

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**WELLINGTON ADRIANO FERNANDES DE SENA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CONTROLE DA ESTEQUIOMETRIA DE  
FILMES FINOS DE  $\text{BiFeO}_3$**

Ilha Solteira - SP

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**WELLINGTON ADRIANO FERNANDES DE SENA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CONTROLE DA  
ESTEQUIOMETRIA DE FILMES FINOS DE  $\text{BiFeO}_3$**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP - no Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, área de concentração: Física da Matéria Condensada, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre.

Eudes Borges de Araújo

**Orientador**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S474p Sena, Wellington Adriano Fernandes de.  
Propriedades estruturais e controle da estequiometria de filmes finos de  
BiFeO<sub>3</sub> / Wellington Adriano Fernandes de Sena. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019  
61 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de  
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria  
Condensada, 2019

Orientador: Eudes Borges de Araújo  
Inclui bibliografia

1. Filmes finos. 2. Ferrita de bismuto. 3. Fases secundárias.

*Raiane da Silva Santos*  
Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção  
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário, Documentação  
Departamento Técnico de Biblioteca e Documentação  
C2113 - 0004



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Propriedades Estruturais e controle da estequiometria de filmes finos de  $\text{BiFeO}_3$

**AUTOR: WELLINGTON ADRIANO FERNANDES DE SENA**

**ORIENTADOR: EUDES BORGES DE ARAUJO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO  
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, 09 de agosto de 2019

O presente trabalho foi realizado com apoio da  
Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal  
de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de  
Financiamento 001

This study was financed in part by the  
Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal  
de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance  
Code 001

Dedico esta dissertação principalmente a minha mãe, que jamais teve dúvidas de que eu conseguiria e aos meus bons amigos.

Agradeço a minha família e amigos que me apoiaram me incentivando nesta jornada, ao meu grupo de pesquisa que norteou e ajudou na realização deste trabalho e a Capes que o financiou.

Agradecimentos ao Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelas medidas realizadas.

## RESUMO

O objetivo do trabalho foi estudar as propriedades estruturais dos filmes finos de ferrita de bismuto (BFO) ao se adicionar excesso de nitrato de ferro ao invés de nitrato de bismuto conforme muitas referências na literatura vêm praticando com a intenção de obter um BFO puro. Filmes finos de BFO foram preparados sobre substratos Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) usando o método de Pechini pertencente a rota química sol-gel polimérica. Foram produzidos filmes de estequiometria nominal e de variação de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mol% de excesso de nitrato de Ferro. O processo de síntese dos filmes passou por quatro deposições, quatro pirólises a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos. As propriedades físicas dos filmes foram investigadas usando técnicas de MEV, DRX, Raman e EDS. Rietveld foi usado para calcular os parâmetros de rede e o modelo de Williamson-Hall foi usado para calcular o tamanho do cristalito e o microstrain. Resultados do DRX revelaram o aparecimento da fase secundária Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ela aparece quando há o excesso de bismuto. Resultados do EDS confirmam o excesso de Bi. A técnica de EDS apontou uma maior At% do bismuto em relação ao ferro em todas as amostras, sendo que, a de 12 mol% foi a que apresentou características mais próxima de uma estequiometria desejável para a produção de um BFO puro.

**Palavras-chave:** Filmes finos. Ferrita de bismuto. Fases secundárias.



## ABSTRACT

The objective of this work was to study the structural properties of bismuth ferrite (BFO) thin films by adding excess iron nitrate instead of bismuth nitrate as many references in the literature have been practicing with the intention of obtaining a pure BFO. BFO thin films were prepared on Pt / TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / Si (100) substrates using the Pechini method belonging to the polymeric sol-gel chemical route. Films of nominal stoichiometry and variation of 2, 4, 6, 8, 10 and 12 mol% of iron nitrate excess were produced. The synthesis process of the films went through four depositions, four pyrolysis at 300 °C for 20 minutes and crystallization at 600 °C for 40 minutes. The physical properties of the films were investigated using SEM, XRD, Raman and EDS techniques. Rietveld was used to calculate lattice parameters and the Williamson-Hall model was used to calculate crystallite size and microstrain. XRD results revealed the appearance of the secondary phase Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it appears when there is excess bismuth. EDS results confirm excess Bi. The EDS technique showed a higher At% of bismuth in relation to iron in all samples, and the 12 mol% was the one that presented characteristics closer to a desirable stoichiometry for the production of a pure BFO.

**Keywords:** Thin films. Bismuth ferrite. Secondary phases.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Célula unitária da rede cristalina com os comprimentos axiais  $a$ ,  $b$  e  $c$  e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  representados. ....20
- Figura 2 – Na representação as esferas de cor vermelha representam o bismuto, a de cor azul o oxigênio e a de cor verde o ferro. (a) Estrutura perovskita cúbica simples, (b) células pseudocúbicas com desvios de cátions e rotações dos octaedros de oxigênio, da (c) representação da estrutura perovskita romboédrica  $R3c$  e (d) estrutura tetragonal altamente distorcida. ....23
- Figura 3 - Organograma representando os grupos pontuais e suas subdivisões inclusive as subdivisões dos materiais ferroelétricos. ....25
- Figura 4 - Diagrama de fases da composição do BFO formado a partir da porcentagem de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....26
- Figura 5 - Interação das ordens ferroicas em multiferróicos: ferroeletricidade (polarização  $P$  e campo elétrico  $E$ ), ferromagnetismo (magnetização  $M$  e campo magnético  $H$ ) e ferroelasticidade (deformação  $\varepsilon$  e tensão mecânica  $\sigma$ ). ....28
- Figura 6 - Representação das reações químicas presentes no método Pechini usando o ácido cítrico com solvente. ....32
- Figura 7 – (a) Apresenta as radiações emitidas pela amostra quando incidida por um feixe de elétrons primários. (b) Apresenta a emissão do fóton pelo átomo. ....36
- Figura 8 - Representação da interação dos feixes de raios-x com os planos atômicos. (a) Onda destrutiva, (b) onda construtiva que resulta no difratograma de DRX e (c) a representação comumente encontrada na literatura apresentando os parâmetros matemáticos para a Lei de Bragg. ....37
- Figura 9 - Imagem obtida por meio do MEV para as amostras de BFO de estequiometria (a) nominal; (b) 4 mol%; (c) 8 mol% e (d) 12 mol% de excesso de nitrato de Fe. ....42
- Figura 10 – (a) Difratogramas de raios-X de filmes finos de BFO de estequiometria nominal e de excessos de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mol% de nitrato de Fe com 4 deposições em substrato de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100), pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos. Os picos indexados pertencem a fase do BFO e o símbolo  $\blacklozenge$  evidencia o pico da fase secundária mais intensas. (b) A linha vermelha tracejada mostra pico mais intenso da fase secundária  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . ....44
- Figura 11 - Difratograma de DRX de filme fino de BFO com excesso de 12 mol% de nitrato de Fe onde o símbolo  $\blacklozenge$  evidencia o pico da fase secundária mais intensa com 4 deposições sob substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100), pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos comparado as cartas de  $\text{BiFeO}_3$  ID-554359 [22] e da fase secundária  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ID-261777 [65] retiradas da base de dados Crystmet [54]. O símbolo  $\bullet$  evidencia uma fase espúria. ....45
- Figura 12 - Difratograma de DRX de filme fino de BFO com estequiometria nominal onde o símbolo  $\blacklozenge$  evidencia o pico da fase secundária mais intensas com 4 deposições sob substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100), pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos comparado as cartas de  $\text{BiFeO}_3$  ID-554359 [22] e da fase secundária  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ID-261777 [65] retiradas da base de dados Crystmet [54]. ....46

Figura 13 – Razão dos picos mais intensos I(012)/I(110) em relação a estequiometria nominal e os excessos de 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de nitrato de Fe. A linha vermelha tracejada delimita o valor da razão dos dois picos mais intenso da referência [51]. .....	47
Figura 14- Obtida por meio do refinamento Rietveld para as amostras de BFO de estequiometria (a) nominal; (b) 4 mol%; (c) 8 mol% e (d) 12 mol% de excesso de nitrato de Fe. ....	48
Figura 15 - Gráfico obtido (a) por meio de ajustes Williamson-Hall para os filmes finos de BFO com estequiometria nominal e de 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe, (b) para o comportamento do microstrain ( $\epsilon = \Delta d/d$ ) em relação ao excesso mol% de nitrato de Fe e (c) para o comportamento do tamanho do cristalito $D_{W-H}$ em relação ao excesso mol% de nitrato de Fe. ....	50
Figura 16 - (a-d) Espectro Raman à temperatura ambiente com ajuste completo (linha vermelha) e curvas Lorentzianas (linhas pretas) utilizados para ajuste representando os picos Raman individuais correspondentes a diferentes modos de fônons.....	51
Figura 17 - (e-g) Espectro Raman à temperatura ambiente com ajuste completo (linha vermelha) e curvas Lorentzianas (linhas pretas) utilizados para ajuste representando os picos Raman individuais correspondentes a diferentes modos de fônons. (h) Comparação da posição dos sete principais modos Raman para a variação do excesso de mol% de nitrato de Fe. ....	52
Figura 18 - Imagem obtida por meio de MEV e EDS para as amostras (a) nominal; e de (b) 4 mol%; (c) 8 mol% e (d) 12 mol% de excesso de nitrato de Fe. ....	55
Figura 19 - Regiões da superfície do filme fino em que foi realizado a leitura do EDS apresentados nas Tabela 11 - 14 : (a) nominal, (b) 4 mol%, (c) 8 mol% e (d) 12 mol% de nitrato de Fe. ....	56
Figura 20 - Comparação do comportamento do At% do Fe e do Bi em relação a variação do nitrato de Fe depositados sobre substratos Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(100) com 4 deposições, pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalizado a 600 °C por 40 minutos. O erro experimental do aparelho de EDS segundo a literatura [68] é majoritariamente superior a $\pm 2\%$ foi para efeitos práticos tomado como erro padrão de laboratório igual a 10%.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais acontecimentos após a descoberta da ferroeletricidade.....	18
Tabela 2 - Principais acontecimentos após a descoberta da perovskita. ....	18
Tabela 3 – Os 7 sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais. ....	21
Tabela 4 – Amostras de filmes finos produzidos e suas respectivas composições nominais...34	
Tabela 5 - Parâmetros de rede e dos refinamentos calculados pelo Método Rietveld. ....	43
Tabela 6 - Comparação das intensidades relativas do filme nominal, 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe com a referência [51]. ....	46
Tabela 7 - Parâmetros de rede e dos refinamentos calculados pelo Método Rietveld. ....	49
Tabela 8 - Valores encontrados para o tamanho do cristalito ( $D_{W-H}$ ) e do microstrain ( $\epsilon$ ) para a amostra de estequiometria nominal e para os excessos de 4, 8, e 12 mol% de nitrato de Fe....	49
Tabela 9 - Modos Raman obtidos no presente trabalho para a amostra nominal a partir do ajuste do espectro mostrado nas Figuras 16-17, em comparação com os resultados da literatura para os filmes isolados $\text{BiFeO}_3$ e filmes finos epitaxiais $\text{BiFeO}_3$ . ....	52
Tabela 10 - Modos Raman obtidos no presente trabalho para diferentes estequiometrias de BFO, em comparação com os resultados da literatura [37, 68] para os filmes de $\text{BiFeO}_3$ monocristais e filmes finos epitaxiais $\text{BiFeO}_3$ . O erro é de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ . ....	53
Tabela 11 - Porcentagens atômicas (At%) medidas no Filme 1 de estequiometria nominal. ..	53
Tabela 12 -Porcentagens atômicas (At%) medidas no Filme 3 de estequiometria 4 mol% de excesso de nitrato de Fe.....	54
Tabela 13 - Porcentagens atômicas (At%) medidas no Filme 5 de estequiometria 8 mol% de excesso de nitrato de Fe.....	54
Tabela 14 -Porcentagens atômicas (At%) medidas no Filme 7 de estequiometria de 12 mol% de excesso de nitrato de Fe.....	54

# Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 História.....	16
<b>2 ESTRUTURA DOS MATERIAIS CRISTALINOS .....</b>	<b>20</b>
2.1 Propriedades Estruturais .....	20
2.2 Propriedades do BFO .....	24
2.3 Excesso de Bismuto no BFO .....	25
2.4 Multiferroicidade .....	27
2.5 Ferroeletricidade .....	28
<b>3 OBJETIVO .....</b>	<b>30</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>31</b>
4.1 Rota Química .....	31
4.1.1 Método Pechini .....	32
4.1.2 Produção da Resina .....	33
4.1.3 Filmes Finos Produzidos .....	34
4.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) .....	35
4.3 Difração de Raios-X (DRX) .....	36
4.4 Espectroscopia Raman .....	40
<b>5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
5.1 MEV - Caracterização da Microestrutura .....	42
5.2 DRX - Caracterização da Estrutura.....	43
5.2.1. Tamanho do Cristalito ( $D_{W-H}$ ) e Microstrain ( $\epsilon$ ) .....	49
5.3 Raman - Caracterização Molecular.....	50
5.4 EDS - Caracterização da Composição .....	53
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais macroscópicos podem ser classificados para o seu estudo em três estados: gasoso, líquido e sólido [1]. No estado sólido o material pode ser classificado como amorfo ou cristalino [2]. Ele é um sólido amorfo quando apresenta irregularidade no seu arranjo atômico e/ou molecular, quando tem um padrão repetitivo e ordenado de átomos e/ou moléculas por toda a sua extensão é classificado como cristalino [1, 2]. O sólido cristalino pode ser classificado como monocristalino (cristal simples) ou policristalino. Ele é monocristalino quando se apresenta como um único cristal e é policristalino quando é composto por inúmeros grãos que são como pequenos cristais com diferentes orientações no espaço sendo as fronteiras entre esses grãos conhecida como limites de grãos [3, 4]. O menor padrão que se repete ao longo do sólido cristalino é chamado de célula unitária, sua repetição pode ser chamada de estrutura cristalina. As estruturas mais encontradas de célula unitária são as de estrutura cúbica e a de estrutura hexagonal compacta; sendo a estrutura cúbica dividida em cúbica simples (CS), cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC) [2, 3].

A célula unitária podem ser representadas tridimensionalmente usando os termos  $a$ ,  $b$  e  $c$  para representar o comprimento das arestas, enquanto o ângulo formado entre essas arestas são representados pelos termos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Esses seis termos são chamadas de parâmetros de rede e as suas diferentes combinações dão origem aos sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico (ou trigonal), monoclínico e triclínico [1, 2]. Aplicando operações de simetria oriundas da Teoria de Grupos nos sete sistemas cristalinos encontram-se trinta e dois grupos pontuais; quatorze retículos de Bravais e duzentos e trinta grupos espaciais [1, 2, 3, 5]. Os fenômenos físicos que ocorrem nos sólidos cristalinos estão diretamente ligados à sua estrutura.

Dentro dos sólidos cristalinos, a fórmula química  $ABX_3$ , representa a estrutura perovskita, onde A e B são sítios que representam cátions com diferentes tamanhos e X representa o sítio dos átomos que são ânions, onde o termo X pode corresponder ao átomo de oxigênio, carbono, nitrogênio ou a um átomo halógeno<sup>1</sup>. Dos vários compostos químicos que se apresentam como perovskita, a ferrita de bismuto ( $BiFeO_3$ ; BFO; Bismuth Ferrite) tem sido um relevante tema de estudos da comunidade científica por ser um material multiferróico, o que significa que duas ou mais ordens ferroicas ocorrem simultaneamente: a ferroeletricidade, o ferro/antiferromagnetismo e a ferroelasticidade. [6, 7, 8].

---

<sup>1</sup> Alógenos são os átomos da família dos halogênios do grupo 17 da tabela periódica que integra o flúor, o cloro, o bromo, o iodo, o astato e o tenesso [4].

Para este trabalho, ao produzir o filme fino de BFO utilizou-se o método de Pechini que é uma variação do método sol-gel polimérico orgânico. Assim, as divisões da rota sol-gel são: sol-gel coloidal, sol-gel polimérico inorgânico e sol-gel polimérico orgânico [9].

Este trabalho tem como motivação estudar o comportamento de filmes finos de ferrita de bismuto (BFO) produzidos variando a massa do nitrato de ferro no intuito de solucionar um problema comum na produção de filmes que é o aparecimento de fases secundárias em oposição ao que é visto na literatura que utiliza a variação do bismuto na intenção de solucionar o mesmo problema. Para conhecer as propriedades físicas do material de BFO produzido para esse trabalho com variação de ferro usou-se para a caracterização de estrutura a técnica de Difração de Raios-X (DRX) juntamente com o método de refinamento Rietveld e modelo de Williamson-Hall usados para o estudo das propriedades cristalográficas, para o estudo do tamanho de cristalito (D) e para o estudo microstrain ( $\epsilon$ ). Para a caracterização molecular e estudo dos modos normais de vibração utilizou-se a técnica de Espectroscopia Raman. Para a caracterização da microestrutura e para a caracterização da composição utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a técnica de dispersão de espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS), respectivamente.

## 1.1 HISTÓRIA

Em 1655, Elie Seignette sintetizou o tartarato de sódio e potássio tetra hidratado ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em La Rochelle, França, com o objetivo de usá-lo como laxante para fins medicinais [10, 11, 12]. Hoje esse composto também é conhecido pelo nome sal de Rochelle [11].

Aproximadamente dois séculos mais tarde, em 1824, Brewster observou o efeito piroelétrico em diversos cristais [10]. O prefixo “piro” que é oriundo do grego significa “calor”, ele ocorre quando o material é submetido a uma mudança de temperatura exibindo como resposta uma polarização elétrica, ocorrendo também o contrário, ao aplicar um campo elétrico sobre o material piroelétrico ele apresenta como resultado uma mudança de temperatura [12]. O estudo do efeito piroelétrico possibilitou que décadas mais tarde outro efeito pudesse ser estudado, o efeito piezoelétrico.

Em 1880, os irmãos Jacques e Pierre Curie estudando três materiais: o quartzo, a zinblende (blenda de zinco) e a turmalina observaram que quando se aplica uma força mecânica sobre uma das faces dos materiais ocorria como efeito o acúmulo de cargas elétricas na face oposta [11]. Eles chamaram esse efeito de piezoelectricidade, onde o prefixo “piezo”

com origem no idioma grego significa “pressionar” [11, 13, 14, 15]. Com isso, ao aplicar uma pressão mecânica sobre o material ocasionando uma deformação se consegue como resultado uma polarização elétrica; e também se consegue um efeito inverso, pois quando se aplica um campo elétrico sobre o material o que se obtém como resultado é uma alteração na sua forma [13, 15].

Já em 1921, Joseph Valasek observou o fenômeno da ferroeletricidade no sal de Rochelle, que é um material monocristalino<sup>2</sup>, incolor e de estrutura ortorrômbica [10, 12, 15]. O prefixo “ferro” deriva da palavra em latim “ferum” [12]. Em 1935 foi observado a ferroeletricidade em outro material, na família do fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; KDP) que possuía uma temperatura de trabalho abaixo dos  $-150^\circ\text{C}$  (123 K) [10, 11]. A partir de 1940 os estudos da comunidade científica se concentraram no fenômeno da ferroeletricidade em materiais policristalinos<sup>3</sup>, como por exemplo o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ; BTO, barium titanate) que na época foi aplicado em dispositivos como capacitores e transdutores [10, 11].

Até 1960 os materiais ferroelétricos catalogados já passavam de vinte cinco famílias, vinte compostos perovskita e várias soluções sólidas<sup>4</sup> [10], destaca-se para exemplificar o niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ; 1949), o tantalato de lítio ( $\text{LiTaO}_3$ ; 1949), o titanato zirconato de chumbo ( $\text{PbZrTiO}_3$ ; PZT; lead zirconate titanate; 1952), niobato de chumbo ( $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ; 1953), titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ; 1954), e mais várias outras patentes e dispositivos que foram desenvolvidos até o término da década [10, 11]

Dos anos 60 até os dias de hoje, eventos importantes foram reportados no estudo destes materiais como: os materiais relaxores (1961), desenvolvimento dos dispositivos semicondutores (1964), desenvolvimento de filmes finos ferroelétricos (1977) e o desenvolvimento de técnicas sol-gel para preparação de filmes finos (1981) [11], entre outros. Desde a observação da ferroeletricidade termos foram incorporados de acordo com as descobertas como é o caso da antiferroeletricidade (1951) e os termos ferroico e ferroelasticidade (1969) [11]. Ainda nessa perspectiva histórica outros autores separam os acontecimentos desde o surgimento da ferroeletricidade em décadas, como é mostrado na Tabela 1.

---

<sup>2</sup> Quando o arranjo periódico e repetido dos átomos é perfeito ou se estende por toda a amostra sem interrupção [2].

<sup>3</sup> É composto de pequenos cristais, ou grãos, que geralmente tem orientação cristalográfica aleatória [3].

<sup>4</sup> Uma solução sólida é uma mistura em estado sólido contendo dois ou mais tipos de átomos ou íons que são dispersos uniformemente pelo material [18].



Tabela 1- Principais acontecimentos após a descoberta da ferroeletricidade<sup>5</sup>.

Década	Eventos
1920-1930 -	Período do sal de Rochelle: descoberta da ferroeletricidade
1930-1940 -	Era do KDP: Modelos termodinâmicos e atômicos de ferroeletricidade
1940-1950 -	Era inicial do BaTiO <sub>3</sub> : capacitores desenvolvidos com alta constante dielétrica
1950-1960 -	Período de proliferação: Muitos novos ferroelétricos descobertos
1960-1970 -	Era da alta ciência: modos suaves e parâmetros de ordem
1970-1980 -	Idade de diversificação: Ferroicos, eletro-ótica, termistores
1980-1990 -	Era da integração: Pacotes, compostos e óptica integrada
1990-2000 -	Era da minituarização: efeitos de tamanho, modos manipulados e dipolos
2000-2010 -	Período dos nanotubos, nanodiscos, microtubos, emissores THz e nanogeradores
2010-2019 -	Período das memórias ferroelétricas, célula fotovoltaica, nanogeradores e nanofios

[16]Fonte: Adaptado [10, 16].

Paralelo ao desenvolvimento do estudo dos ferroelétricos pela comunidade científica aconteceu o estudo das perovskitas. Em 1839 um mineral foi encontrado pelo geólogo Gustav Rose, nos Montes Urais, Rússia. Esse mineral é o titanato de cálcio (CaTiO<sub>3</sub>; CTO; calcium titanate) e recebeu o nome de perovskita em homenagem a Lev Alexevich von Perovski [17]. O mineral chamou a atenção devido a sua morfologia isométrica e cor, quando ela contém impurezas sua cor é marrom escuro ou preto, mas quando puro, o mineral é de cor clara [17, 18]. Posteriormente compostos que apresentavam uma estrutura similar à do CaTiO<sub>3</sub> foram integrados ao que se chamou de família das perovskitas, sendo estes representados pela fórmula ABX<sub>3</sub> [19].

Na década de 1940, no intuito de melhorar as propriedades dielétricas e ferroelétricas do BaTiO<sub>3</sub> para aplicação em dispositivos diversas pesquisas foram realizadas com o foco na estrutura perovskita com a intenção de estabelecer uma relação entre a estrutura física e as diferentes propriedades físicas exibidas em diferentes fases do material [18]. No caso específico deste trabalho, o material a ser estudado foi o BFO, abaixo na Tabela 2 pode se encontrar um panorama geral dos acontecimentos relativos ao estudo da perovskita.

Tabela 2 - Principais acontecimentos após a descoberta da perovskita<sup>6</sup>.

Década	Eventos
1839 -	Descoberta e nomeação de perovskita (CaTiO <sub>3</sub> )
1851 -	Primeira síntese documentada de CaTiO <sub>3</sub>
1877 -	Primeiro relato de substituições de elementos na perovskita
1898 -	Primeiro composto do tipo perovskita sintetizado (NaNbO <sub>3</sub> )
1912 -	Confirmação da simetria ortorrômbica do CaTiO <sub>3</sub>
1925 -	Primeira descrição da estrutura cristalina da perovskita

<sup>5</sup> A Tabela 1 mostra apenas um panorama geral dos eventos, devido a isso informações foram adaptadas e outras foram suprimidas da fonte original [10].

<sup>6</sup> A Tabela 2 mostra um panorama geral dos eventos, devido a isso algumas informações foram adaptadas e outras foram suprimidas da fonte original.

Anos 40 -	Descoberta de cerâmicas ferroelétricas com alta constante dielétrica ( $\text{BaTiO}_3$ )
1945 -	Estrutura tetragonal de $\text{BaTiO}_3$ ferroelétrico
1955 -	Desenvolvimento de materiais piezoelétricos de zirconato titanato de chumbo
1958 -	Descoberta de materiais dielétricos relaxores
1970 -	Descoberta da perovskita em meteoritos primitivos
1974 -	Síntese da perovskita de silicato de alta pressão ( $\text{MgSiO}_3$ )
1975 -	Descoberta de supercondutividade em perovskitas ( $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ )
1994 -	Desenvolvimento de perovskitas de halogenetos orgânicos-inorgânicos híbridos
2006 -	Desenvolvimento de célula solar sensibilizada perovskita

Fonte: Adaptado [17].

Materiais perovskita e os relacionados a eles apresentam diversas propriedades físico-químicas em uma ampla faixa de temperatura devido a sua estrutura cristalina. Uma estrutura perovskita ideal tem uma estequiometria  $\text{ABX}_3$  e uma estrutura octaédrica  $\text{BX}_6$ . O cátion A preenche as 12 cavidades coordenadas formadas pela rede  $\text{BX}_3$  e é circundado por 12 ânions equidistantes [20]. Vale citar que no caso do BFO a estequiometria  $\text{ABX}_3$  é formada pelo bismuto, ferro e oxigênio resultando na estrutura  $\text{BiFeO}_3$  e a rede  $\text{BX}_3$  passa ser então formada pelo  $\text{FeO}_3$ .

Importantes propriedades físicas dos materiais perovskitas como, por exemplo, respostas ferroelétricas a campos externos estão relacionados à direção e magnitude dos deslocamentos dos cátions e ânions na estrutura  $\text{BX}_6$ . Esse deslocamento acarreta em estruturas como a tetragonal, a trigonal ou a ortorrômbica, o que produz dipolos elétricos permanentes na célula unitária e podem dar origem a efeitos piroelétricos, ferroelétricos e antiferroelétricos [18].

## 2 ESTRUTURA DOS MATERIAIS CRISTALINOS

### 2.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Para descrever os arranjos tridimensionais dos átomos em um cristal aplica-se o conceito de rede cristalina imaginando para isso os átomos como esferas rígidas. Entende-se uma rede como um grupo de pontos que são organizados em um padrão periódico. A rede é uma construção puramente matemática, infinita em extensão e podendo ser unidimensional, bidimensional ou tridimensional. Por exemplo, se existe apenas uma maneira de organizar pontos em uma dimensão, assim existe uma rede unidimensional. Apenas cinco maneiras distintas de organizar pontos em duas dimensões, assim existem cinco redes bidimensionais. E apenas quatorze maneiras únicas de organizar pontos em três dimensões, assim existem quatorze redes tridimensionais, que neste caso em três dimensões são conhecidas como retículos de Bravais. O retículo pode ser subdividido em células unitárias que mantêm as características gerais de toda a rede. Nas faces ou nos vértices da célula unitária estão localizados os pontos de rede, as esferas rígidas, que são representações dos átomos. Essa disposição do átomo na face ou no centro da célula unitária do retículo são representados pelos termos P (célula unitária primitiva), F (célula unitária centrada nas faces), I (célula unitária centrada no corpo) R (eixos e ângulos iguais) [2, 3], essas representações são mostradas na Tabela 3.

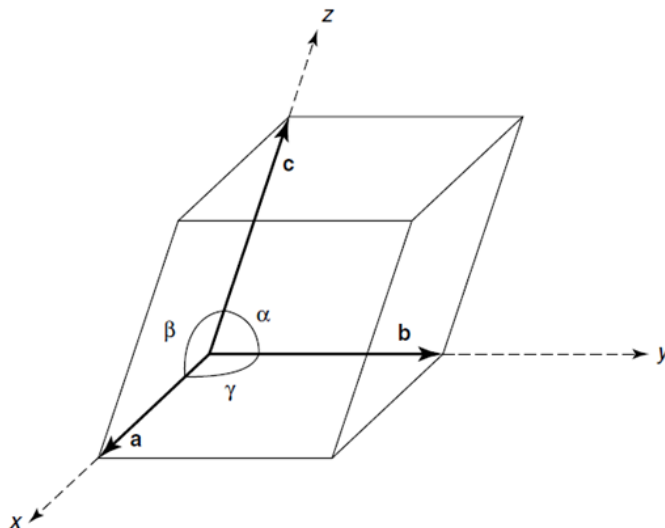
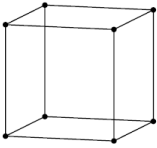
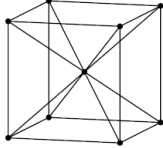
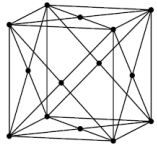
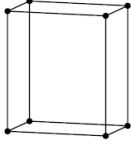

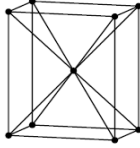
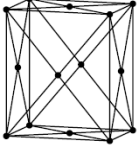

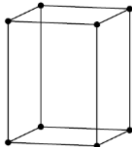
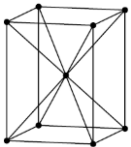
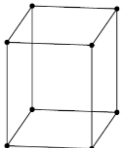
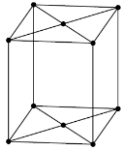



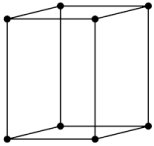
Figura 1 - Célula unitária da rede cristalina com os comprimentos axiais a, b e c e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  representados. Fonte: adaptado [3]

Esta célula unitária cristalina que é a organização das esferas rígidas em três dimensões é representada geometricamente como um paralelepípedo com arestas de comprimentos axiais

$a$ ,  $b$  e  $c$ ; e ângulos formados entre os eixos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , que são denominados parâmetros de rede (Figura 1) [2, 3, 21]. As combinações possíveis dos parâmetros de rede resulta em sete sistemas cristalinos que também são chamados de retículos de Bravais (Tabela 3). Os sistemas cristalinos são: o cúbico, o ortorrômbico, o romboédrico, o tetragonal, o monoclinico, o triclinico e o hexagonal.

Tabela 3 – Os 7 sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais.

Estrutura Cristalina	Eixos Axiais	Ângulos	
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
 Simples (P)	 Corpo Centrado (I)	 Face Centrada (F)	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
 Simples (P)	 Base Centrada (C)	 Corpo Centrado (I)	 Face Centrada (F)
Romboédrico (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, < 120^\circ$	
	 (R)		
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
 Simples (P)		 Corpo Centrado (I)	
Monoclinico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	
 Simples (P)		 Base Centrada (C)	
Triclinico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	

		
Hexagonal	$a = b, a \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
		

Fonte: adaptado [3]

Na Tabela 3 pode ser visto que o sistema cristalino cúbico apresenta três retículos de Bravais, o ortorrômbico quatro, o romboédrico um, o tetragonal dois, o monoclinico dois, o triclinico um e o hexagonal um, somando quatorze retículos de Bravais no total. O sistema cristalino de maior interesse deste trabalho é o romboédrico conhecido também como trigonal, porque este é o sistema cristalino do BFO [5]. Como pode ser visto na Tabela 3, este sistema implica em parâmetros  $a = b = c$  e ângulos  $\alpha = \beta = \gamma$  diferentes de  $90^\circ$  e menores que  $120^\circ$ . O BFO está classificado na família das perovskitas, romboédrico (ou trigonal) no grupo espacial  $R3c$  [6, 14].

É conhecida como a forma ideal da estrutura perovskita o sistema cúbico simples, cujo grupo espacial é o  $Pm3m$ , mas determinados materiais submetidos a variação de temperatura e pressão sofrem distorções nos seus parâmetros de rede ocasionando a formação de outras fases como a romboédrica, a ortorrômbica, a hexagonal e a tetragonal [18, 19, 22].

As estruturas perovskitas exibidas na Figura 2 são representadas pela fórmula química  $ABX_3$ , onde as esferas rígidas vermelhas representam os cátions do sítio A, a esfera rígida verde representa o cátion do sítio B e as esferas rígidas azuis representam o ânion no sítio X. A e B tem diferentes raios iônicos, sendo o raio de A o maior e o raio de B o menor [6]. Já o sítio X pode ser substituído pelo átomo de oxigênio (O) ou de nitrogênio (N). Assim, no caso do oxigênio sua camada de valência vale 2- ( $O^{2-}$ ) enquanto que a do nitrogênio 3- ( $N^{3-}$ ). As combinações possíveis na camada de valência para os sítios dos cátions A e B da perovskita caso o sítio X seja ocupado por um  $O^{2-}$  podem ser:  $A^{1+}$  e  $B^{5+}$ ,  $A^{2+}$  e  $B^{4+}$ ,  $A^{3+}$  e  $B^{3+}$ . No caso do BFO as esferas rígidas representam cátions de bismuto no sítio A, cátion de ferro no sítio B e ânions de oxigênio no sítio X [22, 23].

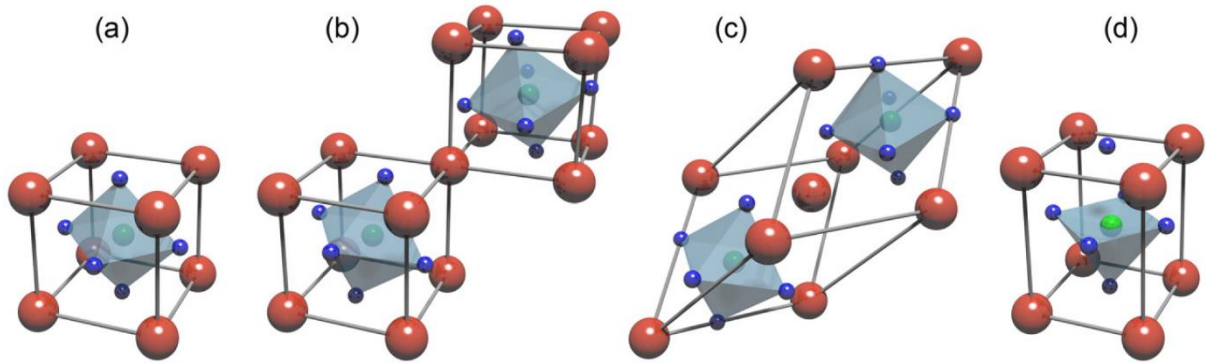


Figura 2 – Na representação as esferas de cor vermelha representam o bismuto, a de cor azul o oxigênio e a de cor verde o ferro. (a) Estrutura perovskita cúbica simples, (b) células pseudocúbicas com desvios de cátions e rotações dos octaedros de oxigênio, da (c) representação da estrutura perovskita romboédrica  $R3c$  e (d) estrutura tetragonal altamente distorcida.

Fonte: Adaptado [6]

O Bi tem como vizinhos mais próximos 12 átomos de O, o Fe tem como vizinhos mais próximos 6 átomos de O formando o  $\text{FeO}_6$ . Para calcular a estabilidade do Bi, do Fe e do O quanto a temperatura, pressão, campo elétrico, etc, se utiliza o fator de tolerância de Goldshmidt (t) [6, 18, 22, 23].

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $r_A$  é o raio iônico da coordenação<sup>7</sup> do cátion do sítio A,  $r_B$  é o raio iônico da coordenação do cátion do sítio B e  $r_x$  é o raio iônico do sítio X. A perovskita com estrutura ideal seria a de valor t igual a 1 que corresponderia a simetria cúbica, porém experimentalmente a simetria cúbica foi encontrada entre 0,9 e 1. Além dos raios iônicos também é utilizado os comprimentos de ligação medidos no cristal no lugar dos raios iônicos, essa ligação é representada pela ligação ânion-cátion que é escrita como B-X e A-X [18, 21].

$$t = \frac{A - X}{\sqrt{2}(B - X)} \quad \text{Equação 2}$$

Quando o resultado é  $t < 1$  a ligação A-X está sofrendo tensão e a ligação B-X compressão. Para manter o equilíbrio da célula o octaedro se deforma ocasionando outras simetrias, quando essa deformação ocorre em torno do eixo [111] por exemplo, o resultado é a

<sup>7</sup> É o número de átomos tocando um átomo particular, ou o número de vizinhos mais próximos desse átomo particular [5].

simetria romboédrica  $R3c$ . E quando  $t > 1$  a ligação A-X está sofrendo compressão e a ligação B-X tensão [21].

## 2.2 PROPRIEDADES DO BFO

Quando se aplica uma força mecânica sobre um material piezoelétrico como o BFO ocorre uma deformação estrutural resultando em um campo elétrico como resposta, este efeito é conhecido como efeito piezoelétrico direto ou motor. Quando se aplica um campo elétrico externo  $E$  em um material piezoelétrico seus íons e nuvens eletrônicas se deslocam apresentando como resposta uma deformação mecânica, este efeito é conhecido como efeito piezoelétrico inverso ou gerador [4, 11, 24]. Essas e outras características de um material piezoelétrico depende da sua estrutura cristalina e ela é dividida em grupos pontuais.

Os 32 grupos pontuais da estrutura cristalina são divididos em simétricos - apresentam centro de simetria - e não simétricos - não apresentam centro de simetria. São 11 os grupos simétricos, o que significa que ao aplicar uma força mecânica sobre o material ele não apresentará polarização, já que os movimentos iônicos são simétricos e por causa disso há momento dipolo. Já dos 21 grupos pontuais que são não simétricos, 20 apresentam polarização quando uma força é aplicada sobre eles e estes são classificados como materiais piezoelétricos [11].

Os 20 grupos pontuais simétricos piezoelétricos podem ser divididos em dois subgrupos: O primeiro subgrupo com 10 grupos pontuais apresenta polarização que pode ser induzida por força mecânica. O segundo subgrupo com os outros 10 grupos pontuais restantes apresentam polarização espontânea e reversível, o que implica em serem permanentemente polares e, portanto, podendo ser: piezoelétrico, piroelétrico e ferroelétrico. É o fato de ter uma polarização reversível que o classifica como um material ferroelétrico [12].

O grupo dos materiais piroelétricos possuem a capacidade de se manterem polarizados dentro de um intervalo de temperatura. O material ferroelétrico é uma subcategoria dos materiais piroelétricos. Esse tipo de material tem polarização espontânea e ela pode ser orientada por um campo elétrico. O grupo dos ferroelétricos possuem divisões e quatro delas é mostrado na Figura 3, elas são definidas de acordo com a estrutura da sua célula unitária, essas estruturas são: tungstênio-bronze, octaedros de oxigênio, pirocloro e os de estrutura de camadas [11]. A estrutura a qual este trabalho se foca é a do octaedro de oxigênio, uma perovskita representada pela fórmula  $ABX_3$  que é a estrutura do BFO.

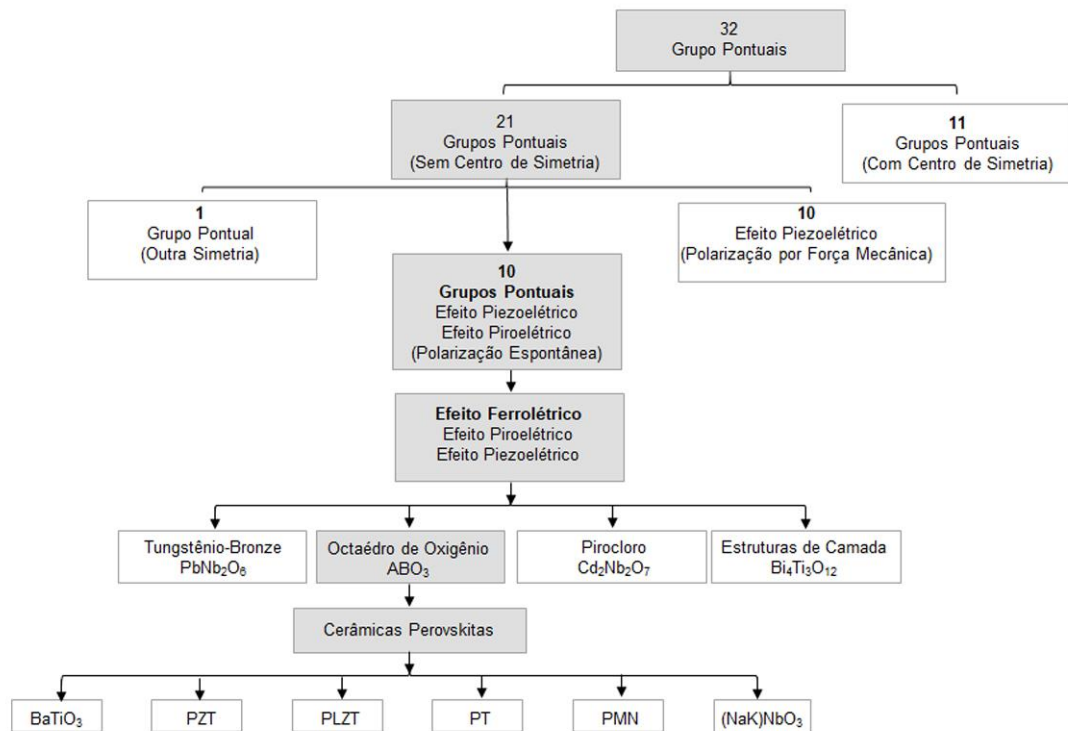


Figura 3 - Organograma representando os grupos pontuais e suas subdivisões inclusive as subdivisões dos materiais ferroelétricos.

Fonte: Adaptado de [11].

Dois características são necessárias para classificar um material como ferroelétrico: a existência da polarização espontânea e se ela é reversível no caso do  $ABO_3$ . Para isso é preciso considerar a interação da rede octaédrica de oxigênio com os cátions que ocupam o sítio A e B. A diferença de valência entre os cátions ocasiona a neutralidade elétrica na estrutura. Aplicando um campo elétrico na célula unitária o cátion B move-se para uma nova posição ao longo da direção do campo. Como a célula unitária é orientada aleatoriamente e os íons se movem apenas ao longo de certas direções, é mais frequente que o movimento do íon apenas se aproxime de um alinhamento com o campo elétrico. Quando ele ocorre resulta em uma alteração macroscópica nas dimensões da célula unitária e da cerâmica como um todo. A orientação aleatória original pode ser restaurada aquecendo o material acima de sua temperatura de Curie ( $T_c$ ) [11].

### 2.3 EXCESSO DE BISMUTO NO BFO

A síntese do BFO estequiométrico, ou nominal, acarreta na vaporização em excesso do Bi antes da síntese completa do material. Esse fenômeno gera um desbalanceamento estequiométrico na resina do BFO ocasionando vacâncias de oxigênio e instabilidade nas suas propriedades [25, 26, 27, 28, 29]. Para compensar essa quantidade de Bi que evapora em



excesso na temperatura de síntese, temperatura no caso deste trabalho é de 600 °C, outros trabalhos na literatura utilizam da adição de um excesso de 5 mol% de nitrato de Bi no início dos procedimentos de síntese da resina, outra possibilidade é usar a dopagem de terra-raras no sítio A [29, 26].

A formação das fases secundárias devido ao excesso de Bi ou Fe podem ser vistas no diagrama de fase do BFO que é mostrado na Figura 4. No diagrama pode ser vista a estequiometria adequada para a formação do BFO de fase pura e o de BFO com fases secundárias. Com a estequiometria nominal de nitrato de Bi, nitrato de Fe e síntese, a alta temperatura tem-se a formação do BFO puro. Caso a síntese, a alta temperatura ultrapasse o tempo mínimo para se conseguir um BFO puro o nitrato de Bi vaporiza deixando o nitrato de Fe em excesso no filme, com isso excesso de óxido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Um BFO rico em ferro tem a formação da fase secundária  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  como mostra a Figura 4. Caso ocorra um excesso de Bi no filme, logo excesso de óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que acaba por ocorrer por um excesso de mol% Bi ou por fazer a síntese a uma baixa temperatura o que dificulta a vaporização do Bi, tem-se a formação do  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  como fase secundária, essa fase também é chamada de silenita. A fase  $\alpha$  apresenta estrutura romboédrica, a  $\gamma$  e  $\beta$ , apresenta estrutura cúbica [25, 26, 29].

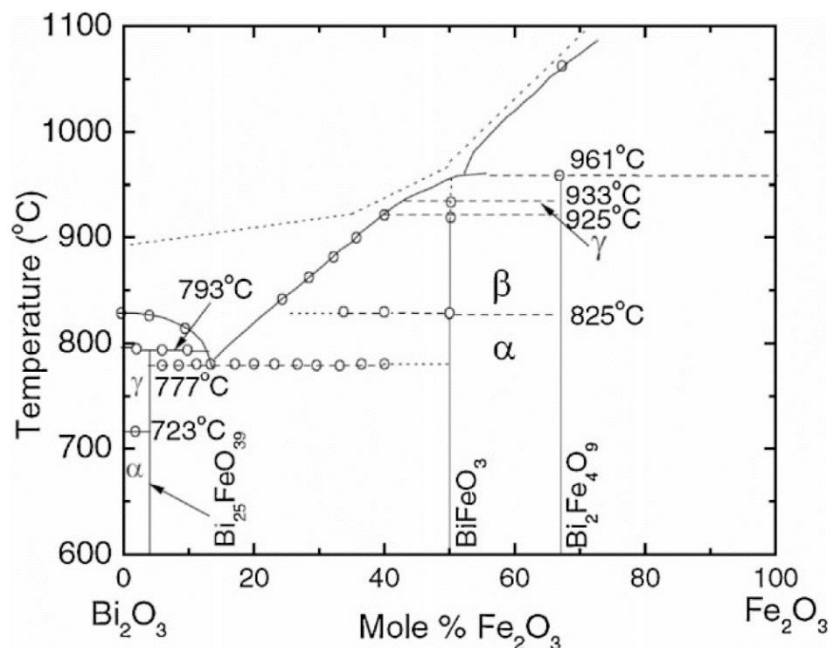


Figura 4 - Diagrama de fases da composição do BFO formado a partir da porcentagem de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
Fonte: Adaptado [14, 30]

A vaporização do Bi que é diluído no solvente no início da síntese provoca um excesso do Fe no BFO o que leva a formação da fase secundária, alguns autores afirmam que essa fase é a  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (mulita) e ela supostamente contribuiria para um aumento na condutividade [27].

Trabalhos na literatura se dedicaram a estudar a contribuição desse excesso de Bi e a variação dela nas propriedades do BFO. Com o excesso de 5 mol% Bi, Gupta et al, encontraram consideráveis propriedades ferroicas com polarização remanescente, enquanto afirmam que a fase secundária  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi encontrada nos excessos abaixo de 2 mol% e a fase secundária  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  encontrada nos excessos superiores a 10 mol% Bi. Mas em contrapartida, segundo os autores, acima desse excesso as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas foram prejudicadas [28]. Já com um excesso de 10 mol% Bi afirmam terem encontrado a fase  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , que possui estabilidade a temperatura de 700 °C, densidade e porosidade que eles consideraram aceitáveis [31].

## 2.4 MULTIFERROICIDADE

Ferroico é o termo usado para descrever materiais cristalinos que apresentam dois ou mais estados de orientação sem estar na presença de um campo externo aplicado e ao se aplicar um campo externo eles possam mudar um ou mais desses estados para os outros [32, 33, 24]. Os materiais que apresentam como ordem ferroica a ferroeletricidade, a ferroelasticidade e o ferromagnetismo são vistos como ferróicos primários<sup>8</sup> [32]. Com isso, é definido como materiais cristalinos multiferróicos materiais que apresentem duas ou mais ordens ferroicas primárias na mesma fase [32].

---

<sup>8</sup> A título de curiosidade são definidos como ferróicos secundários os materiais *ferrobielectrics*, *ferrobimagnetics*, *ferrobielastics*, *ferroelastoelectrics*, *ferromagnetoelastics* e *ferromagnetoellectrics*.

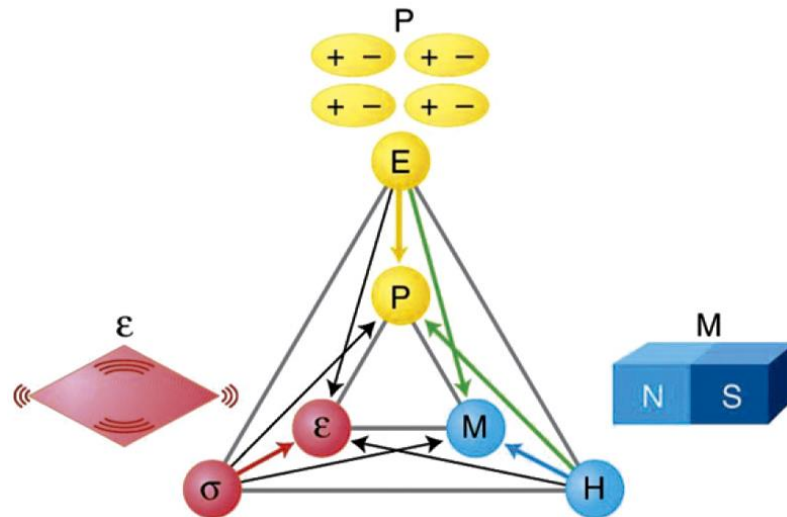


Figura 5 - Interação das ordens ferroicas em multiferróicos: ferroeletricidade (polarização  $P$  e campo elétrico  $E$ ), ferromagnetismo (magnetização  $M$  e campo magnético  $H$ ) e ferroelasticidade (deformação  $\varepsilon$  e tensão mecânica  $\sigma$ ).

Fonte: [34].

Na Figura 5 é mostrado a interação entre as ordens ferroicas de um material multiferroico. O material que tem suas propriedades elétricas ligadas as propriedades mecânicas é chamado piezoeletrico, os que tem as propriedades mecânicas ligadas as elétricas são chamados de electrostrictivo. O material que tem suas propriedades mecânicas ligadas com as magnéticas é chamado piezomagnético e quando suas dimensões são alteradas devido um campo magnético externo é chamado magnetostrictivo. E por último, o material que tem as suas propriedades elétricas ligadas com as magnéticas e vice-versa é chamado magnetoelétrico [35].

## 2.5 FERROELETRICIDADE

O BFO é um material multiferróico a temperatura ambiente o que significa ser ferroelétrico e magnético [14]. A temperatura de Néel ( $T_N$ ) do material é de  $\sim 643$  K ( $370$  °C) e a temperatura de Curie ( $T_C$ ) é  $\sim 1100$  K ( $827$  °C) [24, 36, 37]. Na temperatura de Néel há uma transição abrupta de um arranjo antiferromagnético para um arranjo paramagnético [3, 18, 24]. A temperatura de Curie é a temperatura em que a constante dielétrica do ferroelétrico atinge um máximo e a estrutura cristalina adquire um centro de simetria perdendo suas características piezoeletricas [4, 24].

A causa da ferroeletricidade nas perovskitas óxidas podem variar de acordo com as substâncias que a compõe. No caso do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) a principal contribuição para a ferroeletricidade vem do íon pertencente ao sítio B, o titânio, enquanto que no caso do titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) a principal contribuição vem do sítio A onde se encontra o chumbo. O caso do  $\text{PbTiO}_3$  é mesmo caso visto no BFO onde a polarização é causada principalmente pelo

sítio A ocupado pelo lone-pair do orbital S2 do  $\text{Bi}^{3+}$  e a magnetização vem do  $\text{Fe}^{3+}$  que ocupa o sítio B [14]. O BFO se enquadra na classe dos óxidos que são compostos que compreendem dois ou mais cátions de metais de transição, geralmente no orbital 3d, mais o oxigênio. O  $\text{Fe}^{3+}$  com seus cinco elétrons no orbital 3d fornece o magnetismo e o  $\text{Bi}^{3+}$  através das distorções estruturais induzidas pelo seu lone-pair fornece a ferroeletricidade [24].

Em uma primeira situação a ferroeletricidade em um multiferróico é causada por um metal de transição no sítio B com uma configuração de elétrons  $d^0$  obrigando um cátion diferente causar o magnetismo, mas para que o magnetismo também ocorra em tais óxidos uma orbital d parcialmente preenchida é necessária. Em uma segunda situação, se apenas cátions magnéticos com uma orbital d parcialmente preenchidas estiverem presentes, outro mecanismo para causar a ferroeletricidade é necessário. Os multiferróicos conhecidos se encaixam na segunda situação e este mecanismo alternativo para “descentralização” ferroelétrica é o lone-pair. No caso do BFO, o cátion Bi tem uma configuração eletrônica de valência  $6s^2$  e  $6p^0$ , a energia do sistema é reduzida com a descentralização do Bi em relação ao oxigênio, o que leva a uma hibridização do Bi 6s e 6p com orbitais O 2p se tornando um "lone pair" [38].

Os materiais ferroelétricos têm sido aplicados em diversos dispositivos, tais como capacitores, sonda piezoelétrica e transdutores ultrassônicos, filtros de rádio e comunicação, dispositivos de vigilância de segurança piroelétrica, transdutores de diagnóstico médico, tweeters estéreo, campainhas, ignitores de gás, coeficientes de temperatura positivos (PTC) e interruptores, motores ultra-sônicos válvulas de luz, capacitores de película fina e memórias de filme fino ferroelétrico, aplicações de microsistemas, aplicações em eletrônica de alta frequência e memórias baseadas em materiais ferroelétricos. [11, 39].

### 3 OBJETIVO

O BFO tem sido estudado nos últimos anos para aplicações potenciais em dispositivos multiferróicos. Estratégias como substratos monocristalinos, construção em multicamadas e dopagem com terras-raras são usados para viabilizar o seu uso.

Filmes produzidos por método químico resportam uso de excessos de bismuto como uma possível solução na produção de filmes finos para compensar à volatilidade do nitrato de bismuto e com isso viabilizar o uso do BFO. A realização do presente trabalho no laboratório mostrou que além da volatilidade do nitrato de bismuto outro parâmetro de difícil controle é a higroscopicidade do nitrato de ferro.

Diante deste cenário nasceu a motivação para a realização do presente trabalho que foi desenvolver uma alternativa para produzir filme fino de BFO por rota química com a adição de excesso de nitrato de ferro para supressão das fases secundárias durante a síntese.

O presente trabalho pretende os seguintes objetivos:

(i) compreender os mecanismos responsáveis pela supressão de fases secundárias em filmes finos de  $\text{BiFeO}_3$  durante a síntese;

(ii) obter filmes finos de BFO com rígido controle estequiométrico e com isso controle sobre os defeitos dos filmes;

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi realizado no grupo de pesquisa de Ferroelétricos do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (FEIS/UNESP), ele descreve o princípio das técnicas utilizadas para o estudo das propriedades das amostras de filmes finos produzidas com diferentes excessos de mol% de nitrato de Fe para este trabalho.

### 4.1 ROTA QUÍMICA

A rota química utilizada para a produção dos filmes finos de BFO foi a rota sol-gel. A palavra sol é usada para designar a solução e quando esta solução passa por uma síntese estabelecendo ligações químicas entre partículas ou moléculas formando uma rede sólida tridimensional ela passou de solução para gel, por isso transição sol-gel [18].

Historicamente a rota sol-gel começou a ser usada no início do século XX com estudos focados em géis de sílica. Já na metade do século o método já era usado para sintetizar novas composições de óxido devido seu baixo custo e alto grau de pureza comparado a outros métodos. A rota oferece como resultado a possibilidade de obtenção de pós de alta pureza e homogeneidade química a baixas temperaturas de processamento trazendo como benefícios fácil controle da composição química, tamanho de partícula uniforme e etc. [40, 41].

Além do método sol-gel, a literatura comenta sobre outros métodos que podem ser utilizados para a produção da síntese, entre eles o método de coprecipitação, método do complexo polimerizado, método dos precursores poliméricos, combustão de solução, sinterização por micro-ondas, método hidrotermal convencional e hidrotermal assistido por micro-ondas. Comparado ao método sol-gel a literatura diz que eles apresentam maior grau de impureza, de morfologia irregular e de elevada heterogeneidade quando se tratando do tamanho das partículas [8].

É visto na literatura que a rota sol-gel pode ser dividida em três tipos: (i) sol-gel coloidal; (ii) gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos; (iii) rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos [40, 41, 42]. Apesar das três divisões este trabalho se atentará a discutir a fundo apenas a terceira: a rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos, a qual foi adaptada para se desenvolver o método de Pechini que se popularizou pelo uso com sucesso de Eror e Anderson em mais de 100 misturas de compostos óxido [43].

#### 4.1.1 Método Pechini

O método de Pechini é uma adaptação da rota de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos. Ao descrever o método, Schwartz [44], o apresenta como uma técnica de mistura líquida em que os nitratos metálicos que primeiro são dissolvidos em água. O ácido cítrico [HOC-(COOH)(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>] é usado para ocasionar a quelação dos cátions metálicos resultando em um ácido polibásico. Para formar compostos de éster orgânicos devido a reação resultante dos quelatos de ácido cítrico-metal é adicionado o etilenoglicol (HOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH). Com o aumento da temperatura da mistura ocorre a poliesterificação e formação de metais/orgânicos poliméricos. O método Pechini permite o ajuste da viscosidade e do peso molecular da solução variando a relação ácido cítrico, etilenoglicol e temperatura de síntese da solução.

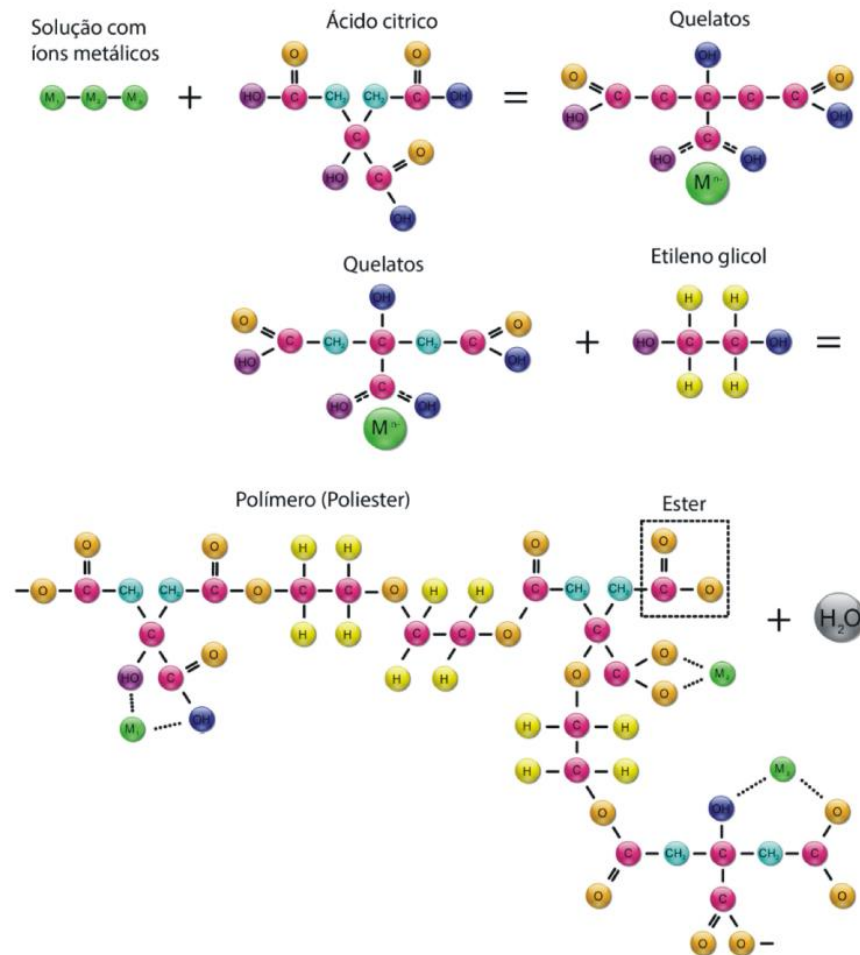


Figura 6 - Representação das reações químicas presentes no método Pechini usando o ácido cítrico com solvente. Fonte – Adaptado de [45].

A rota química bem controlada resulta numa solução propícia a deposição e a cristalização de filmes finos que afetam no controle de parâmetros como espessura dos filmes

finos<sup>9</sup>, penetração da solução no substrato e porosidade. Quimicamente o Método de Pechini é a reação de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool resultando em esterificação [44].

No caso do presente trabalho para a produção do BFO os nitratos usados para a solução com os íons metálicos foram: o nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , marca Sigma-Aldrich; bismuth nitrate pentahydrate) com ponto de ebulição de 75 °C a 80 °C e o nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , marca Sigma-Aldrich; iron nitrate nonahydrate) com ponto de ebulição de 125 °C. O ácido usado para dissolver os nitratos foi o ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , marca Synth; glacial acetic acid). A solução teve sua temperatura aumentada acima da temperatura ambiente.

#### **4.1.2 Produção da Resina**

Neste trabalho a rota química utilizada para a produção de filmes finos de BFO foi o método de Pechini, sendo aplicado mudanças de acordo com as especificidades deste trabalho que são melhor detalhadas abaixo.

**Etapa I** - Limpeza dos substratos Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si: É colocada água deionizada para ferver com acréscimo de gotas de detergente. Após levantar fervura é colocado substrato deixando-o ferver por 30 minutos. Depois é retirado e lavado por 5 minutos usando esponja de limpeza doméstica com movimentos circulares. Por último é lavada com água deionizada para retirada do detergente e resíduos.

**Etapa II** - Síntese: Com a faixa de temperatura da chapa a 57 °C o processo de síntese da resina foi produzido usando como precursor o ácido acético. Em seguida foi adicionado nitrato de bismuto e esperou-se a solução passar da cor branca para uma solução incolor. Alterando a faixa de temperatura da chapa para 135 °C foi adicionado em seguida o nitrato de ferro e esperou-se a coloração mudar para cor vermelha sendo o tempo de produção da resina de aproximadamente 30 minutos.

**Etapa III** - Deposição: foram feitas 4 deposições da resina no substrato Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Foi usado o spin-coating para distribuição homogênea da resina na superfície do substrato;

---

<sup>9</sup> Para Greene o adjetivo "fino" usado no termo "filmes finos" é ambíguo e mal definido ao se tratar da espessura, pois na literatura ele é usado para descrever materiais que variam de um valor menor que uma camada atômica a filmes que apresentam como espessura uma fração de um milímetro [71].



**Etapa IV** - Pirólise: a pirólise foi de 20 minutos a temperatura de 300 °C com intuito de eliminar os resíduos orgânicos e formação de regiões amorfas, diminuindo por consequência o grau de impurezas;

**Etapa V** - Cristalização: O processo de cristalização foi procedido em uma mufla e durou 40 minutos a uma temperatura de 600 °C. O processo de cristalização é momento em que ocorre a densificação do material.

#### **4.1.3 Filmes Finos Produzidos**

Para produzir filmes finos de BFO foi usado como orientação rotas químicas vistas na literatura [40, 41, 42, 43, 44]. Todas as resinas produzidas para esse trabalho foram obtidas por meio da mesma rota comentada na seção anterior tendo como especificidade a variação do mol% de nitrato de Fe para cada resina. Um dos desafios encontrados para a produção de filmes finos de BFO no grupo de pesquisa de Ferroelétricos do Programa de Pós-Graduação (PPGCM) da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS-UNESP) foi gerá-los sem a formação de fases secundárias. A chamada fase secundária é o material orgânico que não evapora no processo de síntese por falta de energia térmica o que contribui para uma formação heterogênea da resina polimérica [44]. A principal dificuldade encontrada foi a produção de uma resina polimérica que mantivesse a estequiometria a partir da massa dos nitratos que foi calculada e aferida na balança do início ao final da síntese. Pois, o nitrato de ferro nonahidratado se mostrou higroscópico alterando a massa calculada para ser usada na produção da resina. Devido a isso, não havia como definir se o que era mensurado na balança era puramente nitrato de ferro ou nitrato hidratado. Essa alteração na massa por causa da água afeta a estequiometria da resina resultando em fases secundárias que eram vistas quando aplicada a técnica de Difração de Raios-X (DRX).

Uma das soluções propostas para este problema, e tema deste trabalho, foi a compensação da higroscopicidade por meio do aumento em pequenas porcentagens (excessos) da massa do nitrato de ferro.

Abaixo a Tabela 4 apresenta os excessos do nitrato de ferro usados para a produção dos filmes finos de BFO permanecendo a massa do nitrato de Bi fixa. A balança utilizada para medir as massas é da marca Shimadzu, modelo AY220, capacidade máxima de 220g e mínima de 0,01g.

Tabela 4 – Amostras de filmes finos produzidos e suas respectivas composições nominais.

AMOSTRAS	RESINA	EXCESSO	MASSA
Filme 1	Bi	00 %	0,3880 g

	Fe	00 %	0,3232 g
Filme 2	Bi	00 %	0,3880 g
	Fe	02 %	0,3297 g
Filme 3	Bi	00 %	0,3880 g
	Fe	04 %	0,3361 g
Filme 4	Bi	00 %	0,3880 g
	Fe	06 %	0,3426 g
Filme 5	Bi	00 %	0,3880 g
	Fe	08 %	0,3491 g
Filme 6	Bi	00 %	0,3880 g
	Fe	10 %	0,3555 g
Filme 7	Bi	00 %	0,3880 g
	Fe	12 %	0,3620 g

Fonte: Próprio autor.

O Filme 1 que tem valor estequiométrico é chamado nominal e os demais passaram por variações de nitrato de Fe de 2 mol%, 4 mol%, 6 mol%, 8 mol%, 10 mol% e 12 mol%. Para o estudo de suas propriedades as amostras passaram por análise de DRX, Espectroscopia, MEV, Raman e EDS. As análises de MEV e EDS foram realizadas no Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá – PR. As demais análises foram realizadas no grupo Ferroelétricos da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/Unesp), Ilha Solteira – SP.

#### 4.2 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV; Scanning Electronic Microscope, SEM) é um instrumento usado para análise microestrutural de materiais sólidos. Ele possui um canhão de elétrons que é usado para emitir um feixe de elétrons que incide sobre uma pequena área da amostra a ser analisada. Como resultado, radiações são emitidas dessa interação tais como elétrons secundários, elétrons refletidos ou retroespalhados, elétrons transmitidos, raios-X, elétrons Auger, fótons, radiações de catodo luminescência e corrente absorvida pela amostra na Figura 7. São as leituras dessas radiações que geram informações para análise tais como topografia da superfície, composição, cristalografia [46].

Na Figura 7 vemos o feixe de elétrons primários incidindo sobre a amostra ocasionando a emissão de diversas radiações. Para o caso do MEV, são duas as radiações de interesse para estudo: os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. O caso dos elétrons secundários ocorre quando o feixe de elétrons primários ao incidir sobre a superfície do material a ser analisado interage com os átomos inelasticamente. Os átomos mais externos, ou seja, mais próximos da superfície, ejetam elétrons devido a interação ficando assim ionizados

positivamente. Estes elétrons soltos de baixa energia cinética são capturados por outros átomos que também estão ionizados. Com isso, os elétrons ejetados com baixa energia, os chamados elétrons secundários, são coletados pelo receptor próximo a região em que os elétrons primários são incididos para gerar as imagens da superfície da amostra. Caso a superfície da amostra seja inclinada, é visto um aumento dos elétrons secundários, portanto, um aumento na emissão de elétrons por parte dos átomos. Assim, a intensidade da emissão de elétrons se torna um indicador da inclinação da superfície e da topografia. No caso do elétron retroespalhado é abrangido os elétrons ejetados pelos átomos que tenham sua energia variando entre a faixa de energia do feixe incidente, os elétrons primários, até a energia do elétron secundário. Estes elétrons retroespalhados são coletados e usados para formar as imagens de microscopia [46].

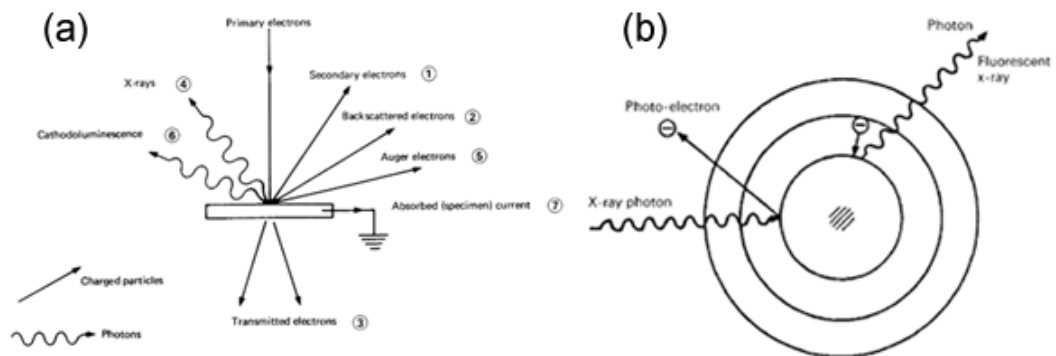


Figura 7 – (a) Apresenta as radiações emitidas pela amostra quando incidida por um feixe de elétrons primários. (b) Apresenta a emissão do fóton pelo átomo.  
Fonte: Próprio autor.

Já a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS; Energy Dispersive Spectroscopy) é um acessório do MEV para coleta e leitura de radiações. Nela a radiação de interesse são os fótons de radiação-X, pois é a sua leitura que possibilita estimar a composição química da amostra utilizando a técnica de EDS. Ao incidir o feixe de elétrons primários sobre a amostra fótons de radiação-x que tem comprimento de onda e energia característica dos elementos que compõem a amostra são emitidos em todas as direções. O EDS por sua vez coleta essa radiação para a identificação dos elementos [46].

#### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de Raios-X (DRX; X-ray Diffraction, XRD), é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas que gera como resultado difratogramas por meio do espalhamento de elétrons. Ele é composto por um tubo emissor (catodo) que pode ser de cobre (Cu), ferro (Fe),

cobalto (Co) ou molibdênio (Mo). O material de que é feito o catodo é aquecido e os seus elétrons são acelerados em direção ao material a ser analisado (ânodo) por uma diferença de potencial. A colisão dos elétrons com os átomos do ânodo resulta na emissão dos raios X que é uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curta. Essa emissão dos raios X se deve a desaceleração dos elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos dos átomos. Usando o difratômetro é possível identificar as fases presentes no material, bem como também obter maiores informações dos perfis de pico o que possibilita a determinação do tamanho do cristalito e a estrutura das fases cristalinas [47, 48].

A difração de raios X é representada pela equação de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos atômicos adjacentes,  $\theta_{hkl}$  é o ângulo de espalhamento que também é chamado de ângulo de Bragg e  $n$  é um número inteiro que representa a ordem da reflexão [5].

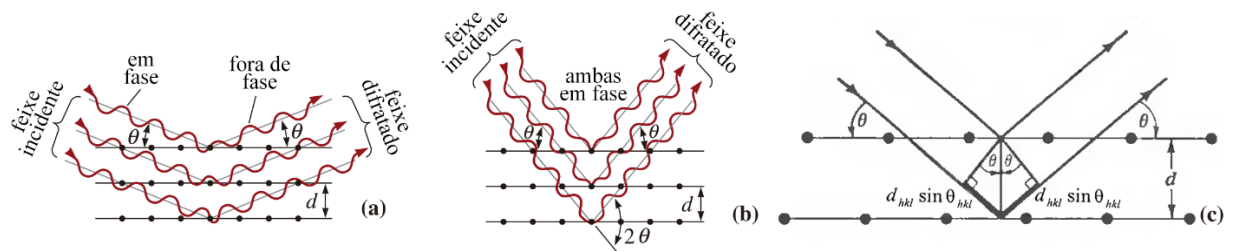


Figura 8 - Representação da interação dos feixes de raios-x com os planos atômicos. (a) Onda destrutiva, (b) onda construtiva que resulta no difratograma de DRX e (c) a representação comumente encontrada na literatura apresentando os parâmetros matemáticos para a Lei de Bragg.

Fonte: (a,b) adaptado de [4], (c) adaptado de [1, 5].

A difração ocorre quando os fótons dos raios-X incididos interagem com a densidade eletrônica dos átomos da rede. Já o difratograma, ou padrão de difração, é o resultado da varredura da incidência de raios-X em diferentes ângulos pela contagem do número de raios X difratados (intensidade) que é representada pela equação de Bragg [3].

Na Figura 8(a) é mostrada a incidência em fase do feixe, porém após a interação com os planos adjacentes elas são difratadas fora de fase resultando em uma onda destrutiva. Na Figura 8 (b) o feixe incide em fase com os planos adjacentes e após a interação ele é difratado também em fase resultando em uma onda construtiva. Já na Figura 8(c) a representação da incidência nos planos adjacentes comumente da forma que são encontradas no livro com a representação dos parâmetros matemáticos utilizados para a formulação da Equação 3, a Lei de Bragg.

O aparelho DRX utilizado neste trabalho é da Rigaku, modelo Ultima IV, com tubos de radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ). A faixa estabelecida para coleta de dados foi de  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  até  $60^\circ$ . Os dados do DRX obtidos foram usados para analisar a intensidade dos picos do BFO, para localizar a fase secundária e foi usado no refinamento Rietveld para determinar os parâmetros de rede que são usados para determinar o tamanho do cristalito e do *microstrain* pelo método de Williamson-Hall.

Os refinamentos das estruturas dos dados obtidos por meio do DRX foram feitos usando o software GSAS [49] com interface EXPGUI [50]. Os cifs (Crystallographic Information File) utilizados foram o do BFO (ICSD-554359) [51], o cif da fase secundária do  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (ICSD-558051) [52] e o cif referente ao substrato Pt (ICSD-243678) [53]. Os cifs foram retirados do banco cristalográfico ICSD da Base de Estruturas Cristalinas (BDEC) da CAPES [54]. O programa de refinamento Rietveld é realizado usando ajuste por um modelo teórico dos dados da amostra obtidos por difração de DRX que utiliza o método dos mínimos quadrados, para isso utiliza a equação de Caglioti que é usada para o cálculo do FWHM da gaussiana.

$$FWHM_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $FWHM_G$  é a largura do pico a meia altura da gaussiana,  $U$  é um parâmetro associado a microdeformação do material enquanto que  $V$  e  $W$  são parâmetros associados ao equipamento de medida.

A  $FWHM_L$  da lorentziana que é calculada usando:

$$FWHM_L = \left( \frac{Y}{\cos \theta} + X \tan \theta \right) \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $Y$  é associado ao tamanho do cristalito e  $X$  também a microdeformação do material.

Já na Equação 6 o  $S_y$  representa a soma dos pontos do padrão de difração observado e calculado e as diferenças são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Onde,  $y_i$  é a intensidade observada no  $i$ -ésimo ponto,  $y_{ci}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto  $w_i$  o fator de ponderação.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Equação 6}$$

Na Equação 7  $S$  é formado pelo fator de escala, os índices de Miller  $k$ , o fator de Lorentz de polarização e multiplicidade  $L_k$ , função perfil da reflexão  $\Phi$ , função de orientação preferencial  $P_k$ , fator de absorção  $A$ , fator de estrutura da  $k$ -ésima reflexão e  $y_{bi}$  a intensidade do background do  $i$ -ésimo ponto.

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad \text{Equação 7}$$

O  $\chi^2$ ,  $R_{wp}$  e  $R_e$  são parâmetros que definem o grau de confiabilidade do refinamento que representam.  $R_{wp}$  é um índice numérico, A relação  $R_{wp}/R_e$  fornece a qualidade dos dados de ajuste  $\chi^2$ .

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad \text{Equação 8}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_{ci}(cal))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $N$  e  $P$  são o número de observações e o número de parâmetros, respectivamente [55].

$$R_e = \left[ \frac{(N - P)}{\sum_i^n w_i y_i(obs)^2} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 10}$$

Das equações do método de Williamson-Hall conhecidas foi usada para este trabalho a equação do modelo de deformação uniforme (UDM) (Equação 11). Neste modelo é assumido que a tensão no material é uniforme em todas as direções do material, ou seja, o material é assumido isotrópico [56, 57].

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D_{W-H}} + C\varepsilon \sin \theta \quad \text{Equação 11}$$

Na Equação 11 o  $\beta_{hkl}$  corresponde a largura do pico a meia altura (FWHM),  $k$  é o fator de forma ( $\sim 0,9$ ),  $\lambda$  o comprimento de onda,  $D_{W-H}$  é o tamanho do cristalito pelo método Williansom-Hall,  $\theta$  o ângulo de Bragg,  $C$  o limite da deformação ( $C = 4$ ) que corresponde ao limite superior da deformação e o microstrain ( $\varepsilon = \Delta d/d$ ) [58].

O aparelho DRX utilizado neste trabalho é da marca Rigaku, modelo Ultima IV, com tubos de radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ). A faixa estabelecida para coleta de dados foi de  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  até  $60^\circ$ .

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para o estudo da espectroscopia Raman (Raman spectroscopy) se considera apenas o campo elétrico da onda eletromagnética desconsiderando em contrapartida o magnético. A técnica estuda a interação do fóton com a molécula na qual incide independente do estado físico em que ela se apresenta. Para o fenômeno ocorrer é necessário que o fóton tenha uma energia muito inferior a necessária para excitar uma transição eletrônica na molécula, quando há essa situação dois casos de espalhamentos são esperados [59, 60].

No primeiro caso se o fóton mantém a sua energia incidente após a colisão ocorre o espalhamento elástico que também é chamado de dispersão de Rayleigh. No segundo caso se há transferência de energia entre o fóton e a molécula ocorre o espalhamento inelástico que também é chamado de espalhamento Raman ou o Brillouin, neste tipo de espalhamento o fóton pode ganhar ou perder energia após a interação com a molécula [59, 61]. Quando ocorre de perderem energia inelasticamente a interação é chamada de espalhamento Raman Stokes e quando ganham energia inelasticamente a interação é chamada de espalhamento Raman anti-stokes. A energia obtida pela molécula na interação no espalhamento Stokes resultando em um estado acima do estado fundamental que é vista como energia vibracional [59].

A energia do fóton é escrita como sendo:

$$E = h\nu = hc\bar{\nu} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo  $E$  a energia,  $h$  a constante de Plank no valor de  $6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$ ,  $\nu$  a frequência,  $\bar{\nu}$  o número de onda e  $c$  a velocidade da luz que vale  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ . Quando a molécula absorve energia por causa da interação com o fóton ela vai para um estado excitado em que sua energia é aumentada e que pode ser descrito pela variação de Energia interna molecular ( $\Delta E$ ) que é dada pela soma da  $E_{el}$  que é a energia das transições eletrônicas,  $E_{rot}$  que é a energia das transições rotacionais e a  $E_{vib}$  que é a energia vibracional [60, 62].

$$\Delta E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad \text{Equação 13}$$

Para o espalhamento Raman a energia de interesse é a energia vibracional por ser ela a dar a maior contribuição devido a energia dos fótons.

A molécula que interage com o fóton pode ser classificada como não-linear e linear, elas possuem movimento molecular que resulta em vibrações características que são escritas como sendo  $3n-6$  e  $3n-5$ , respectivamente. O  $n$  corresponde ao número de átomos de uma molécula, o número inteiro 3 corresponde aos graus de liberdade do movimento nas dimensões x, y e z, com isso o termo  $3n$  corresponde aos graus possíveis de movimentação das  $n$  moléculas nas três dimensões [60]. Para o caso da molécula não linear ainda há 3 graus de liberdade para movimento translacional do seu centro de massa da molécula e mais 3 graus de liberdade para o movimento rotacional em torno dos eixos x, y, z, sobrando  $3n-6$  graus de liberdade para as vibrações. Enquanto para moléculas lineares não há rotação em torno do eixo internuclear restando apenas  $3n-5$  graus de liberdade para as vibrações molecular [63].

Na espectroscopia Raman um feixe de luz é incidido sobre o material e em seguida ela é espalhada. O importante é a luz espalhada que teve a sua energia alterada. É o resultado dessa interação que indicará as propriedades da molécula.

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para o estudo dos modos normais filme fino de BFO para estequiometria nominal, 2 mol%, 4 mol%, 6 mol%, 8 mol%, 10 mol% e 12 mol% de nitrato de Fe que foram depositados em Pt/SiO<sub>2</sub>/Si (100), com 4 deposições com pirólise a 300 °C a 20 minutos e cristalização a 600 °C durante 40 minutos.

O aparelho utilizado foi o Microscópio Confocal Raman BX51-Voyage, Microscópio Nikon Eclipse 80i, 150 mW para 785 nm de excitação laser. Faixa espectral 100-2510 cm<sup>-1</sup> com resolução de 3,0 cm<sup>-1</sup>.



## 5 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 MEV - CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA

A Figura 9 apresenta micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal dos filmes finos de estequiometria nominal, de 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe depositados sob substratos de Pt/SiO<sub>2</sub>/Si (100). É visto uma irregularidade na espessura e uma rugosidade na superfície do filme, acredita-se que se deva a viscosidade da resina que ao ser depositada sob o substrato não se espalhou uniformemente na superfície mesmo com o uso do spin-coating, cristalizando assim de forma irregular, acredita-se também que é devido a variação da concentração dos precursores em cada amostra.

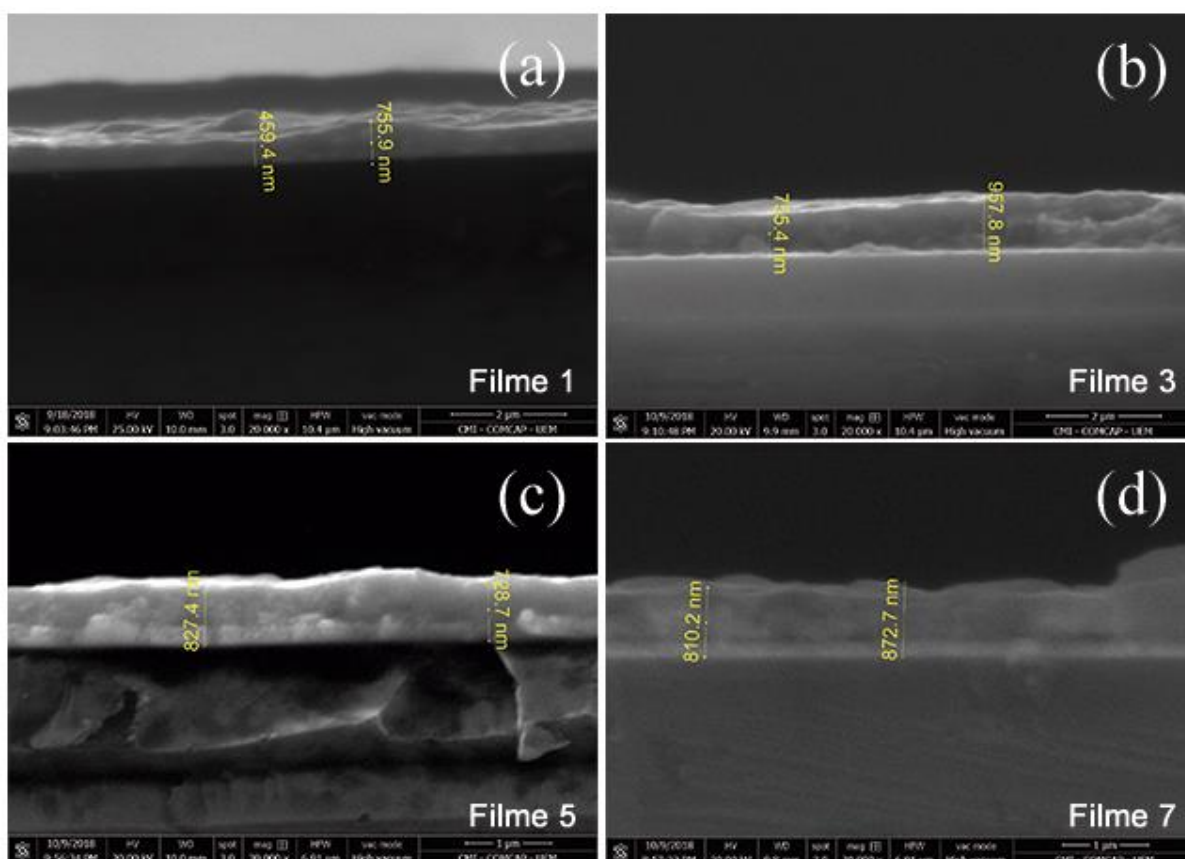


Figura 9 - Imagem obtida por meio do MEV para as amostras de BFO de estequiometria (a) nominal; (b) 4 mol%; (c) 8 mol% e (d) 12 mol% de excesso de nitrato de Fe.

Fonte: Próprio autor.

Tang et al estudaram espessuras que variaram de 210 a 830 nm usando deposição de solução química e deposição em substrato Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (100). O seu trabalho mostrou que a medida que se aumentava a espessura obtinha-se como resultado uma melhor cristalização,

aumento da constante dielétrica e a redução da corrente de fuga, mas em contrapartida a magnetização diminuía. A partir dos filmes que eles tinham, os autores notaram que as propriedades ferroelétricas dos filmes finos produzidos a partir de solução química melhoravam a partir de 400 nm de espessura [64]. Como se vê na Figura 9 a espessura das amostras é maior que 400 nm, então pode-se acreditar que as amostras podem apresentar as mesmas características encontradas no trabalho de Tang et al caso a variação de Fe não interfira.

A Tabela 5 apresenta uma média da espessura dos filmes mostrados na Figura 9 que se apresentam em uma faixa de 600 a 860 nm. O filme nominal, o de 8 mol% e o de 12 mol% de excesso de nitrato de Fe apresentam uma espessura média crescente com a variação de Fe destoando destes valores a espessura média do filme de 4 mol% de nitrato de Fe. O caso do filme de 4 mol% pode ser devido à falta de controle da viscosidade da resina que resultou em um filme mais espesso que os demais.

Tabela 5 - Parâmetros de rede e dos refinamentos calculados pelo Método Rietveld.

Filmes	Mol % Fe	Média
Filme 1	Nominal	607,65 nm
Filme 3	4	856,60 nm
Filme 5	8	778,05 nm
Filme 7	12	818,95 nm

Fonte: Próprio autor.

## 5.2 DRX - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA

As figuras a seguir apresentam difratogramas de filmes finos de BFO com estequiometria nominal e com excessos de nitrato de Fe que foram preparados pelo método de Pechini com quatro deposições, pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos. A faixa usada no aparelho de DRX foi de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  para caracterização da estrutura do material.

É visto na Figura 10 a inversão de intensidade do primeiro pico (012),  $2\theta \sim 22^\circ$ , em relação ao segundo (104) e ao terceiro (110),  $2\theta \sim 32^\circ$ , à medida que se vai aumentando o excesso do nitrato de Fe. O primeiro pico é mais intenso para os filmes produzidos com os valores: nominal, 2 mol% e 4 mol% de nitrato de Fe. Para 6 mol% há uma igualdade aparente da intensidade desses mesmos picos. E a partir de 8 mol% encontrou-se a primeira inversão de intensidade que vai aumentando em 10 mol% e 12 mol% do nitrato de Fe o que indica ser este o momento em que realmente estamos nos aproximando de uma estequiometria real.

Usando comparação de cartas os excessos que mais se apresentam próximo aos que são vistos na literatura [51] são os a partir de 8 mol% de nitrato de Fe. O que indica que para essas

concentrações há na posição  $2\theta \sim 32^\circ$  mais planos orientados na direção (104) e (110), enquanto no valor nominal, 2 mol% e 4 mol% há na posição  $2\theta \sim 22^\circ$  mais planos orientados na direção (012). E na concentração 6 mol% as posições  $22^\circ$  e  $32^\circ$  têm uma igualdade aparente em ambas as orientações. Observa-se também o aparecimento da fase secundária na posição  $2\theta \sim 28^\circ$ .

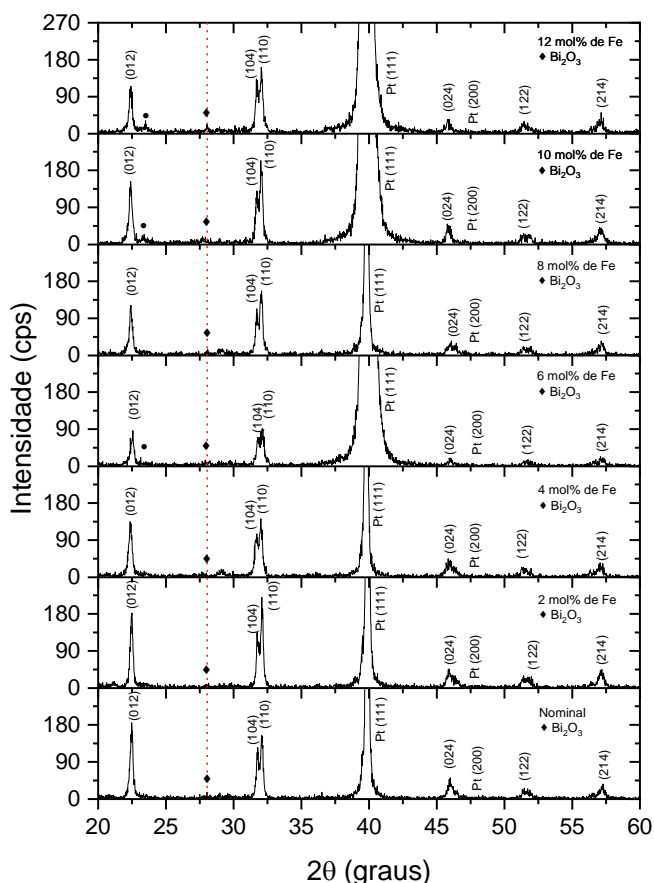


Figura 10 – (a) Difratomogramas de raios-X de filmes finos de BFO de estequiometria nominal e de excessos de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mol% de nitrato de Fe com 4 deposições em substrato de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100), pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos. Os picos indexados pertencem a fase do BFO e o símbolo ◆ evidencia o pico da fases secundária mais intensas. (b) A linha vermelha tracejada mostra pico mais intenso da fase secundária Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: Próprio autor.

Dos filmes finos produzidos o difratograma do filme com um excesso de 12 mol% de nitrato de Fe foi o que apresentou proporção dos picos (012), (104) e (110) mais próximos as intensidades dos três primeiros picos e posições que são vistos na referência ID-554359 e mostradas na Figura 11. É visto por comparação de cartas cristalográficas na figura o aparecimento de um pico intenso (201) em posições diferentes das que são esperadas segundo a literatura, esses picos não pertencem ao BFO, mas sim a fase secundária Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ele é evidenciado na Figura 11, onde é comparado o difratograma da amostra de 12 mol% de nitrato de Fe com a carta de BFO (ID-554359 [22]) e com a carta de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ID-261777 [65]).

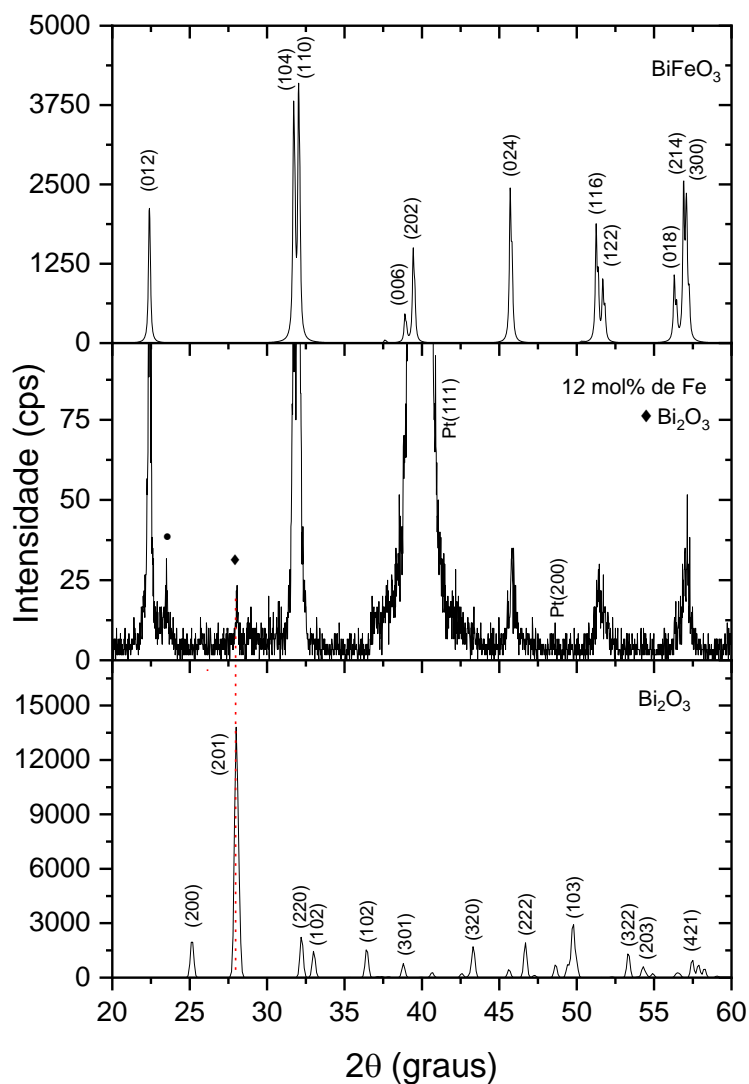


Figura 11 - Difratoograma de DRX de filme fino de BFO com excesso de 12 mol% de nitrato de Fe onde o símbolo  $\blacklozenge$  evidencia o pico da fase secundária mais intensa com 4 deposições sob substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100), pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos comparado as cartas de BiFeO<sub>3</sub> ID-554359 [22] e da fase secundária Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ID-261777 [65] retiradas da base de dados Crystmet [54]. O símbolo  $\bullet$  evidencia uma fase espúria.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 12, o difratograma da amostra de estequiometria nominal dos excessos de Fe é comparado com as cartas de BFO e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O pico mais intenso da fase secundária é visto na posição  $2\theta \sim 28^\circ$ , orientação (201). Para melhor visualização do comportamento da fase secundária Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos filmes é mostrado na Figura 12 o filme com estequiometria nominal em que a intensidade da fase secundária não é aparente, se tornando intensa no momento que cresce o excesso de nitrato de Fe nos filmes, justamente o que é mostrado na Figura 11.

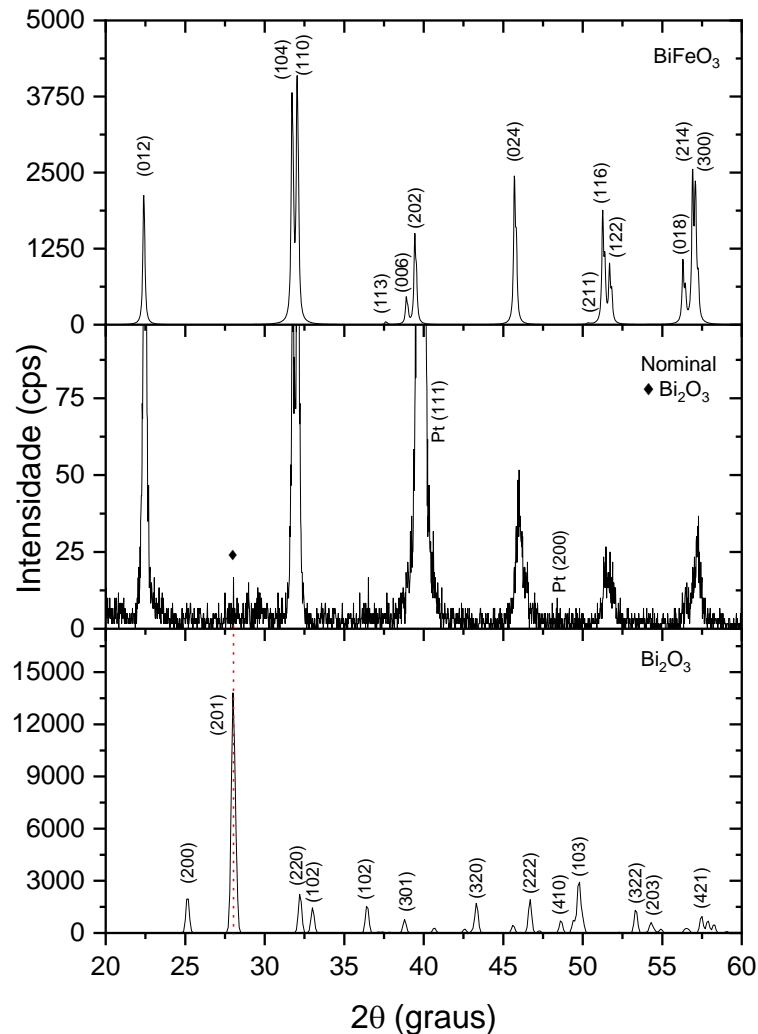


Figura 12 - Difratoograma de DRX de filme fino de BFO com estequiometria nominal onde o símbolo  $\blacklozenge$  evidencia o pico da fase secundária mais intensas com 4 deposições sob substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100), pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos comparado as cartas de BiFeO<sub>3</sub> ID-554359 [22] e da fase secundária Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ID-261777 [65] retiradas da base de dados Crystmet [54].

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre os três picos mais intensos da referência [51] com o filme nominal, com 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe para certificação da inversão dos picos nos filmes. I se refere a intensidade do pico enquanto que  $I/I_0$  é a razão da intensidade do pico pelo pico mais intenso. O filme 7 com excesso de 12 mol% de nitrato de Fe é o que apresenta uma proporção na intensidade relativa dos picos mais próxima com os picos do BFO da referência.

Tabela 6 - Comparação das intensidades relativas do filme nominal, 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe com a referência [51].

	BFO [51]	Filme 1 Nominal	Filme 3 4 mol%	Filme 5 8 mol%	Filme 7 12 mol%
Picos	I (cps)	I (cps)	I (cps)	I (cps)	I (cps)
(012)	2098,2	185,25	134,92	120,63	114,9

(110)	4076,39	153,96	140	157,1	161,8
I(012)/I(110)	0,51	1,2	0,96	0,77	0,71

Fonte: Próprio autor.

A Figura 13 apresenta o comportamento da intensidade relativa dos dois picos mais intensos das amostras de BFO de estequiometria nominal, 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de nitrato de Fe. Na figura é visto que a razão dos picos (012) pelo pico (110) decai com o crescimento dos excessos. A linha tracejada vermelha na figura evidencia a razão obtida com as intensidades dos picos de maior intensidade da referência [51]. A medida que aumenta-se a quantidade de nitrato de Fe a razão das intensidades se aproxima da razão da referência.

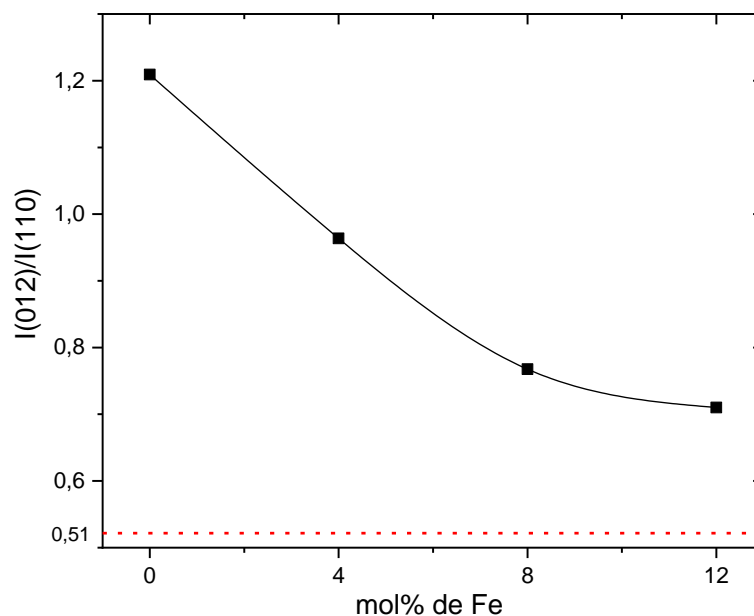


Figura 13 – Razão dos picos mais intensos I(012)/I(110) em relação a estequiometria nominal e os excessos de 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de nitrato de Fe. A linha vermelha tracejada delimita o valor da razão dos dois picos mais intenso da referência [51].

Foi realizado nos difratogramas dos filmes finos de BFO de estequiometria nominal e de 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe o refinamento Rietveld usando o programa GSAS [49] por meio da interface Expgui [50, 66] (Figura 14). Três Arquivos cifs foram usados para a realização dos refinamentos dos filmes finos. Os arquivos cifs foram retirados do banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) que é disponibilizado pela Capes no site Bases de Estruturas Cristalinas [54]. Para o refinamento foram utilizados o cif da Pt (ICSD-243678), fase essa que corresponde ao substrato em que foi depositado o filme, o cif do BFO (ICSD-196250), que corresponde ao material do filme fino que é uma carta de referência do BFO disponibilizada pela literatura para comparação com os

filmes finos de BFO produzidos nesse trabalho; e o cif da fase secundária  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ICSD-261777), que foi gerada como efeito colateral na cristalização do BFO.

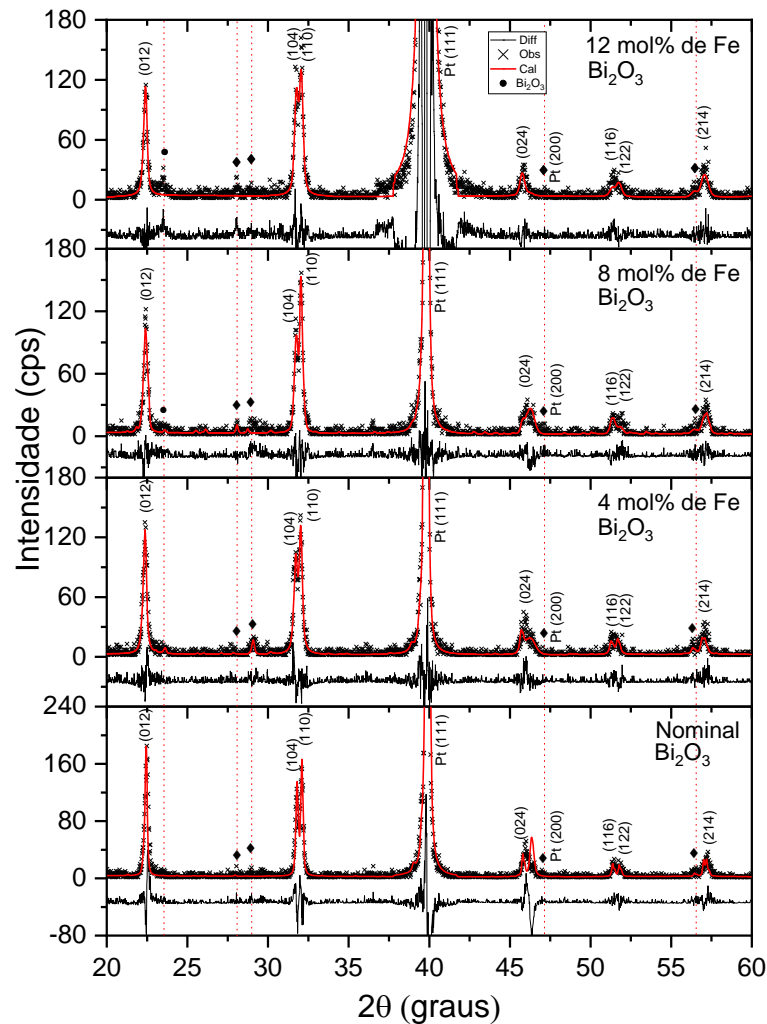


Figura 14- Obtida por meio do refinamento Rietveld para as amostras de BFO de estequiometria (a) nominal; (b) 4 mol%; (c) 8 mol% e (d) 12 mol% de excesso de nitrato de Fe.  
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 14 é mostrado o comportamento dos perfis observados (Obs), calculados (Cal) e a diferença (Diff) obtidos a partir do refinamento Rietveld usando a interface ExpGui. São destacados na figura os picos da platina Pt (111) e Pt (200), os picos do BFO e o pico da fase secundária  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Por meio do refinamento obtido que foi possível o cálculo dos parâmetros de rede e volume da célula para os diferentes filmes.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de rede, o volume e os parâmetros  $R_{wp}$ ,  $R_p$  e  $X^2$  encontrados por meio do método Rietveld para as amostras nominal e de 4, 8 e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe. O refinamento do 12 mol% de nitrato de Fe está próximo do encontrado na literatura do grupo espacial  $R3c$  (161), símbolo de Pearson hR10 e dimensões de célula unitária:  $a = b = 5,58067(5) \text{ \AA}$  e  $c = 13,8724(1) \text{ \AA}$  e volume =  $374,16 \text{ \AA}^3$  a temperatura

ambiente [51]. Comparando os valores da literatura com os valores encontrados no refinamento do filme com 12 mol% de nitrato de Fe evidencia-se a proximidade entre o valor teórico e o experimental.

Tabela 7 - Parâmetros de rede e dos refinamentos calculados pelo Método Rietveld.

	Mol % Fe	Parâmetros de rede e volume da célula				Parâmetros dos refinamentos		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	X <sup>2</sup>
Filme 1	Nominal	5,573887	5,573887	13,843757	372,478	0,3858	0,2673	2,670
Filme 3	4	5,578430	5,578430	13,858224	373,475	0,2948	0,2009	1,324
Filme 5	8	5,563781	5,563781	13,843214	371,114	0,2962	0,1938	1,367
Filme 7	12	5,576041	5,576041	13,850650	372,952	0,1450	0,0737	3,544

Fonte: Próprio autor.

### 5.2.1. Tamanho do Cristalito ( $D_{W-H}$ ) e Microstrain ( $\epsilon$ )

A partir dos resultados obtidos pelo método Rietveld foi calculado por meio da equação de Williamson-Hall para o modelo de deformação uniforme (UDM) (Equação 11) o tamanho do cristalito  $D_{W-H}$  e o microstrain  $\epsilon$  (Tabela 8), para tal usou-se o comprimento de onda do cobre  $\lambda = 0,154$  nm oriundo do aparelho de DRX e o fator de forma  $k = 0,94$ .

Tabela 8 - Valores encontrados para o tamanho do cristalito ( $D_{W-H}$ ) e do microstrain ( $\epsilon$ ) para a amostra de estequiometria nominal e para os excessos de 4, 8, e 12 mol% de nitrato de Fe.

	Mol % Fe	$y = c + mx$	$D_{W-H}$ (nm)	$\epsilon$
Filme 1	Nominal	$y = 0,00281 + 0,00060x$	51,516	0,0006
Filme 3	4	$y = 0,00424 + 0,00067x$	34,141	0,00067
Filme 5	8	$y = 0,00302 + 0,00143x$	47,933	0,00143
Filme 7	12	$y = 0,00401 + 0,00298x$	36,19	0,00298

Fonte - Próprio autor.

A Figura 15 expressa em gráfico as informações contidas na Tabela 8. A Figura 15(a) mostra o tamanho do cristalito e o microstrain que foram calculados a partir do coeficiente angular e linear obtidos por meio da equação de Williamson-Hall (Equação 11) para diferentes excessos de nitrato de Fe. A Figura 15(b) mostra o comportamento do microstrain ( $\epsilon = \Delta d/d$ ) que aumenta à medida em que se aumenta o excesso de nitrato de Fe. A Figura 15(c) mostra o comportamento do tamanho do cristalito  $D_{W-H}$  em relação aos filmes de estequiometria nominal, 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de nitrato de Fe.



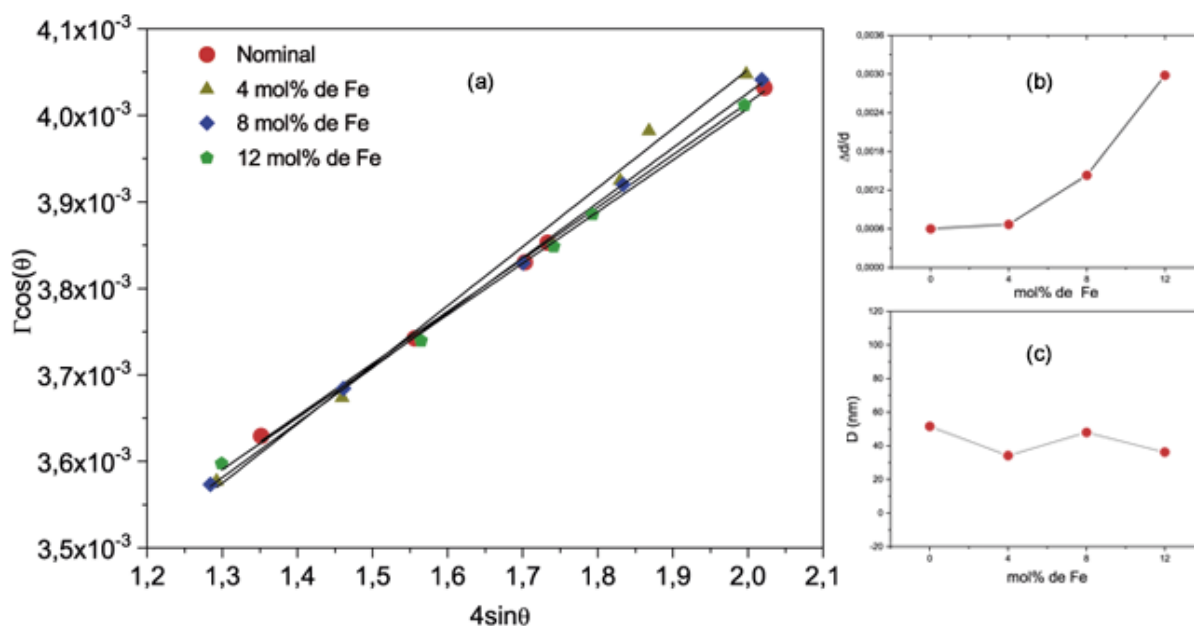


Figura 15 - Gráfico obtido (a) por meio de ajustes Williamson-Hall para os filmes finos de BFO com estequiometria nominal e de 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe, (b) para o comportamento do microstrain ( $\epsilon = \Delta d/d$ ) em relação ao excesso mol% de nitrato de Fe e (c) para o comportamento do tamanho do cristalito  $D_{W-H}$  em relação ao excesso mol% de nitrato de Fe.

Fonte - Próprio autor.

### 5.3 RAMAN - CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR

Nesta seção é apresentado os dados obtidos por meio da técnica de espectroscopia Raman de filmes finos de BFO nominal e com excessos de nitrato de Fe que foram preparados pelo método Pechini com quatro deposições, pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalização a 600 °C por 40 minutos. O número de onda usado no aparelho Raman foi de  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$  para o estudo dos modos vibracionais das amostras.

A representação  $\Gamma = 4A_1 + 9E$  resume os modos ativos Raman e infravermelho (IR) [37] do BFO ( $R3c$ ) romboédrico, como previsto pela teoria de grupos. Com exceção do modo E esperado para aparecer abaixo de  $100 \text{ cm}^{-1}$  que foi o valor de número de onda mínimo usado no aparelho para a coleta de dados, todos os outros 12 modos Raman foram observados como previsto pela literatura para filme policristalino BFO, como pode ser visto na Figura 16 e Figura 17 nos dados comparativos com as referências na Tabela 9.

Na Figura 16 e Figura 17 são mostrados os modos Raman para as amostras nominal e as com 2 mol%, 4 mol%, 6 mol%, 8 mol%, 10 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe e suas respectivas dispersões. Foram encontrados os modos  $A_{1-1}$ ,  $A_{1-2}$  e  $A_{1-3}$  que se mostram mais intensos quando comparados com o modo  $A_{1-4}$ . Na Figura 17(h) é mostrado o comportamento dos sete principais modos levando em consideração a variação mol% de nitrato de Fe da amostra. Nela é visto uma ligeira variação na posição dos modos Raman a cada amostra

se intensificando principalmente no modo  $A_{1-4}$ . A referência [67] defende que essa diferença nas posições pode ser atribuída aos detalhes da preparação da amostra que influencia na estequiometria do oxigênio. Essas mudanças na ligação do oxigênio e sua respectiva desordem alteram as suas frequências vibracionais.

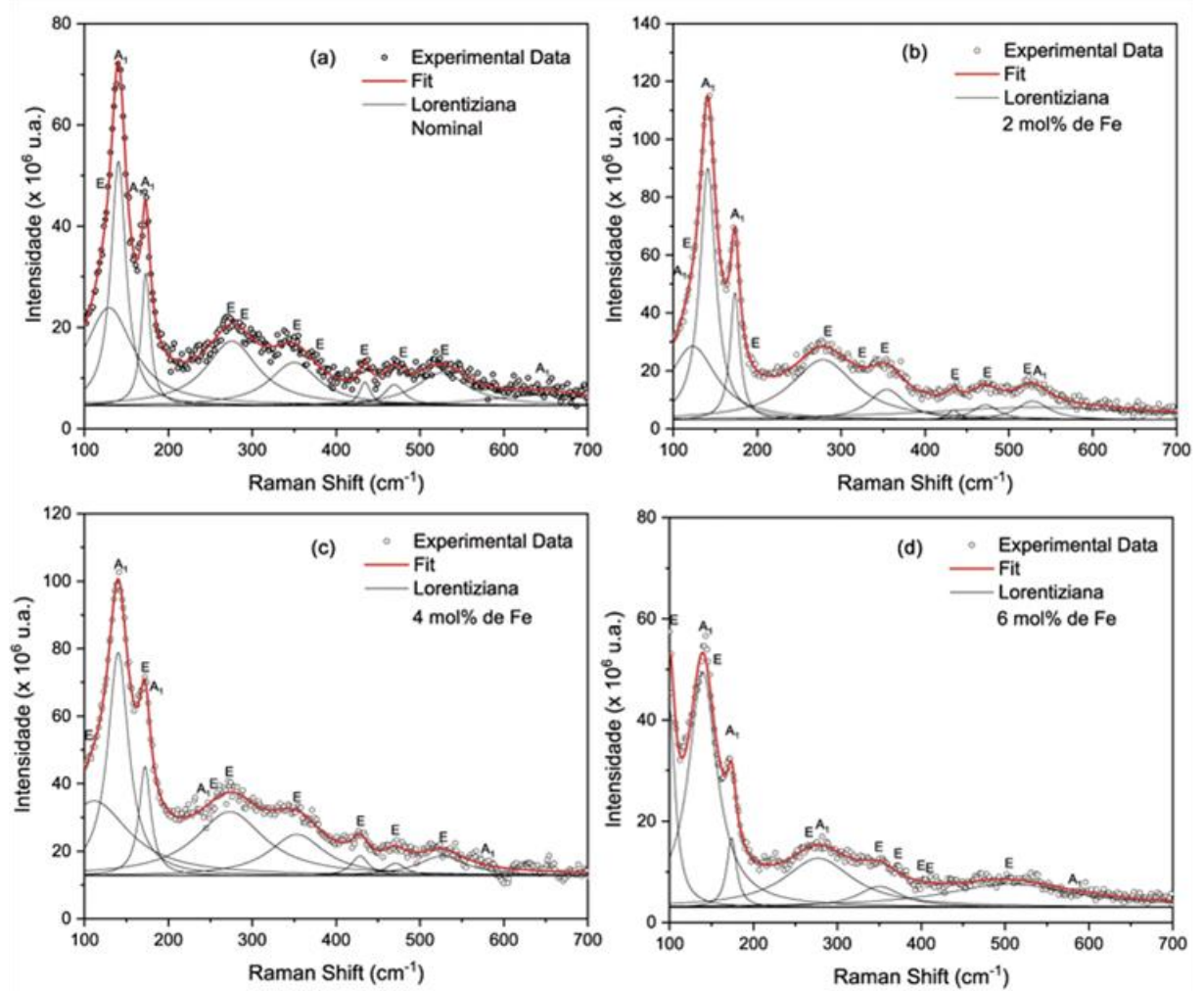


Figura 16 - (a-d) Espectro Raman à temperatura ambiente com ajuste completo (linha vermelha) e curvas Lorentzianas (linhas pretas) utilizados para ajuste representando os picos Raman individuais correspondentes a diferentes modos de fônons.

Fonte - Próprio autor.

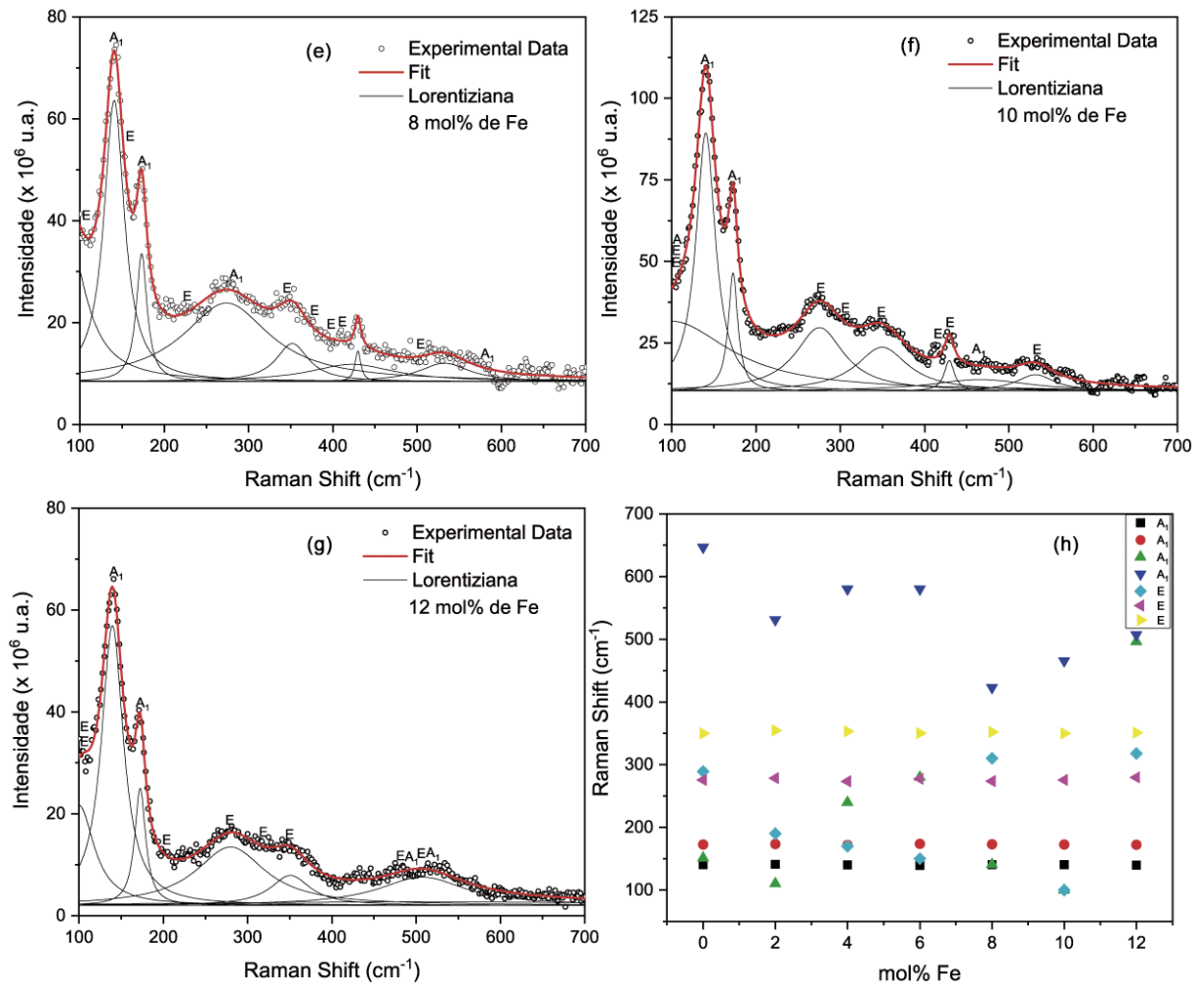


Figura 17 - (e-g) Espectro Raman à temperatura ambiente com ajuste completo (linha vermelha) e curvas Lorentzianas (linhas pretas) utilizados para ajuste representando os picos Raman individuais correspondentes a diferentes modos de fônons. (h) Comparação da posição dos sete principais modos Raman para a variação do excesso de mol% de nitrato de Fe.

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 9 é visto que os modos da amostra nominal  $A_{1-4}$ ,  $647 \text{ cm}^{-1}$ , e dois dos modos E, em  $129 \text{ cm}^{-1}$  e  $435 \text{ cm}^{-1}$ , são encontrados ao contrário das referências [37] e [68]. Podemos sugerir, considerando a referência [67], que a estequiometria do oxigênio e os modos normais de vibração, não se alteraram neste trabalho de forma significativa a ponto de não serem encontrados mesmo a variação na estequiometria do nitrato de Fe.

Tabela 9 - Modos Raman obtidos no presente trabalho para a amostra nominal a partir do ajuste do espectro mostrado nas Figura 16 e Figura 17, em comparação com os resultados da literatura para os filmes isolados  $\text{BiFeO}_3$  e filmes finos epitaxiais  $\text{BiFeO}_3$ .

Simetria	Presente Trabalho ( $\text{cm}^{-1}$ )	Cristal ( $\text{cm}^{-1}$ ) [37]	Filmes ( $\text{cm}^{-1}$ ) [68]
$A_{1-1}$	140	140	135
$A_{1-2}$	173	173	172
$A_{1-3}$	151	220	218

A <sub>1</sub> -4	647	-	-
E	129	-	-
E	289	265	266
E	276	279	277
E	350	350	350
E	380	371	365
E	435	-	-
E	469	471	465
E	526	550	548

Fonte - Próprio autor.

Na Tabela 10 é apresentado a posição dos modos Raman para cada estequiometria. Considerando a estequiometria nominal como referência é visto que as demais não alteram sua posição de forma relevante para este estudo.

Tabela 10 - Modos Raman obtidos no presente trabalho para diferentes estequiometrias de BFO, em comparação com os resultados da literatura [37, 68] para os filmes de BiFeO<sub>3</sub> monocristais e filmes finos epitaxiais BiFeO<sub>3</sub>. O erro é de  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ .

Mol % Fe	Fe <sub>nominal</sub>	Fe <sub>2 mol%</sub>	Fe <sub>4 mol%</sub>	Fe <sub>6 mol%</sub>	Fe <sub>8 mol%</sub>	Fe <sub>10 mol%</sub>	Fe <sub>12 mol%</sub>
Simetria	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
A <sub>1</sub> -1	140	141	140	140	141	140	140
A <sub>1</sub> -2	173	173	172	174	173	173	173
A <sub>1</sub> -3	151	110	240	280	141	100	496
A <sub>1</sub> -4	647	531	580	580	423	466	507
E	129	123	111	100	83	100	100
E	289	190	170	150	310	100	318
E	276	278	273	277	274	275	280
E	350	354	353	350	352	350	351
E	380	310	240	398	270	420	102
E	435	434	429	371	460	302	200
E	469	472	471	410	430	429	502
E	526	528	526	505	533	532	491

Fonte - Próprio autor.

#### 5.4 EDS - CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

A técnica de EDS permite o mapeamento da composição química existente em cada amostra. O BFO nominal e de 4 mol%, 8 mol% e 12 mol% de excesso de nitrato de Fe foram submetidos a técnica para averiguação de sua composição. A seguir tabelas apresentam diferentes leituras das amostras em diferentes pontos da superfície dos filmes (Figura 19). Uma média do At% (porcentagem atômica; atomic percent) foi calculada e a partir deste valor escolheu-se os espectros que seriam apresentados neste trabalho (Figura 18).

Tabela 11 - Porcentagens atômicas (At%) medidas no Filme 1 de estequiometria nominal.

FILME 1 – 100Bi100Fe		
SPECTRUMS	Bi (At%)	Fe (At%)

Spectrum 01	53,2	46,8
Spectrum 02	52,8	47,2
Spectrum 03	53,1	46,9
Spectrum 04	50,5	49,5
Spectrum 06	53,2	46,8
Média	52,56	47,44

Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 - Porcentagens atômicas (At%) medidas no Filme 3 de estequiometria 4 mol% de excesso de nitrato de Fe.

FILME 3 – 100Bi104Fe		
SPECTRUMS	Bi (At%)	Fe (At%)
Spectrum 22	50,6	49,4
Spectrum 23	52,9	47,1
Spectrum 24	50,9	49,1
Spectrum 26	51,2	48,8
Spectrum 27	51,5	48,5
Spectrum 28	50,3	49,7
Média	51,23	48,77

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 - Porcentagens atômicas (At%) medidas no Filme 5 de estequiometria 8 mol% de excesso de nitrato de Fe.

FILME 5 – 100Bi108Fe		
SPECTRUMS	Bi (At%)	Fe (At%)
Spectrum 29	50,2	49,8
Spectrum 30	51,6	48,4
Spectrum 31	50,8	49,2
Spectrum 32	50,6	49,4
Spectrum 33	50,6	49,4
Spectrum 34	50,2	49,8
Média	50,67	49,33

Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 - Porcentagens atômicas (At%) medidas no Filme 7 de estequiometria de 12 mol% de excesso de nitrato de Fe.

FILME 7 – 100Bi112Fe		
SPECTRUMS	Bi (At%)	Fe (At%)
Spectrum 01	49,3	50,7
Spectrum 02	52,1	47,9
Spectrum 03	51,3	48,7
Spectrum 04	48,3	51,7
Spectrum 05	50,4	49,6
Spectrum 07	51,4	47,6
Spectrum 08	49,4	50,6
Spectrum 09	51,9	48,1
Spectrum 10	51,2	48,8
Spectrum 11	50,1	49,9
Spectrum 12	48,6	51,4
Média	50,36	49,55

Fonte: Próprio autor.

Para tal é mostrado na Figura 18 quatro espectros referentes as amostras citadas nas Tabela 11-14. É revelado nas figuras a concentração de átomos de Bi e Fe. Apesar de já se saber da perda de um percentual do Bi na temperatura de síntese do material, é visto na Figura 18(a) um excesso de Bi em relação ao Fe. Acredita-se que isso se deve ao fato do nitrato de Fe absorver moléculas de água que se encontram na atmosfera no momento em que está sendo aferida a sua massa na balança de precisão. Com isso, o que era para ser apenas a massa do nitrato de Fe se torna a massa do nitrato de Fe mais a massa das moléculas de água absorvidas. Neste caso, a quantidade de nitrato de Fe ainda é consideravelmente menor quando comparada com a do Bi mesmo considerando a perda.

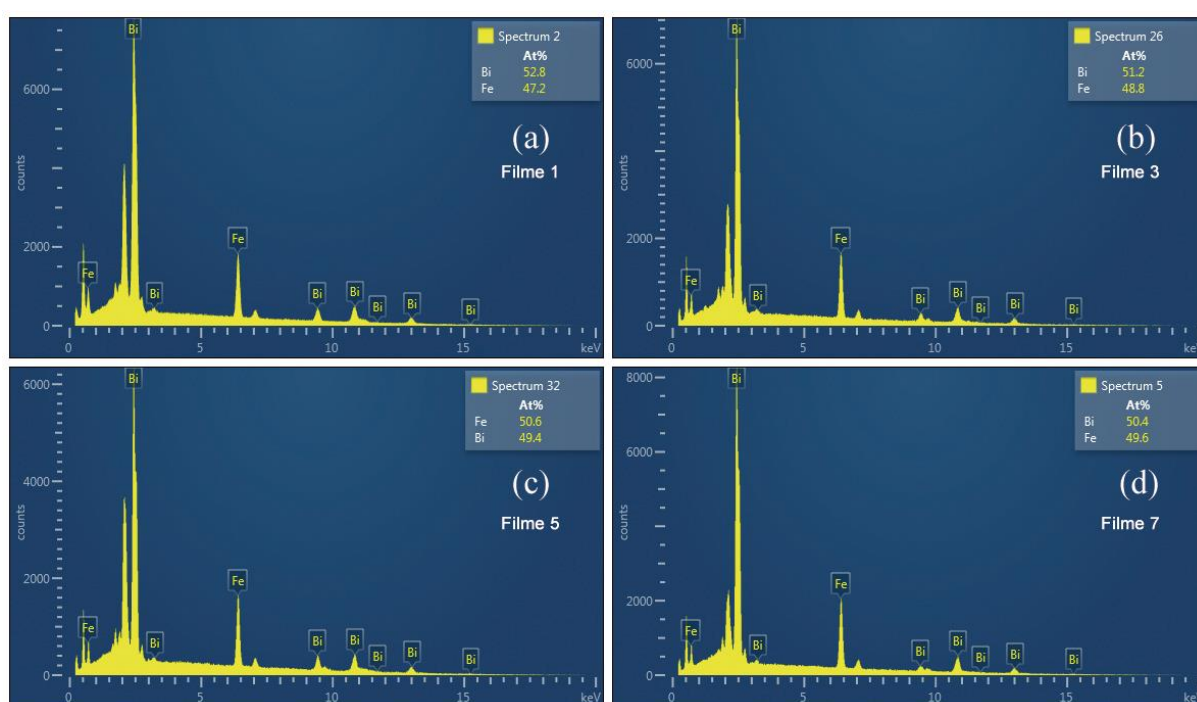


Figura 18 - Imagem obtida por meio de MEV e EDS para as amostras (a) nominal; e de (b) 4 mol%; (c) 8 mol% e (d) 12 mol% de excesso de nitrato de Fe.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 18(b), Figura 18(c) e Figura 18(d) é visto uma regressão na diferença do percentual atômico (At%) do Fe e do Bi se aproximando de um valor nominal real à medida que se aumenta o excesso de nitrato de Fe nas resinas. Isso indica que ao aumentar o excesso de nitrato de Fe gradativamente se está compensando a perda de Bi e a sua higroscopicidade.

A Figura 19 apresenta as regiões na superfície do filme fino em que houve a coleta de dados do EDS como pôde ser visto nas Tabela 11-14, há diferentes At% para diferentes regiões do mesmo filme. A porosidade vai aumentando juntamente com o excesso de nitrato de Fe, o que indica haver uma relação entre o nitrato de Bi que evapora durante a cristalização e a porosidade. Na amostra nominal, Figura 19(a), Figura 19(d), amostra com excesso de 12 mol%

de nitrato de Fe, há Fe para formação de células junto com o Bi o que diminui a evaporação de Bi, diminuindo por consequência a porosidade na superfície.

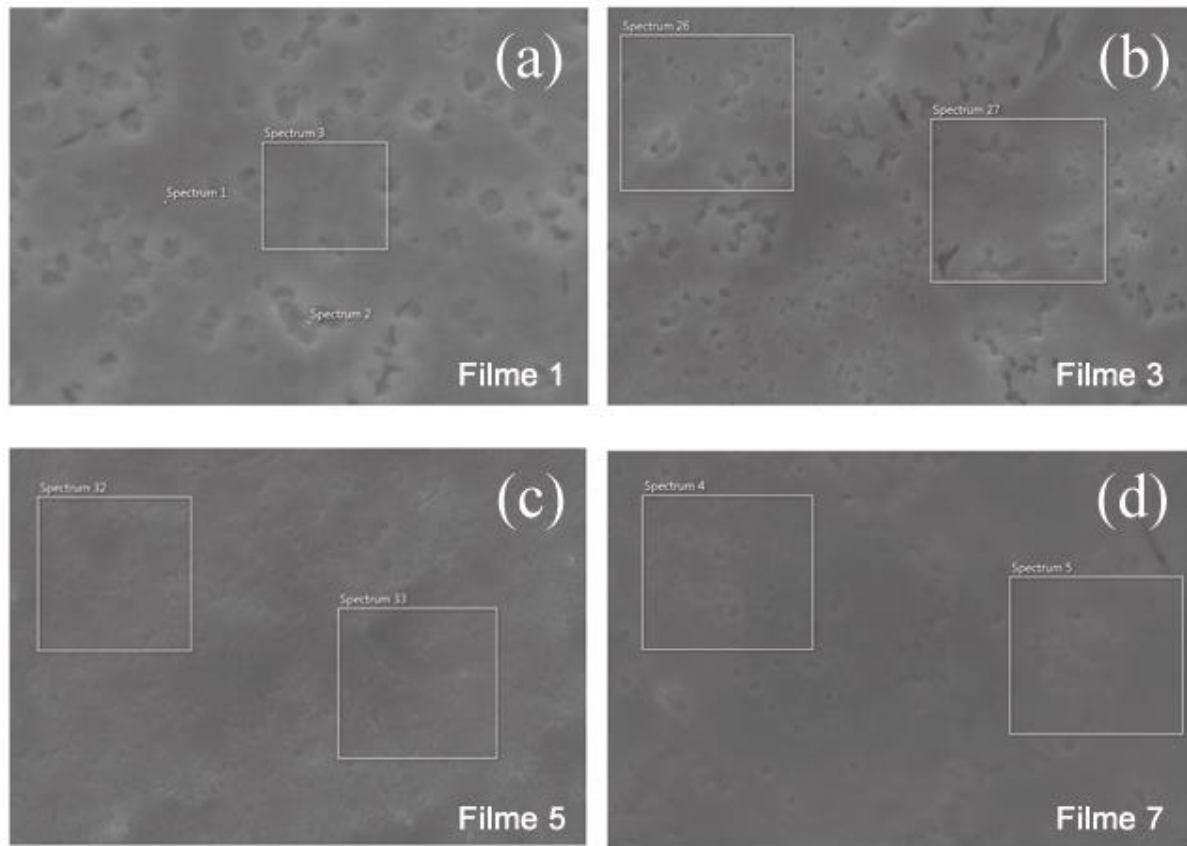


Figura 19 - Regiões da superfície do filme fino em que foi realizado a leitura do EDS apresentados nas Tabela 11 - 14 : (a) nominal, (b) 4 mol%, (c) 8 mol% e (d) 12 mol% de nitrato de Fe.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 20 é mostrado o comportamento da porcentagem atômica (At%) do Bi e do Fe em relação a variação do excesso de nitrato de Fe. É visto que a medida que o excesso de nitrato de Fe cresce há uma inversão no comportamento dos dois elementos. Enquanto o Bi decai com o aumento do excesso do nitrato de Fe o valor do Fe cresce se aproximando de uma igualdade com o Bi. Situação que a literatura tenta encontrar adicionando um excesso de 5 mol% de nitrato de Bi para compensar a evaporação do material no processo de síntese.

Com o uso da técnica de EDS é visto na Figura 20 que desde a estequiometria nominal até o excesso de 12 mol% de nitrato de Fe há uma maior porcentagem de Bi em relação ao Fe. Um filme rico em Bi produz uma fase rica em Bi, neste caso específico, usando o método de comparação de cartas e o EDS encontramos a fase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Os resultados obtidos indicam que as fases secundárias observadas na literatura para filmes com excesso de Bi na sua composição são diferentes dos observados no presente trabalho.

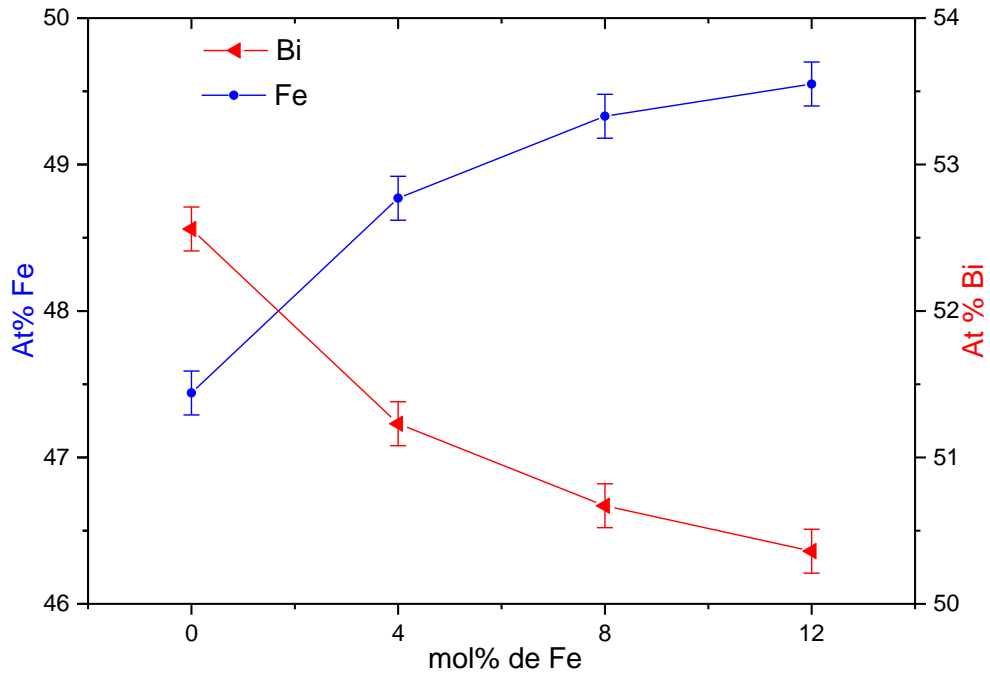


Figura 20 - Comparação do comportamento do At% do Fe e do Bi em relação a variação do nitrato de Fe depositados sobre substratos Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) com 4 deposições, pirólise a 300 °C por 20 minutos e cristalizado a 600 °C por 40 minutos. O erro experimental do aparelho de EDS segundo a literatura [68] é majoritariamente superior a ± 2% foi para efeitos práticos tomado como erro padrão de laboratório igual a 10%.  
Fonte: Próprio autor.

A figura 20 mostra que a tendência com o aumento da quantidade de nitrato de Fe é que em algum momento haja equilíbrio entre a quantidade de Fe e a de Bi. Essa relação de equilíbrio possibilita a supressão das fases secundárias como a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No presente trabalho, um dos mecanismos encontrados foi o controle da higroscopicidade dos nitratos já que este é um dos parâmetros de influência para a instabilidade da estequiometria.



## CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como iniciativa produzir por meio do método de Pechini um BFO puro usando o nitrato de ferro em excesso para compensar a sua própria higroscopicidade para assim estudar as propriedades estruturais de filmes finos produzidos. A supressão de fases secundárias nos filmes finos de BFO, investigados no presente trabalho, depende de conhecer os mecanismos responsáveis pelo controle da estequiometria que nestes filmes se mostrou ser a higroscopicidade do nitrato de Fe. Um rígido monitoramento da atmosfera do laboratório neste sentido mostrou-se eficiente para prevenir instabilidade na cristalização do material, pois o controle da estequiometria de filmes finos de BFO depende de um rigoroso controle dos precursores. Os nossos resultados indicam que as fases secundárias “observadas” na literatura, para filmes de BFO com excesso de nitrato de Bi, são diferentes daquelas observadas no presente trabalho. Apesar das alterações nas estequiometrias dos filmes de BFO, a estrutura de curto (Raman) e longo alcance (DRX) não sofrem alterações relevantes. A caracterização da microestrutura pelo MEV mostrou que os filmes com excesso de ferro variam de 210 a 830 nm o que se assemelha a outros resultados da literatura. Foram encontrados filmes espessos e porosos que se deve à falta de controle da viscosidade da resina. A caracterização da estrutura pelo DRX mostrou uma inversão de intensidade entre os três primeiros picos mais intensos. A intensidade relativa foi calculada mostrando que a relação de picos que mais se assemelha a literatura é o com excesso de 12 mol% de nitrato de Ferro. O DRX também mostrou o aparecimento da fase secundária múltipla  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , os picos se mostraram mais intensos à medida que se variava o ferro sendo os mais acentuados no filme de 12 mol% de nitrato de Ferro. Refinamento Rietveld possibilitou o cálculo do tamanho do cristalito e do microstrain. A caracterização molecular pelo Raman encontrou todos os 12 modos normais existente a partir do número de onda  $100\text{ cm}^{-1}$ . A caracterização da composição por EDS mostrou que apesar do excesso de ferro na produção da resina ele era deficiente no filme, o que resulta em um excesso de bismuto com a fase secundária selenita  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . Conclui-se para o presente trabalho que por meio das técnicas citadas, os filmes finos com excesso de ferro apresentam espessura, parâmetros de rede, volume de célula e modos normais característicos de um BFO. Para trabalhos futuros, considerando o resultado do EDS, acredita-se que um excesso acima de 12 mol% de nitrato de ferro pode levar a uma proporção entre o ferro e o bismuto para se ter um BFO puro livre de fases secundárias.

**REFERÊNCIAS**

- [1] V. K. PECHARSKY e P. Y. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction And Structural Characterization of Materials*, New York, NY: Springer-Verlag, 2009, p. 744.
- [2] W. D. CALLISTER, Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro: LTC, 2008, p. 704.
- [3] B. M. MITCHELL, *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004, p. 976.
- [4] D. R. ASKELAND, P. P. FULAY e W. J. WRIGHT, *The Science and Engineering of Materials*, Stamford, Connecticut: Cengage Learning, 2010.
- [5] N. W. ASHCROFT e N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Philadelphia: Saunders, 1976.
- [6] D. SANDO, A. BARTH e M. BIBES, “BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films and devices: past, present and future,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, n° 26, p. 23, 2014.
- [7] I. MAYERGOYZ e G. BERTOTTI, *The Science of Hysteresis*, vol. 3, Elsevier, 2005.
- [8] N. F. ATTA, A. GALAL e E. H. EL-HADS, *Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization and Applications*, 2016.
- [9] M. KAKIHANA, ““Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 6, n° 1, pp. 7-55, 1996.
- [10] L. E. CROSS e R. E. NEWNHAM, “History of ferroelectrics,” *Ceramics and Civilization*, pp. 289-305, 1987.
- [11] G. H. HAERTLING, “Ferroelectric ceramics: history and technology,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. Vol. 22, p. 797–818, 1999.
- [12] K. C. KAO, *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier, 2004.
- [13] J. YALAEK, *Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt*, Minneapolis, Minnesota: Tese, 1920.
- [14] G. CATALAN e J. F. SCOTT, “Physics and Applications of Bismuth Ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, n° 24, pp. 5463-2485, 2009.
- [15] J. VALASEK, *Piezo-Electric And Allied Phenomena In Rochelle Salt*, Minneapolis, Minnesota: The University of Minnesota, 1920.
- [16] A. K. BAIN e P. CHAND, *Ferroelectrics: Principles and Applications*, Wiley VCH, 2017, p. 317.

- [17] A. R. CHAKHMOURADIAN e P. M. WOODWARD, “Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to Roger H. Mitchell,” *Phys Chem Minerals*, vol. 41, n° 6, p. 387–391, 2014.
- [18] R. J. D. TILLEY, *Perovskites: Structure–Property Relationships*, Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, 2016.
- [19] R. S. ROTH, “Classification of Perovskite and Other AB<sub>3</sub>-Type Compounds,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 58, n° 2, pp. 75-88, 1957.
- [20] C. LI, K. C. K. SOH e P. WU, “Formability of ABO<sub>3</sub> perovskites,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 372, pp. 40-48, 2004.
- [21] J. A. M. CAGIGAS, *Síntese e Caracterização do sistema BiFeO<sub>3</sub> dopado com terras raras (La, Gd)*, Rio de Janeiro, RJ: CBPF/MCT, 2009.
- [22] H. LIU e X. YANG, “A brief review on perovskite multiferroics,” *Ferroelectrics*, vol. 507, pp. 69-85, 2017.
- [23] W. LI, E. IONESCU, R. RIEDEL e A. GURLO, “Can we predict the formability of perovskite oxynitrides from tolerance and octahedral factors?,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 12239-12245, 2013.
- [24] N. A. SPALDIN, S. CHEONG e R. RAMESH, “Multiferroics: Past, present and future,” *Physics today*, vol. 62, n° 38, pp. 38-43, 2010.
- [25] M. TOMCZYK, D. G. STROPPA, I. M. REANEY e P. M. VILARINHO, “Growth of BiFeO<sub>3</sub> thin films by chemical solution deposition: the role of electrodes,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, pp. 14337-14344, 2017.
- [26] L. F. GONÇALVES, L. S. R. ROCHA, E. LONGO e A. Z. SIMÕES, “Calcium doped BiFeO<sub>3</sub> films: Rietveld analysis and piezoelectric properties,” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 29, p. 784–793, 2018.
- [27] A. LAHMAR, K. ZHAO, S. HABOUTI, M. DIETZE, C. H. SOLTERBECK e M. ESSOUNI, “Off-stoichiometry effects on BiFeO<sub>3</sub> thin films,” *Solid State Ionics*, 2011.
- [28] S. GUPTA, M. TOMAR, V. GUPTA, A. R. JAMES, M. PAL, R. GUO e A. BHALLA, “Optimization of excess Bi doping to enhance ferroic orders of spin casted BiFeO<sub>3</sub> thin film,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, 2014.
- [29] A. Z. SIMÕES, R. F. PIANNO, E. C. AGUIAR, E. LONGO e J. A. VARELA, “Effect of niobium dopant on fatigue characteristics of BiFeO<sub>3</sub> thin films grown on Pt electrodes,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, p. 274–279, 2009.
- [30] R. PALAI, R. S. KATIYAR, H. SCHMID, P. TISSOT, S. J. CLARK, J. ROBERTSON, S. A. T. REDFERN, G. CATALAN e J. F. SCOTT, “ $\beta$  phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>,” *Physic Review B*, vol. 77, 2008.
- [31] N. PAVLOVIC, J. D'HAEN, H. MODARRESI, A. RISKIN, C. DE DOBBELAERE, M. J. VAN BAEL, K. TEMST, A. HARDY e M. K. VAN BAE, “BiFeO<sub>3</sub> thin films via

- aqueous solution deposition: a study of phase formation and stabilization,” *J Mater Sci*, vol. 50, p. 4463–4476, 2015.
- [32] H. SHIMID, “Magnetic Ferroelectric Materials,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 17, n° 7, p. 14411414, 1995.
- [33] K. AIZU, “Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals,” *Physical Review B*, vol. 2, n° 3, pp. 754-772, 1 August 1970.
- [34] K. F. WANG, J. M. LIU e Z. F. REN, “Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders,” *Advances in Physics*, vol. 58, n° 4, pp. 321-448, 2009.
- [35] W. EERENSTEIN, N. D. MATHUR e J. F. SCOTT, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, p. 759–765, 2006.
- [36] T. ZHAO, A. SCHOLL, F. ZAVALICHE, K. LEE, M. BARRY, A. DORAN, M. P. CRUZ, Y. H. CHU, C. B. BAEK, C. B. EOM e R. RAMESH, “Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature,” *Nature materials*, vol. 5, pp. 823-829, 2006.
- [37] C. BEEKMAN, A. A. REIJNDERS, Y. S. OH, S. W. CHEONG e K. S. BURCH, “Raman study of the phonon symmetries in BiFeO<sub>3</sub> single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, 2012.
- [38] C. EDERER e A. N. SPALDIN, “Recent progress in first-principles studies of magnetoelectric multiferroics,” *Solid State and Materials Science*, vol. 9, pp. 128-139, 2005.
- [39] N. SETTER, D. DAMJANOVIC, L. ENG, G. FOX, S. GEVORGIAN, A. KINGON e at all, “Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications,” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 100, 2006.
- [40] S. V. VIJAYASUNDARAM, G. SURESH e R. KANAGADURAI, “Chemically synthesized phase-pure BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles: Influence of agents on the purity,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 8, pp. 1-6, 2016.
- [41] A. N. S. BRAGA, J. F. DUARTE-NETO, R. R. MENEZES, H. L. LIRA e G. A. NEVES, “Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura,” *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 9, n° 2, pp. 60-73, 2014.
- [42] J. SILVA, A. REYES, H. ESPARZA, H. CAMACHO e L. FUENTES, “BiFeO<sub>3</sub>: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 126, p. 47–59, 2011.
- [43] P. A. LESSING, “Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors,” *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 68, n° 5, pp. 1002-1007, 1989.
- [44] R. W. SCHWARTZ, “Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films,” *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 2325-2340, 1997.

- [45] B. O. NAHIME, Estabilização da fase perovskita e propriedades estruturais de filmes finos relaxores do sistema PLZT, Ilha Solteira, São Paulo, 2016, p. 84.
- [46] I. M. WATT, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge University Press, 1997, p. 484.
- [47] G. KIMMEL, D. DAYAN, G. A. FRANK e A. LANDAU, “X-Ray Diffraction (XRD) Characterization of Microstrain in And Uranium Alloys,” *IAEC - Annual Report*, vol. 1, pp. 28-56, 1996.
- [48] D. A. SKOOG, F. J. HOLLER e S. R. CROUCH, *Princípios da Análise Instrumental*, Bookman, 2009, p. 1054.
- [49] A. C. LARSON e R. B. VON DREELE, “General Structure Analysis System (GSAS),” *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, 2004.
- [50] B. H. TOBY, “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, pp. 210-213, 2001.
- [51] J. PRADO-GONJAL, D. AVILA, M. E. VILLAFUERTE-CASTREJON, F. GONZALEZ-GARCIA, L. FUENTES, R. W. GOMEZ, J. L. PEREZ-MAZARIEGO, V. MARQUINA e E. E. MORAN, “ID Code 554359,” *Solid State Sciences*, vol. 13, pp. 2030-3036, 2011.
- [52] M. M. MURSCHEID, G. NENERT, M. BURIANEK, L. ROBBEN, M. MUHLBERG, S. SCHNEIDER, R. X. FISCHER e T. M. GESING, “ID Code 558051,” *Solid State Chem. (JSSCB)*, vol. 197, pp. 370-378, 2013.
- [53] K. H. HONG, G. M. MCNALLY, M. CODURI e J. P. ATTFIELD, “Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of MnFe<sub>3</sub>O<sub>5</sub>,” *ZAAC - Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 642, n° 23, pp. 1355-p1358, 2016.
- [54] CAPES, “Bases de estruturas cristalinas,” Portal Periódicos CAPES, 2019. [Online]. Available: <http://bdec.dotlib.com.br/cliente/login>. [Acesso em 2018].
- [55] L. B. MCCUSKER, R. B. VON DREELE, D. E. COX, D. LOUËR e P. SCARDI, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 36-50, 1999.
- [56] T. M. THANDAVAN, S. M. ABDUL GANI, C. S. WONG e R. M. NOR, “Evaluation of Williamson–Hall Strain and Stress Distribution in ZnO Nanowires Prepared Using Aliphatic Alcohol,” *J Nondestruct Eval*, vol. 38, n° 136, 2015.
- [57] B. H. TOBY, “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, pp. 210-213, 2001.
- [58] F. IZUMI e T. IKEDA, “Implementation of the Williamson–Hall and Halder–Wagner Methods into RIETAN-FP,” *Nagoya Institute of Technology Repository System*, vol. 3, pp. 33-38, 2014.

- [59] D. J. GARDNER, P. R. GRAVES e H. J. BOWLEY, *Practical Raman Spectroscopy*, Springer, 1989, p. 157.
- [60] P. LARKIN, *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*, Waltham, Massachusetts: Elsevier, 2011, p. 286.
- [61] A. CAMPION, "Raman Spectroscopy," em *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, vol. 1, Boston, Springer, 1987, pp. 345-415.
- [62] R. S. TOBIAS, "Raman Spectroscopy in Inorganic Chemistry," *Journal of Chemical Education*, vol. 44, n° 1, 1967.
- [63] P. R. MENESES, T. ALMEIDA e G. M. M. BAPTISTA, *Reflectância dos Materiais Terrestres*, 1 ed., Oficina de Textos, 2019, p. 336.
- [64] X. TANG, J. DAI, X. ZHU, J. LIN, Q. CHANG, D. WU, W. SONG e Y. SUN, "Thickness-Dependent Dielectric, Ferroelectric, and Magnetodielectric - Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Derived by Chemical Solution Deposition," *The American Ceramic Society*, pp. 538-544, 2012.
- [65] N. KUMADA e N. KINOMURA, "A New Allotropic Form of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings*, vol. 547, 1999.
- [66] C. H. LAKEA e B. H. TOBYB, "Rigid body refinements in GSAS/EXPGUI," *Powder Diffraction Suppl.*, vol. 26, pp. 13-21, 2011.
- [67] D. KOTHARI, V. R. REDDYS, V. G. SATHE, A. GUPTA, A. BANERJEE e A. M. AWASTHI, "Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub>," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 548-552, 2008.
- [68] A. TALKENBERGER, I. VREJOIU, F. JOHANN, C. RÖDER, G. IRMER, D. RAFAJA, G. SCHREIBER, J. KORTUSA e C. HIMCINSCHIA, "Raman spectroscopic investigations of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films on rare earth scandate substrates," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 46, pp. 1245-1254, 2015.
- [69] J. I. GOLDSTEIN, D. E. NEWBURY, P. ECHLIN, D. C. JOY, C. E. LYMAN, E. LIFSHIN e J. R. MICHAEL, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3 ed., Springer, 2003, p. 689.
- [70] M. VALANT, A.-K. AXELSSON e N. ALFORD, "Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub>," *Chem. Mater*, pp. 5431-5436, 2007.
- [71] J. E. GREENE, "Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 35, n° 5, pp. 1-60, 2017.
- [72] S. K. PRADHAN, B. K. ROUL e D. R. SAHU, "Enhancement of ferromagnetism and multiferroicity in Ho-doped Fe-rich BiFeO<sub>3</sub>," *Solid State Communications*, vol. 152, p. 1176-1180, 2012.

- [73] S. CHANDEL, P. THAKUR, S. S. THAKUR, A. SHARMA, J.-H. HSU, M. TOMAR, V. GUPTA e A. THAKUR, "Investigation of excess and deficiency of iron in BiFeO<sub>3</sub>," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 204, pp. 207-215, 2018.