

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Síntese e propriedades de filmes finos multiferróicos
de BiFeO_3 ”**

João Francisco Vieira Masteghin

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira – SP

Fevereiro/2017

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Síntese e propriedades de filmes finos multiferróicos
de BiFeO_3 ”**

João Francisco Vieira Masteghin

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira,
para título de mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria

Condensada

Ilha Solteira – SP

Fevereiro/2017

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M423s Masteghin, João Francisco Vieira.
Síntese e propriedades de filmes finos multiferróicos de BiFeO₃ / João Francisco Vieira Masteghin. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2018

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Inclui bibliografia

1. Filmes finos. 2. Multiferróico. 3. Ferrita de Bismuto (BiFeO₃). 4. Síntese. 5. Espectroscopia de impedância.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
2018.08.20000



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese e propriedades de filmes finos multiferrômicos de BiFeO_3

AUTOR: JOÃO FRANCISCO VIEIRA MASTEGHIN

ORIENTADOR: EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. JOÃO CARLOS SILOS MORAES
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. IVAIR APARECIDO DOS SANTOS
Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá

Ilha Solteira, 23 de fevereiro de 2018

Dedico o meu trabalho ao Professor Dr. Eudes Borges de Araujo, aos meus pais, Francisco e Regina, minha esposa Camila e minha Filha Manuela.

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por ter me guiado e me abençoado essa longa jornada.

Agradeço o Professor Dr. Eudes Borges Araújo em nome da oportunidade de desenvolver esse trabalho, pela paciência e orientação.

Agradeço minha mãe, Regina, ao meu pai, Francisco, minha irmã Tatiane, ao meu cunhado, Adriano, e ao meu sobrinho Jonas pela paciência que tiveram comigo todo esse tempo.

Agradeço a minha esposa Camila, por sempre estar ao meu lado nos momentos mais difíceis, por toda a paciência nos momentos de estresse, bem como por ofertar seu ombro amigo sempre que foi preciso.

Agradeço a minha querida filha Manuela que, mesmo com toda sua inocência, soube entender os momentos em que o papai não pode oferecer a devida atenção.

Agradeço aos meus amigos, Danilo de Freitas e Max Sander, que entenderam o meu afastamento e sempre estiveram presentes na minha vida.

Agradeço aos membros do grupo, especialmente ao Saulo e Wellington, que estiveram presentes no momento crucial deste trabalho, fornecendo âmbito para uma ampla discussão.

Resumo

Foram preparados filmes finos, de Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), considerado um dos principais multiferróico que são classes de materiais que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo simultaneamente. Os filmes foram preparados por um rota química chamada de Sol-gel modificado, variando-se a quantidade de % de mol do Bismuto, depositados em substratos de platina Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si(100), variando-se a temperatura de cristalização entre 400°C a 600°C , com o objetivo de eliminar algumas fases indesejadas encontradas na literatura. Alguns filmes finos passaram pelo tratamento térmico em atmosférica de O_2 , com o intuito de diminuir a condutividade, causada pelas vacâncias de oxigênio no material. Pelos resultados obtidos foi possível conseguir filmes finos sem as fases indesejadas e com condutividade não tão alta, sendo possível realizar análises elétricas. Assim, tornou-se possível analisar o comportamento da permissividade, impedância e condutividade em função do campo aplicado e da temperatura. Com tais resultados mostra-se a indicação de polarização iônica nestes filmes. Eles apresentam uma energia de ativação parecida com filme finos encontrados na literatura. Além disso, também mostra que o comportamento das propriedades físicas são os mesmos quando varia a temperatura e o campo.

Palavras-chave: Multiferróico, filme finos , propriedades elétricas.

Abstract

Bismuth Ferrite (BiFeO_3) thin films were prepared, considered one of the main multiferroic that are classes of materials that present ferroelectricity and ferromagnetism simultaneously. The films were prepared by a chemical path called modified sol-gel, varying the amount of Bismuth mol percentage, deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) platinum substrates, varying the crystallization temperature between 400 °C to 600 °C, with the aim of eliminating some unwanted phases found in literature. Some thin films underwent the thermal treatment in atmospheric O₂, in order to reduce the conductivity, caused by the oxygen vacancies in the material. By the results obtained, it was possible to obtain thin films without the undesired phases and with not so high conductivity, being possible to perform electrical analysis. This way it was possible to analyze the behavior of the permissiveness, impedance and conductivity in function of the applied field and temperature. With these results, it is shown an indication of ionic polarization in these films. They have an activation energy similar to thin films found in literature. It is also shown that the behavior of the physical properties are the same when temperature and the field change.

Key words: Multiferroic, Thin Films, Electrical properties.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Desafios de Trabalhar com BiFeO ₃	5
1.2. Motivação e Objetivos.....	6
1.2.1. Objetivos.....	6
1.2.2. Metas	6
2. Fundamentação Teórica	7
2.1. Materiais dielétricos.....	7
2.2. Mecanismo de polarização e Dispersão elétrica.....	10
2.3. Capacitor	11
2.4. Relaxação	12
2.5. Espectroscopia de impedância	13
2.6. Materiais Ferroelétricos	23
2.7. Materiais Ferromagnéticos	25
3. Materiais e Métodos	27
3.1. Preparação dos Filmes Finos	27
3.2. Solução precursora.....	28
3.3. Deposição, Pirólise e Cristalizações dos filmes finos BiFeO ₃	30
3.4. Tratamento Térmico em Oxigênio.....	33
4. Caracterizações estruturais e elétricas.....	34
4.1. Difração de raio-X	35
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
4.3. Microscopia de Força Atômica.....	37
4.4. Caracterizações elétricas.....	37
5. Resultados e discussões.....	38
5.1. Difração de raios-X.....	38
5.2. Caracterização microestrutural MEV e AFM.....	48
5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura	48

5.2.2. Microscopia de força atômica.....	49
5.3. Caracterização elétrica.....	51
5.3.1. Influência do Temperatura	52
5.3.2. Influência do campo elétrico dc.....	57
6. Conclusão	63
7. Referências	64

Lista de Figuras

- Figura 1: Representação de um multiferróico e de um magnetoelétrico. Fonte: Referência 2. Adaptado pelo autor..... 2
- Figura 2: Representação de uma estrutura perovskita do tipo ABC_3 . Fonte: Referência 11. Adaptado pelo autor..... 3
- Figura 3: Figura representativa da estrutura $BiFeO_3$, duas células perovskita para a formação de uma estrutura romboédrica ($R3_C$). Fonte: Referência 2. Adaptado pelo autor. 4
- Figura 4: Diagrama de fase do $BiFeO_3$. Fonte: Referência 10. Adaptado pelo autor. 5
- Figura 5: Dipolo elétrico em um átomo. Fonte: Feita pelo autor. 7
- Figura 6: Dependência da permissividade real e imaginária em função da frequência com o campo aplicado. Fonte: Referência . Adaptado pelo autor..... 11
- Figura 7: Resposta dielétrica em termos da permissividade imaginária e real em termos de frequência, descentralizado dos eixos das abcissas. Fonte: Referência 25. Adaptada pelo autor. 21
- Figura 8: Diagrama da impedância real e imaginária em termos de frequência. Fonte: Referência 27. Adaptada pelo autor. 22
- Figura 9: Diagrama cole – cole (Z'' x Z') apresentando cada semicírculo com a devida polarização. Fonte: Referência . Adaptado pelo autor..... 23
- Figura 10: Ciclo de histereses de um ferroelétrico. Fonte: Referência 31. Adaptado pelo autor..... 24
- Figura 11: Ciclo de Histerese de um ferromagnético. Fonte: Referência 31. Adaptado pelo autor..... 26

Figura 12: Diagrama para preparação da resina do BiFeO_3 da resina do BiFeO_3 . Fonte: Adaptado pelo próprio autor a partir da Referência 34.	29
Figura 13 : Ilustração da técnica de deposição spin-coating. (a) deposição (b) spin up (c), spin off (d) evaporação. Fonte. Adaptado pelo autor.	31
Figura 14: Ciclo do tratamento térmico em atmosférica de O_2 . Fonte: Próprio Autor....	34
Figura 15- Raio-x em uma rede cristalina. Fonte: Referência 30. Adaptado pelo Autor.	35
Figura 16 : Difractogramas de raios-X de filmes finos de BiFeO_3 com a composição estequiométrica. Filmes depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com pirólise a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos e cristalizados de $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 40 minutos. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	39
Figura 17 : Difractogramas de raios-X de filmes finos de BiFeO_3 com 5 mol% de excesso de Bi na composição. Filmes depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com 2 deposições, pirólise a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos e cristalizados entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Fonte - Elaborado pelo próprio autor.	41
Figura 18 : Padrões de difração de raios-X (observado e calculado) de filme de BiFeO_3 com 5 mol% de excesso de Bi na composição, depositado sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com pirólise a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos e cristalizado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	43
Figura 19 : Difractogramas de raios-X obtidos para filmes de BiFeO_3 com composição nominal estequiométrica e com excessos 5, 7,5 e 10 mol% de Bi. Filmes com 1 deposições sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com pirólise a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos e cristalizados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	46
Figura 20 : Difractogramas de raios-X obtidos para filmes de BiFeO_3 com 7,5 mol% de excesso de Bi na composição, depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com 3 deposições e pirólise a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Os filmes foram cristalizados a: $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora em atmosfera aberta (Ar) e $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas em atmosfera de O_2 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	47

Figura 21 : Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filme de BiFeO_3 (com 7,5 mol% de Bi em excesso) depositado sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ com 3 deposições e cristalizado em 600°C por 30 min. (a) Imagem da superfície e (b) corte transversal. Fonte: Elaborado pelo próprio autor..... 49

Figura 22 : Imagens AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$). (a) Topografia e (b) auto-correlação da topografia de filme de BiFeO_3 estequiométrico depositado sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizado e 600°C por 40 min. (c) Topografia e (d) auto-correlação da topografia do filme BiFeO_3 com 5 % de excesso de Bismuto depositado sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizado e 600°C por 30 min. Fonte: Elaborado pelo próprio autor. 50

Figura 23 : Curva de auto-correlação da topografia de filme de BiFeO_3 (composição nominal estequiométrica) depositado sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizado e 600°C por 40 min. Curva de auto-correlação da topografia de filme BiFeO_3 (5 mol% de Bi em excesso) depositado sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizado e 600°C por 30 min. Fonte: Elaborado pelo próprio autor. 51

Figura 24: Dependência da permissividade elétrica (real e imaginária) com a frequência, para diferentes temperaturas, para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor. 52

Figura 25: Dependência das partes real e imaginária da impedância com a frequência, para diferentes frequências, para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor. .. 53

Figura 26: (a) Diagrama de impedância Cole-Cole e (b) Dependência da parte imaginária da impedância (Z'/Z''_{max}) com a frequência, para diferentes temperaturas, do filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor..... 54

Figura 27 : (a) em função da temperatura. (b) Dependência de $\ln(\tau)$ com o inverso da temperatura do filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor. 55

Figura 28 : (a) Condutividade ac em função da frequência, para diferentes temperaturas. (b) Dependência de $\ln(\sigma_{dc})$ em função do inverso da temperatura para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.....	57
Figura 29 : Dependência da permissividade elétrica (real e imaginária) com a frequência, para diferentes voltagens dc, para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	58
Figura 30 : Dependência das partes real e imaginária da impedância com a frequência, para diferentes voltagens dc, para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	59
Figura 31 : (a) Diagrama Cole-Cole da impedância e (b) Dependência da parte imaginária da impedância (Z'/Z''_{max}) com a frequência, para diferentes voltagens dc, do filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.....	61
Figura 32 : (a) Condutividade ac em função da frequência, para diferentes voltagens dc. (b) Dependência experimental e teórica da condutividade σ_{dc} com o campo elétrico (E) do filme de BiFeO_3 . O gráfico interno apresenta ajustes lineares para duas regiões de campo elétrico. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	62

Lista de Tabela

Tabela 1 – Tabela contendo as soluções feitas junto com cada procedimento e quantidade de nitrato de Bismuto foram usados. Fonte: Próprio Autor.....	30
Tabela 2 – Resumos dos filmes feitos com a solução que foi usada, quantidade de deposição, temperatura de pirólise e temperatura de cristalização. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	32
Tabela 3 - Tabela dos filmes feitos com tratamento térmico. Fonte: Próprio autor.....	33
Tabela 4: Resumo dos parâmetros estruturais a partir do refinamento dos dados do filme de BiFeO ₃ com 5 mol% de excesso de Bi (com base no resultado da Figura 18 : Padrões de difração de raios-X (observado e calculado) de filme de BiFeO ₃ com 5 mol% de excesso de Bi na composição, depositado sobre Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100) com pirólise a 300 °C por 10 minutos e cristalizado a 600 °C por 30 minutos. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.	44

1. Introdução

Atualmente, há uma busca intensa por materiais que apresentam mais de uma função tecnológica, chamados de materiais multifuncionais¹. Dentro de tal classificação, estão os assim chamados materiais multiferróicos¹, isto é, aqueles materiais que apresentam duas ou mais propriedades ferroicas². As propriedades ferroicas surgem em materiais que apresentam um espontâneo e reversível alinhamento³. As ordens ferroicas são: ferroeletricidade (apresentam um alinhamento espontâneo da polarização elétrica), ferromagnetismo (apresentam um alinhamento espontâneo da magnetização) e ferroelasticidade^{2,3}. Entretanto, há um consenso em nomear de materiais multiferróicos aqueles que apresentam uma ordem ferroica e alguma ordem magnética, como exemplo o antiferromagnetismo, aparecendo junto com uma ordem ferroica³. No estudo em evidência, o termo multiferróico faz referência a essa última convenção.

A evolução da tecnologia de filmes finos proporcionou um grande avanço tecnológico na área de materiais⁴. Os filmes finos têm propriedades específicas e são capazes de se encaixar nas áreas de dispositivos de semicondutores, células solares e transistor⁴. Já os multiferróicos apresentam uma crescente aplicação na área de tecnologia. Tais materiais podem ser aplicados de um modo geral em memórias ferroelétricas e magnéticas, conforme a característica específica, possibilitando um grande avanço tecnológico². Os multiferróicos podem ser utilizados na construção de memórias de múltiplos estados, isto é, dados podem ser gravados e/ou lidos tanto com polarização elétrica quanto com a polarização magnética, possibilitando uma quantidade de armazenamento maior e mais rápida, além de uma menor perda de energia por efeito Joule⁵. Diante do que foi falado acima, é fácil de visualizar o grande interesse em fabricar um filme fino utilizando um multiferróico.

A busca por materiais que apresentam simultaneamente propriedades elétricas e magnéticas foi iniciada em meados da década de 60 por dois grupos de pesquisa na então União Soviética. O primeiro destes foi o grupo de Smolenskii, em São Petersburgo, e o outro foi o de Venevtsev⁶, em Moscou. No entanto, apesar de tais grupos mostrarem interesses por estes tipos de materiais, a busca por eles não recebeu muita atenção na época, sendo que apenas entre os anos de 2001 e 2003, verificou-se um aumento no número de pesquisas de materiais multiferróicos, em decorrência da utilização de equipamentos mais sofisticados e da fabricação de filmes finos⁶.

O primeiro material descoberto considerado multiferróico monofásico foi o Iodo Niquel Boracite $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, posteriormente foram feitas sínteses de vários boracites multiferróicos². Com o decorrer dos anos, houve uma concordância de que nem todos os materiais que apresentam a ferroeletricidade ou ferromagnetismo, possuem estas duas propriedades simultâneas, pois, ao analisar a simetria do material, verifica-se a existência de 31 grupos que permitem uma polarização elétrica⁷ e 31 grupos em que ocorre uma polarização magnética⁷, mas apenas 12 grupos apresentam a polarização elétrica e polarização magnética em conjunto, mas não pode-se afirmar que estes 12 grupos apresentam a ferroeletricidade e o ferromagnetismo juntos⁷. Pode-se observar essa ideia do grupo de materiais que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo analisando a Figura 1. Dentre os multiferróicos destacam-se aqueles que apresentam o *acoplamento magnetoelétrico*, chamados de multiferróicos magnetoelétricos. Este pequeno grupo apresenta um acoplamento entre ferroeletricidade e ferromagnetismo, conhecido como efeito de magneto⁸. Esse efeito possibilita o controle da magnetização a partir de um campo elétrico ou vice-versa^{2,7}.



Figura 1: Representação de um multiferróico e de um magnetoelétrico. Fonte: Referência 2. Adaptado pelo autor.

Sobre as classes de materiais que podem apresentar a multiferroicidade, destacamos a família dos óxidos². Dentro desta citamos: ReMn_2O_5 , TbMn_2O_5 , BiXO_3 , BiMnO_3 e BiFeO_3 . Os Óxidos do ReMn_2O_5 apresentam característica de multiferróico a uma faixa de temperatura de 30-40 K². O multiferróico TbMn_2O_5 possui reversibilidade da polarização elétrica com um campo magnético moderado². Destacamos ainda o grupo dos óxidos que contém Bi^{3+} e possuem uma estrutura perovskita, apresentando uma fórmula molecular do tipo BiXO_3 , sendo X um metal de transição. Como exemplos destes materiais, é possível citar os BiMnO_3 e BiFeO_3 ².

Dentre os multiferróicos, a Ferrita de Bismuto (BiFeO_3) é o de maior visibilidade, sendo o mais investigado nos últimos anos ^{2,6,8}, devido ao fato de ser o único material conhecido que apresenta multiferroicidade em temperatura ambiente, sendo esse, o principal motivo de atrair os olhares dos pesquisadores nas áreas de ferroelétricos. A intenção de trabalhar com o multiferróico Ferrita de Bismuto começou em 1957, com Royen e Swars, que elaboraram uma das primeiras sínteses de BiFeO_3 com uma célula unitária perovskita⁹. Desde então, este material começou a ser analisado mais minuciosamente por pesquisadores, que começaram a estudar principalmente as cerâmicas de BiFeO_3 ⁹. Em um determinado momento, entre 1960 até meados de 1970, a estrutura do material e suas propriedades² eram obscuras. Hoje, sabemos que a fase do BiFeO_3 é classificada como romboédrica (grupo pontual $R3c$) em temperatura ambiente¹⁰. Em 1970, Teague, Gerson e James verificaram que o material BiFeO_3 apresentava uma polarização de $6,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ao longo da direção $[111]$ ^{2,8,9} na faixa de temperatura 77-80 K . Esses valores foram considerados baixos, uma vez que o material apresenta uma alta temperatura de Curie (1143K)¹⁰.

Conforme a tecnologia foi sendo aprimorada, surgiu o procedimento para produção de filmes finos. A partir desse novo procedimento foi que um grupo de pesquisadores comandado por Ramesh, em 2003, conseguiu obter uma grande polarização remanescente¹⁰. Os valores de polarização estavam entre $50 - 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, existindo relatos na literatura de valores de polarização que chegavam a $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, utilizando a técnica de deposição de filmes PLD ² (Deposição de Lazer pulsado)¹⁰.

A ferrita de bismuto apresenta célula unitária perovskita. Em tal célula unitária, os íons de ferro estão localizados no centro, rodeados por um octaedro formado pelos íons de oxigênio¹¹. Os íons do bismuto ocupam os vértices de um cubo circunscrito ao octaedro, cujos centros das faces localizam os íons de oxigênio. A Figura 2 apresenta uma perovskita genérica, cuja fórmula geral é ABC_3 :

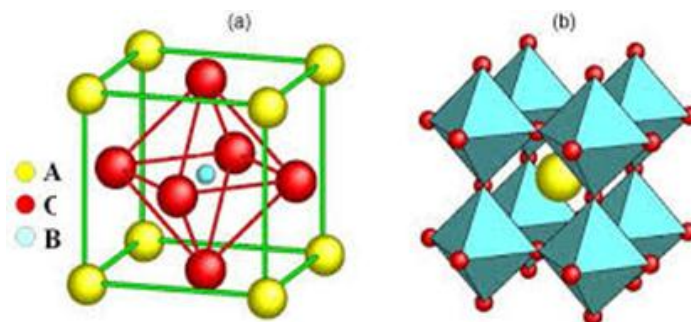


Figura 2: Representação de uma estrutura perovskita do tipo ABC_3 . Fonte: Referência 11. Adaptado pelo autor.

Para entender a polarização elétrica do BiFeO_3 , considerações sobre a simetria do material devem ser feitas, uma vez que, em geral, a ordem ferroelétrica é proveniente de alguma quebra de simetria⁷. Uma forma da estrutura perovskita mudar de simetria consiste nas inclinações ou rotações do octaédrico formado pelo íon oxigênio e íon ferro. Quando o octaédrico sofre uma distorção em função de sua rotação, que pode ser anti-horária e horária⁸, a distância entre o cátion Bi e o O muda, acarretando uma mudança estrutural, ocorrendo uma transição simétrica. Estas transições são causadas pela mudança de temperatura. Assim, quando a temperatura está acima da temperatura de Curie, a estrutura evidencia a simetria cúbica, não apresentando a ferroeletricidade. Já quando a temperatura está abaixo da temperatura de Curie, a estrutura pode ter as simetrias já citadas.

A estrutura romboédrica ($R3_C$) do BiFeO_3 é construída por dois blocos de perovskita distorcida na direção $[111]$ ^{10,15}, como representado na Figura 3. Na estrutura em voga, os cátions Bi^{3+} encontram-se no vértice, já os ânions O^{2-} formam o octaedro e o Fe^{+3} está localizado no centro do octaedro, porém com um deslocamento angular de $0,135^\circ$ ¹⁰.

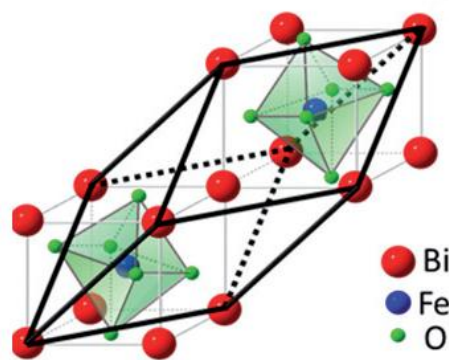


Figura 3: Figura representativa da estrutura BiFeO_3 , duas células perovskita para a formação de uma estrutura romboédrica ($R3_C$). Fonte: Referência 2. Adaptado pelo autor.

É preciso deixar claro que nem todo composto químico com estrutura perovskita apresenta a multiferroicidade. Para exemplificar, citamos o titanato de Bário (BaTiO_3), uma vez que esse material possui uma estrutura perovskita não apresentando a multiferroicidade. A ferroeletricidade neste material emerge do sítio do Titânio (Ti), por consequência de sua movimentação em direção ao íon do Oxigênio (O), essa movimentação é favorecida pela ausência de elétrons na subcamada d do íon do Ti^{+3} . Contudo, o parcial preenchimento da subcamada d do íon se faz necessário para o

surgimento de qualquer ordem magnética. Portanto, podemos concluir que uma estrutura perovskita apresentará a multiferroicidade se a ferroeletricidade e a ordem magnética forem oriundas de sítios diferentes^{7,9}.

Nesse sentido, uma das hipóteses existentes é a de que a ferroeletricidade do BiFeO₃ é causada pelo lone-pairs 6s² do Bi³⁺, causando uma polarização espontânea ao longo da direção [111] da estrutura romboédrica^{2,8,10,12}. Por outro lado, na magnetização, do BiFeO₃ está relacionado diretamente com o nível 3d do cátion Fe³⁺ parcialmente preenchido.^{2,10,12}

A fase pura do material multiferrítico BiFeO₃ é obtido a partir da reação química descrita como Fe₂O₃ + Bi₂O₃ → 2BiFeO₃. Para saber quais são as condições de equilíbrio entre esses dois reagentes é necessário olhar o digrama de fase do Bi₂O₃/Fe₂O₃, representado na Figura 4.

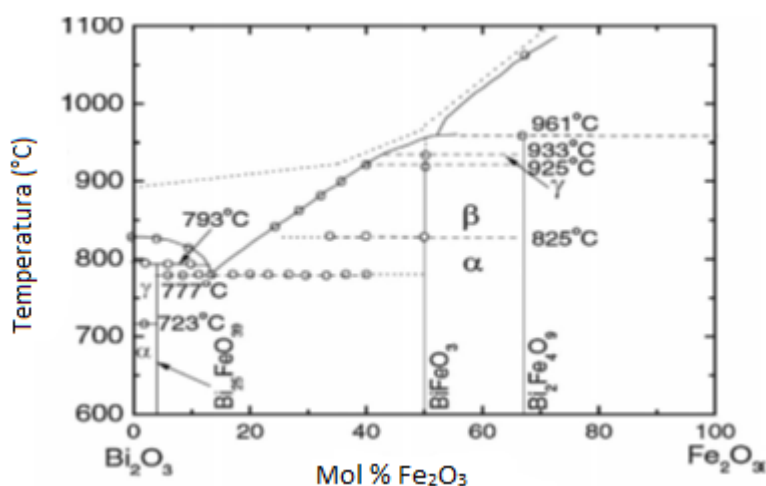


Figura 4: Diagrama de fase do BiFeO₃. Fonte: Referência 10. Adaptado pelo autor.

Quando ocorre uma mudança na estequiometria, a formação de outras fases secundárias, como Bi₂₅FeO₃₉, que ocorre com aproximadamente 95% de Fe₂O₃ e 5% de Bismuto, e a outra fase secundária formada é a Bi₂Fe₄O₉, com uma proporção de aproximadamente 67% de Fe₂O₃ e 33% de Bi₂O₃.

1.1. Desafios de Trabalhar com BiFeO₃

Um das grandes dificuldades de se trabalhar com este material é a alta condutividade elétrica, tanto em filmes finos quanto em cerâmicas. Existem relatos que

mostram que o aumento da condutividade ocorre em razão de uma flutuação ou melhor dizendo uma redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} , ocasionando um consumo de oxigênio, deixando buracos ou vacâncias na estrutura do material^{13,14}. Com isto, ocorre um aumento na corrente de fuga, sendo ampliada, assim, a condutividade do material^{10,13}, pois a condutividade está ligada diretamente à corrente de fuga^{10,13}.

Outro desafio quanto à dificuldade de se trabalhar com o BiFeO_3 , é o aparecimento de fases secundárias, que já foram citadas no diagrama de fases acima. Encontra-se na literatura, alguns trabalhos nos quais aparecem essas fases que não são perovskita^{15,16}.

1.2. Motivação e Objetivos

Diante do que foi exposto, é possível perceber que este material é muito importante para o crescimento tecnológico considerando as propriedades que apresenta, principalmente em filmes finos. Assim, seguem os objetivos e metas do trabalho proposto..

1.2.1. Objetivos

- Produzir filmes finos multiferróicos de BiFeO_3 usando rota química;
- Delinear a influência de fatores intrínsecos e extrínsecos (composição, temperatura de cristalização e condutividade elétrica) sobre as propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, ferroelétricas de filmes finos de BiFeO_3 ;

1.2.2. Metas

- Produzir filmes finos de BiFeO_3 com diferentes excessos de bismuto ($0 \leq \text{Bi} \leq 10 \text{ mol\%}$);
- Produzir filmes finos monofásicos de BiFeO_3 com diferentes temperaturas de cristalização ($400^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$);
- Produzir filmes monofásicos de BiFeO_3 com cristalização em forno aberto e em atmosfera de oxigênio O_2 ;
- Caracterizar a estrutura cristalina de curto e longo alcance dos filmes usando a técnica de difração de raios-X (DRX), Mev e AFM.
- Assinalar as propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes de BiFeO_3 em função da temperatura ($60 \leq T \leq 300 \text{ K}$).

Sabendo quais são os objetivos e metas, é necessário explicar alguns conceitos fundamentais para o entendimento deste trabalho.

2. Fundamentação Teórica

A seção em voga evidencia parte da teoria necessária para o entendimento de algumas propriedades que o BiFeO_3 apresenta e também para o entendimento de algumas caracterizações que foram feitas durante o trabalho.

2.1. Materiais dielétricos

Um material dielétrico ideal é aquele que não possui cargas livres, sendo considerado um isolante. No entanto, sabe-se que o material é constituído por moléculas e que estas são compostas por átomos, os quais possuem elétrons, prótons e nêutrons. Sendo assim, quando um dielétrico está sofrendo ação de um campo elétrico, esse campo interage diretamente com cada molécula do dielétrico, originando uma força responsável pelas movimentações das partículas carregadas, de tal forma que as partículas carregadas positivamente vão para o sentido do campo, enquanto as partículas carregadas negativamente vão para o sentido inverso do campo¹⁷. Por isso, há uma formação de dipolos elétricos induzidos, por conta da movimentação do centro de carga positivo e negativo, saindo do centro de equilíbrio representado na Figura 5.

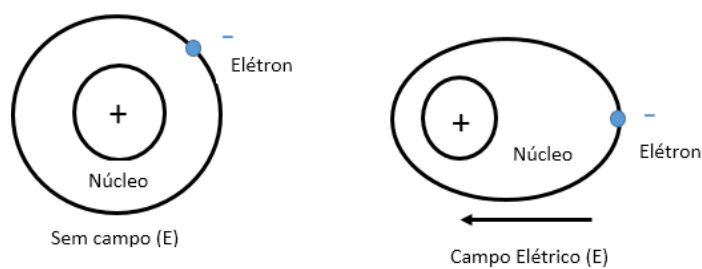


Figura 5: Dipolo elétrico em um átomo. Fonte: Feita pelo autor.

O efeito em questão é chamado de dipolos induzidos, pois só se manifesta por causa do campo elétrico aplicado, sendo que, no caso, não existem dipolos intrínsecos no dielétrico, tendo moléculas apolares que têm o centro de carga positivo coincidindo com o centro de carga negativo¹⁸.

Considerando um dielétrico por inteiro e olhando macroscopicamente, percebe-se uma movimentação de cargas positivas em relação às cargas negativas, formando dipolos elétricos, podendo definir polarização como $\vec{P} = \vec{p}/V$, visto que P representa a polarização P, p momento de dipolo e V o volume ocupado por esse momento de dipolo. Assim, quando o campo elétrico é levado a zero $E=0$, os átomos tendem a ir para o seu estado original, desfazendo o dipolo elétrico induzido, tornando $P=0$.

A partir do momento em que for considerado que o dielétrico já possui dipolos intrínsecos, fala-se que, na sua configuração, já existem moléculas polares que apresentam um momento de dipolo permanente. A polarização nesse tipo de dielétrico ocorre de uma outra maneira. Ao aplicar o campo elétrico em um dielétrico com dipolos permanentes, ocorrerá torques que farão girar esses dipolos em direção ao campo elétrico que está sendo aplicado. A partícula carregada positivamente sofrerá uma força na direção do campo e a partícula carregada negativamente sofrerá uma força contrária ao campo ocorrendo um torque no dipolo¹⁸. Com isso, haverá uma orientação parcial ou total dependendo do campo aplicado. Portanto, quando o $E \neq 0$ a $P \neq 0$, quando o $E=0$ a $P \neq 0$.

Até o momento, a polarização foi tratada de uma forma qualitativa. Entretanto, a partir de agora será trabalhada de uma forma quantitativa. A polarização em um dielétrico é definida quando olha-se um pequeno volume V , em um campo elétrico¹⁸. Assim, apresentará uma separação de centro de cargas positivas e negativas como visto acima. Dessa forma, no pequeno volume observado terá um momento de dipolo chamado de ΔP ¹⁷.

$$\Delta P = \int_{\Delta v} r dq \quad (1)$$

Considerando que o ΔP depende do volume ao ser analisado no dielétrico, então, pode-se considerar que o momento de dipolo por unidade de volume é chamado de P.

$$P = \frac{\Delta P}{\Delta v} \quad (2)$$

No volume observado, por menor que seja, existem várias moléculas. Sendo assim, pode-se considerar o momento de dipolo apenas de uma molécula e chamá-lo de P_m sendo igual a $P_m = \int_{molécula} r dq$. Com essa consideração, então, o ΔP passa a ser

considerado a somatória do momento de dipolo de cada molécula em cada região. Portanto, pode ser definido que a polarização é expressa em

$$P = \frac{1}{\Delta v} \sum_m P_m \quad (3)$$

Um material polarizado apresenta um campo externo ao meio dielétrico, visto que esse campo externo leva em conta um ponto fora do dielétrico que terá contribuições da polarização da superfície (σ_p) e a polarização no interior do material em seu volume (ρ_p), mas a carga de polarização total é zero, pois nenhuma carga é gerada. Sabe-se também que quando um meio dielétrico está polarizado, existe um campo no dielétrico que terá contribuições do deslocamento elétrico (D) em razão da carga externa e também tem contribuição do vetor polarização quanto à polarização do meio dielétrico.

Quando um dielétrico está polarizado, o vetor P não está somente ligado ao campo externo, mas também ao campo interno que está diretamente relacionado com as propriedades das moléculas. Assim, pode-se obter uma relação com o P e o campo E, que terá uma constante chamada susceptibilidade elétrica (χ), que expressa o quanto é suscetível a polarização em relação ao campo elétrico.

$$\vec{P} = \chi(E)\vec{E} \quad (4)$$

Essa relação pode ser considerada para materiais isotrópicos que apresentam uma polarização nula quando o campo vai a zero. Outra relação que pode ser expressa é do D em relação ao campo E interno. A constante de proporcionalidade, que relaciona os dois parâmetros, é chamada de permissividade elétrica (ϵ), que significa o quanto o material consegue responder ao campo aplicado.

$$\vec{D} = \epsilon(E)\vec{E} \quad (5)$$

Fazendo algumas substituições obtém-se a relação da permissividade com a susceptibilidade expressa na equação (6)(5). Com base nessa relação, o χ e ϵ não dependem do campo, sendo dependentes só para campos com alto valor, fica.

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_0 + \chi(E) \quad (6)$$

Pode-se também relacionar ε e ε_0 com uma constante de proporcionalidade chamada de constante dielétrica (K), tendo a relação $\varepsilon = K\varepsilon_0$, obtém-se o valor de K fazendo a divisão entre a permissividade elétrica e o vácuo tendo $K = \varepsilon/\varepsilon_0$, assim substituindo essas relações na equação (6), chega-se na seguinte expressão,

$$K = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0} \quad (7)$$

Os materiais dielétricos que apresentam uma polarização quando somente há campo aplicado e também aqueles que são isotrópicos são chamados de linear. A polarização e dielétricos lineares é proporcional ao campo aplicado. Existem também dielétricos que apresentam polarização mesmo quando o campo elétrico é desligado. Assim, esses materiais são chamados de Dielétricos não-lineares. No caso dos dielétricos não lineares, a polarização não é proporcional ao campo. Por isso, citamos como exemplo materiais ferroelétricos.

2.2. Mecanismo de polarização e Dispersão elétrica

A polarização em materiais dielétricos ocorre de algumas formas como: iônica ou atômica, eletrônica e molecular ou dipolar. A polarização iônica corresponde a movimentação dos íons a outros íons, enquanto a polarização eletrônica acontece quando ocorre a movimentação das nuvens eletrônicas em relação ao núcleo. Por fim, a polarização dipolar que ocorre quando há orientação dos dipolos em um campo elétrico externo.

Tendo uma ideia de cada mecanismo de polarização, pode-se definir que a polarização total é o somatório de todas as formas de polarização, como visto na equação (8).

$$P = P_i + P_e + P_d \quad (8)$$

Em um material dielétrico, o tempo para ocorrer cada tipo de polarização é diferente¹⁹. Assim, pode-se dizer que para cada tipo de polarização, as moléculas irão

responder de uma determinada forma. Dessa maneira, cada mecanismo de polarização terá uma resposta ao campo aplicado, que pode ser vista a partir da análise da permissividade elétrica real e imaginária, por meio da técnica de espectroscopia de impedância. Essa técnica será tratada com mais afinco no capítulo materiais e métodos.

A permissividade real e imaginária varia fortemente ou rapidamente com a frequência, essa variação é chamada de dispersão¹⁹. Em cada mecanismo de polarização ocorre uma dispersão diferente para as permissividades real e imaginária²⁰, como está representado na Figura 6. Observa-se que para cada faixa de frequência existe um tipo de polarização e, conforme vai aumentando a frequência, a polarização tende a ser diferente.

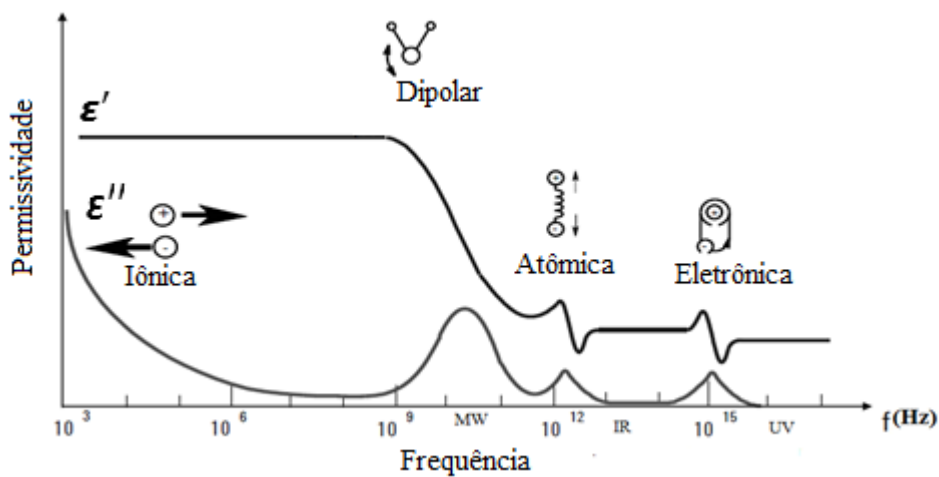


Figura 6: Dependência da permissividade real e imaginária em função da frequência com o campo aplicado. Fonte: Referência 21. Adaptado pelo autor.

Como visto acima, a permissividade é uma resposta dielétrica importante para a análise de propriedades de um material dielétrico. Sendo assim, é preciso entender como se obtém esse valor de permissividade e, para isso, é necessário entrar na teoria de capacitor.

2.3. Capacitor

Para chegar até a função da permissividade, considera-se um capacitor de placas paralelas que necessariamente armazena cargas com mesmo valor, mas com sinais opostos. Esse capacitor é colocado em um circuito simples com uma bateria que fornece uma diferença de potencial, fazendo com que suas placas sejam carregadas, formando assim um campo elétrico entre as placas do capacitor que é de $E = \sigma/\epsilon_0$, fornecido pela

lei de Gauss. Com esse campo criado o valor do potencial que está na placa do capacitor é expresso por $V = E \cdot d$. Sabendo-se que o potencial é proporcional à carga armazenada pelo capacitor, podendo escrever uma expressão desta forma $Q = C \cdot V$, sendo C uma constante chamada de capacitância. Fazendo algumas considerações, chega-se ao valor da capacitância de placas paralelas ou plano-paralelas expressa na equação (9),

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (9)$$

Pela equação acima, a capacitância não dependerá das cargas armazenadas, apenas da geometria. Ao colocar um material dielétrico entre as placas do capacitor e a capacitância não dependerá mais da geometria, pois vimos quando um dielétrico é sujeito a um campo ele irá se polarizar. Então, as placas do capacitor ficarão sujeitas a um armazenamento de carga maior do que sem um dielétrico²².

Para encontrar a relação da capacitância com um dielétrico, relaciona-se um capacitor que contenha um dielétrico entre as placas tendo capacitância $C = \epsilon A/d$ e um capacitor que contenha o vácuo entre as placas, tendo a capacitância $C_0 = \epsilon_0 A/d$. Conhecendo as duas capacitâncias, divide-se uma pela outra ficando a seguinte relação,

$$C = K C_0 \quad (10)$$

Sendo K a constante dielétrica, então, a capacitância do capacitor aumentará com a presença de um dielétrico nas placas do capacitor. Já o campo elétrico no interior do dielétrico será menor²². Esses valores são para circuitos que apresentam uma corrente AC. Os circuitos DC serão discutidos mais adiante.

2.4. Relaxação

O material dielétrico pode estar imerso em um campo que é estático, ou seja, não variável com o tempo, ou em um campo elétrico variável com o tempo. Em razão disso, a polarização pode ser rápida ou lenta. Quando o campo elétrico é estático, a Polarização é rápida podendo considerar os mecanismos de polarização iônica e eletrônica. Já quando o campo elétrico for variável ao tempo, a polarização é lenta²³. Então, a polarização total é dada pela soma das Polarizações lenta e a instantânea²³.

Em cada mecanismo de polarização pode ocorrer da polarização não acompanhar o aumento do campo ocorrendo, assim, uma defasagem ou uma demora entre o mecanismo de polarização e o campo elétrico aplicado. Essa demora de resposta do mecanismo de polarização em relação ao campo é chamada de Relaxação. A relaxação demora um certo tempo para ocorrer e esse tempo é chamado de τ , ou seja, o tempo de relaxação que é dado pela equação (11).

$$\tau = \frac{1}{\omega} \quad (11)$$

Sendo que ω é chamado de frequência angular e sendo igual a $2\pi f_{max}$. Sendo assim, o $\tau = 1/2\pi f_{max}$. Quando o material é exposto a uma variação de temperatura, pode-se achar uma relação entre a temperatura e o tempo de relaxação. Essa relação é obtida por meio da equação de Arrhenius que, na área de química, relaciona a rapidez da reação com o aumento da temperatura exponencialmente, caracterizando um processo térmico ativado. Levando em conta que o tempo de relaxação é termicamente ativado, acarretando dizer que o tempo de relaxação varia com a temperatura. Assim, é possível relacionar o tempo de relaxação e a temperatura em uma equação tipo Arrhenius como ocorre na equação (12).

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{-E_a}{K_B \cdot T}} \quad (12)$$

Sendo que τ_0 é o tempo de relação final, o k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e E_a energia de ativação que significa o valor necessário para que ocorra determinado processo. Nesse caso, é o valor necessário para que ocorra a relaxação.

2.5. Espectroscopia de impedância

No texto acima foi definido o que é a permissividade. Agora, então, será apresentada a definição do que é impedância, para depois descrever a técnica de espectroscopia de impedância. Para tanto, será considerado o circuito com corrente contínua. Ao salientar tal consideração, tem-se a ideia de resistência só em termos do resistor. No entanto, ao considerar um circuito do tipo RC ou RCL, com corrente alternada, a resistência que ela sofre não é só pelo resistor, mas tem contribuições da

capacitância e a indutância, com nome específico de reatância, que será explicado no desenvolver deste tópico.

O ponto inicial da explicação de impedância, partirá de uma corrente alternada em um circuito puramente resistivo, isso quer dizer que só tem resistor. A tensão aplicada neste circuito é senoidal e, então, é escrita de tal maneira: $V = V_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$. Sabendo-se que a tensão em um circuito é dada por $V = R \cdot i$, simplesmente aplicasse uma substituição ficando da seguinte forma: $i = V_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) / R$. O termo $\frac{V_0}{R}$ tem unidades de corrente podendo, assim, trocar esse termos por corrente i_0 , ficando desta forma, como mostra a equação (13).

$$i = i_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (13)$$

Como a impedância tem unidades de resistência, a impedância resistiva (Z_R) é dada pela divisão da tensão máxima a corrente máxima. Assim, para um circuito puramente resistivo a (Z_R) é igual a R. Nesse caso, a corrente no circuito está em sincronia com a tensão, pois elas possuem a mesma equação.

Analisa-se, agora, um circuito puramente capacitivo, isso indica que existe apenas um capacitor. Novamente, então, a tensão aplicada é senoidal, podendo escrever o V da seguinte forma $V = V_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$. Sabe-se que a carga do capacitor é escrita em função da capacitância da forma $Vc = q/C$, considerando que Vc é a voltagem do capacitor, que é igual a voltagem da bateria. Sendo assim, aplicasse uma substituição simples chegando nesta equação $q = CV_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$. O intuito de tal análise é chegar ao valor da corrente, então, é empregada a definição de corrente em um determinado tempo que é $i = dq/dt$. Fazendo a derivada, chega-se até a equação $i = V_0 \cdot C \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t)$. Como a tensão é senoidal, no caso, a corrente foi deixada em termos de seno. Para tanto, é importante reportar-se à soma de seno, sendo: $\sin(\omega t + \pi/2) = \cos(\omega t)$. Escrevendo assim, a corrente $i = V_0 \cdot C \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \pi/2)$. O termo $C \cdot \omega$, tem unidade Ω^{-1} , chamando-se de Reatância capacitiva (χ_c) descrito na equação (14). A reatância capacitiva é chamada também de impedância capacitiva.

$$\chi_c = \frac{1}{C \cdot \omega} \quad (14)$$

A corrente fica descrita como $i = V \sin(\omega t + \pi/2)/\chi_C$. No entanto o termo V/χ_C , pode ser substituído por uma corrente chamada de I, pois apresenta a mesma unidade da corrente no circuito. Então, a equação da corrente fica descrita como $i = I \sin(\omega t + \pi/2)$. Ao realizar comparações com a equação inicial da V, percebe-se que a corrente está adiantada em relação ao potencial.

A seguir um circuito puramente indutivo será analisado e, no caso, isso significa que irá ter um indutor apenas. Assim, novamente considera-se $V = V_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$, lembrar que $V = L di/dt$. É possível também fazer uma substituição simples sendo a equação apresentada como: $di = V \sin(\omega t)dt/L$. Ao aplicar a integral dos dois lados obtém-se o seguinte resultado: $i = -V \cos(\omega t) + C/L\omega$. O C é uma constante e recebeu a atribuição de valor de zero. Por isso, a equação da corrente fica descrita de tal forma: $i = -V \cos(\omega t)/L\omega$. Utilizando o mesmo passo do circuito com capacitor, deixou-se a corrente em termo de seno, reportando novamente a subtração do seno, sendo $\sin(\omega t - \pi/2) = -\cos(\omega t)$. Fazendo a substituição tem-se $i = V \sin(\omega t - \pi/2)/L\omega$, bem como encontra-se a reatância indutiva que é dada pela equação (15), podendo ser chamada também de Impedância indutiva Z_L .

$$Z_L = \chi_L = \omega \cdot L \quad (15)$$

Sendo substituída na corrente a equação fica: $i = V \sin(\omega t - \pi/2)/\chi_L$. O termo V/χ_L , tem unidade de corrente, então, substitui por I ficando como: $i = I \cdot \sin(\omega t - \pi/2)$. Em comparação com voltagem inicial, é possível perceber que a corrente em um circuito com indutor está atrasada em relação a voltagem.

Para resolver circuitos e corrente alternada em um determinado tempo é mais fácil usar os números complexos. Escreve-se tanto a corrente e a voltagem em números complexos ficando dessa forma: $V(t) = V \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t}$, $i(t) = I \cdot e^{j(\omega t - \phi)}$. Com essas informações é possível escrever a impedância complexa que é: $Z^* = V^*(t)/i^*(t)$. Fazendo uma substituição simples, obtém-se a seguinte equação: $Z^* = V \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} / I \cdot e^{j(\omega t - \phi)}$. O termo V/I é uma impedância inicial (Z_0). Fazendo novamente uma substituição simples e mais alguns passos matemáticos chega-se na equação $Z^* = Z_0 \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} / e^{j \omega t} \cdot e^{-j \phi} = Z_0 \cdot e^{-j \phi}$. Nesse ponto pode ser aplicada a relação de Euler, chegando na equação (16).

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (16)$$

Sendo que Z' é a parte real e Z'' a parte imaginária. É necessário saber quais são as funções das impedâncias, real e imaginária, em um circuito. Para tanto, foram analisados circuitos com resistor, capacitor e impedância em números complexos. Para o resistor, a corrente e a voltagem estão em fase, ou seja: $Z_R^* = R$. Isso evidencia que ao trabalhar com o $\text{Re}(Z)$ ou Z^* o resultado será o mesmo.

Para o circuito que contém a capacitância, a corrente está adiantada quanto à voltagem. Isso significa que a parte da Z_C^* vai estar no eixo imaginário negativo, fazendo uma análise gráfica com o número complexo. Com isso, o valor da Z_C^* , é expresso na equação (17). Já para o circuito que contém um indutor, a corrente está atrasada no tocante à voltagem, novamente analisado de uma forma gráfica com números complexos o valor da Z_L^* é dada pela equação (18).

$$Z_C^* = -\frac{j}{\omega \cdot C} = -\frac{j}{\chi_C} \quad (17)$$

$$Z_L^* = j \cdot \chi_L = j \cdot \omega \cdot L \quad (18)$$

Para chegar ao proposto, então, foi preciso analisar a impedância em circuito RLC em série, que contém capacitor, resistor e um indutor. É importante registrar que a impedância se comporta da mesma maneira com associação de resistores²². Assim, é necessário fazer a soma das impedâncias de cada componente do circuito, pois estão em série ficando de tal modo. Enfim, chega-se até a equação (19) que fornece a impedância no circuito correspondente.

$$Z^* = R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \quad (19)$$

Com base na análise das equações (19) e (16), identificou-se que Z' está relacionada diretamente com a parte resistiva e o Z'' com a parte das reatâncias capacitivas e indutivas. Tendo esse conhecimento de impedância é possível partir para a

espectroscopia de impedância e verificar como se comportam a impedância e a permissividade.

Na espectroscopia de impedância existe o termo de admitância, que é o inverso da impedância, chamado de Y sendo sua unidade de medida igual a S (siemens). Vale salientar que Y pode ser escrito de uma forma complexa e é representado pela equação (20).

$$Y = G + jB \quad (20)$$

Levando em conta que G é a parte real, chamada de condutância, e B a parte imaginária, chamada de susceptância. Tais valores serão os que o aparelho irá fornecer para cada medida realizada na espectroscopia de impedância. Com efeito, é necessário relacionar G e B com a impedância, permissividade e condutividade. Será demonstrada essa relação para cada um dos itens citados.

Tem-se o $Y = 1/Z$ sendo que Z pode ser representado na forma complexa e o Y ser substituído pela equação (20)

$$G + jB = \frac{1}{z' + z''} \quad (21)$$

Agora é necessário multiplicar o termo todo que contém a impedância complexa pelo seu conjugado que será $z' - z''$, pulando o passo da multiplicação tem-se que.

$$G + jB = \frac{z'}{z'^2 + z''^2} - \frac{jz''}{z'^2 + z''^2} \quad (22)$$

Para chegar aos valores de G e B são comparados os lados. Com isso, é possível chegar aos valores G pela equação de (23) e B pela equação (24):

$$G = \frac{z'}{z'^2 + z''^2} \quad (23)$$

$$B = \frac{z''}{z'^2 + z''^2} \quad (24)$$

Contudo é necessário fazer mais alguns cálculos para chegar ao valor de z' e z'' em termos de G e B . Para tanto, é necessário isolar o z' da equação (23) e substituir na equação (24), fazendo alguns cálculos, com o intuito de chegar ao valor de z'' que é.

$$z'' = \frac{B}{B^2 + G^2} \quad (25)$$

O mesmo procedimento é feito para encontrar o valor de z' . Isola-se o z'' na equação (23) e realiza a substitui na equação (24), chegando, assim, ao valor de z' .

$$z' = \frac{G}{B^2 + G^2} \quad (26)$$

Para obter a relação da permissividade em termos de G e B , é preciso retomar a equação (9), que descreve a capacitância de placas paralelas. Levando em conta que está em voga uma voltagem com comportamento em termos de seno ou cosseno, pode-se escrever a capacitância de uma forma complexa expressa na equação (27):

$$C^* = C' - C''j \quad (27)$$

A parte da capacitância real (C') corresponde ao armazenamento. Já a parte imaginária C'' é correspondente com a dissipação ou, melhor dizendo, com a perda dielétrica. Ao considerar a capacitância de uma forma complexa, cada termo foi escrito quanto à permissividade real e imaginária. Assim, foi possível obter que a capacitância real é dada por $\epsilon' \cdot A/d$ e a capacitância imaginária por $\epsilon'' \cdot A/d$. Com efeito, ao realizar a substituição na equação (27) tem-se:

$$C^* = (\epsilon' - j\epsilon'') \frac{A}{d} \quad (28)$$

Nesse sentido, a equação (28) mostra uma capacitância complexa em termos da permissividade real e imaginária, bem como da área do capacitor e a distância entre as placas do capacitor. Como se trata de um capacitor, pode-se escrever a capacitância complexa em termos da carga, isto é, $Q = C^*V(t)$, sendo o potencial em função do

tempo. Ao tratar o potencial em razão do tempo, pode-se escrever: $V(t) = Ve^{j\omega t}$. Com esse valor, então, substitui-se na equação da carga de um capacitor para obter:

$$Q = C \cdot Ve^{j\omega t} \quad (29)$$

Falar no capacitor implica em escrever acerca da corrente elétrica em termos da carga desse capacitor que é: $i = dQ/dt$. Substituindo o Q, então, tem-se: $i = d(C \cdot Ve^{j\omega t})/dt$. Fazendo a derivada em relação ao tempo, substituindo o V(t) pelo valor já citado e deixando de um lado os valores que dependem do tempo, obtém-se a seguinte equação.

$$\frac{i(t)}{V(t)} = C \cdot j\omega \quad (30)$$

Sabe-se que Y tem unidade de $1/\Omega$, sendo que a parte esquerda da equação também apresenta unidade de $1/\Omega$. A resistência elétrica é a razão de voltagem por corrente, tendo como unidade Ω . Ao inverter essa relação, a unidade fica $1/\Omega$, justificando porque o lado esquerdo da equação pode ser substituído por Y. Por isso, obteve-se a seguinte equação:

$$Y^* = C^* \cdot j \cdot \omega \quad (31)$$

A partir da equação (20) pôde-se substituir o Y na equação (31). Foi possível também substituir a equação (28) na (31), fazendo a multiplicação e caracterizando a equação:

$$G + jB = j \omega \varepsilon' \frac{A}{d} + j\omega\varepsilon'' \frac{A}{d} \quad (32)$$

Para chegar até a relação de permissividade real e imaginária em termos de G e B, basta fazer a comparação entre o lado esquerdo e o direito da equação acima. Isolando o ε' e ε'' ficam as seguintes equações.

$$\varepsilon' = \frac{dB}{A\omega} \quad (33)$$

$$\varepsilon'' = \frac{dG}{A\omega} \quad (34)$$

Para obter o valor da condutividade em termos de G e B, é necessário partir de algumas considerações. Sabe-se que a condutividade é o inverso da resistividade²² $\sigma = 1/\rho$, e também que a resistividade é expressa por $\rho = R.A/l$, tendo que l é o comprimento, R a resistência e a área da seção transversal. Substituindo o ρ por σ , chega-se até a expressão $\sigma = l/R.A$. Para conseguir chegar ao valor da condutividade complexa, foi necessário analisar novamente um circuito puramente resistivo. Tendo $Z^* = R$, sendo que $Y^* = 1/Z^*$, escreve o Y^* e escreve-se o $Y^* = 1/R$. Dessa forma, o $Y^* = G$, então $G = 1/R$. Assim, tornou-se possível substituir o termo 1/R da condutividade ficando expressa na equação (35):

$$\sigma = G.l/A \quad (35)$$

Sendo assim, chega-se ao valor apenas da condutividade em termos de G, então é necessário escrever a condutividade complexa, que ocorre em termos de G e B. Para isso, é necessário escrever a equação (35) em termos de G que fica $G = \sigma.A/l$. Assim, ao substituir na expressão $Y^* = G$, ficam-se com $Y^* = \sigma^*.A/l$, escrevendo a condutividade complexa. Isolou-se também a σ^* , e tornou-se oportuno escrever o Y^* , para, em seguida, ao realizar alguns passos matemáticos, obter a equação (36)

$$\sigma^* = \frac{G.l}{A} + \frac{i.B.l}{A} \quad (36)$$

Por fim, chegou-se até as equações necessárias para obter as permissividades, impedância e condutividade, quando o programa só evidenciasse o valor de G. Como já foi falado anteriormente, a técnica espectroscopia de impedância permite obter dados como impedância, permissividade a partir de alguns circuitos elétricos como RC, RLC. Diante disso, surgiram alguns modelos para representar determinados comportamentos elétricos, possibilitando relacionar o processo de relaxação dielétrica em escala atômica e microestrutura²⁰.

Um dos principais modelos utilizados para descrever algumas propriedades físicas é chamado de equações de Debye. São equações que mostram a característica de uma propriedade física a partir de um gráfico²⁰. Um modelo geralmente utilizado é o modelo que considera apenas um único tempo de relação²⁴, e é dado em termos das permissividades relativas complexas²⁵ como mostra a equação (37):

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty}' + \frac{\varepsilon_0' - \varepsilon_{r\infty}'}{1 + j\omega\tau} \quad (37)$$

A partir da equação (37) é possível obter os valores da permissividade real e imaginária em termos da frequência, representados nas equações (38) e (39).

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)}{[1 + (\omega \cdot \tau)^2]} \quad (38)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)\omega \cdot \tau}{[1 + (\omega \cdot \tau)^2]} \quad (39)$$

Plotando um gráfico (Cole-Cole), $\varepsilon'' \times \varepsilon'$, o resultado será um semicírculo mostrado na Figura 7. A equação que representa este semicírculo está na referência (19) e (25). O modelo em questão representa um circuito com capacitores e resistores em paralelos, sendo que o tempo de relaxação é dado por aproximadamente $\tau = RC$. Além disso, cada ponto do círculo também representa uma frequência e o ponto máximo representa a frequência de relaxação.

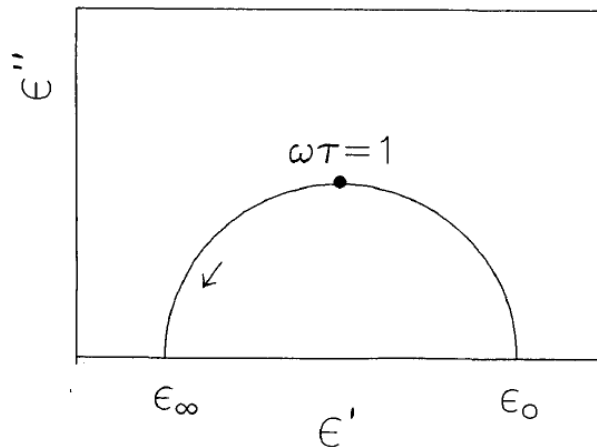


Figura 7: Resposta dielétrica em termos da permissividade imaginária e real em termos de frequência, descentralizado dos eixos das abcissas. Fonte: Referência 25. Adaptada pelo autor.

Outro modelo que é bastante usado é o chamado Brick-layers (tijolo em camada). Tal modelo é usado em cerâmicas e mostra uma resposta dielétrica em termos do grão e contorno de grão²⁶. O circuito utilizado para representar esse modelo, matematicamente, ocorre quando coloca-se um conjunto contendo capacitor e resistor apresentados de modo

paralelo, mas ligados entre si em série²⁶. A equação (40) evidencia a impedância de cada conjunto de capacitores:

$$Z_{RC(\omega)}^* = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (40)$$

Sendo $Z_{RC}^* = Z' - iZ''$ e levando em conta que o primeiro item é a parte real, ao passo que o segundo item representa a parte imaginária da impedância. Fazendo algumas considerações²⁷, chega-se ao valor da impedância real mostrado na equação (41) e o valor da impedância imaginária mostrado na equação (42):

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (41)$$

$$Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (42)$$

Fazendo um gráfico de Z'' x Z' (Cole-Cole), o resultado será um semicírculo parecido como no da na Figura 7, mas mostrando os valores da impedância real e imaginária. Segue a representação deste gráfico na Figura 8.

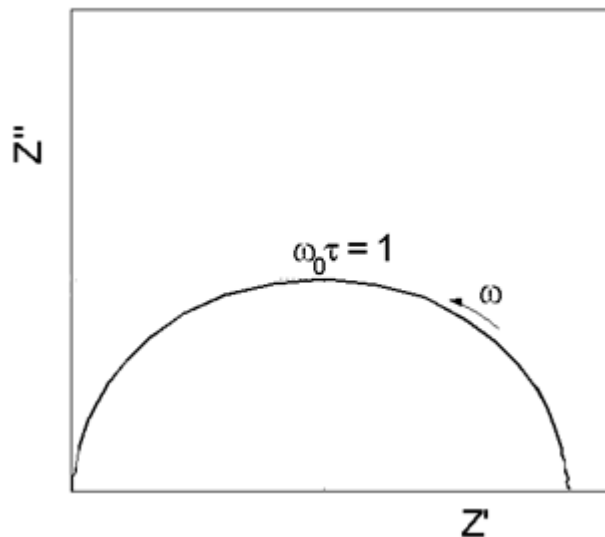


Figura 8: Diagrama da impedância real e imaginária em termos de frequência. Fonte: Referência 27. Adaptada pelo autor.

O diagrama acima apresenta o semicírculo centrado no eixo das abcissas e somente um semicírculo. Isso é um indicativo de que somente há um valor para o tempo

de relaxação. Em outros casos, se este semicírculo não estiver centrado, o valor de relação não será único. No entanto, quando plota-se o gráfico cole-cole o mais correto é aparecer 3 círculos como está apresentado na Figura 9:

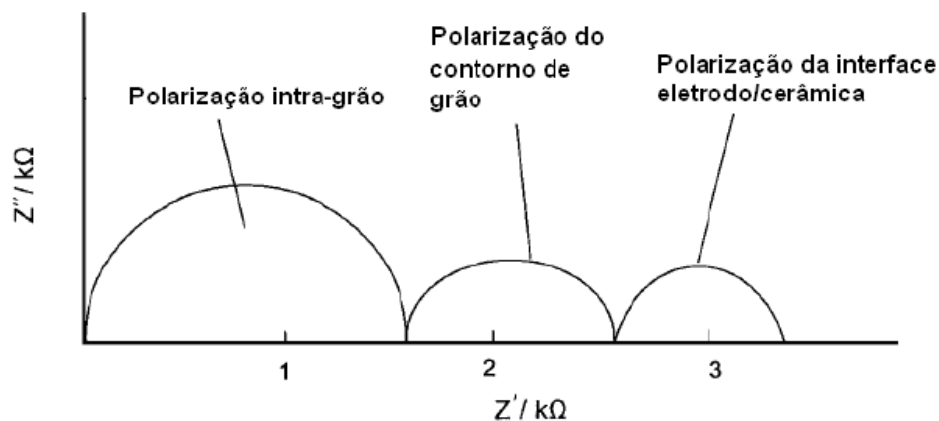


Figura 9: Diagrama cole – cole (Z'' x Z') apresentando cada semicírculo com a devida polarização. Fonte: Referência 28. Adaptado pelo autor.

Cada semicírculo da Figura 9 representa uma polarização específica de um material cerâmico. O primeiro semicírculo apresenta um diâmetro maior e pega uma faixa de frequência, que pode ser considerada baixa, mostrando que quando um gráfico é plotado em cole-cole esse efeito mostra uma polarização interna do grão. Já o outro semicírculo indica que a polarização ocorre no contorno do grão. Em tal semicírculo, a faixa de frequência é menor. Para finalizar a análise, o último semicírculo apresentou uma forma achata no seu máximo e praticamente sendo pega na mesma faixa de frequência do semicírculo anterior. Isso diz que a polarização do material ocorre na interface do material com a cerâmica.

2.6. Materiais Ferroelétricos

Um dos primeiros materiais ferroelétricos conhecidos foi o sal de Rochelle, observado pelos irmãos Curie, em 1880, mas as propriedades dielétricas só foram conhecidas em 1921, por Valasek, na Rússia²⁹. Em 1940, o óxido titanato de Bário com uma estrutura perovskita levantou o estudo sobre a ferroeletricidade⁵. Esses materiais que apresentaram a ferroeletricidade são importantes para aplicação de dispositivos como transdutores, atuadores e aplicações de memórias⁵. Como BiFeO_3 é um dos materiais que

possui ferroeletricidade, que foi apresentado no seu nível estrutural, agora faz-se necessário saber como ocorre a ferroeletricidade conceitualmente.

Considerando um material que possui, no seu interior, inúmeros dipolos sendo que eles estarão desorientados, vai existir uma determinada região de tal material em que os dipolos estarão no mesmo sentido, chamando essa região de domínio de dipolos elétricos. Pode-se dizer que, no geral, existirão várias regiões de domínios de dipolos em um material. Assim, quando um campo elétrico for aplicado, ocorrerá a movimentação desses domínios de dipolos elétricos na mesma direção do campo elétrico.

Os ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea, que pode ser revertida a partir de aplicações em um campo elétrico. Esse fenômeno é salientado por um ciclo de histerese, o qual mostra o atraso do campo elétrico quanto à polarização. Esse ciclo de histerese é representado por intermédio de análise da curva de polarização completa versus o campo elétrico, exposto na Figura 10:

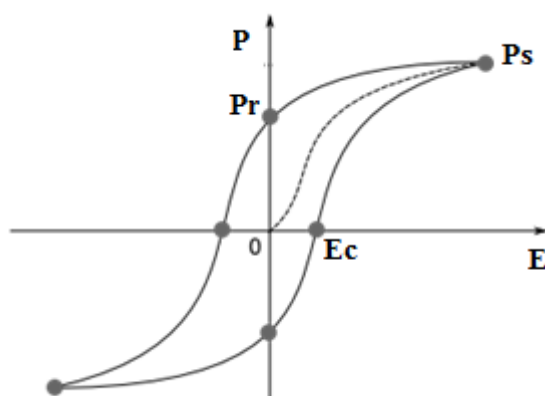


Figura 10: Ciclo de histereses de um ferroelétrico. Fonte: Referência 31. Adaptado pelo autor.

Para entender esta histerese é preciso observar o ponto 0, sendo que, em tal ponto, o campo elétrico é nulo e os dipolos estão totalmente desalinhados. Com o aumento do campo, gradativamente, vai ocorrendo uma orientação desses domínios de dipolos elétricos em direção ao campo elétrico aplicado. Assim, o referido campo vai aumentando até que chegue ao ponto em que todos os dipolos elétricos estejam orientados, não sendo possível mais nenhuma orientação, o que é denominado como Polarização de Saturação (P_s). Em seguida, o campo elétrico vai diminuindo até ser totalmente nulo, mas o gráfico apresenta uma polarização indicando que existem dipolos orientados em relação ao campo aplicado inicialmente, isso é chamado de Polarização remanescente (P_r). Seguindo a linha

da histerese, foi possível constatar que o campo elétrico começa a inverter o seu sentido. Com isso, os dipolos tendem a se orientar até chegar ao ponto em que a polarização total seja zero, o que ocorre porque haverá dipolos orientados em sentidos contrários e, no caso, fazem a superposição. Nota-se que a polarização é zero, o que chama-se de campo coercitivo (E_c), necessário para que a polarização total seja zero. O campo elétrico invertido vai diminuindo até que haja uma P_s invertida, deixando os dipolos orientados no sentido do campo invertido. Sendo assim, o campo elétrico irá aumentar e todo o processo, já citado anteriormente, ocorre até chegar em uma polarização de saturação. Fecha-se, então, o ciclo da polarização em relação ao campo elétrico.

Existem materiais ferroelétricos diante dos quais, mesmo quando um campo elétrico externo é aplicado, não há variação de dipolos elétricos. Essa orientação de dipolos irá ocorrer com a mudança de temperatura e os materiais ferroelétricos são chamados de piroelétricos³⁰, possibilitando que, ao aplicar um campo, haja um ciclo de histerese.

A ferroeletricidade ocorre em determinada faixa de temperatura que irá variar de acordo com cada material. Essa temperatura é chamada de temperatura de transição ou temperatura de Curie^{18,30}, que delimita a ferroeletricidade. Para ocorrer a ferroeletricidade, o material deve estar abaixo da temperatura de Curie. Caso esteja acima, apresentará outra fase chamada de paraelétrica, que não destaca um alinhamento dos dipolos elétricos em relação ao campo.

2.7. Materiais Ferromagnéticos

Antes de falar sobre ferromagnetismo especificamente, deve-se especificar alguns conceitos importantes para o entendimento do assunto. Sabe-se que quando uma espira é percorrida por uma corrente elétrica, um campo magnético é gerado, em virtude da corrente³¹. Fazendo um paralelo com o átomo, quando o elétron está girando em seu orbital, constitui uma corrente e, assim, gera um campo magnético em razão da corrente existente. Não se pode esquecer que o movimento de rotação do spin dos elétrons gera também um campo magnético. Então, o campo magnético de um átomo isolado é gerado pelo movimento dos elétrons em seu orbital e, também, pelo movimento de rotação do spin em seu eixo. Ao considerar vários átomos, alguns elétrons vão girar em orbitais diferentes e apresentarão os spins com direções opostas. Por isso, o campo magnético criado pelo movimento dos elétrons em seu orbital e o do spin irá se anular, tornando o

campo magnético resultante igual a zero ³¹. Entretanto, nem sempre será assim, visto que existem alguns elementos químicos que farão com que o campo magnético resultante não seja zero, sendo considerado como dipolos magnéticos que apresentarão um determinado sentido. Levando em conta os vários dipolos magnéticos, existirá uma região em que alguns dipolos magnéticos vão estar orientados na mesma direção, chamada de domínios magnético, possuindo direções aleatórias³².

Os materiais magnéticos podem ser classificados em paramagnetismo, diamagnetismo e ferromagnetismo. Dentre as três classificações citadas, a mais importante é o ferromagnetismo, que retém propriedades magnéticas mesmo quando um campo magnético não está mais aplicado¹⁸. Uma das características de um material ferromagnético é apresentar domínios magnéticos. Por isso, quando um campo magnético é aplicado em um ferromagnético os domínios magnéticos tendem a ser direcionados para a mesma direção do campo aplicado, ocorrendo uma magnetização que pode ser chamada de B ou M, sendo que essa magnetização pode ser revertida. Tal efeito pode ser visto em um ciclo de histerese, como já foi discutido em ferroeletricidade e que está representado na Figura 11.

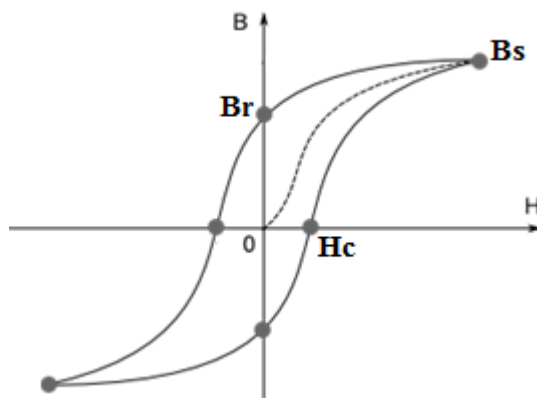


Figura 11: Ciclo de Histerese de um ferromagnético. Fonte: Referência 31. Adaptado pelo autor.

A análise desta figura é a mesma que já foi vista anteriormente em ferroeletricidade. No ponto 0 não existe nenhum campo aplicado e nenhuma magnetização, os domínios magnéticos estão todos aleatórios. Conforme o campo magnético vai aumentando, os domínios magnéticos vão sendo alinhados ao campo, começando a aparecer uma magnetização. Com isso, este campo aumenta até que os dipolos magnéticos estejam todos alinhados. Tem-se, então, o que é chamado de

magnetização de saturação (B_s), representada na imagem como ponto 1. O campo magnético vai diminuindo até chegar em 0, tendo, assim, alguns dipolos magnéticos orientados em direção àquele campo aplicado, indicando que há uma magnetização remanescentes (B_r). Quando o campo magnético começa a ser invertido, a magnetização vai diminuindo até chegar a zero, esse ponto é chamado de campo coercitivo (H_c). O campo magnético invertido continua a crescer até chegar no ponto em que todos os dipolos magnéticos sejam invertidos, ocorrendo a magnetização de saturação invertida (B_s). Em seguida, o campo magnético irá aumentar novamente e todo o ciclo vai ser repetido.

Os materiais ferromagnéticos dividem-se em dois tipos, duros e moles. Os materiais ferromagnéticos duros não apresentam a histerese magnética, já os ferromagnéticos moles apresentam a histerese magnéticas¹⁸.

3. Materiais e Métodos

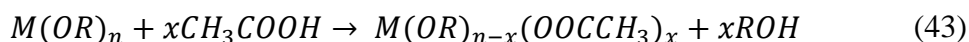
O capítulo correspondente apresenta as etapas da preparação dos filmes finos BiFeO_3 e as descrições das técnicas utilizadas para as análises estruturais e propriedades físicas.

3.1. Preparação dos Filmes Finos

A fabricação de Filmes Finos segue quatro passos, já definidos, que são citados no artigo do Schwartz³³. O primeiro passo é a obtenção de uma solução precursora. O segundo, a deposição dessa solução em um substrato. O terceiro é a queima do orgânico e o quarto passo a cristalização. Juntando os procedimentos citados acima, chega-se ao método de obtenção de filmes finos chamado de Sol-gel, que consiste em uma rota química que busca obter uma solução ou um gel a partir de precursores orgânicos³³.

No estudo proposto, foi utilizado o método denominado Sol-gel modificado, resultando em um processo diferente para a formação da solução precursora. Esse método é chamado também de processo de quelato, utilizando o ácido acético como agente de quelação³⁴. Isso significa que íons metálicos de determinados compostos, nesse caso os reagentes que formam o BiFeO_3 , são envolvidos por ligações covalentes do ácido acético. Um ponto importante que deve ser destacado quando se usa o ácido acético é a vantagem de reduzir a sensibilidade da resina para hidrólise³³, diminuindo o efeito da água na resina

quando entra em contato com o ar. Quando o ácido acético é usado como agente quelante, ocorre a reação dos alcóxidos metálicos³⁴ descritos na equação (43):



Sendo que o M é o metal e o R é um alcóxido, que consiste em um grupo orgânico ligado a um átomo de oxigênio negativo³⁵. O produto da reação em voga é um metal incorporado na estrutura do ácido acético mais um grupo orgânico. Esse é o resultado esperado, pois foi possível constatar que a função do agente quelante é justamente fazer com que a parte metálica seja incorporada. Para o estudo em evidência, as reações que ocorreram serão parecidas com a equação (43). Segue uma descrição de como foram feitas as soluções precursoras, deposições e cristalizações dos filmes finos de BiFeO₃.

3.2. Solução precursora

Uma solução precursora baseia-se na mistura homogênea obtida por alguns precursores. Uma mistura homogênea é aquela solução que apresenta todos os precursores dissolvidos, sem precipitado³⁶. Os precursores são compostos químicos que, quando entram em reação, originam outro composto químico³⁶. Nesse trabalho, os precursores usados foram o Nitrato de Bismuto penta hidratado, com fórmula molecular Bi(NO₃)₃ 5H₂O e Nitrato de Ferro nona hidratado, com fórmula molecular Fe(NO₃)₃ 9H₂O junto com ácido acético, com fórmula molecular CH₃COOH.

Foram feitas algumas soluções precursoras para a obtenção dos filmes finos. As soluções seguiram o mesmo processo, diferenciando as temperaturas e o tempo que a solução ficou sobre a agitação em uma chapa térmica. Destaca-se um diagrama para descrever os reagentes usados e as devidas temperatura para a dissolução de cada reagente.

Seguindo o diagrama representado na Figura 12 como base, será explicado o passo a passo para a fabricação da resina. Foram feitos diversos procedimentos para a preparação da resina, porém são explicados os dois mais importantes para esse trabalho, pois, a partir deles, os melhores poderiam ser obtidos. O primeiro procedimento (P01) consistiu em obter a solução precursora a partir de uma formação de pasta. Inicialmente, o béquer foi higienizado e deixado para secar em uma estufa a 100 °C para que toda água fosse evaporada. Em seguida, o béquer foi colocado em uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 57°C para que todos os reagentes fossem dissolvidos. Na sequência, foram

adicionados 5 ml de ácido acético e uma certa quantidade de nitrato de bismuto, que fica entre de 0% a 10% de mol de nitrato de bismuto. Após ser dissolvido, adicionou-se nitrato de ferro. Posteriormente, com todos os reagentes já dissolvidos, a temperatura foi elevada para 80°C, a solução foi deixada em agitação por cerca 40 min até a resina chegar ao ponto de pasta, com o volume aproximado de 1ml. Em seguida, foi adicionado mais 1,5 ml de ácido acético e deixado em agitação por cerca de 10 minutos. Após essa etapa suspendeu-se o aquecimento, o material foi retirado da chapa e deixado para esfriar por 2 minutos para efetuar a deposição.

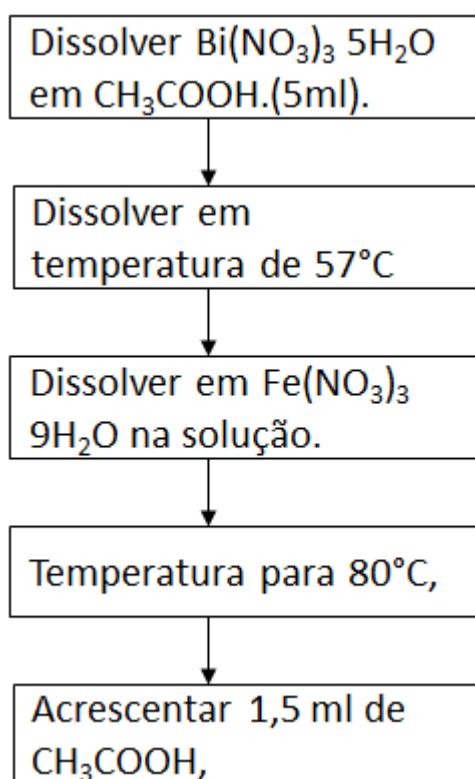


Figura 12: Diagrama para preparação da resina do BiFeO_3 da resina do BiFeO_3 . Fonte: Adaptado pelo próprio autor a partir da Referência 34.

Passou-se, então, para o segundo procedimento (P02), no qual evitou-se a formação da pasta. Durante tal procedimento, a solução ficou sobre agitação por 35 min, com um volume de 1,5ml. Com isso, foi adicionado 1,5 ml de ácido acético e manteve-se por agitação durante 10 min. Após essa etapa, suspendeu-se o aquecimento e o material foi retirado da chapa e deixado para esfriar por 2 minutos para efetuar a deposição.

Em ambas as soluções, para que não houvesse alteração da estequiometria, foi necessário cobrir a resina com papel filme, de forma que não ocorresse contato direto com o ar. Isso foi necessário, pois, quando o béquer ficava aberto para que a soluções

esfriassem, elas evaporavam pelas bordas e isso alterava a estequiometria. Nos dois processos pode-se obter resinas sem precipitado e com boa viscosidade. Vale ressaltar que nem sempre, ao final do processo, a solução estava na viscosidade desejada. Por isso, fez-se necessário adicionar ácido acético e colocar em agitação para atingir a viscosidade almejada.

Foram feitas soluções com 0% ,5%, 7,5% 10 % de mol de Nitrato de Bismuto. Para melhor compreensão, segue a tabela 2 com as porcentagens de nitrato de bismuto e procedimentos que foram utilizados.

Tabela 1 – Tabela contendo as soluções feitas junto com cada procedimento e quantidade de nitrato de Bismuto foram usados. Fonte: Próprio Autor.

Solução	Procedimento	% mol de Nitrato de Bismuto
Solução 01	P01	0 %
Solução 02	P02	5%
Solução 03	P02	0%
Solução 04	P02	5%
Solução 05	P02	7,5%
Solução 06	P02	10%
Solução 07	P02	7,5%

3.3. *Deposição, Pirólise e Cristalizações dos filmes finos BiFeO₃*

Existem várias técnicas de deposição de filmes finos como o dip-coating, spin-coating e outros. A técnica chamada de dip-coating consiste em submergir o substrato na solução precursora. A outra maneira de deposição utiliza a adição da resina no substrato por gotejamento spin-coating³⁷. A técnica usada no trabalho em voga foi a spin-coating. No entanto, antes efetuar a deposição, foi necessário efetuar a limpeza do substrato, para que ocorresse uma melhor aderência entre o filme e o substrato³⁸. Após a limpeza e a deposição foi feita a cristalização, originado assim o filme fino. Seguem as etapas para a limpeza e deposição das soluções e cristalização.

Etapal – Limpeza do Substrato – Com auxílio de uma pinça deve-se levar o substrato até água corrente e deixar que escorra sobre ele por alguns instantes. Em seguida, o substrato deve ser apoiado em uma superfície macia para que, com auxílio de uma

esponja e uma pequena quantidade de detergente, fossem feitos movimentos suaves para higienização do substrato. Após este processo levou-se novamente o substrato para água corrente até que não fossem mais encontrados resíduos de sabão. Assim, com o término do processo, acrescentou-se água destilada ao substrato.

Etapa 2 – Secagem do substrato – Tendo sido realizada a primeira etapa, o filme precisou ser colocado no spinner por vácuo, para que ocorresse a sua secagem. Na sequência, então, o filme foi retirado do aparelho e colocado na chapa de aquecimento em uma temperatura de 250°C por 3 min. Feitos os processos descritos, o filme foi posto para esfriar.

Etapa 3 – Deposição da solução precursora – A técnica spin coating consiste em 4 processos, como descrito na Figura 13: (a) deposição, (b) spin up, (c) spin off e (d) evaporação, fechando o processo de deposição dos filmes. Para a deposição da solução precursora no substrato, utilizou-se uma pipeta pequena para que pudesse apenas cair uma gota no substrato que estava fixo no aparelho spinner por vácuo. Após gotejar a solução no substrato, a resina precisava se espalhar sozinha, por causa da tensão superficial, conforme a referência utilizada para dizer que a viscosidade da solução estava adequada. Após esse processo, colocou-se o filme em rotação fazendo com que o excesso de líquido fosse expelido, caracterizando o processo chamado de spin up. Durante a rotação, algum excesso da solução acabaria saindo também em forma de gotas, evidenciando o spin off. Finalmente, durante o final da rotação do conjunto substrato e solução, correu a evaporação da solução.

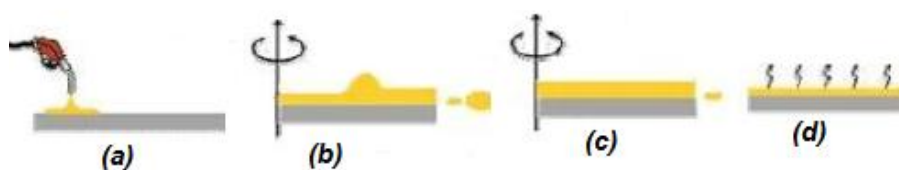


Figura 13 : Ilustração da técnica de deposição spin-coating. (a) deposição (b) spin up (c), spin off (d) evaporaçã. Fonte. Adaptado pelo autor.

Etapa 4 – Pirólise – Na etapa em evidência, o filme foi colocado na chapa de aquecimento para secar a partir de 250°C de temperatura por 3 min e, posteriormente, levado ao forno convencional por cerca de 10 a 30 minutos com temperatura de 300°C.

Etapa 5 – Crescimento dos Filmes – Para aumentar a espessura do filme, as etapas 3 e 4 foram repetidas, progressivamente, de acordo com a quantidade de camadas de solução precursora que se desejou depositar.

Etapa 6 – Cristalização – Após feitas todas as deposições, o filme seco foi levado ao forno com temperatura de 400°C até 700°C.

Na sequência, então, apresenta-se um resumo em forma de tabela especificando a quantidade de camadas de deposição feitas, a solução usada na deposição e as temperaturas de pirólise e cristalização.

Tabela 2 – Resumos dos filmes feitos com a solução que foi usada, quantidade de deposição, temperatura de pirólise e temperatura de cristalização. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Solução	Quantidade Deposição	Temperatura de Pirólise /tempo	Temperatura de Cristalização/tempo
Solução 01	1dep	300°C/15min	400°C/40min
Solução 01	1dep	300°C/15 min	500°C/40min
Solução 01	1dep	300°C/15 min	600°C/40min
Solução 01	1dep	300°C/15 min	700°C/40min
Solução 2	2 dep	300°C/10min	500°C/30min
Solução 2	2 dep	300°C/10min	550°C/30min
Solução 2	2 dep	300°C/10min	600°C/30min
Solução 2	2 dep	300°C/10min	650°C/30min
Solução 3	1 dep	300°C/30min	600°C/1h
Solução 4	1dep	300°C/30min	600°C/1h
Solução 5	1dep	300°C/30min	600°C/1h
Solução 6	1 dep	300°C/30min	600°C/1h

Na tabela 2 percebe-se que a quantidade de deposição para a fabricação de filme fino foi variando, conforme foram sendo realizados as soluções. Na Solução 1 foi determinado usar apenas uma deposição, pois era um teste para conhecer a cinética de cristalização do material em filme fino. Já na Solução 2 foi feito filme fino com duas deposição. Isso veio ao encontro da necessidade de fazer uma tentativa de cristalização elétrica. Para tanto, foi necessário deixar o filme fino com uma maior espessura. Após essa tentativa, identificou-se que era necessário fazer uma variação da porcentagem de Nitrato de Bismuto na formação da resina. Sendo assim, foram feitas as soluções 3,4,5,6 com uma deposição simplesmente para teste e descobrir qual porcentagem de mol de Nitrato de Bismuto precisaria ser colocada na resina no sentido de obter um filme fino

como era esperado, a partir dos objetivos traçados, o que será tratado com mais afinco no item dos resultados. Já em termos de temperatura de pirólise e seu tempo, foi diminuído, porém em seguida teve uma elevação. Isso veio da necessidade de saber se o tempo de pirólise poderia interferir na formação do filme fino ferrita de bismuto. Essa justificativa serviu também para a mudança no tempo de cristalização na fabricação dos filmes finos.

3.4. Tratamento Térmico em Oxigênio

Conforme fora citado na introdução, uma das grandes dificuldades de se trabalhar com o filmes de BiFeO_3 é a alta condutividade, em decorrência das vacâncias de oxigênio. Em alguns testes feitos, obteve-se um filme de boa aparência, sem o surgimento de fases secundárias. No entanto, não foi possível fazer uma caracterização elétrica por conta da alta condutividade que ele apresentou, deixando todos os eletrodos de ouro que são depositados no filme fino para fazer a caracterização elétrica em curto. Na seção que trata da caracterização elétrica tal aspecto é detalhado. Uma das formas citadas na literatura para controlar essa condutividade alta é fazer um tratamento térmico em atmosfera de Oxigênio³⁹. Com base no artigo do Yun. K.Y³⁹, uma tentativa para resolver o problema da condutividade foi fazer um filme obedecendo todas as etapas de preparação de filmes finos, citadas anteriormente. Entretanto, nesse caso, um filme foi cristalizado em ar e depois colocado para fazer um tratamento térmico em atmosférica de O_2 . Segue a Tabela 3 com as quantidades de camadas de deposição feitas, a solução usada na deposição e as temperaturas de pirólise e cristalização.

Tabela 3 - Tabela dos filmes feitos com tratamento térmico. Fonte: Próprio autor

Solução	Quantidade Deposição	Temperatura de Pirólise /tempo	Temperatura de Cristalização/tempo	Tratamento Térmico em O_2
Solução 07	3 dep	300°C/10min	600°C/1 h	-
Solução 07	3 dep	300°C/10 min	-	600°C/5h

A quantidade de deposição usada para fazer esse filme fino apresentada na Tabela 3 é diferente do que foi mostrado na Tabela 2. Isso veio da necessidade de fazer um filme fino para a caracterização elétrica. Assim, quanto mais deposição melhor, principalmente na hora de fazer a caracterização elétrica, deixando o filme fino com uma maior espessura.

Essa decisão foi baseada nos resultados obtidos com base nos filmes finos feitos anteriormente, que estão na Tabela 2 em especial a partir do filme fino feito com a Solução 5, que mostrou o resultado esperado, de acordo com os objetivos já apresentados. Diante disso, foi feito o filme fino com as mesmas condições usadas na Solução 5, mudando apenas a temperatura de pirólise, para deixar mais rápida a sua fabricação. Para a temperatura e o tempo do tratamento térmico em atmosférica de O_2 , foi usada a mesma temperatura de cristalização em ar, mas com um maior tempo de permanência em atmosfera de O_2 , deixando 5 horas o filme fino na temperatura de $600^\circ C$. Foi deixado um tempo longo, para garantir a penetração do O_2 no filme fino.

Durante o tratamento térmico a variação da pressão foi monitorada de 15 em 15 minutos, o que está representado no gráfico de pressão X temperatura na Figura 14.

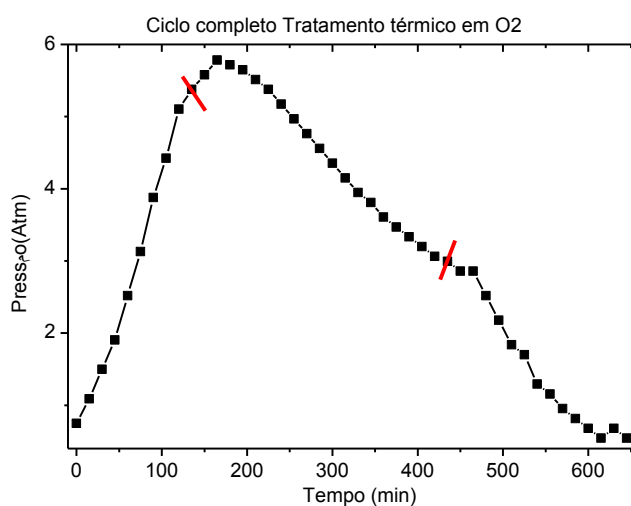


Figura 14: Ciclo do tratamento térmico em atmosférica de O_2 . Fonte: Próprio Autor.

Na figura destacada observa-se um intervalo entre as duas linhas vermelhas que representa a variação de pressão quando a amostra ficou por cinco horas na temperatura de $600^\circ C$. Após todos os processos de fabricação de filmes finos, seguem as apresentações acerca das técnicas que foram utilizadas para as caracterizações estruturais e elétricas.

4. Caracterizações estruturais e elétricas

Os filmes preparados ao longo do trabalho foram analisados com técnicas que permitiram obter uma análise estrutural e elétrica. Dentre essas técnicas, estão a Difração de Raio-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia de força

atômica e caracterização elétricas como medidas dielétricas e ferroelétricas. Segue a descrição de cada técnica.

4.1. Difração de raio-X

A técnica de Difração de raios X baseia-se, principalmente, no espalhamento de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina do material que está sendo analisado⁴⁰. A rede cristalina de um material é definida pela repetição de uma estrutura nas três dimensões chamadas de célula unitária, observando, assim, uma periodicidade caracterizando uma estrutura cristalina⁴¹. Em razão dessa periodicidade da rede cristalina, ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem dos parâmetros de rede da cela unitária podem ser difratadas ao incidirem na rede de acordo com a Lei de Bragg $2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ ^{30, 40}, sendo que o θ é o ângulo, o d é o espaçamento interplanar, o $n = 1, 2, 3, \dots$, e o λ é o comprimento de onda. A Figura 15 ilustra como funciona a lei de Bragg num cristal.

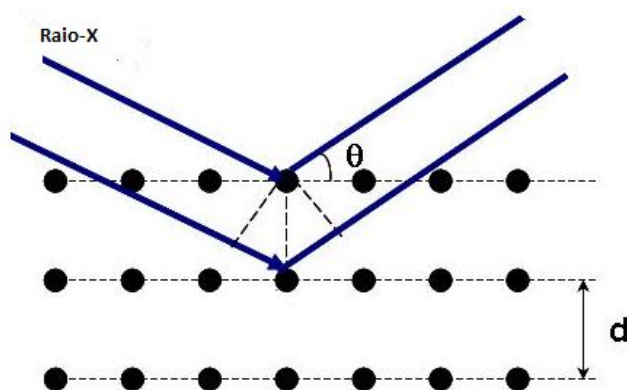


Figura 15- Raio-x em uma rede crsitalina. Fonte: Referência 30. Adaptado pelo Autor.

Sendo assim, quando um Raio-X incide em um material cristalino é possível obter difratograma padrão para cada simetria⁴⁰. Levando em conta que no difratograma são mostradas interferências contrutivas e destrutiva a partir da lei de Bragg⁴⁰.

As caracterizações por difração de raios-X (DRX) foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As configurações usadas foram 2θ variando entre 20° a 60° .

Foram desenvolvidos estudos de refinamento da estrutura pelo método de Rietveld^{42,43} para a determinação dos parâmetros de rede, do tamanho dos cristalitos, do *strain* e do grau de orientação ao longo da espessura dos filmes. A determinação do

tamanho de cristalito e do *strain* nos filmes será realizada com base na análise de Williamson-Hall⁴⁴, considerando a dependência da largura de linha ($\Gamma \cos\theta$) com o $\sin\theta$ no padrão de difração temos que

$$(\Gamma \cos \theta) / \lambda = (1 / D) + [(4\Delta d / d) / \lambda] \sin \theta \quad (2)$$

Onde Γ é largura de linha, d o espaçamento da rede, λ o comprimento de onda, θ o ângulo de Bragg, D o tamanho médio do cristalito e $\Delta d/d$ o *microstrain*. O objetivo com estas análises é determinar as fases cristalinas dos filmes estudados e mapear a evolução do tamanho de cristalito e do *microstrain* dos filmes. No entanto esta análise foi feita para a confirmação da estrutura do filme fino.

4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica chamada de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) fornece informações sobre a forma e tamanho das partículas e topografia da superfície. O princípio da técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas⁴⁵. Esse feixe incide sobre a amostra e provoca uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente sobre a amostra⁴⁵. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons e de fótons, os quais são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados em um sistema analisador específico para cada tipo de sinal.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece uma imagem ampliada e tridimensional da amostra a partir da interação do feixe de elétrons com o material. Entretanto, vale salientar que o material não pode ser transparente aos elétrons. A geração de imagem acontece quando o feixe de elétrons (elétrons primários) é acelerado a partir de uma diferença de potencial e colimado por meio de uma coluna ótico-eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra. O feixe de elétrons, ao focalizar um ponto da amostra, gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Assim, quando o feixe vai varrendo toda a área do material uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto⁴⁶.

Tal análise foi realizada no Departamento de Física de Ilha Solteira, no Microscópio Eletrônico de Varredura, Carl Zeiss EVO. Para a análise, o filme fino foi cortado ao meio. Esse procedimento ocorreu para que fosse possível descobrir a espessura do filme. No caso, é necessário que seja feita uma análise com o filme na vertical. Outra

análise foi realizada na horizontal para identificar como os grãos estão arranjados no filme fino. Antes de fazer a análise foi depositada uma camada de ouro no filme fino, para deixar o filme condutor

4.3. Microscopia de Força Atômica

A técnica permite a obtenção de uma imagem tridimensional da superfície do material⁴⁷. O seu funcionamento baseia-se em uma ponteira varrendo toda a superfície do material, fazendo com que ocorram interações de forças entre a ponteira e a superfície. Diante disso, não é preciso tornar a amostra condutora para que ocorra a imagem. A ponteira se constitui de uma haste e agulha chamada também de cantilever, que está associada com uma pequena mola. Assim, conforme o cantilever vai varrendo todo o material, o conjunto sofre uma pequena deformação em função da força que está nessa região, por conta da interação entre agulha e superfície⁴⁸. Essa deformação é medida com um sensor óptico chamado fotodiodo que equipa o microscópio. Com isso, os dados da magnitude da deformação são utilizados pelo computador para construir uma imagem da superfície da amostra. Isso é possível, pois entre o fotodiodo e o cantilever existe um laser, sendo emitido por uma fonte e qualquer deflexão feita pelo conjunto inteiro é captada pelo fotodiodo.

O microscópio utilizado para a análise foi o Microscópio de Força Atômica, Agilent, situado no Departamento de Física e Química, da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

4.4. Caracterizações elétricas

A técnica utilizada para caracterização elétrica é espectroscopia de impedância que baseia-se em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos e aplicar um estímulo elétrico para, assim, obter uma resposta resultante⁴⁹. Essa técnica permite obter dados como impedância, permissividade a partir de alguns circuitos elétricos como RC, RLC. Na amostra analisada, foi necessário desenvolver uma deposição de eletrodos de ouro. Nesse sentido, cada eletrodo é tratado como um capacitor de placas paralelas. O estímulo usado é a aplicação de um campo que cria uma tensão e assim gera uma corrente. O material foi excitado pelo campo elétrico e terá uma resposta do material em relação a essa excitação que vai ser a corrente elétrica.

A tensão aplicada é do tipo senoidal. Com isso, podem ser medidas partes reais e imaginárias da impedância (tomando a impedância como um número complexo) em função da frequência que compõe o espectro de impedância. Assim, sabe-se que a impedância e permissividade irão ter um caráter complexo, sendo que a impedância complexa é $Z^* = Z' + jZ''$ e a permissividade complexa é $\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon''$.

Para a realização da medida espectroscopia de impedância foi necessário fazer deposição de eletrodos de ouro no filme finos de BiFeO₃, utilizando o aparelho Scancoat Boc Edwards para a deposição de eletrodos e filmes metálicos (Au e Pt). Os eletrodos depositados têm o diâmetro de 0,3mm, e formam uma matriz 10 x 10. As medidas dielétricas foram feitas utilizando o aparelho analisador de impedâncias E4991A Agilent (1 MHz a 3 GHz), variando a voltagem em função da frequência e campo, também foram feitas medidas elétricas em função da temperatura que variou de 300K a 60K, utilizando o aparelho sistema fechado de baixa temperatura Displex ARS CSW-202 (20 a 800 K).

As medidas ferroelétricas foram feitas pelo aparelho Histerese ferroelétrica circuito Sawyer-Tower modificado, que consiste em um osciloscópio, um gerador de funções Agilent 33220A e um amplificador de alta tensão Trek 610E. Os valores de voltagem que podem variar é de 0 até 3000V e de frequência é de 10Hz-100kHz. Os ciclos de histerese apareceram no osciloscópio.

Com essas medidas dielétricas foi possível calcular também a condutividade A_c e D_c , as energias de ativações da condutividade e da relaxação dielétrica e o tempo de relaxação, que serão melhor discutidas nos resultados.

5. Resultados e discussões

Os resultados obtidos a partir das técnicas de difração de Raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e caracterizações elétricas, usadas para investigar as diferentes propriedades dos finos de BiFeO₃ estudados nesse trabalho, serão apresentados nas seções a seguir.

5.1. Difração de raios-X

Os primeiros filmes finos de Ferrita de Bismuto analisados pelo DRx foram para conhecer a cinética de cristalização do material. Essa análise foi necessária para determinar em qual faixa de temperatura especificamente os filmes finos de BiFeO₃

fabricados pelo método Sol-gel modificado com ácido acético são cristalizados, bem como saber se em tal faixa de temperatura surgem as fases secundárias já citadas no capítulo 1.

A Figura 16 resume os estudos realizados pelo DRX nos filmes finos cristalizados em uma faixa de temperatura de 400°C até 700°C, usando a solução 1 e procedimento 1 para a deposição, explicado na Tabela 2. A análise foi feita entre os ângulos 20° a 60°, sendo que nessa faixa apresentam os planos principais do BiFeO₃. Os picos que apareceram no difratograma foram indexados de acordo com os planos (hkl), utilizando o crystmet, fornecido pelas bases de estrutura cristalina.

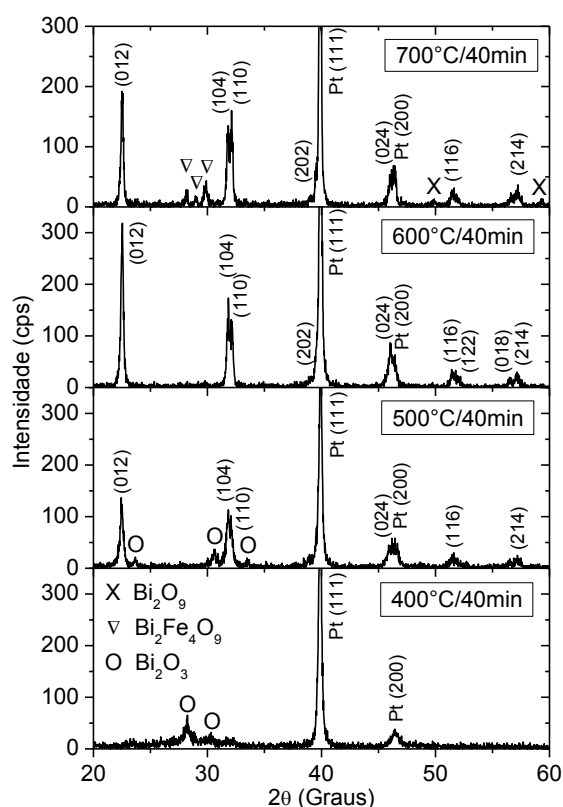


Figura 16 : Difratogramas de raios-X de filmes finos de BiFeO₃ com a composição estequiométrica. Filmes depositados sobre substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) com pirólise a 300 °C por 15 minutos e cristalizados de 400 °C a 700 °C por 40 minutos. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao observar os difratogramas obtidos na Figura 16 com as cartas disponíveis no crystmet, foi possível dizer que a rede cristalina do material é romboédrica (R3c). O que foi possível a partir da comparação dos difratograma dos filmes com a carta ID 554359. Os três picos principais apareceram no mesmo ângulo, tanto da carta quanto dos filmes, sendo que são os planos (012) em $2\theta = 22,52^\circ$, o plano (104) em $2\theta = 31,82^\circ$ e o plano (110) em $2\theta = 32,12^\circ$. No entanto, não é possível afirmar a estrutura só com a base nessa

análise. Para a confirmação da rede cristalina do material, foi necessário fazer um refinamento, para que fosse possível estimar quais redes cristalinas foram próximas ao material encontrado.

No filme cristalizado em 400°C não ocorreu a formação da fase desejada de BiFeO₃. A temperatura de cristalização não foi suficiente, ou seja, não foi oferecida a energia necessária para que a fase desejada cristalizasse. Contudo, observou-se que existem dois picos característicos do material precursor Bi₂O₃, isso indicou que a energia foi suficiente para a formação da fase do precursor. Os picos da fase foram observados comparando os difratogramas do filme Bi₂O₃ com a carta com o ID 3009. Já o precursor ferro não apareceu, pois não teve energia satisfatória para a formação da fase deste precursor.

O filme fino cristalizado em 500°C apresentou os picos da fase desejada de BiFeO₃ e picos de fases secundárias. Nota-se, pela Figura 16, que a temperatura de cristalização foi suficiente para obter o BiFeO₃ cristalizado, mas não o suficiente para suprimir a fase secundária. A fase obtida no filme foi o Bi₂O₃, que expressa um excesso desse reagente nesse filme. Isso pode dizer que uma parte do Bi₂O₃ não entrou na estrutura cristalina ou essa parte não se evaporou por conta da temperatura de cristalização. Esta fase foi obtida novamente pela comparação entre a carta ID 3009 e o difratograma desse filme. O resultado apresentado está de acordo com o diagrama de fase já relatada no trabalho, pois a fase pura é obtida a partir de 600°C.

O filme cristalizado em 600°C, com proporção 1:1 de reagentes, está livre de fases secundárias. Por isso, o filme obteve a fase desejada de BiFeO₃ sem nenhuma outra fase e com uma intensidade de picos mais intenso do que a anterior. Esse resultado está novamente de acordo com o diagrama de fase já relatado, no qual, em 600°C, obteve-se o filme fino sem nenhuma fase. No entanto, apareceu uma pequena fase indesejada em $2\theta = 29,88^\circ$, pois caso se considerasse que em tal filme existisse apenas uma deposição, sendo que quanto mais deposição os picos ficam mais intensos, assim poderia ser dito que apresentou uma pequena sujeira que é a fase não perovskita Bi₂Fe₄O₉.

O filme cristalizado em 700°C mostrou a fase desejada de BiFeO₃ e fase secundária. Nesse filme a fase de BiFeO₃ apareceu com os picos menos intensos. Já a fase secundária, também encontrada, foi diferente do filme cristalizado em 500°C da Figura 16. Essa fase foi uma estrutura não perovskita correspondente a Bi₂Fe₄O₉. Chegou-se até esse entendimento pela comparação do difratograma e pela carta ID 558062 fornecido pelo crystmet. Os três principais picos coincidiram no mesmo ângulo. Pelo diagrama de

fase, essa estrutura apareceu em uma proporção que tem mais ferro. Assim, é possível dizer que o aparecimento dessa fase foi causado pela evaporação do Bi_2O_3 mexendo na estequiometria do material.

Com base nos difratogramas percebeu-se que os filmes finos tenderam a uma melhor cristalização e uma temperatura de 600°C , com uma boa intensidade dos picos e tendo apenas uma pequena fase indesejada de Bi_2O_3 , sugerindo que, em tal temperatura, pode-se começar a evaporar o Bi_2O_3 . Outro ponto a ser observado no filme fino cristalizado a 600°C foram as intensidades dos picos dos respectivos planos (104) e (110) estão aproximadamente duas vezes menor do que o (012). Pelas referências 14 e 15 e junto pela carta observada essa relação deve ser invertida.

Após essa pequena discussão no parágrafo anterior foi desenvolvida uma análise nos filmes feitos com 5% de Bismuto, representado pela solução 2 na Tabela 2, com o procedimento 2. Essa quantidade foi usada para que diminuísse a consequência da volatilidade do Bi_2O_3 , bem como a relação entre os planos (104), (110) e o plano (012) pudesse mudar.

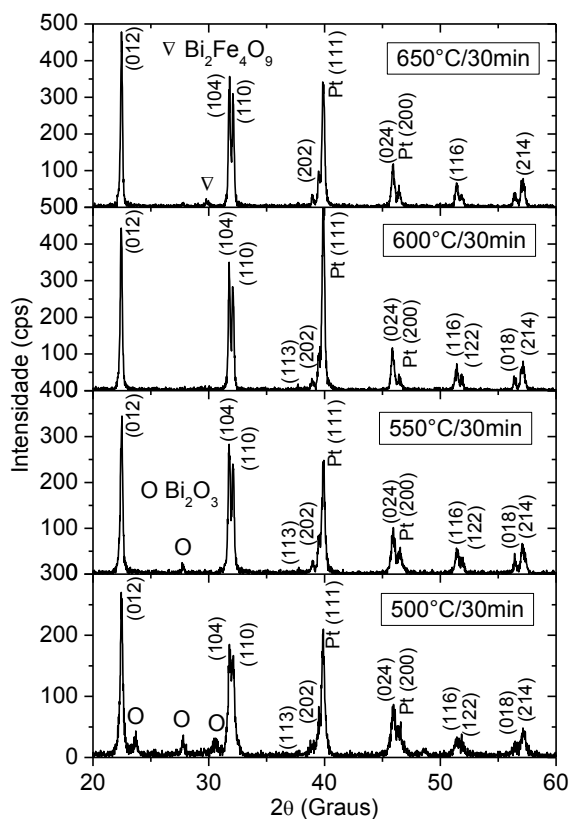


Figura 17 : Difratogramas de raios-X de filmes finos de BiFeO_3 com 5 mol% de excesso de Bi na composição. Filmes depositados sobre substratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com 2 deposições, pirólise a 300°C por 10 minutos e cristalizados entre 500°C e 650°C por 30 minutos. Fonte - Elaborado pelo próprio autor.

Todos os filmes finos da Figura 17 apresentaram a cristalização da fase desejada de BiFeO_3 . Ao comparar os difratogramas com a carta ID 554359, os três principais picos apresentaram coincidências, especificando novamente que a rede cristalina do material foi romboédrica ($R3_C$) em todos os filmes. Percebeu-se que, mesmo mudando a porcentagem de bismuto, a rede cristalina do material não foi alterada em comparação com os filmes feitos com proporção 1:1. No entanto, notou-se que a intensidade dos picos dos planos cristalinos da fase desejada estavam mais intensos, isso pode ocorrer em razão da quantidade de deposição, visto que, quanto maior for o número de deposição, maior será o aumento da espessura do filme.

O filme cristalizado em 500°C apresentou a fase indesejada. A fase que pareceu em tal filme foi a fase do precursor Bi_2O_3 , sendo praticamente igual ao filme cristalizado em 500°C usando a solução 1 na Figura 16, mudando apenas um plano de cristalização. Entretanto, no filme fino analisado os picos das fases do precursor do material BiFeO_3 apareceram em $2\theta = 23,7^\circ; 27,8^\circ; 30,6^\circ$. Já no filme cristalizado em 500°C , da Figura 16, os picos dos planos cristalinos do material BiFeO_3 apareceram em $2\theta = 23,7^\circ; 30,6^\circ; 33,48^\circ$.

O filme fino cristalizado em 550°C apresentou uma pequena fase indesejada. Sendo que esta fase é do precursor Bi_2O_3 , evidenciado em $2\theta = 27,8^\circ$. Se olharmos o difratograma apresentado na Figura 17 como um todo, não por pico a pico, percebe-se o aumento nas intensidades dos picos (012), (104), (110) comparando com o filme cristalizado em 500°C , ocorrendo também uma diminuição da intensidade da fase indesejada. Foi possível dizer, com o aumento da temperatura para cristalização do filme fino, que o excesso de Bi_2O_3 não foi consumido, porém foi entrando na estrutura do material, fazendo com que esse excesso diminuísse e deixando menos intenso o pico característico da fase indesejada.

No filme cristalizado em 600°C não foram encontradas fases indesejadas. Nesse filme, obteve-se a fase desejada de BiFeO_3 totalmente limpa e bem cristalizada, com os picos bem definidos. Comparando com o filme feito com a solução 1, cristalizado em 600°C , que foi exposto na Figura 16, não foi constatado mais o aparecimento da fase indesejada de Bi_2O_3 . Assim, foi possível dizer que o excesso de Bismuto adicionado na preparação da solução precursora, suprimiu a volatilidade do Bi_2O_3 . Analisado também em forma de comparação com os filmes cristalizados em 500°C , 550°C , 600°C , na Figura

16, as intensidades dos picos (012), (104) e (110) ficaram ainda mais intensos com o desaparecimento das fases indesejadas.

No filme cristalizado em 650°C evidenciou-se uma fase indesejada. A fase que estava em tal filme foi a estrutura não perovskita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Por isso, notou-se que o excesso de bismuto não fez com que a fase fosse suprimida. Então, foi possível que esse excesso de bismuto não fosse suficiente para compensar toda a sua evaporação nessa faixa de temperatura.

Nos filmes finos realizados com a solução 2 apresentada na Tabela 2 com o procedimento 2. Foi possível chegar a um dos objetivos esperados, a cristalização da fase desejada sem impurezas (fases indesejadas), representado pelo filme cristalizado em 600°C Figura 17. No entanto, as intensidades dos picos (012), e (104), (110), não estavam na proporção esperada, que era de 1 para 2, mas estavam com uma proporção melhor em comparação com o filme fino da Figura 16 cristalizado a 600°C. Podendo dizer que o excesso de Bi_2O_3 , adicionado no momento da preparação da resina, apresentou ligação direta com as intensidades dos picos.

A partir do filme fino obtido, conforme os objetivos, foi oportuno identificar a necessidade de comprovar se estávamos mesmo trabalhando com o material BiFeO_3 . Para isso, foi feito um refinamento Rietved utilizando o difratograma do filme fino cristalizado em 600°C da Figura 17.

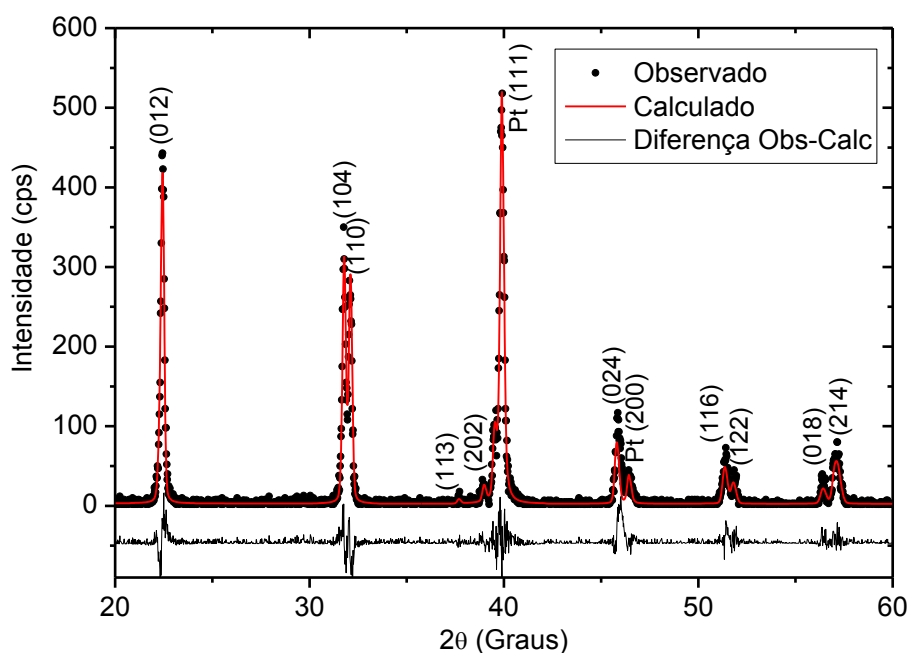


Figura 18: Padrões de difração de raios-X (observado e calculado) de filme de BiFeO_3 com 5 mol% de excesso de Bi na composição, depositado sobre Pt/ TiO_2 / SiO_2 / $\text{Si}(100)$ com

pirólise a 300 °C por 10 minutos e cristalizado a 600 °C por 30 minutos. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 18 apresentou o perfil de difração calculado, observado e a diferença entre o perfil de difração. Aparentemente, essa figura destacou uma boa concordância entre o difratograma observado e calculado, o que indica que o refinamento apresentou uma boa qualidade.

Pela Tabela 4 o grupo pontual deste filme é o R3c, como relatado na literatura. O parâmetro de rede $a = 5,57 \text{ \AA}$, $b = a$, $c = 13,8591 \text{ \AA}$, podendo afirmar que a célula unitária desta estrutura é a hexagonal. Esses resultados são encontrados em cerâmicas. Existem trabalhos na literatura em filmes finos que encontram a estrutura $P4mm^{50}$ e $R3m^{51}$, diferentemente do que é esperado. Uma das possíveis causas dessa mudança de estrutura observada nos difratogramas foi a técnica para deposição usada na referência (50). O método de preparação da solução precursora também foi diferente da referência (51). Assim, é possível dizer que o método usado na deposição de filmes pode interferir na estrutura final do material.

Tabela 4: Resumo dos parâmetros estruturais a partir do refinamento dos dados do filme de BiFeO_3 com 5 mol% de excesso de Bi (com base no resultado da Figura 18: Padrões de difração de raios-X (observado e calculado) de filme de BiFeO_3 com 5 mol% de excesso de Bi na composição, depositado sobre Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) com pirólise a 300 °C por 10 minutos e cristalizado a 600 °C por 30 minutos. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Estrutura romboédrica (grupo espacial R3c)				
	X	Y	Z	U(Å ²)
Bi ³⁺	0,000000	0,000000	0,000000	U _{iso} = 0,078(7)
Fe ³⁺	0,000000	0,000000	0,2228(8)	U _{iso} = 0,060(0)
O ²⁻	0,4366(0)	0,0355(7)	0,9394(4)	U _{iso} = 0,022(8)
$a = 5,5740(7) \text{ \AA}$, $b = a$, $c = 13,8591(2) \text{ \AA}$ e Volume = 372,91(9) Å ³				
$\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$				
$\chi^2 = 1,6$, $wR_p = 28,4 \%$ $R_{exp} = 19,9 \%$				

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os filmes finos podem ter uma orientação preferencial, dizendo que os cristais estão crescendo todos em uma só direção, chamado de crescimento epitaxial. A condição para que isso aconteça é que os parâmetros de rede do material e do substrato sejam

aproximadamente iguais. Pela tabela 2 é visto que o parâmetro de rede do substrato de platina é 3,898(4) Å, sendo distante do parâmetro de rede do material 5,5740(7) Å. Dessa maneira, foi possível afirmar que não há orientação preferencial em uma determinada direção. Então, a mudança das intensidades dos três primeiros picos não se deram pela orientação preferencial.

Tabela 5: Resumo dos parâmetros estruturais a partir do refinamento do substrato (com base no resultado da Figura 18: Padrões de difração de raios-X (observado e calculado) de filme de BiFeO₃ com 5 mol% de excesso de Bi na composição, depositado sobre Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) com pirólise a 300 °C por 10 minutos e cristalizado a 600 °C por 30 minutos. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Estrutura (grupo espacial Fm-3m)				
	X	Y	Z	U(Å ²)
Pt	0,000000	0,000000	0,000000	U _{iso} = 0,073(2)

$a = 3,898(4) \text{ \AA}$, $b = a$, $c = a$ e Volume = 59.22(9) Å³
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Pelo que já foi discutido, pode-se dizer que a proporção entre os picos (012) e os picos (104) e (110) está ligada ao excesso de bismuto. Assim, foram preparadas quatro soluções diferentes, conforme consta no capítulo materiais e métodos. Os filmes finos foram cristalizados na mesma temperatura com o mesmo tempo de cristalização. Essa análise foi feita para verificar se existia alguma relação com o excesso de bismuto e as proporções dos picos já citados.

Nos difratogramas da Figura 19 percebeu-se, com o aumento do excesso de mol de Bi₂O₃, a mudança das intensidades dos picos (012), (104), (110). A proporção desejada para ser encontrada é de 1:2 entre os picos (012) e os picos (104) e (110). Essa proporção desejada foi encontrada no filme fino com 7,5% e 10% de Bismuto.

Nota-se que no filme fino estequiométrico cristalizado em 600°C, apresentado na Figura 19, os picos (012), (104) e (110) apresentaram as mesmas intensidades, ocorrendo também a formação de uma fase indesejada de Bi₂O₃. Já no filme fino cristalizado em 600°C, na Figura 16, os mesmos picos apresentaram uma intensidade de 2:1 e a formação da fase indesejada Bi₂Fe₄O₉. As diferenças observadas nos dois filmes finos estequiométricos, com a mesma temperatura que foram cristalizados, pode estar relacionada com o procedimento usado em cada solução obtida para a deposição dos

filmes. Lembrando que foram feitos dois procedimentos já explicados em materiais e métodos. Já que o primeiro filme fino foi feito com o procedimento 2 e o segundo filme fino foi feito com o procedimento 1. Sendo assim, evidencia-se que o procedimento usado para a formação da resina pode alterar o resultado do filme fino.

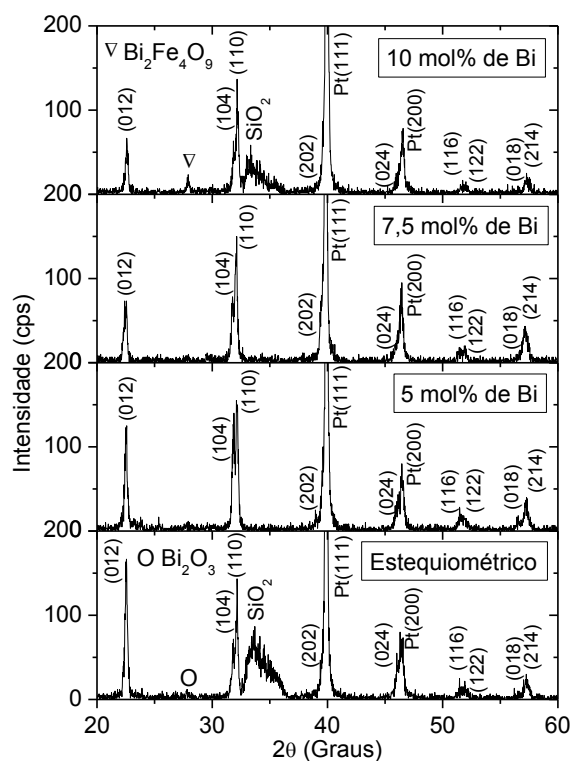


Figura 19 : Difratomogramas de raios-X obtidos para filmes de BiFeO_3 com composição nominal estequiométrica e com excessos 5, 7,5 e 10 mol% de Bi. Filmes com 1 deposições sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com pirólise a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos e cristalizados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O filme fino da Figura 19, com 5% de Bismuto cristalizado em 600°C , apresentou fase desejada de BiFeO_3 . No entanto, os picos analisados não estavam com a proporção desejada. Já o filme com 7,5% de mol de Bi_2O_3 destacou a proporção desejada das intensidades dos picos analisados 1:2 e sem o aparecimento de fase indesejada, apenas com a fase desejada de BiFeO_3 .

No filme fino com 10% de mol de Bi_2O_3 , as intensidades dos picos analisados estavam com a proporção desejada. No entanto, ocorreu a formação da fase secundária, o que não foi o desejado para o trabalho. A fase secundária que apareceu nesse filme é a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, analisada pelo diagrama da fase apresentada na Figura 4, que aparece quando há excesso de bismuto.

Um dos objetivos do trabalho proposto foi o de preparar um filme fino que apresentasse uma fase pura de BiFeO_3 e a partir do qual fosse possível realizar medidas elétricas. Para tanto, foram depositados eletrodos de ouro no filme fino depositado com a solução dois, cristalizando a 600°C com 5% Bi representado na Figura 17. No entanto, não foi possível realizar a caracterização elétrica, pois cada eletrodo depositado no filme fino estava em curto por conta da alta condutividade causada pela redução de Fe^{+3} para Fe^{+2} , ocasionando vacâncias de oxigênio²². Os referentes eletrodos são de ouro e foram depositados no filme fino para a caracterização elétrica, conforme explicado no capítulo acerca dos materiais e métodos. Este filme apresentou uma.

Com os resultados explicitados até então, o filme com melhor encaixe nos objetivos propostos foi o filme cristalizado em 600°C com 7,5% Bismuto. Nesse sentido, para conseguir fazer a caracterização elétrica, foram feitos filmes usando a solução 3, para que fossem cristalizados em atmosférica de O_2 . Os filmes foram feitos, de tal maneira, que foram cristalizados em Ar e levados para um tratamento térmico em atmosfera de O_2 . Tal procedimento foi realizado com base na leitura do artigo de Okuama 2003⁵², que conseguiu neutralizar a alta condutividade fazendo um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.

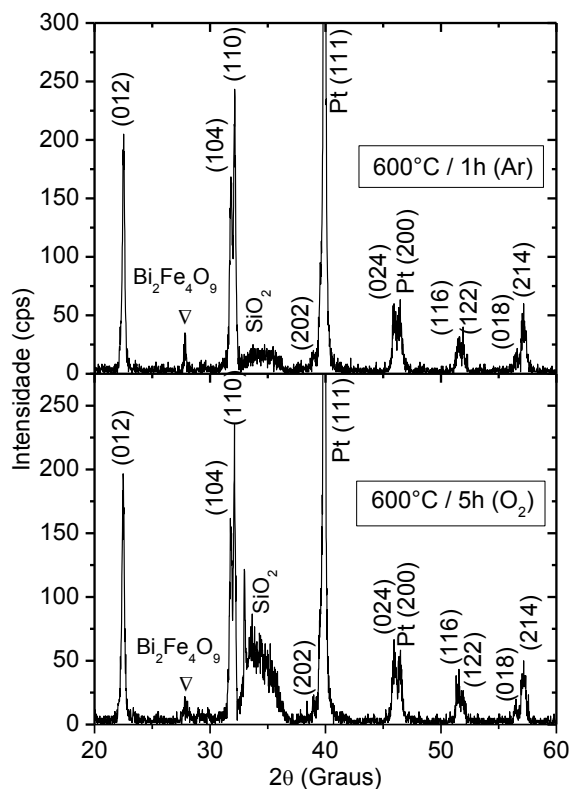


Figura 20 : Difratomogramas de raios-X obtidos para filmes de BiFeO_3 com 7,5 mol% de excesso de Bi na composição, depositados sobre substratos de Pt/ TiO_2 / SiO_2 / $\text{Si}(100)$ com 3 deposições e pirólise a 300°C por 30 minutos. Os filmes foram cristalizados a: 600°C

por 1 hora em atmosfera aberta (Ar) e 600 °C por 5 horas em atmosfera de O₂. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Nos difratogramas analisados na Figura 20, percebeu-se a diminuição da fase secundária com o tratamento térmico em atmosfera de O₂. Foram mostrados também todos os picos indexados com intensidades menores nesta mesma atmosfera.

O filme fino cristalizado em atmosfera ambiente, representado na figura, não apresentou o mesmo resultado do filme da Figura 19, cristalizado em 600°C com 7,5%. Isso ocorreu em razão de algum procedimento diferente não evidenciado que pode ter acontecido na hora da fabricação da solução e deposição. Nos filmes da Figura 20, foram apresentadas as fases Bi₂Fe₄O₉, evidenciando que existe um excesso de bismuto. No entanto, o filme fino tratado termicamente em atmosférica de O₂, satisfaz a expectativa, que era de diminuir a condutividade (a ser discutida em momento posterior).

5.2. Caracterização microestrutural MEV e AFM

As caracterizações das microestruturas apresentadas na seção correspondente referem-se ao filme de BiFeO₃, estequiométrico, 5 mol% e 7,5 mol% de excesso de Bi na composição, depositado sobre Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100), com pirólise a 300 °C por 10 minutos e cristalizado a 600 °C por 30 minutos em atmosfera ambiente e O₂.

5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 21 mostra a caracterização feita usando o microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 21, item (a), mostra uma imagem criada na parte superficial do filme com 7,5% mol de Bismuto, utilizando a solução 7. Na figura 20, item (b), mostra-se a espessura do material, que é 300 nm.

Partindo da análise da Figura 21, item (a), pode-se dizer que a microestrutura do material apresenta grãos de tamanhos diferentes, contornos de grãos definidos e alguns poros. Observa-se ainda que os grãos não estão distribuídos de uma maneira homogênea, isso é evidenciado, pois a imagem apresenta algumas ondulações. Na mesma imagem, também, existem alguns buracos que são chamados de poros, mas essa quantidade não traz grandes danos ao material. Na literatura, são encontrados resultados como o de Lahamar A, que apresenta uma figura de MEV com uma distribuição homogênea e grãos praticamente iguais. Já neste trabalho não foi obtida uma certa homogeneidade, mas os

grãos estão bem definidos. Essa diferença de estrutura pode estar diretamente ligada à cinética de cristalização, como a mudança de alguns parâmetros, isto é, a pirólise e a temperatura de cristalização.

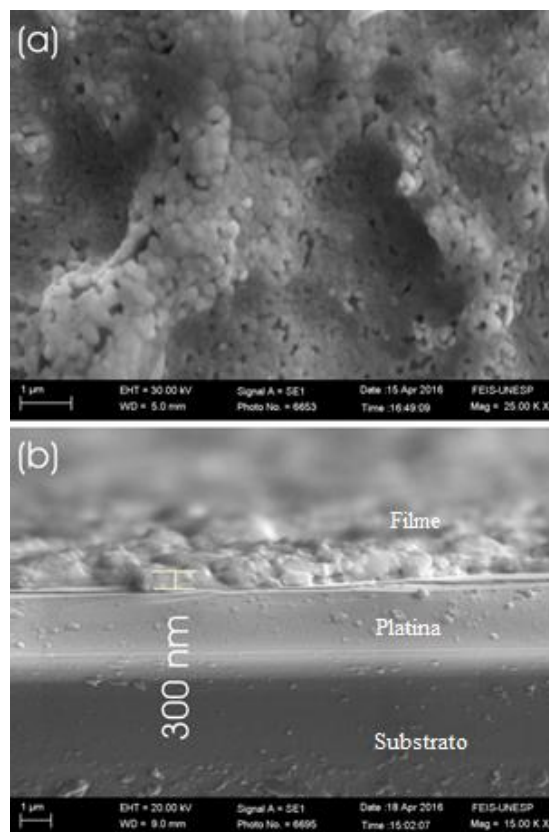


Figura 21 : Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filme de BiFeO_3 (com 7,5 mol% de Bi em excesso) depositado sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si com 3 deposições e cristalizado em 600°C por 30 min. (a) Imagem da superfície e (b) corte transversal. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 21, item (b), contém a imagem criada a partir de um corte transversal feito no filme fino. Por meio da análise do MEV, a espessura do material é de 300 nm. Percebe-se, também, uma boa aderência entre o filme a platina.

5.2.2. Microscopia de força atômica

A Figura 22 apresenta imagens de microscopia de força atômica (AFM) do filme estudado. Na Figura 22 os itens a) e c) representam a topografia dos filmes finos estequiométrico e com mol 5% de excesso de Bismuto. Percebe-se que ambas as imagens apresentam os grãos bem definidos, sendo que, no caso dos grãos mais claros, significa que são encontrados mais na superfície e os grãos mais escuros estão mais distantes. Ao

comparar as duas imagens, então, nota-se que a primeira está com uma distribuição de grãos mais uniforme. Já a imagem c) alguns pontos da superfície apresentam umas placas de grão e também grão pequenos, assim não tendo uma homogeneidade em termos de grão. Os pontos escuros nas duas imagens podem ser vale ou poros, porém não foi realizada nenhuma análise mais profunda para dizer se são vale ou poros.

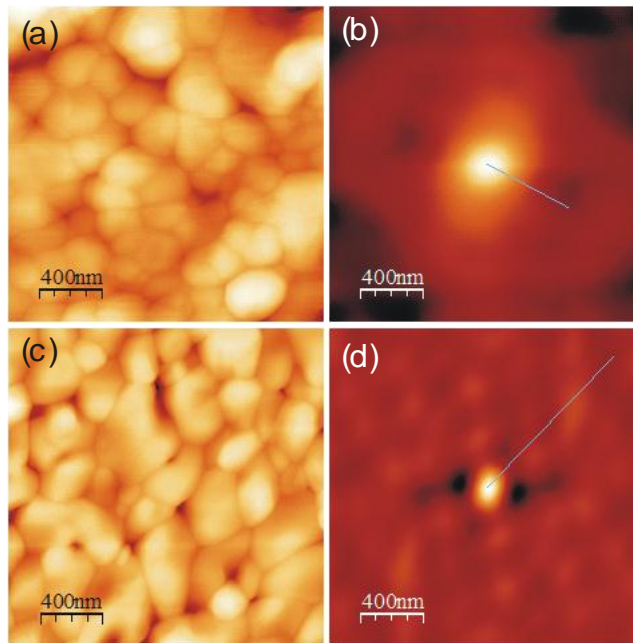


Figura 22 : Imagens AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$). (a) Topografia e (b) auto-correlação da topografia de filme de BiFeO_3 estequiométrico depositado sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizado a 600°C por 40 min. (c) Topografia e (d) auto-correlação da topografia do filme BiFeO_3 com 5 % de excesso de Bismuto depositado sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizado a 600°C por 30 min. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 22, os itens c) e d) são as autocorrelações da topografia dos filmes finos estequiométrico e com composição de mol 5% de excesso de Bismuto. Essa técnica de autocorrelação é bastante usada quando se tem dados topográficos do material^{53,54}. As imagens de autocorrelação foram feitas por meio de uma transformação específica, como indicado na equação (31):

$$C(r_1, r_2) = \sum_{x,y} D(x, y)D(x + r_1, y + r_2) \quad (44)$$

Sendo que $D(x, y)$ é proporcional à topografia. Assim, as funções de auto-correlação $C(r_1, r_2)$ indicam algumas regularidades da topografia, com período bem definido ao longo de uma direção específica, Para entender essa regularidade da

topografia, é necessário fazer outra transformação, representado na equação (44), e então, forneceram dados suficientes para montar um gráfico como na figura 22.

$$C(r) = \sigma^2 \exp\left[-\left(\frac{r}{\xi}\right)^{2h}\right] + (1 - \sigma^2) \exp\left[-\frac{r}{r_c}\right] \cos\left(\frac{\pi r}{a}\right) \quad (45)$$

Na equação (45) existe dois termos, sendo que o primeiro se refere a correlação de curto alcance e o segundo termo relaciona a correlação de longo alcance, todos em termos da regularidade da estrutura⁵⁴. No Primeiro termo, temos as componente r e ξ , que representa a distância do máximo central a partir da imagem de auto-correlação e o raio de correlação de curto alcance. Já no segundo termo temos o r_c , que representa o comprimento da correlação em longo alcance e o a é o período da estrutura.

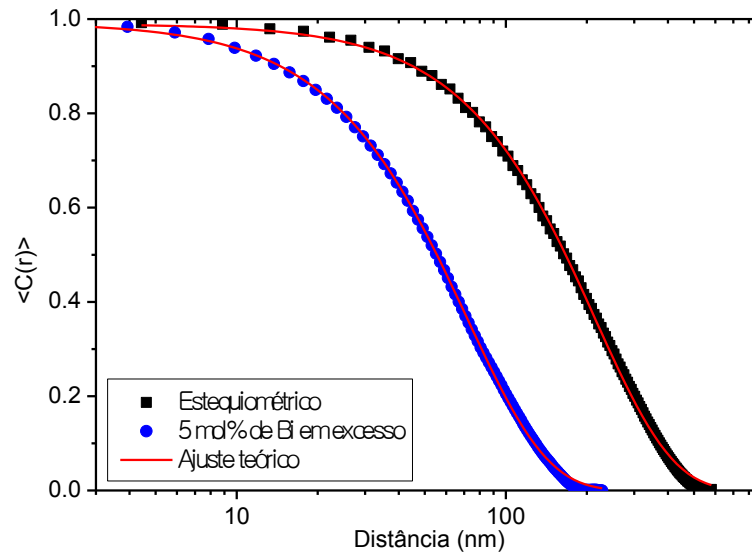


Figura 23 : Curva de auto-correlação da topografia de filme de BiFeO₃ (composição nominal estequiométrica) depositado sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e cristalizado e 600°C por 40 min. Curva de auto-correlação da topografia de filme BiFeO₃ (5 mol% de Bi em excesso) depositado sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e cristalizado e 600°C por 30 min. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.3. Caracterização elétrica

As caracterizações elétricas apresentadas na seção em voga referem-se ao filme fino de BiFeO₃, utilizando a solução 7 com 7,5 % de mol de B₂O₃ na composição, como mostrado na Tabela 2. Foram feitas 3 deposições sobre Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100), com pirólise a 300 °C por 10 minutos, cristalizado em 600°C em 1h em ar, depois tratamento térmico a 600°C em 5h em atmosfera de O₂.

5.3.1. Influência do Temperatura

Na subseção proposta estão as análises no filme BiFeO_3 variando a temperatura em função da frequência, com o campo dc desligado. Essas medidas foram feitas após as medidas com o campo elétrico aplicado, que será tratado na próxima seção.

Na Figura 24 são apresentadas as medidas da permissividade real e imaginária em função da frequência variando as temperaturas. Percebe-se, com a diminuição da temperatura, que os valores de ambas permissividades diminuem. Com efeito, pode-se dizer que a temperatura é proporcional às permissividades. Ademais, a partir da elevação da temperatura serão obtidos valores maiores.

Analisando o comportamento dos valores das permissividades real e imaginária na mesma Figura 24, é possível dizer que esse comportamento não corresponde ao modelo de Debye. Vale salientar que parte-se da análise dos comportamentos em função da frequência nas referências (19) e (25), não podendo tirar nenhuma informação sobre tempo de relaxação contido no gráfico. Contudo, é possível constatar na imagem que a permissividade real e imaginária estão variando fortemente com a frequência indicando que ocorre uma dispersão. Para confirmar essa suposição na permissividade imaginária, é necessário dizer que na imagem citada na escala está muito alta, deixando a impressão de que, a partir da frequência 10 kHz, ela se torna constante. No entanto, quando altera-se a escala, identifica-se que não é constante e fica confirmada a hipótese de dispersão.

A partir da Figura 24, é possível dizer ou estimar qual polarização ocorre no material, simplesmente por efeito de comparação com a Figura 6, apresentada na seção 2.2. Ao observar os dois gráficos, é possível supor que a polarização que ocorre é a iônica.

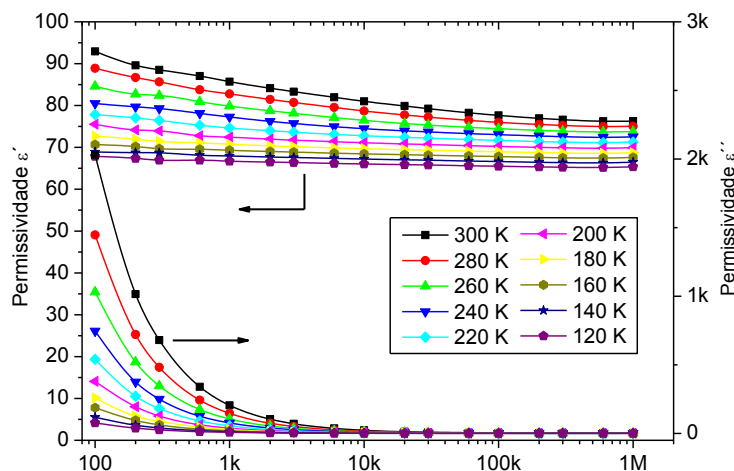


Figura 24: Dependência da permissividade elétrica (real e imaginária) com a frequência, para diferentes temperaturas, para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 25 mostra o diagrama da impedância real e imaginária em função da temperatura e em termos das frequências. Examinando as imagens como um todo, percebe-se que não foram consideradas as frequências maiores do que 6 kHz, já que o comportamento das permissividades acima desta frequência foram os mesmos.

Ao verificar a literatura, foi observado que no trabalho de KUMARI (55) obteve-se valores mais baixos para impedância imaginária. Esses valores diferentes podem estar ligados ao aumento ou diminuição da temperatura. No trabalho de KUMARI, ele varreu a impedância na faixa de temperatura de 650 K até 450 K. Já neste trabalho a faixa de variação de temperatura ficou entre 300 K e 140 K. Portanto, pode-se dizer que, conforme a diminuição da temperatura, é possível ocorrer um aumento da impedância imaginária. É correto afirmar isso por conta da definição de impedância imaginária, que está ligada com parte de armazenamento. Quanto menor for a temperatura, menor será a mobilidade dos dipolos e maiores serão as impedâncias.

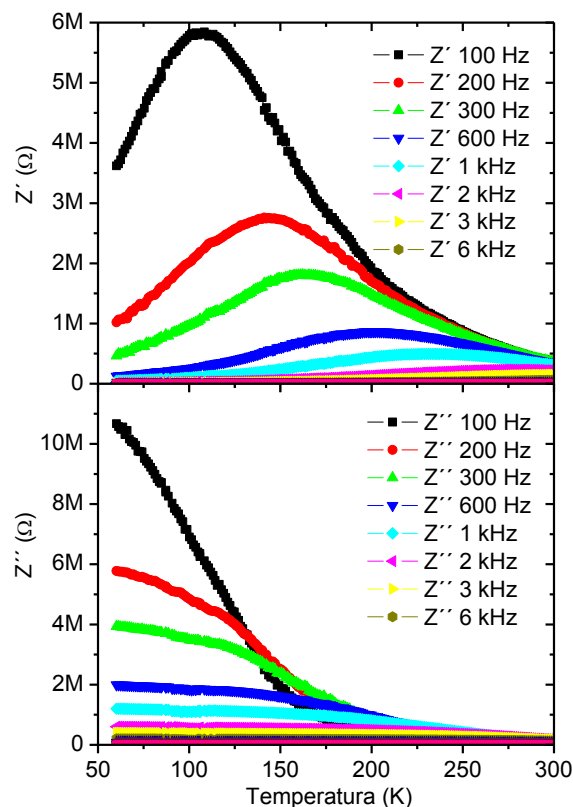


Figura 25: Dependência das partes real e imaginária da impedância com a frequência, para diferentes frequências, para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 26 (a) representa o diagrama do cole-cole em termos da temperatura. Percebe-se que, conforme ocorre a diminuição da temperatura, os semicírculos criados vão abrindo. As temperaturas de 300K até 240K possuem semicírculos bem definidos e fechados. A partir da temperatura de 220K os semicírculos sendo abertos. Os valores menores do que 140K não foram levados em conta, pois apresentam a mesma forma de semicírculo nessa temperatura. Buscando na literatura esse comportamento ele foi encontrado também em outros artigos como os de Wu e Wang que constam nas referências (56).

Outro ponto a ser discutido diz respeito ao local em que ocorre a polarização do material, como discutido na seção 4.5. Tudo indica que a polarização ocorre no interior do grão, pois não há nenhuma evidência do aparecimento dos outros dois semicírculos como representado na Figura 9. A mesma conclusão foi encontrada por Wu e Wang⁵⁶, sendo que, no trabalho citado, foi feito uma análise com a temperatura mais elevada. Assim, foi possível concluir que o mesmo comportamento ocorre em temperatura baixa e também em temperatura alta.

A Figura 26 (b) mostra a dispersão que ocorre conforme o aumento da temperatura, sendo que o ponto máximo do valor de cada curva vai se movendo de acordo com o aumento da frequência e da temperatura. A curva apresentada também está totalmente limpa, sem nenhuma deformação, indicando que existe apenas um único tempo de relação, podendo chamar essa figura de figura de relaxação. Ou podemos falar que é uma figura de dispersão, por causa da movimentação do máximo em termos da frequência.

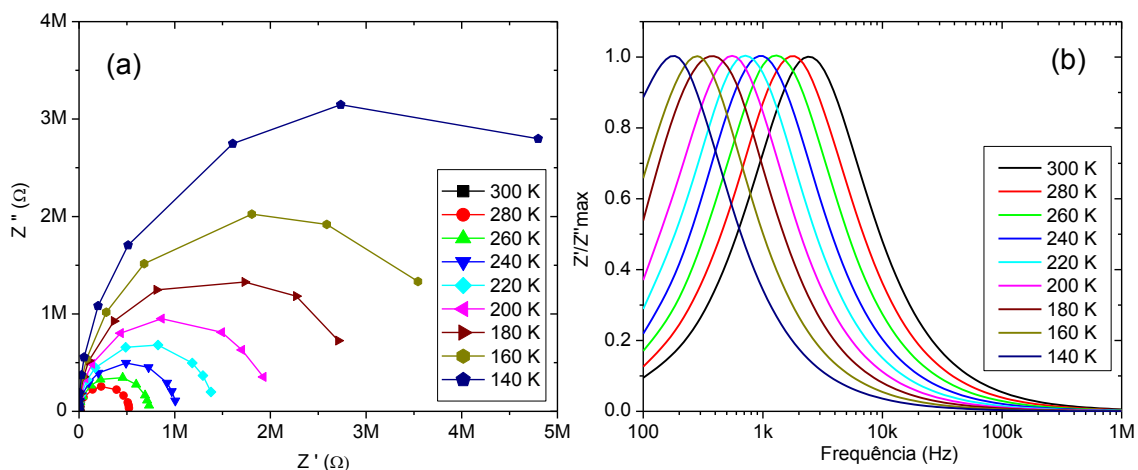


Figura 26: (a) Diagrama de impedância Cole-Cole e (b) Dependência da parte imaginária da impedância (Z''/Z''_{max}) com a frequência, para diferentes temperaturas, do filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 27 (a) mostra o diagrama do comportamento da frequência com a temperatura, indicando que as duas grandezas são diretamente proporcionais. A figura evidencia também um comportamento linear entre essas grandezas.

A Figura 27 (b) representa o diagrama do \ln do tempo de relaxação com o inverso da temperatura. O valor do tempo de relaxação foi calculado por meio da equação (12), descrita na seção 2.5. O valor da frequência máxima foi achado a partir da Figura 26 (b), olhando os seus máximos. Assim, foi plotado o gráfico com o inverso da temperatura originando o diagrama abaixo já citado. Observando a imagem foi possível calcular a energia de ativação, pois em um certo ponto do gráfico ele tem um comportamento linear. Dessa maneira, chegou-se ao valor da energia de ativação de 0,045 eV. Tal valor é muito baixo quando se compara com o valor obtido na Referência 56. Isso pode estar ligado diretamente com a temperatura que foi analisada na amostra. No trabalho proposto, no caso, foi usada a faixa de temperatura 300K até 140 K. Por outro lado, no estudo que foi referenciado usou-se a temperatura a partir de uma faixa de 353K até 473K. Com isso, foi mostrado que para baixa temperatura a energia de ativação é menor, isso indica que a energia necessária para começar o processo de orientação é bem menor, do que para temperatura maiores.

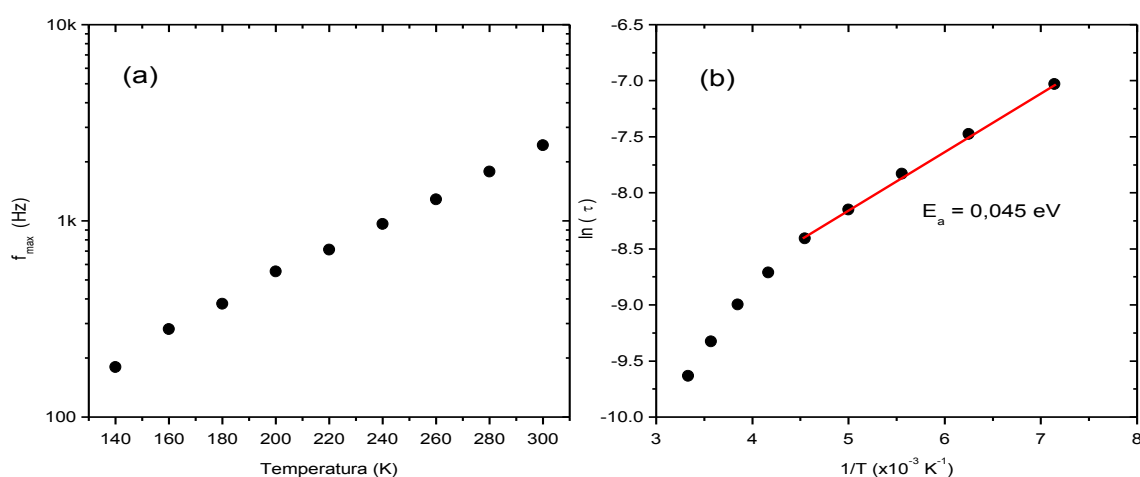


Figura 27: (a) em função da temperatura. (b) Dependência de $\ln(\tau)$ com o inverso da temperatura do filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 28 (a) evidencia o comportamento da condutividade A_c em função da frequência em termos da diminuição da temperatura. A Figura 28 mostra que, com a diminuição da temperatura, a condutividade também diminui os seus valores. O comportamento é o mesmo encontrado nos trabalhos citados na referência 56 e 55.

Percebe-se que os valores da condutividade ac são em torno de 10^{-5} s.m^{-1} a 10^{-6} s.m^{-1} . Esses valores são próximos e até mais altos se comparados com a literatura. Olhando o trabalho de Wu. Jiang (56), constata-se que ele conseguiu valores próximos a 10^{-5} s.m^{-1} até 10^{-8} s.m^{-1} , em uma faixa de temperatura entre 20°C e 200°C , diferentemente do trabalho apresentado que variou na faixa de temperatura de 300 K até 160 K. O que indica que foi possível encontrar valores menores de condutividade ac em baixa temperatura.

Outro comportamento a ser observado é em termos da frequência. Em faixas de frequência entre 100Hz e 10kHz ocorre uma variação da condutividade ac. Já na faixa acima de 10 kHz até 1MHz a condutividade fica constante. Identificou-se, novamente, o indício de que para altas frequências a condutividade não se altera.

De acordo com a Figura 28 (b), calculou-se a condutividade dc em função do inverso da temperatura. É necessário dizer que a condutividade é um processo termicamente ativado, pois torna-se possível escrever a condutividade em termos da Arrhenius, como mostra a equação (46):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{E_a}{K_B \cdot T}} \quad (46)$$

Sendo que σ_0 é a condutividade quando $T \rightarrow \infty$, E_a , energia necessária para o processo de condução, o K_B e T já foi definido. Fazendo uma extrapolação da condutividade σ_{ac} para zero ($\sigma_{ac} \rightarrow 0$), encontra-se valores da condutividade dc (σ_0). Após esse procedimento foi necessário aplicar o ln dos dois lados na equação (46), e fazer alguns procedimentos matemáticos chegou na equação (47). Sendo possível calcular a energia de ativação necessária para começar o processo de condução.

$$\ln \sigma_{ac} = \ln \sigma_{dc} - \frac{E_0}{K_B \cdot T} \quad (47)$$

Com esses procedimentos chegou-se na Figura 28. O comportamento da curva da condutividade dc aparece de uma forma linear conforme a diminuição da temperatura, pois a temperatura do gráfico é o inverso. Assim, o começo do gráfico mostra as temperaturas mais altas. Tendo esse comportamento, foi possível calcular a energia de ativação em alta temperatura e em baixa temperatura. Percebe-se que para a alta temperatura o valor da energia de ativação é de 0,11 eV, já para a baixa temperatura é de 0,091 eV. Em trabalhos existentes na literatura, tais como os já citados, foram encontrados

para alta temperatura os valores de 0,73 eV. Para temperaturas menores valores de 0,37 (56). Assim, pode-se considerar que conforme a temperatura diminui a energia de ativação também diminui.

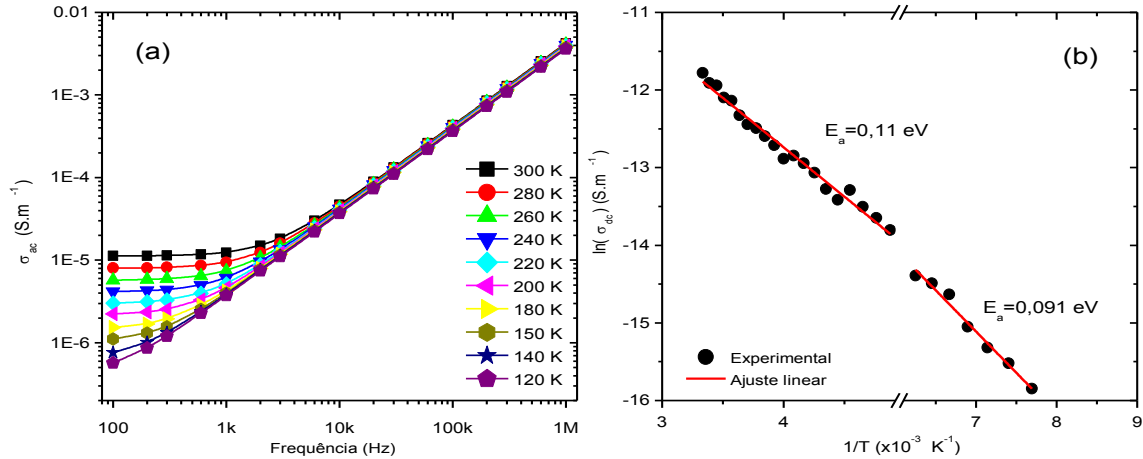


Figura 28 : (a) Condutividade ac em função da frequência, para diferentes temperaturas. (b) Dependência de $\ln(\sigma_{dc})$ em função do inverso da temperatura para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.3.2. Influência do campo elétrico dc

A subseção em voga apresenta dados que fazem referência às medidas elétricas aplicado um campo dc em uma determinada faixa de frequência. Em uma análise realizada a partir da literatura, no caso, não foram identificados trabalhos ou artigos que tenham feito investigações de caracterização elétrica envolvendo a variação do campo. Sendo assim, é possível que alguns comportamentos estejam em estudo. Por isso, todas as conclusões feitas serão apenas suposições.

A Figura 29 representa a medida de permissividade real e imaginária em função da frequência para determinado campo elétrico dc. Na medida mencionada, variou-se a voltagem aplicada na amostra para analisar o seu comportamento com base na alteração da voltagem de 0 V até 3,6 V em uma faixa de frequência de 100 Hz a 1MHz.

Olhando para a Figura 29 como um todo e comparando com a Figura 24, o comportamento da permissividade real e imaginária são os mesmos e até os valores são parecidos. Assim, é possível dizer que a mesma análise realizada para a temperatura pode ser feita também para o campo.

Analisando a Figura 29 percebe-se que, com a variação da voltagem, ocorre uma diminuição da permissividade real e um aumento da permissividade imaginária. De tal

forma, há a evidência de que o campo é inversamente proporcional à permissividade real e diretamente proporcional quanto à permissividade imaginária.

Continuando a análise da Figura 29, observa-se que na faixa da frequência entre 100Hz a 10kHz ocorre a variação da permissividade em termos da frequência. Já para frequências mais altas esta variação não é percebida, isso pode ocorrer em razão do material responder à baixa frequência e não à alta frequência. De um modo geral, as permissividades diminuem com o aumento da frequência. Esse comportamento foi visto também no trabalho de WANG, 2006 citado na referência (57). No trabalho em voga, a explicação para esse fenômeno tem a ver com a relaxação de dipolos, pois, em baixa frequência, os dipolos respondem quanto ao campo aplicado, influenciando, com isso, a diminuição da permissividade, conforme o aumento da frequência. Pode-se observar também que ocorre a dispersão, visto que as permissividades estão variando com a frequência.

Outro ponto importante de destaque com base na figura é a indicação de uma polarização iônica no filme fino analisado. Essa sugestão é comprovada ao analisar a Figura 6. Percebe-se que a permissividade real e imaginária apresentam o mesmo comportamento e a mesma faixa de frequência da figura mencionada. Por isso, a frequência observada está entre 100Hz e 1MHz. Indicando, assim, que no filme em questão ocorre a polarização iônica. Como foi visto na seção 2.2, a polarização iônica ocorre em baixas frequências. Nesse sentido, pode-se dizer que esse filme responde bem em baixas frequências. Já em frequências altas ele não tem uma resposta eficaz.

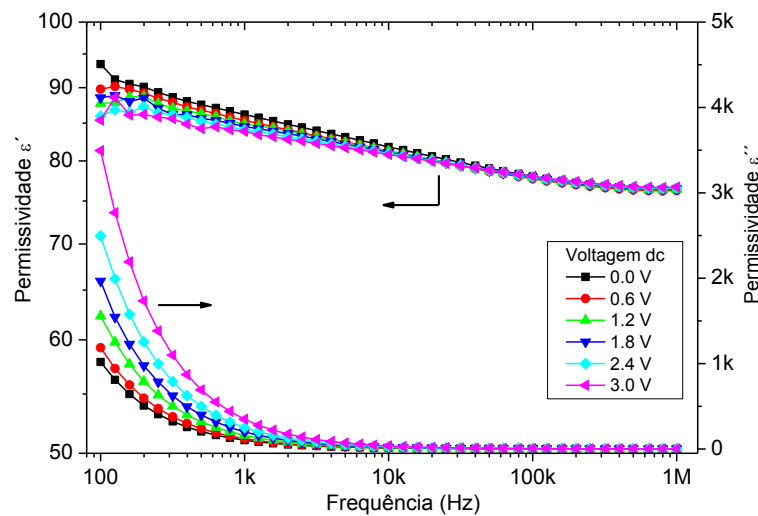


Figura 29 : Dependência da permissividade elétrica (real e imaginária) com a frequência, para diferentes voltagens dc, para o filme de BiFeO₃. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 30 representa a medida da impedância real e imaginária em função da frequência variando o campo dc. Na figura em destaque observa-se a diminuição da impedância real e imaginária variando a voltagem. Esse comportamento é um indicativo de que a impedância real e imaginária são inversamente proporcionais ao campo dc. Identifica-se também que, quando comparado com a Figura 25, o comportamento das impedâncias são os mesmos, mas os valores são um pouco diferentes. Isso é um indicativo de que o filme fino está apresentando comportamentos iguais para variação de temperatura e variação do campo.

Na figura a seguir observa-se que em uma baixa frequência, considerada entre 100Hz a 10kHz, ocorre a variação da impedância real em termos da frequência. Além disso, para frequências acima de 10kHz até 1MHz as curvas praticamente se fundem em uma só. Já para a impedância imaginária, ela varia em uma faixa maior de frequência que é de 100 Hz até aproximadamente 50kHz. Com isso, após essa faixa de frequência e até o 1MHz, todas as curvas se fundem novamente. Diante dessa análise pode-se dizer que a impedância imaginária é mais suscetível às frequências maiores que a impedância real. No entanto, chega-se até a conclusão de que as impedâncias não dependem da frequência, só do campo aplicado.

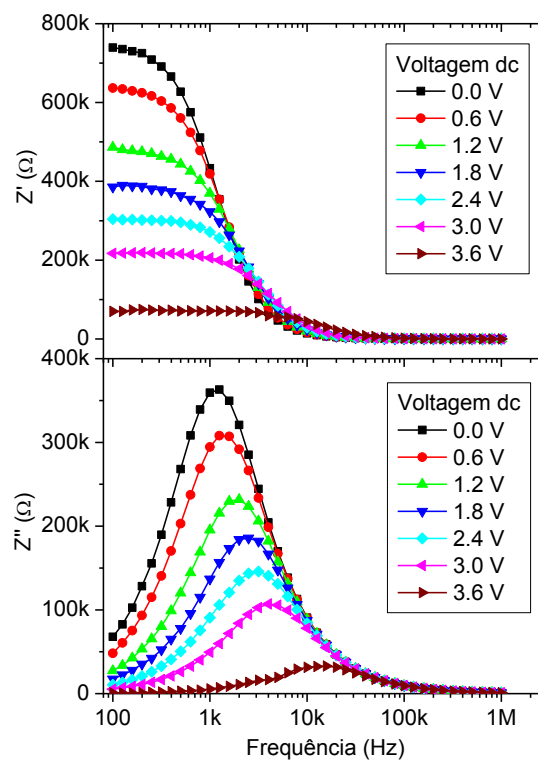


Figura 30 : Dependência das partes real e imaginária da impedância com a frequência, para diferentes voltagens dc, para o filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 31 apresenta dois itens, sendo que a) apresenta um gráfico de $Z' \times Z''$ chamado de diagrama de cole-cole e o item b) representa o gráfico da Impedância real dividido pela imaginária em função da frequência.

Na Figura 31 a), observa-se um comportamento interessante no tocante ao campo aplicado. Conforme o campo vai aumentando, a semicircunferência criada vai se fechando, assim o raio de cada semicírculo vai diminuindo. Novamente, se comparar esta figura com a Figura 26, o comportamentos das curvas serão os mesmos. Indicando, mais uma vez, que o filme fino está apresentando comportando igual para a variação da temperatura e também a variação do campo.

Além disso, na Figura 31 a), observa-se também que os semicírculos estão centralizados no eixo das abscissas, como foi visto na seção 4.5. Mas vale salientar que na Figura 8 da seção 4.5, o diagrama apresentado é em termos da frequência. O diagrama apresentado pela figura item a) é em termos do campo elétrico aplicado. No entanto, percebe-se que os dois diagramas apresentam quase a mesma forma, tirando os quatro primeiros semicírculos, pois não chegam até o eixo das abscissas novamente. Sendo assim, pode-se dizer que na figura analisada só foi apresentado um valor de tempo de relaxação.

Outro ponto que pode ser discutido neste diagrama é o lugar em que ocorre a polarização no material nem um ponto microestrutural. Lembrando que toda a discussão feita na seção 4.5 versa sobre materiais cerâmicos. Nesse caso, utilizou-se o mesmo modelo para analisar filme finos. Percebe-se que tal figura apresenta apenas um semicírculo e não três como explicitado na seção 4.5. Isto é um indicativo de que para o material em questão a polarização ocorre somente dentro do grão, uma vez que não há nenhuma evidência de que os outros dois semicírculos, discutidos na mesma seção 4.5, estejam presentes no diagrama.

A Figura 31 item b) apresenta um gráfico Z''/Z''_{max} , variando o campo em termos da frequência. Ao analisar esta imagem percebe-se que quando aumenta o valor do campo aplicado ocorre um deslocamento do ponto máximo desta curva. Todas as curvas, exceto a da voltagem 3,6V, estão se deslocando na mesma proporção. Este diagrama é outro indicativo de que neste filme analisado ocorre a dispersão.

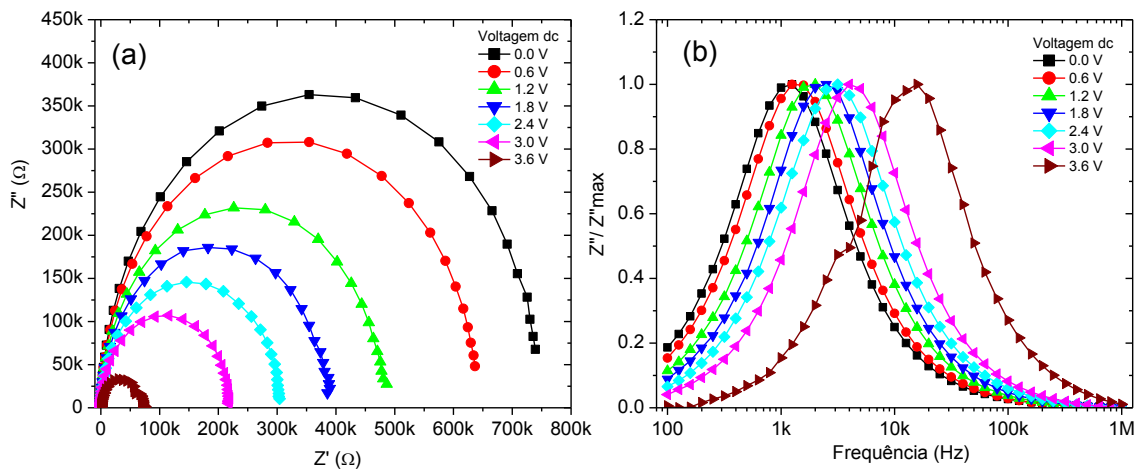


Figura 31 : (a) Diagrama Cole-Cole da impedância e (b) Dependência da parte imaginária da impedância (Z''/Z''_{max}) com a frequência, para diferentes voltagens dc, do filme de BiFeO_3 . Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 32 (a) representa o diagrama da condutividade AC em função da frequência alterando o campo elétrico. Compreende-se, outra vez, ao comparar tal figura com a Figura 28 a), que ambas apresentam o mesmo comportamento. Tem-se a indicação novamente de um comportamento parecido da amostra quando ela está sujeita a variação do campo e de temperatura. Sendo possível que toda a análise feita da condutividade, com variação da temperatura, possa também ser realizada para a condutividade variando o campo.

Na Figura 32 (a) ocorre, conforme aumenta o campo aplicado, um aumento da condutividade dc. Assim, é possível dizer que a condutividade está ligada de maneira direta ao campo aplicado. Outro ponto a ser visto diz respeito ao fato de que a variação da condutividade obedeça ao padrão conforme a variação da voltagem, exceto na voltagem 3,6 V, que sai do padrão de crescimento. Na mesma voltagem também a linha aparece com um pouco de imperfeição, o que pode estar ligado ao fato de que o material já não apresenta uma boa resposta quanto ao campo aplicado.

Na mesma imagem, conforme o aumento da frequência, a condutividade fica constante. A partir da faixa de frequência dos 100Hz até 10kHz ocorre uma variação da condutividade. Já em uma faixa de frequência maior do que 10kHz até 1MHz, a condutividade fica constante em termos do campo aplicado. O que, outra vez, é um indício de que para alta frequência o material não responde adequadamente, deixando a condutividade constante.

Na Figura 32 item (b), representa a condutividade dc, obtida através da extrapolação da condutividade Ac para zero, conforme já foi explicado no texto acima. Assim observa-se um comportamento exponencial entre a condutividade dc e o campo elétrico. Esse comportamento foi comprovado através de uma ajuste exponencial.

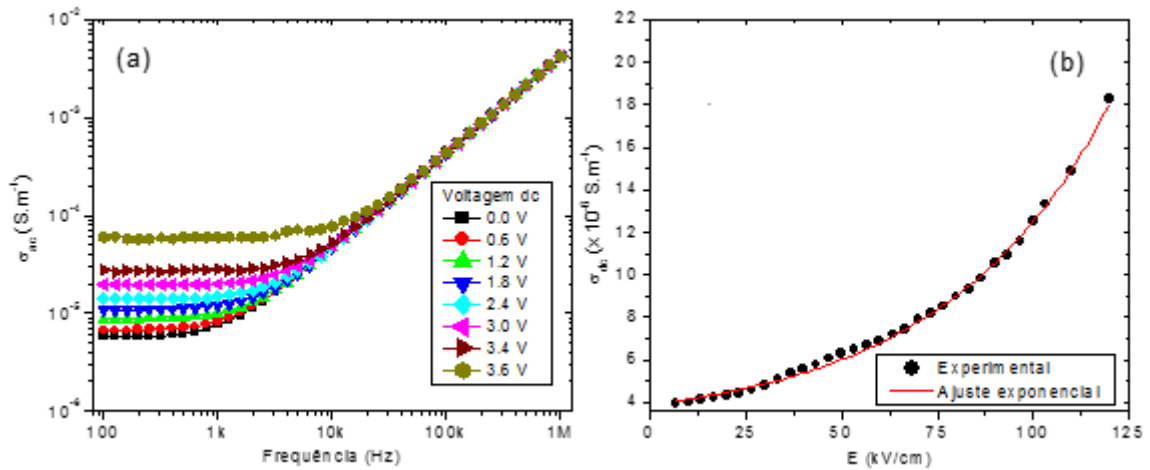


Figura 32 : (a) Condutividade ac em função da frequência, para diferentes voltagens dc. (b) Dependência experimental e teórica da condutividade σ_{dc} com o campo elétrico (E) do filme de $BiFeO_3$. Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

6. Conclusão

Neste trabalho evidenciou-se que é possível produzir um filme fino sem fase indesejada utilizando-se uma rota de fabricação polimérica diferente das encontradas na literatura. No entanto, verificou-se que não foi possível fazer as caracterizações elétricas, pois o filme entrou em curto. Assim, chegou-se até outra conclusão do trabalho, isto é, de que o tratamento de O_2 em filmes finos serve para suprir a falta de oxigênio, ocorrendo também uma diminuição dos picos indesejados caso estejam presentes no filme. Usando o tratamento térmico de O_2 , evidenciou-se, também, que é possível reduzir as vacâncias de oxigênio, possibilitando, assim, que, quando for feita a deposição de eletrodos no filme fino, possa ser encontrada a maioria de eletrodos sem curto. Nesse sentido, é possível realizar a caracterização elétrica e encontrar os valores de cada componente físico já visto no estudo proposto. Logo, o comportamento da permissividade real e imaginária foi esperado de acordo com a literatura, apresentando uma pequena diferença de valor quando comparado com as permissividades reais e imaginárias em função do campo e em função da temperatura. A mesma conclusão foi considerada para os valores da permissividade real e imaginária, variando também quanto ao campo e a temperatura. Ao analisar a condutividade ac quando o campo foi alternando o seu comportamento, percebe-se que ela é parecida com o que a literatura evidencia envolvendo a variação da temperatura, bem como salientando que, para altas frequências, o comportamento da condutividade ac é constante, tanto variando a temperatura quanto o campo elétrico. Já para a condutividade ac variando o campo, verificou-se que a análise foi correta, pois apresenta um comportamento parecido com o da Arrhenius, apresentando uma energia de ativação um pouco acima do esperado em comparação ao da literatura. A condutividade dc quando foi variando a temperatura apresenta valores de energia de ativação mais baixos para temperaturas altas e baixas.

7. Referências

- ¹ Materiais Multiferrôicos <http://sites.unicentro.br/wp/gfama/materiais-multiferroicos/>
Acesso em: 04 de agosto de 2016 às 14h
- ² BERNADO.M.S; **Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials**: A review, Vol 53, 1, 1-14, 2014,doi: 10.3989.
- ³ FIEBIG. M, LOTTERMOSER. T, MEIER. D, TRASSIN.M. **The evolution of multiferroics**. Reviews, Vol 1, 2016,doi 10.1038.
- ⁴ PELLICCIONE.M; LU.T.M, **Evolution of Thin Film Morphology Modeling and Simulations**.
- ⁵ Control of magnetism by electrical fields
- ⁶ KHOMSKII,D.L; Multiferroics: **Different ways to combine magnetism and ferroelectricity**; **Journal of magnetism and magnetic materials**, Vol 306, Issue 1, November 2006, pg1-8
- ⁷ HILL, N. A, **Why are there so few magnetic ferroelectrics?** J. Phys. Chem. B, 2000.
- ⁸ MARTINS.LW, CRANE. S. P. , Y-H Chu, M.B. Holcomb, M . Gajek, M.Huijben, C.H.Yang, N .Balke and R Ramesh: **Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures**. J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 434220.
- ⁹ BY F. KUBEL AND H. SCHMID: **Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO₃**, (Received 25 September 1989; accepted 15 June 1990).
- ¹⁰ CATALAN.C; SCOTT,J.F: **Physics and Applications of Bismuth Ferrite**; Adv. Mater,2009,21,2463-2485.
- ¹¹ VALDIRLEI.F.F. **O Composto BiFeO₃-PbTiO₃ Dopado com La: Relações propriedade/estrutura**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá.2011.
- ¹² T. ZHAO , A. SCHOLL , F. ZAVALICHE , K. LEE, M. BARRY, A. DORAN, M. P. CRUZ, Y. H. CHU, C. EDERER, N. A. SPALDIN, R. R. DAS, D. M. KIM, S. H. BAEK, C. B. EOM, R. RAMESH: **Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature**, Published online: 3 September 2006; doi:10.1038/nmat1731.
- ¹³ PALKAR.V. R; JOHNJ; PINTO.R; **Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ Thin Films**.
- ¹⁴ YUN. K. Y, NODA.M, OKUYAMA.M : **Prominent ferroelectricity of BiFeO₃ thin films prepared by pulsed-laser deposition**. Appl. Phys. Lett. **83**, 3981, 2003

- ¹⁵ A. Lahmar , K. Zhao , S. Habouti , M. Dietze, C.-H. Solterbeck , M. Es-Souni Solid State Ion. 2011.
- ¹⁶ S. Iakovlev, C.-H. Solterbeck, M. Kuhnke, and M. Es-Souni. J. Appl. Phys. 97, 094901 (2005)
- ¹⁷ REITZ.J, MILFORD.J.F , CHRISTY.R.W , **Fundamento da teoria eletromagnetismo** Addison-Wesley Publishing Company, 1979.
- ¹⁸ MACHADO. K.D. **Teoria do Eletromagnetismo**. Ponto Grossa. UEPG,2000. Vol1.
- ¹⁹ KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. Elsevier, 2004, pp. 41–114
- ²⁰ GUERRA,J.L.S. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos.2004.
- ²¹ Agilent Basic of Measuring the Dielectric Properties of Materials. Disponível em: http://academy.cba.mit.edu/classes/input_devices/meas.pdf . Acesso em 02/06/2017.
- ²² HALLIDAY, D., RESNICK, R. **Fundamentos da Física**. 3. ed., Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, Vol.3., 1996
- ²³ ROBERT, R. **Teoria Fenomenológica do Processo de Relaxação Dielétrica**. Revista Brasileira do Ensino de Física, v. 26, n. 3, p. 237-240, 2004
- ²⁴ COLE.K.S;R.H.COLE. **Dispersion and Absorption in Dielectrics**. April. 1941 Journal of chemical physics volume 9.
- ²⁵ MACDONAL.J.R. **Impedance Spectroscopy**. *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 20, pp. 289-305, 1992
- ²⁶ BARSOUKOV. E; MACDONALD.J.R . **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.2005.
- ²⁷ SINCLAIR.D.C; WEST.R.A. **Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance**. J. Appl. Phys. 66 , 5 October 1989.
- ²⁸ MOULSON, A. J., HERBERT, J. M. (Eds.). **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 2nd Ed. Wiley, 2003.
- ²⁹ JONA .F, SHIRANE. G; **Ferroelectric ciysrais**, Oxford: Pergamon Press, 1962. 402 p.
- ³⁰ KITTEL. C; **Introdução à física do estado sólido**. Editora Guanabara Dois S.A Guanabara. Quinta edição.1978.

- ³¹ WOLSKI. B. **Fundamentos de eletromagnetismo**. Rio de Janeiro. Editora Ao livro técnico. 2005.
- ³² GRIFFITHS, D. J. **Eletrodinâmica**. 3.ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2011.
- ³³ SCHWARTZ, R.W; **Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films**, Chem. Mater. 1997, 9, 2325-2340.
- ³⁴ ASSINK.R.A ; SCHWARTZ, R.W; **Investigations of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin-Film Precursor Solutions**; Chem. Mater. 1993,5, 511-517.
- ³⁵ AIROLDI.C, FARIAS. R.F. **Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel**. Quim Nova vol 27 ,nº1, São Paulo jan/fev.2004
- ³⁶ BROWN.T.L. LEMAY.H.E, BUNSTEN.B.E. **Química Central** . 9. ed, São Paulo, 2005, p-972.
- ³⁷ SAHU.N; PARIJA.B, PANIGRAHI.S; **Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review**, Indian J.Phys. 83(4)493-502(2009).
- ³⁸ OHRING. M; **Materials science of thin films, deposition e structure**. Academic Press 2002.
- ³⁹ YUN. K.Y, NODA.M;OKUYAMA.M. **Effects of Annealing Atmosphere on crystallization and Electrical Properties in BiFeO₃ Thin Films by Chemical Solution Deposition (CSD)**. Journal of the Koren Physical Society, Vol.42, April 2003,pp. S1153-S1156.
- ⁴⁰ ASHCROFT, N.W e MERMIN, N.D. **Solid State Physics**. Philadelphia. Saunders, 1976.
- ⁴¹ CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 8. ed. 2012.
- ⁴² H.M. Rietveld, Acta Crystallogr. 22, 151 (1967)
- ⁴³ H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969)
- ⁴⁴ G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall. 1, 22 (1953).
- ⁴⁵ MEV (Microscópico eletrônico de varredura)
<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>. Acesso em: 15 de julho de 2016.
- ⁴⁶ Dedadiv.B.A; Gomes. C.I;Machado G; **Microscopia eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação da amostra**. Porto Alegre 2007.
- ⁴⁷ AFM (Microscopia de força atômica)
<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf>. Acesso em: 15 de julho de 2016.
- ⁴⁸ RUGAR.D, HANSMA. P. **Atomic Force Microscopy** .Physics today October 1990.

- ⁴⁹ CHINAGLIA. D.L et al. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, n. 4, 4504 (2008).
- ⁵⁰ YUN.Y.K; NODA.M; OKUYAMA. M: **Structural and Multiferroic properties of BiFeO3 thin films at room temperature.** Journal od applied physic.V 96, number 6. 15 setember 2004.
- ⁵¹ WANG.Y,JIANG.Q,HE,H,Nan C.**Multiferroic BiFeO3 thin films prepared via a simple sol-gel method.** Received 1 October 2005; accepted 19 February 2006; published on-line 4 April 2006.
- ⁵² YUN.Y.K; NODA..M; OKUYAMA. M: **Effects of Annealing Atmosphere on crsytallization and electrical properties in BiFeO3 thin Films by Chemacal Solution Deposition (CSD).** Journal od applied physic.V 42, April 2003.
- ⁵³ MUNOZ R. C., VIDAL G., MULSOW M., LISONI J. G., ARENAS C., CONCHA A. **Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: Application of quantitative scanning tunneling microscopy.** Physical Review B, New York, v. 62, p. 4686-4697, 2000.
- ⁵⁴ SHVARTSMAN V. V., KHOLKIN A. L. **Evolution of the Polar Structure in Relaxor Ferroelectrics Close to the Curie Temperature Studied by Piezoresponse Force Microscopy.** Journal of applied physics, New York, v.101, n. 064108, p. 77-85, 2007
- ⁵⁵ KUMARIS, ORTEGA. N, KUMAR. A. **Dielectric anomalies due to grain doundary conduction in chemically substituted BiFeO3.** Journal of applied physics 117,1141102 (2015).
- ⁵⁶ WU. J, WANG.J. **Ferroelectric and Impedance Behavior of La- and Ti-Codoped BiFeO3 Thin Films.** J. Am. Ceram. Soc., 93 [9] 2795–2803 (2010).
- ⁵⁷ WANG. DH, GOH .WC, NING M, ONG CK. 2006. Appl. Phys. Lett. **88**: 212907