.

Em outra pesquisa S. U. Lee (LEE et al., 2007) reportou uma redução na densidade de corrente de 10^{-3} para o BFO para 10^{-6} para filmes dopados com Sm e Cr pelo método de deposição de solução química. A ligeira diminuição nos valores de densidade de corrente pode ser atribuída a diferenças de tamanho e forma dos grãos, densidade e estrutura de superfície devido as diferenças durante a adição do dopante. As características da interface filme-eletrodo e da morfologia de superfície dos filmes de BFO são os maiores fatores que determinam a densidade de corrente para capacitores do tipo metal-ferroelétrico-metal.

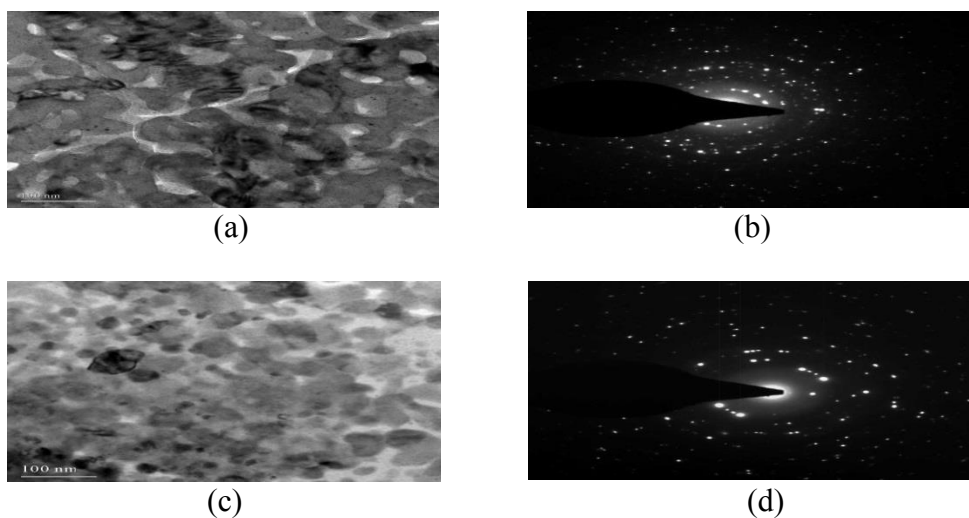
Figura 14 - Curvas I-V dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 1 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$.



Fonte: Própria

De modo a avaliar o papel exercido pelo cálcio sobre a microestrutura do filme de BFO analisou-se as imagens de TEM de composições puras e altamente dopado com cálcio. A imagem TEM mostra a microestrutura e a difração de área selecionada (SAD). Pode ser notado a policristalinidade dos grãos no plano dos filmes. Os grãos são regularmente em forma e o tamanho estimado é de cerca de 60 nm para o filme BFO e 30 nm para o filme de BCaF030 (Figuras 15a e 15c, respectivamente). Poros minúsculos com menos de 10 nm de dimensão estão presentes nos grãos e ao longo das fronteiras dos grãos. O papel do cálcio é criar vacâncias que atuam como defeitos pontuais induzindo distorções dentro dos cristalitos. Além disso, como a quantidade de cálcio aumenta, pequenos núcleos agregam em conjunto em grãos maiores conduzindo a uma superfície mais lisa. Deste modo, o menor tamanho de grão obtido nas amostras dopadas pode ser um reflexo do aumento da temperatura de cristalização, devido às diferenças da força de ligação química entre Fe-O e Ca-O. O padrão de BiFeO₃ mostram uma estrutura romboédrica semelhante à relatada anteriormente para BiFeO₃ (RAMESH et al., 2007; CHEONG et al., 2007), enquanto o padrão de BCaFO30 é semelhante aos que eram esperados para uma rede perovskita cúbico primitivo com grande distorção na tetragonalidade do cristal.

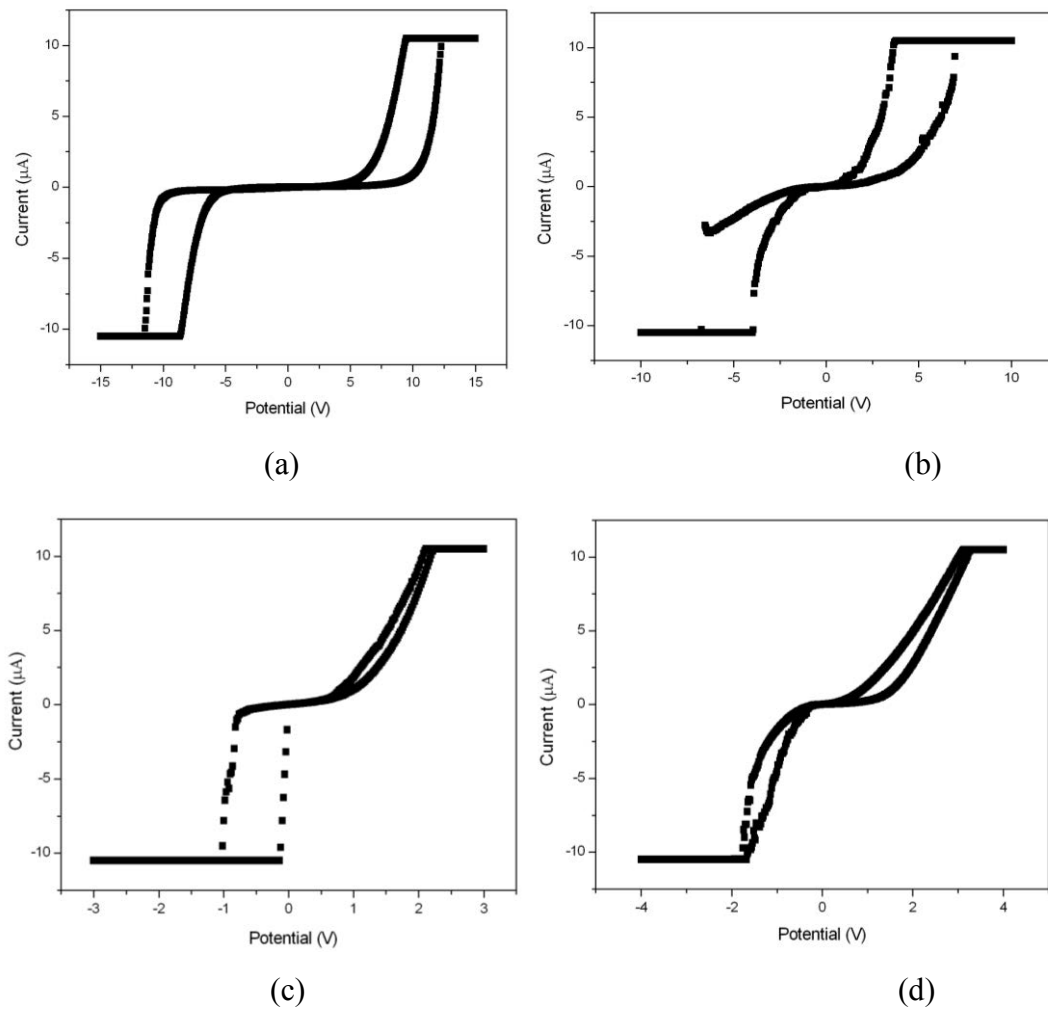
Figura 15. TEM e SAD micrografias de filmes finos depositados pelo método dos precursores poliméricos tratados a 500° C por duas horas: (a) BFO (TEM), (b) BFO (SAD), (c) BFOCa030 (TEM) e (d) BFOCa030 (SAD).



Fonte: Própria

Grandes esforços têm sido feitos para entender os efeitos de comutação resistiva em materiais semicondutores de metal, mas os mecanismos responsáveis por esses efeitos não são completamente compreendidos. Neste contexto, investigou-se o papel do Ca em filmes de BFO visando controle da interface de contato e os efeitos de comutação resistiva. Au foi depositado como eletrodo superior em ambas as amostras, formando contato ôhmico. No entanto, o eletrodo inferior (Pt) tem a função de trabalho diferente, e em contato com barreiras em interfaces eletrodo / filme de fundo são diferentes, porque Pt forma um contato Schottky que poderia estar causando campos elétricos diferentes na interface eletrodo / filme. Assim, a formação do contato Schottky aumenta a diferença entre os estados de baixa e de alta resistência, como consequência de um aumento do fluxo de corrente na tensão o que resulta em uma mudança na curva de histerese e um efeito melhorado de comutação resistiva. Estes resultados indicam claramente que o efeito de comutação resistiva em filmes finos BFO é influenciado pelo contato de barreira e a diferença entre a função de trabalho do BFO e do Ca dopado BFO com a superfície do eletrodo metálico com os valores da função de trabalho alta formação de contatos Schottky pode produzir um aumento da histerese. Em geral, os contatos Schottky em filmes de BFO podem ser benéficos para o transporte de carga eletrônica na resistência aplicações de memória de acesso aleatório. As características corrente-tensão dos filmes finos de BFO e BFO dopados com Ca foram analisadas à temperatura ambiente com uma corrente limitada de 10 mA, conforme ilustrada na Figura 16. As curvas de histerese assemelham-se aos efeitos de comutação resistivos comumente observados em filmes finos ferroelétricos heteroestruturados (SIMÕES et al., 2007). Este mecanismo de comutação em função da polaridade é um efeito intrínseco e pode ser relacionado com a formação de dipolo intrínseco e / ou a armadilha (LIU et al., 2010) Observa-se que os filmes de BFO têm uma maior diminuição do efeito enquanto filmes de BCaFO₃0 mantem este efeito devido ao cálcio inibir o crescimento do grão. Curvas de histerese I-V são observadas de forma reversível. Esta grande diferença entre a condutividade medida e a condutividade iônica sugere que o tipo de transportador de carga principal são os elétrons, em vez de íons. Estes filmes podem ser usados como dispositivo de memória resistiva.

Figura16. Curvas de Histerese (I - V) de filmes finos depositados pelo métodos dos precursores poliméricos tratados a 500°C por duas horas:. (a) BFO, (b) BFOCa010, (c) BFOCa020 e (d) BFOCa030.



Fonte: Própria

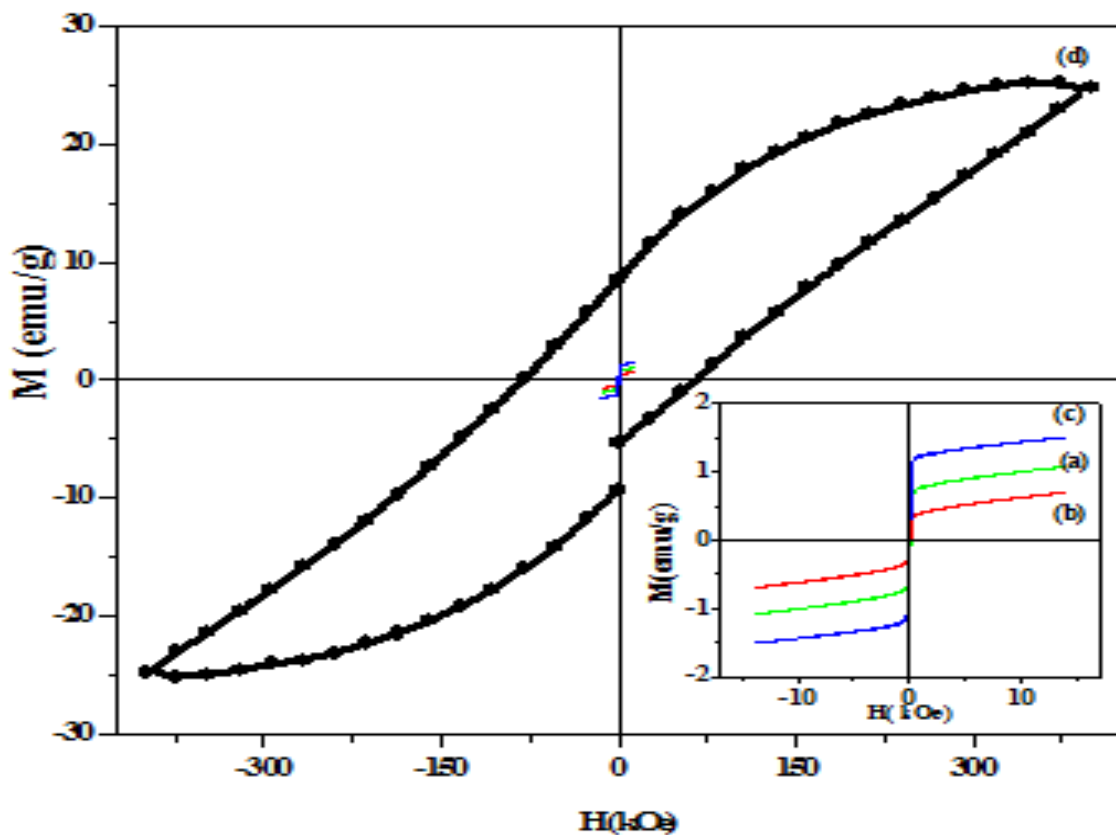
A temperatura ambiente curvas de histerese P-E dos filmes de BFO puro e dopados com Ca são mostradas na Figura 17. O formato da curva para o filme de BFO é bem saturado e

retangular com $Pr = 51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sob uma tensão de 50V. Nenhum sinal de corrente de fuga foi observado sob a frequência de medição. Liu et al (SINGH et al., 2007) relataram substancialmente redução de corrente de fuga de filmes de BiFeO_3 pela introdução de uma camada intermédia de LaNiO_3 . Embora tenha sido observado um ciclo de histerese saturada, obtiveram apenas uma polarização remanescente de $26,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ em $1,25 \text{ MV} / \text{cm}$. Houve muito poucos relatos sobre depositos em substrato de platina de filme BFO obtidos por métodos químicos (KIM et al., 2005; HUANG et al., 2006) . Enquanto isso, o ciclo de histerese no nosso trabalho é mais saturado do que o filme BFO no eletrodo inferior Pt pelo método CSD (BUENO et al., 2009). Em outros estudos típicos de Singh (SINGH et al., 2006), observaram curvas insaturadas (MENG et al., 2000), ZHU (ZHU et al., 1996) e Uchida (Uchida et al., 2006) Foram observadas menos de 10 kHz a temperatura ambiente. Os resultados são comparáveis com os resultados observados nos filmes de BFO epitaxial sobre um (1 0 0) SrTiO_3 substrato preparado pelo método PLD (GONZALEZ; SIMÕES; CAVALCANTE, 2007). O filme apresenta características de histerese bem saturados com uma polarização remanescente (Pr) de $31 \text{ C}/\text{cm}^2$ e um campo coercitivo (E_c) de $560 \text{ kV} / \text{cm}$ a uma aplicado campo eléctrico máximo de $1.000 \text{ kV} / \text{cm}$. De acordo com (Wang .,et a). a ferroeletricidade na BFO origina-se nos deslocamentos relativos dos íons Bi e dos octaedros de Fe-O ao longo da (111) na orientação de películas finas epitaxiais BFO e a polarização ao longo da direção (110) é de maior orientação do que a polarização no plano (100). Afirmamos que o cálcio diminui a polarização remanescente e estabiliza as paredes de domínio interagindo com vacâncias de oxigênio, e reduzindo o campo coercitivo. O fenômeno de imprint o que provoca uma alteração significativa ao longo do eixo do campo eléctrico para o lado positivo também é evidente para baixas e medidas [Ca] como consequência da acumulação de vacâncias de oxigênio na interface com o eletrodo, o que reduz o campo eléctrico aplicado.

A curva de histerese simétrica do filme de BCaFO_3 provavelmente é causada pela distorção local e tensão causada pela fase romboédrica coexistindo nas propriedades físicas da fase tetragonal. A adição de íons de Ca^{2+} na BFO em altas concentrações requer compensação de carga, o que pode ser conseguido por formação de íons Fe^{4+} ou vacâncias de oxigênio. Se houve a formação de Fe^{4+} , a distribuição estatística de íons Fe^{3+} e Fe^{4+} em sítios octaédricos pode também conduzir a uma forte polarização enquanto a elevada coercitividade

pode ser causada pela magnitude das paredes de domínios ferroelétricos resultado da anisotropia.

Figura17. Curvas de Histereses de filmes finos depositados pelo métodos dos precursores poliméricos tratado a 500°C por duas horas: (a) BFO, (b) BFOCa010, (c) BFOCa020 e (d) BFOCa030.



Fonte: Própria

As estruturas de domínio observados no filme por microscopia de força piezoelétrica (PFM) foi ilustrado na Figura 18. Imagens piezoelétricas de domínios fora do plano (OP) e no plano (IP) dos filmes como crescidos após a aplicação de uma polarização de -12V , em uma área de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, e, em seguida, na direção oposta $+12\text{V}$ em um centro $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ área foram empregados. Para comparação, a topografia do filme foi também analisada (Figura 4a e 4d). Para a obtenção das imagens do domínio dos filmes, uma alta tensão que excede o

campo coercitivo foi aplicada durante a análise. O contraste entre estas imagens está associado com a direção do vetor polarização (HU et al., 2007). A imagem de PFM indica que o componente perpendicular da polarização pode ser alternado entre dois estados estáveis: contraste claro e escuro, dentro e fora da região quadrado.

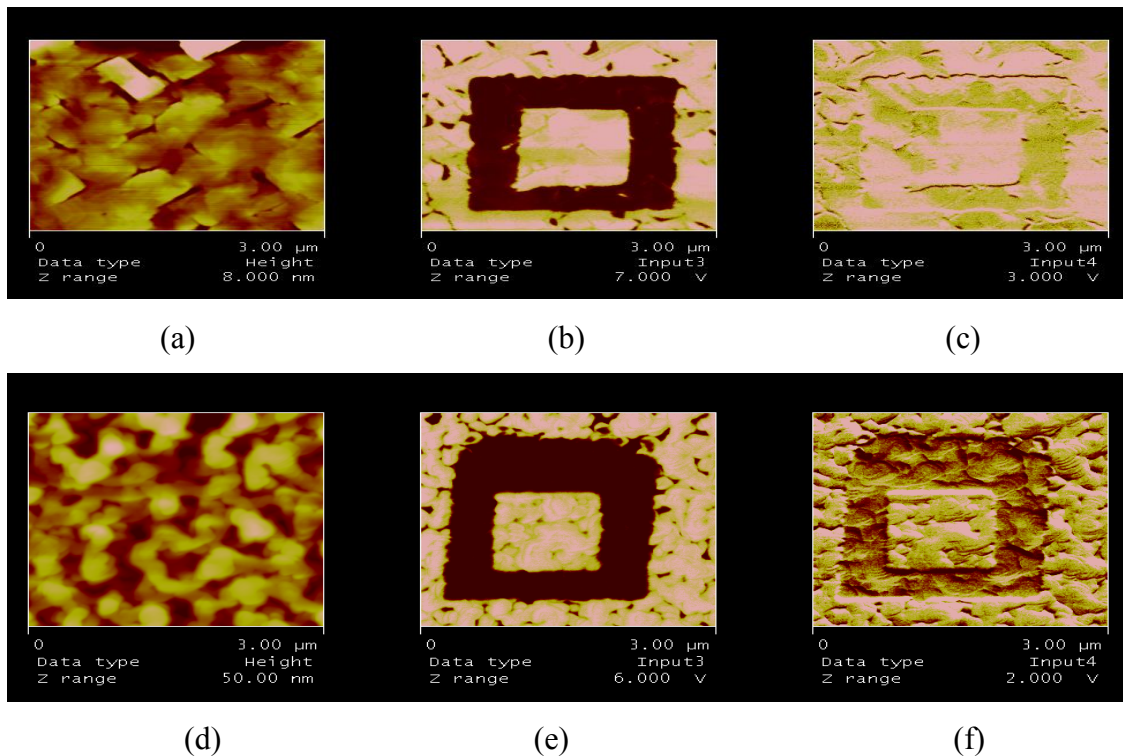
As regiões sem piezoeleticidade exibem um forte contraste nas imagens de PFM. As regiões claras nas imagens fora do plano correspondem a domínios com o vetor de polarização orientado em direção ao eletrodo inferior sendo denominada polarização para baixo (Figura 4-b e 4-e), enquanto que as regiões escuras correspondem a domínios orientados para cima referidos como polarização. Grãos que apresentam nenhuma mudança de contraste estão associados com zero de polarização. Uma situação semelhante foi observada quando uma polarização positiva foi aplicada à película. Percebemos que alguns dos grãos exibem um contraste claro associado a um componente da polarização apontando para o eletrodo inferior. Por outro lado, nas imagens de domínios no plano (Figura 18c e 18f) as alterações de contraste foram associados com mudanças das componentes de polarização no plano. Neste caso, o contraste claro indica, por exemplo, polarização no sentido positivo do eixo y, enquanto contraste escuro por componentes de polarização no plano orientado para a parte negativa do eixo y. Os domínios ferroelétricos nos filmes de BFO consistem de um estado múltiplo de domínios em uma mistura de 71° e 180° que crescem em grandes blocos. Os domínios que crescem em vários estados é uma consequência da espessura dos filmes estar perto de 350 nm.

As principais diferenças nas imagens fora de plano e no plano podem ser entendidas como se segue: Primeiro, o tensor piezoelétrico para a simetria romboédrica é complexo, o que resulta em um coeficiente piezoelétrico eficaz que não é proporcional para o componente de polarização ao longo da direção de detecção, como foi explicado na ref. (Uchida et al., 2006) Neste cenário, a resposta no plano não muda o sinal de polarização, enquanto a resposta fora do plano o faz. Em segundo lugar, o processo de reversão de domínios dispostos de 180° tem lugar em detrimento aos domínios (isto é, 71° e / ou 109°), (Kim et al., 2006)

As propriedades piezoelétricas são melhoradas pelo teor de Ca devido a energia de deformação causado pelas alterações da estrutura cristalina de BFO para uma rede perovskita

cúbico primitivo com grande distorção tetragonal dentro do domínio do cristal. A principal diferença entre os resultados nas medidas ferroelétricas e piezelétricas provêm da contribuição da corrente de fuga nas curvas de histerese, que está ausente na imagem piezolétrica devido principalmente o efeito da corrente de fuga nos domínios piezoelétricos. Mais estudos são necessários para a compreensão da polarização na mudança desse sistema.

Figura 18. Imagens de PFM de filmes finos, Topografia (TP), Fora do plano (OP) e no plano (IP) depositados pelo método dos precursores poliméricos e tratados a 500°C por duas horas: (a) BFO (TP), (b) BFO (OP), (c) BFO (IP), (d) BFOCa030 (TP), (e) BFOCa030 (OP) e (f) BFOCa030 (IP).

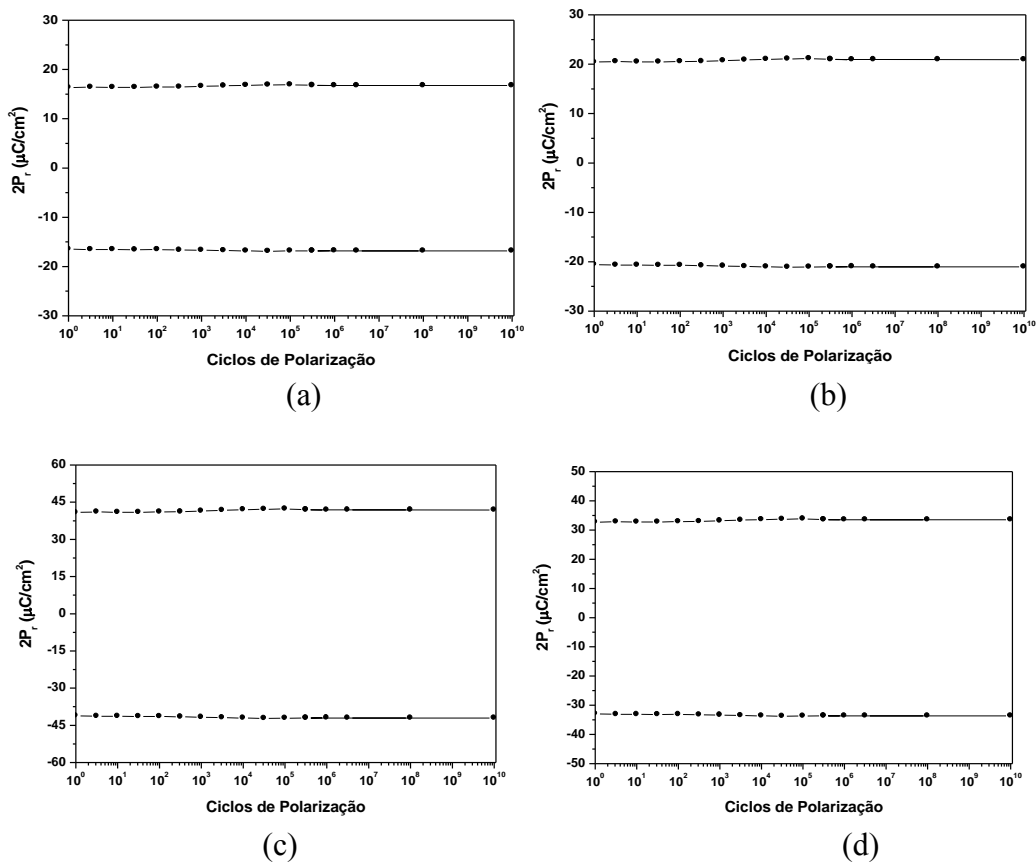


Fonte: Própria

O comportamento de fadiga ferroelétrica tem sido estudados por muitos anos e vários mecanismos tem sido propostos para explicar este fenômeno de degradação(Liang et al., 2002). As maiorias dos modelos atribuem o fenômeno de fadiga a defeitos localizados na interface filme-eletrodo ou no contorno de grão. O aparecimento de defeitos, tais como vacâncias de oxigênio, nestas regiões podem resultar no aparecimento de cargas espaciais na

vizinhança o que dificultam a mobilidade dos domínios. Portanto, a polarização remanescente diminui com o aumento da polarização. Alguns pesquisadores indicam que o acúmulo de vacâncias de oxigênio, na interface filme-eletrodo, tem um efeito direto na fadiga apresentada por filmes ferroelétricos (Lee et al., 2002). Os resultados de fadiga ferroelétrica, em função do número de ciclos de polarização, foram examinados para os filmes de ferrita de bismuto modificado com cálcio (Figura 19). Observou-se excelente resistência à fadiga até 10^{10} ciclos. Estes resultados indicam que a fabricação de eletrodos condutores pelo método dos precursores poliméricos, embora não tenha permitido a obtenção de filmes orientados, possibilitou obter filmes livre de fadiga ferroelétrica, que do ponto de vista de aplicação em circuitos integrados já é bastante interessante.

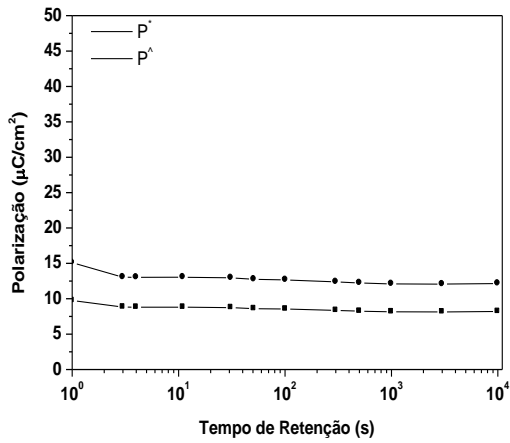
Figura 19 - Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para filmes de BiFeO_3 depositados sobre eletrodo condutor a 500°C , por 2 horas, (a) BFO, (b) BFOCa010, (c) BFOCa020 e (d) BFOCa030.



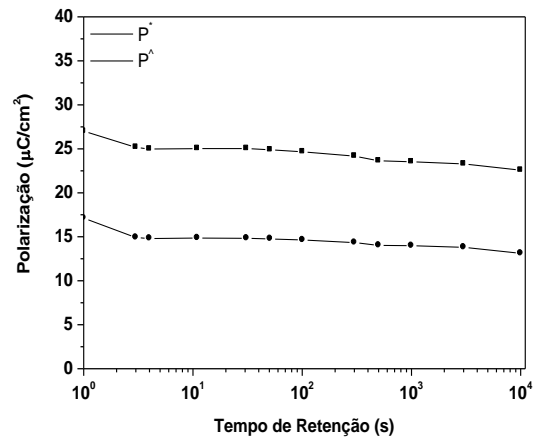
Fonte: Própria

Outro fator que limita a vida do dispositivo de memória ferroelétrica é o fenômeno de retenção, que na verdade é a medida da mudança de tempo em função do estado de polarização do filme ferroelétrico. As propriedades de retenção foram medidas a temperatura ambiente usando o equipamento Radiant Technology RT6000 A (Figura 20). A seqüência de pulsos usada para o teste de retenção foi a seguinte: primeiramente, um pulso triangular de - 5 V foi aplicado para escrever um estado lógico conhecido, depois de um determinado tempo, o estado lógico foi sequencialmente lido pela aplicação de dois pulsos triangulares de + 5 V e - 5 V. A largura do pulso para todos pulsos triangulares foi de 1,0 ms. O capacitor polarizado com um pulso de voltagem negativa corresponde ao dígito binário “1.” De forma semelhante, o estado “0” foi escrito polarizando o capacitor com um pulso positivo seguido de leitura depois de um intervalo de tempo com um pulso negativo. A Figura 20 ilustra as curvas de retenção para longos períodos para os filmes de BFO puros e dopados com cálcio. Em geral, quando se aumenta a concentração de dopante, a dependência do tempo de retenção com a polarização é bastante satisfatória. Após um tempo de retenção de 1×10^4 s, a perda de polarização é de somente 6% para um tempo de $t = 1$ s e campo elétrico de 150 kV/cm. Campos de despolarização gerados por redistribuição de cargas espaciais, defeitos e dipolos complexos podem ser a razão para o decaimento da polarização após o processo de escrita. Para os primeiros 10 s, campos de despolarização podem ser a principal causa para a perda de polarização. O campo de despolarização aumenta com o aumento da polarização, sendo dependente do tempo. A perda de retenção para longos períodos pode ser atribuída a efeitos de redistribuição de cargas. Este efeito conduz a uma pequena redução na polarização pela compensação de cargas de polarização quando a redistribuição de defeitos de cargas é governado pela polarização (Simões et al., 2004). Devido à relaxação dielétrica, a carga retida é geralmente menor que a carga medida na curva de histerese, e a diferença entre elas deve ser a menor possível para manter uma diferença significativa entre os dígitos “1” e “0”. O fenômeno de retenção é similar a fadiga, pois depende da espessura do filme, natureza do eletrodo, morfologia dos grãos, temperatura e detalhes experimentais. O entendimento e melhora da degradação, em filmes finos ferroelétricos, terá um impacto essencial no sucesso destes filmes para aplicações em dispositivos.

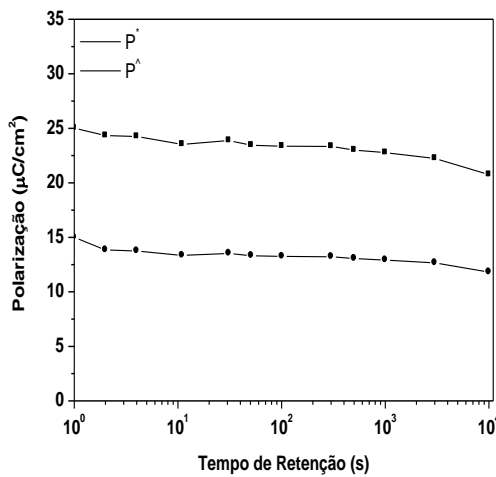
Figura 20 P^* e P^{\wedge} para filmes de BiFeO_3 depositados sobre eletrodo condutor a 500°C , por 2 horas, (a) BFO, (b) BFOCa010, (c) BFOCa020 e (d) BFOCa030.



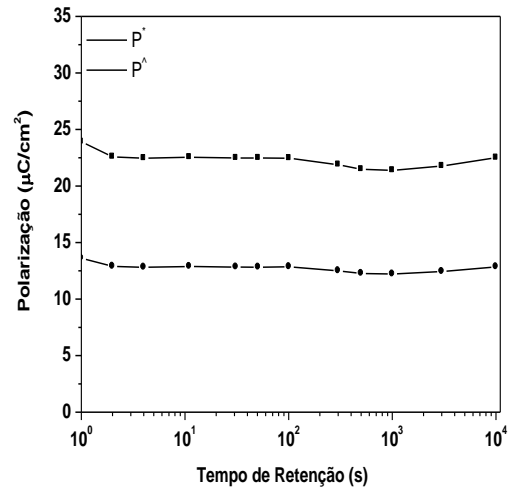
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Própria

5 CONCLUSÕES

- Soluções com viscosidade aproximada a 15 cPs depositados por “spin-coating” com velocidade de rotação do substrato na solução de 5000 rpm permitiram obter filmes livre de fase secundária, quando tratados segundo a rota 1.
- Verificou-se que os filmes de BFO tratados termicamente a 500°C por 2 horas são monofásicos e apresentam maior cristalinidade quando obtidos pela rota 1.
- Os filmes tratados pela rota da camada intermediária cristalina (RCIC), consistem em pequenos grãos da fase perovskita isolados os quais possuem tamanhos uniformes. Em contrapartida, os filmes tratados pela rota da camada intermediária amorfa (RCIA) apresentam menor taxa de nucleação promovendo um número menor de núcleos de cristalização e conduzindo a um aumento do tamanho de grão.
- O uso do cálcio como dopante diminui a formação de fase secundária de óxido de bismuto, além de mudar o tamanho e a forma dos grãos.
- A adição de cálcio como dopante melhora as propriedades ferroelétricas embora cause assimetria nas curvas de capacitância voltagem.
- A corrente de fuga é reduzida com a adição de cálcio indicando melhoras no armazenamento de carga no capacitor.
- Filmes livres de fadiga e retenção foram obtidos, viabilizando o emprego deste capacitor em memórias não voláteis.
- Maior concentração de cálcio muda a distorção local e tensão causada pela fase romboédrica refletindo em diferentes propriedades físicas do sistema. Entre os filmes estudados, o filme de BCFO30 mostrou a melhor microestrutura, menor corrente de fuga, curva de histerese P-E simétrica e elevada resposta piezoelétrica. Isto pode estar relacionado com a alteração da sua estrutura e a eliminação de defeitos de carga devido à dopagem com Ca. Os resultados destes

estudos são muito promissores e indicam que filmes finos de BCFO30 podem ser utilizados como elemento de armazenamento em memórias de acesso aleatório não-volátil tipo ReRAM.

REFERÊNCIAS

A. A.MARADUDIN, D.L.MILLS, **Physics Review B.**, 11 1392-1415, (1975).

A. A.WERNBERG, H. J. GYSLING, A. J. FILO, T. N. BLANTON, **Appl. Phys Lett.** 62 (1993) 946.

A. GRUVERMAN, O. AUCIELLO, H. TOKUMOTO, **Annu. Rev. Mater. Sci.**, 28 (1998) 101.

A. H. M. GONZÁLEZ, A. Z. SIMÕES, M. A. ZAGHETE, J. A. VARELA, **Mater. Char.**, 50 (2003) 233.

A. LAHMAR, S. HABOUTI, C-H. SOLTERBECK, M. DIETZE, AND M. Es-Soun, **Journal of Applied Physics**, 107, 024104 (2010).

A. M. MARSH, S. D. HARKNESS, F. QIAN, R. K. SINGH, **Appl. Phys. Lett.**, 62 (1993) 952.

A. SRINIVAS, D. W. KIM, K. S. HONG, S. V. SURYANARAYANA, **Appl. Phys. Lett.**, 83 (2003) 2217.

A. Z. SIMÕES, A. H. M. GONZALEZ, L.S.CAVALCANTE, C. S. RICCARDI, E. LONGO, AND J. A. VARELA, **Appl. Phys. Lett.** 90 (2007) 052906.

A. Z. SIMÕES, A. RIES, F. M. FILHO, C. S. RICCARDI, E. LONGO AND J. A. VARELA. **Applied Physics Letters**, 85 (2004) 5962.

A. Z. SIMOES., L. C. CAVALCANTE., C. S. RICCARDI, J. A. VARELA, E. LONGO, Ferroelectric and dielectric behaviour of $\text{Bi}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{FeO}_3$ multiferroic thin films prepared by soft chemistry route. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 44, 269, (2007).

A.H. M. GONZALEZ, A.Z. SIMÕES, L.S. CAVALCANTE, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 052906.

B. I. LEE, E. J. A. POPE, **Chemical processing of ceramics**. New York, Marcel Dekker Inc., 1994.

C. F. CHUNG, J. P. LIN, J. M. WU, **Appl. Phys. Lett.**, 88 (2006) 242909.

C. S. LIANG, J. M. WU, AND M. C. CHANG, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3624 (2002)

C.C.LEE, J. WU, **Appl. Surface Science** 253 (2007) 7069-7073.

C.H. PENG, S.B. Desu, **Appl. Phys. Lett.**, 61 (1992) 1.

C.H. YANG, R. RAMESH .Electric modulation of conduction in multiferroic Ca-doped BiFeO_3 films. **Nature Material** .vol 8, 2009.

D. I. KHOMSKII, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 306, 1 (2006).

D. LEE, M. G. KIM, S. RYU, H. M. JANG, S. G. LEE, **Appl. Phys. Lett.**, 86 (2005) 222903.

F. HUANG, X. LU, W. LIN, X. WU, Y. KAN, J. ZHU, **Appl. Phys. Lett.**, 89 (2006) 242914.

G. H. HAERTLING, **PLZT electrooptic materials and applications - a review. Ferroelectrics**, 75, 25, 1987.

G.D. HU, X. CHENG, W.B. WU, C.H. YANG, **Appl. Phys. Lett.**, 91 (2007) 232909

H. LIU, Z. LIU, K. YAO, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 41 (2007) 123.

H. N. AL-SHAREEF, A. I. KINGON, X. CHEN, K. R. BELLUR, O. AUCIELLO, **J. Mater. Res.**, 9 (1994) 2968.

H. N. LEE, D. HESSE, N. ZAKHAROV, and U. Gösele, *Science.*, 296, 2006 (2002)

H. SCHMID, **Int. J. Magn.**, 1973, 4:337-61

H. UCHIDA, R. UENO, H. FUNAKUBO, S. KODA, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 014106.

H. UCHIDA, R. UENO, H. NAKAKI, H. FUNAKUBO, S. KODA, **J. Appl. Phys.**, 100 (2006) 014106.

H.SCHMID, Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics.**, 162, 317, (1994).

HERRMANN, P. S. P, SILVA, M. A., BERNARDES, P. R. F, JOB, A. E. COLNAGO, L. A. FROMMER, J. E. L. H. C. MATTOSO, **Polímeros: ciência e tecnologia**, p. 51-61, 1997.

J. B. NEATON, C. EDERER, U. V. WAGHMARE, K. M. RABE, **Phys. Rev. B**, 71 (2005) 014113.

J. F. LI, J. L. WANG, M. WUTTIG, R. RAMESH, D.VIEHLAND, **Appl. Phys. Lett.**, 84 (2004) 5261.

J. K. KIM, S. S. KIM, W. J. KIM, A. S. BHALLA, R. GUO, **Appl. Phys. Lett.**, 88 (2006) 132901.

J. KIM, H. LEE, K. LEE, S. LIM, S. LEE, **Electrochemistry Communications.**, 5 (2003) 544.

J. LIU , M. LI , Z. HU , L. PEI , J. WANG , X. LIU , X. ZHAO. Effects of ion-doping at different sites on multiferroic properties of BiFeO₃ thin films. **Appl Phys A.** (2011) 102:713–717

J. LIU, M.Y. LI, L. PEI, J. WANG, B.F. YU, X. WANG, X.Z. ZHAO, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 544.

J. M. MOREAU, C. MICHEL, R. GERSON, JAMES, W. J. **J. Phys. Chem. Solids**, 32 (1971) 1315.

J. R. TEAGUE, R. GERSON, W. J. JAMES, **Solid State Commun**, 8 (1970) 1073.

J. WANG, H. ZHENG, Z. MA, M. WUTTIG, J. YU, R. RAMESH, **Appl. Phys. Lett.**, 85 (2004) 2574.

J. WANG, J.B. NEATON, H. ZHENG, V. NAGARAJAN, S.B. OGALE, B. LIU, D. VIEHLAND, V. VAITHYANATHAN, D.G. SCHLOM, U.V. WAGHMARE, N.A. SPALDIN, K.M. RABE, M. WUTTIG, R. RAMESH, **Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures**, **Science.**, 299 (5613), 1719, (2003).

J.K. KIM, S.S. KIM, W.J. KIM, **Integr. Ferroelectrics.** 76 (2005) 103-107.

J.K. KIM, S.S. KIM, W. KIM, **J. Appl. Phys. Lett.** 88 (2006) 132901.

K. S. NALWA, A. GARG, **J. Appl. Phys.**, 103, (2008) 044101.

K. Y. YUN, D. RICINSCHI, T. KANASHIMA, M. NODA, M. OKUYAMA, **Japan. J. Appl. Phys.** 43 (2004) L647.

K. Y. YUN, M. NODA, M. OKUYAMA, **Appl. Phys. Lett.**, 83 (2003) 3981.

M. ALEXE, A. GRUVERMAN, D. HESSE, J. F. SCOTT, **Appl. Phys. Lett.**, 75 (1999) 1158.

M. M. KUMAR, V. R. PALKAR, K. SRINVAS, S. V. SURYANARAYANA, **Appl. Phys. Lett.**, 76 (2000) 2764.

M. P. PECHINI, **US Patent 3**, 330, 697, July 11, 1967.

M. SUZUKI, **J. Ceram. Soc. Jpn.**, 103 (1995) 1088.

N. HUR, S. PARK, P.A. SHARMA, J.S. AHN, S. GUHA, S.W. CHEONG, **Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. Nature**, 429, 392, (2004).

P. FISCHER, M. POLOMSKA, I. SOSNOWSKA, M. SZYMANSKI, **J. Phys. C - Solid State Phys.**, 13 (1980) 1931.

P. R. BUENO, R. TARARAN, R. PARRA, E. JOANNI, M. A. RAMÍREZ, W. C. RIBEIRO, E. LONGO, J. A. VARELA, **J. Phys. D Appl. Phys.** 42 (2009) 055404.

R. BOUREGBA, G.L. RHUN, G. POULLAIN, G. LECLERC, **J. Appl. Phys.** 99 (2006) 034102.

R.RAMESH, N. A. Spaldin, **Nature Mater.** 6 (2007) 21.

S. L FLEGLER, J.W.HECKMAN, K.L.KLOMPARENS, **Scanning and transmission electron microscopy: an introduction.** New York: W. H. Freeman and Company, (1993).

S. M. ZANETTI, E. R. LEITE, E. LONGO, J. A. VARELA, **J. Mater. Res.**, 14 (1999) 1.

S. U. LEE, S. S. KIM , M. H. PARK, J. W. KIM , H. K. JO, WON-J. KIM, Effects of co-substitution on the electrical properties of BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition, **Applied Surface Science.** 254 (2007) 1493–1497.

S. W. CHEONG, M. Mostovoy, **Nature Mater.** 6 (2007) 13.

S.K. SINGH, H. ISHIWARA, K. MARUYAMA, **Appl. Phys. Lett.** 88 (2006) 262908.

S.K. SINGH, K. MARUYAMA, H. ISHIWARA, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 40 (2007) 2705-2710.

TECHNISHES HANDBUCH- **Instrument Manual NETZSCH-Thermal Analysis**, 19 p.

V. G. BHIDE, M. S. MULTANI, **Solid State Commun.**, 3 (1965) 271.

V. M. YUDIN, Sov. Phys. **Solid State.**, 8 (1966) 217.

V. R. PALKAR, J. JOHN, R. PINTO, **Appl. Phys. Lett.**, 80 (2002) 1628.

V.YUFIT, M. NATHAN, D. GOLODNITSKY, E. PELED, **Journal of Power Sources.**, 122 (2003) 169.

W. ZHU, M.S. TSE, W. LU, **Integr. Ferroelectr.** 12 (1996) 167.

X. D. QI, J. H. DHO, R. TOMOV, J. L. MACMANUS-DRISCOLL, **Appl. Phys. Lett.**, 86 (2005) 062903.

X. J. LUO, C. P. YANG, S.S. CHEN, X. P. SONG, H. WANG, K. BARNER, **J. Appl. Phys.** 108 (2010) 014107.

X.J. MENG, J.G. CHENG, J.L. SUN, H.J. YE, **J. Cryst. Growth** 220 (2000) 100.

Y. HUANG, K. ZHAO, H. B. LU, K.J. JIN, M. HE, Z.H. CHEN, Y. L. ZHOU, AND G. Z. YANG, **APPL. Phys. Lett.** 88 (2006) 061919.

Y. MASUDA, T. NOZAKA, **Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers.**, 42 (2003) 5941.

Y. W. LI, J. L. SUN, J. CHEN, X. J. MENG, J. H. CHU, **J. Crystal Growth**, 285 (2005) 595.

Y. W.LI, J. L. SUN, J. CHEN, X. J. MENG, J. H. CHU, **Appl. Phys. Lett.**, 87 (2005) 182902.

Y. ZHU, S.B. DESU, S. T. R. Li, **J. Mater. Res.**, 12 (1997) 783.

Z. V. GABBASOVA, M. D. KUZMIN, V. A MURASHOV, I. B KRYNETSKY, **Phys. Lett. A**, 158 (1991) 491.