

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Campus Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Saulo Portes dos Reis

**Um estudo da influência de defeitos
sobre a relaxação dielétrica e outras
propriedades físicas relacionadas de
filmes finos de BiFeO_3**

Ilha Solteira-SP

2020

Saulo Portes dos Reis

**Um estudo da influência de defeitos
sobre a relaxação dielétrica e outras
propriedades físicas relacionadas de
filmes finos de BiFeO_3 .**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira-UNESP como parte dos requisitos necessários para a conclusão do Doutorado em Ciência dos Materiais.

Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo
Orientador

Ilha Solteira-SP

2020

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Reis, Saulo Portes dos.
R375e Um estudo da influência de defeitos sobre a relaxação dielétrica e outras propriedades físicas de filmes finos de BiFeO₃ / Saulo Portes dos Reis. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
168 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2020

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Inclui bibliografia

1. Multiferroicos. 2. Filmes finos. 3. Propriedades elétricas. 4. Defeitos. 5. Espectroscopia de impedância.

Raiane da Silva Santos

Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção

Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Um estudo da influência de defeitos sobre a relaxação dielétrica e outras propriedades físicas relacionadas de filmes finos de BiFeO_3

AUTOR: SAULO PORTES DOS REIS

ORIENTADOR: EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor 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 - UNESP



Prof. Dr. JOSE DE LOS SANTOS GUERRA
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES
Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo - USP



Prof. Dr. JESIEL FREITAS CARVALHO
Laboratório de Cristalografia e Materiais / Universidade Federal de Goiás - UFG



Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO EIRAS
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

Ilha Solteira, 31 de janeiro de 2020

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo pelo amplo apoio e dedicação durante esses 4 anos. Aprendi muito com o seu método de trabalho e consequentemente uma grande admiração surgiu. Hoje me espelho no senhor, tanto na vida profissional quanto na vida pessoal, por sua integridade enquanto pessoa e sua ampla dedicação a família.

Ao Dr. Andrei L. Kholin e Dr. Denis O. Alikin da Universidade de Aveiro-Portugal, pela ajuda nas medidas de AFM e PFM, além das análises e colaborações feitas durante esses 4 anos.

Ao Dr. Igor K. Bdikin pelo grande suporte dado durante minha estadia em Aveiro, pela ajuda nas medidas de PFM e pela grande colaboração feita durante o período.

Ao Dr. Gonzalo O. Irureta pela disponibilidade em realizar as medidas de XPS, e pelas análises rapidamente enviadas, contribuindo assim para agilizar publicações.

Aos meus colegas de grupo Fábio Vieira, Luis Rogério, João, Fernando Atividade e Wellington Senna pela ajuda e companheirismo durante o período.

Ao meu colega de pós-graduação Murilo pelas ajudas oferecidas, seja na parte de manutenção de equipamentos, seja na ajuda durante processos de síntese.

Ao meu colega Fernando Minussi pelas ótimas discussões acerca de fenomenologia, e ajuda na compreensão de assuntos antes desconhecidos por mim.

Ao meu colega Fábio Elias pelo companheirismo, pela boa disposição em ajudar, pela ajuda nas sínteses e pela correção do texto. Agradeço de coração toda essa

disponibilidade a mim dedicada mesmo em um período tão complicado para você.

Ao IFSP pelo apoio financeiro durante esse período, uma vez pude fazer o curso todo esse tempo afastado sem prejuízo de vencimentos.

À CNPQ pelo apoio financeiro na manutenção de equipamento e diárias de viagens a congressos.

À Fapesp pelo apoio financeiro na aquisição de novos equipamentos.

A todos os professores do Departamento de Física e Química (DFQ), em especial ao professor Dr. José Antônio Malmonge pelas ótimas discussões durante o curso de espectroscopia de impedância e pela disposição em me atender mesmo após o término da disciplina.

A minha mãe, por ter sido uma mulher guerreira que, apesar de não ter estudos sempre me incentivou e fez de tudo para que eu pudesse estudar.

Ao meu irmão, parceiro de toda infância e adolescência, com quem posso contar sempre que precisar.

Ao enorme suporte a mim oferecido pelos meus sogros.

Por fim, a minha amada esposa, parceira que terei por toda vida e grande companheira nas conquistas.

Resumo

Este trabalho relata o impacto de defeitos nas propriedades elétricas de filmes finos de BiFeO_3 , com diferentes defeitos introduzidos durante a síntese. As fases secundárias e as vacâncias de oxigênio foram os defeitos mais aparentes em comparação aos filmes monofásicos. As propriedades estruturais foram analisadas por difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia de piezo-resposta (PFM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). As propriedades elétricas dos filmes foram estudadas em termos de relaxação dielétrica, condutividade elétrica e condutividade local através de grãos e contornos de grãos. Para fazer isso, foi feita uma descrição completa do formalismo da impedância. No processo termicamente ativado, as energias de ativação da relaxação e condução dielétrica foram muito semelhantes para os filmes com fases secundárias. Por outro lado, a energia de ativação da condução aumenta para o filme monofásico tratado em atmosfera de oxigênio. Essas energias de ativação foram atribuídas às primeira e segunda ionização de vacâncias de oxigênio. O controle de defeitos durante a síntese dos filmes mostrou-se útil para controlar a condutividade elétrica e outros parâmetros relacionados aos filmes finos de BiFeO_3 .

Palavras Chave: Multiferroicos, filmes finos, propriedades dielétricas, defeitos, espectroscopia de impedância.

Abstract

This work reports the impact of defects on the electrical properties of BiFeO₃ thin films with different defects introduced during the synthesis. Secondary phases and oxygen vacancies were the most apparent defects compared to single-phase films. The structural properties were analyzed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, piezoresponse force microscopy (PFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrical properties of the films were studied in terms of dielectric relaxation, electrical conductivity and local conductivity through grain and grain boundaries. To do this, a thorough description of the impedance formalism was made. From thermally activated process, the activation energies of dielectric relaxation and conduction were very similar for films with secondary phases. On the other hand, the activation energy of conduction increases for single-phase film post annealed in oxygen atmosphere. These activation energies were attributed to the first and second ionization oxygen vacancies. The control of defects during the synthesis of the films was shown to be useful to control the electrical conductivity and other parameters related to the thin films of BiFeO₃.

Keyword: Multiferroics, thin films, dielectric properties, defects, impedance spectroscopy.

Lista de Figuras

1.1	Resultado da pesquisa no <i>Web of Science</i> utilizando o termo "BiFeO3".	24
2.1	Celula unitária hexagonal do BiFeO ₃ . Adaptado de [1]	28
2.2	Diferentes ordens ferroicas e os possíveis acoplamentos entre elas. Adaptado de [2]	30
2.3	Estrutura magnética do BiFeO ₃ . Adaptado de [3]	32
2.4	Estrutura magnética do BiFeO ₃ . Adaptado de [4]	33
2.5	Diagrama de fases composicional do BiFeO ₃ . Adaptado de [5]	34
3.1	Polarização elétrica sob campo dc.	42
3.2	Circuito equivalente a equação 3.15. $C_s = C_0\epsilon_s$ e $C_\infty = C_0\epsilon_\infty$	44
3.3	Representação da parede de potencial.	45
3.4	Representação da alteração nas probabilidades de salto.	46
3.5	Representação de um processo condutivo.	49
3.6	Evolução da separação dos picos de ϵ'' e M'' com o aumento de $r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$	54
3.7	Evolução da separação dos picos de Z'' e M'' com o aumento de $r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$	56
3.8	Representação de um processo condutivo como limite de um processo tipo Debye.	57

3.9	Modelo <i>Brick Layer</i> . Os índices <i>g</i> se referem ao grão e <i>gb</i> ao contorno de grão (grain boundary).	58
3.10	Diagramas de Nyquist para $R_{gb} = 1M\Omega$, $R_g = 0.5M\Omega$, $C_{gb} = 1 \cdot 10^{-9}F$ e $C_g = 2 \cdot 10^{-12}F$	60
3.11	Diagramas de Nyquist para $R_{gb} = 1M\Omega$, $R_g = 1k\Omega$, $C_{gb} = 1 \cdot 10^{-10}F$ e $C_g = 1 \cdot 10^{-9}F$	61
3.12	Circuito equivalente representando a suposição de uma distribuição discreta de tempos de relaxação.	61
3.13	Dispersão da condutividade e da permissividade para o caso de dois circuitos <i>RC</i> em série.	63
3.14	Diagrama de Nyquist para da equação 3.50 com $n = 1$	65
3.15	Diagrama de Nyquist para da equação 3.50 com $n \neq 1$	66
3.16	À direita: circuito equivalente correspondente a 3.49. À esquerda: circuito equivalente correspondente a 3.50 com $R_1 = 0$	67
3.17	(a) Típica representação da condutividade real em função da frequência. (b) Modelo utilizado para descrever (a).	68
4.1	Fluxograma do procedimento de síntese dos filmes finos.	70
4.2	Procedimento para preparo da solução precursora.	72
4.3	Tratamento em ambiente com atmosfera de oxigênio.	73
4.4	Energia potencial entre os átomos da ponta e os da superfície do material.	76
4.5	Esquema de funcionamento do AFM. À esquerda: disposição dos elementos no AFM. À direita: interação entre os átomos da ponteira e da superfície. Adaptado de [6].	77
4.6	Ilustração do aparato experimental par medidas de PFM. Adaptado de [7].	78

4.7	Dependência da tensão com o strain do material. Adaptado de [8]. . . .	79
4.8	(a) Nas medidas de SS-PFM, a histerese local é coletada em cada ponto de uma matriz. (b) Formato da tensão utilizada para obtenção dos dados. (c) Histerese obtida. Adaptado de [9].	79
4.9	Diagrama de Nyquist ajustado com equação da circunferência para impedância da Amostra 1 a 300K.	83
4.10	Diagrama de Nyquist ajustado com o modelo R-CPE para impedância da Amostra 1 a 300K. À direita: em escala linear. À esquerda: escala logarítmica.	84
4.11	Circuito equivalente utilizado nos ajustes dos dados experimentais. . .	84
5.1	Difratogramas de raios-X das quatro amostras com seus respectivos refinamentos.	87
5.2	Ajustes Williamson-Hall de $\Sigma \cos(\theta)$ versus $4\text{sen}(\theta)$ para as amostras estudadas.	88
5.3	Espectro Raman na temperatura ambiente das amostras 1 e 2 com seus respectivos ajustes (linha vermelha) e as curvas lorentzianas (linhas pretas) utilizadas para representar cada modo ativo.	90
5.4	Imagens da topografia (a) e da piezoresposta (b) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados, com resolução de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ para as amostras 1 e 2, e de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ para as amostras 3 e 4.	92
5.5	Distribuição da piezoresposta dos filmes finos de BiFeO_3 como preparados, com base nas respectivas imagens da piezoresposta apresentadas na figura 5.4 (abaixo), das amostras (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.	93
5.6	Histereses locais dos filmes finos de BiFeO_3 estudados.	94

5.7	Imagens da piezoresposta das amostras 3 e 4 polarizados com $\pm 30V$ (esquerda) e respectivas distribuições da piezoresposta antes de polarizar e depois de polarizar (direita).	95
5.8	Comparação entre imagens de PFM para as amostras 1 e 2: (a) e (b) são referentes a topografia, (c) e (d) a piezoresposta, (e) e (f) a amplitude e (g) e (h) a fase.	96
5.9	Histogramas correspondentes a figura 5.8: (a) e (b) são os histogramas das amplitudes, (c) e (d) das fases e (e) e (f) referentes a piezoresposta normalizada. Os ajustes dos histogramas das pizorespostas foram feitos pela superposição de gaussianas.	97
5.10	Imagens da distribuição de correntes e seus respectivos histogramas: (a) e (b) Amostra 1 e (c) e (d) Amostra 2. Os ajustes nos histogramas foram feitos com a superposição de gaussianas, sendo as curvas vermelhas relativas a baixas condutividades e as azuis relativas as altas condutividades.	98
5.11	Espectro de XPS de (a)Fe2p ; (b) Bi4f e (c) O1s para as quatro amostras estudadas.	99
6.1	À esquerda: diagrama de Nyquist para a impedância com o respectivo ajuste. O inset destaca a semicircunferência da Amostra 1. À direita: comportamento da condutividade em função da frequência em plot log-log e o respectivo ajuste pela equação de Jonscher.	102
6.2	Espectro das partes real e imaginária permissividade das quatro amostras na temperatura ambiente. Inset: destaque da diferença entre as permissividades das amostras 3 e 4.	104
6.3	Parte real da permissividade em função da temperatura: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	106
6.4	Parte real da condutividade em função da temperatura: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	108

6.5	Parte imaginária do módulos elétrico em função da temperatura: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	110
6.6	Evolução das frequências de relaxação com a temperatura, sendo: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	113
6.7	Espectro da parte real da permissividade com os respectivos ajustes para a faixa de temperaturas estudada: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	115
6.8	Curvas teóricas e experimentais para a permissividade em função da temperatura. Acima: medidas a 100Hz. Abaixo: medidas a 1MHz. . . .	117
6.9	Espectro da condutividade com os respectivos ajustes para a faixa de temperaturas estudada: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	118
6.10	Amostra 1 : Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, e do módulo em função da frequência na faixa de 100Hz a 1MHz em temperaturas selecionadas.	120
6.11	Amostra 2 : Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, e do módulo em função da frequência na faixa de 100Hz a 1MHz em temperaturas selecionadas.	121
6.12	Amostra 3 : Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, e do módulo em função da frequência na faixa de 100Hz a 1MHz em temperaturas selecionadas.	122
6.13	Amostra 3 : Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, e do módulo em função da frequência na faixa de 100Hz a 1MHz em temperaturas selecionadas.	123
6.14	Diagrama de Nyquist para impedância das amostras estudadas: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4. Os insets são os diagramas de Nyquist em escala log-log.	124

6.15	Diagrama de Nyquist para o módulo elétrico das amostras estudadas: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4. Os insets são diagramas de Nyquist em escala log-log.	125
6.16	Análise das posições relativas dos picos de Z'' e M'' : (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	126
6.17	Ajuste dos formalismos de impedância e módulo elétrico para a Amostra 1 a 430 K via modelo de relaxação dielétrica de Debye.	127
6.18	Energias de relaxação obtidas para a condutividade dc (acima) e para o tempo de relaxação (abaixo), sendo: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	129
6.19	Energias de relaxação obtidas para a condutividade dc (acima) e para o tempo de relaxação (abaixo), sendo: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	130
6.20	Valores das permissividades do grão e do contorno obtidas a partir dos ajustes para a faixa de temperaturas estudada: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	133
6.21	Medidas de densidade de corrente J vs Campo elétrico E para as amostras sem fase secundária. Parte superior em escala logarítmica e a parte inferior em escala linear.	134
E.1	Circuito equivalente representativo de uma polarização interfacial . . .	150

Lista de Tabelas

3.1	Relação entre os quatro formalismos de impedância.	40
3.2	Resumo dos resultados obtidos para condutividade e permissividade nos limites de baixas e altas frequências	62
4.1	Características gerais dos componentes, todos de procedência da Sigma-Aldrich, utilizados para a síntese dos filmes finos. T_m e T_b são as temperaturas de fusão e de ebulição, respectivamente. MM é a massa molar e ρ a densidade.	70
4.2	Descrição da quantidade de amostras sintetizadas.	71
4.3	Características gerais dos filmes estudados	73
5.1	Parâmetros obtidos nos refinamentos Rietveld das quatro amostras de $BiFeO_3$	89
5.2	Comparação entre os modos Raman do presente estudo e a literatura.	91
5.3	Parâmetros obtidos a partir dos ajustes para os níveis Fe2p das amostras estudadas. EL=energia de ligação, FWHM= largura a meia altura.	100
6.1	Intervalo de temperaturas utilizados nas análises de condutividade.	112
6.2	Resumo dos valores das energias de ativação calculadas.	130
F.1	Resultados obtidos a partir dos ajustes para a Amostra 1	153

F.2	Resultados obtidos a partir dos ajustes para a Amostra 2	154
F.3	Resultados obtidos a partir dos ajustes para a Amostra 3	154
F.4	Resultados obtidos a partir dos ajustes para a Amostra 4	155

Sumário

1	Introdução	22
1.1	Motivações	22
1.2	Objetivos	24
1.3	Visão geral	26
2	Propriedades do BiFeO₃	28
2.1	Características estruturais	28
2.2	Multiferroicidade do BiFeO ₃	29
2.3	Dificuldades em se trabalhar com BiFeO ₃	33
2.3.1	Síntese	33
2.3.2	Alta condutividade	34
3	Fundamentação teórica para análise das medidas de impedância	36
3.1	Impedância	36
3.1.1	Visão geral	36
3.1.2	Formalismos na espectroscopia de impedância	38
3.2	O modelo de Debye	40

3.2.1	Descrição	40
3.2.2	Tempo de relaxação	45
3.3	Condutividade	47
3.4	Análise das frequências de relaxação	50
3.4.1	Modelo Debye	50
3.4.2	Modelo condutivo	54
3.4.3	Comparação entre os modelos de Debye e condutivo	56
3.5	O modelo Brick-Layer	57
3.6	Diagramas de Nyquist	58
3.7	Distribuição de tempos de relaxação	61
3.7.1	Introdução	61
3.7.2	Distribuição de Cole-Cole	63
3.7.3	Constant Phase Element -CPE	66
4	Materiais e métodos	69
4.1	Visão geral	69
4.2	Síntese dos filmes finos de BiFeO ₃	70
4.3	Caracterização estrutural	73
4.3.1	Difração de raios X	73
4.3.2	Espectroscopia Ramam	74
4.3.3	AFM - Microscopia de força atômica	75
4.3.4	PFM - Microscopia de Piezoresposta	77

4.4	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	80
4.5	Caracterização elétrica	81
4.5.1	Procedimento para obtenção das medidas	81
4.5.2	Circuitos equivalentes	82
4.5.3	Descrição do modelo	83
5	Síntese e caracterização estrutural	86
5.1	Análise das fases	86
5.2	Análise dos modos Raman	89
5.3	Análise das imagens de AFM e PFM	91
5.4	Análise das medidas de XPS	98
6	Caracterização elétrica	102
6.1	Efeito da temperatura nas propriedades elétricas	102
6.1.1	Medidas na temperatura ambiente	102
6.1.2	Efeito da temperatura na permissividade elétrica	105
6.1.3	Condutividade elétrica	108
6.1.4	Parte imaginária do módulo elétrico	109
6.2	Efeito da frequência nas propriedades elétricas	111
6.2.1	Considerações gerais	111
6.2.2	Evolução das frequências de relaxação	112
6.2.3	Comportamento da permissividade	114
6.2.4	Comportamento da condutividade	118

6.2.5	Obtenção dos ajustes e comportamento da impedância e do módulo	119
6.3	Visualização nos diagramas de Nyquist	122
6.4	Comparação entre os possíveis processos de relaxação	125
6.5	Energias de ativação	127
6.6	Influência do tratamento térmico na corrente de fuga	132
7	Discussão final	136
8	Conclusão	138
8.1	Considerações gerais	138
8.2	Conclusão acerca da tese	139
A	Equações no diagrama de Nyquist	141
B	Demonstração das equações da tabela 3.2	142
B.1	Condutividade	142
B.2	Permissividade	144
C	Demonstração da equivalências entre as equações 3.49, 3.50 e os circuitos da figura 3.16	146
C.1	Modelo Debye	146
C.2	Modelo condutivo	147
D	Demonstração das equações utilizadas nos ajustes	148
E	Modelo para polarização interfacial	150

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivações

A possibilidade de se manipular propriedades elétricas através de campos magnéticos ou vice-versa, tem atraído a atenção de cientistas provavelmente desde a descoberta da relação existente entre correntes elétricas e campos magnéticos feita por Christian Orsted. Nessa mesma linha, há ainda uma necessidade tecnológica de se obter dispositivos em que se possa alterar polarizações magnéticas com correntes elétricas. Assim, a manipulação elétrica do magnetismo e propriedades magnéticas foi alcançada em vários sistemas de materiais diferentes [10]. O uso de correntes spin-polarizadas para manipular o magnetismo é muito utilizado para permitir o acesso a memórias magnéticas [11].

Embora muitos avanços tenham sido alcançados na produção de dispositivos baseados na manipulação magnética através de correntes elétricas (ver [12]), as inevitáveis perdas energéticas originadas pelo efeito Joule, motivam a busca por dispositivos em que o magnetismo possa ser controlado diretamente pelo campo elétrico. Nesse contexto, o controle elétrico de campos magnéticos em materiais multiferroicos se estabeleceu como uma opção a ser analisada [10].

Em geral, a aplicabilidade tecnológica de materiais ferroelétricos se deve pelo fato desses materiais apresentarem polarização elétrica reversível. Por exemplo, materiais

ferroelétricos podem ser utilizados para produzir dispositivos de memória de acesso aleatório [13]. Titanato de zircônio e chumbo (PZT), o qual apresenta excelentes propriedades ferroelétricas, tornou-se um dos mais importantes óxidos ferroelétricos em estudo para aplicações tecnológicas [14]. Entretanto, o forte apelo ambiental e a motivação por se encontrar substituições livres de chumbo [15] têm fomentado o interesse de cientistas na busca de outros materiais com propriedades análogas ao PZT. Nesse contexto, o conhecido multiferroico Óxido de Ferro e Bismuto ou Ferrita de Bismuto, de fórmula química BiFeO_3 , se destaca como um candidato promissor a ser utilizado em uma nova geração de dispositivos funcionais [1]. O grande interesse no estudo desse material está relacionado ao fato de apresentar suas ordens ferroicas, ferroeletricidade e antiferromagnetismo, na temperatura ambiente [16]. Em particular, filmes finos de BiFeO_3 podem apresentar uma alta polarização remanescente [17], mais ainda, é o único multiferroico conhecido com características apropriadas para aplicações em dispositivos [18]. No entanto, correntes de fuga devido a fases secundárias, vacâncias de oxigênio ou baixa densidade devido à porosidade frequentemente restringem as aplicações potenciais de filmes finos de BiFeO_3 [19].

Portanto, para reduzir a corrente de fuga (melhorando assim o desempenho ferroelétrico), é importante desenvolver um processo de síntese de filmes finos onde se obtenha uma estrutura densa e sem fases secundárias. Filmes finos com ótimas propriedades foram produzidos por meio de vários métodos, como deposição a laser pulsado (pulsed laser deposition-PLD) [20, 21], ou por sputtering via rádio frequência [22, 23]. Todavia, os altos custos envolvidos nesse tipo de síntese os tornam desfavoráveis frente a métodos de deposição de solução química, uma vez que esse último, além de possuir um custo mais baixo pode oferecer um alto controle dos precursores bem como um fácil processamento na produção de "wafers" [24]. Nesse contexto, a produção de filmes finos de BiFeO_3 por métodos de deposição química, com propriedades comparáveis àqueles produzidos por métodos de deposição a vapor (physical vapor methods-PVD), ainda é um desafio. Dificuldades típicas estão relacionadas ao fato de que filmes finos de BiFeO_3 apresentam alta condutividade (e alta corrente de fuga) [25], alta probabilidade de formação de fases secundárias [26], microestrutura porosa [24], além de defeitos cristalográficos [25]. Outras dificuldades estão apresentadas no próximo capítulo.

Por fim, para ilustrar a relevância do estudo das propriedades elétricas de BiFeO_3 a figura 1.1 apresenta a evolução do número de citações em artigos publicados entre os anos 1961 (com uma citação) até o ano 2019 (25394 citações). Nesse período, registraram-se 7673 publicações contendo o termo BiFeO_3 . Nota-se, a partir do gráfico, que o aumento do interesse na Ferrita de Bismuto se dá a partir do ano de 2003 quando foram publicados 183 artigos. Segundo Catalan [5], o artigo propulsor do grande interesse das pesquisas nesse material foi o artigo “Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures”[17], do grupo do professor Ramamoorthy Ramesh, o qual conseguiu uma inesperada polarização remanescente em filmes finos, cerca de 15 vezes mais intensa do que as previstas em bulk, simultaneamente com um alta propriedade ferromagnética, aproximadamente $1 \mu_B$ por célula unitária.

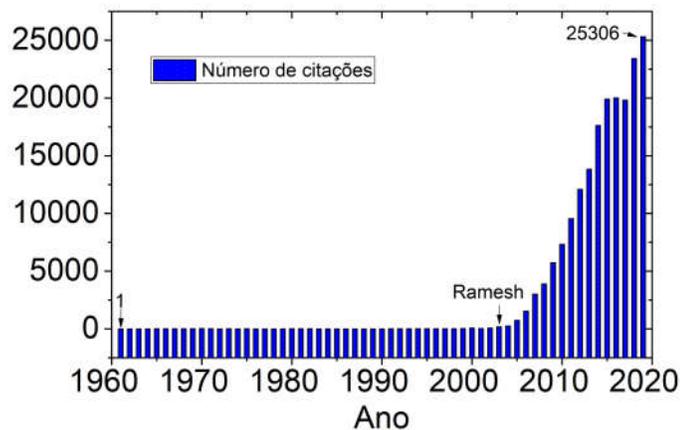


Figura 1.1: Resultado da pesquisa no *Web of Science* utilizando o termo “ BiFeO_3 ”.

1.2 Objetivos

O principal objetivo dessa tese é obter filmes finos de BiFeO_3 sem fases secundárias e com baixa condutividade, bem como a compreensão de como defeitos influenciam nas propriedades elétricas desses materiais. Os objetivos específicos estão listados abaixo:

- (1) uma das grandes dificuldades no preparo de filmes finos de BiFeO_3 via método

de solução química é o controle da estequiometria dos materiais precursores. Uma vez que os precursores são muito higroscópicos, obter a quantidade real de material a ser utilizada na síntese exige um cuidadoso tratamento prévio dos mesmos, o qual era desconhecido e foi aprimorado durante o trabalho. Dessa forma, um dos objetivos do trabalho é dominar o processo de síntese de filmes finos de BiFeO_3 sem fases secundárias, bem como produzir filmes com determinadas fases secundárias, ou seja, introduzir um defeito pré-determinado.

(2) Acredita-se que vacâncias de oxigênio sejam as responsáveis pelos processos de condução e degradação da polarização elétrica em filmes finos de BiFeO_3 . Dessa forma, o uso da técnica de espectroscopia de impedância é capaz de fornecer pistas ou informações sobre como vacâncias de oxigênio modulam o comportamento elétrico de filmes finos de BiFeO_3 . Mais ainda, em materiais policristalinos, essa técnica permite separar os efeitos devidos a grãos daqueles devidos a contornos de grãos. Portanto, uma compreensão aprofundada dos fundamentos, físicos e matemáticos, da técnica de espectroscopia de impedância é de extrema importância para análise dos resultados obtidos por essa técnica. Sendo assim, um dos objetivos do presente trabalho reside em elaborar uma descrição matemática aprimorada do conceito de impedância e dos formalismos a ela relacionados (admitância, permissividade e módulos), bem como desenvolver equações que não são facilmente encontradas na literatura.

(3) Muitos trabalhos encontrados na literatura utilizam a proposta de circuitos equivalentes para descrever o comportamento elétrico de determinados materiais. No entanto, alguns circuitos propostos não se adequam completamente aos dados experimentais. Mais ainda, os ajustes teóricos podem parecer bons quando vistos em escala linear, no entanto, diferenças entre os valores teóricos e os dados experimentais podem ser evidenciadas se os mesmos forem plotados em escala logarítmica.

(4) Por fim, este estudo tem ainda por objetivo avaliar a diferença nas propriedades elétricas de filmes com fases secundárias daqueles sem fases secundárias via outras técnicas de caracterização, tais como XPS e PFM.

1.3 Visão geral

Os objetivos desta tese são alcançados através de investigações sistemáticas passo a passo.

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura com as descrições das propriedades estruturais do BiFeO_3 . O capítulo traz uma descrição das propriedades estruturais do BiFeO_3 , bem como a definição dos conceitos multiferroicidade e acoplamento magnetoelétrico. Por fim, são apresentadas as principais dificuldades em se trabalhar com esse material.

O capítulo 3 apresenta uma detalhada descrição matemática do conceito de espectroscopia de impedância e os formalismos relacionados. Descrições dos modelos de Debye e do modelo condutivo são apresentados e uma comparação entre esses dois modelos é feita a partir de considerações matemáticas na análise de frequências de relaxação. Modelos de distribuição de tempos de relaxação, tais como o modelo de Cole-Cole são desenvolvidos, além da apresentação (não convencional) do comportamento da permissividade e da admitância em termos de distribuição de tempos de relaxação.

O capítulo 4 apresenta uma descrição sistemática do processo de síntese. Também é apresentada uma descrição das técnicas auxiliares utilizadas na presente tese, bem como o procedimento utilizado na escolha do modelo de circuito equivalente.

As análises estruturais constam no capítulo 5. Além de uma descrição sistemática das fases, análises das técnicas auxiliares de espectroscopia Raman, a microscopia de piezoresposta (PFM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X estão presentes nesse capítulo.

As análises das caracterizações elétricas são deixadas para o capítulo 6. Várias análises foram feitas, sendo considerado o comportamento das diferentes amostras na temperatura ambiente, bem como as diferenças obtidas ao se variar a frequência e/ou a temperatura. Por fim, uma discussão final dos resultados e a conclusão encontram-se nos capítulos 7 e 8, respectivamente.

Os apêndices apresentam deduções matemáticas de diversas equações utilizadas ao longo do texto e também os dados obtidos nos ajustes teóricos.

Capítulo 2

Propriedades do BiFeO_3

2.1 Características estruturais

Estudos de difração de raios-x e difração de nêutrons revelaram que, em temperatura ambiente, BiFeO_3 está na fase romboédrica com grupo espacial $R3c$ [27], sendo esse um dos grupos espaciais que permite deslocamentos atômicos que originam a ferroeletricidade, uma vez que não é centro-simétrico. A célula unitária é do tipo perovskita óxida (ABO_3), sendo que o sítio A é ocupado por íons Bi^{3+} , enquanto o centro (sítio B) é ocupado por íons Fe^{3+} . Os íons de oxigênio ocupam os vértices do octaedro, conforme ilustra a representação hexagonal da estrutura na figura 2.1.

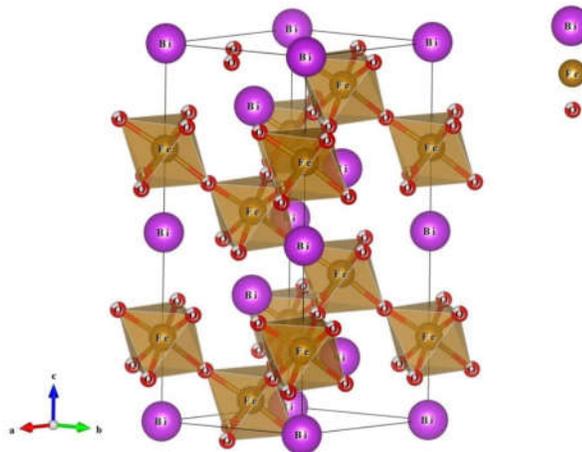


Figura 2.1: Célula unitária hexagonal do BiFeO_3 . Adaptado de [1]

De acordo com modelos da física quântica, a estabilidade das estruturas é alcançada quando os átomos se arranjam de forma a obedecerem às regras de Pauli [28, 29], as quais são baseadas na estabilidade geométrica do empacotamento de íons com diferentes tamanhos, combinados com argumentos de estabilidade eletrostática. Dessa forma, a existência de um arranjo FeO_6 estável é condição necessária para se estabilizar a estrutura do BiFeO_3 . Nesse contexto, a fórmula de Goldschimid [30] tem a finalidade de estimar os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que formam a estrutura perovskita. Para o BiFeO_3 , o fator de tolerância de Goldschimid (t) é dado por:

$$t = \frac{r_{\text{Bi}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Fe}} + r_{\text{O}})}.$$

Onde r_{Bi} é o raio do íon do bismuto, r_{Fe} é o raio do íon do ferro e r_{O} é o raio do íon do oxigênio. O valor de t para o BiFeO_3 é de 0.88. O octaedro se inclina em aproximadamente $11 - 14^\circ$ [31] em relação a diagonal do pseudo-cubo (eixo c da célula hexagonal). A inclinação do octaedro desempenha um papel fundamental nas propriedades magnéticas e condutivas do BiFeO_3 , uma vez que essa inclinação está diretamente relacionada ao ângulo formado entre dois íons de ferro e um de oxigênio (Fe-O-Fe). Dados, na literatura, indicam que o ângulo Fe-O-Fe é algo entre 154 e 156° [32].

2.2 Multiferroicidade do BiFeO_3

Sabe-se que o acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas é um caminho promissor no desenvolvimento de novas tecnologias, o que conduziu a um aumento nas pesquisas no campo dos materiais multiferroicos, sendo grande o potencial para o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais. Um material ferroico é aquele que apresenta um alinhamento espontâneo e reversível [33], por exemplo: materiais ferromagnéticos apresentam um alinhamento espontâneo de spins, os quais podem ser revertidos por um campo magnético externo; materiais ferroelétricos apresentam um alinhamento de seus momentos de dipolo, o qual pode ser alterado pela aplicação de um campo elétrico externo; e os materiais ferroelásticos apresentam um alinhamento de strain que pode ser mudado por um stress externo. Dessa forma, todos materiais

acima citados são materiais ferroicos. Um material multiferroico é aquele que apresenta duas ou mais ordens ferroicas em uma mesma fase [33, 34]. Embora o próprio estudo das ordens ferroicas de materiais multiferroicos já seja desafiador e empolgante, o mais importante aspecto desse tipo de material é o possível acoplamento de suas ordens ferroicas [35]. A figura 2.2 ilustra o possível acoplamento entre as diferentes ordens ferroicas.

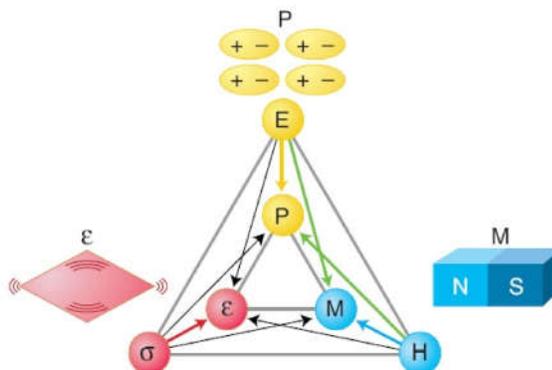


Figura 2.2: Diferentes ordens ferroicas e os possíveis acoplamentos entre elas. Adaptado de [2]

A definição de materiais multiferroicos pode ser expandida para incluir materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [36]. O BiFeO_3 é conhecido por apresentar a ferroeletricidade e o (anti)ferromagnetismo como ordens ferroicas [5]. Para entender como se dá o acoplamento dessas ordens, é necessário compreender a origem da multiferroicidade do BiFeO_3 [37].

Primeiramente, há de se destacar que há incompatibilidades que inviabilizam a coexistência entre as ordens elétricas e magnéticas. Para que haja uma polarização elétrica espontânea, é necessário que haja uma distorção estrutural, quebrando assim a simetria de inversão espacial. Já uma quebra de simetria na inversão temporal é pré-requisito para o magnetismo e para o ordenamento dos spins. Portanto, para que um material possua ambas ordens ferroicas, é necessário que o mesmo não apresente simetria espacial nem temporal [38]. Outra incompatibilidade entre materiais ferroelétricos e magnéticos se deve à origem dessas duas propriedades em perovskitas. Para que uma perovskita óxida apresente algum magnetismo, é necessário que os metais de transição do sítio B possuam a subcamada d parcialmente preenchida, enquanto que a maioria das perovskitas óxidas tem sua ferroeletricidade originada a

partir da hibridização dos íons do sítio B com os íons oxigênio, exigindo assim, uma subcamada d vazia [39]. Essas incompatibilidades, simetria e ocupação da camada d, fazem com que os materiais multiferroicos sejam raros.

No caso do BiFeO_3 , a presença do íon Bi^{3+} no sítio A favorece a estabilidade da estrutura ferroelétrica [40], sendo o sítio B ocupado pelo íon magnético Fe^{3+} . Dessa forma, o magnetismo e a ferroeletricidade se originam de diferentes posições. Os íons Bi^{3+} apresentam dois elétrons na camada de valência. Esse par de elétrons isolados, conhecido como *lone-pair*, produz uma alta polarizabilidade desses íons, causando uma distorção do centro de simetria, favorecendo assim a fase ferroelétrica. Mais ainda, o raio iônico do íons do bismuto permite que os íons de ferro ocupem o sítio B evitando assim a regra de exclusão imposta pela ocupação da subcamada d.

Conforme mencionado, os íons Bi^{3+} com dois elétrons no orbital 6 s, deslocam-se da posição de simetria em relação aos oxigênios vizinhos, favorecendo assim a ferroeletricidade [39, 4]. O magnetismo é devido à presença de Fe^{3+} no sítio B. As temperaturas de transição de fase ferroelétrica e magnética são respectivamente, $T_C \approx 1103\text{K}$ [41] e $T_N \approx 643\text{K}$ [42], o que o torna um dos únicos multiferroicos a temperatura ambiente. O deslocamento dos íons de Bi ocorre na direção $[111]_{\text{pseudocubo}}$ (ou $[001]_{\text{hexagonal}}$) da estrutura romboédrica, causando uma distorção do octaedro FeO_6 , sendo que a polarização elétrica se alinha também na direção $[111]_{\text{pseudocubo}}$ (vide figura 2.1). Cálculos teóricos, por meio de primeiros princípios [39], sugerem uma alta polarização ($\approx 100\mu\text{C}/\text{cm}^2$), associada à alta temperatura de Curie. Medidas realizadas em monocristais e filmes finos também demonstram que a polarização no BiFeO_3 pode chegar a esse valor [4]. No entanto, a alta condutividade e a presença de fases secundárias em amostras policristalinas, provavelmente tornam os valores bem menores. Novos métodos de preparação que evitam a volatilização de Bi têm fornecido amostras com uma boa polarização e boas propriedades elétricas [43]

Como a ferroeletricidade e o magnetismo no BiFeO_3 provém de íons diferentes apenas um acoplamento fraco entre essas propriedades é esperado; no entanto, a complexa estrutura magnética do BiFeO_3 faz com que esse não seja o caso. O ordenamento dos íons Fe^{3+} originam um antiferromagnetismo tipo G, onde os momentos magnéticos constituem um cicloide com periodicidade espacial de aproximadamente

62 nm, conforme mostrado na figura 2.3.

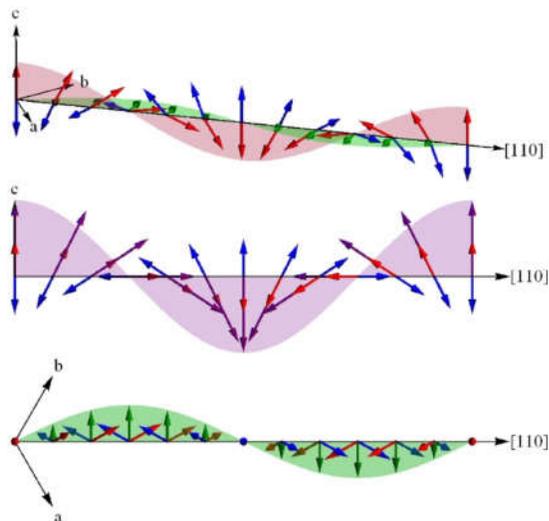


Figura 2.3: Estrutura magnética do BiFeO_3 . Adaptado de [3]

Conforme ilustrado na figura acima, o vetor de propagação da estrutura cicloidal de spins aponta na direção $[110]_{\text{hexagonal}}$, enquanto que a polarização ocorre na direção $[001]_{\text{hexagonal}}$. Essas duas direções definem o plano no qual acontece a rotação dos spins. A polarização na direção $[001]_{\text{hexagonal}}$ permite oito direções equivalentes. Para facilitar a visualização, basta pensar na estrutura como sendo um cubo (distocido) e, dessa forma, cada direção está relacionada às diagonais desse cubo. Com a aplicação de um campo elétrico apropriado, a direção de polarização muda para uma dessas posições equivalentes. Por meio de difração de nêutrons [44], observa-se que quando ocorre à mudança na direção de polarização, o plano de rotação dos spins também se altera. Assim, rotacionando em 71° a polarização, em uma mudança do plano de fácil magnetização ocorrerá, induzindo uma inversão das sub-redes antiferromagnéticas conforme ilustra a figura 2.4.

Cabe destacar que o estudo das propriedades magnéticas foge aos objetivos do presente trabalho. No entanto, essas propriedades serão analisadas a posteriori, uma vez que a propagação de defeitos altera de maneira significativa tais propriedades.

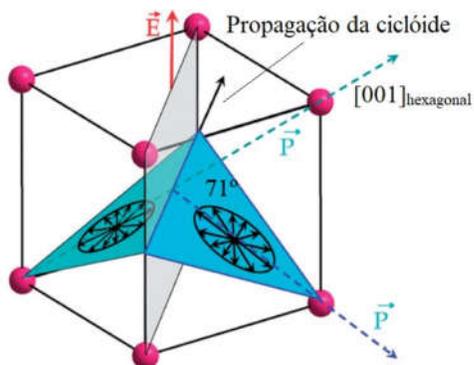


Figura 2.4: Estrutura magnética do BiFeO_3 . Adaptado de [4]

2.3 Dificuldades em se trabalhar com BiFeO_3

Muitos trabalhos encontrados na literatura apontam que as principais dificuldades em se trabalhar com BiFeO_3 residem na obtenção de uma fase pura com baixa condutividade. Contornar essas dificuldades foi o desafio proposto no presente trabalho. Portanto a presente seção apresenta uma discussão dessas dificuldades.

2.3.1 Síntese

A figura 2.5 apresenta o diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Nota-se, pela figura, que a formação do BiFeO_3 é obtida a partir de concentrações molares iguais de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 , segundo a equação:



A estreita linha que indica a formação do BiFeO_3 já é um indicativo de que a sua síntese é uma tarefa desafiadora. De fato, BiFeO_3 é muito propenso a apresentar fases secundárias, as quais tendem a nuclear nos contornos e impurezas dos grãos [26]. A possível metaestabilidade do BiFeO_3 [45], desvios de estequiometria [46], baixa temperatura de decomposição peritética [47] ou mesmo a evaporação do óxido de bismuto [48] foram suposições incorporadas ao diagrama de fases existente, o que torna

ainda mais desafiadora a real compreensão da formação dessas fases secundárias. Essas impurezas, assim como vacâncias de oxigênio, deterioram as propriedades elétricas e magnéticas, principalmente em filmes finos [49]. Dessa forma, para minimizar esses problemas, faz-se necessário o controle da atmosfera de oxigênio [49].

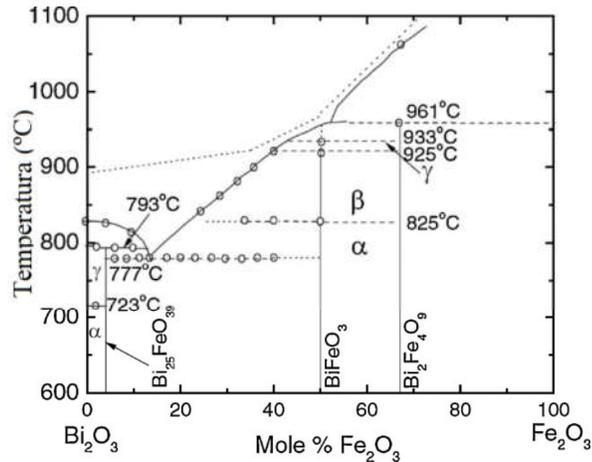


Figura 2.5: Diagrama de fases composicional do BiFeO_3 . Adaptado de [5]

Quando a síntese é feita por meio de métodos similares ao método Sol-Gel (o caso do presente trabalho), outra dificuldade que surge diz respeito à alta higroscopicidade dos precursores, uma vez que essa característica traz incertezas quanto à precisão da pesagem dos precursores formadores da resina. Há ainda o problema dos substratos de platina, já que, durante o tratamento térmico, ligas eutéticas envolvendo bismuto e platina podem ser facilmente formadas [50]. Devido a esse fato, é fortemente recomendado o não uso de substratos de platina quando se for investigar propriedades de materiais baseados em bismuto [51].

2.3.2 Alta condutividade

É praticamente consensual na literatura que a alta condutividade, responsável pela alta corrente de fuga na temperatura ambiente inviabiliza a utilização do BiFeO_3 em aplicações tecnológicas [52]. Várias abordagens têm sido adotadas no intuito de se obter amostras menos condutivas, como por exemplo, o uso de substratos monocristalinos [53, 17], o uso de substratos com várias camadas (wafers) [17, 54] e o

uso de substituição dos cátions Bi^{3+} e Fe^{3+} [55, 56].

A alta condutividade é atribuída à redução do íon Fe^{3+} para Fe^{2+} [57], e às vacâncias de oxigênio [58, 59], entretanto, trabalhos teóricos também apontam que vacâncias de bismuto são as principais responsáveis pelas altas condutividades do BiFeO_3 em atmosfera rica em oxigênio devido a sua baixa energia de formação quando comparada as vacâncias de oxigênio [60].

Além de ser considerado um fator dominante no comportamento elétrico de filmes finos de BiFeO_3 [61], as vacâncias de oxigênio ainda deterioram as propriedades magnéticas dos mesmos [62, 63], e podem alterar suas propriedades ópticas [64]. Mais ainda, devido a facilidade que as vacâncias de oxigênio apresentam em migrar através das interfaces dos eletrodos, há uma degradação na polarização elétrica de filmes finos [53]. Portanto, o estudo sobre os efeitos do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, bem como, os efeitos da estequiometria de oxigênio nas propriedades do BiFeO_3 , são de grande relevância [65].

Dentro desse contexto, a espectroscopia de impedância se mostra uma técnica de grande validade no estudo [54] do comportamento das vacâncias de oxigênio em filmes finos de BiFeO_3 . A partir da espectroscopia de impedância, a relação entre os mecanismos de condução elétrica e os mecanismos responsáveis pela relaxação dielétrica pode ser compreendida [66]. A literatura contém diversos estudos de espectroscopia de impedância em filmes finos de BiFeO_3 com dopantes (por exemplo [57, 61, 67, 68]), os quais apresentam bons resultados acerca da melhora das propriedades elétricas. Entretanto, o presente trabalho se desenvolveu de modo a produzir e analisar as propriedades elétricas de amostras de BiFeO_3 puras, isto é, sem dopantes.

Capítulo 3

Fundamentação teórica para análise das medidas de impedância

Nesse capítulo está apresentado uma descrição da teoria utilizada nas análises das medidas elétricas. Considera-se de muita relevância uma apresentação dos modelos de processos condutivos, bem como do modelo de relaxação de Debye. O motivo para essa apresentação é o fato de que uma proposta, na qual processos condutivos podem ser interpretados como casos limites dos processos de relaxação tipo Debye é feita nesse texto. Também está apresentada uma breve discussão sobre distribuição de tempos de relaxação e o modelo “brick layer”.

3.1 Impedância

3.1.1 Visão geral

A espectroscopia de impedância é uma técnica amplamente utilizada na análise de propriedades elétricas de cerâmicas ferroelétricas e condutores mistos [69]. A técnica consiste em colocar a amostra entre dois eletrodos, formar uma amostra do tipo capacitor, aplicar uma tensão variável $V(t)$ e medir a corrente obtida, $i(t)$, e seu atraso em relação à $V(t)$. Para extrair parâmetros físicos relevantes, como condutividade

elétrica e permissividade elétrica, é essencial propor um circuito equivalente capaz de descrever os dados experimentais [70]. Para fazer isso, é necessário um bom entendimento matemático do processo e as razões para o uso da análise de impedância.

Considerando $V(t)$ a tensão aplicada e $i(t)$ a corrente medida, defini-se a impedância complexa por:

$$Z^*(\omega) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{i(t)\}} \quad (3.1)$$

Onde $F\{\}$ denota a transformada de Fourier. Os detalhes matemáticos da transformada de Fourier fogem do objetivo desse trabalho, no entanto, cabe ressaltar que a utilização dessa ferramenta se faz útil no estudo da impedância devido a duas de suas propriedades: a linearidade e a transformada de uma derivada,

$$\begin{cases} F\{u(t) + v(t)\} = F\{u(t)\} + F\{v(t)\} \\ F\left\{\frac{du(t)}{dt}\right\} = j\omega F\{u(t)\} \end{cases}, \quad (3.2)$$

onde $j^2 = -1$.

Com auxílio da lei de Ohm e das propriedades 3.2, obtém-se a impedância de um resistor e de um capacitor submetidos a uma tensão $V(t)$.

Resistor: seja R o valor da resistência, então:

$$V(t) = R \cdot i(t) \Rightarrow F\{V(t)\} = RF\{i(t)\} \Rightarrow Z_R^* = R$$

Capacitor: seja C o valor da capacitância, então:

$$C \cdot V(t) = Q(t) \Rightarrow C \frac{dV(t)}{dt} = i(t) \Rightarrow j\omega CF\{V(t)\} = F\{i(t)\} \Rightarrow Z_C^* = \frac{1}{j\omega C}$$

A impedância de um capacitor é chamada de reatância capacitiva, simbolizada por χ_C^* . Quanto maior a reatância, menor será a corrente de deslocamento em um capacitor. Dessa forma, a equação acima indica o fato de que correntes contínuas não passam em um capacitor, pois quanto menor ω maior será a reatância. Portanto, a impedância representa, em circuitos com tensão ac, uma função análoga à resistência em um circuito dc, ou seja, quanto maior a impedância, menor é a corrente circulante.

A unidade de impedância no S.I é a mesma da resistência, ou seja, Ohm (Ω).

A linearidade da transformada de Fourier faz com que as equações diferenciais que modelam circuitos elétricos se transformem em equações simples, do tipo da Lei de Ohm. Dessa forma, a associação de impedâncias segue as mesmas regras de associação de resistores. Abaixo são mostrados os casos de uma associação em série e de uma associação em paralelo entre um resistor e um capacitor.

Em série: nesse caso, tem-se que a tensão total ($V_T(t)$) é dada pela soma das tensões em cada elemento do circuito, sendo percorridos pela mesma corrente. Então:

$$V_T(t) = V_R + V_C \Rightarrow V_T(t) = Ri(t) + \frac{Q(t)}{C} \Rightarrow \frac{dV_T(t)}{dt} = R \frac{di(t)}{dt} + \frac{i(t)}{C} \Rightarrow$$

$$j\omega F\{V_T(t)\} = j\omega R F\{i(t)\} + F\{i(t)\} \frac{1}{C} \Rightarrow Z^* = R + \frac{1}{j\omega C} \Rightarrow Z^* = Z_R^* + Z_C^*$$

Em paralelo: nesse caso, tem-se que a tensão ($V(t)$) é a mesma em cada elemento do circuito, sendo que a corrente total é a soma das correntes individuais. Então:

$$i_T(t) = i_R + i_C \Rightarrow i_T(t) = \frac{V(t)}{R} + C \frac{dV(t)}{dt} \Rightarrow F\{i_T(t)\} = \frac{1}{R} F\{V(t)\} + j\omega C F\{V(t)\} \Rightarrow$$

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + j\omega C \Rightarrow \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_R^*} + \frac{1}{Z_C^*}.$$

3.1.2 Formalismos na espectroscopia de impedância

Uma vez que a impedância descreve a “resistência” ao fluxo de corrente elétrica, seu inverso será uma grandeza análoga à condutividade. Dessa forma, definimos a admitância complexa (Y^*) de um sistema por:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*}. \quad (3.3)$$

A unidade de admitância é o Siemens. A admitância de um resistor é $\frac{1}{R}$, enquanto que a de um capacitor é $j\omega C$.

Tanto impedância quanto admitância são grandezas extensivas, ou seja, dependem das dimensões do objeto em estudo. Podemos, no entanto, considerar medidas

intensivas relacionadas à impedância e à admitância. São elas: resistividade (ρ^*) e a condutividade (σ^*), respectivamente. Sendo S a área do eletrodo e d a espessura da amostra, define-se:

$$\rho^* = \frac{S}{d}Z^* \quad e \quad \sigma^* = \frac{d}{S}Y^* \quad (3.4)$$

Uma grandeza intensiva de fundamental importância é a permissividade relativa (ϵ^*). Admitindo-se que a capacitância C e conseqüentemente $Q(t)$ podem assumir valores complexos, obtém-se uma definição consistente da permissividade relativa complexa a partir das grandezas acima. Então:

$$Q(t) = CV(t) \Rightarrow i(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \Rightarrow F\{i(t)\} = j\omega CF\{V(t)\} \Rightarrow C = \frac{Y^*}{j\omega}.$$

Como $\epsilon^* = \frac{C}{C_0}$ ($C_0 = \frac{A}{d\epsilon_0}$), tem-se

$$\epsilon^* = \frac{Y^*}{j\omega C_0}. \quad (3.5)$$

Essa definição está coerente com o fato de a permissividade de um capacitor ideal ser um real puro, pois, $\epsilon_C^* = \frac{Y_C^*}{j\omega C_0} = \frac{j\omega C}{j\omega C_0} = \frac{C}{C_0} = \epsilon$. Portanto, os efeitos capacitivos de uma amostra são obtidos pela parte imaginária da admitância e os efeitos condutivos na parte real da mesma. Por isso, a parte real da admitância é chamada condutância (G) e a parte imaginária é chamada de susceptância (S).

O último dos formalismos a ser definido é o módulo elétrico. Aqui apenas apresentaremos a definição matemática. A relevância da análise do módulo elétrico se encontra adiante no texto. Defini-se o módulo elétrico (M^*) por:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*}. \quad (3.6)$$

Portanto, basta conhecer um dos formalismos para se determinar os outros três, a partir das equações 3.3, 3.5 e 3.6 determina-se a relação entre todos os quatro formalismos conforme a tabela 3.1. Portanto, mantendo-se constante a frequência, uma análise completa de um dos formalismos, nos permite obter, ao menos qualitativamente, informações relevantes sobre o comportamento dos outros três formalismos. A tabela

3.1 resume a relação entre os quatro formalismos apresentados. O sinal \times indica que o valor contido no interior da tabela, é obtido pelo produto do elemento presente na primeira coluna, pelo elemento presente na primeira linha. Por exemplo, o número 1, que aparece na segunda coluna da primeira linha, é o resultado do produto entre Z^* (2ª linha e 1ª coluna) e Y^* (1ª linha e 3ª coluna).

Tabela 3.1: Relação entre os quatro formalismos de impedância.

\times	Z^*	Y^*	ϵ^*	M^*
Z^*	$(Z^*)^2$	1	$\frac{1}{j\omega C_0}$	$j\omega C_0(Z^*)^2$
Y^*	1	$(Y^*)^2$	$\frac{(Y^*)^2}{j\omega C_0}$	$j\omega C_0$
ϵ^*	$\frac{1}{j\omega C_0}$	$j\omega C_0(\epsilon^*)^2$	$(\epsilon^*)^2$	1

Dadas as relações acima, ressalta-se, que nesse trabalho, há a adoção de uma forma de representação dos formalismos, tal que todas as partes (real e imaginária) sejam positivas, assim:

$$\left\{ \begin{array}{l} Z^* = Z' - jZ'' \\ Y^* = G + jB \\ \epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \\ M^* = M' + jM'' \end{array} \right. \quad (3.7)$$

3.2 O modelo de Debye

3.2.1 Descrição

Quando um material polar é submetido a um campo elétrico externo, os dipolos tendem a se orientar na direção do campo elétrico criando uma polarização. Quando o campo é repentinamente retirado, a polarização não cai instantaneamente a zero, pois para que os momentos de dipolo atinjam uma configuração aleatória, é necessário um determinado intervalo de tempo. De maneira análoga, ao se aplicar um campo

elétrico em um material, algum tempo é necessário para que o sistema atinja uma polarização máxima, ou seja, o sistema não responde instantaneamente a aplicação do campo. O processo de atraso na polarização é chamado de **Relaxação Dielétrica** [71]. Em seu livro "Polar Molecules"[72], Debye propõe que o processo de despolarização seja descrito pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau} = 0. \quad (3.8)$$

A quantidade τ , denominada tempo de relaxação, é uma constante que depende do material e da temperatura. A solução de 3.8 é facilmente encontrada pelo método de separação de variáveis sendo dada por $P(t) = P_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$. Quando aplica-se um campo dc, a equação 3.8 deixa de ser homogênea, sendo dada por

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau} = C, \quad (3.9)$$

onde C é uma constante¹ que representa o fato de haver um campo elétrico aplicado. Para resolver essa equação é usada a condição de que antes da aplicação do campo, a polarização era nula, isto é, $P(0) = 0$. Utilizando o método do fator integrante, tem-se:

$$\mu(t) \cdot \frac{dP(t)}{dt} + \frac{\mu(t)}{\tau} \cdot P(t) = C \cdot \mu(t).$$

Fazendo $\frac{d\mu(t)}{dt} = \frac{\mu(t)}{\tau}$, tem-se que o primeiro lado da equação acima é a derivada do produto $P(t) \cdot \mu(t)$, mais ainda, podemos concluir que $\mu(t) = e^{\frac{t}{\tau}}$, assim:

$$\frac{d}{dt}[P(t) \cdot \mu(t)] = C \cdot \mu(t) \Rightarrow \frac{d}{dt}[P(t) \cdot e^{\frac{t}{\tau}}] = C \cdot e^{\frac{t}{\tau}} \Rightarrow P(t) \cdot e^{\frac{t}{\tau}} = \int C \cdot e^{\frac{t}{\tau}} dt \Rightarrow$$

$$P(t) \cdot e^{\frac{t}{\tau}} = C \cdot \tau \cdot e^{\frac{t}{\tau}} + C_2 \Rightarrow P(t) = C \cdot \tau + C_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Impondo a condição inicial $P(0) = 0$, obtem-se $C_2 = -C \cdot \tau$. A polarização máxima (ou de saturação), é obtida para grandes valores de t , denotando por P_{sat} a polarização de saturação, tem-se $\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) = C \cdot \tau$. Portanto, a solução da equação 3.9 é dada por:

$$P(t) = P_{sat} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (3.10)$$

¹Essa constante será determinada durante a resolução da equação.

A partir da equação 3.10 interpreta-se que o tempo de relaxação (τ) corresponde ao

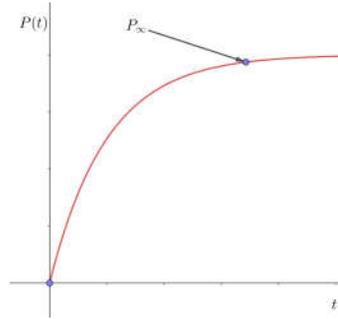


Figura 3.1: Polarização elétrica sob campo dc.

tempo necessário para se atingir 63% da polarização máxima.

Para uma melhor elucidação do conceito e do significado da equação 3.9, é necessário escrever a constante C em termos de grandezas físicas conhecidas. A partir da relação $C \cdot \tau = P_{sat}$, obtém-se C a partir de P_{sat} . Desprezando as polarizações atômicas, descreve-se a polarização final total (P_T) por: $P_T = P_{sat} + P_e$, onde P_e é a polarização eletrônica. Da conhecida equação do deslocamento dielétrico obtém-se:

$$D = \varepsilon_0 E + P_T \Rightarrow \varepsilon_s \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P_T \Rightarrow \varepsilon_s \varepsilon_0 E - \varepsilon_0 E = P_T \Rightarrow P_T = (\varepsilon_s - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot E \quad ,$$

onde ε_s é a permissividade relativa do meio. De modo análogo, a polarização eletrônica é dada por $P_e = (\varepsilon_\infty - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot E$, onde ε_∞ é a permissividade relativa relacionada à polarização eletrônica. Portanto:

$$P_T = P_{sat} + P_e \Rightarrow (\varepsilon_s - 1)\varepsilon_0 E = P_{sat} + (\varepsilon_\infty - 1) \cdot \varepsilon_0 E \Rightarrow P_{sat} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E \quad (3.11)$$

Lembrando que $C \cdot \tau = P_{sat}$ e substituindo 3.11 em 3.9 tem-se:

$$\tau \cdot \frac{dP(t)}{dt} + P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \varepsilon_0 \cdot E \quad . \quad (3.12)$$

Problemas com campo AC são estudados assumindo que a polarização no instante t é a mesma que seria produzida por um campo dc de mesma magnitude que o campo

alternado naquele instante. Portanto, as equações são:

$$\begin{cases} \tau \cdot \frac{dP(t)}{dt} + P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \varepsilon_0 \cdot E(t) \\ P_T(t) = P(t) + P_e(t) \end{cases} \quad (3.13)$$

Para um campo senoidal $E(t) = E_0 \cdot e^{j\omega t}$, a equação diferencial para a polarização dipolar $P(t)$, dada por 3.13 se torna: $\tau \cdot \frac{dP(t)}{dt} + P(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t}$. A solução da equação acima é composta por duas parcelas: uma referente a solução da equação homogênea associada e outra relativa a uma solução particular. A solução da equação homogênea é a mesma da 3.8, ou seja, $P_h(t) = C_1 e^{-\frac{t}{\tau}}$, onde C_1 é uma constante. Pode-se obter uma solução particular utilizando-se o fator integrante $\mu(t) = e^{\frac{t}{\tau}}$. Assim:

$$\begin{aligned} \tau \frac{dP_p(t)}{dt} + P_p(t) &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E_0 e^{j\omega t} \Rightarrow \frac{dP_p(t)}{dt} e^{\frac{t}{\tau}} + P_p(t) \frac{e^{\frac{t}{\tau}}}{\tau} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{\tau} E_0 e^{j\omega t} e^{\frac{t}{\tau}} \Rightarrow \\ \frac{d}{dt} [P_p(t) e^{\frac{t}{\tau}}] &= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{\tau} E_0 e^{\left(\frac{1+j\omega\tau}{\tau}\right)t} \Rightarrow P_p(t) e^{\frac{t}{\tau}} = \int \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{\tau} E_0 e^{\left(\frac{1+j\omega\tau}{\tau}\right)t} dt \Rightarrow \\ P_p(t) e^{\frac{t}{\tau}} &= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{\tau} E_0 e^{j\omega t} e^{\frac{t}{\tau}} \frac{\tau}{1+j\omega\tau} + C_2 \Rightarrow P_p(t) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{1+j\omega\tau} \cdot E(t) + C_2 e^{-\frac{t}{\tau}} \end{aligned}$$

Portanto a solução geral da equação 3.13 é dada por:

$$P(t) = P_h(t) + P_p(t) \Rightarrow P(t) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{1+j\omega\tau} \cdot E(t) + (C_1 + C_2) e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Para valores suficientemente grandes de t , ignora-se a segunda parcela da solução acima, ou seja, a polarização dipolar é dada por:

$$P(t) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{1+j\omega\tau} \cdot E(t). \quad (3.14)$$

Utilizando a segunda equação em 3.13 e substituindo a fórmula da polarização eletrônica, tem-se:

$$P_T(t) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{1+j\omega\tau} \cdot E(t) + (\varepsilon_\infty - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot E(t)$$

Sabendo que $P_T(t) = D(t) - \varepsilon_0 \cdot E(t)$, tem-se:

$$D(t) - \varepsilon_0 E(t) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{1+j\omega\tau} E(t) + (\varepsilon_\infty - 1)\varepsilon_0 E(t) \Rightarrow \underbrace{\varepsilon^* e_0 E(t)}_{D(t)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0}{1+j\omega\tau} E(t) + \varepsilon_\infty \varepsilon_0 E(t).$$

Na equação acima ϵ^* é a permissividade relativa complexa do meio, dessa forma, dividindo ambos os membros da equação por $\epsilon_0 E(t)$ tem-se:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3.15)$$

Usando as técnicas de impedância descritas na seção anterior obtém-se o circuito equivalente à permissividade da equação 3.15, a figura 3.2 apresenta esse circuito. A justificativa da afirmação acima é dada realizando os cálculos das respectivas impedâncias:

$$\frac{1}{Z^*} = j\omega C_\infty + \frac{1}{R + \frac{1}{j\omega(C_s - C_\infty)}} \Rightarrow Y^* = j\omega C_\infty + \frac{j\omega(C_s - C_\infty)}{1 + j\omega R(C_s - C_\infty)}$$

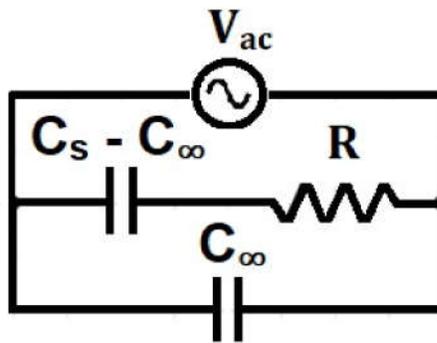


Figura 3.2: Circuito equivalente a equação 3.15. $C_s = C_0\epsilon_s$ e $C_\infty = C_0\epsilon_\infty$.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega R(C_s - C_\infty)} \quad (3.16)$$

Comparando as equações 3.15 e 3.16 tem-se que $\tau = R(C_s - C_\infty)$, ou seja, a polarização dipolar está representada na associação em série entre resistores e capacitores. Como C_∞ se deve a polarização eletrônica, conclui-se que a parte dependente da temperatura em τ se deve a resistência R e a capacitância C_s .

3.2.2 Tempo de relaxação

O segundo e o último parágrafos da seção anterior descrevem a constante τ presente na equação 3.15 como sendo dependente da temperatura. Essa seção destina-se a exibir como se dá essa dependência. Para isso, é necessário compreender porque a equação 3.9 é verdadeira. Seja N_A o número de dipolos por unidade de volume na posição de equilíbrio A da figura 3.3. Nesse contexto, uma mudança para a posição de equilíbrio B equivale a uma rotação de 180° no dipolo (vide figura 3.3).

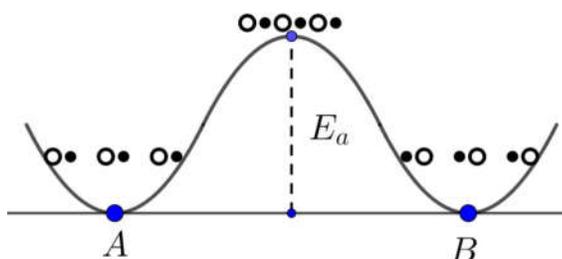


Figura 3.3: Representação da parede de potencial.

Na ausência de um campo elétrico externo, a probabilidade de dipolos na posição de equilíbrio A mudarem para a posição de equilíbrio B é a mesma de ocorrer uma mudança em sentido contrário. Seja P_{AB} a probabilidade de “salto” da posição “A” para a posição “B”, e P_{BA} a probabilidade de salto no sentido oposto. Dessa forma:

$$P_{AB} = P_{BA} = \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad \text{na ausência de campo,} \quad (3.17)$$

onde $\frac{\omega_0}{2\pi}$ é frequência de oscilação do dipolo, E_a é a energia de ativação necessária para mudar a posição de equilíbrio do dipolo, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

Na figura acima, as esferas menores representas cargas negativas, enquanto que as maiores representam cargas positivas. Dessa forma, na posição A , a polarização está orientada de B para A , e em sentido contrário na posição B .

A aplicação de um campo elétrico \vec{E} , digamos de B para A , causa uma mudança na probabilidade de salto de A para B , uma vez que os dipolos tendem a se orientar na direção do campo elétrico. Nesse caso, a probabilidade de salto da posição B para a

posição A é alterada devido à quantidade de energia fornecida pelo campo elétrico \vec{E} como ilustra a figura 3.4.

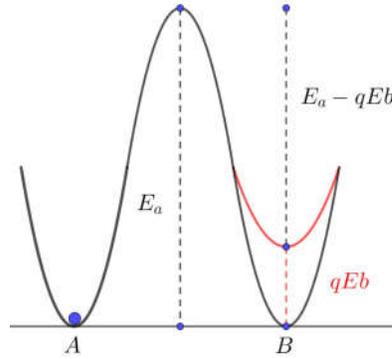


Figura 3.4: Representação da alteração nas probabilidades de salto.

A partir da figura 3.4 obtém-se que a nova probabilidade de salto é dada por:

$$P_{AB} = \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{E_a - qEb}{kT}} \Rightarrow P_{AB} = P_{BA} e^{\frac{qEb}{kT}} \quad \text{na presença de campo.} \quad (3.18)$$

Seja $qb = \bar{p} = |\vec{p}_A| = |\vec{p}_B|$ o módulo médio dos vetores dipolo elétrico, então a polarização média \bar{P} é dada por $(N_A - N_B) \cdot p = (N_A - N_B) \cdot qb$.

Dessa forma, o número de dipolos por unidade de volume que se movem de A para B é $N_A \cdot P_{AB}$, e o número de dipolos por unidade de volume que se movem de B para A é $N_B \cdot P_{BA}$. Tem-se portanto que N_A e N_B são funções que dependem do tempo, assim:

$$\frac{dN_A}{dt} = N_B \cdot P_{BA} - N_A \cdot P_{AB} \quad e \quad \frac{dN_B}{dt} = N_A \cdot P_{AB} - N_B \cdot P_{BA}.$$

Obviamente $\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt}$ e $\frac{d(N_A + N_B)}{dt} = 0$. Subtraindo a $\frac{dN_A}{dt}$ de $\frac{dN_B}{dt}$,

$$\frac{d(N_B - N_A)}{dt} = 2N_A \cdot P_{AB} - 2N_B \cdot P_{BA}.$$

Para uma melhor análise, é necessário rearranjar os termos de modo a construir uma equação diferencial em termos da quantidade $(N_B - N_A)$. Com esse intuito, reescreve-se a equação acima conforme abaixo. O termo em destaque vale zero, e é utilizado como artifício matemático para se obter a equação diferencial desejada.

$$\frac{d(N_B - N_A)}{dt} = 2N_A \cdot P_{AB} - 2N_B \cdot P_{BA} + \overbrace{N_A P_{BA} - N_A P_{BA} + N_B P_{AB} - N_B P_{AB}}^{=0}.$$

Rearranjando os termos, tem-se

$$\frac{d(N_B - N_A)}{dt} = P_{BA}(N_A - N_B) - P_{BA}(N_A + N_B) + P_{AB}(N_A + N_B) + P_{AB}(N_A - N_B)$$

$$\frac{d(N_B - N_A)}{dt} = (P_{BA} + P_{BA})(N_A - N_B) + (N_A + N_B)(P_{AB} - P_{BA}).$$

Para pequenos valores de campo elétrico escreve-se:

$$P_{BA} + P_{AB} = P_{BA} \left(1 + e^{\frac{qEb}{kT}}\right) \approx 2P_{BA} \quad e \quad P_{AB} - P_{BA} = P_{BA} \left(e^{\frac{qEb}{kT}} - 1\right) \approx P_{BA} \cdot \frac{qEb}{kT}.$$

Assim a equação diferencial se torna:

$$\begin{aligned} \frac{d(N_B - N_A)}{dt} + (N_B - N_A)2P_{BA} &= \overbrace{(N_A + N_B)}^{N \text{ número total de dipolos}} \cdot \frac{P_{BA}qEb}{2kT} \Rightarrow \\ \frac{1}{2P_{BA}} \cdot \frac{d(N_B - N_A)}{dt} + (N_B - N_A) &= N \frac{qEb}{kT}. \end{aligned}$$

Uma vez que a polarização é dada por $\bar{P} = (N_B - N_A)qb$, segue que:

$$\frac{1}{2P_{BA}} \cdot \frac{dP}{dt} + P = \frac{Nq^2b^2}{2kT} E. \quad (3.19)$$

Comparando 3.19 com 3.12 tem-se que $\tau = \frac{1}{2P_{BA}}$, portanto,

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (3.20)$$

onde $\tau_0 = \frac{\pi}{\omega_0}$. Portanto a dependência do tempo de relaxação com a temperatura segue uma equação tipo Arrhenius.

3.3 Condutividade

A condutividade iônica envolve um migração de longo alcance de íons sendo conduzidos por um campo elétrico. O propósito aqui é demonstrar que a condutividade, assim como o tempo de relaxação descrito acima, é um processo termicamente ativado, seguindo uma lei tipo Arrhenius.

Para simplificar, considera-se íons se movendo em uma única direção. Esse modelo pressupõe a existência de um duplo poço potencial, ou seja, o modelo admite a existência de duas posições de equilíbrio estável, de modo similar ao indicado na figura 3.4.

As notações P_{AB} e P_{BA} são novamente utilizadas, porém, nesse caso, representam as probabilidades de um íon mudar sua posição de equilíbrio de A para B e de B para A , respectivamente. Assim:

$$P_{AB} = P_{BA} = \alpha \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{E_a}{kT}} = P,$$

onde α é o coeficiente de acomodação relacionado à irreversibilidade do "salto" e ω_0 é a frequência vibracional do íon. E_a é energia de ativação para o processo condutivo, a qual é diferente da energia anterior, uma vez que a primeira se refere à reorientação de dipolos e essa se refere a deslocamento de íons. P é a probabilidade de salto por unidade de tempo. A aplicação de um campo elétrico E irá deslocar levemente o potencial em ambas posições de equilíbrio, de tal modo que a diferença de energia entre as duas posições será de qEb , sendo b a distância entre as posições.

Nesse caso há uma alteração na probabilidade do "salto" de A para B ,

$$P_{AB} = \alpha \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{E_a - qEb}{kT}} \Rightarrow P_{AB} = P_{BA} e^{\frac{qEb}{kT}} = P e^{\frac{qEb}{kT}}.$$

Dessa forma, a velocidade média de deriva é dada por

$$\bar{v} = b \cdot (P_{AB} - P_{BA}) \Rightarrow \bar{v} = b \cdot \left(P e^{\frac{qEb}{kT}} - P \right) = bP \cdot \left(e^{\frac{qEb}{kT}} - 1 \right).$$

Para campos pequenos, isto é, $qEb \ll kT$, podemos tomar $e^{\frac{qEb}{kT}} \approx 1 + \frac{qEb}{kT}$, assim:

$$\bar{v} \approx \frac{PqEb^2}{kT}.$$

Admitindo como válida a lei de Ohm e considerando que o número de portadores de

carga por unidade de volume seja N , tem-se:

$$J = Nq\bar{v} \Rightarrow \sigma E = Nq \frac{PqEb^2}{kT} \Rightarrow \sigma = \frac{Nq^2b^2}{kT} \cdot P \Rightarrow \sigma = \frac{Nq^2b^2}{kT} \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{E_a}{kT}}.$$

Assim obtém-se a equação:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}. \quad (3.21)$$

Portanto, assim como ocorre com os tempos de relaxação, a condutividade segue uma equação tipo Arrhenius, entretanto, as energias de ativação se referem a processos diferentes. Enquanto a energia de ativação relativa aos tempos de relaxação se referem aos processos de relaxação dielétrica, ou seja, processos de curto alcance [73] a energia de ativação descrita nessa seção está relacionada à energia necessária para ativar processos condutivos, ou seja, processos de longo alcance.

Medidas de impedância geralmente apresentam componentes condutivos e capacitivos (reatância capacitiva) [74]. Dessa forma, a representação de processos condutivos é dada através de um circuito contendo um resistor associado em paralelo a um capacitor, conforme indicado na figura 3.5.

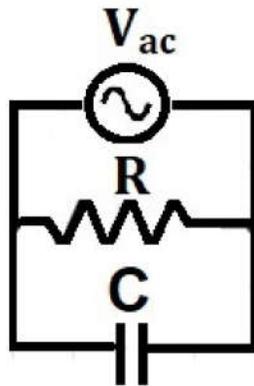


Figura 3.5: Representação de um processo condutivo.

Nesse caso, a impedância do circuito é dada por

$$Z^* = \frac{R}{1 + j\omega RC}. \quad (3.22)$$

3.4 Análise das frequências de relaxação

Define-se a frequência angular de relaxação de um determinado formalismo, como sendo a frequência na qual a parte imaginária deste formalismo atinge seu valor máximo. O inverso dessa frequência de relaxação é chamado de tempo de relaxação. Dessa forma, dado um modelo de circuito equivalente, cada formalismo apresenta um valor de tempo de relaxação, ao qual está associado uma frequência de relaxação. Portanto, o objetivo dessa seção é obter e comparar os valores das frequências de relaxação para os diferentes formalismos no modelo de Debye e no modelo da condutividade.

3.4.1 Modelo Debye

Permissividade

Para o modelo de Debye, a permissividade é dada pela equação 3.15.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3.23)$$

portanto, pelas equações 3.7 tem-se:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad e \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (3.24)$$

Está claro que a permissividade real decresce monotonicamente com a frequência, no entanto, a permissividade imaginária apresenta um ponto de máximo. Para determinar esse máximo deve-se derivar ε'' , assim:

$$\frac{d\varepsilon''}{d\omega} = 0 \Rightarrow (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\tau[1 + (\omega_\varepsilon\tau)^2] - 2\omega_\varepsilon\tau^2(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_\varepsilon\tau = 0 \Rightarrow \dots$$

$$\omega_\varepsilon = \frac{1}{\tau}. \quad (3.25)$$

Onde ω_ε é o valor de ω para o qual a parte imaginária da permissividade atinge seu máximo valor. Pela equação 3.20, o tempo de relaxação da permissividade para

o modelo de Debye segue uma lei tipo Arrhenius. Devido à relação dada acima, conclui-se que a frequência de relaxação também segue tal relação, sendo que a energia de ativação relativa a τ é a mesma que a energia relativa ω_ε .

Módulo elétrico

O módulo elétrico é dado pelo inverso da permissividade. Assim é possível manipular a equação 3.23 para obter sua expressão. Aqui, a intenção é fazer aparecer a quantidade $r = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}$ (a qual descreve a “intensidade” da relaxação dielétrica) e a quantidade $\Delta M = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s}$. Novamente, os termos em azul somam zero, e são apenas artifícios matemáticos utilizados de modo a obter uma relação que seja útil aos propósitos desse trabalho (no caso, comparar frequências de relaxação).

$$\begin{aligned}
 M^* &= \frac{1}{\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}} \Rightarrow M^* = \frac{1 + j\omega\tau}{\varepsilon_s + j\omega\tau\varepsilon_\infty} \Rightarrow M^* = \frac{1}{\varepsilon_s + j\omega\tau\varepsilon_\infty} + \frac{j\omega\tau}{\varepsilon_s + j\omega\tau\varepsilon_\infty} \Rightarrow \dots \\
 M^* &= \frac{\frac{1}{\varepsilon_\infty}}{r + j\omega\tau} + \frac{\frac{1}{\varepsilon_\infty}}{1 + \frac{r}{j\omega\tau}} \Rightarrow M^* = \frac{\frac{1}{\varepsilon_\infty}}{r + j\omega\tau} + \frac{\frac{1}{\varepsilon_\infty}}{1 - j\frac{r}{\omega\tau}} + \frac{\frac{1}{\varepsilon_s}}{1 - j\frac{r}{\omega\tau}} - \frac{\frac{1}{\varepsilon_s}}{1 - j\frac{r}{\omega\tau}} \Rightarrow \dots \\
 M^* &= \frac{\Delta M}{1 - j\frac{r}{\omega\tau}} + \frac{\frac{1}{\varepsilon_\infty}}{r + j\omega\tau} + \frac{\frac{1}{\varepsilon_s}}{1 - j\frac{r}{\omega\tau}} \Rightarrow M^* = \frac{\Delta M}{1 - j\frac{r}{\omega\tau}} + \frac{\frac{1}{\varepsilon_\infty} + \frac{j\omega\tau}{\varepsilon_s}}{r + j\omega\tau} \Rightarrow \dots \\
 M^* &= \frac{1}{\varepsilon_s} + \frac{\Delta M}{1 - j\frac{r}{\omega\tau}}. \tag{3.26}
 \end{aligned}$$

Dessa forma:

$$M' = \frac{1}{\varepsilon_s} + \frac{\Delta M}{1 + \left(\frac{r}{\omega\tau}\right)^2} \quad e \quad M'' = \frac{\Delta M \frac{\omega\tau}{r}}{1 + \left(\frac{\omega\tau}{r}\right)^2}. \tag{3.27}$$

Nota-se claramente que M'' tem a mesma forma matemática que ε'' , assim,

$$\omega_M = \frac{r}{\tau} = r \cdot \omega_\varepsilon. \tag{3.28}$$

Conclui-se portanto que a frequência de relaxação do módulo elétrico segue uma equação do tipo Arrhenius com a mesma energia de ativação dos processos de curto alcance descrito pelas equações da permissividade.

Impedância

Pode-se obter a impedância Z^* , a partir da equação $M^* = j\omega C_0 Z^*$, onde C_0 é a capacitância no vácuo. Dessa forma, ao manipular a equação 3.26 obtém-se uma expressão para a impedância,

$$Z^* = \frac{1}{j\varepsilon_s \omega C_0} + \frac{\Delta M}{\frac{rC_0}{\tau} + j\omega C_0} \Rightarrow Z^* = \frac{\frac{\Delta M \tau}{rC_0}}{j\frac{\Delta M \varepsilon_s \omega \tau}{r}} + \frac{\frac{\Delta M \tau}{rC_0}}{1 + j\frac{\omega \tau}{r}}.$$

As substituições $\frac{\Delta M \tau}{rC_0} = R$ (note que a unidade é de resistência) e $\frac{\omega \tau}{r} = \chi$, simplificam a expressão acima. Assim, as partes real e imaginária são dadas por:

$$Z^* = \frac{R}{j(r-1)\chi} + \frac{R}{1+j\chi} = . \quad (3.29)$$

Portanto:

$$Z' = \frac{R}{1+\chi^2} \quad e \quad Z'' = \frac{R\chi}{1+\chi^2} + \frac{R}{(r-1)\chi}. \quad (3.30)$$

Para obter a frequência de relaxação da impedância ω_Z deve-se derivar Z'' .

$$\frac{dZ''}{d\omega} = 0 \Rightarrow \frac{dZ''}{d\chi} \cdot \frac{d\chi}{d\omega} = 0 \Rightarrow \left[\frac{R(1+\chi^2) - 2\chi R\chi}{(1+\chi^2)^2} - \frac{R}{(r-1)\chi^2} \right] \cdot \frac{\tau}{r} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{1-\chi^2}{(1+\chi^2)^2} = \frac{1}{(r-1)\chi^2} \Rightarrow \chi^4 r + \chi^2(3-r) + 1 = 0 \Rightarrow \chi^2 = \frac{r-3 \pm \sqrt{(r-9) \cdot (r-1)}}{2r}.$$

Portanto, existem dois valores extremos de χ , um referente ao ponto de máximo e outro referente ao ponto de mínimo, nota-se ainda que não existem extremos para $r \leq 9$. A partir do sinal da derivada segunda, podem-se decidir qual das duas raízes se refere ao ponto de máximo, dessa forma, conclui-se que o ponto de máximo é dado pelo sinal positivo da raiz quadrada, dessa forma

$$\chi_{max}^2 = \frac{r-3 + \sqrt{(r-9) \cdot (r-1)}}{2r} \Rightarrow \left(\frac{\omega \tau}{r} \right)^2 = \frac{r-3 + \sqrt{(r-9) \cdot (r-1)}}{2r},$$

portanto:

$$\omega_Z = \frac{r}{\tau} \left(\frac{(r-3) + \sqrt{(r-9) \cdot (r-1)}}{2r} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{(r-3) + \sqrt{(r-9) \cdot (r-1)}}{2r} \right)^{\frac{1}{2}} r \cdot \omega_\varepsilon \quad (3.31)$$

Novamente tem-se que a frequência de relaxação segue uma equação tipo Arrhenius com a mesma energia de ativação que os processos descritos pela permissividade.

Admitância

A relação entre admitância e permissividade é dada por: $Y^* = j\omega C_0 \epsilon^*$. Portanto, a partir da equação 3.23 obtém-se,

$$Y^* = j\omega C_0 \epsilon_\infty + \frac{j\omega C_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + j\omega\tau} \Rightarrow Y^* = j\omega C_0 \epsilon_\infty + \frac{1}{\frac{\tau}{C_0 \Delta\epsilon} + \frac{1}{j\omega C_0 \Delta\epsilon}} \Rightarrow \dots$$

$$Y^* = \frac{\frac{\Delta\epsilon C_0}{\tau} j\omega C_0 \epsilon_\infty}{\frac{\Delta\epsilon C_0}{\tau}} + \frac{\frac{\Delta\epsilon C_0}{\tau}}{1 - j\frac{1}{\omega\tau}} \Rightarrow Y^* = j\frac{\frac{\Delta\epsilon C_0}{\tau}}{\frac{\Delta\epsilon C_0}{\tau}} + \frac{\frac{\Delta\epsilon C_0}{\tau}}{1 - j\frac{1}{\omega\tau}}$$

Seja, $G = \frac{\Delta\epsilon C_0}{\tau}$ e $\varphi = \frac{1}{\omega\tau}$, assim,

$$Y^* = j\frac{G}{(r-1)\varphi} + \frac{G}{1-j\varphi} \quad (3.32)$$

e conseqüentemente

$$Y' = \frac{G}{1+\varphi^2} \quad e \quad Y'' = \frac{G\varphi}{1+\varphi^2} + \frac{G}{(r-1)\varphi} \quad (3.33)$$

Para encontrar a frequência de relaxação da admitância ω_Y deve-se derivar Y'' , no entanto, como φ não é linear com *omega*, o procedimento se torna um pouco mais laborioso.

$$\frac{dY''}{d\omega} = 0 \Rightarrow \frac{dY''}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{d\omega} = 0 \Rightarrow \left[\frac{G(1+\varphi^2) - 2\varphi G\varphi}{(1+\varphi^2)^2} - \frac{G}{(r-1)\varphi^2} \right] \cdot \frac{1}{\tau\omega^2} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{1-\varphi^2}{(1+\varphi^2)^2} - \frac{1}{(r-1)\varphi^2} = 0 \Rightarrow \frac{1 - \frac{1}{(\omega\tau)^2}}{\left[1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2}\right]^2} - \frac{(\omega\tau)^2}{r-1} = 0 \Rightarrow \frac{(\omega\tau)^2 - 1}{\left[1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2}\right]^2} = \frac{(\omega\tau)^4}{r-1} \Rightarrow$$

$$(\omega\tau)^2 r - (\omega\tau)^2 - r + 1 = (\omega\tau)^4 \cdot \left[1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2}\right]^2 \Rightarrow (\omega\tau)^4 + (\omega\tau)^2(3-r) + r = 0 \Rightarrow$$

$$\omega_Y = \frac{1}{\tau} \left(\frac{r-3 - \sqrt{(r-9) \cdot (r-1)}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{r-3 - \sqrt{(r-9) \cdot (r-1)}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_\epsilon \quad (3.34)$$

Comparação entre as frequências de relaxação

As equações 3.39, 3.31, 3.28 e 3.34 indicam uma relação entre as frequências de relaxação no modelo de Debye, na qual a grandeza $r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$ desempenha uma função predominante. Como ϵ_∞ é sempre menor do que ϵ_s , r sempre será maior do que 1. Para valores de r menores que 9, as partes imaginárias da impedância e da admitância não apresentam valores máximos, enquanto que para valores de maiores que 9, a relação entre as frequências de relaxação é dada por:

$$\omega_\epsilon < \omega_\gamma < \omega_Z < \omega_M. \quad (3.35)$$

As equações citadas acima indicam ainda que, quanto maior for r , maior será a separação entre os picos da permissividade e o módulos. A figura 3.6 ilustra como a separação evolui de um caso onde $r = 100$ para um caso onde $r = 1000$. A comparação entre os picos da impedância e do módulos também é um indicativo interessante e é deixado para a próxima seção.

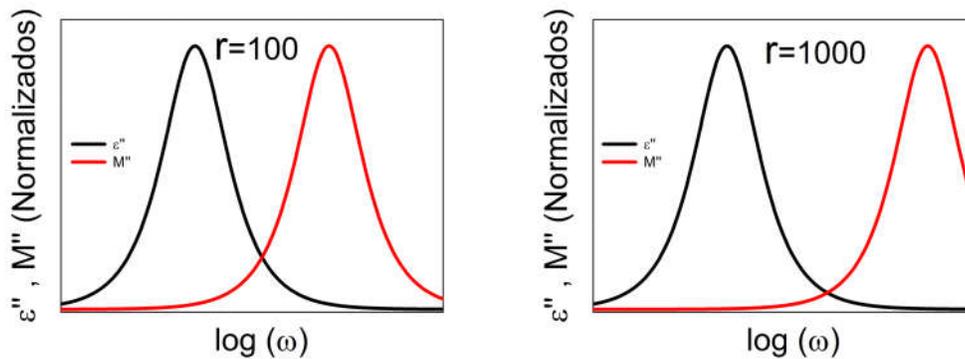


Figura 3.6: Evolução da separação dos picos de ϵ'' e M'' com o aumento de $r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$.

3.4.2 Modelo condutivo

A partir da equação equação 3.22 $\left(Z^* = \frac{R}{1+j\omega RC}\right)$ tem-se que as partes real e imaginária da impedância de um modelo que descreve um processo condutivo [75] são dadas por

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 (RC)^2} \quad e \quad Z'' = \frac{R\omega(RC)}{1 + \omega^2 (RC)^2} \quad (3.36)$$

Portanto, das relações presentes na tabela em 3.1

$$\begin{cases} Y^* = \frac{1}{R} + j\omega C \\ \varepsilon^* = \frac{C}{C_0} - j\frac{1}{\omega RC_0} \\ M^* = \frac{\omega^2 RC_0(RC)}{1 + \omega^2 (RC)^2} + j\frac{\omega RC_0}{1 + \omega^2 (RC)^2} \end{cases}, \quad (3.37)$$

Nota-se claramente que a admitância e a permissividade não apresentam frequência de relaxação, uma vez que suas partes imaginárias são funções monótonas com a frequência. Porém, o mesmo não ocorre com a impedância e o módulo.

$$\frac{dZ''}{d\omega} = 0 \Rightarrow R(RC) \cdot [1 + \omega^2 (RC)^2] = 2\omega^2 (RC)^3 R \Rightarrow \omega = \frac{1}{RC}$$

$$\frac{dM''}{d\omega} = 0 \Rightarrow RC_0 \cdot [1 + \omega^2 (RC)^2] = 2\omega^2 RC_0 (RC)^2 \Rightarrow \omega = \frac{1}{RC}.$$

Portanto, nesse processo, a frequência de relaxação da impedância é a mesma frequência de relaxação do módulo. Assim, chamando essa frequência de relaxação de ω_c tem-se:

$$\omega_c = \frac{1}{RC}. \quad (3.38)$$

O produto RC é chamado de tempo de relaxação condutiva [76] (*conductivity relaxation*) e pode ser obtido a partir de grandezas intensivas.

$$\tau_c = RC \Rightarrow \tau_c = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{S} \cdot \frac{S}{d} \varepsilon_0 \varepsilon \Rightarrow$$

$$\tau_c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma}. \quad (3.39)$$

Dessa forma, em processos condutivos, a relaxação dielétrica (relacionada ao valor de τ) e a relaxação condutiva [76] são causadas pelos mesmos tipos de portadores [67, 61].

3.4.3 Comparação entre os modelos de Debye e condutivo

As frequências de relação para a impedância e o módulo elétrico no modelo no modelo de Debye são dadas, respectivamente, pelas equações 3.28 e 3.31.

$$\omega_M = \frac{r}{\tau} \quad e \quad \omega_Z = \frac{r}{\tau} \cdot \left(\frac{(r-3) + \sqrt{(r-9) \cdot (r-1)}}{2r} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Um cálculo simples mostra que $\lim_{r \rightarrow \infty} \omega_Z = \omega_M$, isto é, quanto maior r mais próximas estarão as duas frequências de relaxação. Mais ainda, utilizando a relação já demonstrada $\tau = R(C_s - C_\infty)$ tem-se que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \omega_M = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r}{R(C_s - C_\infty)} \Rightarrow \lim_{r \rightarrow \infty} \omega_Z = \frac{r}{RC_\infty \left(\frac{C_s}{C_\infty} - 1 \right)} \Rightarrow \lim_{r \rightarrow \infty} \omega_Z = \frac{1}{RC_\infty} \frac{r}{(r-1)} = \frac{1}{RC_\infty}.$$

O limite apresentado acima implica que o tempo de relaxação do módulo elétrico converge para RC_∞ , assim como o tempo de relaxação da impedância. Logo, à medida em que r aumenta, as propriedades condutivas passam a ser mais predominantes do que as propriedades relacionadas a relaxação dielétrica. Mais ainda: com o aumento de r , os picos da impedância e do módulo elétrico se aproximam. A figura 3.7, abaixo mostra como o comportamento da impedância em um modelo tipo Debye se aproxima de um comportamento condutivo, a medida que r aumenta. Assim, curvas de impedância e módulo com frequências de relaxação próximas podem indicar a existência de dois processos simultâneos: relaxação dielétrica de curto alcance e condução de longo alcance.

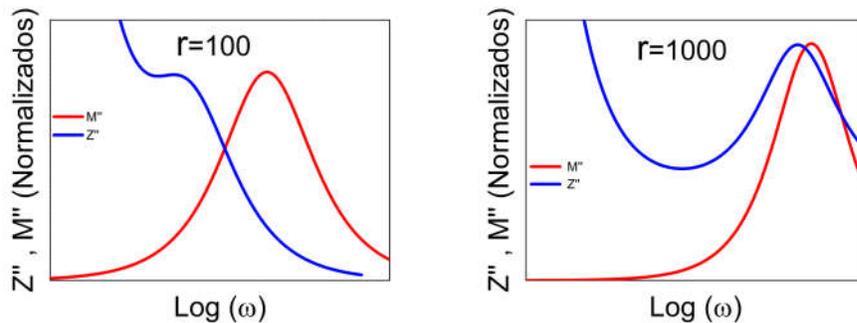


Figura 3.7: Evolução da separação dos picos de Z'' e M'' com o aumento de $r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$.

Portanto, pode se concluir que no limite de altos valores de r ($r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} = \frac{C_s}{C_\infty}$), $\omega_Z = \omega_M = \frac{1}{RC_\infty}$, ou seja, a equação 3.29 converge para a equação 3.22. Para demonstrar essa última afirmação deve-se utilizar: **i-** $\chi = \frac{\omega\tau}{r}$; **ii-** $\frac{\omega\tau}{r} = \frac{\omega R(C_s - C_\infty)}{r}$ e consequentemente $\frac{\omega\tau}{r} = \frac{\omega RC_\infty(r-1)}{r}$. Dessa forma:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} Z_D^* = \lim_{r \rightarrow \infty} \left[\frac{R}{j(r-1)\frac{\omega\tau}{r}} + \frac{R}{1 + j\frac{\omega\tau}{r}} \right] = \lim_{r \rightarrow \infty} \left[\frac{Rr}{j\omega RC_\infty(r-1)^2} + \frac{R}{1 + j\frac{\omega RC_\infty(r-1)}{r}} \right] \Rightarrow$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} Z_D^* = \frac{R}{1 + j\omega RC_\infty} = Z_c^*.$$

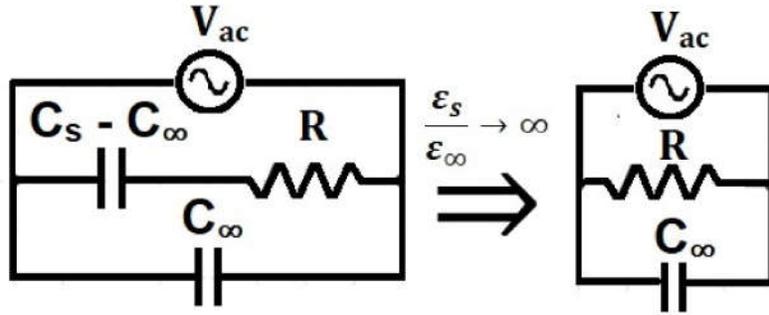


Figura 3.8: Representação de um processo condutivo como limite de um processo tipo Debye.

Dessa forma, é razoável propor uma associação em paralelo entre um capacitor e um resistor como modelo para descrever as propriedades do bulk de materiais ferroelétricos com alta condutividade. Nessa condições, pode-se descrever a equação 3.39 como dependente de valores observáveis diretamente: ϵ_∞ e σ_{dc} .

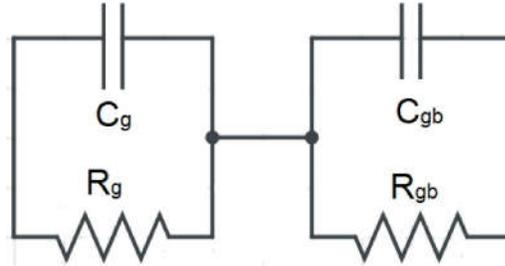
$$\tau_c = \frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty}{\sigma_{dc}} \quad (3.40)$$

3.5 O modelo Brick-Layer

Em 1969, Bauerle [77] propôs um circuito equivalente composto de uma associação em série de dois circuitos, cada um contendo uma associação em paralelo entre um resistor e um capacitor (vide figura 3.5), para representar uma cerâmica contendo grãos condutivos e contornos de grãos resistivos. Em 1982, Burggraaf [78] e seus colegas

nomearam esse modelo de *Brick Layer*. O nome faz alusão à própria ideia do modelo que consiste em grãos com alta condutividade (bricks) rodeados por contornos de alta resistividade [79]. A figura 3.9 ilustra o modelo.

Figura 3.9: Modelo *Brick Layer*. Os índices g se referem ao grão e gb ao contorno de grão (grain boundary).



Dessa forma, a impedância e o módulo elétricos serão aditivos, isto é, a impedância total será a soma da impedância do grão com a impedância do contorno de grão, o mesmo acontecendo para o módulo elétrico. A equação 3.41 apresenta o modo como pode-se obter a impedância e o módulo total. Uma discussão sobre a permissividade e sobre a admitância será abordada mais adiante no texto.

$$\begin{cases} Z^* = \frac{R_{gb}}{1+j\omega R_{gb}C_{gb}} + \frac{R_g}{1+j\omega R_gC_g} \\ M^* = C_0\omega \frac{R_{gb}}{1+j\omega R_{gb}C_{gb}} + C_0\omega \frac{R_g}{1+j\omega R_gC_g} \end{cases} \quad (3.41)$$

3.6 Diagramas de Nyquist

Uma vez que os formalismos da espectroscopia de impedância são representados por números complexos, torna-se relevante apresentá-los também no diagrama de Argand, isto é, representar os formalismos na forma parte imaginária vs parte real. No contexto de impedância, esse diagrama é chamado de diagrama de Nyquist. A partir da equação 3.22, podem ser obtidas as equações das partes real e imaginária do módulo e da impedância, para assim obter o diagrama de Nyquist.

$$\begin{cases} Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - j \cdot \frac{R\omega(RC)}{1+(\omega RC)^2} \\ M^* = \omega C_0 \frac{R\omega(RC)}{1+(\omega RC)^2} + j \cdot \omega C_0 \frac{R}{1+(\omega RC)^2} \end{cases} \quad (3.42)$$

Para chegar a uma expressão no diagrama de Nyquist, é necessário eliminar o parâmetro ω e verificar a dependência da parte imaginária com a parte real. Feito isso (vide demonstração no apêndice A) obtêm-se:

$$\begin{aligned} (Z' - \frac{R}{2})^2 + (Z'')^2 &= (\frac{R}{2})^2 \\ (M' - \frac{C_0}{2C})^2 + (Z'')^2 &= (\frac{C_0}{2C})^2 \end{aligned} \quad (3.43)$$

ou seja, o lugar geométrico da impedância no diagrama de Nyquist é uma semicircunferência centrada em $(\frac{R}{2}, 0)$ e diâmetro R . Já o lugar geométrico do módulo é uma semicircunferência centrada em $(\frac{C_0}{2C}, 0)$ e diâmetro $\frac{C_0}{C}$, em que cada ponto da semicircunferência representa uma determinada frequência. Mais ainda, a seção 3.4.2 indica que as partes imaginárias do módulo e da impedância para esse modelo apresentam um ponto de máximo na mesma frequência ($\omega_c = \frac{1}{RC}$). Nessa frequência, a parte imaginária da impedância é dada por $Z''_{max} = \frac{R}{2}$, ou seja, o valor máximo de Z'' é diretamente proporcional a resistência. Já a intensidade máxima da parte imaginária do módulo é dada por $M''_{max} = \frac{C_0}{2C}$, sendo assim, inversamente proporcional a capacitância. Portanto pode-se obter o valor da resistência e da capacitância a partir do diâmetro da semicircunferência em um diagrama de Nyquist da impedância e do módulo respectivamente.

Sendo a impedância e o módulo elétrico, no modelo brick-layer, grandezas aditivas, conforme indica a equação 3.41, o digrama de Nyquist para esse modelo apresentará a soma de duas semi-circunferências em cada caso. No entanto, nem sempre será possível distinguir uma semicircunferência da outra, conforme as duas situações mostradas a seguir.

$$\mathbf{i-} R_{gb} > R_g \mathbf{e} C_{gb} \gg C_g.$$

Nessa simulação, considerou-se que a resistência do contorno de grão é duas vezes maior que a resistência do grão. Já a capacitância do contorno de grão é 500 vezes maior que a capacitância do grão, ou seja, o tempo de relaxação do contorno de grão é 1000 vezes maior que o tempo de relaxação do grão. A figura 3.10 apresenta os diagramas de Nyquist para a impedância e para o módulo.

A partir da figura 3.10, percebe-se que o formalismo do módulo não é adequado

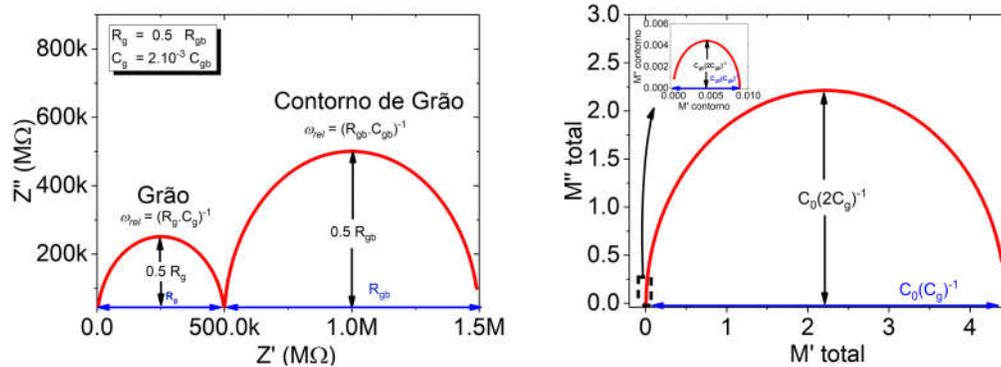


Figura 3.10: Diagramas de Nyquist para $R_{gb} = 1M\Omega$, $R_g = 0.5M\Omega$, $C_{gb} = 1 \cdot 10^{-9}F$ e $C_g = 2 \cdot 10^{-12}F$.

para se começar a analisar esse caso. Isso se deve ao fato de as capacitâncias serem muito distintas, tornando o raio da semicircunferência de menor capacitância muito maior do que o outro. Já o formalismo da impedância permite uma clara separação do fenômeno, uma vez que as resistências estão dentro da mesma ordem de grandeza e o tempo de relaxação dos dois componentes é suficientemente diferente para que os efeitos de cada componente sejam percebidos de maneira distinta.

ii- $R_{gb} \gg R_g$ e $C_{gb} < C_g$.

Nessa simulação, considerou-se que a resistência do contorno de grão é 1000 vezes maior que a resistência do grão. Já a capacitância do contorno de grão é 10 vezes menor que a capacitância do grão, ou seja, o tempo de relaxação do contorno de grão é 100 vezes maior que o tempo de relaxação do grão. A figura 3.11 apresenta os diagramas de Nyquist para a impedância e para o módulo.

A partir da figura 3.11, percebe-se que, diferente do caso anterior, o formalismo do módulo é o mais adequado para se iniciar essa análise. Como a resistência do contorno de grão é muito maior do que a resistência do grão, o raio da semicircunferência referente ao contorno de grão, no diagrama de Nyquist da impedância, impede a possibilidade de se perceber os efeitos resistivos do grão. Por outro lado, o formalismo do módulo permite uma clara separação do fenômeno, embora as capacitâncias se distanciem em uma ordem de grandeza. Cabe ressaltar que, novamente, a diferença entre os tempos de relaxação dos dois componentes é suficientemente para que os efeitos de cada componente possam ser percebidos e avaliados.

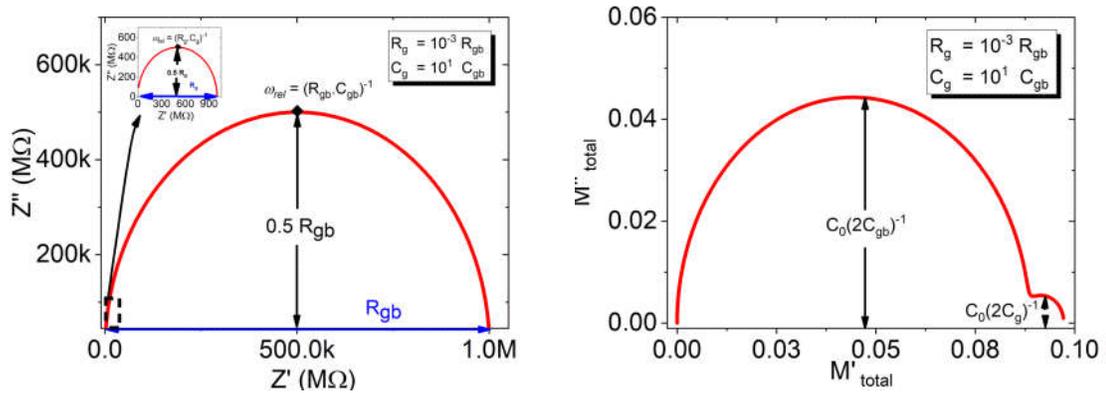


Figura 3.11: Diagramas de Nyquist para $R_{gb} = 1M\Omega$, $R_g = 1k\Omega$, $C_{gb} = 1 \cdot 10^{-10}F$ e $C_g = 1 \cdot 10^{-9}F$.

Portanto, para uma completa identificação dos efeitos do grão e do contorno de grão, é necessário plotar os diagramas de Nyquist do módulo e da impedância, e então, verificar qual é o mais adequado para iniciar as análises.

3.7 Distribuição de tempos de relaxação

3.7.1 Introdução

A representação dos dados via diagrama de Nyquist, ou mesmo no espectro de frequência podem conduzir a erros quando os mecanismos possuem tempos de relaxação muito próximos [80] (menos de duas ordens de grandeza). Nesse caso faz-se necessário o uso da representação em termos da distribuição de tempos de relaxação [81]. Uma ilustração para o caso de uma distribuição discreta de tempos de relaxação é dada na figura 3.12.

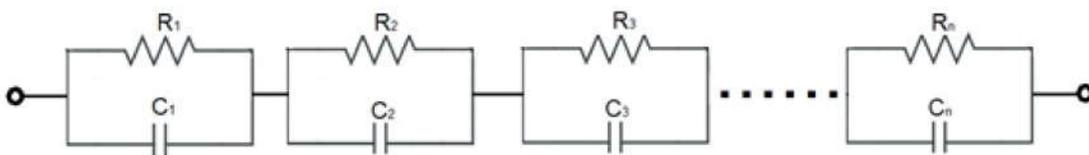


Figura 3.12: Circuito equivalente representando a suposição de uma distribuição discreta de tempos de relaxação.

Naturalmente, a impedância complexa equivalente (consequentemente o módulo elétrico) desse circuito é a soma da impedância complexa de cada componente RC , assim:

$$Z_{eq}^* = \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \quad e \quad M_{eq}^* = j\omega C_0 \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{1 + j\omega R_i C_i} \quad (3.44)$$

Dessa forma, obtém-se a admitância equivalente, e consequentemente a permissividade, dadas por $Y_{eq}^* = \frac{1}{Z_{eq}^*}$ e $\epsilon_{eq}^* = \frac{Y_{eq}^*}{j\omega C_0}$. Assim:

$$Y_{eq}^* = \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{\frac{1}{R_j} + j\omega C_j} \right) \right]^{-1} \quad e \quad \epsilon_{eq}^* = \frac{1}{j\omega C_0} \left[\sum_{j=1}^n \left(\frac{1}{\frac{1}{R_j} + j\omega C_j} \right) \right]. \quad (3.45)$$

Para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos, é importante compreender como se comportam a admitância (ou condutividade) e a permissividade no limite de altas e baixas frequências. A tabela 3.2 apresenta esses resultados. Os cálculos estão no apêndice B.

Tabela 3.2: Resumo dos resultados obtidos para condutividade e permissividade nos limites de baixas e altas frequências

	Parte real ($\omega \rightarrow 0$)	Parte imaginária ($\omega \rightarrow 0$)	Parte real ($\omega \rightarrow \infty$)	Parte Imaginária ($\omega \rightarrow \infty$)
σ^*	$\left(\sum \frac{1}{\sigma_i} \right)^{-1}$	0	$\frac{\sum \left(\frac{\sigma_i}{\epsilon_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{1}{\epsilon_i} \right) \right]^2}$	$+\infty$
ϵ^*	$\frac{\sum \left(\frac{\epsilon_i}{\sigma_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{1}{\sigma_i} \right) \right]^2}$	$-\infty$	$\left(\sum \frac{1}{\epsilon_i} \right)^{-1}$	0

Conclui-se portanto que a condutividade total, em baixas frequências, é menor do que a menor das condutividades, o mesmo ocorrendo para a permissividade em altas frequências. Mais ainda, a permissividade de cada elemento RC influencia diretamente na condutividade em altas frequências, ou seja, a dispersão em altas frequências é influenciada pelos diferentes valores de permissividade. Já as condutividades individuais são responsáveis pelas dispersões na permissividade em baixas frequências.

Para o caso hipotético da figura 3.11 (com apenas 2 elementos RC em série) ter-se-ia, de acordo com a tabela 3.2:

$$\sigma'_{dc} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad e \quad \sigma'_\infty = \frac{\varepsilon_2^2 \sigma_1 + \varepsilon_1^2 \sigma_2}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}.$$

$$\varepsilon'_{dc} = \frac{\sigma_2^2 \varepsilon_1 + \sigma_1^2 \varepsilon_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad e \quad \varepsilon'_\infty = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

Para $\sigma_1 \gg \sigma_2$ e $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ tem-se:

$$\sigma'_{dc} \approx \sigma_2 \quad e \quad \sigma'_\infty \approx \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^2 \cdot \sigma_1 + \sigma_2. \quad (3.46)$$

$$\varepsilon'_{dc} \approx \varepsilon_2 \quad e \quad \varepsilon'_\infty \approx \frac{1}{\varepsilon_1^{-1} + \varepsilon_2^{-1}}. \quad (3.47)$$

A figura 3.13 ilustra os casos apresentados acima.

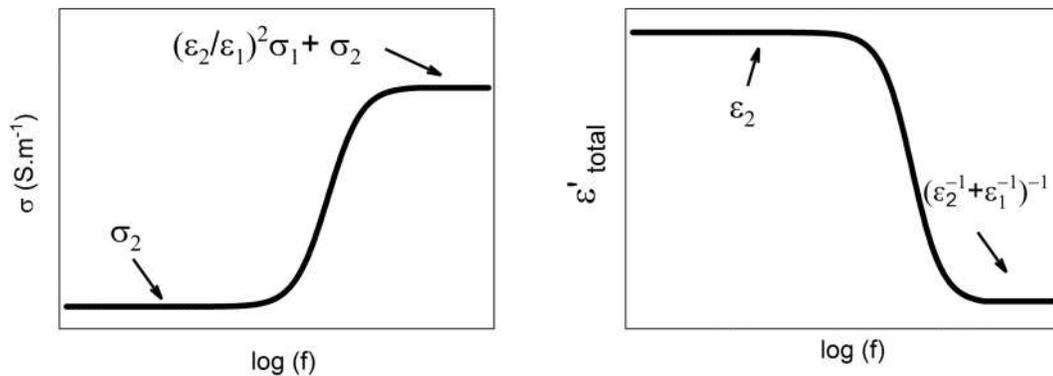


Figura 3.13: Dispersão da condutividade e da permissividade para o caso de dois circuitos RC em série.

3.7.2 Distribuição de Cole-Cole

A discussão, na seção anterior, referiu-se apenas ao caso de uma distribuição discreta de tempos de relaxação. No entanto, a generalização para uma distribuição contínua é

imediate. Nesse caso, a impedância é dada por:

$$Z^* = \int_0^{+\infty} \frac{G(\tau)d\tau}{1 + j\omega\tau} \quad , \quad (3.48)$$

onde $G(\tau)$ é a função distribuição, e pode ser interpretada como a resistência total no intervalo de tempos de relaxação $d\tau$. A solução para a integral acima pode ser de difícil resolução mesmo quando são simples as funções de distribuição (vide [82]). Uma maneira para contornar essa dificuldade são as funções empíricas, das quais destaca-se a desenvolvida por Cole-Cole [83].

Em seu trabalho, Cole-Cole analisaram materiais nos quais a permissividade não seguia exatamente um modelo Debye, ou seja, não era modelado pela equação 3.23, mas uma expressão parecida, dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}}. \quad (3.49)$$

onde α é um número entre 0 e 1 e está relacionado ao alargamento da meia altura no espectro de ε'' . Obviamente a equação 3.49 se reduz à equação de Debye para $\alpha = 0$. O fato de α indicar um alargamento na meia altura da parte imaginária da permissividade sugere uma distribuição dos tempos de relaxação, ou seja, quanto maior for α , mais ampla é a distribuição de tempos de relaxação.

A seguir, será apresentada uma descrição geométrica e analítica do modelo proposto por Cole-Cole. Ela será feita no contexto da impedância de um modelo condutivo, todavia, a analogia é imediata.

No caso da impedância de um modelo condutivo uma proposta similar pode ser utilizada:

$$Z^* = R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega\tau)^n}. \quad (3.50)$$

Na equação 3.50, substituiu-se o parâmetro de distribuição $1 - \alpha$ por n , por razões que ficarão mais claras na progressão do texto. Primeiramente, considere que não há distribuição, isto é, $n = 1$. A figura 3.14 representa essa situação.

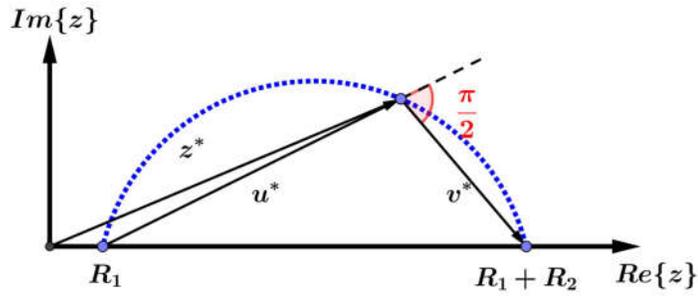


Figura 3.14: Diagrama de Nyquist para da equação 3.50 com $n = 1$

A figura 3.14 é uma semicircunferência, conforme demonstrado no apêndice A ², e portanto os vetores u^* e v^* são perpendiculares. Cada ponto na semi-circunferência corresponde a um valor de frequência e, conseqüentemente, os vetores u^* e v^* apresentados são dependentes da frequência. Entretanto, em todos os pontos vale:

$$u^*(\omega) + v^*(\omega) = R_2 \quad e \quad u^*(\omega) = Z^*(\omega) - R_1. \quad (3.51)$$

Pode-se obter mais uma equação envolvendo u^* e v^* considerando que u^* pode ser rotacionado em $\frac{\pi}{2}$ no sentido anti-horário e multiplicado por algum escalar $f(\omega)$ para se igualar a v^* . Cabe ressaltar que na realidade essa semi-circunferência se encontra no quarto quadrante do plano complexo, pois estamos considerando $Z^* = Z' - jZ''$, por isso u^* deve ser rotacionado no sentido anti-horário. Rotacionar u^* em $\frac{\pi}{2}$ no sentido anti-horário equivale a multiplica-lo por j no plano complexo. Portanto escreve-se:

$$v^* = j \cdot f(\omega) \cdot u^*. \quad (3.52)$$

Como as transformadas de Fourier são transformações lineares e envolvem o produto $j\omega$, a dependência de ω será a mesma de j , isto é, ω e j terão a mesma potência. Como em 3.52 tem-se j com potência unitária, então, $f(\omega)$ será linear, ou seja, $f(\omega) = \omega\tau$. Substituindo 3.52 em 3.51, tem-se:

$$u^* + (j\omega\tau)u^* = R_2 \Rightarrow u^* = \frac{R_2}{1 + j\omega\tau} \Rightarrow Z^* = R_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega\tau}.$$

²A figura se resume ao modelo condutivo tomando $R_1 = 0$.

A mesma análise pode ser feita para o caso da existência de uma distribuição. Conforme dito anteriormente, a existência de uma distribuição de tempos de relaxação causa uma mudança na meia altura da parte imaginária, tornando a semi-circunferência da figura 3.14 um arco de circunferência, cujo centro se mantém na mesma abscissa, mas tem sua ordenada deslocada, conforme indica a figura 3.15.

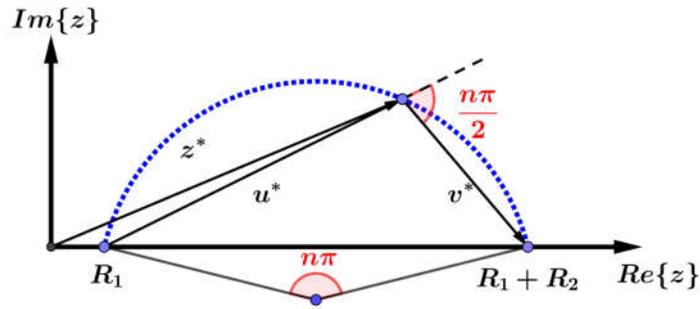


Figura 3.15: Diagrama de Nyquist para da equação 3.50 com $n \neq 1$

A figura acima indica que as equações 3.51 continuam válidas, no entanto, agora é necessário rotacionar u^* em $\frac{n\pi}{2}$ e multiplicar por $f(\omega)$ para obter v^* . Rotacionar em $\frac{n\pi}{2}$ equivale a multiplicar por $e^{\frac{n\pi}{2}} = j^n$. Dessa forma, por argumentos já apresentados conclui-se que $f(\omega)$ é proporcional a ω^n , assim:

$$v^* = (j\omega\tau)^n \cdot u^*, \quad (3.53)$$

onde τ^n é o fator de proporção em $f(\omega)$. Substituindo 3.53 em 3.52,

$$u^* + (j\omega\tau)^n u^* = R_2 \Rightarrow u^* = \frac{R_2}{1 + (j\omega\tau)^n} \Rightarrow Z^* = R_1 + \frac{R_2}{1 + (j\omega\tau)^n}.$$

Portanto, é possível identificar a existência de uma distribuição de tempos de relaxação verificando se o diagrama de Nyquist corresponde a um arco de circunferência, cujo centro não se encontra sobre o eixo x.

3.7.3 Constant Phase Element -CPE

Embora se deseje representar o comportamento de uma amostra utilizando circuitos equivalentes, poucos sistemas podem ser representados utilizando apenas resistores

e capacitores [84], por exemplo, quando há uma distribuição contínua de tempos de relaxação. Para esses casos, utiliza-se o conceito do CPE.

Um elemento CPE é um artifício matemático usado para descrever dados empíricos, cuja interpretação física ainda carece de maior compreensão [85]. Não é o propósito desse trabalho dar uma interpretação física para o CPE, e sim descrever suas propriedades e apontar as vantagens do uso dessa técnica. Nesse contexto, o elemento CPE descreve de maneira satisfatória os efeitos de distribuição de tempos de relaxação, sendo sua impedância dada por:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{A(j\omega)^n} = \frac{\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{A\omega^n} - j \cdot \frac{\text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{A\omega^n} \quad (3.54)$$

onde A e n são constantes positivas dependentes da temperatura com $n \leq 1$. Como n é um expoente, trata-se de um quantidade adimensional, que pode ser interpretada geometricamente a partir da figura 3.15. A unidade de A depende do valor de n , sendo dada por: $\Omega^{-1} \cdot s^n$. Quando $n = 0$ o CPE tem uma impedância puramente real e independente da frequência, ou seja, é um resistor. Já para $n = 1$, o mesmo se comporta como um capacitor ideal de capacitância A . Já para $0 < n < 1$, não se pode relacionar o CPE a um elemento, nem mesmo a uma combinação de elementos, uma vez que apresentará as partes real e imaginária variando com o inverso da n -ésima potência da frequência.

Circuitos equivalentes contendo CPE podem ser utilizados para representar as equações 3.49 e 3.50. A figura 3.16 mostra esses casos. A demonstração dessa equivalência se encontra no apêndice C.

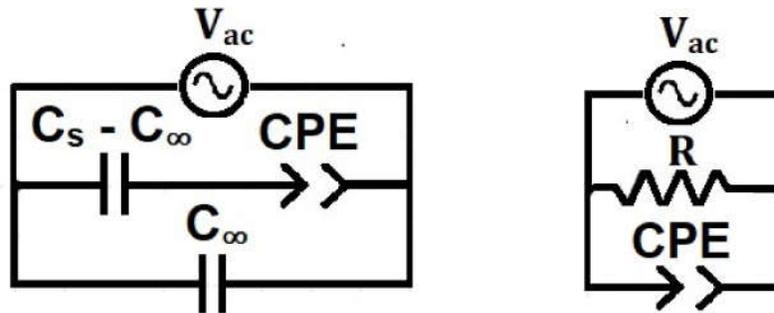


Figura 3.16: À direita: circuito equivalente correspondente a 3.49. À esquerda: circuito equivalente correspondente a 3.50 com $R_1 = 0$.

Para contabilizar efeitos de distribuição também podem ser adicionados elementos CPE em série ou em paralelo a um circuito. Os contornos de grão de materiais policristalinos, por exemplo, podem ser modelados adicionando-se um CPE em paralelo ao capacitor no modelo condutivo [81]. Esse modelo é capaz de descrever a dispersão da condutividade com a frequência [86] conhecida na literatura como Lei de Jonscher (*Jonscher's law*)[87].

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + B \cdot \omega^n \quad \text{Lei de Jonscher} \quad (3.55)$$

$$\sigma'(\omega) = \frac{d}{S \cdot R} + A \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \cdot \omega^n \quad \sigma' \text{ do modelo R-C-CPE} \quad (3.56)$$

onde d é a distância entre os eletrodos e S é a área dos mesmos. Comparando as equações acima tem-se $B = A \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)$.

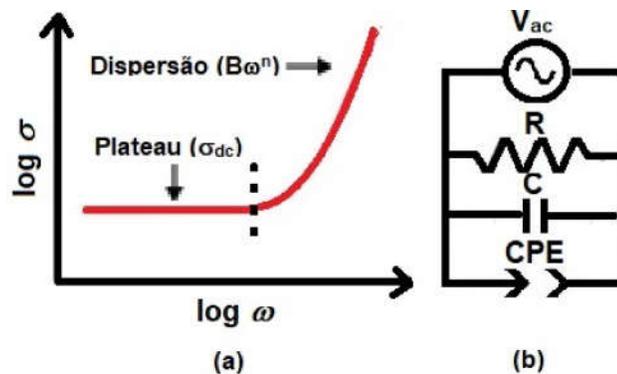


Figura 3.17: (a) Típica representação da condutividade real em função da frequência. (b) Modelo utilizado para descrever (a).

Cabe ressaltar que, ao introduzir o elemento CPE como na figura 3.17, as frequências de relaxação do módulo e da impedância não mais coincidem. Dessa forma, ao analisar dados experimentais, é prudente avaliar se diferentes frequências de relaxação são indicativo de uma relaxação do tipo Debye ou manifestação de distribuição de tempos de relaxação em um processo condutivo.

Capítulo 4

Materiais e métodos

4.1 Visão geral

Filmes finos de BiFeO_3 foram preparados utilizando a rota química do ácido acético, similar ao método sol-gel. Para isso, foram utilizados como precursores o nitrato de bismuto penta-hidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99,9%) e o nitrato de ferro nono-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99.9%), os quais foram dissolvidos em ácido acético glacial (Sigma-Aldrich 99.9%). Uma dificuldade encontrada no preparo de filmes finos de BiFeO_3 se deve alta higroscopicidade dos precursores. Sendo assim, a massa de um determinado precursor obtida na balança poderia não ser real, pois estaria contabilizando alguma quantidade de água absorvida pelo ar. Logo, um controle do ambiente de armazenamento dos precursores e um rápido processo de pesagem se fez necessário.

Após o preparo, a solução foi então depositada no substrato ($\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$) e dispersa via spin-coating em sucessivas etapas, intercaladas por um aquecimento, ou queima, para evaporação de resíduos orgânicos. O filme passou então pelo processo de cristalização e, posteriormente, um tratamento térmico em atmosfera de O_2 . Por fim, os filmes foram caracterizados em termos de suas fases, características microestruturais e propriedades elétricas. Um fluxograma simplificado de cada um desses procedimentos é apresentado na Figura 4.1. Algumas características dos componentes usados para as

sínteses são mostradas na Tabela 4.1 .

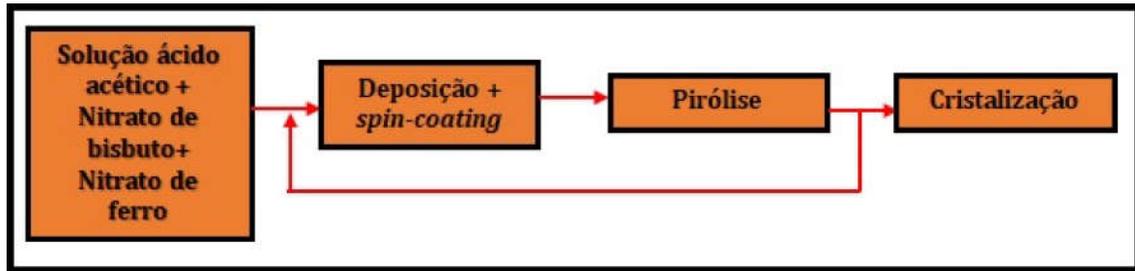


Figura 4.1: Fluxograma do procedimento de síntese dos filmes finos.

Tabela 4.1: Características gerais dos componentes, todos de procedência da Sigma-Aldrich, utilizados para a síntese dos filmes finos. T_m e T_b são as temperaturas de fusão e de ebulição, respectivamente. MM é a massa molar e ρ a densidade.

Componente	Pureza (%)	MM ($g.mol^{-1}$)	ρ ($g.ml^{-1}$)	T_m ($^{\circ}C$)	T_b ($^{\circ}C$)
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$\geq 98\%$	485.07	2.90	$30^{\circ}C$	$75 - 80^{\circ}C$
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$\geq 98\%$	241.86	1.68	$47^{\circ}C$	$125^{\circ}C$
Ácido acético (CH_3COOH)	$\geq 98\%$	60.05	1.05	$16^{\circ}C$	$118^{\circ}C$

4.2 Síntese dos filmes finos de $BiFeO_3$

Com o intuito de se avaliar as propriedades elétricas de filmes de $BiFeO_3$, foram preparadas 104 amostras. O grande número de amostras preparadas se deve a dificuldade de obtenção de uma amostra que não apresentasse picos de fases indesejadas (pelo menos dentro do limite de resolução de nosso equipamento de raios X).

Em um primeiro momento preparou-se amostras dentro da estequiometria calculada, entretanto, picos de fases secundárias apareciam em $2\theta=27,8^{\circ}$. Então, atribuiu-se (erroneamente) esse pico à falta de bismuto, onde supôs-se que parte do bismuto evaporava durante a cristalização. Amostras com quantidade de nitrato de bismuto em excesso relativo à estequiometria foram preparadas. O resultado foi apenas a intensificação dos picos indesejados já citados.

A partir daí passou-se a produzir amostras com excesso de nitrato de ferro. Diver-

As amostras foram preparadas (vide tabela 4.2), no entanto, novos picos indesejados apareceram, sendo o mais intenso em $2\theta=29,8^\circ$. Notou-se ainda que amostras preparadas em dias diferentes, porém com a mesma quantidade de precursores apresentavam diferentes espectros de raios x. Então passou-se a controlar o ambiente de armazenamento dos precursores, sendo que antes do preparo das soluções, foi realizado um rígido controle do ambiente de armazenamento dos precursores. Para evitar os efeitos da higroscopicidade, esses reagentes foram mantidos por uma semana em um dessecador a vácuo contendo sílica, sendo retirados apenas durante a pesagem para evitar a absorção de água do ambiente. Assim obteve-se amostras sem picos indesejados.

Tabela 4.2: Descrição da quantidade de amostras sintetizadas.

Quantidade de Amostras	Excesso de nitrato de bismuto (%)	Excesso de nitrato de ferro (%)
34	0%	0%
26	2%	0%
17	5%	0%
8	0%	2%
19	0%	5%

Das amostras sem excesso de precursores, 8 não apresentaram picos de fases indesejadas, justamente aquelas mantidas em ambiente controlado. De todas amostras preparadas, quatro foram escolhidas para análise seguindo os seguintes critérios: -uma amostra com picos de fases secundárias em $2\theta=27,8^\circ$; -uma amostra com picos de fases secundárias em $2\theta=29,8^\circ$; -duas amostras sem picos de fases indesejadas, sendo que uma delas recebeu um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. As condições de preparo das quatro amostras escolhidas para o presente trabalho estão descritas na tabela 4.2.

Para preparar a solução precursora o nitrato de bismuto foi dissolvido em 5ml de ácido acético a 57°C , então adicionou-se o nitrato de ferro e a solução foi deixada sob agitação por 10 minutos. Após a obtenção de uma mistura homogênea, a temperatura foi elevada para 80°C mantendo a agitação por 30 minutos e então o processo de

aquecimento foi cessado. Na temperatura ambiente, adicionou-se 3ml de ácido acético e, novamente houve a espera para a homogenização da solução. O protocolo se encontra esquematizado na figura 4.2. Usando o protocolo descrito acima, foram preparadas três diferentes soluções: com 2% de excesso de nitrato de bismuto (solução 1), outra com 2% de excesso de nitrato de ferro (solução 2) e uma terceira solução estequiométrica (solução 3).

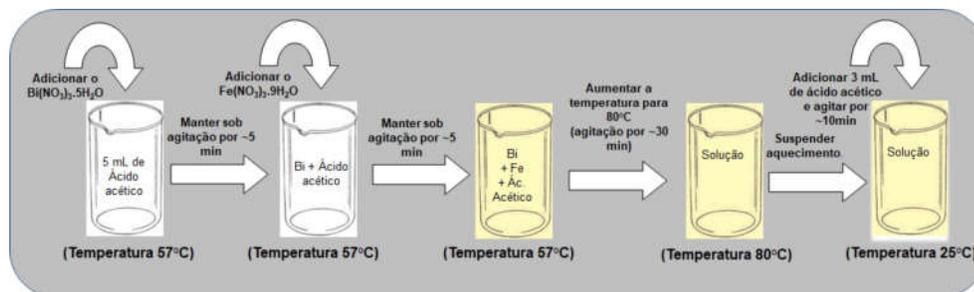


Figura 4.2: Procedimento para preparo da solução precursora.

Para a preparação dos filmes, a solução precursora foi depositada no substrato Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) via spin-coating a 5000 rpm por 30 segundos. Em seguida, foi colocada em chapa quente (~ 150°C) para a remoção de água e então foi feita a queima orgânica em forno elétrico a 300°C por 10 minutos. Esse mesmo procedimento foi repetido várias vezes para cada solução, de modo que a espessura final dos filmes fosse aproximadamente 500nm.

O primeiro filme (Amostra 1) foi preparado a partir da solução com 2% de excesso de nitrato de bismuto, e cristalizado em forno elétrico a 600°C por 40 minutos. O segundo filme (Amostra 2) foi preparado a partir da solução com 2% de excesso de nitrato de ferro e cristalizado em forno elétrico a 640°C por 40 minutos. O terceiro e o quarto filmes (Amostra 3 e Amostra 4), foram preparados a partir da solução sem excesso de precursores, sendo cristalizados a 600°C por 40 minutos. Em todas as cristalizações, o aquecimento foi feito a uma taxa de 10 K/min, desde a temperatura de 300°C até a temperatura de cristalização.

Após o processo de cristalização, as amostras 1, 2 e 4 foram submetidas a um tratamento térmico a 600°C em atmosfera de oxigênio. A tabela 4.2 apresenta um resumo das características dos filmes e a figura 4.3 apresenta a curva de pressão

durante o tratamento em atmosfera de oxigênio.

Tabela 4.3: Características gerais dos filmes estudados

	Temperatura de queima orgânica	Condições de Cristalização	Tratamento em O ₂	Excesso (Bi ou Fe)
Amostra 1	300°C/10min	600°C/40min	600°C/5h	2 mol% Bi
Amostra 2	360°C/10min	640°C/30min	640°C/1h	2 mol% Fe
Amostra 3	300°C/60min	600°C/40min	Não	Não
Amostra 4	300°C/60min	600°C/40min	600°C/5h	Não

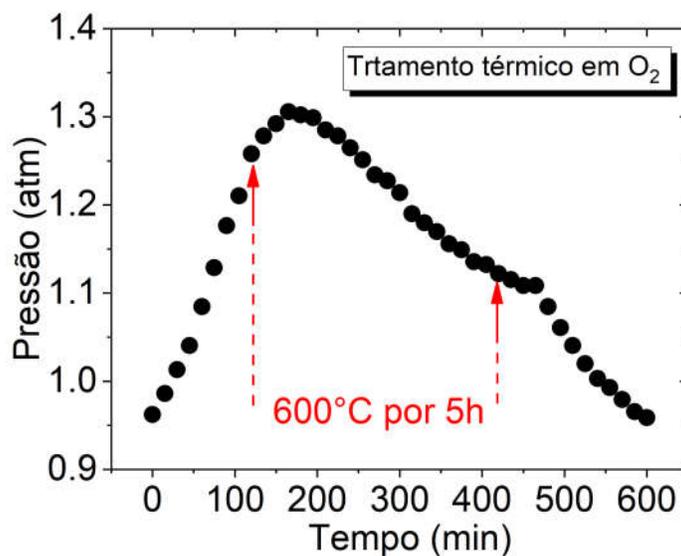


Figura 4.3: Tratamento em ambiente com atmosfera de oxigênio.

4.3 Caracterização estrutural

4.3.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas à temperatura ambiente com um difratrômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, localizado no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP), utilizando-se radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), tensão de 40kV e corrente de 20mA. As condições de varredura foram

modo "step-scan", sendo o passo de 0.02° com tempo de 4s em cada medida. A configuração usada foi $\theta - 2\theta$, com 2θ variando de 20° a 60° .

Com base nos difratogramas de raios-X coletados, foram realizados estudos de refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld [88, 89] para a determinação dos parâmetros de rede, do tamanho dos cristalitos, do microstrain e da proporção de fase secundária. A determinação do tamanho de cristalito e do microstrain nos filmes foi realizada com base na análise de Williamson-Hall [90], considerando que a dependência de Γ com o $\text{sen}(\theta)$ no padrão de difração seja $[\Gamma \cos(\theta)]/\lambda = (1/D) + [(4\Delta d/d)/\lambda]\text{sen}(\theta)$, onde Γ é largura de linha à meia altura do pico, d o espaçamento da rede, λ o comprimento de onda, θ o ângulo de Bragg, D o tamanho médio do cristalito e $\Delta d/d$ o microstrain.

Para os refinamentos das estruturas, os dados de DRX foram introduzidos no software GSAS [91] com estrutura de código de refinamento via interface EXPGUI [92]. Os perfis dos picos foram ajustados considerando-se uma função pseudo Voigt [93] enquanto um polinômio de sexta ordem foi usado para ajustar o background. Uma fase trigonal (romboédrica) com grupo espacial $R3c$ foi considerada nos refinamentos. A qualidade [94] dos refinamentos é atestada por $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$, onde R_{wp} e R_{exp} são os fatores de perfil ponderado e estatisticamente esperado, respectivamente. Os parâmetros refinados incluíram background, fator de escala, correção do zero, largura do pico, parâmetros de rede, coordenadas dos átomos e parâmetros térmicos.

4.3.2 Espectroscopia Ramam

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento que caracteriza-se por uma alteração na frequência de uma pequena fração da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas. Um estudo aprofundado da espectroscopia Raman exige uma alta compreensão do conceito matemático de teoria de grupos, bem como uma análise detalhada dos espectros vibracionais, os quais fogem ao objetivo do presente trabalho. Aqui, são apresentados os resultados da espectroscopia apenas como uma técnica complementar e são comparados os modos vibracionais obtidos com aqueles encontrados na literatura.

As medidas com o espalhamento Raman das amostras não estequiométricas (1 e 2) foram realizadas na temperatura ambiente, utilizando um equipamento microscópio Raman confocal BX51-Voyage™ com um laser de 150 mW de potência, excitação de 785 nm e resolução espectral de 3cm^{-1} . A luz espalhada foi analisada por espectrômetro triplo Jobin Yvon modelo T64000, um detector CCD (chargecoupled device) resfriado a nitrogênio líquido. Os espectros Raman dos materiais analisados neste trabalho exibem picos característicos na região entre 100 e 700 cm^{-1} .

Para a realização dos ajustes teóricos montou-se uma função composta pela soma de 13 lorentzianas, uma vez que a teoria de grupos prevê 13 modos Raman ativos para a BiFeO_3 [95]. A identificação dos modos foi feita por meio de um cuidadoso ajuste teórico entre os dados experimentais e a função utilizada, de modo a obter o melhor ajuste.

4.3.3 AFM - Microscopia de força atômica

A técnica microscopia de força atômica (AFM) consiste em varrer uma amostra utilizando uma sonda mecânica, de forma a monitorar as forças de interação atômicas entre a extremidade da ponteira da sonda e a superfície do material. Essa varredura permite a obtenção de uma imagem topográfica com resolução atômica.

O princípio teórico do AFM reside nas interações elétricas entre os átomos na extremidade da ponteira e os átomos na superfície do material. Ao aproximar-se da amostra, forças atrativas (como as de Van der Waals, por exemplo) atuam de modo a aproximar a ponteira da superfície do material que será analisado. No entanto, há um limite para essa atração, uma vez que, se os átomos estiverem muito próximos, o princípio da exclusão de Pauli faz com que seus orbitais eletrônicos passem a se repelir, enfraquecendo assim a atração.

Interações de Van der Waals, as quais ocorrem em curtas distâncias ($\leq 10\text{nm}$) são intensas o suficiente para mover objetos macroscópicos como cantilevers de AFM. Nas proximidades da superfície, as forças de Van der Waals são atrativas conforme a figura 4.5. Nota-se, pela figura, que para distâncias menores que a distância de

equilíbrio, a força de interação entre os átomos da ponteira e os átomos do material é positiva ($F_w = -\vec{\nabla}U_w$), ou seja, repulsiva. No entanto essa força passa a ser atrativa para distâncias maiores do que a distância de equilíbrio. Dessa forma, a AFM opera

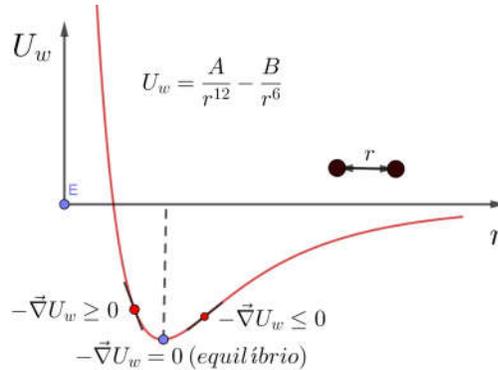


Figura 4.4: Energia potencial entre os átomos da ponta e os da superfície do material.

de modo a medir as forças entre o material e a ponteira, as quais dependem da natureza do material e da ponteira, da geometria da ponteira da distância entre eles e de qualquer contaminação na superfície do material. A dependência dessas forças com a distância é dada pelo pelo potencial apresentado na figura 4.5 ($U_w = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$). Portanto, a operação do AFM consiste na varredura do material feita por um scanner piezoelétrico. O scanner piezoelétrico movimenta-se sobre a amostra nas direções X e Y, enquanto uma sonda, constituída pela ponteira, a qual é fixada na extremidade de uma micro-haste flexível, varre a superfície da amostra. Um feixe de laser é posicionado sobre a a superfície espelhada da micro-haste e refletido em um fotodetector de quatro setores. Esse fotodetector capta o sinal e monitora a interação entre a ponteira e a superfície, tanto de deflexão (vertical) como de torção (horizontal). Esse mesmo sinal captado pelo fotodetector é enviado para um sistema de realimentação que reposiciona o scanner na direção do eixo Z com o intuito de manter constante a interação entre a ponteira e a fonte. Um software transforma o sinal obtido em um mapa topográfico atribuindo uma escala de cores em relação à altura da amostra, sendo as cores mais claras, para regiões mais altas, e as cores mais escuras, para regiões mais baixas [96]. O AFM opera em dois modos principais: o contato e o não contato. No modo contato, forças repulsivas causam uma pequena deflexão na microhaste e a profundidade da imagem é construída pelo deslocamento do scanner na direção do eixo Z, mantendo a força constante ou mantendo a altura constante e avaliando a mudança no sinal do

fotodetector. Estudo do modo não-contato foge aos interesses desse trabalho. A figura 4.5 ilustra o funcionamento descrito acima.

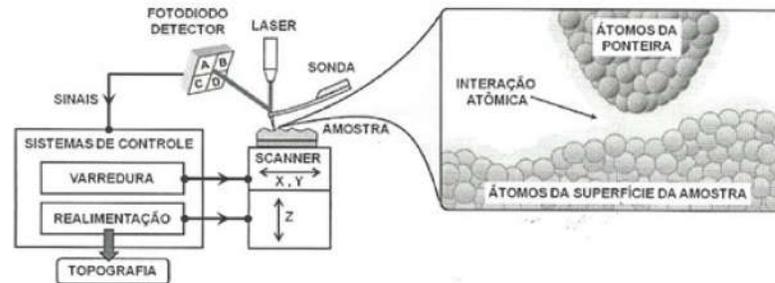


Figura 4.5: Esquema de funcionamento do AFM. À esquerda: disposição dos elementos no AFM. À direita: interação entre os átomos da ponteira e da superfície. Adaptado de [6].

As medidas de microscopia atômica de varredura (AFM) foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica (Bruker Multimode com controle Nanoscope IIIA) equipado com um amplificador lock-in externo (Stanford Research, SR-830) e um gerador de funções (Yocogawa FG 120). A ponta condutora do AFM foi colocada em contato com a superfície das amostras, onde a amplitude do campo alternado (35kHz) aplicada foi de 7.5V sobreposto a um campo dc com valores de $-30V$ e $30V$.

4.3.4 PFM - Microscopia de Piezoresposta

Uma vez que todo ferroelétrico é também piezoelétrico, pode-se utilizar do efeito piezoelétrico para investigar padrões de domínios ferroelétricos. A técnica utilizada para isso é conhecida como *Microscopia de Piezoresposta (PFM)*. A base experimental do PFM reside no uso da microscopia de força atômica (AFM) padrão operando no modo contato [8]. A aplicação de uma diferença de potencial alternada entre a ponta do cantilever e um eletrodo colocado na parte inferior do material induz vibrações na superfície do mesmo, sendo essas vibrações transmitidas para um amplificador lock-in sensível o suficiente para fazer a leitura desses movimentos.

O elemento d_{33} (coeficiente piezoelétrico) é o mais importante do tensor piezoelétrico, uma vez que se une diretamente ao movimento vertical do cantilever [97]. Dessa forma, sendo V_{dc} a tensão de corrente contínua, V_{ac} a tensão de corrente alternada e ω

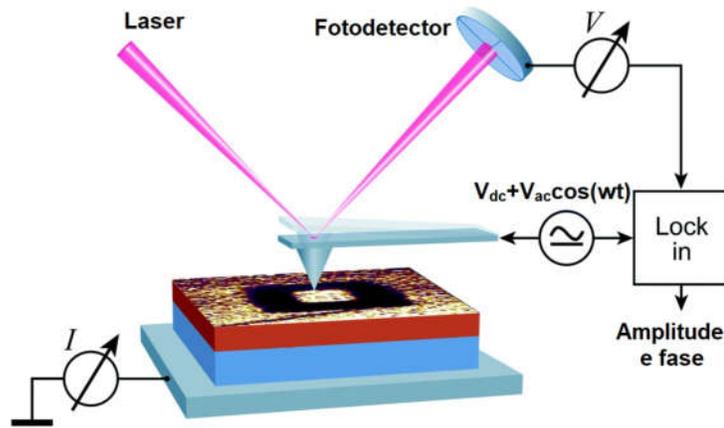


Figura 4.6: Ilustração do aparato experimental par medidas de PFM. Adaptado de [7].

a frequência angular do campo alternado, ao se aplicar na ponteira uma diferença de potencial

$$V_{pt} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t), \quad (4.1)$$

o material irá contrair ou se expandir devido ao efeito piezoelétrico inverso. À medida que a tensão alternada induz uma deformação no material, a deflexão da ponteira é monitorada por um amplificador lock-in. Se a frequência de oscilação for bem abaixo da frequência de ressonância de contato do cantilever, o deslocamento vertical da ponteira pode ser calculado pela equação 4.2, onde ϕ é a diferença de fase entre o campo alternado e a resposta piezoelétrica.

$$A_{1\omega} = d_{33} V_{dc} + d_{33} V_{ac} \cos(\omega t + \phi). \quad (4.2)$$

Obviamente a direção da polarização da amostra irá determinar o sinal da resposta. Se a polarização é paralela e alinhada com o campo aplicado, o efeito piezoelétrico é positivo e o material irá se expandir. Se o campo aplicado for antiparalelo com relação à polarização, haverá uma contração. Portanto, a fase obtida é um indicativo do sentido da polarização local, isto é, se o campo estiver em fase com a polarização, haverá uma expansão. Por outro lado, se os mesmos forem antiparalelos ($\phi = 180^\circ$), haverá uma compressão. A figura 4.7 ilustra esse argumento.

A magnitude do acoplamento eletromecânico é dada pela amplitude do sinal PFM. A resolução das imagens obtidas pelo PFM é inferior a $\approx 10 - 30nm$, conforme

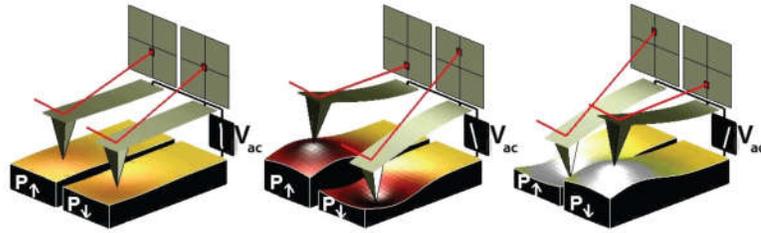


Figura 4.7: Dependência da tensão com o strain do material. Adaptado de [8].

determinado a partir da metade da largura de uma parede do domínio no sinal PFM misto. A caracterização mais utilizada é dada pela relação $A_{1\omega}\cos(\phi)$ [98], sendo ϕ próximo a 0 ou 180°.

O uso do PFM permite obter histereses ferroelétricas locais, analisando assim mudanças na polarização em nano escala [9]. Esse procedimento, chamado de *switching spectroscopy piezoresponse force microscopy* (SS-PFM), permite obter propriedades quantitativas das histereses locais. Entretanto, cabe ressaltar que a histerese obtida via PFM é bem diferente daquela obtida em uma amostra macroscópica. Enquanto a histerese macroscópica ocorre devido ao crescimento da nucleação e interação de múltiplos domínios separados, na histerese via PFM a nucleação de um único domínio ocorre sob uma ponta afiada, e os sinais PFM seguem o desenvolvimento de domínios em um único local [9]. A figura 4.8 ilustra o procedimento para obtenção da histerese local.

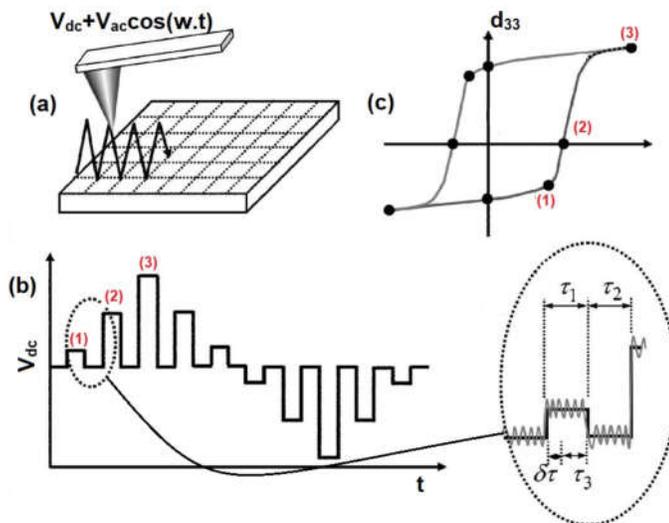


Figura 4.8: (a) Nas medidas de SS-PFM, a histerese local é coletada em cada ponto de uma matriz. (b) Formato da tensão utilizada para obtenção dos dados. (c) Histerese obtida. Adaptado de [9].

Para obter o “piezoloop” de histerese, aplica-se pulsos de voltagem DC, sendo que cada pulso é sobreposto a uma voltagem AC. Os pulsos de voltagem DC são aplicados durante intervalos de tempo τ_i conforme indicado na parte (b) da figura 4.8, de modo a formar uma onda senoidal. Entre cada pulso, a tensão DC retorna para seu valor no tempo zero com o campo alternado ainda aplicado, medindo assim a piezoresposta após a polarização local. Na figura 4.8, considerou-se que inicialmente havia uma polarização remanescente, então após o primeiro pulso DC (em (1)) inicia-se a histerese. A tensão indicada por (2) permite obter o campo coercitivo enquanto que a resposta ilustrada na parte (3) está relacionada a saturação.

Outra vantagem da microscopia de piezoresposta é a chamada nanolitografia ferroelétrica. Aplicando uma diferença de potencial que produza um campo elétrico superior ao campo coercitivo é possível reorientar os domínios ferroelétricos. Portanto, é possível chavear (ou “congelar”) regiões com dimensão de poucos nanômetros, uma vez que a precisão nanométrica de varredura do PFM permite varrer regiões de até $1nm^2$.

As medidas de piezorresposta foram feitas nas mesmas configurações que as medidas AFM citadas na seção anterior. Para as amostras 1 e 2, as imagens são apresentadas com uma resolução de $10 \times 10 \mu m$, e para as amostras 3 e 4 com uma resolução de $15 \times 15 \mu m$. Para a obtenção das histereses locais, os parâmetros de tempo utilizados na coleta dos resultados foram de 1 segundo para a duração do pulso da tensão DC entre 0 – 40V e um sinal de leitura de 7.5V e 35kHz de frequência para a coleta da resposta piezoelétrica após polarização.

4.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Fundamentada no efeito fotoelétrico, a técnica XPS permite identificar quantitativamente todos elementos químicos presentes na superfície amostra, bem como suas concentrações relativas.

As medidas de XPS apresentadas nesse trabalho foram obtidas com um sistema de vácuo ultra alto (Ultra High Vacuum - UHV) com pressão de $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. O sistema é equipado com um analisador de energia eletrônica hemisférica (SPECS Phoibos 150), um detector de linha de atraso e um sensor de raio X monocromático $AlK\alpha$ (1486.74). Os espectros de alta resolução foram registrados com uma energia de 35 eV, fornecendo uma ampliação instrumental geral do pico de 0.65 eV.

4.5 Caracterização elétrica

4.5.1 Procedimento para obtenção das medidas

Para as caracterizações dielétricas dos filmes finos, eletrodos circulares de ouro (0.3 mm de diâmetro) foram depositados sobre os filmes cristalizados formando uma matriz de 10×10 eletrodos. Essa deposição foi feita por meio da pulverização catódica (ou sputtering) de ouro, utilizando-se o equipamento Scancoat Boc Edwards, com corrente mantida em 20 mA, tensão de 30 kV e vácuo da ordem de 10 mtorr.

Cada eletrodo foi tratado como um capacitor real de placas planas e paralelas. Aplicou-se uma tensão alternada do tipo senoidal, com tensão de pico de 300mV, utilizando-se o equipamento analisador de impedâncias (impedancímetro) E4991A Agilent e foram coletados 17 pontos (frequências) no intervalo de frequências de 100Hz a 1 MHz, com medidas na faixa de temperaturas entre 300K e 515K. Realizou-se o controle da temperatura em sistema fechado, com vácuo da ordem de 5 mtorr, utilizando-se o equipamento Displex ARS CSW-202, com taxa de $0,3K/min$. Entre todos os eletrodos produzidos, foram escolhidos aqueles representativos com base em testes de medidas da perda dielétrica e da capacitância, ambos em 100kHz na temperatura ambiente. O impedancímetro forneceu medidas de condutância e susceptância para cada uma das 17 frequências na faixa estudada. Daí, os valores de cada formalismo, para as diferentes temperaturas e frequências, foram convertidos a partir dessas medidas de B e G referente ao eletrodo escolhido.

4.5.2 Circuitos equivalentes

Para descrever os dados experimentais das medidas de impedância, é conveniente supor que os mesmos sejam representados por circuitos equivalentes formados por resistores e capacitores ideais [81] bem como elementos que representem a distribuição de tempos de relaxação (CPE) [85]. Nesses circuitos, as resistências representam os caminhos para condução assim como os capacitores estarão geralmente associados à polarização de cargas espaciais [81].

As condutividades dc foram calculadas a partir dos valores das resistências propostas no modelo de circuito equivalente,

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR'} \quad (4.3)$$

onde σ_{dc} é a condutividade, d é a espessura da amostra, S é a área do eletrodo e R é a resistência calculada. Cabe ressaltar que σ_{dc} (consequentemente R) depende da temperatura e da região em análise. Assim, foram traçadas curvas da condutividade dc, para o grão e para o contorno de grão, em função da temperatura. Para obtenção das respectivas energias de ativação, considerou-se que a condutividade elétrica via transporte de íons é do tipo Arrhenius, ou seja, segue a expressão

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (4.4)$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação para a condução e k_B é a constante de Boltzmann. Dessa forma, obteve-se a energia de ativação para a condutividade a partir do gráfico $\ln(\sigma_{dc})$ vs T^{-1} .

Quanto aos efeitos capacitivos, as permissividades do grão e do contorno de grão, foram determinadas por

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}, \quad (4.5)$$

onde ε representa a permissividade, C_0 a capacitância no vácuo e C a capacitância calculada. Novamente, destaca-se que ε depende da região (grão ou contorno) e, possivelmente, da temperatura. Maiores detalhes dessas e de outras propriedades

elétricas do BiFeO_3 , relevantes para melhor interpretação dos dados, são discutidas oportunamente na seção de análise das medidas elétricas.

4.5.3 Descrição do modelo

Para análise dos dados experimentais primeiramente foi feito um ajuste teórico dos dados da impedância no diagrama de Nyquist, no qual os dados foram ajustados a uma semicircunferência, conforme a figura 4.9.

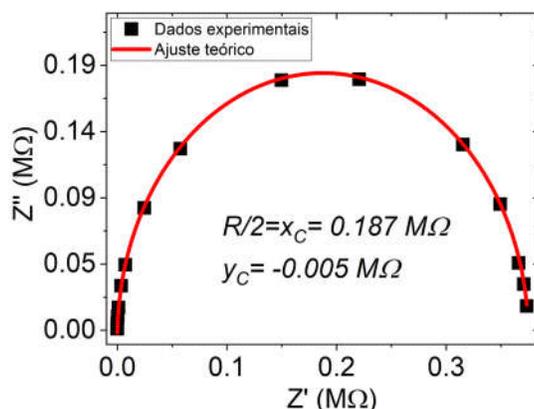


Figura 4.9: Diagrama de Nyquist ajustado com equação da circunferência para impedância da Amostra 1 a 300K.

Como o centro da semicircunferência não está sobre o eixo x , concluiu-se que há uma distribuição nos tempos de relaxação. Dessa forma, a primeira proposta de circuito foi um circuito $R - CPE$, a figura 4.10 apresenta os resultados obtidos.

Notou-se então que os dados se ajustavam muito bem (inclusive obtendo a mesma resistência) quando vistos em escala linear. Entretanto, em escala logarítmica pode-se notar que na região de altas frequências há uma diferença entre os dados teóricos e os dados experimentais. Conclui-se então que essa diferença se deve a efeitos do grão; pois, por ser menos resistivo que o contorno, não pode ser visualizado no diagrama de Nyquist em escala linear.

Diante do exposto acima fez-se necessário a utilização de um modelo “brick-layer” que considerasse também os efeitos de distribuição dos tempos de relaxação.

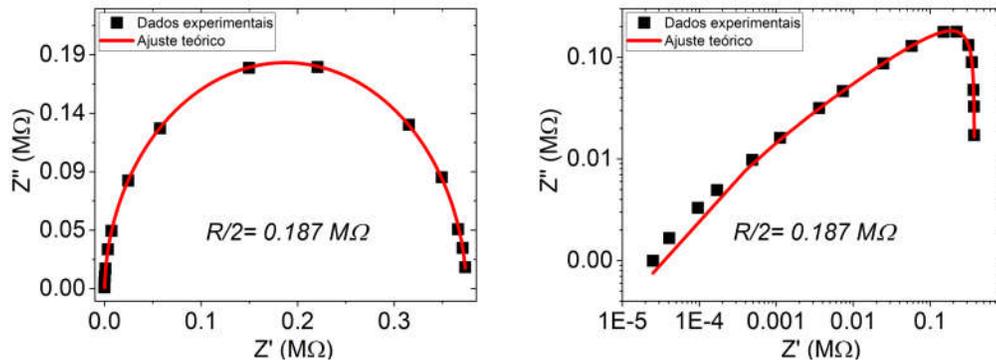


Figura 4.10: Diagrama de Nyquist ajustado com o modelo R-CPE para impedância da Amostra 1 a 300K. À direita: em escala linear. À esquerda: escala logarítmica.

Assim, vários modelos foram testados (inclusive considerando uma função de distribuição linear [82]) de maneira a obter o melhor ajuste teórico. Como critério para escolher o melhor modelo a ser utilizado, foi analisada a qualidade dos ajustes em escalas lineares e logarítmicas [69], tanto nos espectros quanto nos diagramas de Nyquist. O circuito que melhor se ajustou aos dados experimentais está apresentado na figura 4.11.

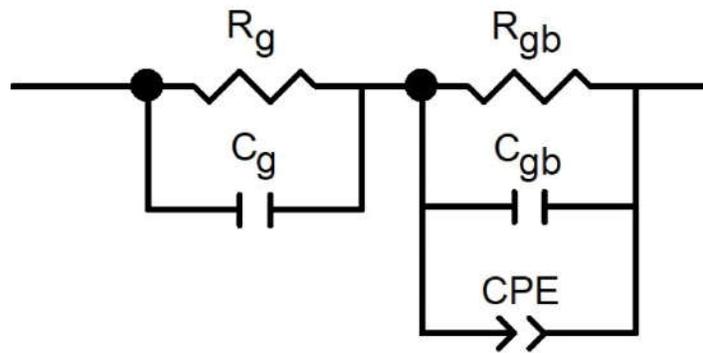


Figura 4.11: Circuito equivalente utilizado nos ajustes dos dados experimentais.

R_g e R_{gb} representam as resistências do grão e do contorno de grão respectivamente, C_g e C_{gb} representam as capacitâncias e o elemento CPE indica a distribuição nos tempos de relaxação do contorno de grão. Cabe ressaltar que foram feitas considerações acerca de distribuições de tempos de relaxação do grão, contudo, os termos responsáveis por descrever esse fenômeno convergiam para valores que indicavam a inexistência de distribuição ($n = 1$ ou $A = 0$).

Os ajustes foram feitos primeiramente para a parte imaginária do módulo. Então

com os parâmetros obtidos, fizeram-se os ajustes para a parte real do módulo e para as impedâncias real e imaginária. Para corroborar os resultados, ajustes da condutividade pela fórmula de Jonscher [87] também foram realizados. A alta qualidade dos ajustes pode ser aferida pelo fato dos valores do coeficiente de determinação (χ^2) ser muito próximo de 1 ($\sim 1 - 10^{-4}$) ou visualmente em um plot \log vs \log conforme sugerido em [69]. Abaixo estão as equações utilizadas nos ajustes.

$$Z' = \frac{R_{gb} \left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]}{\left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2 + \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2} + \frac{R_g}{1 + \left(\frac{f}{f_g} \right)^2} \quad (4.6)$$

$$Z'' = \frac{R_{gb} \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2 + \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2} + \frac{R_g \left(\frac{f}{f_g} \right)}{1 + \left(\frac{f}{f_g} \right)^2} \quad (4.7)$$

$$M' = \frac{(2\pi f C_0) R_{gb} \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2 + \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2} + \frac{(2\pi C_0) R_g \left(\frac{f^2}{f_g} \right)}{1 + \left(\frac{f}{f_g} \right)^2} \quad (4.8)$$

$$M'' = \frac{(2\pi f C_0) R_{gb} \left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]}{\left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2 + \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right]^2} + \frac{(2\pi f C_0) R_g}{1 + \left(\frac{f}{f_g} \right)^2} \quad (4.9)$$

O termo ainda não especificado, f_g , se refere a frequência de relaxação do grão, a qual se relaciona com R_g e C_g pela equação $f_g = \frac{1}{2\pi R_g C_g}$. A demonstração dessas equações se encontra no apêndice D.

Capítulo 5

Síntese e caracterização estrutural

5.1 Análise das fases

Conforme já explanado, na temperatura ambiente, BiFeO_3 está na fase romboédrica com grupo espacial $R3c$ [27]. Os parâmetros de rede da célula unitária romboédrica são de $a_r = 3.965 \text{ \AA}$ para o comprimento da aresta e um ângulo de $\approx 89.35^\circ$ entre as mesmas [99], com polarização ferroelétrica ao longo do direção $[111]_{\text{pseudocubo}}$ [100]. Contudo, o sistema pode ser descrito através de uma célula hexagonal, sendo o eixo c_h da célula hexagonal tomado como a direção $[111]_{\text{pseudocubo}}$, isto é, $[001]_{\text{hexagonal}} \parallel [111]_{\text{pseudocubo}}$ [5]. Nessa configuração os parâmetros de rede na temperatura ambiente são $a_h \approx 5.58 \text{ \AA}$ e $c \approx 13.90 \text{ \AA}$ [101].

A figura 5.1 apresenta os difratogramas das quatro amostras bem como seus refinamentos. Os picos (hkl) apresentados nesta figura referem-se a fase romboédrica do BiFeO_3 com grupo espacial $R3c$ conforme exposto acima. Os picos $Pt(111)$ e $Pt(200)$ referem-se a fase cúbica da platina, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e parâmetro de rede $a \approx 3,91 \text{ \AA}$. A tabela 5.1 resume os parâmetros de rede e os parâmetros de refinamento obtidos. Os valores dos parâmetros de rede observados para todas amostras estão em boa concordância com aqueles encontrados na literatura e citados acima. Nota-se ainda que praticamente não há variação nos parâmetros de rede das amostras 1, 3 e 4, no entanto, a Amostra 2 (cristalizada em mais alta temperatura) apresenta parâmetros

ligeiramente menores.

Dentro dos limites de resolução do equipamento utilizado, nenhuma fase secundária foi detectada para as amostras 3 e 4. A partir do diagrama de fases na figura 2.5, percebe-se que qualquer desvio da estequiometria impossibilita a formação da fase pura do BiFeO_3 [102]. Assim, os refinamentos indicaram que as amostras 1 (preparada com excesso de nitrato de bismuto) e 2 (preparada com excesso de ferro), indicaram a presença de uma pequena quantidade das fases Bi_2O_3 e $\text{BiFe}_2\text{O}_{4.63}$, respectivamente. Cabe ressaltar que as fases secundárias encontradas no presente trabalho são diferentes daquelas presentes no diagrama de fases do BiFeO_3 ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) [103].

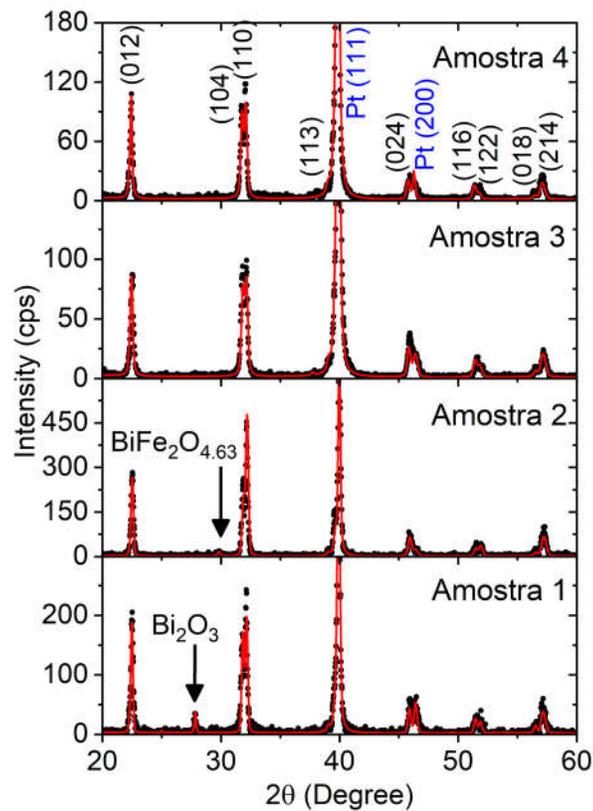


Figura 5.1: Difratogramas de raios-X das quatro amostras com seus respectivos refinamentos.

Para as amostras estudadas, o microstrain e o tamanho de cristalito foram calculados com base nos refinamentos da figura 5.1 e nos ajustes lineares Williamson-Hall resumidos na figura 5.2. As porcentagens de fase secundária presentes nas amostras 1 e 2 também foram obtidas a partir do refinamento. Nenhuma mudança significativa

nos tamanhos de cristalito foi observada. Os valores obtidos ($\approx 45nm$) são coerentes com reportados na literatura [104]. Os baixos valores obtidos de microstrain são característicos da estrutura R_{3c} [105].

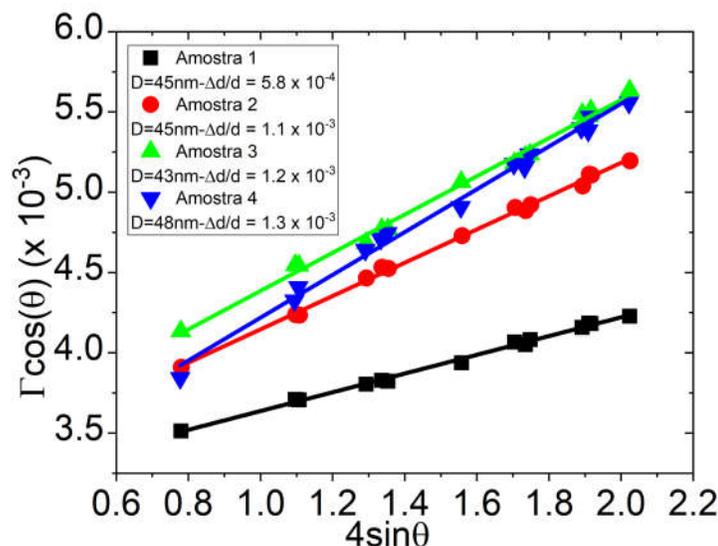


Figura 5.2: Ajustes Williamson-Hall de $\Sigma\cos(\theta)$ versus $4\sin(\theta)$ para as amostras estudadas.

Neste momento, é oportuno comentar sobre a qualidade dos refinamentos realizados e sobre os parâmetros utilizados nesta avaliação. Em princípio, valores de χ^2 próximos à unidade, apresentados na tabela 5.1, são indicativos de bons refinamentos. Entretanto, do ponto de vista de uma análise numérica para julgar a qualidade dos refinamentos, os índices R_p e R_{wp} também devem ser avaliados [106]. R_p quantifica a diferença entre os dados observados e calculados enquanto R_{wp} fornece peso aos resíduos, sendo que os pontos com maior intensidade são mais representativos, tendo maior peso do que os pontos de baixa intensidade. Para refinamentos Rietveld usando dados de monocristais ou corpos cerâmicos, espera-se que os índices R_p e R_{wp} apresentem valores menores do que 10%. Todavia, picos com largura de linha maiores e padrões de raios-X ruidosos para filmes finos, são fatores que resultam em valores de R_p e R_{wp} maiores, sem necessariamente comprometer os valores de χ^2 . Portanto, embora os índices R_p e R_{wp} apresentem valores consideravelmente maiores do que o usualmente esperado, os valores de χ^2 próximos de um, e a boa concordância entre os dados observados e calculados, conforme apresentado na Figura 5.1, são indicativos de bons refinamentos para os propósitos do presente estudo. Consequentemente, os

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos nos refinamentos Rietveld das quatro amostras de $BiFeO_3$.

Amostra	Parâmetros de rede	Íon	x	y	z	Parâmetros de refinamento
1	$a = 5.570415$ (Å)	Bi^{+3}	0.0000	0.0000	0.0000	$R_{wp} = 32.03\%$
	$c = 13.844532$ (Å)	Fe^{+3}	0.0000	0.0000	0.22778	$R_p = 22.85\%$
	$V = 372.03$ (Å ³)	O^{-2}	0.65436	0.17318	0.90152	$\chi^2 = 1.670$
2	$a = 5.571524$ (Å)	Bi^{+3}	0.0000	0.0000	0.0000	$R_{wp} = 27.30\%$
	$c = 13.847446$ (Å)	Fe^{+3}	0.0000	0.0000	0.22439	$R_p = 20.01\%$
	$V = 372.262$ (Å ³)	O^{-2}	0.44500	0.01800	0.95030	$\chi^2 = 1.937$
3	$a = 5.569890$ (Å)	Bi^{+3}	0.0000	0.0000	0.0000	$R_{wp} = 27.93\%$
	$c = 13.833849$ (Å)	Fe^{+3}	0.0000	0.0000	0.21594	$R_p = 24.09\%$
	$V = 371.678$ (Å ³)	O^{-2}	0.41881	0.02232	0.96681	$\chi^2 = 1.017$
4	$a = 5.571547$ (Å)	Bi^{+3}	0.0000	0.0000	0.0000	$R_{wp} = 26.96\%$
	$c = 13.849755$ (Å)	Fe^{+3}	0.0000	0.0000	0.21153	$R_p = 22.96\%$
	$V = 372.083$ (Å ³)	O^{-2}	0.44500	0.01800	0.95030	$\chi^2 = 1.003$

parâmetros estruturais resumidos na tabela 5.1 são valores representativos para os filmes aqui estudados.

5.2 Análise dos modos Raman

A representação irreduzível $\Gamma = 4A_1 + 9E$ resume os modos ativos no espectro Raman [95] do grupo espacial R_{3c} , conforme previsto pela teoria de grupos. Para as amostras 1 e 2, os ajustes indicaram a existência de 12 dos 13 modos previstos, sendo que o único modo não observado se encontra abaixo de 100 cm^{-1} , fora da região aqui analisada. Todos os modos obtidos estão em boa concordância com dados da literatura, tanto para cristais como para filmes finos. A figura 5.3 apresenta os espectros Raman obtidos e seus respectivos ajustes. Os modos observados no presente trabalho se encontram na tabela 5.2.

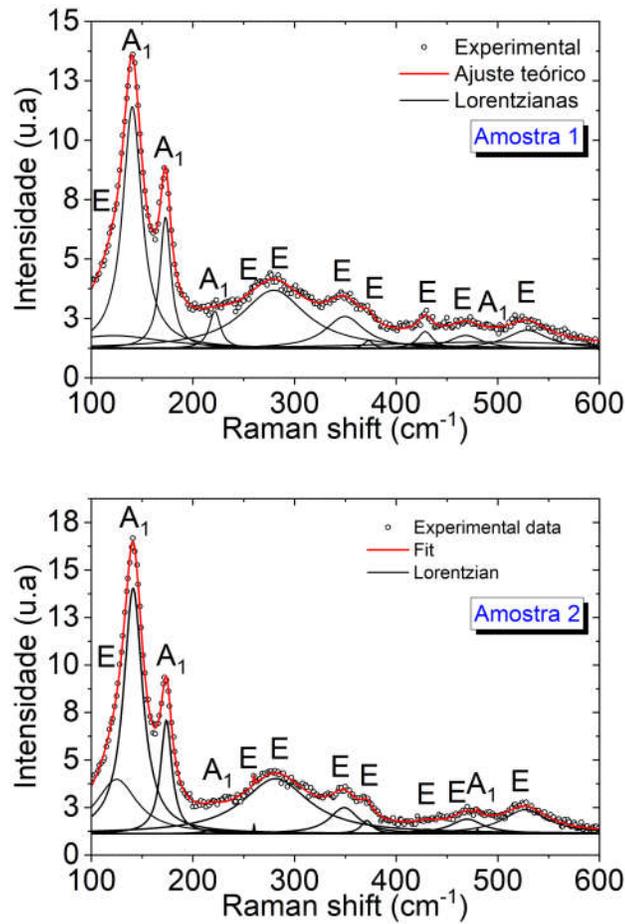


Figura 5.3: Espectro Raman na temperatura ambiente das amostras 1 e 2 com seus respectivos ajustes (linha vermelha) e as curvas lorentzianas (linhas pretas) utilizadas para representar cada modo ativo.

Conforme descrito em [109], os modos A_1 estão relacionados às vibrações envolvendo ligações Bi-O, enquanto os modos vibracionais E estão relacionados as vibrações das ligações Fe-O, sendo as vibrações de simetria A_1 na direção paralela ao eixo $[111]_{\text{pseudocubo}}$ enquanto que as vibrações E são perpendiculares a essa direção [108]. Dessa forma, como não se nota nenhuma diferença relevante entre os espectros das duas amostras, pode-se inferir que o excesso de ferro ou de bismuto não altera simetrias de curto alcance.

Tabela 5.2: Comparação entre os modos Raman do presente estudo e a literatura.

Modo Raman	Amostra 1	Amostra 2	Cristal [107]	Filme [108]
$A_1 - 1(cm^{-1})$	140	141	140	135
$A_1 - 2(cm^{-1})$	173	174	173	172
$A_1 - 3(cm^{-1})$	221	220	220	218
$A_1 - 4(cm^{-1})$	490	480		
$E(cm^{-1})$	122	125		
$E(cm^{-1})$	250	260	265	266
$E(cm^{-1})$	279	281	279	277
$E(cm^{-1})$	349	349	350	350
$E(cm^{-1})$	372	371	371	365
$E(cm^{-1})$	428	430		
$E(cm^{-1})$	468	469	471	465
$E(cm^{-1})$	529	527	550	548

5.3 Análise das imagens de AFM e PFM

Os principais resultados obtidos são apresentados a seguir. As imagens da topografia (acima) e da piezoresposta (abaixo) dos filmes de BiFeO_3 estudados neste trabalho são apresentadas na figura 5.4. Para as amostras 1 e 2, as imagens são apresentadas com uma resolução de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, e para as amostras 3 e 4, com uma resolução de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$. Na parte **(a)** da figura 5.4, observa-se uma topografia com microestrutura densa e grãos claramente definidos. As imagens da piezoresposta dos filmes são apresentadas na parte **(b)** da figura 5.4. Nestas imagens, observa-se claramente grãos com polarização para cima (tonalidade clara) e polarização para baixo (tonalidade escura). Em outras palavras, essas imagens observadas são mapas da polarização dos filmes BiFeO_3 estudados.

A figura 5.5 apresenta a distribuição da piezoresposta (piezo histogramas) das imagens da piezoresposta apresentadas na figura 5.4. Para as amostras 1 e 2 (partes a e b da figura), observa-se uma assimetria na distribuição piezoelétrica, enquanto para as amostras 3 e 4, as distribuições são simétricas (partes c e d da figura). Observa-se ainda que o máximo da distribuição piezoelétrica está centrado em 0 Volts para as amostras 1 e 3, mas o máximo está ligeiramente deslocado para voltagens positivas para a Amostra 3 e deslocado para voltagens negativas para a Amostra 4. Em outras palavras, a piezoresposta revela a predominância de domínios negativos (contrastes

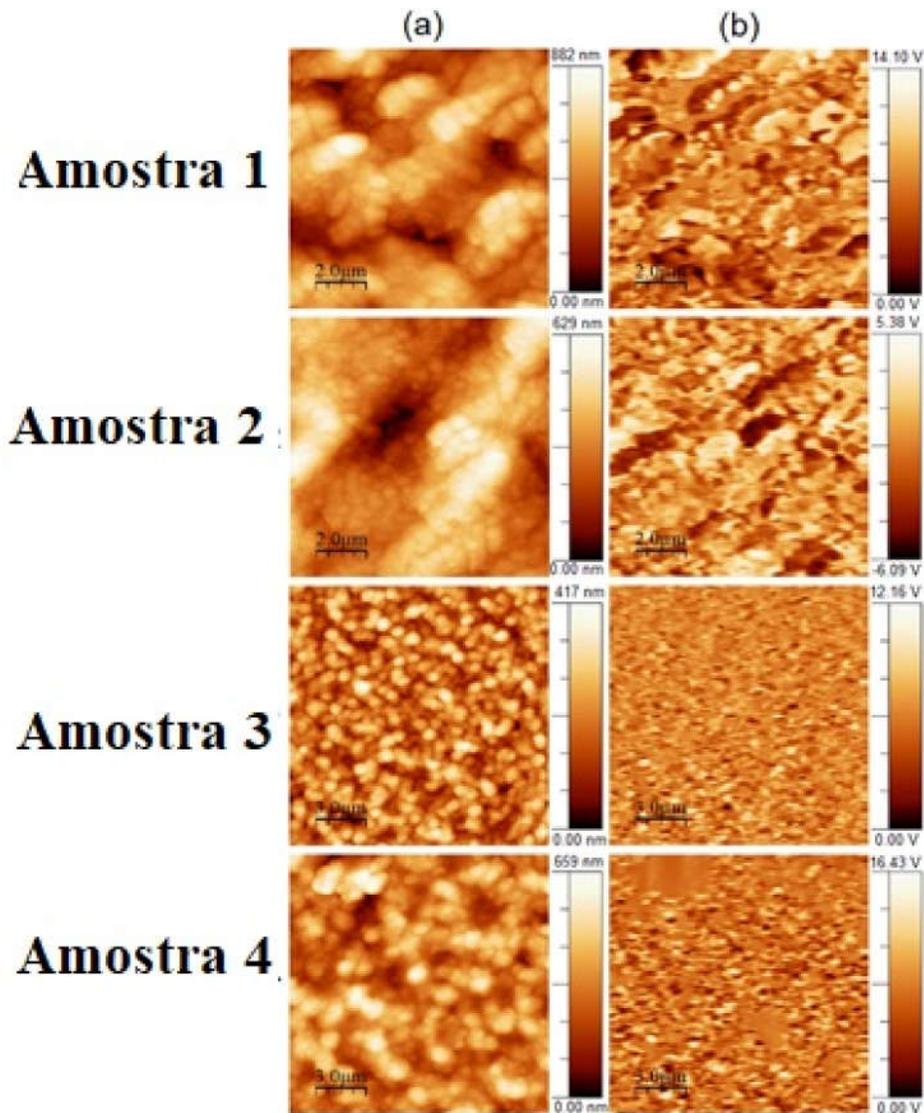


Figura 5.4: Imagens da topografia (a) e da piezoresposta (b) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados, com resolução de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ para as amostras 1 e 2, e de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ para as amostras 3 e 4.

escuros, com vetor de polarização voltado para o substrato) sobre os domínios positivos (áreas brilhantes) para a Amostra 4, o que conduz a um deslocamento do máximo da distribuição piezoelétrica para o lado negativo, conforme observado na parte d da figura 5.5. Por outro lado, como se pode observar, para a Amostra 2, ocorre a predominância dos domínios positivos sobre os domínios negativos. A presença de apenas um pico deslocado para valores negativos ou positivos de d_{33} para as amostras sem fases secundárias é um indicativo de uma possível autopolarização nos filmes estudados.

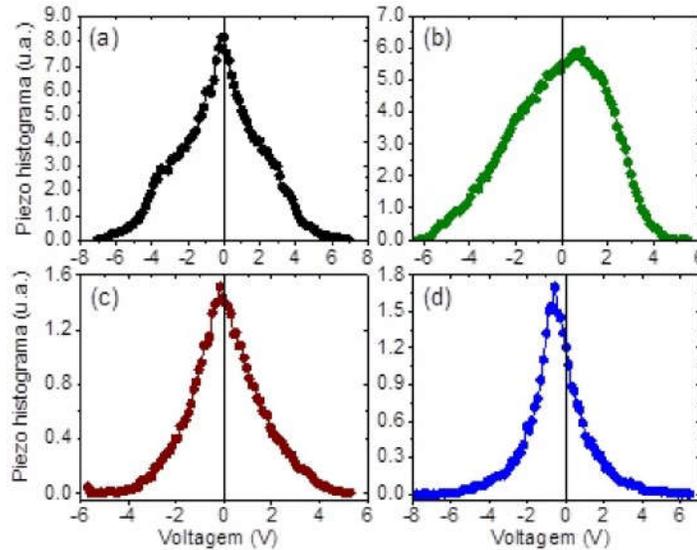


Figura 5.5: Distribuição da piezoresposta dos filmes finos de BiFeO₃ como preparados, com base nas respectivas imagens da piezoresposta apresentadas na figura 5.4 (abaixo), das amostras (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.

Com a finalidade de avaliar qualitativamente as propriedades de chaveamento dos domínios ferroelétricos em nanoescala, ciclos de histereses de piezoresposta locais foram realizados nos diferentes filmes estudados. Para a realização dessas medidas de histereses, a ponta de prova foi colocada sobre regiões específicas dos filmes. Inicialmente, aplicou-se tensões DC de várias magnitudes e então mediu-se a resposta piezoelétrica no mesmo local com o campo elétrico DC ausente. As curvas de histerese locais são apresentadas na figura 5.6 para os filmes de estudados. Essas curvas são assinaturas da mudança de orientação do material ferroelétrico. A assimetria na voltagem coercitiva e nos valores de d_{33} para voltagem zero pode fornecer indicativos da mencionada autopolarização nos filmes. Aparentemente, um deslocamento da voltagem coercitiva para voltagens negativas indica uma clara assimetria na histerese da Amostra 2, indicando um possível efeito de autopolarização neste filme. Para as outras amostras, as histereses locais são mais simétricas e a assimetria mencionada não está tão evidente quanto ao observado para a Amostra 2. A aparente discordância entre os resultados obtidos das histereses locais das amostras 2 e 4 e os resultados da distribuição da piezoresposta para as mesmas amostras nas partes b e d da figura 5.5 ainda precisa ser estudada em detalhes, mas é provável que essa discordância seja devido a regiões locais muito específicas que não refletem as propriedades da

piezoreposta de regiões maiores, como aqueles resultados resumidos na figura 5.5.

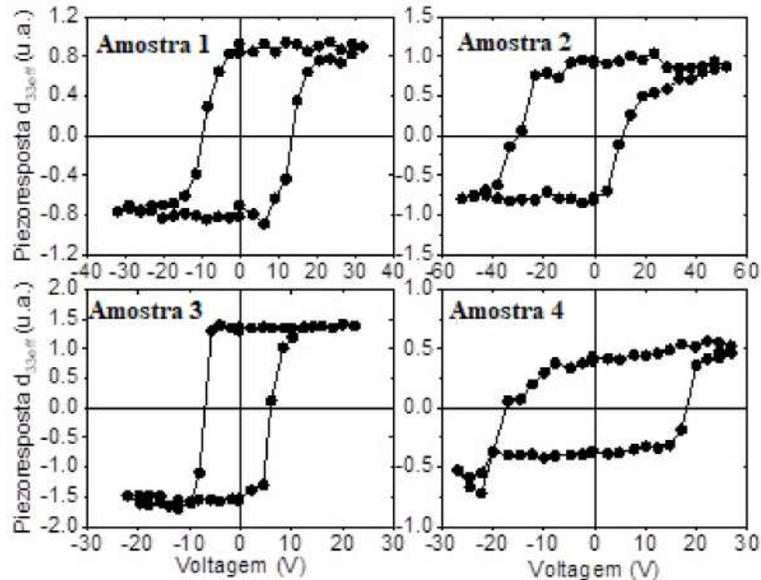


Figura 5.6: Histereses locais dos filmes finos de BiFeO_3 estudados.

Para atestar o caráter polar dos filmes estudados, as amostras 3 e 4 foram polarizadas com $\pm 30\text{V}$ e, em seguida, a piezoresposta foi avaliada. A figura 5.7 apresenta imagens da piezoresposta desses filmes após a polarização e também as distribuições da piezoresposta antes e depois de polarizar as respectivas amostras. Os contrastes claros e escuros nas imagens de piezoresposta indicam claramente o duplo estado polar das amostras, característica de um material ferroelétrico. Os dois picos observados depois de polarizar estão associados aos estados polares de um material ferroelétrico (figura 5.7). Para a Amostra 3, os picos simétricos observados após polarizar corroboram com o pico centralizado em torno de zero antes de polarizar. Para a Amostra 4, depois de polarizar, o pico negativo está mais deslocado na direção negativa quando comparado ao pico positivo, concordando com suposições anteriores da existência de um campo elétrico interno associado a uma autopolarização. Cabe ressaltar que não foi possível obter imagens semelhantes para as amostras 1 e 2.

Para uma análise mais detalhada da possível influência das fases secundárias, a figura 5.8 apresenta resultados da topografia, piezoresposta e das fases para as amostras 1 e 2. As partes (a) e (b) da figura 5.8 demonstram que as duas amostras são densas e apresentam uma topografia homogênea com um tamanho de grão médio de

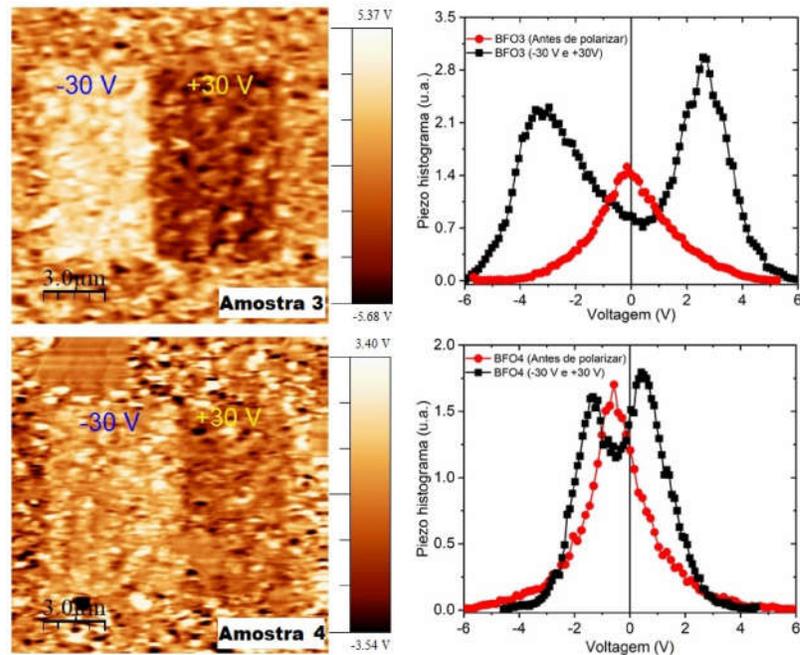


Figura 5.7: Imagens da piezoresposta das amostras 3 e 4 polarizados com $\pm 30V$ (esquerda) e respectivas distribuições da piezoresposta antes de polarizar e depois de polarizar (direita).

210 nm. A piezoresposta é mostrada nas partes (c) e (d) da mesma figura, a amplitude nas partes (e) e (f) e a fase nas partes (g) e (h). A partir das imagens de piezoresposta e da amplitude, nota-se que a estrutura do domínio foi organizada principalmente em aglomerados com orientação preferencial de polarização espontânea. Mais ainda, as figuras revelam algumas áreas com piezoresposta reduzida, a qual pode ser atribuída às fases secundárias, ou a orientações “desfavoráveis”.

A figura 5.9 apresenta os histogramas referentes à figura acima. Para ambas amostras, todos os histogramas são muito similares. Partindo dos histogramas das fases, observa-se uma distribuição praticamente aleatória das polarizações para dentro e fora do plano. Os histogramas da distribuição da piezoresposta (partes (e) e (f) da figura 5.9) apresentam três picos largos, os quais estão relacionados à ausência de piezoresposta (linha verde) e as piezorespostas positivas (linhas vermelhas) e negativas (linhas azuis). Nota-se que ambas amostras apresentam o pico referente a ausência de piezoresposta, ou seja, o pico próximo a zero (cor vermelha), levemente deslocado para valores negativos, o que sugere uma pequena autopolarização.

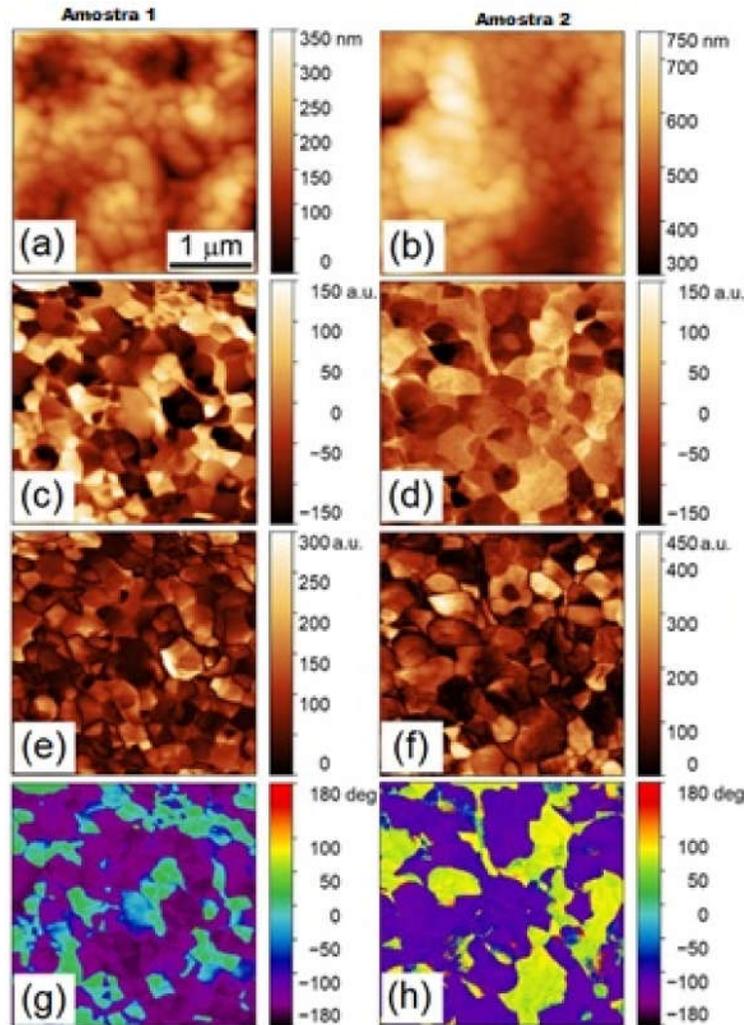


Figura 5.8: Comparação entre imagens de PFM para as amostras 1 e 2: **(a)** e **(b)** são referentes a topografia, **(c)** e **(d)** a piezoresposta, **(e)** e **(f)** a amplitude e **(g)** e **(h)** a fase.

Na escala da interface individual, o modo AFM condutivo (C-AFM) foi usado para visualizar a distribuição de corrente através da estrutura de grãos das duas amostras. A figura 5.10 mostra imagens da corrente e suas respectivas distribuições nas amostras 1 e 2. Ambas imagens sugerem uma distribuição não uniforme de condutividade. Algumas regiões de contornos de grão são mais condutivas, enquanto outras são praticamente isolantes. Ambos histogramas mostram a existência de duas regiões (ou bandas), relacionadas às regiões de mais baixa condutividade e regiões de mais alta condutividade. Na parte **(a)** da figura 5.10, nota-se algumas áreas com uma condutividade muito alta. Todavia, essas regiões não estão relacionadas com a distribuição de domínios, nem com a piezoresposta e, conseqüentemente, podem ser

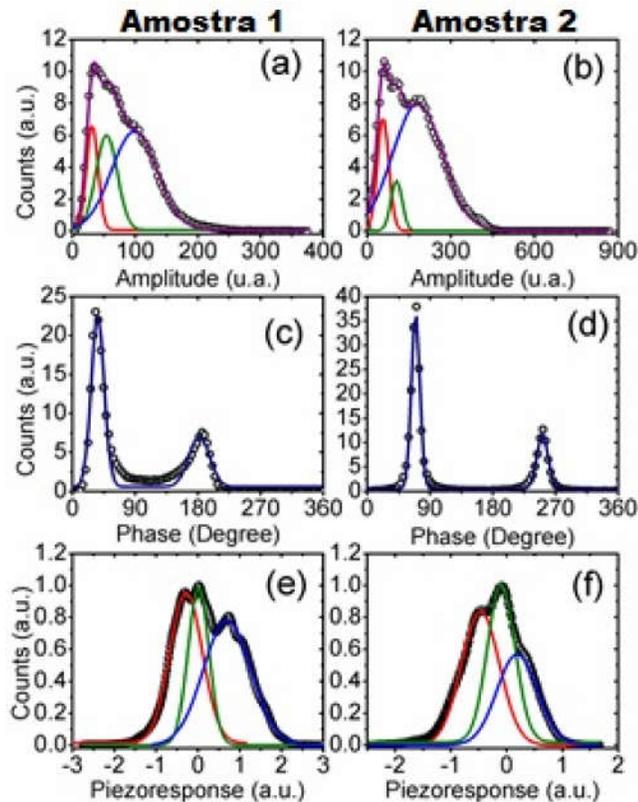


Figura 5.9: Histogramas correspondentes a figura 5.8: (a) e (b) são os histogramas das amplitudes, (c) e (d) das fases e (e) e (f) referentes a piezoresposta normalizada. Os ajustes dos histogramas das piezorespostas foram feitos pela superposição de gaussianas.

atribuídas a áreas com desvio de estequiometria. Conforme pode ser notado na parte (c) da figura, a Amostra 2 apresentou uma menor condutividade do que a Amostra 1.

O histograma referente aos resultados da Amostra 2 mostra que ambos os picos estão centrados em regiões de baixa condutividade (em comparação com a Amostra 1). Para essa amostra, nenhuma área com desvio de estequiometria é observada. Outro ponto interessante é uma diminuição relativa da condutividade através dos contornos de grãos, bem como uma densidade média dos contornos condutores. Esse fato concorda com estudos relatados sobre os mecanismos de condução de filmes finos de ferrita de bismuto, e pode ser atribuído à redução da concentração de vacâncias de oxigênio nas proximidades dos contornos de grãos, que diminuem, assim, a sua condutividade elétrica. Como ambas amostras foram tratadas em oxigênio, a redução de vacâncias de oxigênio sugerida provavelmente foi induzida por diferentes razões Bi/Fe usadas na preparação desses filmes.

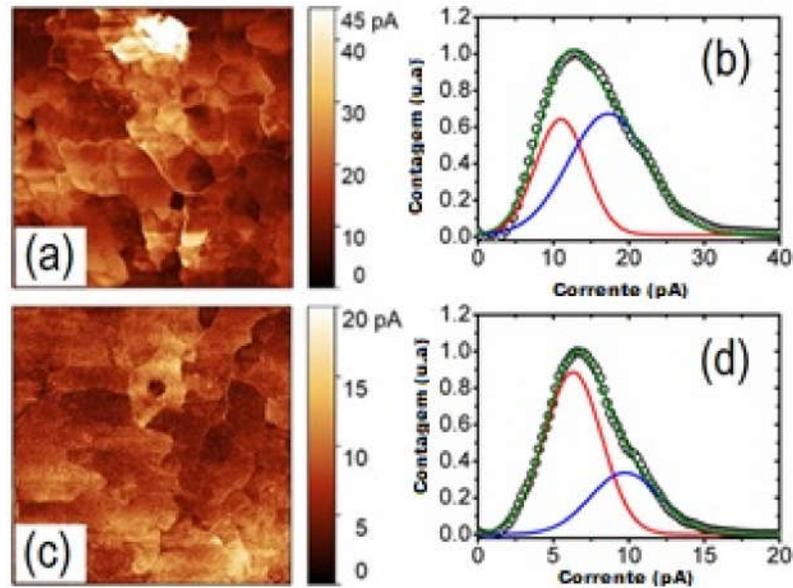


Figura 5.10: Imagens da distribuição de correntes e seus respectivos histogramas: (a) e (b) Amostra 1 e (c) e (d) Amostra 2. Os ajustes nos histogramas foram feitos com a superposição de gaussianas, sendo as curvas vermelhas relativas a baixas condutividades e as azuis relativas as altas condutividades.

5.4 Análise das medidas de XPS

A figura 5.11 apresenta os espectros de XPS para os subníveis (a) Fe 2P, (b) Bi 4f e (c) O1s para as amostras estudadas. Os ajustes das regiões Fe 2p foram feitos com funções gaussiano-lorentzianas. Em todas amostras, os níveis Fe2p são muito semelhantes. Os dois picos, referentes ao Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$, estão em posições separadas por 13.6 eV. Os resultados indicam ainda a coexistência dos íons de ferro Fe²⁺ e Fe³⁺. A presença de um pico satélite próximo à energia de ligação 718.6 eV, característico de Fe³⁺ [110], indica possíveis estados de oxidação do Fe. Dessa forma, os principais picos foram ajustados com duas componentes, as quais se referem ao Fe³⁺ e Fe²⁺ [111, 112], centradas nas energias de ligação próximas a 711.5 eV e 709.9 eV, respectivamente. Enquanto Fe³⁺ é atribuído aos átomos de Fe na rede, Fe²⁺ está relacionado aos defeitos da superfície, isto é, as vacâncias de oxigênio. Na tabela 5.3, estão descritos todos os parâmetros obtidos nos ajustes.

As assimetrias nos picos de Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$ sugerem claramente a coexistência de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ em todas amostras. Nesse caso, os picos satélites também são uma

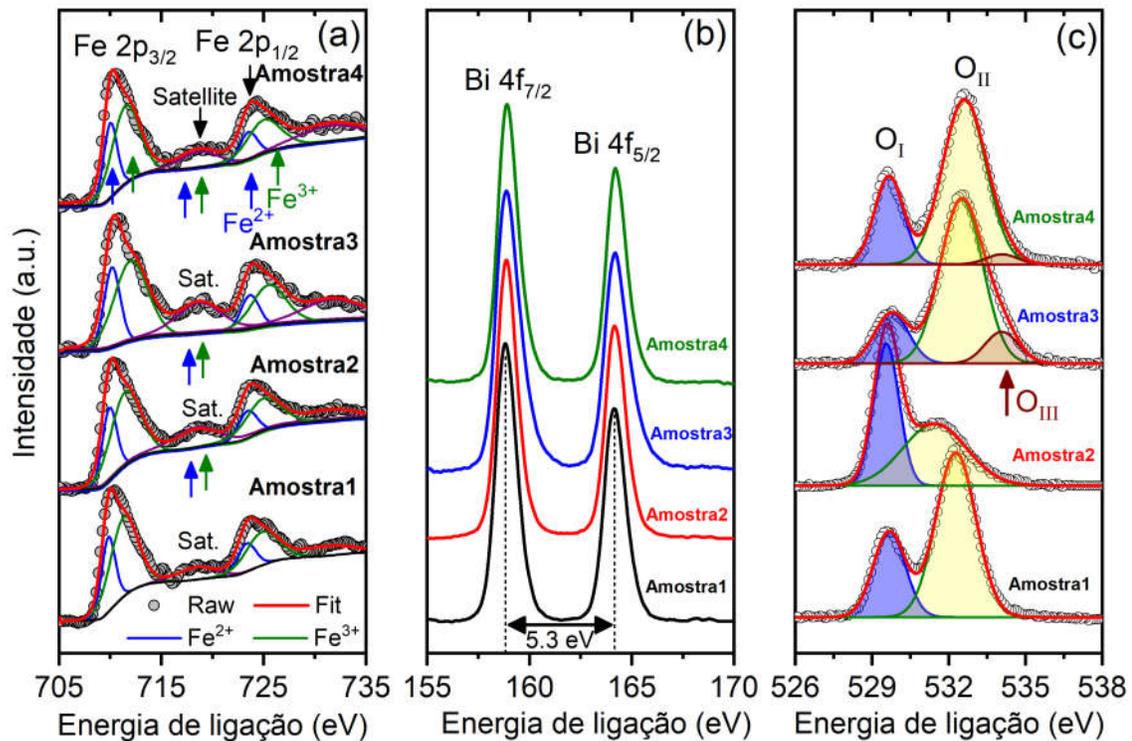


Figura 5.11: Espectro de XPS de (a) Fe 2p; (b) Bi 4f e (c) O 1s para as quatro amostras estudadas.

combinação dos efeitos desses dois tipos de íons. Partindo dos dados presentes na tabela 5.3 obtém-se que a razão entre os estados oxidados Fe^{3+} e Fe^{2+} é aproximadamente 2.1 para as quatro amostras. Dessa forma, conclui-se que os íons Fe^{3+} são predominantes quando comparados aos íons Fe^{2+} . A existência de íons Fe^{2+} é um claro indicativo da existência de vacâncias de oxigênio, uma vez que $V_O^{1+} \rightarrow V_O^{2+} + e^-$ conduz a $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ [113].

A parte (b) da figura 5.11 mostra que os níveis Bi 4f são muito similares. Bi $4f_{7/2}$ e Bi $4f_{5/2}$ estão centrados nas energias de ligação 158.9 eV e 164.2 eV, sendo os picos separados por 5.3 eV. Esses resultados estão em concordância com trabalhos reportados na literatura [113]. Na parte (c) da mesma figura, os níveis centrais de O 1s apresentam dois picos principais, os quais estão denotados como O_I e O_{II}. O pico centrado em O_I é atribuído aos oxigênios da rede do BiFeO₃ [113] e mantém sua posição centrada em ≈ 529.6 eV em todas as quatro amostras. Os picos referentes a O_{II} aparecem na posição ≈ 532.3 eV para as amostras 1, 3 e 4, e 531.7 eV para a Amostra 2. As amostras 3 e 4 ainda apresentam um terceiro pico, denotado por O_{III}, centrado na energia de ligação ≈ 534.0

Tabela 5.3: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes para os níveis Fe2p das amostras estudadas. EL=energia de ligação, FWHM= largura a meia altura.

Amostra	Nível	EL (eV)	FWHM (eV)	Área relativa(%)
Amostra 1	Fe2p _{3/2}	709.9	1.6	13
		711.5	3.2	28
		718.5	4.4	6
	Fe2p _{1/2}	723.5	2.1	12
		725.1	3.8	27
		732.1	6.2	13
Amostra 2	Fe2p _{3/2}	710.0	1.6	17
		711.6	3.5	36
		718.5	4.6	11.6
	Fe2p _{1/2}	723.5	2.2	8.5
		725.2	4.1	17.8
		732.1	6.2	9.1
Amostra 3	Fe2p _{3/2}	710.1	1.9	11.5
		712.1	3.9	24.2
		718.7	5	11.0
	Fe2p _{1/2}	723.7	2.1	11.1
		725.5	3.9	23.4
		731.9	6.5	18.8
Amostra 4	Fe2p _{3/2}	710.0	1.6	11.9
		711.8	3.2	25.0
		718.4	4.3	6.6
	Fe2p _{1/2}	723.6	2.1	11.5
		725.2	3.8	24.2
		732.0	6.9	20.8

eV. Os picos referentes a O_{II} são maiores que os picos referentes a O_I nas amostras 1, 3 e 4, ao passo que apenas na Amostra 2 o pico referente a O_{II} é menor do que o pico referente a O_I. Além do oxigênio da rede (O_I), a assimetria observada nos picos de O_{II} nos espectros de XPS sugere a coexistência de ambas vacâncias de oxigênio em O_{II} (V_O, V_O¹⁺), e O_{II} é assumido como um estado de oxidação ainda maior (V_O²⁺) uma vez que vacâncias com diferentes estados de oxidação são defeitos já reportados para BiFeO₃ [114]. Dessa forma, utilizaram-se três gaussianas para se realizar os ajustes das amostras 3 e 4, de modo a simular a presença de vacâncias V_O¹⁺ e V_O²⁺ em adição ao oxigênio da rede. Tendo por base os resultados aqui obtidos, as amostras 1, 3 e 4 apresentaram uma alta quantidade de vacâncias de oxigênio, (O_{II} e O_{III}) enquanto a Amostra 2, a qual foi preparada com excesso de Fe, uma menor quantidade de vacâncias foi observada, sendo que o oxigênio da rede representa aproximadamente 52.2% da quantidade total. Para os filmes estequiométricos, a quantidade de O_{III} é

de 10.8% para a Amostra 3 e 3.1% para a Amostra 4. No entanto, a quantidade de O_{II} é praticamente a mesma (71.5% para a Amostra 3 e 71.4% para a Amostra 4). Lembrando que, a Amostra 4 foi tratada em atmosfera de oxigênio, os resultados de XPS obtidos mostram que esse tratamento altera a quantidade de oxigênio relacionado a O_{III} , no entanto, não altera a quantidade de oxigênio relacionado a O_{II} . Dessa forma, as análises de XPS indicaram que as superfícies dos filmes finos de $BiFeO_3$ estudados são ricas em Bi e com defeito de oxigênio (vacâncias de oxigênio).

Capítulo 6

Caracterização elétrica

6.1 Efeito da temperatura nas propriedades elétricas

6.1.1 Medidas na temperatura ambiente

Medidas na temperatura ambiente foram realizadas no intervalo de frequências de 100 Hz a 1 MHz. A figura 6.1 ilustra os resultados obtidos para a condutividade dc e o diagrama de Nyquist da impedância das quatro amostras estudadas nesse trabalho.

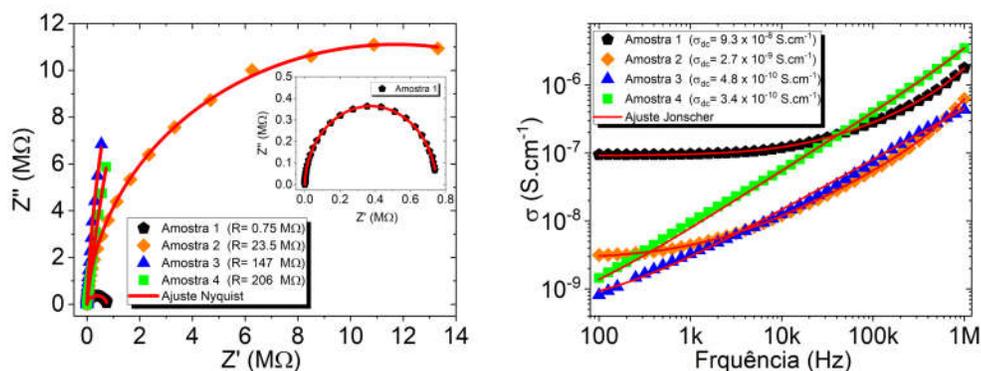


Figura 6.1: À esquerda: diagrama de Nyquist para a impedância com o respectivo ajuste. O inset destaca a semicircunferência da Amostra 1. À direita: comportamento da condutividade em função da frequência em plot log-log e o respectivo ajuste pela equação de Jonscher.

Apenas um arco de circunferência pode ser observado no diagrama de Nyquist

de cada amostra. Dessa forma, para estimar o valor de cada resistência, utilizou-se a equação A.1, obtendo-se valores em concordância com o valor da condutividade dc calculada através do ajuste teórico: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, onde σ_{dc} é a condutividade da amostra, A e n são parâmetros da distribuição independentes da frequência, porém dependentes da temperatura [87]. A partir do fato de se enxergar apenas uma semicircunferência no diagrama de Nyquist para impedância, pode-se concluir que os contornos de grão são muito mais resistivos do que os grãos, ou seja, a condutividade dc é dominada pelo contorno de grão. Como era de se esperar, as amostras mais condutivas (amostras 1 e 2) apresentam uma semi-circunferência mais bem definida nos diagramas de Nyquist e, conseqüentemente, uma maior região de Plateau no espectro da condutividade, indicando o fato óbvio de sua resistência ser menor que das amostras 3 e 4.

A comparação desses resultados com aqueles obtidos pelo refinamento Rietveld sugere que a presença de fase secundária acarreta um aumento da condutividade da amostra. Mais ainda, a condutividade da Amostra 1 é cerca de duas ordens de grandeza maior do que condutividade da Amostra 2, e os refinamentos indicaram uma quantidade percentual de fase secundária cerca de 7 vezes maior (sendo 1.8% na Amostra 1 e 0.25% na Amostra 2). Cabe ressaltar que as medidas elétricas das amostras 1 e 2 foram possíveis apenas após tratamento em oxigênio, pois, sem tratamento, uma quantidade ainda maior defeitos, dadas pelas vacâncias de O_2 , impossibilitava as medidas. A similaridade no diagrama de Nyquist para as amostras 3 e 4, indica que o tratamento em O_2 não induziu mudanças significativas na condutividade dc à temperatura ambiente, uma vez que os valores das respectivas condutividades são muito próximos (na mesma ordem de grandeza). No entanto, o espectro da condutividade indica que a Amostra 4 (tratada em O_2) apresenta uma maior condutividade ac, e mais ainda, essa condutividade aumenta com a frequência em uma taxa maior do que a taxa de aumento da Amostra 3. Esse fato, juntamente com a análise de XPS, sugere que as vacâncias de oxigênio, relacionadas a O_{II} , não são os únicos responsáveis pela condução nessas amostras, na temperatura ambiente. A diferença no espectro da condutividade das amostras 3 e 4 indica ainda que existem diferenças entre suas permissividades, pois, uma vez que a reatância capacitiva ($\chi_C = \frac{1}{\omega C}$) diminui em altas frequências, nessas regiões a condutividade passa a ser dominada pelos elementos

capacitivos. A figura 6.17 corrobora com esse argumento. Conclui-se, portanto, que o tratamento em atmosfera de oxigênio ao reduzir a quantidade do oxigênio relacionado a O_{III} da Amostra 4, alterou as propriedades capacitivas, porém pouco modificou a condutividade dc na temperatura ambiente.

De acordo com os ajustes teóricos obtidos, as condutividades dc das quatro amostras foram $\sigma_{dc} = 9.1 \times 10^{-8}, 2.7 \times 10^{-9}, 3.6 \times 10^{-10}$ e $1.2 \times 10^{-10} S.cm^{-1}$, para as amostras 1, 2, 3 e 4 respectivamente. Nota-se, portanto, que as amostras sem fase secundária apresentam condutividades comparáveis àquelas obtidas para filmes finos de $BiFeO_3$ preparados via rf-sputtering ($\sigma_{dc} \approx 2.8 \times 10^{-10} S.cm^{-1}$) [67], enquanto que as amostras com fases secundárias apresentam valores comparáveis a filmes policristalinos de $BiFeO_3$ obtidos via método de deposição de solução química ($\sigma_{dc} \approx 8.0 \times 10^{-8} S.cm^{-1}$) [115].

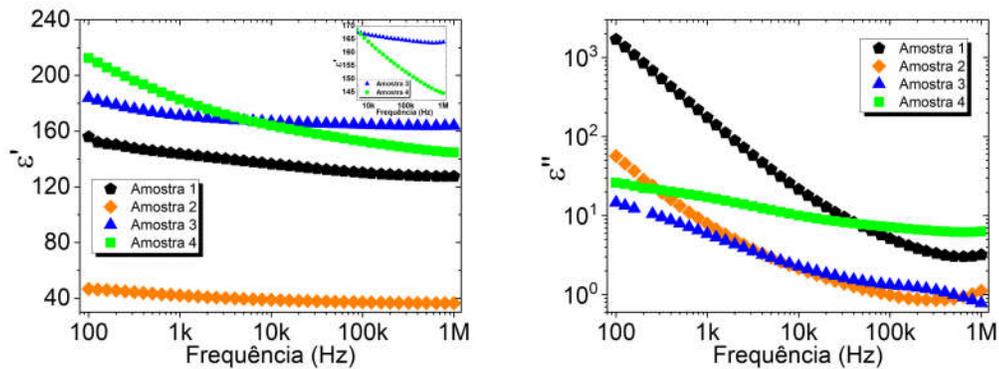


Figura 6.2: Espectro das partes real e imaginária permissividade das quatro amostras na temperatura ambiente. Inset: destaque da diferença entre as permissividades das amostras 3 e 4.

A figura 6.2 apresenta as partes real e imaginária da permissividade das quatro amostras. Em todas as amostras, nota-se que a parte real da permissividade apresenta pouca variação para essa faixa de frequência, enquanto que a variação da parte imaginária é bem mais perceptível. As amostras sem fase secundária apresentam maiores valores de permissividade, em torno de 180, enquanto que as amostras com fases secundárias apresentam valores menores. Nota-se ainda que a Amostra 2, a qual foi cristalizada em maior temperatura e apresentou menor quantidade de vacâncias do tipo O_{II} , apresenta o menor valor de permissividade. A pequena variação nos valores de ϵ' , à medida que os valores da frequência diminuem indicam uma possível

relaxação dielétrica em baixas frequências, ou seja, esse comportamento sugere tempos de relaxação altos.

A diminuição de ϵ' e ϵ'' com o aumento da frequência pode ser compreendida considerando-se que os portadores, nos materiais dielétricos, "saltam" de regiões com alta condutividade (grãos) para regiões de baixa condutividade (contornos de grão) em um analogia com o modelo heterogêneo da estrutura policristalina dada por Koops [116]. Aumentando a frequência do campo aplicado, a probabilidade de os portadores atingirem os contornos de grão diminui e, como consequência, a polarização produzida pelas espécies móveis acumuladas nos contornos de grão diminui. Como ϵ'' está diretamente relacionado a condutividade ($\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$), as amostras que apresentam menor condutividade, apresentarão menores valores de ϵ'' . Os diferentes valores entre as permissividades (real) em baixas frequências das amostras se devem aos efeitos dos diferentes valores de condutividade entre grão e contorno de grão, conforme indicado na tabela 3.2, sendo que as permissividades nessa região irão convergir para o valor da permissividade no contorno de grão (vide equação 3.47). Percebe-se ainda que a condutividade para altas frequências se encontra acima de 10^{-6} Scm^{-1} e, portanto, pela equação 3.46 ($\sigma'_\infty \approx \left(\frac{\epsilon_g}{\epsilon_{gb}}\right)^2 \cdot \sigma_g + \sigma_{gb}$), pode-se inferir que a permissividade do grão é maior do que a permissividade do contorno de grão em um fator entre 100 e 1000, coerente com o fato de o material ser um ferroelétrico. Dessa forma, conclui-se que o espectro da permissividade é característico de polarização interfacial, podendo-se analisar, ao menos qualitativamente, o comportamento das propriedades elétricas com a temperatura levando em conta o modelo que descreve esse fenômeno.

6.1.2 Efeito da temperatura na permissividade elétrica

Inicialmente, estudou-se o perfil da permissividade relativa das quatro amostras em diferentes faixas de temperaturas, sendo: 300K – 440K para a Amostra 1; 300K – 470K para a Amostra 2; 300K – 500K para a Amostra 3 e 300K – 510K para a Amostra 4. A parte real da permissividade (figura 6.3) está associada macroscopicamente à capacitância da amostra e, em nível atômico, essa permissividade se relaciona à formação de dipolos elétricos, normalmente quando da presença de um campo elétrico.

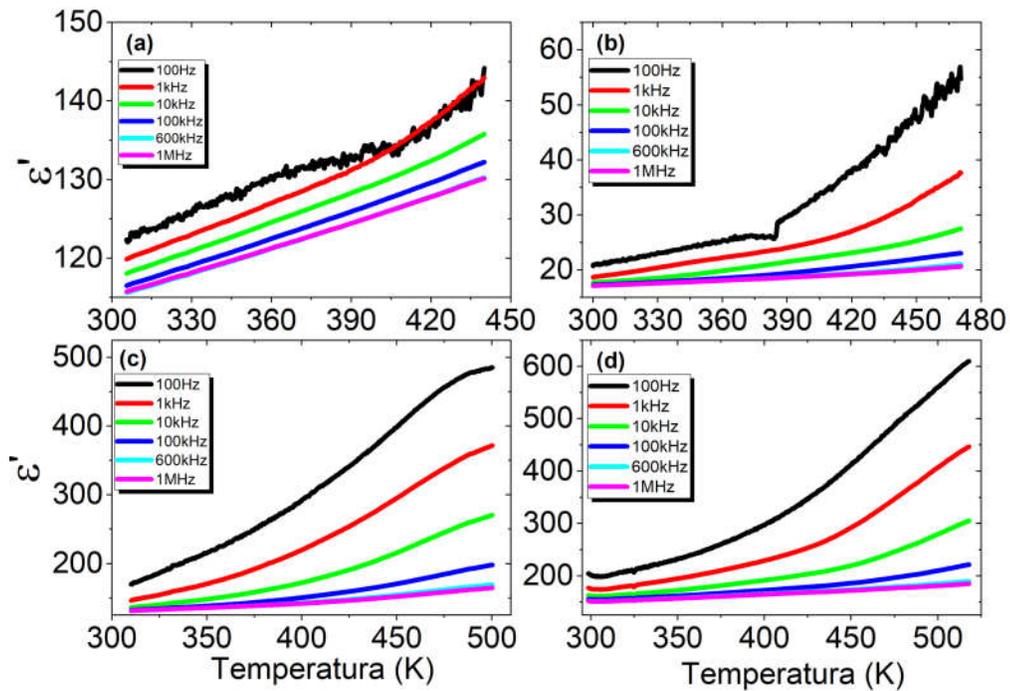


Figura 6.3: Parte real da permissividade em função da temperatura: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

Devido ao fato de a temperatura de Curie ferroelétrica do BiFeO_3 ser muito alta ($\approx 1103\text{K}/830^\circ\text{C}$) e estar fora da faixa de temperatura estudada, não é possível visualizar a transição de fase ferroelétrica. Mais ainda, vacâncias de oxigênio, fases secundárias e efeitos de contornos de grão atuam de modo a impossibilitar a visualização do caráter ferroelétrico das amostras. Dessa forma, para interpretar o comportamento da permissividade descrito na figura 6.3, é necessário considerar os efeitos do grão e do contorno de grão, sendo que a existência dessas duas regiões distintas conduz ao fenômeno de polarização interfacial.

Considerando que as amostras possuem contornos bem mais resistivos do que o grãos [117] e que a permissividade do grão é maior que a permissividade do contorno, pode-se avaliar o comportamento da permissividade com a temperatura via equações 3.46 e 3.47, isto é: $\epsilon'_{dc} \approx \epsilon_{gb}$ e $\epsilon'_{\infty} \approx (\epsilon_{gb}^{-1} + \epsilon_g^{-1})^{-1}$. Assim pode-se compreender o fato da permissividade real ser menor em altas frequências, uma vez que, em altas frequências, os efeitos do grão passam a interferir no valor da permissividade total. Essa interferência se dá de modo a diminuir o valor da permissividade, pois a equação 3.47 indica que a permissividade total é menor do que a menor das permissividades

que compõem a amostra. Portanto, a diminuição da parte real da permissividade em frequências mais altas se deve ao fato de que as amostras possuem grãos com alta condutividade separados por contornos de grãos com menor condutividade [71]. Assim, o comportamento da permissividade pode ser atribuído ao fenômeno de polarização interfacial Maxwell-Wagner (teoria fenomenológica de Koop[116]). Esse argumento foi utilizado na seção anterior para justificar a dispersão da permissividade na temperatura ambiente.

Polarizações interfaciais, assim como processos condutivos, são efeitos que dependem da difusividade, uma vez que envolvem o deslocamento de cargas ao longo do dielétrico. Portanto o aumento da permissividade com o aumento da temperatura é consequência do aumento da difusividade e do fato de não haver transições de fase. No apêndice E está demonstrado que o comportamento da permissividade para polarização interfacial é dado pela equação:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j\frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0}. \quad (6.1)$$

Portanto, a parte real da permissividade tem comportamento idêntico ao de um modelo Debye, ou seja, diminui com o aumento da frequência, o que corrobora com a discussão precedente. O comportamento com a temperatura pode ser compreendido a partir da variável τ . Como τ decresce com o aumento da temperatura (possui um comportamento do tipo Arrhenius), segue que a permissividade deve aumentar quando se eleva a temperatura.

Nota-se ainda que as permissividades das amostras 3 e 4 (estequiométricas) apresentam valores maiores do que as amostras com fases secundárias. Esses resultados sugerem que fases secundárias degradam o comportamento capacitivo das amostras. Isso pode explicar o fato de não ter sido possível obter o “congelamento” dos domínios ferroelétricos para as amostras 1 e 2, conforme mostrado na figura 5.7 para as amostras 3 e 4, isto é, a presença de fases secundárias causou uma alteração na permissividade e, conseqüentemente, nas propriedades ferroelétricas das amostras.

6.1.3 Condutividade elétrica

A equação 6.1 permite ainda obter uma descrição qualitativa do comportamento da condutividade com a temperatura. A figura 6.4 apresenta esse comportamento para as quatro amostras.

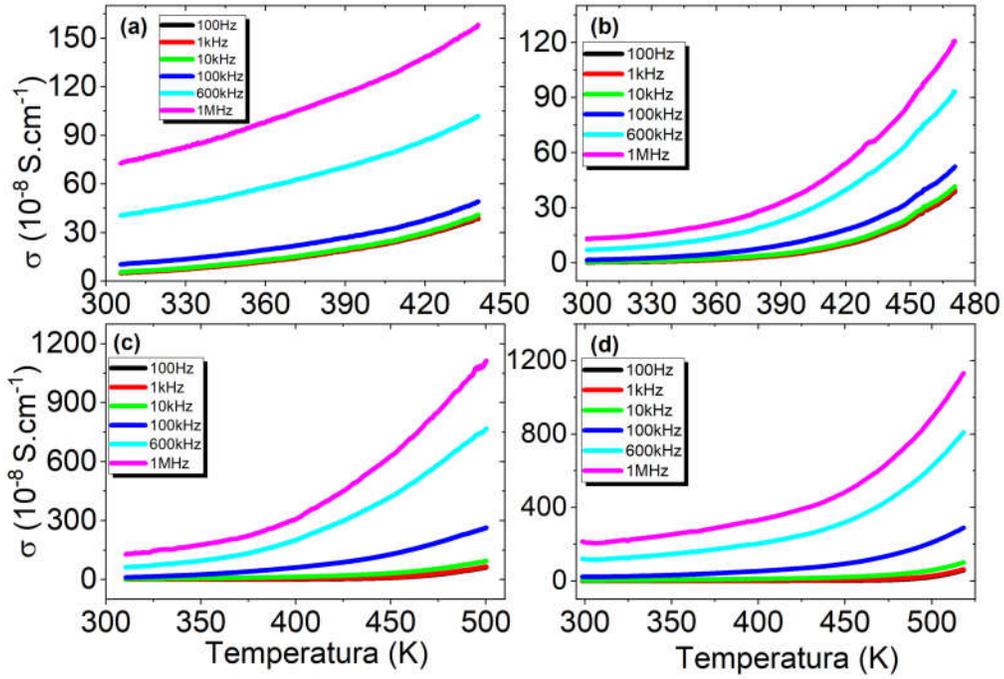


Figura 6.4: Parte real da condutividade em função da temperatura: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

Partindo da equação 6.1, tem-se que a parte imaginária da permissividade é dada por:

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} .$$

Dessa forma, a condutividade ac ($\sigma^* = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^*$) é dada por:

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \Rightarrow \sigma' = \varepsilon_0 \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega^2\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \sigma_{dc} .$$

Derivando a com relação a ω obtém-se $\frac{d\sigma'}{d\omega} = \frac{2\varepsilon_0\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} > 0$. Portanto, a parte real da condutividade deve ser crescente com a frequência, mostrando a concordância entre o modelo e os dados experimentais. Fenomenologicamente, o aumento da condutividade

ac com a frequência é tido como uma característica universal dos sólidos amorfos e policristalinos [118]. Vários trabalhos na literatura abordam esse comportamento “universal”(ver [118] e [119] por exemplo) e uma exploração mais minuciosa dessas propriedades foge ao escopo desse trabalho.

O comportamento da condutividade com a temperatura pode ser compreendido pelo termo σ_{dc} na segunda parcela de σ' . Como σ_{dc} aumenta segundo uma lei tipo Arrhenius com a temperatura, segue que a condutividade ac também deve aumentar com a temperatura.

6.1.4 Parte imaginária do módulo elétrico

A relação existente entre permissividade e admitância (vide tabela 3.1) faz com que as curvas de G e B apresentem o mesmo comportamento das curvas σ' e ϵ' respectivamente. Dessa forma, toda informação contida na permissividade pode ser relacionada ao estudo da admitância, conforme feito acima.

Talvez porque todas informações relevantes estejam contidas na permissividade (consequentemente na admitância), não é comum encontrar na literatura estudos que descrevam o comportamento da impedância ou do módulos elétrico com a temperatura. No entanto, ao plotar os gráficos das partes real da impedância, nota-se que essa apresenta um máximo em baixas frequências (menores que $3kHz$). Mantendo fixa a frequência, o comportamento das curvas de Z' é o mesmo das curvas de M'' (pois $Z' = \omega C_0 M''$). Dessa forma, optou-se pelo plot das curvas de M'' vs T , pois o valor desse formalismo no ponto de máximo varia menos do que os valores de Z' .

Os gráficos na figura 6.5 indicam que os pontos de máximo se deslocam para maiores temperaturas quando se aumenta a frequência. Para compreender o significado desses máximos, os quais ocorrem da mesma forma em Z' , deve-se derivar M'' com relação à temperatura e igualar a zero. Como em baixas frequências os efeitos do contorno de grão se sobressaem, pode-se considerar que apenas um circuito RC em paralelo se faz necessário para uma análise qualitativa do fenômeno. Dessa forma,

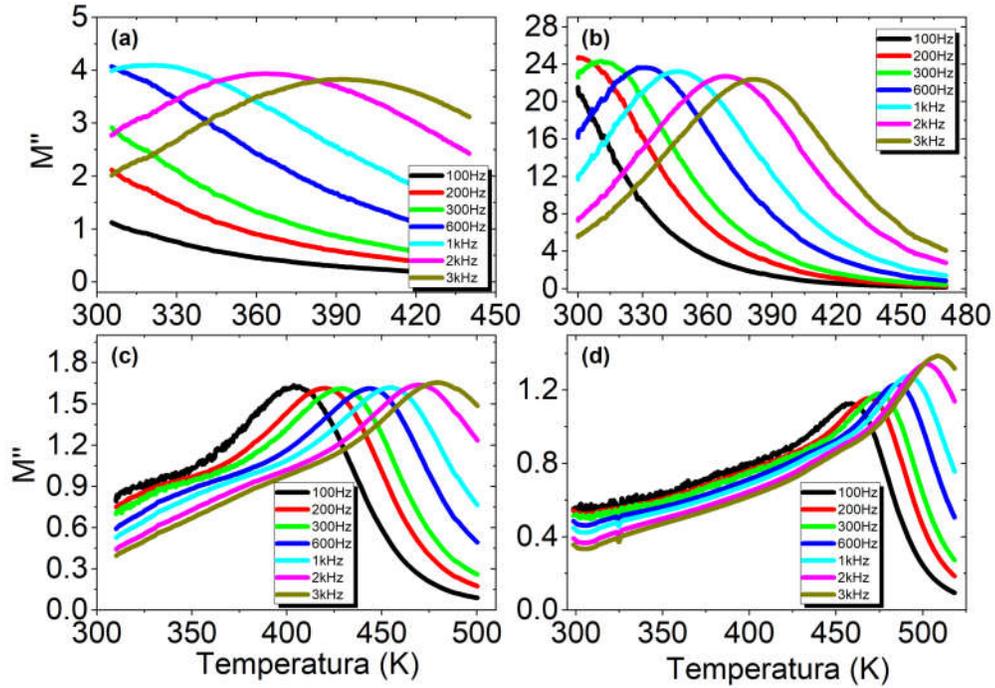


Figura 6.5: Parte imaginária do módulos elétrico em função da temperatura: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

segundo o modelo proposto no apêndice E, tem-se:

$$M'' \approx \frac{\omega C_0 R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2}, \text{ portanto } \frac{dM''}{dT} = 0 \Rightarrow \frac{dM''}{dR_{gb}} \cdot \frac{dR_{gb}}{dT} = 0 \Rightarrow$$

$$\omega C_0 [1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2] = 2 R_{gb} (\omega C_{gb})^2 \omega C_0 R_{gb} \Rightarrow R_{gb} = \frac{1}{\omega C_{gb}}.$$

Assim, a temperatura na qual ocorre o máximo é aquela em que a reatância capacitiva é igual a resistência, ou seja, nessa temperatura a tangente da perda $\left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'}\right)$ vale 1. Sabendo que R_{gb} segue uma lei do tipo Arrhenius, tem-se:

$$R_{gb} = \frac{1}{\omega C_{gb}} \Rightarrow A e^{\frac{E_a}{kT_m}} = \frac{1}{\omega C_{gb}} \Rightarrow \ln(A) + \frac{E_a}{kT_m} = \ln\left(\frac{1}{\omega C_{gb}}\right) \Rightarrow$$

$$T_m = \frac{E_a}{k} \left[\ln\left(\frac{1}{A \omega C_{gb}}\right) \right]^{-1}. \quad (6.2)$$

Na equação acima, T_m é a temperatura em que ocorre o máximo valor de M'' , E_a é a energia de ativação dos processos condutivos e A é o fator pré-exponencial.

A partir da equação 6.2 podemos inferir que a Amostra 1 tem a menor energia de ativação, enquanto a Amostra 4 tem a maior. Dessa forma, uma análise das curvas M'' vs T permite, em uma primeira análise, a mensurar a relação entre as energias de ativação de processos condutivos de duas amostras. No entanto, para uma análise quantitativa, é necessário realizar os ajustes teóricos e obter os valores das energias de ativação. Isso será feito nas próximas seções.

6.2 Efeito da frequência nas propriedades elétricas

6.2.1 Considerações gerais

Para avaliar a influência da frequência nas propriedades estudadas e obter as respectivas energias de ativação, primeiro visualizou-se os espectros das quatro amostras na temperatura ambiente. Com isso, foi possível fazer uma comparação inicial acerca da condutividade das amostras, estabelecendo assim um critério para a escolha do intervalo de temperatura a ser utilizado em cada medida, sendo que intervalos de temperatura maiores foram utilizados para as amostras menos condutivas.

Como as amostras 3 e 4 possuem menor condutividade, em baixas temperaturas não foi possível visualizar a frequência de relaxação, uma vez que amostras menos condutivas apresentaram relaxação em menores frequências, fora do espectro analisado para a presente situação. Assim sendo, o intervalo de temperatura foi escolhido de modo que fosse possível visualizar os picos de relaxação do grão e do contorno de grão na parte imaginária do módulo. Dessa forma, as amostras mais condutivas tiveram suas propriedades avaliadas partindo de temperaturas menores, ao passo que para as amostras menos condutivas (na temperatura ambiente), foi necessário utilizar faixas de temperaturas partindo de maiores valores.

6.2.2 Evolução das frequências de relaxação

A tabela 6.1 abaixo apresenta os valores dos intervalos de temperatura utilizados para avaliar os efeitos das frequências nas propriedades elétricas.

Tabela 6.1: Intervalo de temperaturas utilizados nas análises de condutividade.

Amostra	Intervalo de temperatura	Condutividade a 300K
Amostra 1	320K – 410K	$9.3 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$
Amostra 2	320K – 410K	$2.7 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$
Amostra 3	435K – 500K	$4.8 \cdot 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$
Amostra 4	470K – 515K	$3.4 \cdot 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$

Como demonstrado na introdução teórica, o tempo de relaxação (e consequentemente a frequência de relaxação) de um processo condutivo está relacionado com a condutividade através equação

$$\sigma_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\tau} \Rightarrow \sigma_{dc} = \omega_Z \epsilon_0 \epsilon ,$$

onde ω_Z é a frequência de relaxação da impedância. Dessa forma, pode-se ter uma ideia comparativa dos valores de condutividade apenas observando a frequência de relaxação. O fato dessa frequência evoluir com a temperatura seguindo um comportamento tipo Arrhenius, torna os logaritmos das frequências de relaxação proporcionais à energia de ativação, ou seja, para dois valores de temperatura fixos, o espaçamento entre suas respectivas frequências de relaxação é proporcional à energia de ativação. Abaixo está demonstrado esse fato matematicamente.

$$f_1 = A e^{-\frac{E_a}{kT_1}} \quad e \quad f_2 = A e^{-\frac{E_a}{kT_2}} \Rightarrow \ln(f_1) - \ln(f_2) = E_a \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Na equação acima f_1 e f_2 são as frequências de relaxação nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente e E_a é a energia de ativação. Assim, dadas duas amostras diferentes, pode-se identificar a de maior energia de ativação como sendo aquela que apresenta maior espaçamento entre suas frequências de relaxação.

As partes **(a)** e **(b)** da figura 6.6 apresentam a evolução das frequências de relaxação

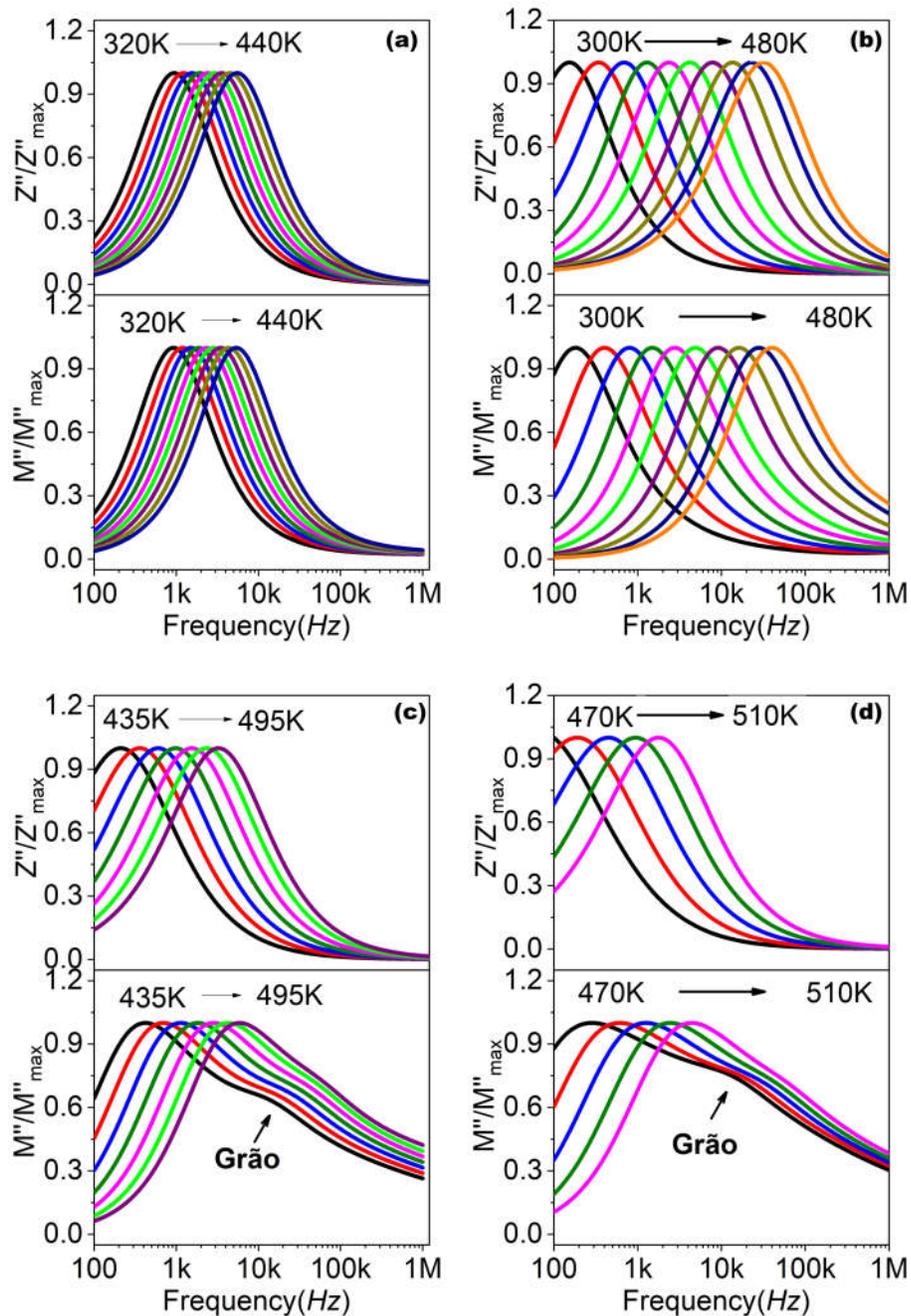


Figura 6.6: Evolução das frequências de relaxação com a temperatura, sendo: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

para as amostras 1 e 2, onde escolheu-se curvas “espaçadas” em 20K. Apenas um pico pode ser percebido tanto na impedância quanto no módulo, sendo esse pico referente ao comportamento dos contornos de grão. O maior espaçamento entre duas frequências de relaxação consecutivas na Amostra 2 permite concluir que sua energia de ativação é maior em comparação com a Amostra 1. As partes (c) e (d) da

mesma figura apresentam a evolução das frequências de relaxação para as amostras 3 e 4, sendo as curvas referentes à Amostra 3 “espaçadas” em 15K, enquanto que o espaçamento das curvas na Amostra 4 é de 10K. Em ambas curvas, é possível identificar os picos referentes aos contornos de grão e referentes ao grão no espectro do módulo elétrico. O grande espaçamento entre as frequências de relaxação na Amostra 4 indica um valor de energia de ativação mais elevado, corroborando com o que foi inferido na seção anterior. Nota-se ainda que o deslocamento dos picos referentes ao grão é mais “lento” do que a evolução dos picos referentes ao contorno. Logo, conclui-se que as energias de ativação referente ao grão são menores que as energias referentes aos contornos de grão.

6.2.3 Comportamento da permissividade

No intuito de se estudar a influência da frequência na permissividade (figura 6.7), deve-se considerar as distribuições nos tempos de relaxação, ou seja, o modelo de polarização interfacial deve ser avaliado de uma maneira mais aprofundada do que anteriormente.

Na Figura 6.7, observa-se que, para baixas frequências e a uma dada temperatura, há um máximo da permissividade, que decai com o aumento da frequência. Assim, os resultados mostrados indicam que o decaimento da permissividade com a frequência pode se dar pelo fato de que a faixa de frequências estudada se encontra acima das frequências de relaxação associadas ao acúmulo de cargas em contornos de grão. Os gráficos presentes na figura acima sugerem, portanto, um alto valor de ε_s , ou seja, pode-se considerar a situação limite descrita pela figura 3.8. Entretanto, fosse puramente esse o caso, não seria identificado nenhuma dispersão, isto é, os valores de ε' seriam constantes.

A partir do modelo de distribuição dos tempos de relaxação utilizado, a permissividade do contorno de grão

$$\varepsilon'_{gb} = \varepsilon_{gb} + \frac{A}{C_0 \omega^{1-n}} \text{sen} \left(\frac{n\pi}{2} \right), \quad (6.3)$$

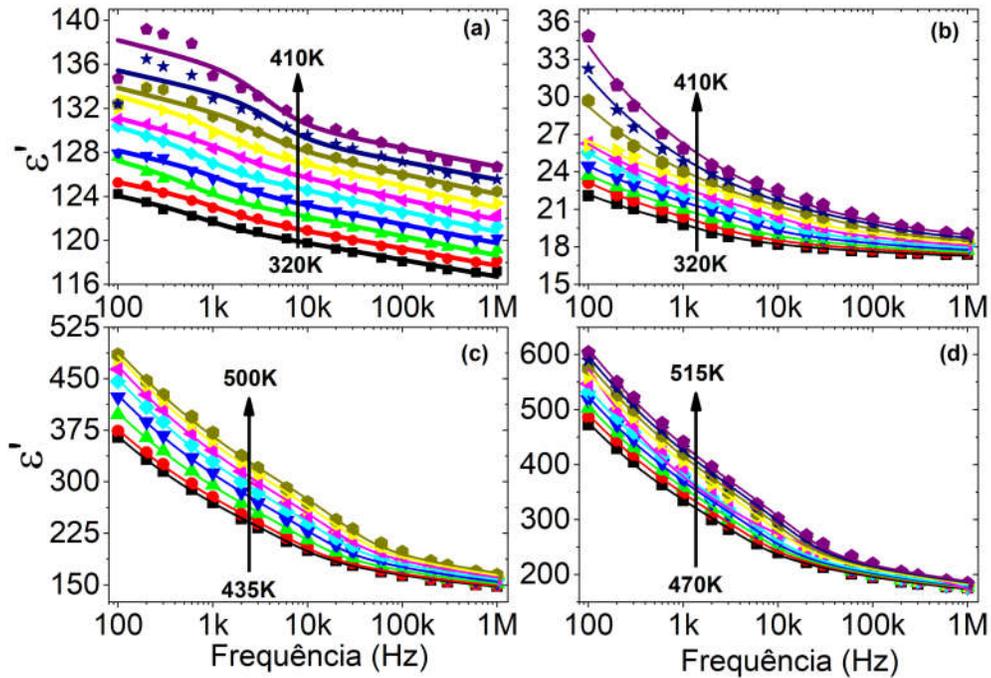


Figura 6.7: Espectro da parte real da permissividade com os respectivos ajustes para a faixa de temperaturas estudada: **(a)** Amostra 1, **(b)** Amostra 2, **(c)** Amostra 3 e **(d)** Amostra 4.

indica que um aumento da frequência deve diminuir o valor da permissividade. No entanto a permissividade do grão,

$$\varepsilon_g = \frac{1}{\omega_Z RC_0} \text{ (onde } \omega_Z \text{ é a frequência de relaxação da impedância) ,} \quad (6.4)$$

é independente da frequência. Desta forma, com base nesses argumentos, pode-se justificar que a variação experimental da permissividade das amostras possivelmente se deve à polarização interfacial nos contornos de grão. Portanto, a dispersão observada indica a existência de regiões com diferentes permissividades: grão e contornos de grão.

Dito isso, algumas observações devem ser feitas. Levando em consideração que a única diferença entre os circuitos equivalentes aos grãos e aos contornos de grão reside na presença do elemento CPE nos contornos, então é possível interpretar esse elemento, de acordo com o modelo proposto, como a contribuição da polarização interfacial à permissividade na faixa de frequências estudada. Os ajustes contidos na

figura foram realizados levando-se em consideração o modelo teórico adotado nos outros formalismos.

Partindo dos resultados obtidos através dos ajustes teóricos foi possível separar as contribuições das permissividades do grão (ϵ_g) e do contorno de grão (ϵ_{gb}). A permissividade teórica total das amostras foi construída para efeitos de comparação com a permissividade experimental. Por fim, a permissividade limite, dada pela equação $\epsilon'_\infty \approx (\epsilon_{gb}^{-1} + \epsilon_g^{-1})^{-1}$, também foi avaliada. Todos esses gráficos se encontram na figura 6.8 para as frequências de 100Hz e 1MHz.

Devido à alta condutividade da Amostra 1, não foi possível obter valores referentes a permissividade (e condutividade) para o grão. Provavelmente os efeitos do grão na Amostra 1 se tornam perceptíveis em frequências mais altas do que o espectro analisado. Dessa forma, a dispersão na permissividade da Amostra 1 é descrita unicamente através do elemento CPE, ou seja, a distribuição dos tempos de relaxação é responsável pela dispersão da permissividade.

Em todas as amostras apresentadas na figura 6.8, nota-se que o valor da permissividade do grão é maior do que no contorno. Isso é esperado, devido à ferroeletricidade do BiFeO_3 . Como a temperatura de Curie ferroelétrica ($\approx 1100\text{K}$) é muito maior do que a faixa analisada, apenas pequenas variações na permissividade do grão são percebidas. Os valores da permissividade total estão em boa concordância com os dados experimentais, e ambas são menores do que a menor permissividade (no contorno), corroborando o modelo utilizado. O valor da permissividade limite ($\epsilon'_\infty \approx [\epsilon_{gb}^{-1} + \epsilon_g^{-1}]^{-1}$) é muito próximo do valor da permissividade a 1MHz, porém muito distantes das permissividades a 100Hz. Dessa forma, no presente trabalho, o termo altas frequências, referir-se-á a frequências acima de 1MHz. Por fim, a proximidade entre os valores da permissividade da amostra e as permissividades do contorno de grão a 100Hz, permite dizer que os efeitos de distribuição dos contornos de grão influenciam o comportamento da amostra majoritariamente em baixas frequências, sendo que os efeitos do grão são percebidos em frequências mais altas, corroborando com os argumentos presentes nas seções anteriores.

Cabe destacar que as amostras estequiométricas (sem fase secundária) apresenta-

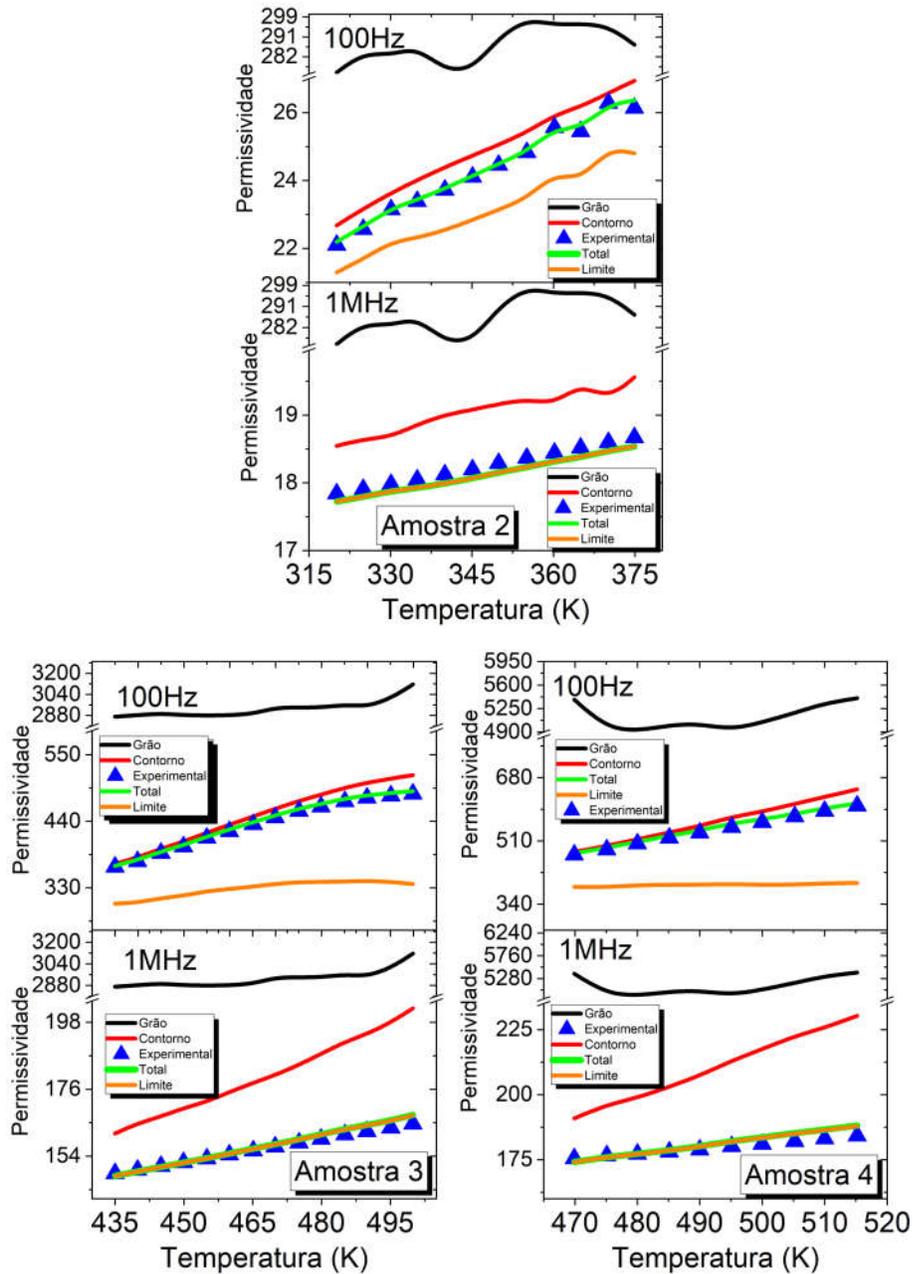


Figura 6.8: Curvas teóricas e experimentais para a permissividade em função da temperatura. Acima: medidas a 100Hz. Abaixo: medidas a 1MHz.

ram grãos com permissividade muito maior, sugerindo assim que as propriedades ferroelétricas são muito afetadas pela presença de fases secundárias.

6.2.4 Comportamento da condutividade

Para complementar os resultados, foram elaborados os gráficos das condutividades em função da frequência para diferentes temperaturas (figura 6.9). Em cada temperatura, a extrapolação da curva para uma frequência nula fornece o valor da condutividade dc das amostras em estudo. Nota-se também que há tendência do aumento da condutividade com a frequência para temperaturas constantes. Entretanto, observa-se que se faz necessária uma frequência mínima para que a condutividade de fato passe a aumentar (região de Plateau), sendo essa relacionada à temperatura em que são feitas as medidas, isto é, quanto maior a temperatura, maior a região de Plateau.

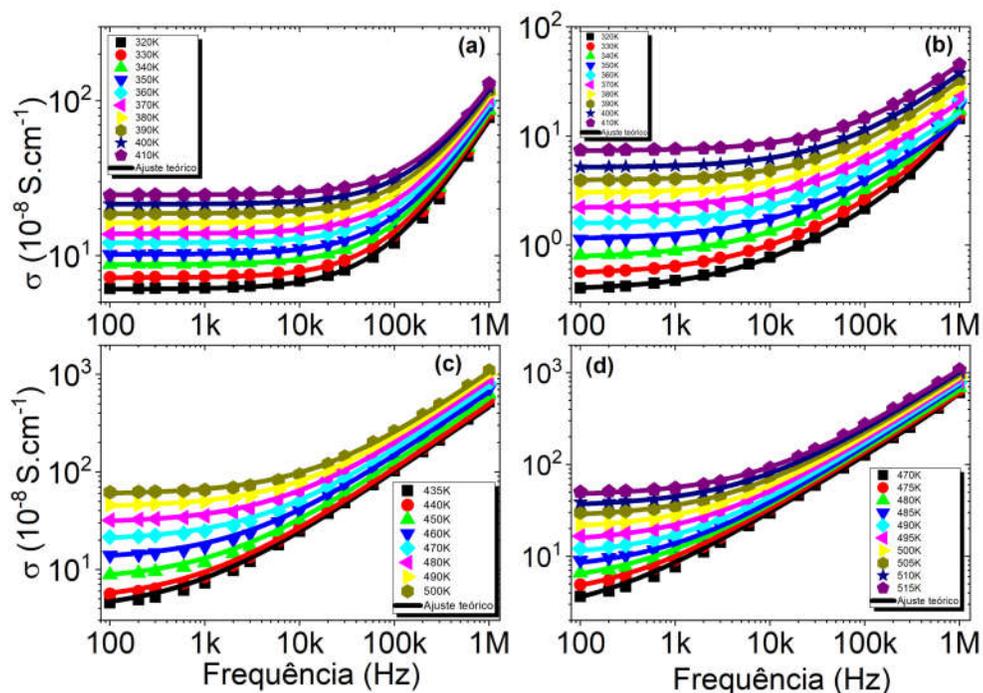


Figura 6.9: Espectro da condutividade com os respectivos ajustes para a faixa de temperaturas estudada: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

Por sua vez, em uma dada frequência, o aumento da temperatura também resulta na elevação da condutividade, o que é justificado pelas maiores difusividades dos portadores iônicos. De acordo com o modelo utilizado, a condutividade pode ser

descrita pela equação de Jonscher [87],

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A.\omega^n . \quad (6.5)$$

Dessa forma, uma maior região de Plateau indica que os valores de σ_{dc} são muito maiores do que a outra parcela presente na equação acima. Em outras palavras, efeitos condutivos se sobrepõem aos efeitos capacitivos. Conforme apresentado na figura 6.9, as amostras com fases secundárias (1 e 2) apresentam maiores regiões de Plateau, ou seja, nessas amostras as propriedades capacitivas são suprimidas, ao passo que nas amostras sem fase secundária (3 e 4), as menores regiões de Plateau (mesmo em altas temperaturas) indicam propriedades capacitivas mais intensas, conforme apresentado na seção anterior.

6.2.5 Obtenção dos ajustes e comportamento da impedância e do módulo

Conforme demonstrado, o circuito equivalente proposto descreve, qualitativamente, o comportamento elétrico das amostras na faixa de frequências estudada e fornece pistas para avaliarmos quais são os processos envolvidos nesse comportamento. Para avaliar sua eficácia em termos quantitativos, faz-se necessário contabilizar os efeitos de distribuição de tempos de relaxação [82]. Foram feitos ajustes dos pontos experimentais das partes real e imaginária da impedância e do módulo nas faixas de temperatura já apresentadas, usando-se as equações 4.6 a 4.9. Os parâmetros desses ajustes estão no apêndice F.

Por sua vez, a justificativa para uso desses formalismos na obtenção dos ajustes é o fato de habilitar a visualização dos efeitos individuais de processos em baixas frequências, associados principalmente aos contornos de grão, sendo os efeitos do grão percebidos, não de maneira majoritária, em altas frequências. Assim, pelo perfil dos pontos experimentais em função da frequência nas diferentes temperaturas, é possível estimar os valores para os parâmetros R_{gb} , C_{gb} , R_g e f_g , que são introduzidos no software como valores iniciais a partir dos quais os ajustes finos são feitos, resultando

em maior consistência dos parâmetros calculados. A seguir, são apresentadas as figuras que atestam a boa qualidade dos ajustes, optou-se pelo plot log-log justamente para evidenciar que, mesmo para pequenos valores dos formalismos os ajustes teóricos estão concordando muito bem com os dados experimentais.

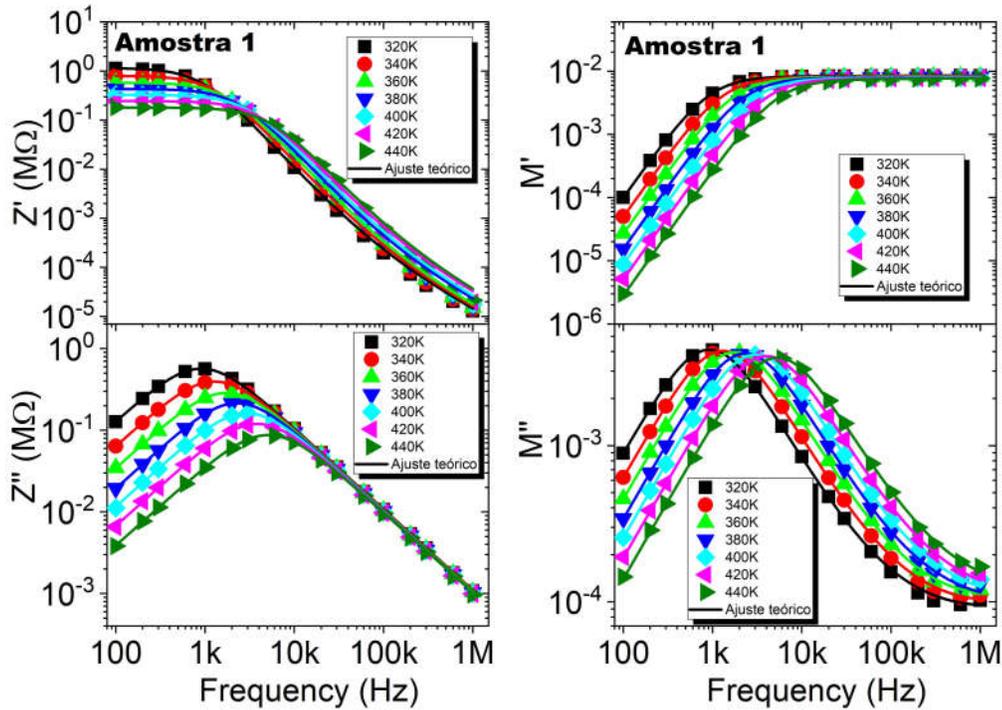


Figura 6.10: **Amostra 1** : Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, e do módulo em função da frequência na faixa de 100Hz a 1MHz em temperaturas selecionadas.

Nas figuras referentes à Amostra 1, não é possível identificar de maneira direta a manifestação dos efeitos do grão, conforme dito anteriormente. Isso se deve à alta condutividade do mesmo. A alta condutividade do grão indica uma baixa resistência, a qual se reflete em um valor muito pequeno de Z'' , impossibilitando a visualização do comportamento do grão no espectro da impedância. Já no espectro da parte imaginária do módulo elétrico, a alta condutividade do grão faz com que a frequência de relaxação se desloque para valores fora da faixa de frequências analisada. No entanto, a dispersão da permissividade nos permite, ao menos qualitativamente, evidenciar a existência desses efeitos no comportamento da amostra.

Similarmente ao que acontece nas figuras da Amostra 1, não é possível identificar os efeitos do grão no espectro de impedância da Amostra 2. No entanto, por ser menos

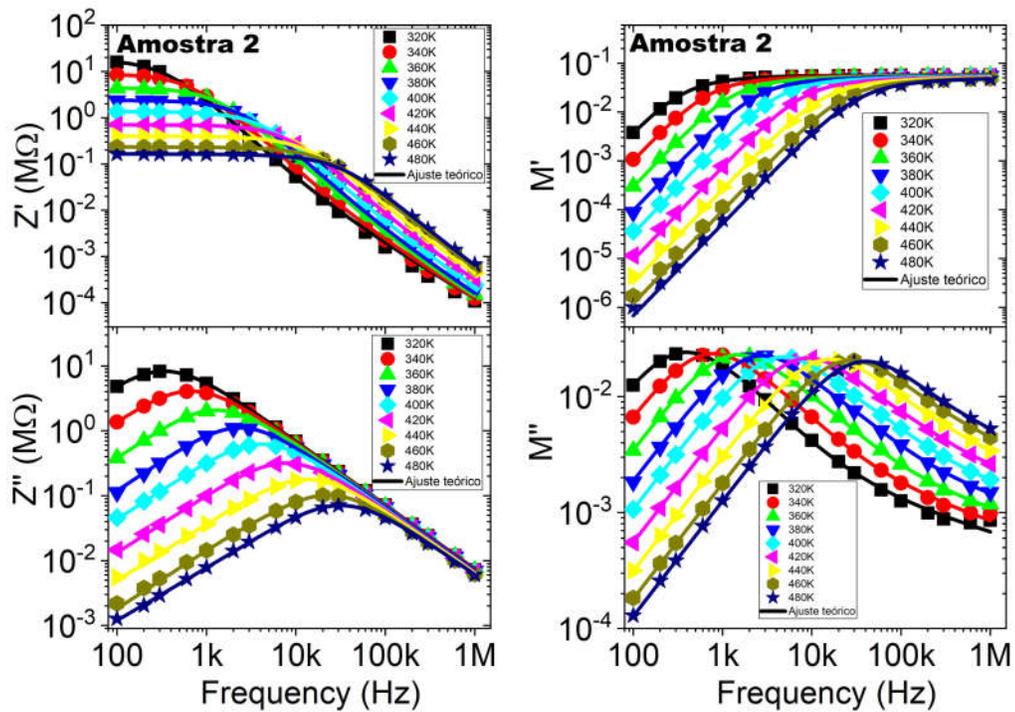


Figura 6.11: **Amostra 2** : Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, e do módulo em função da frequência na faixa de 100Hz a 1MHz em temperaturas selecionadas.

condutiva que a Amostra 1, pode-se identificar (e quantificar) os efeitos do grão no espectro da parte imaginária do módulo elétrico. Esses efeitos podem ser percebidos graças ao alargamento da meia altura em M'' . Como a frequência de relaxação do grão varia de aproximadamente 2KHz a mais de 85KHz (vide apêndice F), e o inverso da capacitância do grão obtida é comparável ao inverso da capacitância do contorno de grão, os dois efeitos se superpõem no espectro de M'' causando o alargamento da meia altura.

A Amostra 3 apresenta a menor condutividade na temperatura ambiente, a qual é praticamente três ordens de grandeza menor que a condutividade da Amostra 1 e uma ordem de grandeza menor que a condutividade da Amostra 2. Essa baixa condutividade e o fato de a capacitância do grão ser maior que a capacitância do contorno de grão permite a distinção bem clara dos dois fenômenos na parte imaginária do módulo. Mais ainda, a baixa condutividade na temperatura ambiente e a alta energia de ativação em comparação às amostras anteriores fazem com que picos de relaxação, tanto na impedância quanto no módulo, apareçam apenas em altas temperaturas, daí

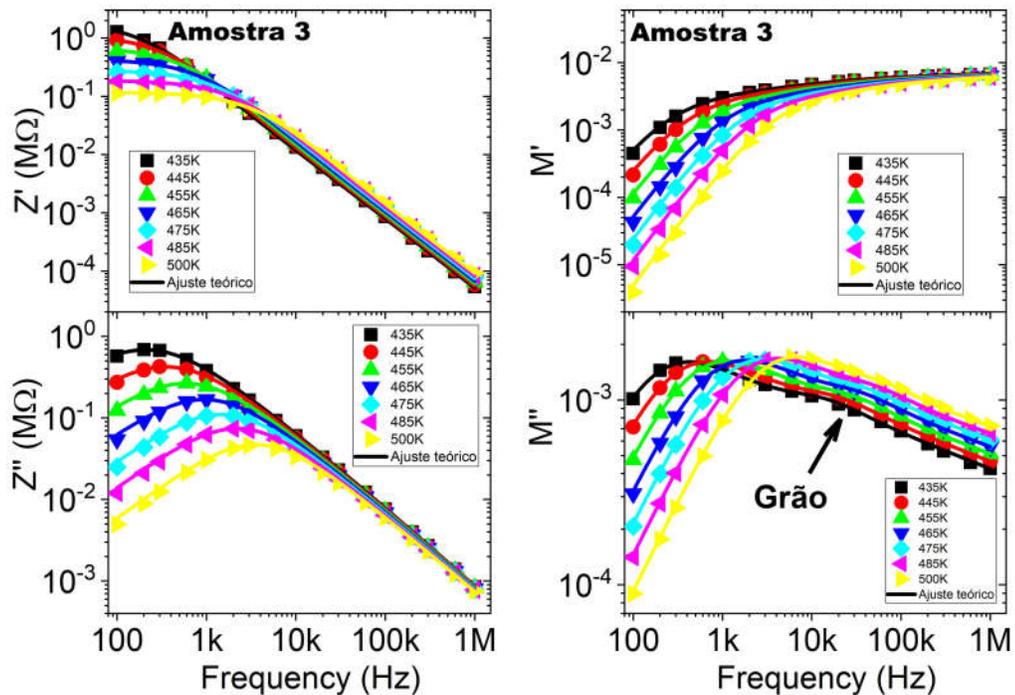


Figura 6.12: **Amostra 3**: Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, e do módulo em função da frequência na faixa de 100Hz a 1MHz em temperaturas selecionadas.

a necessidade de se utilizar temperaturas maiores do que as utilizadas anteriormente.

Assim como ocorreu com a Amostra 3 (figura 6.12), a baixa condutividade permite que os efeitos do grão sejam percebidos claramente na Amostra 4, conforme evidenciado na figura 6.13. No entanto, embora a Amostra 4 apresente uma maior condutividade na temperatura ambiente do que a Amostra 3, as relaxações apareceram em mais altas temperaturas, indicando que a Amostra 4 apresenta uma maior energia de ativação que a Amostra 3.

6.3 Visualização nos diagramas de Nyquist

Com o intuito de aprofundar a discussão e confirmar o bom ajuste teórico aos dados experimentais, apresenta-se os resultados obtidos pelos ajustes nos diagramas de Nyquist para a impedância e para o módulo elétrico. A figura 6.14 apresenta o diagrama de Nyquist para a impedância de algumas temperaturas selecionadas das

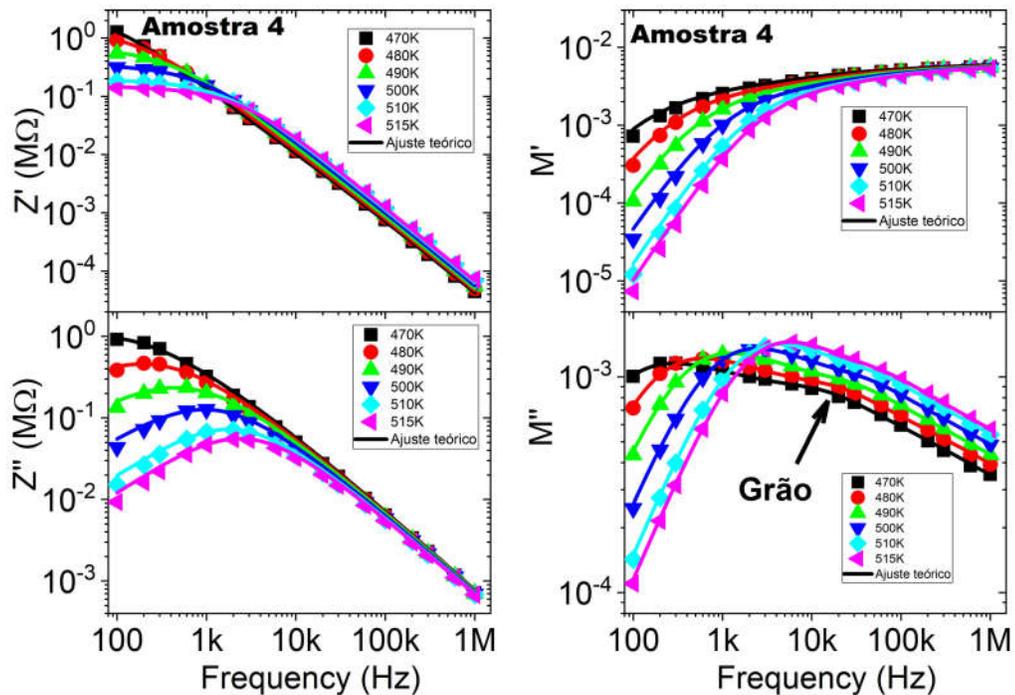


Figura 6.13: **Amostra 3**: Pontos experimentais das componentes real (acima) e imaginária (abaixo) da impedância, e do módulo em função da frequência na faixa de 100Hz a 1MHz em temperaturas selecionadas.

quatro amostras estudadas no presente trabalho.

Conforme discutido na seção 3.6, se as condutividades do grão e do contorno de grão tivessem valores próximos, isto é, $R_{gb} \approx R_g$, duas semicircunferências deveriam ser vistas no diagrama de Nyquist. Entretanto, o fato de apenas uma semicircunferência estar presente indica que a região menos condutiva (o contorno de grão) domina a condutividade das amostras. Nota-se que os efeitos devidos aos grãos são imperceptíveis para todas amostras, como deveria ser, uma vez que $R_{gb} \gg R_g$. Entretanto, para uma real compreensão dos mecanismos responsáveis pela condutividade nesses sistemas, essa pequena contribuição devida ao grão deve ser contabilizada, pois, embora a contribuição do grão seja imperceptível nos diagramas de impedância, seus efeitos se tornam mais evidentes nos diagramas do módulo elétrico, como pode-se notar na figura 6.15. Cabe destacar novamente que os ajustes foram feitos considerando os efeitos do grão, e os gráficos no inset estão exibidos em escala logarítmica devido ao fato de que, em escala linear, os ajustes escondem pequenos desvios nas regiões de alta frequência. Portanto, pode-se afirmar que os ajustes aqui apresentados descrevem

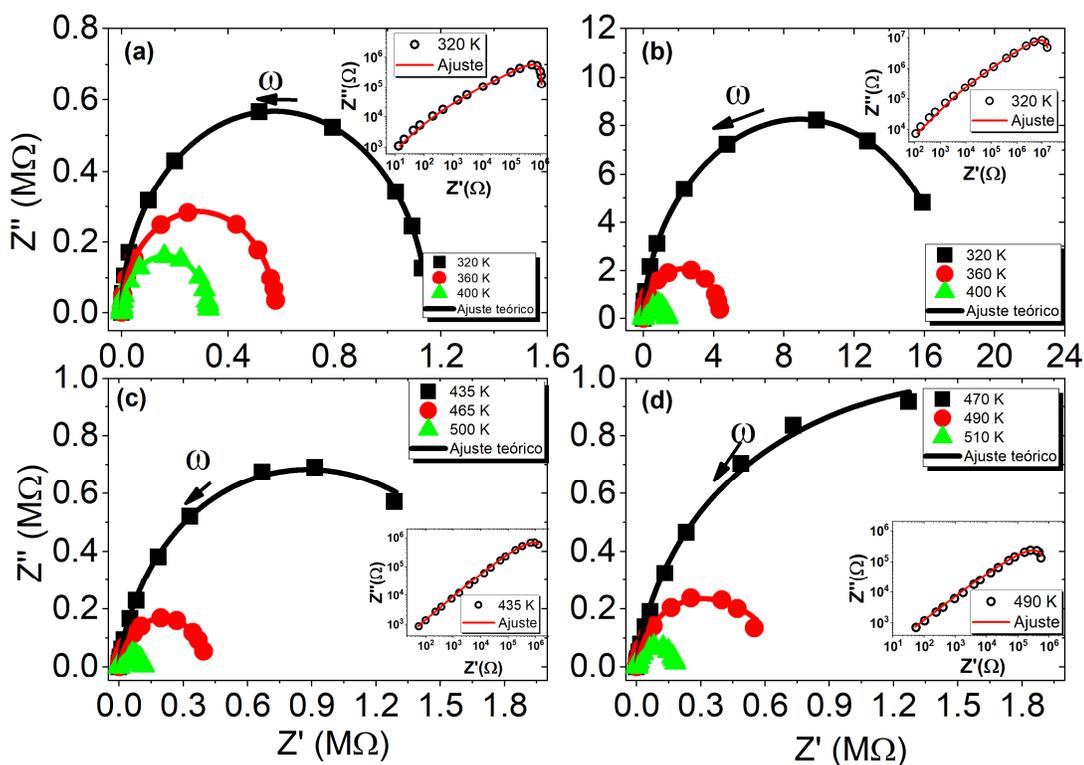


Figura 6.14: Diagrama de Nyquist para impedância das amostras estudadas: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4. Os insets são os diagramas de Nyquist em escala log-log.

de maneira satisfatória os dados experimentais obtidos.

A figura 6.15 acima apresenta os diagramas de Nyquist para o módulo elétrico para as amostras estudadas. Apesar das curvas quase simétricas observadas nesta figura para a Amostra 1 (a qual não foi possível mensurar os efeitos do grão), as curvas assimétricas para as amostras 2, 3 e 4 indicam a presença de dois arcos semicirculares, associados a efeitos de contorno de grão em baixas frequências e grãos em altas frequências, e confirma a presença de um tipo de relaxação não Debye nessas amostras. Os insets, na figura 6.15, mostrados em escala logarítmica em temperaturas selecionadas, também confirmam a perfeita concordância entre os dados experimentais e os ajustes teóricos dentro da faixa de frequência estudada. A excelente concordância entre os dados experimentais e os ajustes teóricos da figura 6.15, para todas as amostras, indica que a distribuição dos tempos de relaxação expressos pelo modelo aqui desenvolvido descreve adequadamente a resposta do módulo elétrico do filmes estudados. Embora os filmes estudados no presente trabalho tenham sido cristalizados no ar e tratados em

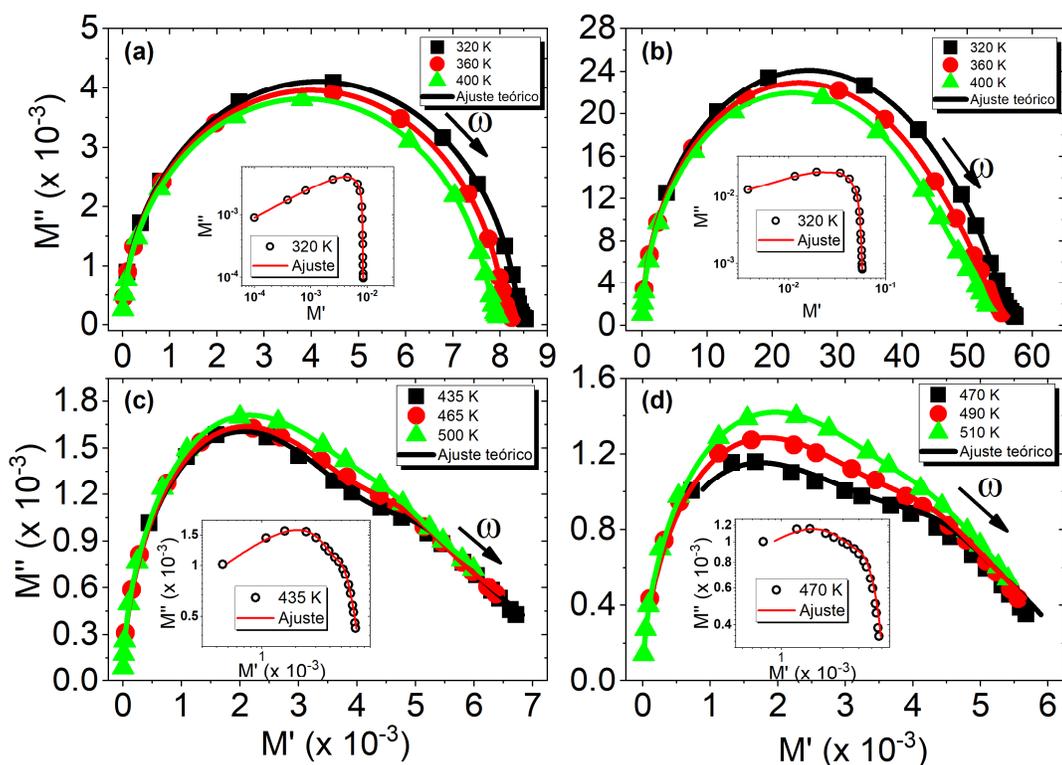


Figura 6.15: Diagrama de Nyquist para o módulo elétrico das amostras estudadas: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4. Os insets são diagramas de Nyquist em escala log-log.

atmosfera de oxigênio, filmes de BiFeO_3 preparados por outros pesquisadores usando rota química semelhante com protocolos similares para a cristalização e tratamento térmico [115] mostraram resultados de impedância e módulo elétrico com diferenças significativas, quando comparados aos resultados aqui apresentados. Essas diferenças observadas sugerem uma forte influência de fatores como controle estequiométrico e tratamento térmico nas propriedades elétricas dos filmes finos de BiFeO_3 .

6.4 Comparação entre os possíveis processos de relaxação

Conforme discutido na seção 3.4.3, uma maneira de se distinguir processos de relaxação de curto alcance dos processos de relaxação de longo alcance, é analisando a proximidade das frequências de relaxação na impedância e no módulos. Dessa forma,

o “plot” da impedância e do módulo elétrico em um mesmo gráfico, como função da frequência, é uma ferramenta muito útil para se inferir sobre os tipos de processos (curto ou longo alcance) de movimentação de portadores em materiais ferroelétricos [120]. A figura 6.16 apresenta o comportamento de Z'' e M'' nas temperaturas limites de cada amostra. Nota-se, a partir da figura, que para a Amostra 1, há uma perfeita sobreposição dos picos de Z'' e M'' . Portanto, pode-se concluir que as propriedades elétricas são dominadas por processos de longo alcance. Já para as amostras 2, 3 e 4, a proximidade dos picos sugere a coexistência de ambos processos, de longo alcance e de curto alcance, sendo que na Amostra 2, há predominância de processos de longo alcance é mais perceptível do que nas amostras 3 e 4. Como os picos se localizam em baixas frequências, os processos aqui discutidos se referem a propriedades nos contornos de grão. Nota-se ainda que, para as amostras sem fase secundária, os picos relativos aos grão estão bem mais separados do que os picos do contorno. Dessa forma, os processos envolvidos nos grãos devem ser diferentes daqueles nos contornos de grão.

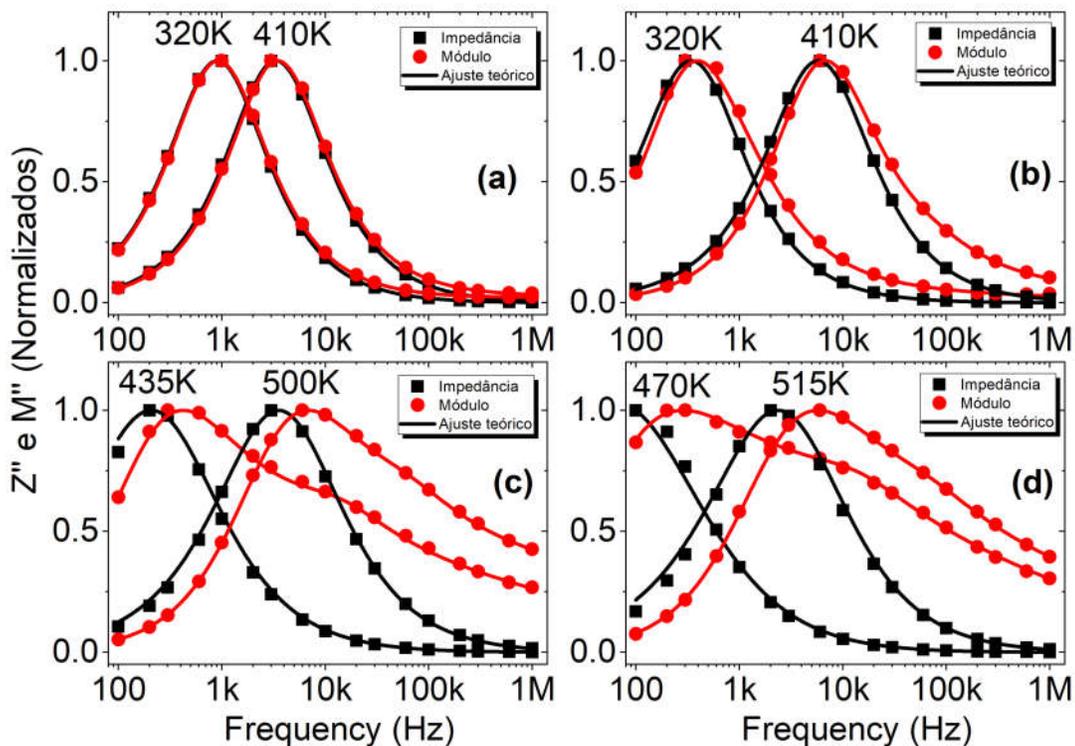


Figura 6.16: Análise das posições relativas dos picos de Z'' e M'' : (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

Cabe destacar que efeitos de distribuição também fazem com que os picos da impedância e do módulo elétrico não coincidam, ou seja, uma possível interpretação para o elemento CPE é que ele descreva a coexistência de processos de relaxação dielétrica de curto alcance e condutividade de longo alcance. A Amostra 1 apresentou dados que indicam pouca interferência dos parâmetros de distribuição ($n \approx 0.99$), dessa forma, ela é a amostra ideal para se testar a hipótese de que uma relaxação condutiva pode ser interpretada como um caso particular de uma relaxação dielétrica.

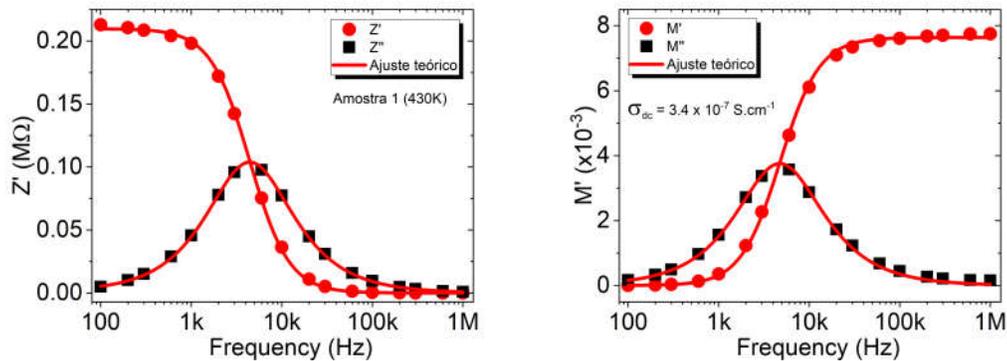


Figura 6.17: Ajuste dos formalismos de impedância e módulo elétrico para a Amostra 1 a 430 K via modelo de relaxação dielétrica de Debye.

Como pode-se observar na figura, os ajustes concordam muito bem com os dados experimentais. O valor da condutividade obtido foi o mesmo que aquele obtido via ajustes propostos nesse trabalho, mais ainda, obteve-se $r \approx 1.4 \times 10^4$, prevendo, portanto, ϵ_s da ordem de 10^6 , ou seja, uma alta permissividade para o contorno de grão.

6.5 Energias de ativação

Dispondo dos parâmetros obtidos por meio dos ajustes teóricos dos pontos experimentais das 4 amostras, obteve-se as energias de ativação dos processos condutivos. O procedimento adotado foi o de extrair os valores de R_{gb} e R_g a partir dos ajustes teóricos. Então, a condutividade relativa a cada região (σ_{gb} e σ_g) e a condutividade da

amostra (σ_{total}) são calculadas utilizando as equações abaixo

$$\sigma_{gb} = \frac{d}{R_g \cdot S} \quad , \quad \sigma_{gb} = \frac{d}{R_{gb} \cdot S} \quad e \quad \sigma_{total} = \frac{d}{(R_{gb} + R_g) \cdot S} \quad , \quad (6.6)$$

onde, $S = 71 \cdot 10^{-9} m^2$ é a área dos eletrodos e $d = 500 nm$ é a espessura da amostra.

Obteve-se também a energia de ativação relacionada ao tempo de relaxação. Entretanto, essa energia não foi obtida levando-se em consideração os ajustes teóricos. Para obter os tempos de relaxação relacionados aos contornos de grão, identificou-se a frequência de relaxação ajustando os dados experimentais a um polinômio de grau 9, uma vez que qualquer função pode ser aproximada por um polinômio, e 9 é o maior grau disponível no software para ajustes polinomiais. Ao deriva-lo encontra-se a frequência de relaxação, e conseqüentemente, o tempo de relaxação. Esse processo permite obter a energia de ativação do tempo de relaxação independente do modelo utilizado, podendo assim comparar os valores das energias obtidas. Já os tempos de relaxação do grão são obtidos diretamente dos ajustes, a partir dos valores calculados da frequência de relaxação $f_g \left(\tau_g = \frac{1}{2\pi f_g} \right)$.

As figuras 6.18 e 6.19 apresentam os ajustes devido à linearização das relações tipo Arrhenius envolvidos no cálculo da condutividade dc e do tempo de relaxação: $\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$ e $\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}}$. Conforme antecipado, não foi possível obter dados para as energias de ativação do grão da Amostra 1. Os diferentes valores obtidos para as energias do grão e do contorno de grão sugerem que nesses casos os processos responsáveis pela condução no grão e no contorno de grão são diferentes. A Amostra 1 apresentou os menores valores energia de ativação, sendo 0.17 eV para σ_{dc} e 0.16 eV para o tempo de relaxação (τ). A energia de ativação para os contornos de grão da Amostra 2 são 0.36 eV para σ_{dc} e 0.35 eV para τ , ao passo que para o grão as energias são 0.34 eV para σ_{dc} e 0.35 eV para σ_{dc} e τ respectivamente. Nota-se portanto que as energias referente ao grão e ao contorno de grão são praticamente as mesmas na Amostra 2. O mesmo não ocorre com as amostras 3 e 4, onde as energias relativas ao grão e ao contorno são diferentes. Os cálculos da Amostra 3 indicaram σ_{dc} e τ relativos ao contorno de grão apresentam a mesma energia de ativação: 0.81 eV. O grão da Amostra 3 tem energias de 0.46 eV e 0.44 eV para σ_{dc} e τ respectivamente. A

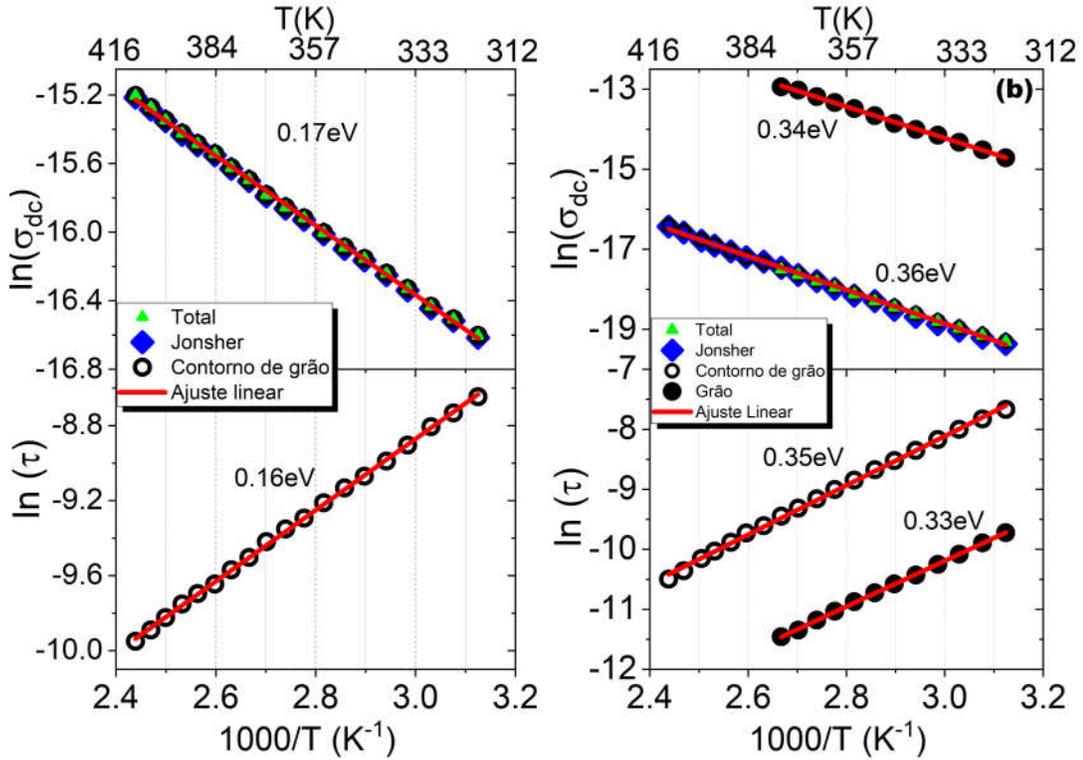


Figura 6.18: Energias de relaxação obtidas para a condutividade dc (acima) e para o tempo de relaxação (abaixo), sendo: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

Amostra 4 apresentou as maiores energias, sendo 1.41 eV para σ_{dc} nos contornos de grão e 1.40 eV par τ na mesma região. As energias dos grãos dessa amostra também são as mais altas sendo 0.78 eV na condutividade e 0.76 no tempo de relaxação. A relação de ordem dessas energias está de acordo com as discussões qualitativas feitas nas seções anteriores.

Em todas as amostras, nota-se que a condutividade total é praticamente dominada pela condutividade dos contornos de grão. Isso se dá devido ao fato de que o grão é cerca de 3 ordens de grandezas mais condutivo do que os contornos de grão. Por isso, tem-se que as condutividades obtidas para o contorno e a condutividade total são muito próximas. Cabe ressaltar ainda que o ajuste pela fórmula de Jonscher não diferencia o grão dos contornos de grão, ou seja, as condutividades obtidas por esse ajuste são as condutividades totais das amostras. A tabela 6.2 abaixo resume os valores aqui apresentados.

Em trabalhos prévios encontrados na literatura, diferentes valores de energia de

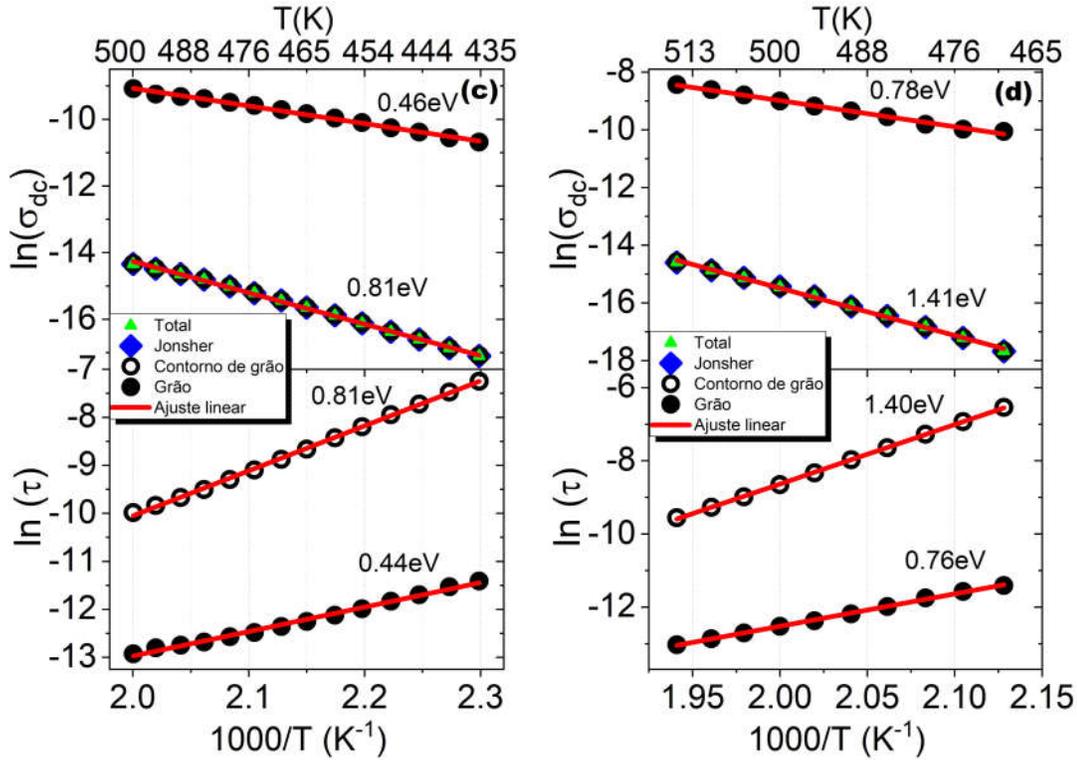


Figura 6.19: Energias de relaxação obtidas para a condutividade dc (acima) e para o tempo de relaxação (abaixo), sendo: (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

Tabela 6.2: Resumo dos valores das energias de ativação calculadas.

Energias de Ativação (eV)				
	Contorno		Grão	
	Obtidas a partir de σ_{dc}	Obtidas a partir de τ	Obtidas a partir de σ_{dc}	Obtidas a partir de τ
Amostra 1	0.17	0.16		
Amostra 2	0.36	0.35	0.34	0.33
Amostra 3	0.81	0.81	0.46	0.44
Amostra 4	1.41	1.40	0.78	0.76

ativação têm sido encontrados para cerâmicas e filmes finos de BiFeO_3 . Para filmes finos policristalinos de BiFeO_3 , obtidos por uma rota semelhante a utilizada nesse trabalho e tratada em atmosfera de nitrogênio, as energias de ativação reportadas são de 0.81 eV para os contornos de grão e 0.28 eV para os grãos [115]. Nesse caso, a energia de 0.81 eV foi atribuída à difusão de íons de oxigênio. Para filmes de BiFeO_3 preparados via rf-sputtering, dois valores distintos de energia de ativação foram obtidos,

sendo 0.37 eV e 0.73 eV na faixa de temperatura de 20°C a 200°C [67]. A energia de 0.37 eV foi atribuída à primeira ionização de vacâncias de oxigênio e elétrons hopping nas regiões de baixas temperaturas, enquanto que a energia de 0.73 eV foi associada a segunda ionização de vacâncias de oxigênio, sendo esse processo encontrado em mais altas temperaturas [67]. Mais ainda, estudos sobre o processo de fadiga de filmes finos policristalinos de BiFeO_3 preparados via rf-sputtering revelaram que a evolução dos defeitos durante a troca de polarização leva a uma diminuição na energia de ativação de 0,9 eV para 0,2 eV [121]. Para filmes de BiFeO_3 dopados com lantânio e titânio, as energias obtidas foram de 0.46 eV para o grão e 0.47 eV para os contornos, as quais foram atribuídas à primeira ionização de vacâncias de oxigênio [67]. Valores similares também foram observados para grãos e contornos de grãos em cerâmicas de BiFeO_3 modificadas com lantânio, os quais também foram atribuídos à primeira ionização de oxigênio [121]. Mecanismos análogos foram identificados para outros materiais, tais como cerâmicas de SrTiO_3 dopadas com bismuto, onde as energias de ativação de 0.13 eV e 0.28 eV foram associadas à criação de elétrons de condução dadas pela primeira ionização de vacâncias de oxigênio, enquanto que energias próximas a 0.70 eV foram atribuídas ao processo de segunda ionização de vacâncias de oxigênio [122]. Há ainda trabalhos que relacionam a energia de ativação com a estequiometria do material, isto é, a energia de ativação está relacionada a densidade de vacâncias de oxigênio [123]. Portanto, atribui-se que a energia de ativação é aproximadamente 2 eV para a forma estequiométrica de BiFeO_3 , 1 eV para a forma $\text{BiFeO}_{2.95}$, 0.5 eV para $\text{BiFeO}_{2.9}$ e aproximadamente zero para a forma $\text{BiFeO}_{2.8}$ [61].

A discussão apresentada no parágrafo acima mostra que diferentes valores de energia de ativação sugerem que diferentes tipos de defeitos são responsáveis pelos processos de condução e relaxação dielétrica nos filmes de BiFeO_3 estudados aqui. Independentemente do tipo de defeito, existe consenso na literatura de que as vacâncias de oxigênio desempenham um papel importante no mecanismo responsável pela relaxação dielétrica e condução elétrica no BiFeO_3 . Dessa forma, apesar da pequena diferença entre as energias de ativação referentes aos contornos de grão das amostras 1 e 2, é possível inferir que os processos de condução e relaxação são dominados por primeira ionização de vacâncias de oxigênio. Para as amostras sem fase secundária, os maiores valores de energia de ativação podem ser associados a processos de segunda

ionização de vacâncias de oxigênio. Levando-se em conta a estequiometria, os valores de energia de ativação obtidos indicam que a Amostra 4 é a que mais se aproxima da estequiometria ideal, enquanto que a Amostra 1 é a que apresenta o maior desvio dessa estequiometria, o que é corroborado pelas medidas de difração de raios X.

Conforme argumentado ao longo do capítulo 3, o fato de as energias de ativação relacionadas ao tempo de relaxação serem praticamente as mesmas energias dos processos condutivos indica que as concentrações de vacâncias de oxigênio, ou seja, as ionizações das vacâncias de oxigênio, são responsáveis pelos processos condutivos e também pela relaxação dielétrica. Essa proximidade indica ainda que as permissividades dos grão e do contorno não variam dentro da faixa de temperatura analisada, pois, sabendo que a condutividade segue uma lei tipo Arrhenius, e utilizando a equação 3.39, tem-se:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma_{dc}} \Rightarrow \tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}} \Rightarrow \tau = \tau_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}.$$

A última igualdade acima indica que $\tau_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma_0}$, portanto, se a energia obtida por τ for a mesma que a obtida por σ_{dc} , tem-se que τ_0 é constante, ou seja, ε é independente da temperatura. A figura 6.20 abaixo apresenta os resultados referentes a essa discussão.

6.6 Influência do tratamento térmico na corrente de fuga

A figura 6.21 apresenta os dados das medidas de tensão vs corrente para as amostras 3 e 4. O objetivo dessas medidas é entender como o tratamento térmico influencia na corrente de fuga. Uma pequena diferença é percebida nos ramos positivos e negativos na parte inferior da figura. Essa diferença pode ser atribuída a uma assimetria entre os eletrodos na configuração ouro-BiFeO₃-platina.

A parte superior da figura encontra-se em escala logarítmica para uma análise dos possíveis processos de condução. Em baixos campos, o expoente próximo a 1 indica que ambas amostras apresentam um comportamento ôhmico; pois, nesse caso, os elétrons ejetados do cátodo podem ser transportados rapidamente via banda de condução [67]. Entretanto, em um campo elétrico mais alto, as correntes de fuga versus o campo aplicado, mostram diferentes características não lineares, o que sugere a

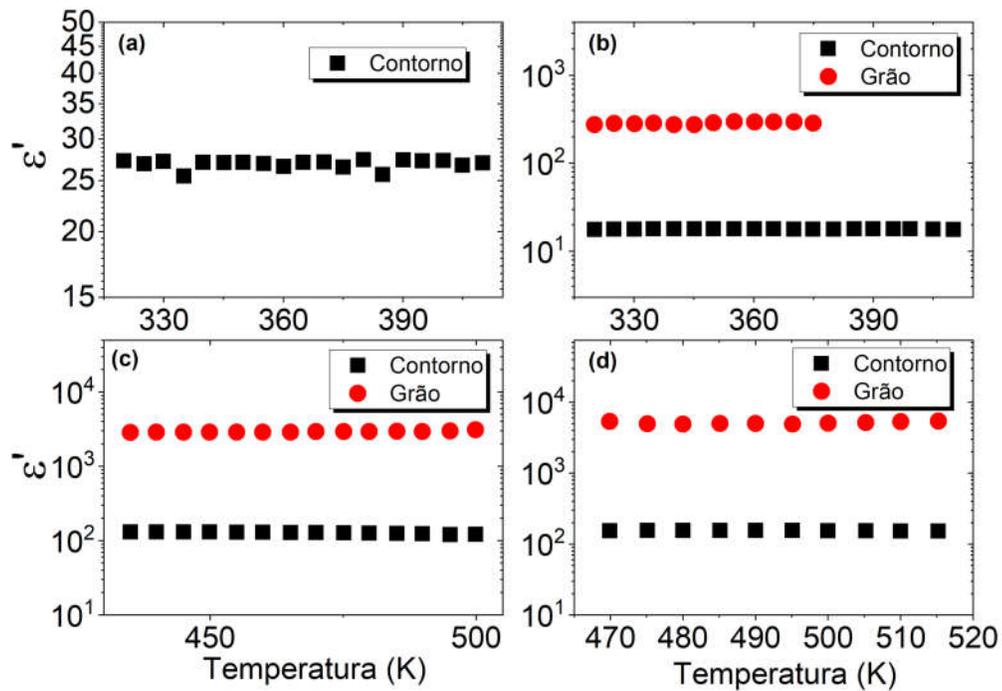


Figura 6.20: Valores das permissividades do grão e do contorno obtidas a partir dos ajustes para a faixa de temperaturas estudada: **(a)** Amostra 1, **(b)** Amostra 2, **(c)** Amostra 3 e **(d)** Amostra 4.

possível existência de diferentes mecanismos de condução dominantes no processo. Em um campo elétrico mais alto, os elétrons são geralmente injetados no filme e sua densidade se torna maior que a dos elétrons termicamente estimulados. Dessa forma, um aumento na corrente de fuga ocorre devido a uma interação entre defeitos com cargas positivas e elétrons. Vários mecanismos de condução não lineares, como carga espacial limitada (space charge limited- SCL), emissão de Schottky, emissão de Poole-Frenkel etc. têm sido utilizados em filmes finos sujeitos a altos campos aplicados. Os valores de inclinação apresentados sugerem dois mecanismos distintos além da condução ôhmica, sendo que as inclinações próximas a 2 sugerem efeitos relacionados a carga espacial limitada, e as inclinações superiores a 3 podem estar relacionadas ao tunelamento Fowler-Nordheim [61].

A parte inferior da figura apresenta os mesmos dados da parte superior, porém em escala linear. É evidente que a Amostra 3 apresenta uma menor corrente de fuga em relação à Amostra 4. Esse fato também pode ser percebido na figura 6.1, onde nota-se que a condutividade da Amostra 3 é menor que da Amostra 4 em todo

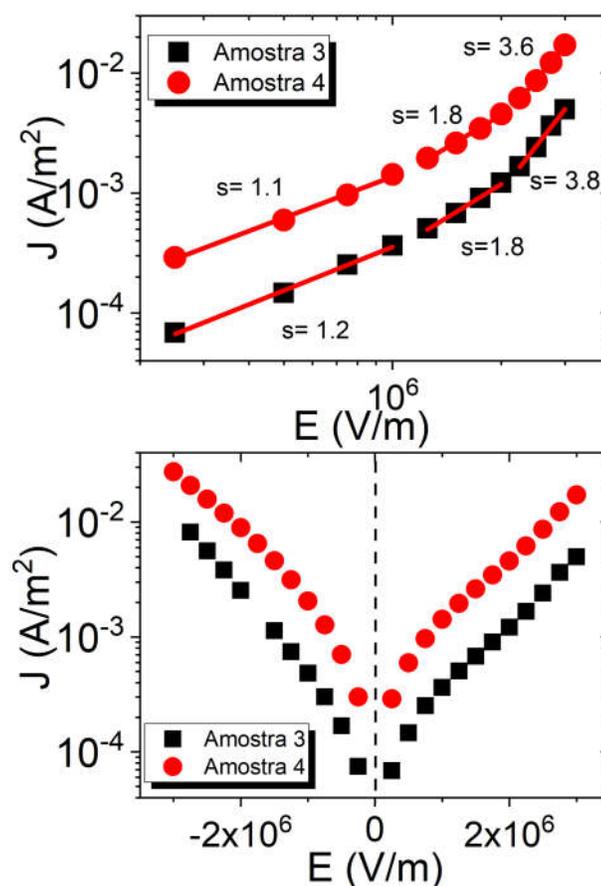


Figura 6.21: Medidas de densidade de corrente J vs Campo elétrico E para as amostras sem fase secundária. Parte superior em escala logarítmica e a parte inferior em escala linear.

espectro analisado. A causa da corrente de fuga nos filmes finos de BiFeO_3 tem sido atribuída aos de íons Fe^{2+} e as vacâncias de oxigênio existentes nas amostras de filmes finos [124]. A flutuação de valência dos íons Fe entre os estados Fe^{3+} e Fe^{2+} , que ocorrem em determinado campo elétrico aplicado, resultará em alta condutividade, e também vacâncias de oxigênio induzidas durante o processo de deposição levarão à presença de portadores livres e aumentariam a condutividade. Entretanto, trabalhos que obtiveram grande redução na corrente fuga dopando filmes finos de BiFeO_3 , sugerem que as vacâncias de oxigênio, ao invés de íons Fe^{2+} são a principal causa da alta condutividade do BiFeO_3 [58]. Dessa forma, há um consenso na literatura que a condutividade em filmes finos de BiFeO_3 é dominada por vacâncias de oxigênio [58, 59, 61, 67, 68]. Portanto, o fato de a amostra não tratada apresentar uma menor corrente de fuga deve ser melhor compreendido. Trabalhos reportados na literatura

indicam que a variação da pressão de oxigênio durante a deposição de filmes de BiFeO_3 depositados em $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (via deposição a laser pulsado-PLD) altera a corrente de fuga, seja para filmes dopados com térbio e lantânio [59], ou sem dopantes [125]. Em todos esses trabalhos foi verificado uma diminuição da corrente fuga quando se diminuía a pressão de oxigênio durante a deposição. Em alguns casos, a diminuição da corrente de fuga com o aumento da pressão em oxigênio é atribuída a outros fatores, tais como formação de fases secundárias [59]. Embora o que diferencie as amostras 3 e 4 não seja a pressão de oxigênio durante a deposição, está claramente mostrado que a Amostra 4, a qual foi tratada em oxigênio, apresenta uma maior corrente de fuga que a Amostra 3 (sem tratamento) dentro do intervalo de campo aplicado. Dessa forma, a causa da corrente de fuga nas amostras 3 e 4 pode estar relacionada a outros efeitos, como aprisionamento de carga espacial e fases de defeitos ou impurezas.

Esse resultado pode ser melhor analisado a partir dos dados de XPS. Embora a quantidade de vacâncias de oxigênio relacionada O_{II} seja essencialmente a mesma em ambas as amostras, a quantidade relacionada a O_{III} quase desaparece na Amostra 4. Como O_{II} e O_{III} (oxigênio com estados de oxidação mais altos) são responsáveis pela condução nessas duas amostras, é compreensível que a redução no O_{III} aumente o número de portadores de carga efetivos na Amostra 4, levando a um aumento na Relação $\text{O}_{\text{II}} / \text{O}_{\text{III}}$. Assim, é explicado o aumento observado na condutividade e na corrente de fuga da Amostra 4 em comparação com a Amostra 3.

Capítulo 7

Discussão final

Neste momento, alguma consideração sobre os resultados relatados nas seções anteriores deve ser feita para pontuar o papel dos defeitos nas propriedades elétricas das amostras de BiFeO_3 . As diferenças observadas no espectro da condutividade mostradas na 6.1 fornecem uma boa indicação dos portadores de carga nos filmes finos de BiFeO_3 estudados. A condutividade elétrica, obviamente, depende do número de portadores, da carga transportada por cada portador, bem como da mobilidade dos portadores. Assumindo que vacâncias de oxigênio são as responsáveis pela condução elétrica nas amostras com fase secundária (Amostra 1 e Amostra 2), o fato de a condutividade da Amostra 1, ser maior que da Amostra 2 em todo espectro analisado, indica que o número de portadores na Amostra 1 é maior do que na Amostra 2. As medidas de XPS e DRX corroboram com esse argumento. Da mesma forma, o fato de a condutividade da Amostra 4 ser maior que a da Amostra 3 indica que o número de portadores é maior na Amostra 4. Apesar de as medidas de XPS indicarem que a quantidade de vacâncias é praticamente a mesma, a quantidade de oxigênio com mais alto estado de oxidação (O_{III}) é muito menor na Amostra 4. Dessa forma, a redução de O_{III} , o qual tem uma carga e uma mobilidade diferente das vacâncias, naturalmente contribui para o aumento do número de portadores efetivos, aumentando assim a condutividade. Esse argumento é o mesmo apresentado para explicar o comportamento da corrente de fuga na última seção do capítulo anterior.

Os resultados obtidos a partir dos refinamentos Rietveld (figura 5.1) indicaram que

a Amostra 3 apresenta um menor volume (371.7\AA^3) em comparação com a Amostra 4 (372.1\AA^3). Essa diferença pode estar relacionada às vacâncias de oxigênio, ou ainda à presença de oxigênios intersticiais. Entretanto, relatos na literatura indicam que a presença de oxigênio intersticiais em estruturas perovskitas aumentam o volume da célula [126]. Além disso, a criação de impurezas de oxigênio em locais intersticiais no BiFeO_3 é relativamente mais difícil, em contraste com outros multiferroicos, como o BiMnO_3 [127]. Portanto, descarta-se a presença de oxigênios intersticiais nas amostras estudadas. Por outro lado, nos óxidos do tipo perovskita, diferentes vacâncias de oxigênio são formadas pela substituição parcial dos cátions do sítio A ou pela redução dos cátions do sítio B nas valências mais baixas [128]. Embora não tenha sido possível identificar na figura 5.1 fases secundárias nas amostras 3 e 4, indicando possíveis desvios estequiométricos, os espectros de XPS na figura 5.11 indicam que esses filmes provavelmente são deficientes em Fe, uma vez que ambos são semelhantes ao espectro da Amostra 1. Portanto, a grande quantidade de íons O_{III} na Amostra 3, em comparação com a Amostra 4, pode ser devida à presença de vacâncias de Fe neste filme. Após o tratamento em oxigênio da Amostra 4, esses íons de oxigênio absorvidos são difundidos e, devido a isso, os defeitos associados aos íons O_{III} são reduzidos nessa amostra. Como resultado, é esperada uma célula de menor volume para Amostra 3 em comparação com a Amostra 4. A análise dos padrões de DRX figura 5.1 confirmam essa expectativa.

Capítulo 8

Conclusão

8.1 Considerações gerais

Defeitos nos filmes de BiFeO_3 foram observados nas amostras de BiFeO_3 preparadas com excessos de precursores (relativos ao estequiométrico) e tratadas em atmosfera de oxigênio, enquanto que, a partir de um controle rigoroso da higroscopicidade dos precursores, medidas de difração de raios-x indicam que foram obtidos filmes finos de BiFeO_3 sem fases secundárias. As amostras com fases secundárias apresentaram maior condutividade elétrica e menores energias de ativação de condução em comparação com as amostras monofásicas de BiFeO_3 , indicando mecanismos de condução distintos nos dois conjuntos. Os mecanismos de condução foram associados à primeira e à segunda ionização de vacâncias de oxigênio para as amostras com fases secundárias e as amostras sem fases secundárias, respectivamente.

As imagens PFM das amostras com fases secundárias mostram uma distribuição quase aleatória das polarizações orientadas de maneira positiva e negativa, enquanto as imagens de AFM demonstram a existência de uma condutividade não uniforme nos grãos e nos contornos de grãos, com menos regiões condutoras e altamente condutoras.

Espectroscopias de impedância complexa e módulo elétrico, assim como medidas de densidade de corrente versus campo elétrico, foram utilizadas para investigar as propriedades elétricas de filmes finos de BiFeO_3 . Para as amostras de BiFeO_3 com

fases secundárias (amostras 1 e 2), as respostas dielétricas foram dependentes da frequência e ativadas termicamente com uma clara relaxação dielétrica observado na faixa de temperatura entre 300K e 410K. Por outro lado, essas relaxações mudaram para frequências mais baixas para filmes sem fase secundária, provavelmente devido a diminuição da condutividade causada pela supressão de defeitos. A pequena diferença entre as frequências de relaxação relacionadas à impedância e ao módulo elétrico sugere a coexistência de processos de relaxação dielétrica de curto alcance e processos condutivos de longo alcance nos filmes estudados. O fato de as energias de ativação obtidas para o tempo de relaxação e para a condução serem praticamente iguais indica que os mesmos portadores, ou seja, vacâncias de oxigênio, são responsáveis tanto pela condução quanto pela relaxação dielétrica. As energias de ativação de condução foram atribuídas à primeira ionização das vacâncias de oxigênio para as amostras com fases secundárias (amostras 1 e 2). Por outro lado, a energia de ativação da condução aumenta para as amostras sem fase secundária (amostras 3 e 4), sendo ainda maior para aquela tratada em atmosfera de oxigênio. Estes resultados demonstraram a importância da síntese para controlar a condutividade e outros parâmetros relacionados durante a preparação de filmes finos.

8.2 Conclusão acerca da tese

Considerando os objetivos estabelecidos para o presente trabalho pode-se concluir que todos foram atingidos com êxito. Pode-se afirmar também que hoje grupo ferroelétricos da UNESP-Ilha Solteira é capaz de produzir filmes finos de BiFeO_3 estequiométricos e com baixa condutividade. Um procedimento de controle dos precursores foi estabelecido e, dessa forma, filmes com alto nível de pureza são produzidos no grupo graças ao trabalho aqui desenvolvido.

Conforme descrito no capítulo 3, um amplo estudo das técnicas de espectroscopia de impedância foi realizado. Dessa forma, as análises aqui contidas são aprofundadas e com amplo respaldo da matemática envolvida no processo. As demonstrações das equações aqui apresentadas não são encontradas na literatura (pelo menos não facilmente), e as equações descritas no apêndice B foram desenvolvidas nesse trabalho

e não foram encontradas nenhuma abordagem parecida na literatura aqui apresentada.

O circuito equivalente proposto se ajustou perfeitamente aos dados experimentais. Cabe ressaltar que muitas tentativas foram feitas até a obtenção desse modelo. Mais ainda, o modelo proposto está em perfeita harmonia com os da matemática desenvolvida ao longo do texto. É comum encontrarmos na literatura propostas de circuitos equivalentes, similares ao aqui utilizados, entretanto, os ajustes teóricos apenas se aproximam dos experimentais, a qualidade dos ajustes é atestada tanto por parâmetros estatísticos (os valores de χ^2 são em torno de 0.999) quanto pela observação dos plot's, sejam em escala linear ou em escala logarítmica.

As técnicas de PFM indicaram que os grãos das amostras aqui estudadas realmente são ferroelétricas. Essas observações são relevantes devido ao fato de se ter encontrado muita dificuldade na obtenção de histereses ferroelétricas em níveis macroscópicos. A técnica de XPS, embora seja uma técnica de análise da superfície do material, forneceu informações de extrema relevância acerca dos tipos diferentes tipos de defeitos presentes, uma vez que inicialmente, houve muita dificuldade em compreender as razões que tornavam a Amostra 3 menos condutiva que a Amostra 4.

Apêndice A

Equações no diagrama de Nyquist

Impedância: Partindo da equações 3.42

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

Substituindo $\frac{Z''}{Z'} = \omega RC$ em Z'' tem-se:

$$Z'' = \frac{R \frac{Z''}{Z'}}{1 + \left(\frac{Z''}{Z'}\right)^2} \Rightarrow 1 + \left(\frac{Z''}{Z'}\right)^2 = \frac{R}{Z'} \Rightarrow Z''^2 + Z'^2 = RZ' \Rightarrow Z''^2 + Z'^2 - RZ' = 0 \Rightarrow \dots$$

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (\text{A.1})$$

módulo:

$$M' = \omega C_0 \frac{R\omega(RC)}{1 + (\omega RC)^2} \quad e \quad M'' = \omega C_0 \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{M'}{M''} = \omega RC.$$

Substituindo $\frac{M'}{M''} = \omega RC$ em M'' tem-se:

$$M'' = \frac{C_0 M'}{RC M''} \frac{R}{1 + \left(\frac{M'}{M''}\right)^2} \Rightarrow M'' \left[1 + \left(\frac{M'}{M''}\right)^2\right] = \frac{C_0 M'}{C} \Rightarrow M''^2 + M'^2 - \frac{C_0}{C} M' = 0$$

$$\left(M' - \frac{C_0}{2C}\right)^2 + M''^2 = \left(\frac{C_0}{2C}\right)^2 \quad (\text{A.2})$$

Apêndice B

Demonstração das equações da tabela

3.2

B.1 Condutividade

Pelas equações 3.45 tem-se:

$$Y_{eq}^* = \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^*} \right)^{-1} = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{\frac{d}{S} R_i + j\omega C_i} \right) \right]^{-1}. \quad (\text{B.1})$$

Para simplificar a notação serão omitidos os índices presentes no somatório, deixando subentendido que a soma se dá de $i = 1$ até $i = n$. Sendo S a área do eletrodo e d a distância entre eles, torna-se mais conveniente multiplicar a admitância equivalente por $\frac{d}{S}$, gerando assim a condutividade complexa: $\sigma^* = \frac{d}{S} \cdot Y^*$. Dessa forma tem-se que cada componente da soma deverá ser multiplicada por $\frac{d}{S}$.

$$\frac{d}{S} Y_i^* = \frac{d}{S} \frac{1}{R_i} + j\omega \frac{d}{S} C_i \Rightarrow \sigma_i^* = \sigma_i + j\omega \varepsilon_i,$$

pois $C_i = \frac{S}{d} \varepsilon_i$ e $\sigma_i = \frac{d}{S} \frac{1}{R_i}$.

Substituindo essas condições na equação B.1, tem-se:

$$\sigma_{eq}^* = \frac{1}{\sum \left(\frac{1}{\sigma_i + j\omega \varepsilon_i} \right)} = \frac{1}{\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) - j\omega \sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}.$$

Multiplicando pelo conjugado do denominador tem-se:

$$\sigma_{eq}^* = \frac{\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) + j\omega \sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \left[\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \quad (\text{B.2})$$

Para calcular σ_{dc}^* basta tomar $\omega = 0$ na equação B.2.

$$\sigma_{dc}^* = \frac{1}{\sum \frac{1}{\sigma_i}}. \quad (\text{B.3})$$

A parte imaginária de σ_{dc}^* se anula. Mais ainda, manipulando a equação B.3 percebe-se que o elemento mais resistivo domina a condutividade (em baixas frequências).

$$\sigma_{dc}^* = \frac{1}{\sum \frac{1}{\sigma_i}} = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} + \dots + \frac{1}{\sigma_n}} = \frac{d}{A} \left(\frac{1}{R_1 + R_2 + \dots + R_n} \right).$$

Para avaliar o que ocorre no limite de altas frequências é necessário avaliar o comportamento de σ^* quando $\omega \rightarrow \infty$. Assim:

$$\begin{aligned} \sigma_{\infty}^* &= \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) + j\omega \sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \left[\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots \\ \sigma_{\infty}^* &= \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega^2 \sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) + i\omega^2 \cdot \omega \sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\omega^2 \left[\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \cdot \omega^2 \left[\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots \\ \sigma_{\infty}^* &= \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega^2 \sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) + i\omega^2 \cdot \omega \sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\left[\omega \sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \left[\omega^2 \sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots \end{aligned}$$

$$Re(\sigma_\infty^*) = \frac{\sum \left(\frac{\sigma_i}{\varepsilon_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{1}{\varepsilon_i} \right) \right]^2} \quad e \quad Im(\sigma_\infty^*) \rightarrow \infty \quad (\text{B.4})$$

Nesse caso, a parte imaginária de sigma não se anula, uma vez que em altas frequências fenômenos capacitivos deverão interferir. Como $\varepsilon_i = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{jr}$ (onde ε_{jr} é a permissividade relativa), a permissividade do vácuo pode ser facilmente fatorada no cálculo de σ_{dc} e σ_∞ , portanto ε_i pode ser considerado como a permissividade relativa na equação B.4.

B.2 Permissividade

A relação entre a admitância e a permissividade relativa é dada por $\varepsilon^* = \frac{dY^*}{j\omega\varepsilon_0 A} = \frac{1}{j\omega\varepsilon_0} \sigma^*$. A partir da equação B.2 tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \varepsilon_{eq}^* &= \frac{1}{j\omega} \cdot \frac{\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) + j\omega \sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \left[\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots \\ \varepsilon_0 \varepsilon_{eq}^* &= \frac{1}{\omega} \cdot \frac{\omega \sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) - i \sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \left[\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots \\ \varepsilon_0 \varepsilon_{eq}^* &= \frac{\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) - i \frac{1}{\omega} \sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \left[\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \quad (\text{B.5}) \end{aligned}$$

No limite de altas frequências, tem-se:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_\infty^* = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) - i \frac{1}{\omega} \sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\left[\sum \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \left[\sum \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_\infty^* = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega^2 \Sigma \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) - i \omega^2 \frac{1}{\omega} \Sigma \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\omega^2 \left[\Sigma \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \omega^2 \left[\Sigma \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_\infty^* = \frac{\Sigma \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2} \right)}{\left[\Sigma \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots$$

Fatorando ε_0 :

$$\varepsilon_\infty^* = \frac{1}{\Sigma \left(\frac{1}{\varepsilon_i} \right)}. \quad (\text{B.6})$$

A parte imaginária se anula no limite para altas frequências. No limite para baixas frequências, tem-se:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_{dc}^* = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\Sigma \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) - i \frac{1}{\omega} \Sigma \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right)}{\left[\Sigma \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2 + \omega^2 \left[\Sigma \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2 + \omega^2 \varepsilon_i^2} \right) \right]^2} \Rightarrow \dots$$

Passando o limite e fatorando ε_0 obtêm-se:

$$\text{Re}(\varepsilon_{dc}^*) = \frac{\Sigma \left(\frac{\varepsilon_i}{\sigma_i^2} \right)}{\left[\Sigma \left(\frac{1}{\sigma_i} \right) \right]^2} \quad e \quad \text{Im}(\varepsilon_{dc}^*) \rightarrow -\infty \quad (\text{B.7})$$

Apêndice C

Demonstração da equivalências entre as equações 3.49, 3.50 e os circuitos da figura 3.16

C.1 Modelo Debye

A impedância do circuito em 3.16 é dada por uma associação em paralelo entre dois elementos: um capacitor (C_∞) e uma associação em série entre um capacitor ($C_s - C_\infty$) e um CPE. Portanto, a impedância equivalente é dada por:

$$\frac{1}{Z_{eq}^*} = j\omega C_\infty + \frac{1}{\frac{1}{j\omega(C_s - C_\infty)} + \frac{1}{A(j\omega)^n}} \Rightarrow \frac{1}{Z_{eq}^*} = j\omega C_\infty + \frac{j\omega(C_s - C_\infty) \cdot A(j\omega)^n}{j\omega(C_s - C_\infty) + A(j\omega)^n}.$$

Utilizando a relação $\varepsilon^* = \frac{1}{j\omega C_0 Z_{eq}^*}$ presente na tabela 3.1, tem-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &= \frac{C_\infty}{C_0} + \frac{1}{C_0} \cdot \frac{(C_s - C_\infty) \cdot A(j\omega)^n}{j\omega(C_s - C_\infty) + A(j\omega)^n} \Rightarrow \\ \varepsilon^* &= \frac{C_\infty}{C_0} + \frac{1}{C_0} \cdot \frac{(C_s - C_\infty)}{1 + \frac{(C_s - C_\infty)}{A}(j\omega)^{1-n}} \end{aligned} \quad (C.1)$$

As equações C.1 e 3.49 são idênticas se tomarmos: $\alpha = n$, $\varepsilon_\infty = \frac{C_\infty}{C_0}$, $\varepsilon_s = \frac{C_s}{C_0}$ e $\frac{C_s - C_\infty}{A} = \tau^{1-n}$.

C.2 Modelo condutivo

Tem-se uma associação em paralelo entre um resistor e um CPE. Portanto, a impedância equivalente do sistema pode ser obtida por:

$$\frac{1}{Z_{eq}^*} = \frac{1}{R} + A(j\omega)^n \Rightarrow Z_{eq}^* = \frac{R}{1 + RA(j\omega)^n} \quad (\text{C.2})$$

Comparando C.2 com 3.50 vê-se que são idênticas, bastando apenas tomar $R_1 = 0$ e $\frac{\tau^n}{R} = A$.

Apêndice D

Demonstração das equações utilizadas nos ajustes

A figura 4.11 apresenta o circuito equivalente utilizado nos ajustes. Como a parte referente ao grão está em série com a parte referente ao contorno de grão, a impedância total do sistema é dada por:

$$Z_{total}^* = Z_g^* + Z_{gb}^*.$$

Onde Z_g^* é a impedância do grão e Z_{gb}^* é a impedância do contorno de grão. Portanto $Z'_{total} = Z'_g + Z'_{gb}$ e $Z''_{total} = Z''_g + Z''_{gb}$. Sendo C_g e C_{gb} as capacitâncias do grão e do contorno de grão respectivamente, R_g e R_{gb} suas resistências tem-se:

$$Z_g^* = \frac{R_g}{1 + j\omega R_g C_g} \quad e \quad Z_{gb}^* = \frac{R_{gb}}{1 + jR_{gb}\omega C_{gb} + R_{gb}A(j\omega)^n} .$$

Separando a impedância do grão nas partes real e imaginária, tem-se:

$$Z_g^* = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} - j \frac{R_g (\omega R_g C_g)}{1 + (\omega R_g C_g)^2} .$$

Um maior trabalho matemático é necessário para obter as partes real e imaginária da impedância do contorno de grão. Assim, reescrevendo sua impedância, tem-se

$$Z_{gb}^* = \frac{R_{gb}}{1 + AR_{gb}\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j[\omega R_{gb}C_{gb} + AR_{gb}\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)]} .$$

Portanto:

$$Z_{gb}^* = \frac{R_{gb} \left[1 + AR_{gb}\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] - j \cdot R_{gb} \left[\omega R_{gb}C_{gb} + AR_{gb}\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{\left[1 + AR_{gb}\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[\omega R_{gb}C_{gb} + AR_{gb}\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2}.$$

Somando as partes real da impedância do grão e do contorno de grão tem-se:

$$Z'_{total} = \frac{R_{gb} \left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{\left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{R_g}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2}.$$

Para a parte imaginária,

$$Z''_{total} = \frac{R_{gb} \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{R_g \left(\frac{f}{f_g}\right)}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2}.$$

Para obter as equações das partes real e imaginária do módulo elétrico basta multiplicar Z''_{total} e Z'_{total} por ωC_0 respectivamente.

Apêndice E

Modelo para polarização interfacial

Enquanto os outros tipos de polarização estão relacionados ao deslocamento de cargas ligadas a polarização interfacial surge da separação entre partículas móveis carregadas positiva e negativamente sob um campo aplicado, que formam cargas espaciais positivas e negativas na maior parte do material ou nas interfaces entre diferentes materiais. Essas cargas espaciais, por sua vez, modificam a distribuição do campo [129].

O circuito equivalente que descreve a polarização interfacial é composto por uma associação em série de dois elementos RC em paralelo [71].

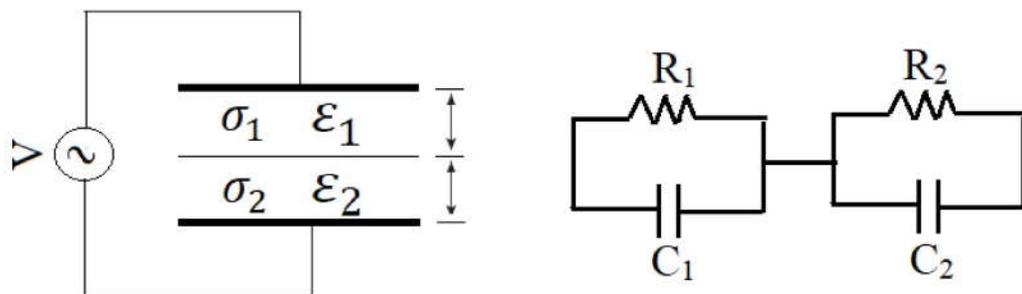


Figura E.1: Circuito equivalente representativo de uma polarização interfacial

Partindo da representação da figura E.1 tem-se:

$$Y_1^* = \frac{1}{R_1} + j\omega C_1 \quad e \quad Y_2^* = \frac{1}{R_2} + j\omega C_2 \Rightarrow Y_{eq}^* = \frac{\left(\frac{1}{R_1} + j\omega C_1\right) \left(\frac{1}{R_2} + j\omega C_2\right)}{\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + j\omega (C_1 + C_2)}.$$

Multiplicando numerador e denominador por R_1R_2 e tomando $\tau_1 = R_1C_1$ e $\tau_2 = R_2C_2$ tem-se:

$$Y_{eq}^* = \frac{(1 + j\omega\tau_1)(1 + j\omega\tau_2)}{(R_1 + R_2) + j\omega(R_2\tau_1 + R_1\tau_2)} = \frac{1}{(R_1 + R_2)} \cdot \frac{(1 + j\omega\tau_1)(1 + j\omega\tau_2)}{1 + j\omega\left(\frac{R_2\tau_1 + R_1\tau_2}{R_1 + R_2}\right)}.$$

Renomeando $\tau = \frac{R_2\tau_1 + R_1\tau_2}{R_1 + R_2}$ e desenvolvendo o numerador segue:

$$Y_{eq}^* = \frac{1}{(R_1 + R_2)} \cdot \frac{(1 - \omega^2\tau_1\tau_2) + j\omega(\tau_1 + \tau_2)}{1 + j\omega\tau} \Rightarrow$$

$$Y_{eq}^* = \frac{1}{(R_1 + R_2)} \cdot \frac{(1 - \omega^2\tau_1\tau_2) + \omega^2\tau(\tau_1 + \tau_2) + j[\omega(\tau_1 + \tau_2) - \omega\tau(1 - \omega^2\tau_1\tau_2)]}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Separando nas partes real e imaginária da admitância, tem-se:

$$G = \frac{1}{(R_1 + R_2)} \cdot \frac{(1 - \omega^2\tau_1\tau_2) + \omega^2\tau(\tau_1 + \tau_2)}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$B = \frac{1}{(R_1 + R_2)} \cdot \frac{\omega(\tau_1 + \tau_2) - \omega\tau(1 - \omega^2\tau_1\tau_2)}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Utilizando as relações na tabela 3.1 podemos determinar as componentes real e imaginária da permissividade ($\epsilon^* = \frac{Y^*}{j\omega C_0}$). Portanto:

$$\epsilon' = \frac{1}{C_0(R_1 + R_2)} \cdot \frac{(\tau_1 + \tau_2) - \tau(1 - \omega^2\tau_1\tau_2)}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega C_0(R_1 + R_2)} \cdot \frac{(1 - \omega^2\tau_1\tau_2) + \omega^2\tau(\tau_1 + \tau_2)}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Mas $\sigma_{dc} = \frac{d}{S} \frac{1}{(R_1 + R_2)}$, assim:

$$\epsilon' = \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0} \cdot \frac{(\tau_1 + \tau_2) - \tau(1 - \omega^2\tau_1\tau_2)}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0} \cdot \frac{(1 - \omega^2\tau_1\tau_2) + \omega^2\tau(\tau_1 + \tau_2)}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Tomando os limites $\omega \rightarrow 0$ e $\omega \rightarrow \infty$ obtém-se ϵ_s e ϵ_∞ respectivamente. Dessa

forma:

$$\varepsilon_s = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0}(\tau_1 + \tau_2 - \tau) \quad e \quad \varepsilon_\infty = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0} \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau}.$$

Assim:

$$\varepsilon' = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau + \omega^2 \tau \tau_1 \tau_2}{1 + (\omega\tau)^2} = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau + \omega^2 \tau^2 \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau}}{1 + (\omega\tau)^2} \Rightarrow$$

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

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Mais ainda:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} \cdot \left[\frac{1 - \omega^2 \tau \frac{\varepsilon_0}{\sigma_{dc}} \varepsilon_\infty + \omega^2 \tau \left(\frac{\varepsilon_0}{\sigma_{dc}} \varepsilon_s + \tau \right)}{1 + (\omega\tau)^2} \right] = \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} \cdot \left[\frac{1 + (\omega\tau)^2 + \omega^2 \tau \frac{\varepsilon_0}{\sigma_{dc}} (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \Rightarrow$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} + \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

Na forma complexa tem-se:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} \quad (\text{E.1})$$

Cabe ressaltar que τ é uma média dos tempos de relaxação de cada parte do circuito ponderada pela resistência. Dessa forma τ também segue uma equação tipo Arrhenius, decrescendo com o aumento da temperatura. Portanto a parte real da permissividade deve aumentar com o aumento da temperatura.

Apêndice F

Dados utilizados nos ajustes

Tabela F.1: Resultados obtidos a partir dos ajustes para a Amostra 1

T(K)	$A(\times 10^{-10})$	$R_{gb}(\Omega)$	$C_{gb}(10^{-11}\text{F})$	n	$R_g(\Omega)$	$f_g(\text{Hz})$
320	1.27184	$1.14416 \cdot 10^6$	3.42569	0.99197	0	-
325	1.28365	$1.03942 \cdot 10^6$	3.38328	0.99192	0	-
330	1.29062	964746.5032	3.41696	0.99181	0	-
335	1.32379	870432.54454	3.20456	0.99171	0	-
340	1.31284	796085.2727	3.40645	0.99147	0	-
345	1.32498	730625.96487	3.40089	0.99121	0	-
350	1.33354	683405.42928	3.40459	0.99120	0	-
355	1.34589	628247.90059	3.38867	0.99111	0	-
360	1.36182	576907.54903	3.34234	0.99105	0	-
365	1.36262	541220.89412	3.40532	0.99098	0	-
370	1.37311	503494.8213	3.40945	0.99085	0	-
375	1.38826	461266.02522	3.33209	0.99110	0	-
380	1.39520	430073.57834	3.44522	0.99037	0	-
385	1.41893	396452.08288	3.22601	0.99101	0	-
390	1.41751	374162.40602	3.43879	0.99006	0	-
395	1.42901	351796.05502	3.42541	0.98988	0	-
400	1.44182	325720.57145	3.42963	0.98981	0	-
405	1.45466	302565.35003	3.36256	0.99014	0	-
410	1.46926	282386.81836	3.39497	0.98958	0	-

Tabela F.2: Resultados obtidos a partir dos ajustes para a Amostra 2

T(K)	$A(\times 10^{-11})$	$R_{gb}(\Omega)$	$C_{gb}(10^{-11}\text{F})$	n	$R_g(\Omega)$	$f_g(\text{Hz})$
320	1.91641	$1.70258 \cdot 10^7$	2.231	0.80715	173090.63	2654.53
325	2.19096	$1.45469 \cdot 10^7$	2.242	0.79829	141746.75	3148.60
330	2.41894	$1.21918 \cdot 10^7$	2.250	0.79451	117580.81	3807.36
335	2.64690	$1.02937 \cdot 10^7$	2.256	0.79142	98090.79	4510.78
340	2.73634	$8.53661 \cdot 10^6$	2.262	0.79540	85193.69	5376.51
345	2.94138	$7.16340 \cdot 10^6$	2.261	0.79652	73147.96	6253.059
350	3.16768	$6.15328 \cdot 10^6$	2.266	0.79418	60286.83	7239.39
355	3.34517	$5.15847 \cdot 10^6$	2.262	0.79629	50602.23	8396.66
360	3.49892	$4.37897 \cdot 10^6$	2.262	0.79946	43509.63	9850.73
365	3.40144	$3.74287 \cdot 10^6$	2.255	0.80947	37448.62	11427.44
370	3.32476	$3.18939 \cdot 10^6$	2.245	0.81894	31858.57	13469.01
375	3.42585	$2.76991 \cdot 10^6$	2.240	0.82290	29256.18	15071.69
380	5.96592	$2.37557 \cdot 10^6$	2.243	0.76500	9292.74	30153.02
385	5.73011	$2.08870 \cdot 10^6$	2.254	0.77417	8537.27	36136.21
390	6.07186	$1.77737 \cdot 10^6$	2.259	0.77353	6624.22	45866.79
395	5.94603	$1.52071 \cdot 10^6$	2.256	0.78164	5698.37	54137.58
400	6.25442	$1.33837 \cdot 10^6$	2.261	0.78058	4767.22	64070.48
405	6.11795	$1.08592 \cdot 10^6$	2.249	0.79044	4201.01	72656.39
410	6.10598	934899.10354	2.232	0.79788	3571.81	83300.29

Tabela F.3: Resultados obtidos a partir dos ajustes para a Amostra 3

T(K)	$A(\times 10^{-9})$	$R_{gb}(\Omega)$	$C_{gb}(10^{-10}\text{F})$	n	$R_g(\Omega)$	$f_g(\text{Hz})$
435	1.84355	$1.87163 \cdot 10^6$	1.645	0.7394	3067.95	14383.10925
440	1.95565	$1.48474 \cdot 10^6$	1.644	0.7397	2705.62	16245.28668
445	2.0909	$1.14438 \cdot 10^6$	1.644	0.7395	2286.27	19140.22456
450	2.19464	906776.61224	1.640	0.7405	2009.24	21873.50082
455	2.32666	702591.71729	1.635	0.7411	1713.66	25671.94313
460	2.4419	554668.38118	1.628	0.7422	1497.84	29347.81912
465	2.5791	439357.3757	1.623	0.7423	1312.01	33372.80752
470	2.68204	354735.65038	1.611	0.7439	1161.59	37097.35997
475	2.7975	283852.22132	1.604	0.7448	1026.79	41954.62942
480	2.83674	232982.72528	1.588	0.7482	937.85	45930.69143
485	2.91176	189279.51019	1.574	0.7503	835.38	51196.0091
490	2.87053	160622.73397	1.551	0.7555	786.43	54653.19099
495	2.82722	136506.56045	1.514	0.7613	729.51	57687.38528
500	3.00847	118554.04866	1.529	0.7574	620.01	65556.70917

Tabela F.4: Resultados obtidos a partir dos ajustes para a Amostra 4

T(K)	$A(\times 10^{-9})$	$R_{gb}(\Omega)$	$C_{gb}(10^{-10}\text{F})$	n	$R_g(\Omega)$	$f_g(\text{Hz})$
470	3.38299	$3.30570 \cdot 10^6$	1.93585	0.6957	1639.48	114354.4236
475	3.64172	$2.09919 \cdot 10^6$	1.95017	0.6977	1512.89	16879.4924
480	3.92245	$1.43776 \cdot 10^6$	1.94953	0.6979	1282.46	20092.97708
485	4.35151	981645.95198	1.94946	0.6947	989.22	25587.5252
490	4.72119	706520.13944	1.95006	0.6928	806.99	31245.4195
495	5.11697	496194.18704	1.95063	0.6916	683.81	37528.17981
500	5.4901	362436.32036	1.94218	0.6908	571.53	43912.09253
505	5.8948	263320.82817	1.93327	0.6909	466.15	52396.13465
510	6.17003	199800.8987	1.92055	0.6909	385.40	61673.7972
515	6.44415	152070.26023	1.90822	0.6920	324.05	72309.17524

Referências Bibliográficas

- [1] I. B. Catellani *et al.*, “Estudos das propriedades estruturais do composto bifeo₃ via difração de raios x de alta resolução e cálculos de densidade eletrônica,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [2] N. A. Spaldin and M. Fiebig, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics,” *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, 2005.
- [3] J.-G. Park, M. D. Le, J. Jeong, and S. Lee, “Structure and spin dynamics of multiferroic bifeo₃,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 43, p. 433202, 2014.
- [4] K. Wang, J.-M. Liu, and Z. Ren, “Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders,” *Advances in Physics*, vol. 58, no. 4, pp. 321–448, 2009.
- [5] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [6] W. B. Bastos *et al.*, “Domínios ferroelétricos em cerâmicas e materiais nanoestruturados: Investigação por microscopia de piezoresposta,” 2011.
- [7] M. Andrä, F. Gunkel, C. Bäumer, C. Xu, R. Dittmann, and R. Waser, “The influence of the local oxygen vacancy concentration on the piezoresponse of strontium titanate thin films,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 34, pp. 14351–14357, 2015.
- [8] E. Soergel, “Piezoresponse force microscopy (pfm),” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 46, p. 464003, 2011.

- [9] S. Jesse, A. P. Baddorf, and S. V. Kalinin, "Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials," *Applied physics letters*, vol. 88, no. 6, p. 062908, 2006.
- [10] F. Matsukura, Y. Tokura, and H. Ohno, "Control of magnetism by electric fields," *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 3, p. 209, 2015.
- [11] L. Berger, "Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current," *Physical Review B*, vol. 54, no. 13, p. 9353, 1996.
- [12] S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno, "A perpendicular-anisotropy CoFe_2MgO magnetic tunnel junction," *Nature materials*, vol. 9, no. 9, p. 721, 2010.
- [13] Y. Arimoto and H. Ishiwara, "Current status of ferroelectric random-access memory," *Mrs Bulletin*, vol. 29, no. 11, pp. 823–828, 2004.
- [14] R. Moazzami, C. Hu, and W. H. Shepherd, "Electrical characteristics of ferroelectric pzt thin films for dram applications," *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 39, no. 9, pp. 2044–2049, 1992.
- [15] Q. Zhang, *Development of Chemical Solution Deposition Derived (001)-Oriented Epitaxial Bismuth Ferrite Thin-Films with Robust Ferroelectric Properties*. PhD thesis, The University of New South Wales, 2015.
- [16] S. Reis and E. Araujo, "Dielectric relaxation and electrical conductivity of random oriented BiFeO_3 thin films," *Ferroelectrics*, vol. 545, no. 1, pp. 111–118, 2019.
- [17] J. Wang, J. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. Schlom, U. Waghmare, *et al.*, "Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures," *science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [18] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, "The evolution of multiferroics," *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 8, p. 16046, 2016.
- [19] S. Iakovlev, C.-H. Solterbeck, M. Kuhnke, and M. Es-Souni, "Multiferroic BiFeO_3 thin films processed via chemical solution deposition: Structural and electrical characterization," *Journal of applied physics*, vol. 97, no. 9, p. 094901, 2005.

- [20] A. Q. Jiang, C. Wang, K. J. Jin, X. B. Liu, J. F. Scott, C. S. Hwang, T. A. Tang, H. B. Lu, and G. Z. Yang, "A resistive memory in semiconducting bifeo₃ thin-film capacitors," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 10, pp. 1277–1281, 2011.
- [21] L. You, N. T. Chua, K. Yao, L. Chen, and J. Wang, "Influence of oxygen pressure on the ferroelectric properties of epitaxial bifeo₃ thin films by pulsed laser deposition," *Physical Review B*, vol. 80, no. 2, p. 024105, 2009.
- [22] R. Das, D. Kim, S. Baek, C. Eom, F. Zavaliche, S. Yang, R. Ramesh, Y. Chen, X. Pan, X. Ke, *et al.*, "Synthesis and ferroelectric properties of epitaxial bi fe o₃ thin films grown by sputtering," *Applied physics letters*, vol. 88, no. 24, p. 242904, 2006.
- [23] J. Zhang, Q. He, M. Trassin, W. Luo, D. Yi, M. D. Rossell, P. Yu, L. You, C. H. Wang, C. Kuo, *et al.*, "Microscopic origin of the giant ferroelectric polarization in tetragonal-like bifeo₃," *Physical review letters*, vol. 107, no. 14, p. 147602, 2011.
- [24] G. Scherer, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing," *New York, Academic*, 1990.
- [25] F. Tyholdt, S. Jørgensen, H. Fjellvåg, and A. Gunnaes, "Synthesis of oriented bifeo₃ thin films by chemical solution deposition: phase, texture, and microstructural development," *Journal of materials research*, vol. 20, no. 8, pp. 2127–2139, 2005.
- [26] M. Valant, A.-K. Axelsson, and N. Alford, "Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline bifeo₃," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 5431–5436, 2007.
- [27] J.-M. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W. J. James, "Ferroelectric bifeo₃ x-ray and neutron diffraction study," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1315–1320, 1971.
- [28] C. Kittel, *Introdução À Física Do Estado Sólido*. Grupo Gen-LTC, 2000.
- [29] Y. Chiang, D. Birnie, and W. Kingery, "Physical ceramics, john wisley & sons," *Inc., New York*, 1997.

- [30] V. M. Goldschmidt, "Die gesetze der krystallochemie," *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, 1926.
- [31] H. D. Megaw and C. Darlington, "Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites," *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 31, no. 2, pp. 161–173, 1975.
- [32] A. Palewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and A. Hewat, "Atomic displacements in bifeo₃ as a function of temperature: neutron diffraction study," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 63, no. 4, pp. 537–544, 2007.
- [33] N. A. Spaldin, "Multiferroics: Past, present, and future," *MRS bulletin*, vol. 42, no. 5, pp. 385–390, 2017.
- [34] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity," *Nature materials*, vol. 6, no. 1, p. 13, 2007.
- [35] C. Lu, W. Hu, Y. Tian, and T. Wu, "Multiferroic oxide thin films and heterostructures," *Applied physics reviews*, vol. 2, no. 2, p. 021304, 2015.
- [36] H. Schmid, "Multi-ferroic magnetoelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994.
- [37] P. Barone and S. Picozzi, "Mechanisms and origin of multiferroicity," *Comptes Rendus Physique*, vol. 16, no. 2, pp. 143–152, 2015.
- [38] R. Gotardo, *Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos*. PhD thesis, tese de doutorado) Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [39] N. A. Hill, "Why are there so few magnetic ferroelectrics?," 2000.
- [40] W. Eerenstein, N. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *nature*, vol. 442, no. 7104, p. 759, 2006.
- [41] J. R. Teague, R. Gerson, and W. J. James, "Dielectric hysteresis in single crystal bifeo₃," *Solid State Communications*, vol. 8, no. 13, pp. 1073–1074, 1970.

- [42] I. Sosnowska, T. P. Neumaier, and E. Steichele, "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 15, no. 23, p. 4835, 1982.
- [43] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. Dadson, G. Loiutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. Roy, *et al.*, "Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic bifeo 3," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 9, p. 093903, 2005.
- [44] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. Bataille, and A. Gukasov, "Electric-field-induced spin flop in bifeo 3 single crystals at room temperature," *Physical review letters*, vol. 100, no. 22, p. 227602, 2008.
- [45] E. M. Levin and R. S. Roth, "Polymorphism of bismuth sesquioxide. ii. effect of oxide additions on the polymorphism of bi₂o₃," *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, vol. 68, no. 2, p. 197, 1964.
- [46] M. Morozov, N. Lomanova, and V. Gusarov, "Specific features of bifeo 3 formation in a mixture of bismuth (iii) and iron (iii) oxides," *Russian journal of general chemistry*, vol. 73, no. 11, pp. 1676–1680, 2003.
- [47] H. Koizumi, N. Niizeki, and T. Ikeda, "An x-ray study on bi₂o₃-fe₂o₃ system," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 3, no. 8, p. 495, 1964.
- [48] G. Achenbach, W. James, and R. Gerson, "Preparation of single-phase polycrystalline bifeo₃," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 50, no. 8, pp. 437–437, 1967.
- [49] H. Béa, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.-P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, *et al.*, "Influence of parasitic phases on the properties of bi fe o 3 epitaxial thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 7, p. 072508, 2005.
- [50] H. Okamoto, "The bi-pt (bismuth-platinum) system," *Journal of phase equilibria*, vol. 12, no. 2, pp. 207–210, 1991.

- [51] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi, "Preparation of bi-based ferroelectric thin films by sol-gel method," *Japanese journal of applied physics*, vol. 34, no. 9S, p. 5096, 1995.
- [52] J. Dho, X. Qi, H. Kim, and J. Mac, "Manus-driscoll, mg blamire," *Adv. Mater*, vol. 18, pp. 1445–1448, 2006.
- [53] J. Wu and J. Wang, "Orientation dependence of ferroelectric behavior of bifeo₃ thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 10, p. 104111, 2009.
- [54] J. Wu and J. Wang, "Bifeo₃ thin films of (1 1 1)-orientation deposited on sr-ruo₃ buffered pt/tio₂/sio₂/si (1 0 0) substrates," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 5, pp. 1688–1697, 2010.
- [55] Y.-H. Lee, J.-M. Wu, and C.-H. Lai, "Influence of la doping in multiferroic properties of bi fe o₃ thin films," *Applied physics letters*, vol. 88, no. 4, p. 042903, 2006.
- [56] S. Singh, K. Maruyama, and H. Ishiwara, "The influence of la-substitution on the micro-structure and ferroelectric properties of chemical-solution-deposited bifeo₃ thin films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 9, p. 2705, 2007.
- [57] Y. Wang, "L. zhou, mf zhang, xy chen, jm liu, and zg liu," *Appl. Phys. Lett*, vol. 84, p. 1731, 2004.
- [58] X. Qi, J. Dho, R. Tomov, M. G. Blamire, and J. L. MacManus-Driscoll, "Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped bifeo₃," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 6, p. 062903, 2005.
- [59] C. Wang, M. Takahashi, H. Fujino, X. Zhao, E. Kume, T. Horiuchi, and S. Sakai, "Leakage current of multiferroic (bi_{0.6}tb_{0.3}la_{0.1}) fe o₃ thin films grown at various oxygen pressures by pulsed laser deposition and annealing effect," *Journal of applied physics*, vol. 99, no. 5, p. 054104, 2006.
- [60] Q. Xu, M. Sobhan, Q. Yang, F. Anariba, K. P. Ong, and P. Wu, "The role of bi vacancies in the electrical conduction of bifeo₃: a first-principles approach," *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 28, pp. 10787–10793, 2014.

- [61] J. Wu, J. Wang, D. Xiao, and J. Zhu, "Migration kinetics of oxygen vacancies in Mn-modified BiFeO₃ thin films," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2504–2511, 2011.
- [62] W. Eerenstein, F. Morrison, J. Dho, M. Blamire, J. Scott, and N. Mathur, "Comment on 'epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures'," *Science*, vol. 307, no. 5713, pp. 1203–1203, 2005.
- [63] C. Ederer and N. A. Spaldin, "Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite," *Physical Review B*, vol. 71, no. 22, p. 224103, 2005.
- [64] S. Basu, L. Martin, Y. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. Rai, X. Xu, and J. Musfeldt, "Photoconductivity in BiFeO₃ thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 9, p. 091905, 2008.
- [65] Y. Li, Z. Hu, F. Yue, P. Yang, Y. Qian, W. Cheng, X. Ma, and J. Chu, "Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in BiFeO₃ films grown by pulsed laser deposition," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 21, p. 215403, 2008.
- [66] J. Wu, J. Wang, D. Xiao, and J. Zhu, "Impedance spectroscopy of bilayered bismuth ferrite thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 6, p. 064104, 2011.
- [67] J. Wu and J. Wang, "Ferroelectric and impedance behavior of La- and Ti-codoped BiFeO₃ thin films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 9, pp. 2795–2803, 2010.
- [68] F. Mizouri, N. Abdelmoula, D. Mezzane, and H. Khemakhem, "Impedance spectroscopy and conduction mechanism of multiferroic Bi_{0.8}(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{0.8}Fe_{0.8}(Ti_{0.9}Sn_{0.1})_{0.8}O₃," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 763, pp. 570–580, 2018.
- [69] E. Abram, D. Sinclair, and A. West, "A strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics: doped lanthanum gallate," *Journal of Electroceramics*, vol. 10, no. 3, pp. 165–177, 2003.

- [70] A. West and M. Andres-Verges, "Impedance and modulus spectroscopy of zno varistors," *Journal of Electroceramics*, vol. 1, no. 2, pp. 125–132, 1997.
- [71] G. G. Raju, *Dielectrics in electric fields*. CRC press, 2017.
- [72] P. J. W. Debye, *Polar molecules*. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- [73] R. Gerhardt, "Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, no. 12, pp. 1491–1506, 1994.
- [74] J. T. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, "Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy," *Advanced Materials*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, 1990.
- [75] W. Cao and R. Gerhardt, "Calculation of various relaxation times and conductivity for a single dielectric relaxation process," *Solid State Ionics*, vol. 42, no. 3-4, pp. 213–221, 1990.
- [76] V. Provenzano, L. Boesch, V. Volterra, C. Moynihan, and P. Macedo, "Electrical relaxation in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 10, pp. 492–496, 1972.
- [77] J. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 30, no. 12, pp. 2657–2670, 1969.
- [78] M. Verkerk, B. Middelhuis, and A. Burggraaf, "Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 6, no. 2, pp. 159–170, 1982.
- [79] N. J. Kidner, N. H. Perry, T. O. Mason, and E. J. Garboczi, "The brick layer model revisited: introducing the nano-grain composite model," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 6, pp. 1733–1746, 2008.
- [80] P. Büschel, T. Günther, and O. Kanoun, "Distribution of relaxation times for effect identification and modeling of impedance spectra," in *2014 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC) Proceedings*, pp. 901–904, IEEE, 2014.

- [81] E. Barsoukov and J. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley, 2005.
- [82] S. Song and F. Placido, "The influence of phase probability distributions on impedance spectroscopy," *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2004, no. 10, p. P10018, 2004.
- [83] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics," *The Journal of chemical physics*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [84] R. Schmidt, W. Eerenstein, T. Winiacki, F. D. Morrison, and P. A. Midgley, "Impedance spectroscopy of epitaxial multiferroic thin films," *Physical Review B*, vol. 75, no. 24, p. 245111, 2007.
- [85] M. S. Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, and D. Wilmer, "On the physical interpretation of constant phase elements," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 14-16, pp. 922–927, 2009.
- [86] A. R. West, D. C. Sinclair, and N. Hirose, "Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy," *Journal of electroceramics*, vol. 1, no. 1, pp. 65–71, 1997.
- [87] A. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectrics Press Limited, 1983.
- [88] H. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallographica*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.
- [89] H. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [90] G. Williamson and W. Hall, "X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram," *Acta metallurgica*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, 1953.
- [91] A. Larson and R. Von Dreele, "Gsas: General structure analysis system report laur 86-748," *Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM*, 1986.
- [92] B. H. Toby, "ExpGui, a graphical user interface for gsas," *Journal of applied crystallography*, vol. 34, no. 2, pp. 210–213, 2001.

- [93] P. Thompson, D. Cox, and J. Hastings, "Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 ," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 20, no. 2, pp. 79–83, 1987.
- [94] L. McCusker, R. Von Dreele, D. Cox, D. Louër, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, 1999.
- [95] H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, and M. Miyayama, "Raman scattering study of multiferroic BiFeO_3 single crystal," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, pp. e367–e369, 2007.
- [96] A. M. Gonçalves *et al.*, "Visualização de estrutura de domínios em cerâmicas e nanoestruturas ferroelétricas via microscopia de piezoresposta," 2013.
- [97] R. Proksch and S. Kalinin, "Piezoresponse force microscopy with asylum research afms," *PFM App Note*, 2008.
- [98] M. d. Melo, "Structural and local physical properties of relaxor ferroelectric thin films," 2017.
- [99] V. FILIP'EV and I. SMOL'YANINOV, "Fesenko eg and belyaev ii," *Soviet Phys. crystallogr*, vol. 5, p. 913, 1960.
- [100] F. Kubel and H. Schmid, "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO_3 ," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, 1990.
- [101] J. Bucci, B. Robertson, and W. James, "The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO_3 ," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 5, no. 3, pp. 187–191, 1972.
- [102] A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, "Off-stoichiometry effects on BiFeO_3 thin films," *Solid State Ionics*, vol. 202, no. 1, pp. 1–5, 2011.
- [103] M. W. Lufaso, T. A. Vanderah, I. M. Pazos, I. Levin, R. S. Roth, J. C. Nino, V. Provenzano, and P. K. Schenck, "Phase formation, crystal chemistry, and

- properties in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 12, pp. 3900–3910, 2006.
- [104] A. Manzoor, A. Afzal, M. Umair, A. Ali, M. Rizwan, and M. Yaqoob, "Synthesis and characterization of bismuth ferrite (BiFeO_3) nanoparticles by solution evaporation method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 393, pp. 269–272, 2015.
- [105] D. Sando, A. Barthélémy, and M. Bibes, "BiFeO₃ epitaxial thin films and devices: past, present and future," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 47, p. 473201, 2014.
- [106] B. H. Toby, "R factors in rietveld analysis: how good is good enough?," *Powder diffraction*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006.
- [107] C. Beekman, A. Reijnders, Y. S. Oh, S.-W. Cheong, and K. Burch, "Raman study of the phonon symmetries in BiFeO_3 single crystals," *Physical Review B*, vol. 86, no. 2, p. 020403, 2012.
- [108] A. Talkenberger, I. Vrejoiu, F. Johann, C. Röder, G. Irmer, D. Rafaja, G. Schreiber, J. Kortus, and C. Himcinschi, "Raman spectroscopic investigations of epitaxial BiFeO_3 thin films on rare earth scandate substrates," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 46, no. 12, pp. 1245–1254, 2015.
- [109] C. Raghavan, J. Kim, and S. Kim, "Effects of (dy, zn) co-doping on structural and electrical properties of BiFeO_3 thin films," *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, pp. 2281–2286, 2014.
- [110] M. Kamali, M. E. V. Costa, G. Otero-Irurueta, and I. Capela, "Ultrasonic irradiation as a green production route for coupling crystallinity and high specific surface area in iron nanomaterials," *Journal of cleaner production*, vol. 211, pp. 185–197, 2019.
- [111] T. Soltani and B.-K. Lee, "Enhanced formation of sulfate radicals by metal-doped BiFeO_3 under visible light for improving photo-fenton catalytic degradation of 2-chlorophenol," *Chemical Engineering Journal*, vol. 313, pp. 1258–1268, 2017.

- [112] R. Das, T. Sarkar, and K. Mandal, "Multiferroic properties of Ba^{2+} and Gd^{3+} co-doped bismuth ferrite: magnetic, ferroelectric and impedance spectroscopic analysis," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 45, p. 455002, 2012.
- [113] Y. Zhang, Y. Wang, J. Qi, Y. Tian, M. Sun, J. Zhang, T. Hu, M. Wei, Y. Liu, and J. Yang, "Enhanced magnetic properties of BiFeO_3 thin films by doping: analysis of structure and morphology," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 9, p. 711, 2018.
- [114] G. Geneste, C. Paillard, and B. Dkhil, "Polarons, vacancies, vacancy associations, and defect states in multiferroic BiFeO_3 ," *Physical Review B*, vol. 99, no. 2, p. 024104, 2019.
- [115] A. Srivastava, A. Garg, and F. D. Morrison, "Impedance spectroscopy studies on polycrystalline BiFeO_3 thin films on Pt/Si substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 5, p. 054103, 2009.
- [116] C. Koops, "On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies," *Physical Review*, vol. 83, no. 1, p. 121, 1951.
- [117] J. Fleig and J. Maier, "The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 6-7, pp. 693–696, 1999.
- [118] J. C. Dyre and T. B. Schröder, "Universality of ac conduction in disordered solids," *Reviews of Modern Physics*, vol. 72, no. 3, p. 873, 2000.
- [119] A. Jonscher, "A new understanding of the dielectric relaxation of solids," *Journal of materials science*, vol. 16, no. 8, pp. 2037–2060, 1981.
- [120] D. C. Sinclair and A. R. West, "Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO_3 showing positive temperature coefficient of resistance," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 8, pp. 3850–3856, 1989.
- [121] Q. Ke, A. Kumar, X. Lou, Y. P. Feng, K. Zeng, Y. Cai, and J. Wang, "Microstructural evolution of charged defects in the fatigue process of polycrystalline BiFeO_3 thin films," *Acta Materialia*, vol. 82, pp. 190–197, 2015.

- [122] C. Ang, Z. Yu, and L. Cross, "Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in BiSrTiO_3 ," *Physical Review B*, vol. 62, no. 1, p. 228, 2000.
- [123] S. STEINSVIK, R. BUGGE, J. GJØNnes, J. TAFTØ, and T. Norby, "The defect structure of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (eels)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 58, no. 6, pp. 969–976, 1997.
- [124] Y. Wang, L. Zhou, M. Zhang, X. Chen, J.-M. Liu, and Z. Liu, "Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 10, pp. 1731–1733, 2004.
- [125] K. Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama, H. Saeki, H. Tabata, and K. Saito, "Structural and multiferroic properties of BiFeO_3 thin films at room temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 6, pp. 3399–3403, 2004.
- [126] T. Nakamura, Y. Ling, and K. Amezawa, "The effect of interstitial oxygen formation on the crystal lattice deformation in layered perovskite oxides for electrochemical devices," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 19, pp. 10471–10479, 2015.
- [127] D. Boukhvalov and I. Solovyev, "Defects of the crystal structure and jahn-teller distortion in BiMnO_3 ," *Physical Review B*, vol. 82, no. 24, p. 245101, 2010.
- [128] Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe, and T. Seiyama, "Oxygen-sorptive properties and defect structure of perovskite-type oxides," *Chemistry Letters*, vol. 13, no. 6, pp. 893–896, 1984.
- [129] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier, 2004.