



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Efeito da substituição de bismuto por samário sobre propriedades
físicas de filmes finos de ferrita de bismuto**

Fábio Vieira de Andrade Borges

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira – SP

Agosto/2023



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Efeito da substituição de bismuto por samário sobre propriedades físicas de filmes finos de ferrita de bismuto

Fábio Vieira de Andrade Borges

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada.

Ilha Solteira – SP

Agosto/2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B732e Borges, Fábio Vieira de Andrade.
 Efeito da substituição de bismuto por samário sobre propriedades físicas de filmes finos de ferrita de bismuto / Fábio Vieira De Andrade Borges. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
 162 f. : il.

 Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2023

 Orientador: Eudes Borges de Araújo

 Inclui bibliografia

 1. Ferrita de bismuto. 2. Filmes finos. 3. Brink layer. 4. Multiferroicos. 5. Samário.


Amanda Sertori dos Santos
Bibliotecária - CRB/8-9061
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao
Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

Impacto e relevância econômica e social

A ferrita de bismuto é uma boa alternativa para microeletrônica e nanotecnologia devido ao baixo impacto ambiental por não conter chumbo e propriedades multiferroicas à temperatura ambiente, ampliando seu potencial em aplicações tecnológicas. Entretanto, o desafio reside na alta corrente de fuga, um obstáculo que restringe sua eficácia quando comparado às tecnologias consolidadas. Ao investigar a substituição de samário na ferrita de bismuto, os pesquisadores visam superar esse desafio e melhorar as propriedades físicas desse material. Esse tipo de pesquisa pode ter um impacto direto na indústria, uma vez que o desenvolvimento de uma ferrita de bismuto com baixa corrente de fuga pode impulsionar a produção de dispositivos microeletrônicos mais eficientes e estáveis. Isso pode resultar em avanços na fabricação de componentes eletrônicos, como transistores e dispositivos de memória, levando a uma maior competitividade e inovação no setor. A pesquisa científica nessa área contribui para a formação de recursos humanos especializados, envolvendo estudantes de graduação e pós-graduação, e promovendo o crescimento de uma massa crítica voltada para a pesquisa em materiais avançados. Essa formação de especialistas é essencial para impulsionar a inovação tecnológica e o desenvolvimento científico do país. Dessa forma, o estudo do efeito da substituição de bismuto por samário oferece perspectivas empolgantes para avanços tecnológicos, impacto econômico e benefícios sociais. Por meio dessa pesquisa, é possível impulsionar a indústria, fomentar a formação de especialistas altamente qualificados, estimular a inovação tecnológica, contribuir para a eficiência energética e promover a produção sustentável de energia. Portanto, é fundamental incentivar e apoiar a pesquisa nesse campo, promovendo colaborações interdisciplinares, investimentos em ciência e tecnologia e reconhecendo os benefícios que podem trazer para a sociedade como um todo.

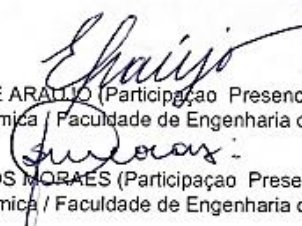
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE BISMUTO POR SAMÁRIO SOBRE PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES FINOS DE FERRITA DE BISMUTO

AUTOR: FÁBIO VIEIRA DE ANDRADE BORGES

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 (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. JOAO CARLOS SILOS MORAES (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

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



Documento assinado digitalmente
JOSE DE LOS SANTOS GUERRA
Data: 13/05/2023 18:49:37-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. VALDIRLEI FERNANDES FREITAS (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO



Documento assinado digitalmente
VALDIRLEI FERNANDES FREITAS
Data: 18/08/2023 19:01:10-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. LUIZ FERNANDO COTICA (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá - UEM



Documento assinado digitalmente
LUIZ FERNANDO COTICA
Data: 19/08/2023 19:50:57-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Ilha Solteira, 18 de agosto de 2023

*Dedico este trabalho a minha
mãe Doraci (in memoriam), minha
esposa Alessandra e meus filhos
Patrick Luiz e Fábio Filho.*

Agradecimentos:

Primeiramente, expresso minha eterna gratidão a Deus, cuja graça e orientação me permitiram trilhar este caminho acadêmico. A Ele, dedico cada conquista e aprendizado ao longo desta jornada.

A minha amada esposa Alessandra Neuhaus e aos nossos filhos, Patrick Luiz e Fábio Filho, que sempre foram a minha âncora e fonte de inspiração. Vocês são a razão pela qual eu continuei avançando, mesmo nos momentos mais difíceis. Seu amor, paciência e compreensão foram meu refúgio e minha motivação.

Ao meu orientador, Eudes Borges de Araújo, expresso minha profunda gratidão pela oportunidade, por sua orientação, paciência e ensinamentos, que foram fundamentais para o sucesso desta pesquisa.

Aos amigos, Fábio Elias e Luiz Rogério, que sempre estiveram ao meu lado, compartilhando alegrias e tristezas, e aos meus colegas de doutorado, Saulo Portes e Fernando Minussi, que não mediram esforços para oferecer ajuda e apoio em todos os momentos, minha gratidão especial a vocês.

Àqueles cujos nomes não foram mencionados, mas que contribuíram de alguma forma. A cada professor do DFQ, funcionários da pós-graduação e da biblioteca, colegas de trabalho e membros da comunidade acadêmica, meus sinceros agradecimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) pelo apoio e oportunidade de realizar o Doutorado nesta instituição.

À Universidade de Rio Verde - UniRV, por todo apoio e ajuda durante a minha jornada acadêmica. Em especial ao Prof. Bacus de Oliveira Nahime por ter conseguido esse convênio entre nossa universidade e a UNESP.

Com humildade e gratidão, este trabalho é dedicado a vocês, que tornaram possível a realização deste sonho. O meu mais profundo agradecimento.

Resumo

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades físicas do sistema multiferroico BiFeO_3 (BFO), substituindo íons de Bi por íons de Sm na estrutura perovskita. Filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18$ mol% de Sm) foram sintetizados usando o método químico da rota do ácido acético. As amostras foram cristalizadas a 600°C , e os resultados de difração de raios X (DRX) confirmaram a formação da estrutura perovskita do BiFeO_3 , sem fases secundárias. As análises de DRX e espectroscopia Raman mostraram que a estrutura do BiFeO_3 foi alterada de romboédrica ($R3c$), estado ferroelétrico, para ortorrômbica ($Pnma$), estado paraelétrico, na concentração de substituição de samário em $x = 0,14$. O limite do estado $R3c/Pnma$ em torno de $x = 0,14$ é considerado como um limite de fase morfotrópica (MPB). As propriedades físicas dos filmes também foram investigadas usando técnicas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de absorção (UV-VIS) e densidade de corrente elétrica. O método de Rietveld foi usado para calcular os parâmetros de rede e o modelo de Williamson-Hall foi usado para calcular o tamanho do cristalito e a microdeformação. Neste trabalho, através de medidas de espectroscopia de impedância em filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, mostramos que o uso de um modelo de Brick Layer permite a separação das propriedades elétricas de grãos (g) e do contorno de grãos (GBs). Os resultados indicam que os grãos têm permissividade dielétrica e condutividade elétrica muito maiores do que os GBs. Suas propriedades controlam principalmente as características observadas nos filmes finos estudados. A introdução de samário reduz a condutividade elétrica e aumenta as energias de ativação para transporte de carga em grãos e GBs. Por sua vez, a permissividade dielétrica é reduzida em grãos e sutilmente aumentada em GBs.

Palavras chaves: Ferrita de bismuto, filmes finos, Brink Layer, multiferroicos, samário.

Abstract

In this work, physical properties of the multiferroic BiFeO₃ (BFO) system were investigated, replacing Bi ions by Sm ions in the perovskite structure. Thin films of Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ ($0.00 \leq x \leq 0.18$) were synthesized using the acetic acid route. The samples were crystallized at 600 °C, and X-ray diffraction (XRD) results confirmed the formation of the perovskite structure of BiFeO₃ without secondary phases. XRD and Raman spectroscopy analyzes showed that the structure of BiFeO₃ was changed from rhombohedral (*R3c*), a ferroelectric phase, to orthorhombic (*Pnma*), a paraelectric phase, at the samarium substitution concentration at $x = 0.14$. The *R3c/Pnma* phase boundary around $x = 0.14$ is considered a morphotropic phase boundary (MPB). The physical properties of the films were also investigated using energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), absorption spectroscopy (UV-VIS) and electrical current density techniques. The Rietveld method was used to calculate the lattice parameters and the Williamson-Hall model was used to calculate the crystallite size and microstrain. In this work, through impedance spectroscopy measurements on the Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ thin films, we show that the use of a Brick Layer model allows the separation of the electrical properties of grains (g) and grain boundaries (GBs). The results indicate that the grains have much higher dielectric permittivity and electrical conductivity than GBs. Its properties mainly control the characteristics observed in the studied thin films. The introduction of samarium reduces electrical conductivity and increases activation energies for charge transport in grains and GBs. In turn, the dielectric permittivity is reduced in grains and subtly increased in GBs.

Keywords: Bismuth ferrite, thin films, Brink Layer, multiferroics, samarium.

Sumário

1. Introdução.....	18
2. Conceitos fundamentais e revisão de literatura	20
2.1. Materiais dielétricos	20
2.2. Mecanismos de polarização	22
2.3. Relaxação dielétrica	24
2.4. Ferroeletricidade	26
2.5. Materiais ferroelétricos	27
2.6. Transição de fases em ferroelétricos	28
2.7. Histerese ferroelétrica	29
2.8. Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita.....	31
2.9. Materiais multiferroicos	34
3. Ferrita de bismuto (BiFeO_3)	38
3.1. Estrutura cristalina do BiFeO_3	38
3.2. Síntese e diagrama de fases do BiFeO_3	39
3.3. Fases secundárias e decomposição do BiFeO_3	41
3.4. Vacâncias de oxigênio em filmes finos de BiFeO_3	42
3.5. Substituição de íons de terras raras no sítio A do BiFeO_3	43
4. Espectroscopia de impedância.....	45
5. Objetivos	51
5.1. Objetivo geral.....	51
5.2. Objetivos específicos	51
6. Materiais e métodos.....	52
6.1. Preparação das amostras	52
6.1.1. Materiais utilizados	52
6.1.2. Limpeza dos substratos.....	53
6.1.3. Preparação das soluções precursoras para deposição dos filmes	54
6.2. Técnicas de caracterização experimental.....	58
6.2.1. Difração de raios X e refinamento Rietveld	58
6.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	61
6.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	63

6.2.4. Microscopia de força atômica (AFM)	63
6.2.5. Espectroscopia Raman.....	66
6.2.6. Caracterização elétrica.....	68
6.2.7. Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico	73
6.2.8. Espectroscopia de absorção (UV-VIS).....	74
7. Resultados e discussão	77
7.1. Caracterização da estequiometria, topografia e microestrutura	77
7.2. Estrutura dos filmes finos de BSFO.....	82
7.3. Caracterização das propriedades dielétricas	92
7.4. Caracterização da impedância e do módulo elétrico.....	101
7.5. Diagramas de Nyquist da impedância e módulo elétrico.....	106
7.6. Condutividade elétrica e energias de ativação	114
7.7. Densidade de corrente elétrica	120
7.8. Espectroscopia ultravioleta-visível	122
7.9. Considerações gerais.....	125
8. Conclusões.....	129
9. Apêndices	131
10. Referências	147

Lista de Figuras

Fig. 1: Mecanismos de polarização.	22
Fig. 2: Dispersão da polarização em função da frequência em ordem crescente do tempo de resposta em materiais dielétricos.	24
Fig. 3: Estruturas de BaTiO ₃ em diferentes temperaturas mostram diferentes direções de polarização em fases distintas.	26
Fig. 4: Ilustração da ferroeletricidade induzida pela quebra de simetria da estrutura cristalina do BaTiO ₃	27
Fig. 5: Relação entre os materiais dielétricos, os materiais piezoelétricos, os materiais piroelétricos e os materiais ferroelétricos.	28
Fig. 6: Variação da permissividade dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela mudança de fase que ocorre na temperatura de Curie.	28
Fig. 7: Curva de histerese típica para um material ferroelétrico, dada pela dependência da polarização P com o campo elétrico E	30
Fig. 8: (a) Estrutura perovskita centrossimétrica na fase paraelétrica, (b) estrutura na fase ferroelétrica, não centrossimétrica, e (c) estrutura perovskita do ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO ₆	32
Fig. 9: Simetrias encontradas na estrutura do tipo perovskita.	34
Fig. 10: Relação entre os materiais ferroelétricos, ferromagnéticos, multiferroicos e magnetoelétricos.	35
Fig. 11: Diagrama esquemático do controle de fases em materiais ferroicos e multiferroicos. Nos materiais ferroicos, o campo elétrico E controla a polarização P (em amarelo), o campo magnético H controla a magnetização M (em azul) e uma pressão ou tensão mecânica σ (comumente chamada de “stress”) controla o “strain” (deformação relativa) ε , que é compactação ou contração (em vermelho).	36
Fig. 12: (a) Estrutura cristalina do BiFeO ₃ na fase romboédrica com polarização ferroelétrica na direção [111]. (b) Curva de polarização ferroelétrica em diferentes planos.	39
Fig. 13: Diagrama de fases do sistema (Bi ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) onde nota-se que pequenas variações na estequiometria proporcionam maior chance de formação de fases secundárias como Bi ₂₅ FeO ₃₉ ou Bi ₂ Fe ₄ O ₉	41
Fig. 14: Diagrama esquemático ilustrando os caminhos de reação na síntese em estado sólido de BiFeO ₃ (situação experimental).	42
Fig. 15: Representação experimental do diagrama de fases para o sistema Bi _{1-x} Sm _x FeO ₃ , onde a linha grossa é o MPB (contorno de fases morfotrópico) entre as fases romboédrica e ortorrômbica.	44

Fig. 16: Arranjo do porta amostra para medidas de impedância elétrica e seu circuito equivalente RC.	46
Fig. 17: Diagrama de Argand-Gauss para representar a impedância complexa.....	47
Fig. 18: (a) Representação esquemática do modelo de brick layer, (b) possível caminho para a condução elétrica em série através dos contornos de grão e bulk do grão e (c) diagrama de Nyquist correspondente	48
Fig. 19: Armazenamento dos precursores antes da síntese dos filmes.....	53
Fig. 20: Substratos utilizados na produção dos filmes de BiFeO_3	53
Fig. 21: Esquema da preparação da solução do BiFeO_3 puro	55
Fig. 22: Esquema da preparação da solução do BiFeO_3 com samário.	56
Fig. 23: Rampa temperatura-tempo para sinterização dos filmes produzidos.....	57
Fig. 24: Ilustração da interação dos feixes de raios X com os planos atômicos. (a) Onda destrutiva, (b) onda construtiva resultante no difratograma de DRX e (c) representação esquemática da Lei de Bragg.....	59
Fig. 25: (a) Configuração interna de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). (b) Principais sinais emitidos no equipamento como resultado da interação entre o feixe de elétrons e a amostra.	62
Fig. 26: (a) Disposição dos elementos e esquema de funcionamento do AFM. (b) Interação entre os átomos da ponteira e da superfície.	65
Fig. 27: Diagrama esquemático do sistema óptico para detecção da reflexão do cantilever. ..	65
Fig. 28: Espectro Raman, mostrando a linha refletida de alta intensidade e as bandas de Stokes (correspondentes a $h(\nu_0 - \nu_{vib})$: os fótons perdem energia e a molécula ganha) e a banda Anti-Stokes (correspondente a $h(\nu_0 + \nu_{vib})$: os fótons ganham energia e a molécula perde).	67
Fig. 29: Esquema do equipamento para determinar a permissividade dielétrica no intervalo de frequência de 100 Hz a 1 MHz. (1) Analisador de impedância, (2) porta amostra, (3) controlador de temperatura, (4) computador para leitura e processamento dos dados.	69
Fig. 30: (a) Ilustração do circuito $R C CPE$. (b) Representação do circuito equivalente proposto para análise elétrica dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Sendo R_g a resistência do grão, C_g a capacitância do grão, R_{gb} a resistência do contorno de grão e C_{gb} a capacitância do contorno de grão	71
Fig. 31: Configuração experimental para medições I-V.....	73
Fig. 32: Representação da absorção de luz em uma amostra em função da distância percorrida pela luz através dela, de acordo com a Lei de Lambert-Beer.....	75
Fig. 33: Gráficos de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, com suas respectivas imagens da quantificação atômica. As análises	

de EDS foram realizadas em microscópio Carl Zeiss modelo EVO LS15, operando a 30 kV em amostras revestidas com um fino filme de ouro	78
Fig. 34: Imagens da topografia dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ obtidas por microscopia de força atômica (AFM).....	80
Fig. 35: Distribuição de frequência dos diâmetros dos grãos nas imagens da topografia dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ obtidos por microscopia de força atômica (AFM)	81
Fig. 36: Gráfico do comportamento dos tamanhos dos grãos em função do teor de samário. Os tamanhos dos grãos foram estimados a partir dos diâmetros equivalentes médios das partículas (grãos) analisados individualmente no software ImageJ. Cerca de 120 partículas foram avaliadas em cada imagem	81
Fig. 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\% Sm}$). Imagens selecionadas dos cortes transversais dos filmes (a) BiFeO_3 (0% Sm) e (b) $\text{Bi}_{0,88}\text{Sm}_{0,12}\text{FeO}_3$ (12% Sm).....	82
Fig. 38: Difratogramas de raios X observados (pontos) e calculados (linhas vermelhas) dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, para as composições $0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\% de Sm}$. Os planos (hkl) indexados na figura referem-se às fases romboédrica ($x = 0,00; 0,03; 0,06; 0,09$ e $0,12 \text{ mol\% de Sm}$) e ortorrômbica do BiFeO_3 ($x = 0,14; 0,16$ e $0,18 \text{ mol\% de Sm}$).....	85
Fig. 39: Gráficos de Williamson-Hall dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\% de Sm}$) estudados. Os pontos pretos representam os dados extraídos dos refinamentos de Rietveld, enquanto as linhas vermelhas são os ajustes feitos utilizando a equação de Williamson-Hall	88
Fig. 40: (a) Evolução dos planos (104) e (110) da fase com estrutura romboédrica e do plano (121) da estrutura ortorrômbica nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. (b) Evolução das posições dos planos (104) e (110) da fase com estrutura romboédrica e do plano (121) ortorrômbica em função das composições dos filmes. (c) e (d) Evolução dos parâmetros de rede das estruturas romboédrica e ortorrômbica em função de Sm (%) nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$	86
Fig. 41: Espectros Raman dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ à temperatura ambiente para as composições $0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\% de Sm}$	91
Fig. 42: Deslocamento Raman dos modos A_1 -l, A_1 -2 e A_1 -4 em função do conteúdo de samário nos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As linhas representam guias visuais.	92
Fig. 43: (a) Curvas de dispersão de condutividade e (b) permissividade dielétrica dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ na temperatura de 450 K. As inserções são ajustes aos dados experimentais de BFO puro (0% Sm).	93
Fig. 44: Permissividade dielétrica real (ϵ') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\% de Sm}$) em função da frequência e para temperaturas selecionadas.....	95

Fig. 45: Permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm) em função da frequência e para temperaturas selecionadas.....	97
Fig. 46: Comportamento da permissividade dielétrica real (ϵ') em função da temperatura dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, para frequências selecionadas	98
Fig. 47: Comportamento da permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') em função da temperatura dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, para frequências selecionadas.....	99
Fig. 48: Comportamento da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância em função da frequência, para temperaturas selecionadas, dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As linhas representam ajustes teóricos dos dados experimentais.....	102
Fig. 49: Comportamento da parte real (M') e imaginária (M'') do módulo elétrico em função da frequência, para temperaturas selecionadas, dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As linhas representam ajustes teóricos dos dados experimentais.....	103
Fig. 50: Comportamento da razão (Z''/M'') normalizada em função da frequência dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As curvas foram apresentadas para temperaturas selecionadas. As linhas representam ajustes teóricos dos dados experimentais	105
Fig. 51: Diagramas de Nyquist da impedância (Z'' versus Z') para temperaturas selecionadas dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm). Os símbolos representam os dados experimentais, e as linhas representam os ajustes teóricos. Os gráficos inseridos mostram os ajustes dos dados experimentais em escala logarítmica para temperaturas específicas.....	107
Fig. 52: Diagramas de Nyquist do módulo elétrico (M'' versus M') para temperaturas selecionadas dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm). Os símbolos representam os dados experimentais, e as linhas representam os ajustes teóricos. Os gráficos inseridos mostram os ajustes dos dados experimentais em escala logarítmica para temperaturas específicas.....	108
Fig. 53: Variação da condutividade com a temperatura nos grãos e contornos de grão dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Para fins de comparação, também são mostradas as variações de σ_{dc} com a temperatura	111
Fig. 54: Variação da permissividade dielétrica com a temperatura nos grãos e contornos de grão dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Para fins de comparação, também são mostradas as variações de ϵ_∞ com a temperatura.	112
Fig. 55: (a) Condutividade elétrica $\sigma(\omega)$ dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ em função da frequência, à temperatura ambiente. (b) Condutividade elétrica DC (σ_{dc}) em função da composição de samário nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. As condutividades foram obtidas considerando o modelo de Jonscher nos ajustes das curvas em (a).....	114

Fig. 56: Comportamento da condutividade DC em função da temperatura recíproca (T^{-1}) dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As linhas representam ajustes lineares	116
Fig. 57: Dependência da condutividade elétrica $\sigma(\omega)$ dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ em função da frequência para diferentes temperaturas. Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas correspondem aos ajustes teóricos considerando o modelo de Jonscher	118
Fig. 58: (a) Curvas de densidade de corrente de fuga (J-E) dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm). As curvas foram obtidas no escuro, do campo elétrico negativo para o positivo (<i>up</i>) e do campo elétrico positivo para o negativo (<i>down</i>), à temperatura ambiente. (b) Densidade de corrente em função do teor de samário em 20 e 40 kV cm^{-1} , medidas em diferentes condições. Independentemente das condições de medição, todas as composições contendo Sm exibem densidades de corrente menores do que o BFO puro.	121
Fig. 59: Gráficos de Tauc representando a dependência de $(\alpha h\nu)^2$ versus Energia ($h\nu$) para as composições $0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas correspondem aos ajustes lineares utilizando a equação de Tauc.....	123
Fig. 60: Energia da banda de gap em função do teor de samário nos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. A linha representa um guia visual	124
Fig. 61: (a) Condutividade, (b) energia de ativação, (c) densidade de corrente (a 20 kV cm^{-1}) e (d) permissividade dielétrica em função do teor de Sm em filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Os valores de condutividade e permissividade dielétrica foram medidos a 400 K. Além disso, as variações de σ_{dc} , E_{dc} e ϵ_{∞} com o teor de Sm também foram analisadas para fins de comparação	127
Fig. 62: (a) Curvas de dispersão da impedância real (Z'). (b) Curvas de dispersão da impedância imaginária (Z'') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ na faixa de temperatura de 385 a 500 K.	133
Fig. 63: (a) Curvas de dispersão do módulo elétrico real (M'). (b) Curvas de dispersão do módulo elétrico imaginário (M'') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ na faixa de temperatura de 385 a 500 K.	134
Fig. 64: (a) Condutividade, (b) tempo de relaxação e (c) permissividade dos grãos e contornos de grão em função da temperatura dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Os pontos representam os dados extraídos dos ajustes do circuito BLM, e as linhas correspondem a curvas extrapoladas usando equações de Arrhenius.	142
Fig. 65: (a) Condutividade, (b) tempo de relaxação e (c) permissividade dos grãos e contornos de grão em função do teor de samário nos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$	145
Fig. 66: Gráficos de Arrhenius e energias de ativação para (a) transporte de carga e (b) relaxamento de grãos e contornos de grãos em filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$	146

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.	52
Tabela 2: Características gerais dos filmes produzidos, nomenclatura utilizada e suas respectivas composições nominais.	57
Tabela 3: Equações para conversão da impedância e do módulo elétrico a partir das medidas de B e G . ϵ_0 é a permissividade no vácuo e C_0 é a capacitância do vácuo ($C_0 = \epsilon_0 a/d$), onde d é a espessura da amostra, a é a área do eletrodo e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular.....	70
Tabela 4: Resumo dos pesos percentuais obtidos pela técnica de EDS para os elementos Bi, Sm, Fe e O dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO) estudados. As medidas de EDS foram realizadas em seis regiões diferentes de cada amostra.	79
Tabela 5: Porcentagens atômicas finais dos elementos e as razões $(\text{Bi} + \text{Sm})/\text{Fe}$, $\text{O}/(\text{Bi} + \text{Sm})$ e O/Fe nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO) estudados, obtidos a partir da análise estatística dos dados EDS resumidos na Tabela 4.	79
Tabela 6: Resumo dos principais resultados obtidos a partir dos refinamentos Rietveld dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. Na tabela, estão indicadas as posições atômicas, os parâmetros de rede, os fatores de ocupação e os parâmetros dos refinamentos.....	87
Tabela 7: Resumo das medidas do tamanho de cristalito (D) e da microdeformação (ϵ) dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados.....	89
Tabela 8: Resumo das energias de ativação obtidas dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As energias dos grãos e contornos de grãos ($E_g^{\sigma_{dc}}$ e $E_{gb}^{\sigma_{dc}}$) foram obtidas a partir da condutividade na Fig. 56. As energias de ativação $E_j^{\sigma_{dc}}$ foram obtidas a partir dos ajustes lineares na Fig. 57 (condutividades DC obtidas a partir do modelo de Jonscher).	119

1. Introdução

Os materiais ferroelétricos são um subgrupo de materiais dielétricos com propriedades muito particulares, destacando-se pela capacidade de alterar o sentido da polarização na presença de campos elétricos alternados¹. Eles possuem dipolos permanentes proporcionando uma polarização espontânea, mesmo na ausência do campo elétrico, sendo essa característica observada abaixo de uma temperatura crítica, denominada temperatura de Curie (T_C). Acima dessa temperatura crítica, o material perde a polarização espontânea e assume uma fase chamada de paraelétrica². Esses materiais possuem diversas aplicações, especialmente em dispositivos eletrônicos, como sensores, sonares, microfones, transdutores ultrassônicos e memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FRAMs). Nos últimos anos, a comunidade científica tem se dedicado ao estudo de cerâmicas e filmes ferroelétricos, visando sua aplicação em dispositivos eletrônicos^{3,4}.

Uma aplicação que tem apresentado resultados promissores é a construção de memórias não voláteis⁵, e um material ferroelétrico considerado promissor para esse fim é o titanato zirconato de chumbo $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, também conhecido como PZT. O PZT possui uma alta temperatura de Curie e propriedades ferroelétricas significativas⁶. No entanto, o uso de filmes finos de PZT em eletrodos de platina tem enfrentado desafios relacionados à degradação, como fadiga ferroelétrica, envelhecimento reduzindo a vida útil dos dispositivos e alta corrente de fuga⁷. Para superar esses problemas, materiais ferroelétricos estão sendo desenvolvidos, visando um melhor controle e evitando a degradação em capacitores ferroelétricos com eletrodos de platina⁸. Um desses materiais é o BiFeO_3 , um multiferroico que tem chamado a atenção por sua coexistência de propriedades ferroelétricas e magnéticas, tornando-o um material multifuncional com aplicações potenciais em dispositivos eletrônicos avançados. Além disso, a substituição de compostos ferroelétricos contendo chumbo pelo BiFeO_3 é uma vantagem significativa, já que o chumbo é considerado tóxico e prejudicial ao meio ambiente.

Wang *et al*⁹ relatou no seu trabalho uma alta polarização e ferromagnetismo no BiFeO_3 , estimulando o interesse da comunidade científica a estudar esse material. A ferrita de bismuto (BiFeO_3) é um multiferroico que possui uma estrutura perovskita romboédrica distorcida à temperatura ambiente e pertence ao grupo espacial $R3c$ ¹⁰. Apresenta propriedades ferroelétricas abaixo da temperatura de Curie (T_C) ~ 1100 K (827 °C) e propriedades antiferromagnéticas abaixo da temperatura de Néel (T_N) ~ 643 K (370 °C)^{11,12}. Comparado a outras perovskitas

clássicas, o BiFeO_3 apresenta um intervalo de band gap pequeno ($E_g = 2,2 - 2,8 \text{ eV}$)¹³ e uma alta polarização remanescente ($\sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), tornando-o promissor para aplicações no campo tecnológico¹⁴. No entanto, a preparação de amostras com substituição de íons no sítio A no BiFeO_3 é um desafio devido à alta volatilidade do bismuto que requer baixa temperatura na sua síntese para garantir amostras estequiométricas e à instabilidade do estado de valência do ferro¹⁵. A substituição de íons de samário (Sm) no lugar de íons de bismuto (Bi) tem se mostrado uma abordagem promissora para melhorar a estabilidade e minimizar a formação de fases de impurezas de forma significativa, uma vez que vacâncias de oxigênio e outros defeitos no BiFeO_3 podem produzir correntes de fuga e redução da ferroeletricidade do material^{16,17,18}.

Neste contexto, este estudo concentrou-se no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO), onde foram examinadas as características da transição do estado ferroelétrico ($R3c$) para o estado paraelétrico ($Pnma$) em $x = 0,14$, com teores crescentes de Sm, considerando $x = 0$ para BiFeO_3 ^{19,20}. Esse ponto de transição é conhecido como contorno de fases morfotrópico (MPB) e é quase paralelo ao eixo da temperatura no diagrama de fases.

No entanto, a preparação de amostras com substituição de íons no BiFeO_3 apresenta desafios. A síntese desses materiais requer condições específicas de temperatura e um rigoroso controle para garantir a obtenção de amostras estequiométricas e de alta qualidade. Amostras com substituição de íons de Sm^{3+} no sítio A são mais desafiadoras de preparar que o BiFeO_3 puro devido à volatilidade do bismuto, que exige baixas temperaturas para garantir amostras estequiométricas. No entanto, essa baixa temperatura diminui a difusão, tornando a preparação de amostras com distribuições homogêneas de substituintes um desafio²¹. Além disso, pelo fato de haver diferença entre os raios iônicos de Fe^{3+} ($0,65 \text{ \AA}$) e Bi^{3+} ($1,38 \text{ \AA}$), vacâncias de oxigênio podem ser geradas pela troca dos estados de oxidação do ferro²² afetando as propriedades estruturais e elétricas do material. É importante ressaltar que, em todos os casos, foi considerado o raio iônico dos elementos em posições dodecaédricas (número de coordenação 12), ocupando a posição do sítio A da estrutura perovskita^{23,24,25}.

Assim, foi investigado o comportamento das propriedades elétricas e estruturais desse material, já que atualmente é de grande interesse devido à sua potencial aplicação em dispositivos eletrônicos e que devido a suas peculiaridades tem despertado o interesse da comunidade científica.

2. Conceitos fundamentais e revisão de literatura

2.1. Materiais dielétricos

Um material dielétrico é caracterizado por ser um material isolante elétrico, uma vez que oferece elevada resistência à passagem de cargas elétricas e não permite a livre movimentação de portadores de carga elétrica em sua estrutura. Materiais não condutores de eletricidade com a capacidade de sofrer relaxação dielétrica são denominados como materiais dielétricos. O estudo das propriedades dielétricas está relacionado ao armazenamento e à dissipação de energia elétrica e magnética em materiais, das quais podemos citar a sua permissividade relativa, rigidez dielétrica, absorção dielétrica e fator de perda^{26–28}.

Além de possuir alta resistividade elétrica, um dielétrico pode armazenar energia elétrica através da polarização de seus dipolos. Quando um dielétrico é colocado entre placas condutoras paralelas e um campo elétrico (E) é aplicado, as cargas elétricas não fluem através do dielétrico, mas deslocam-se de suas posições de equilíbrio. As cargas positivas são deslocadas em direção ao campo elétrico, e as cargas negativas se deslocam na direção oposta, criando um campo elétrico interno que reduz o campo global, resultando num momento de dipolo ou em uma polarização (P) dentro do próprio dielétrico. Na prática, todos os dielétricos exibem alguma condutividade, que geralmente aumenta com o aumento da temperatura e do campo aplicado. A polarização de um material pode ser determinada pela sua permissividade relativa (ϵ_r)^{15,28–30}.

A permissividade dielétrica relativa (ϵ_r) está relacionada com o deslocamento elétrico das cargas (D) no sentido ao campo elétrico externo aplicado (E). As equações a seguir mostram as relações entre a polarização (P), o deslocamento dielétrico (D), o campo elétrico (E) e as permissividades.

$$P = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E \quad (1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2)$$

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (3)$$

O deslocamento em um material dielétrico é expresso por

$$D = \varepsilon E \quad (4)$$

A permissividade relativa (ε_r) é um parâmetro que determina a eficiência com a qual o material pode armazenar cargas entre os eletrodos paralelos, em comparação com um material com eletrodos idênticos separados no vácuo. Sendo que ε_r é a razão entre a permissividade do material (ε) medida em F/m e a permissividade no vácuo (ε_0). Portanto, a própria permissividade dielétrica relativa é adimensional. Com tensões alternadas, a permissividade relativa ε^* é representada na forma complexa que consiste em parte real (ε' , em fase) e imaginária (ε'' , fora de fase), conforme segue:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon'' \quad (5)$$

Sendo que ε' representa o armazenamento de energia no dielétrico, enquanto ε'' indica a perda de energia convertida em calor no meio (absorvida pelo dielétrico). No entanto, a perda dielétrica geralmente é expressa pela seguinte equação:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6)$$

A perda dielétrica, representada por $\tan \delta$, corresponde à relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico. Se o valor de $\tan \delta$ for muito pequeno (próximo de zero), o material pode ser considerado um dielétrico ideal^{15,29,30}.

Para medir as propriedades dielétricas de materiais ferroelétricos, utiliza-se a capacitância para obter a permissividade dielétrica em função da frequência sob um campo elétrico AC. Nesse caso, considera-se a espessura da amostra (d) e a área dos eletrodos (a). Essa relação é expressa pela seguinte equação:

$$C = \frac{\varepsilon a}{d} \quad (7)$$

2.2. Mecanismos de polarização

Quando um campo elétrico é aplicado em um material dielétrico ideal, o transporte de carga de longo alcance não pode ocorrer, apenas um rearranjo limitado das cargas é possível. Assim, o dielétrico adquire um momento de dipolo e se polariza. A polarização atômica, que ocorre em todos os materiais, consiste em um pequeno deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo de um átomo. Nos materiais iônicos, além da polarização atômica, ocorre também a polarização iônica, envolvendo o deslocamento relativo de cátions e ânions nas sub-redes. Materiais dipolares, como a água, podem ser polarizados porque o campo elétrico aplicado pode orientar as moléculas. Por outro lado, a polarização de carga espacial envolve um transporte limitado de portadores de carga até que sejam interrompidos por uma barreira potencial, possivelmente um contorno de grão ou contorno de fase^{15,30}. Esses vários mecanismos de polarização são categorizados principalmente em quatro tipos, como mostrado na Fig. 1.

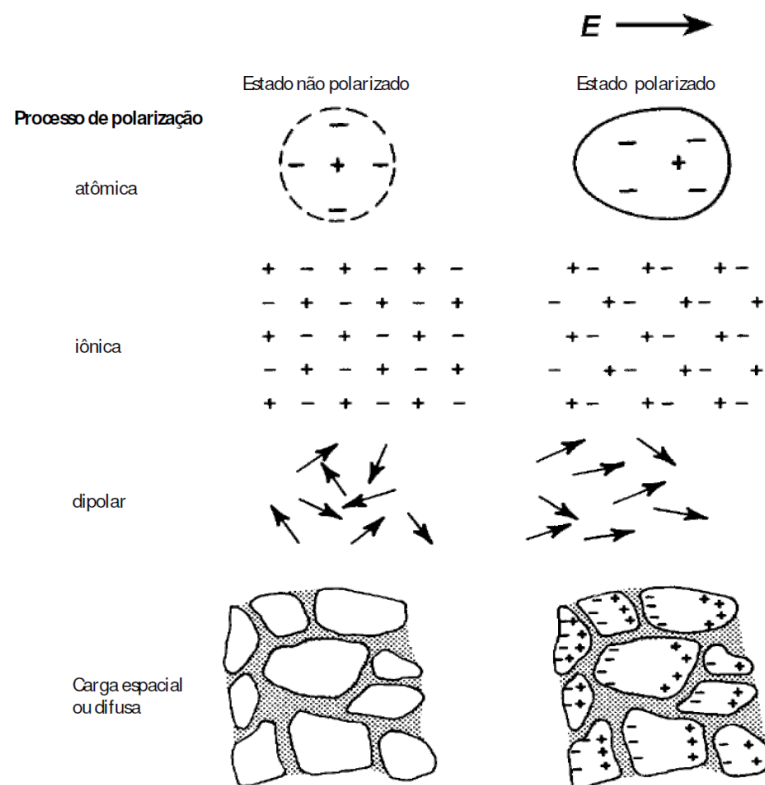


Fig. 1: Mecanismos de polarização adaptada de 31.

- Polarização eletrônica: A distorção da nuvem de elétrons ao redor de um átomo causa essa polarização, conforme mostrado na Fig. 1. Esse mecanismo ocorre em todos os materiais, em todas as temperaturas e em frequências até cerca de 10^{15} - 10^{17} Hz.
- Polarização iônica: Íons carregados negativamente e positivamente se deslocam de suas posições de equilíbrio quando um campo elétrico é aplicado. Os íons carregados positivamente se movem em direção ao campo elétrico, enquanto os íons carregados negativamente se movem na direção oposta, resultando em momentos de dipolo. Essa polarização geralmente ocorre em frequências de até 10^{12} - 10^{14} Hz.
- Polarização dipolar: Esta polarização ocorre apenas em substâncias com momentos de dipolo permanente. A polarização resultante é obtida através da rotação dos momentos permanentes na direção do campo aplicado. Em contraste com a polarização eletrônica e iônica, este mecanismo mostra relaxamento nas frequências de 10^7 - 10^{10} Hz, em vez de ressonância, devido ao tamanho e à interação entre os dipolos. Esse processo de relaxamento também depende de vários fatores, como temperatura, pressão e ambiente químico.
- Polarização de carga espacial: Essa polarização ocorre em baixas frequências, principalmente devido ao aprisionamento de portadores de carga nas interfaces de microestruturas não homogêneas. Quando um campo elétrico é aplicado a um material, os portadores de carga ficam presos nos contornos de grão, resultando em uma separação de carga entre os grãos. Esse processo é mais lento, e seu tempo de relaxamento está relacionado à frequência de saltos bem-sucedidos de íons sob a influência do campo elétrico aplicado.

Esses mecanismos de polarização ocorrem em intervalos de tempo diferentes e retornam ao equilíbrio após a remoção do campo elétrico aplicado. A dinâmica do retorno dos momentos de dipolo permanentes ao seu estado inicial é um processo gradual, exigindo um certo período de tempo, denominado tempo de relaxação (τ). Pode-se dizer que o fenômeno de relaxação ocorre quando forças restauradoras buscam trazer o sistema de volta ao seu estado inicial. A permissividade real (ϵ') e a permissividade imaginária (ϵ'') variam significativamente com a frequência, o que é denominado dispersão. Em cada mecanismo de polarização, ocorre uma

dispersão diferente para as permissividades real e imaginária^{28, 32 – 35}. Resumindo esses mecanismos em ordem crescente do tempo de resposta (Fig. 2), temos:

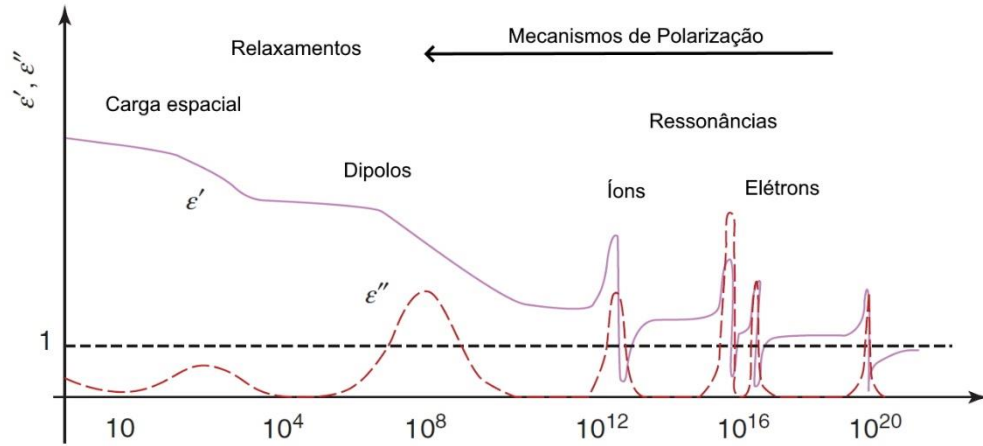


Fig. 2: Dispersão da polarização em função da frequência em ordem crescente do tempo de resposta em materiais dielétricos ^{adaptada de 28}.

A polarizabilidade total de um material compreende esses quatro mecanismos

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

Onde P_e , P_i , P_d e P_c representam as respectivas polarizações eletrônica, iônica, dipolar e de carga espacial. Um material que será discutido posteriormente é o dos ferroelétricos, que também apresentam polarização espontânea.

2.3. Relaxação dielétrica

Os materiais dielétricos ficam polarizados quando são submetidos à ação de um campo elétrico, e a polarização resultante nesses materiais pode ocorrer através de processos eletrônicos, iônicos, orientação dos dipolos elétricos ou carga espacial^{32,33}.

Quando uma corrente alternada alcança um capacitor que contém um material dielétrico em seu interior, um potencial elétrico alternado é gerado entre as placas desse capacitor, resultando em um campo elétrico oscilante que induz a reorientação dos dipolos polarizados a cada mudança de direção do campo elétrico. A polarização que ocorre nos materiais dielétricos

não acompanha instantaneamente o campo elétrico, ou seja, existe uma defasagem ou atraso entre o mecanismo de polarização e o campo elétrico aplicado. Esse atraso na resposta do mecanismo de polarização em relação ao campo elétrico é chamado de relaxação dielétrica^{32,36}.

Dessa forma, para que os dipolos atinjam uma nova posição de equilíbrio, é necessário um certo período de tempo. Esse tempo, que representa uma medida da mobilidade das moléculas (dipolos) presentes no material, é denominado tempo de relaxação e é dado por:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (9)$$

sendo que τ é o tempo de relaxação (em segundos) e f_{max} é a frequência de relaxação (em Hz).

A frequência de relaxação tem importância na contribuição da polarização para a permissividade relativa. Portanto, quando o campo elétrico aplicado ultrapassa a frequência de relaxação, o dipolo não consegue manter sua mudança de orientação e deixa de contribuir para a essa permissividade³⁷.

Os materiais, quando expostos a variações de temperatura, apresentam uma relação entre a temperatura e o tempo de relaxação. Essa relação é obtida através da equação de Arrhenius, que relaciona a rapidez de uma reação com o aumento exponencial da temperatura, caracterizando um processo termicamente ativado. Podemos relacionar o tempo de relaxação e a temperatura em uma equação do tipo Arrhenius (Equação 10), considerando que o tempo de relaxação é termicamente ativado e varia com a temperatura³⁸.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}} \quad (10)$$

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

2.4. Ferroeletricidade

O fenômeno da ferroeletricidade foi observado inicialmente no estudo do sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio tetrahidratado) no século XVIII. Esse material foi considerado de fácil preparação e crescimento cristalino, permitindo a obtenção de monocristais grandes e com excelentes propriedades ópticas³⁹.

Na década de 40, a descoberta da ferroeletricidade em cerâmicas policristalinas de titanato de bário (BaTiO_3) representou um dos principais avanços no desenvolvimento de materiais ferroelétricos. Essas cerâmicas apresentavam uma elevada permissividade dielétrica, múltiplas fases ferroelétricas (Fig. 3) e uma estrutura mais simples em comparação ao sal de Rochelle. Essas características tornaram o titanato de bário um dos ferroelétricos mais estudados em todos os tempos, impulsionando uma sucessão contínua de novos materiais e desenvolvimento tecnológico. O titanato de bário é amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos e eletromecânicos^{39,40,41}.

Desde a descoberta do fenômeno da ferroeletricidade, houve uma grande atenção por parte da comunidade científica devido à sua relevância tecnológica e aos aspectos teóricos fundamentais. Isso inclui os estudos recentes sobre o BiFeO_3 (ferrita de bismuto), que serão discutidos neste trabalho.

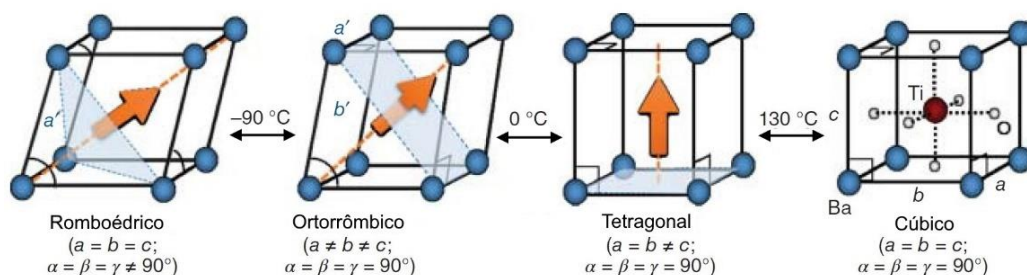


Fig. 3: Estruturas de BaTiO_3 em diferentes temperaturas mostram diferentes direções de polarização em fases distintas ^{adaptada de 42}.

2.5. Materiais ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos diferenciam-se dos demais dielétricos por apresentarem uma polarização elétrica espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo, exibindo um efeito de histerese entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado. No estado ferroelétrico, os centros de cargas positivas e negativas não coincidem, havendo um desequilíbrio de cargas elétricas que dá origem à formação de momentos de dipolos⁴³ (Fig. 4). Com isso, os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea diferente de zero mesmo na ausência de um campo elétrico externo aplicado. Para temperaturas abaixo de uma temperatura crítica específica de cada material, chamada de temperatura de Curie (T_c), o material apresenta um comportamento ferroelétrico, e acima dessa temperatura, o material exibe um comportamento paraelétrico³².

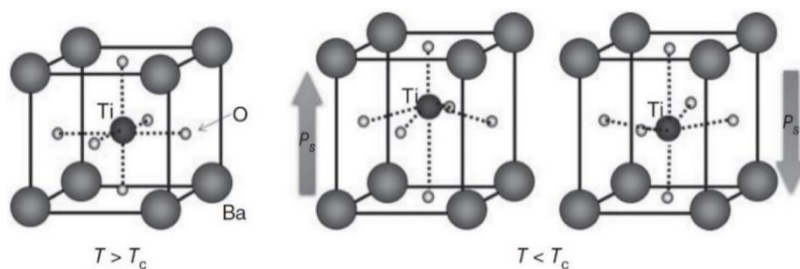


Fig. 4: Ilustração da ferroeletricidade induzida pela quebra de simetria da estrutura cristalina do BaTiO_3 ⁴².

Os ferroelétricos representam um subgrupo dos materiais piroelétricos, que por sua vez são um subgrupo dos materiais piezoelétricos. A Fig. 5 ilustra a localização dos materiais ferroelétricos em relação aos dielétricos (grupo mais abrangente). Os materiais piezoelétricos fazem parte do subgrupo dos materiais dielétricos, que possuem uma resposta elétrica diante de uma tensão mecânica, enquanto os piroelétricos constituem um subgrupo cuja polarização, além de depender da temperatura, pode ser revertida sob ação de um campo elétrico externo³³.

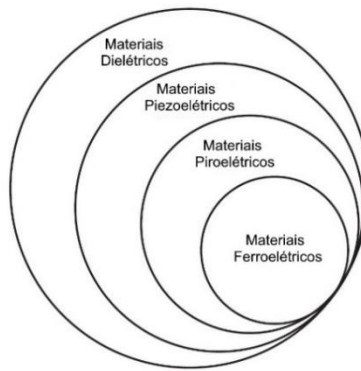


Fig. 5: Relação entre os materiais dielétricos, os materiais piezoelétricos, os materiais piroelétricos e os materiais ferroelétricos ^{autoria própria}.

2.6. Transição de fases em ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos são fortemente dependentes das condições térmicas, pois fazem parte do conjunto dos materiais piroelétricos. Esses sistemas passam por uma transição de fases que resulta em uma mudança na simetria da célula unitária em determinadas temperaturas, alterando suas características de dielétricos polares (fase ferroelétrica), para dielétricos não polares (fase paraelétrica). A temperatura de Curie (T_C) representa a temperatura em que o material sofre uma transição estrutural de fase (ferroelétrica-paraelétrica), e está diretamente relacionada à simetria da rede cristalina^{39,44}. Nos materiais ferroelétricos, os valores da permissividade dielétrica podem variar significativamente com a temperatura, como pode ser observado na Fig. 6.

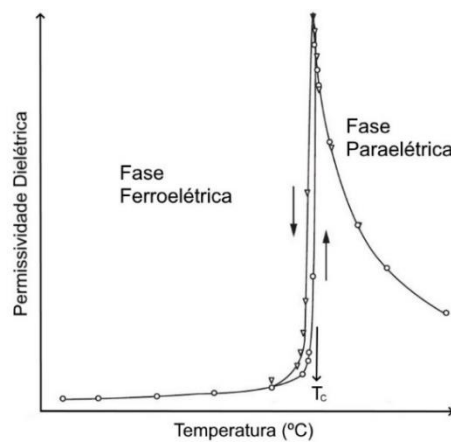


Fig. 6: Variação da permissividade dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela mudança de fase que ocorre na temperatura de Curie ^{adaptada de 32}.

Em geral, nesses materiais, a variação da polarização espontânea se reflete na permissividade dielétrica, cujos valores aumentam rapidamente e têm seu valor máximo na temperatura de Curie (T_C), exibindo um comportamento anômalo na região próxima à transição. Já acima da T_C , o material é paraelétrico, não exibindo ferroeletricidade, e a permissividade dielétrica diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento anômalo obedece à lei de Curie-Weiss, descrita pela Equação 11^{44,45}.

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_C} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (11)$$

Nesta equação, o parâmetro C é conhecido como constante de Curie, T é a temperatura e T_C é a temperatura de Curie-Weiss.

2.7. Histerese ferroelétrica

O gráfico típico entre a polarização e o campo elétrico externo pode ser observado na Fig. 7, caracterizado pelos pontos de polarização de saturação (P_s), polarização espontânea (P_e), polarização remanescente (P_r) e pelo campo elétrico coercitivo (E_c). Essa curva é denominada ciclo de histerese e seu comportamento representa a principal característica dos ferroelétricos. O fenômeno de histerese é uma indicação do estado ferroelétrico, devido ao fato de que seus átomos ou íons apresentam uma polarização espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo⁴³.

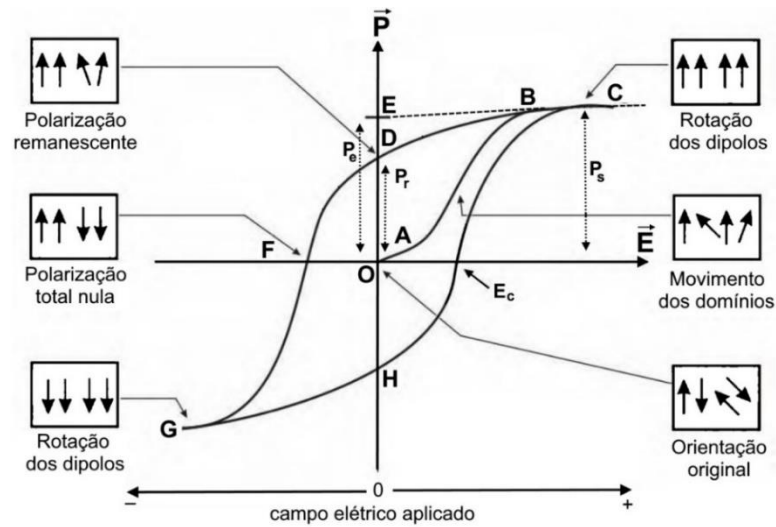


Fig. 7: Curva de histerese típica para um material ferroelétrico, dada pela dependência da polarização ($\vec{P}$) com o campo elétrico ($\vec{E}$) adaptada de 46.

No ciclo da histerese ferroelétrica, o material inicialmente apresenta domínios ferroelétricos orientados aleatoriamente (ponto O), e o material não exibe polarização macroscópica. Com a aplicação de um campo elétrico, os domínios ferroelétricos tendem a se orientar na direção desse campo, resultando em um aumento da polarização. Quando um campo elétrico pequeno é aplicado inicialmente, a relação entre a polarização e o campo elétrico é linear, como indicado pelo segmento OA. Nesse regime, os domínios permanecem em sua configuração inicial e respondem de forma linear ao campo elétrico⁴⁷. No entanto, acima de um certo valor de campo elétrico aplicado, alguns domínios não conseguem se orientar mais, levando a uma dependência não linear da polarização com o campo elétrico. Para valores elevados de $\vec{E}$, ocorre um alinhamento quase completo dos domínios, alcançando o estado de saturação (ponto C), no qual todos os domínios estão orientados na direção do campo elétrico. A polarização desse estado é denominada polarização de saturação (P_s). A extrapolação do segmento (BC) até o eixo de polarização fornece a polarização espontânea (ponto E)⁴⁸. Quando o campo elétrico é removido, alguns dipolos podem ser desorientados, mas a maioria permanece alinhada, resultando na polarização remanescente (P_r) para campo elétrico nulo (ponto D). Para reorientar os dipolos na direção oposta, é necessário inverter o sentido do campo elétrico aplicado com uma intensidade suficiente para anular a polarização (ponto F). O campo elétrico externo necessário para reduzir a polarização $\vec{P}$ a zero é chamado de campo coercitivo (E_c). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até (G), ocorrerá uma nova rotação dos domínios,

alinhando-os na direção oposta ao campo elétrico e alcançando novamente a polarização de saturação. Os domínios ferroelétricos podem passar por uma nova reorientação se invertermos o campo elétrico, e assim o ciclo de histerese pode ser repetido indefinidamente. A histerese surge da energia necessária para inverter os dipolos permanentemente orientados durante cada ciclo do campo elétrico aplicado³².

Um material ferroelétrico é composto por regiões distintas chamadas de domínios, onde os dipolos elétricos se alinham em diferentes direções. Esses domínios são limitados em número e representam regiões específicas dentro do material com orientações de polarização distintas. Esses domínios ferroelétricos estão envolvidos na dinâmica de orientação e reorientação ao longo do ciclo de histerese. Do ponto de vista tecnológico, essa característica dos materiais ferroelétricos é importante, pois são requeridos materiais com altos valores de P_r e baixos valores de E_c para diversas aplicações, especialmente em dispositivos de memória²⁸.

2.8. Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita

Dentre os materiais ferroelétricos mais utilizados e estudados atualmente, estão os óxidos com estrutura perovskita, cujo nome deriva do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3)⁴⁹. Essa estrutura tem sido amplamente adotada nas mais diversas aplicações tecnológicas, tais como sensores, filtros, capacitores, osciladores, transdutores e células fotovoltaicas^{50,51}. Os materiais com estrutura perovskita são conhecidos por exibir diversas propriedades físicas, tais como supercondutividade, comportamento multiferroico, ferroeletricidade, ferromagnetismo, piezoeletricidade, entre outras^{39,52 – 56}.

Nesses materiais, a polarização ferroelétrica é resultado não apenas da posição dos íons A , B e O dentro da célula unitária, mas também da assimetria na distribuição de cargas elétricas e das interações entre esses íons. Esses materiais têm uma estrutura cúbica com a fórmula química ABO_3 , em que “ A ” representa os cátions localizados nos vértices da estrutura, “ B ” representa o cátion central e “ O ” representa os átomos de oxigênio localizados no centro de cada face, formando octaedros que envolvem o íon “ B ” no centro¹.

A célula unitária da perovskita pode ser visualizada na Fig. 8, onde o cátion do sítio A possui um raio iônico maior do que o cátion do sítio B . Os íons do sítio A , com número de coordenação 12, são tipicamente preenchidos por íons mono-, bi- ou trivalentes, enquanto o

sítio *B*, com número de coordenação 6, é geralmente ocupado por íons tri-, tetra- ou penta valentes⁵⁷.

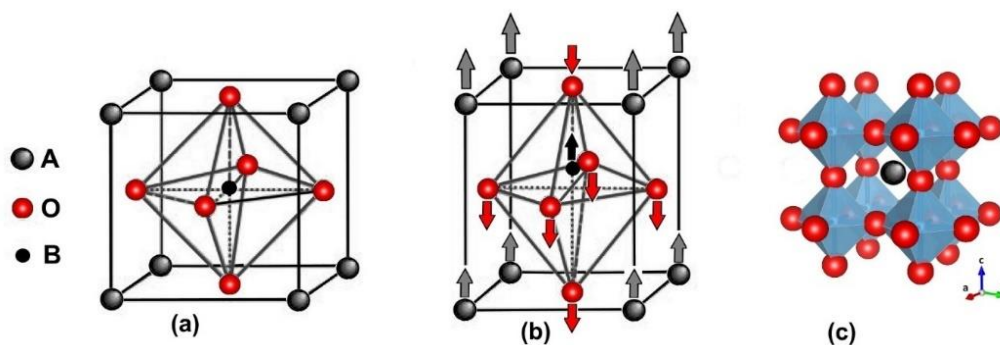


Fig. 8: (a) Estrutura perovskita centrossimétrica na fase paraelétrica, (b) estrutura na fase ferroelétrica, não centrossimétrica, e (c) estrutura perovskita do ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 adaptada de 28,30.

A Fig. 8(a) mostra uma estrutura perovskita ABO_3 centrossimétrica na fase paraelétrica (não polar). Essa simetria surge devido a efeitos térmicos quando o material está na fase paraelétrica, com temperaturas acima da temperatura de Curie (T_C). No entanto, a Fig. 8(b) representa uma estrutura perovskita não centrossimétrica na fase ferroelétrica, com momentos de dipolo resultantes do deslocamento dos íons A e B em relação aos íons de O, localizados no centro de cada face. Nesta condição, em que o íon central se desloca verticalmente (para cima ou para baixo), a estrutura perovskita assume uma simetria tetragonal não centrossimétrica. Esse efeito ocorre em temperaturas abaixo da T_C e é resultado do deslocamento do centro de cargas negativas em relação ao centro de cargas positivas, resultando na formação de um dipolo elétrico na célula unitária. Esse estado não centrossimétrico ocorre para minimizar a energia do sistema cristalino⁵⁸. Na Fig. 8(c), a mesma estrutura pode ser visualizada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 . Nessa configuração, a célula unitária é representada com os cátions menores (B) nos vértices de um cubo, os cátions maiores (A) no centro da estrutura e os íons de oxigênio (O) nas extremidades²⁸.

A estabilidade da estrutura perovskita é alcançada quando os íons se arranjam de forma a obedecerem às regras de Pauli⁵⁹. Dessa forma, o primeiro pré-requisito para estabilizar a estrutura perovskita é a existência de um arranjo octaédrico BO_6 estável, e o segundo pré-requisito é que o cátion A tenha um tamanho adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros (Fig. 8(c)). Neste sentido, com a finalidade de estimar os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que se ajustam à estrutura perovskita, Goldschmidt na década de 1920,

definiu um parâmetro chamado de fator de tolerância (t), ou de empacotamento, em função do raio iônico (R) dos íons envolvidos para alcançar a estabilidade estrutural⁴⁹, dado pela relação:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (12)$$

Os parâmetros R_A , R_B e R_O representam os raios iônicos dos elementos que ocupam os sítios A , B e O , respectivamente, na estrutura perovskita com fórmula química ABO_3 . Devido à sua geometria, parâmetros de rede e ângulos iguais, a estrutura cúbica ideal possui um fator de tolerância igual à unidade ($t = 1$). Assim, o fator de tolerância oferece uma medida do quanto uma estrutura desvia da estrutura cúbica ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0,95 < t < 1$ são consideradas cúbicas⁶⁰. Para $t > 1$, a estrutura atinge sua estabilidade máxima, e para $t < 1$, as ligações $B-O$ estão sob compressão e as ligações $A-O$ estão sob tensão. A estrutura alivia essa deformação rodando os octaedros (BO_6) e, conseqüentemente, diminui a simetria do cristal. As rotações mais comuns experimentadas pelos octaedros são em torno do eixo cúbico $[001]$, o que leva a uma simetria tetragonal, ao redor do eixo cúbico $[111]$, o que leva a uma simetria romboédrica $R3c$, e ao redor do eixo cúbico $[110]$, o que leva a uma simetria ortorrômbica $Pbnm$ ou $Pnma$.

Nas perovskitas ABO_3 , é comum observar uma perda de simetria em baixas temperaturas devido a distorções induzidas por deslocamentos atômicos. Essas distorções resultam na deformação da célula unitária, levando à formação de estruturas cristalinas, tais como tetragonal, romboédrica, ortorrômbica ou monoclínica, que não possuem centro de simetria, conforme ilustrado na Fig. 9. Essa redução de simetria na célula unitária é um fenômeno de extrema importância para a ferroeletricidade, pois essas distorções criam desequilíbrios de carga, contribuindo assim para a polarização ferroelétrica observada em materiais ferroelétricos.

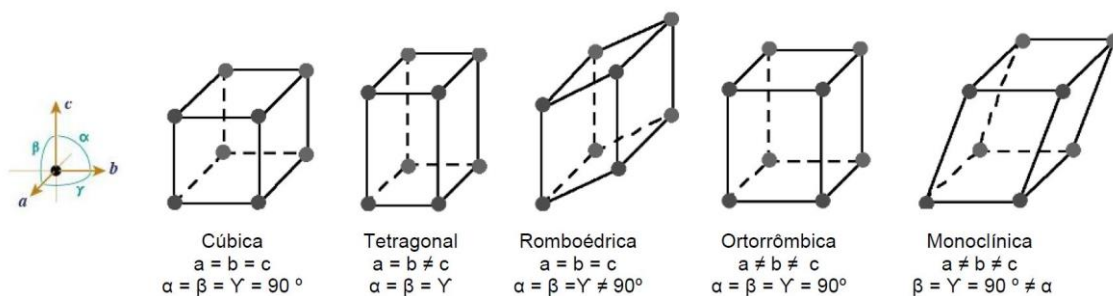


Fig. 9: Simetrias encontradas na estrutura do tipo perovskita⁶¹.

A polarização espontânea é o resultado das interações entre os dipolos permanentes adjacentes, os quais estão todos alinhados na mesma direção. A ferroeletricidade só é exibida para temperaturas abaixo da T_C . Para valores de temperatura acima da T_C , a polarização desaparece e o material se encontra na fase paraelétrica²⁸.

2.9. Materiais multiferroicos

Os materiais multiferroicos são sistemas que apresentam duas ou mais das chamadas ordens ferroicas, ou seja, ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade^{62,63}.

Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de materiais multifuncionais que combinem uma ou mais propriedades em um único material. Entre esses materiais, os que mais se destacam são aqueles que possuem simultaneamente propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas^{9, 64}. A Fig. 10 mostra esquematicamente a classificação dos materiais multiferroicos. Um pequeno subconjunto de todos os materiais polarizáveis magneticamente e eletricamente é ferromagnético e ferroelétrico, respectivamente. Os multiferroicos correspondem à interseção desses subgrupos. Além disso, um pequeno grupo de materiais multiferroicos exibe o efeito magnetoelétrico.

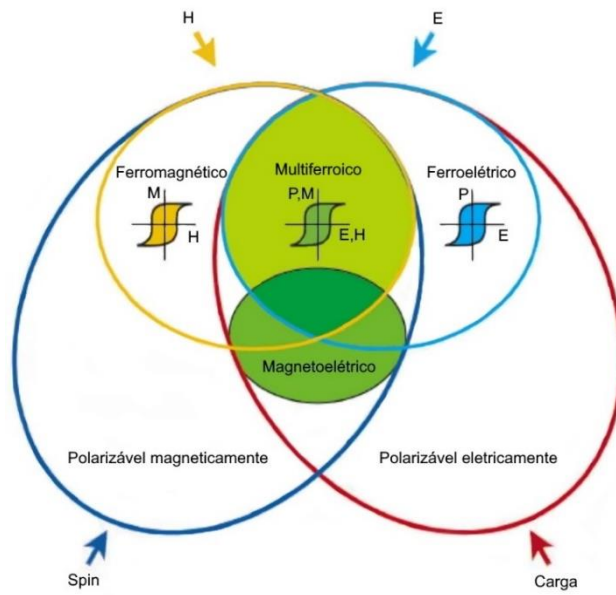


Fig. 10: Relação entre os materiais ferroelétricos, ferromagnéticos, multiferroicos e magnetoeletricos ^{adaptada de 65}.

Nos materiais multiferroicos, o acoplamento eletromagnético facilita a interação elástica entre componentes ferroelétricos e ferromagnéticos por meio do efeito piezelétrico e da magnetoestrição. Devido a esse possível acoplamento entre as estruturas magnéticas e elétricas (efeito magnetoeletrico), a magnetização pode ser alterada pela aplicação de um campo elétrico, e a polarização ferroelétrica pode ser alterada pela aplicação de um campo magnético^{66,67}.

Podemos ver a representação dessas interações na Fig. 11, onde ***P*** representa a polarização elétrica; ***E*** representa o campo elétrico aplicado; ***M*** representa a magnetização do material; ***H*** representa o campo magnético aplicado; ***ε*** representa o estresse mecânico e ***σ*** representa a tensão mecânica aplicada⁶⁸.

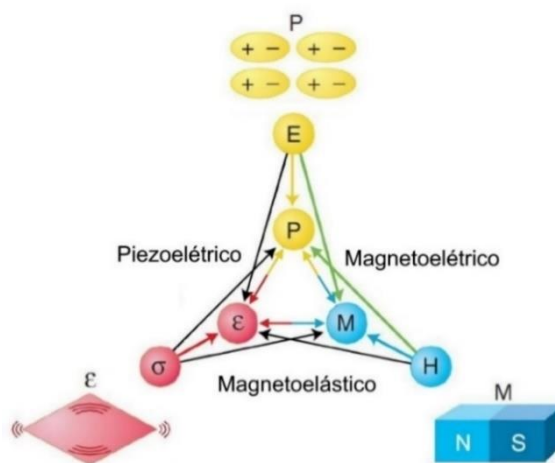


Fig. 11: Diagrama esquemático do controle de fases em materiais ferroicos e multiferroicos. Nos materiais ferroicos, o campo elétrico E controla a polarização P (em amarelo), o campo magnético H controla a magnetização M (em azul) e uma pressão ou tensão mecânica σ (comumente chamada de “stress”) controla o “strain” (deformação relativa) ϵ , que é compactação ou contração (em vermelho) ^{adaptada de 68}.

Na Fig. 11, as setas indicam, por exemplo, que quando um material multiferroico é submetido a um estímulo externo alterno (magnético, elétrico ou elástico), surgem no material grandezas tensoriais estáveis de magnetização (M_{ij}), polarização (P_{ij}) e deformações (ϵ_{ij}), respetivamente. Observa-se que a polarização ($\vec{P}$), a magnetização ($\vec{M}$) e a deformação elástica ($\vec{\epsilon}$) são controladas pelo campo elétrico ($\vec{E}$), campo magnético ($\vec{H}$) e pela tensão mecânica ($\vec{\sigma}$), respetivamente. Nos materiais ferroicos $\vec{P}$, $\vec{M}$ e $\vec{\epsilon}$ surgem espontaneamente para produzir a ferroeletricidade, o ferromagnetismo e a ferroelasticidade, respetivamente. Já em um material multiferroico a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferroico conduz a interações adicionais. Por exemplo, nos materiais magnetoeelétricos um campo magnético pode controlar a polarização elétrica, enquanto que um campo elétrico pode controlar a magnetização ⁶⁹.

Existem materiais multiferroicos com estrutura perovskita que também são ferroelásticos, o que significa que uma mudança na sua polarização elétrica está acompanhada por uma deformação no material. Esse efeito é chamado de piezoelétrico sendo proveniente do acoplamento entre as propriedades ferroelásticas e ferroelétricas, devido ao fato de combinarem mais de uma propriedade ferroica na mesma fase. Também existem materiais que combinam as propriedades ferroelásticas e ferromagnéticas na mesma fase, produzindo o efeito conhecido

como efeito magnetoestrutivo, no qual mediante a aplicação de uma tensão mecânica podem-se modificar as propriedades magnéticas do material e vice-versa⁶⁹.

Entre as interações vistas na Fig. 11, a magnetoelétrica tem atraído grande interesse em pesquisas por apresentar o acoplamento entre os parâmetros de ordem magnética e elétrica. A dificuldade de se encontrar materiais com esse tipo de acoplamento se deve ao número reduzido de compostos com estas características. Estudos teóricos mostram que, em escala atômica, os mecanismos que levam à ordem magnética geralmente requerem orbitais vazios nas camadas atômicas dos metais de transição, enquanto os mecanismos que conduzem à ordem ferroelétrica frequentemente necessitam de orbitais parcialmente preenchidos nessas camadas. Essa diferenciação é fundamental para compreender as propriedades magnéticas e ferroelétricas de materiais, pois ela reflete os requisitos específicos dos processos envolvidos em cada tipo de ordenamento⁷⁰.

Dentre os materiais multiferroicos, a ferrita de bismuto (BiFeO_3) tem chamado muita atenção por ser um material promissor que exhibe propriedades multiferroicas à temperatura ambiente e também por mostrar recentemente uma variedade de novos efeitos no estudo de filmes finos^{71,72}.

3. Ferrita de bismuto (BiFeO₃)

Desde 1960, a ferrita de bismuto (BiFeO₃) tem atraído muita atenção por ser um dos poucos materiais multiferroicos com coexistência simultânea das fases ferroelétrica e antiferromagnética na temperatura ambiente, o que faz dele um material muito promissor, além de sua natureza ser livre de chumbo e que tem atraído intensivamente pesquisas para entender suas propriedades físicas e estruturais para torná-lo útil em potenciais aplicações em dispositivos de armazenamento, sensores e outros dispositivos eletrônicos^{73,74,75}.

Os estudos sobre BiFeO₃ são baseados em suas propriedades ferroelétricas e antiferromagnéticas e na sua potencial aplicação para acoplamento magnetoelétrico. Atualmente, como um dos materiais multiferroicos mais estudados, a ferrita de bismuto (BiFeO₃) tem sido foco de pesquisa para o desenvolvimento de dispositivos multifuncionais devido às suas diversas características, que incluem uma alta temperatura de Curie ($T_C \sim 1100$ K), alta temperatura de Néel ($T_N \sim 643$ K), piezoelectricidade sem chumbo e uma resposta fotoelétrica notável na faixa do visível⁷⁶.

Essas características tornam o BiFeO₃ particularmente aplicável nos campos de dispositivos ferroelétricos, magnéticos, piezoelétricos e fotovoltaicos. Além disso, o acoplamento dessas propriedades pode dotar dispositivos eletrônicos de próxima geração com múltiplas funcionalidades.

3.1. Estrutura cristalina do BiFeO₃

A ferrita de bismuto (BFO) é um material com estrutura típica de perovskita que apresenta uma simetria romboédrica distorcida com um grupo espacial de $R3c$, conforme ilustrado na Fig. 12. Os parâmetros de rede do BFO na temperatura ambiente são $a = b = c = 0,396$ nm e $\alpha = \beta = \gamma = 89,3^\circ$ em uma rede pseudocúbica⁷⁹. No entanto, é mais comum representar o BiFeO₃ em uma configuração hexagonal do grupo espacial $R3c$ com parâmetros de rede de aproximadamente $a = 0,558$ nm e $c = 1,389$ nm⁷⁸.

A estrutura tipo perovskita, ABO_3 , da ferrita de bismuto apresenta dois cátions: um cátion Bi^{3+} ocupando o sítio A , onde a polarização é causada principalmente por um par solitário (lone-pairs) de elétrons (orbital $6s^2$) e um cátion Fe^{3+} localizado no sítio B causando

magnetização^{77,78}. O momento magnético está relacionado ao íon Fe^{3+} que está rodeado por seis íons de oxigênio O^{2-} , os cátions estão ordenados na forma de um antiferromagnético do tipo-G⁷⁹.

Em 2003, Wang *et al*⁹ relatou uma alta polarização ($P_r \sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) para filmes finos de BiFeO_3 produzidos em heteroestrutura.

A estrutura cristalina do BiFeO_3 pode ser caracterizada por uma célula unitária romboédrica composta de dois blocos de perovskita distorcidos conectados ao longo da direção pseudocúbica [111]. Além disso, a polarização espontânea do BFO ocorre ao longo da direção [111], e os átomos de bismuto (Bi), ferro (Fe) e oxigênio (O) são deslocados um em relação ao outro ao longo deste eixo^{9,69}.

Nesta estrutura, os dois octaédricos de oxigênio (FeO_6) das células unitárias conectadas ao longo da direção [111] podem de fato girar no sentido horário e anti-horário em torno desse eixo. Essas distorções são responsáveis pela fase ferroelétrica do BiFeO_3 de grupo espacial $R3c$ ⁸⁰, conforme mostra a Fig. 12.

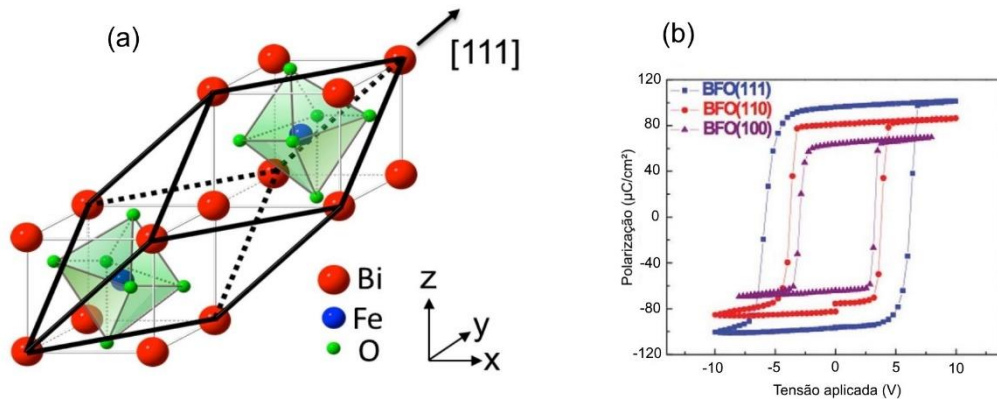


Fig. 12: (a) Estrutura cristalina do BiFeO_3 na fase romboédrica com polarização ferroelétrica na direção [111]. (b) Curva de polarização ferroelétrica em diferentes planos ^{adaptada de 81,82}.

3.2. Síntese e diagrama de fases do BiFeO_3

A síntese da ferrita de bismuto (BiFeO_3) é um desafio devido à sua natureza metaestável, o que torna comum o aparecimento de fases indesejáveis ou impurezas durante o processo de síntese. Nos últimos anos, várias técnicas de síntese têm sido utilizadas, como o método de deposição de laser pulsado⁸³, método sol-gel⁸⁴, reação do estado sólido⁸⁵ e sinterização rápida

via fase líquida⁹⁸. No entanto, mesmo com esses métodos, é difícil obter amostras monofásicas de BFO. Qualquer alteração em sua estequiometria ou variação em sua quantidade de Fe_2O_3 e Bi_2O_3 pode gerar impurezas ou fases secundárias durante o processo de síntese, tais como: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (Selenita), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Mulita), Bi_2O_3 ou Fe_2O_3 (Hematita)⁸⁶.

Quando ocorre um desvio da composição estequiométrica, resulta em uma mistura das fases BiFeO_3 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (fase cúbica de grupo espacial *I23*). Por outro lado, se a composição for desviada na direção de Fe_2O_3 , ocorrerá uma mistura das fases BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (fase ortorrômbica de grupo espacial *Pbam*). Para obter uma amostra pura de BiFeO_3 a estequiometria deve ser muito bem controlada⁸⁷.

A Fig. 13 ilustra o diagrama de fases de Bi_2O_3 – Fe_2O_3 . A fase pura BFO pode ser sintetizada quando a razão Bi : Fe é igual a 1. Fases secundárias, como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ou Bi_2O_3 , podem se formar facilmente devido os reagentes iniciais não serem estequiométricos ($\text{Bi} : \text{Fe} \neq 1$) e/ou decomposição de BFO em alta temperatura (tipicamente acima de 700°C).

A transição da fase α (romboédrica) para a fase β (ortorrômbica) em 825 °C, apresenta uma súbita contração de volume e um pico na permissividade dielétrica, sendo considerado como a transição ferroelétrica-paraelétrica⁸⁸. Acima da temperatura de 933 °C, conforme mostra o diagrama de fases da Fig. 13, o BiFeO_3 está em sua fase γ pertencente ao grupo espacial cúbico *Pm3m*. Assim, o caminho da transformação de fase em função da temperatura é romboédrica-ortorrômbica-cúbica.

Essa transição de fase tem sido discutida há muito tempo, com diferentes convicções e estudos experimentais realizados em altas temperaturas. Isso inclui difração de raios X, espectroscopia Raman, absorção óptica e análise térmica diferencial. Esses estudos mostraram que, da fase α para a fase β , o BiFeO_3 apresenta uma fase monoclinica intermediária^{89,90} ou uma coexistência de fases monoclinica e ortorrômbicas⁹¹. Finalmente, ocorre uma coexistência de fases romboédricas e fase ortorrômbica⁸⁸. Como se pode perceber, apesar das centenas de artigos publicados nos últimos anos sobre o BiFeO_3 , os resultados ainda continuam sendo bastante conflitantes.

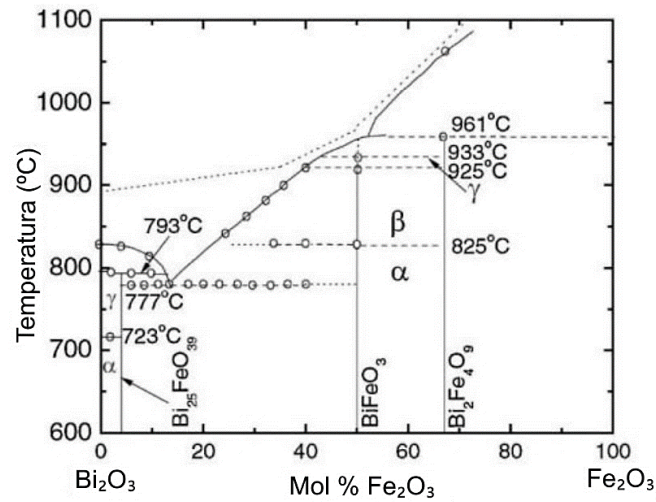
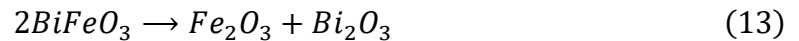


Fig. 13: Diagrama de fases do sistema ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) onde nota-se que pequenas variações na estequiometria proporcionam maior chance de formação de fases secundárias como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ou $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ⁸⁸.

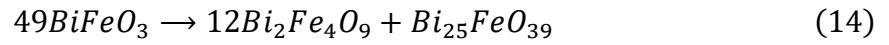
3.3. Fases secundárias e decomposição do BiFeO_3

A cinética de síntese do BFO e a formação de fases secundárias são sensíveis à temperatura. Essa cinética de síntese do BFO foi estudada por Morozov *et al*⁹², misturando quantidades equimolares de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 em função do aumento da temperatura. Em temperatura ambiente, durante o aquecimento, a fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ se forma primeiro a 250° C, atingindo a quantidade máxima em ~500 °C. Já o BFO e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ começam a se formar a 550 °C e 580 °C, respectivamente. Entretanto, a taxa de formação de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ é mais de 5 vezes mais rápida do que a do BFO quando a temperatura está acima de 650° C. Dessa forma, as fases secundárias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ estão sempre presentes na rota de preparação do BFO de fase pura⁹².

Em temperaturas acima de 700° C, o BFO puro tende a se decompor em seus componentes óxidos metálicos^{80,93}, conforme mostrado na Equação 13.



Ou em $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ⁹⁴ na Equação 14.



Dessa forma, para evitar a formação de fases secundárias, é importante restringir a síntese de BFO sempre abaixo de 700° C. Entretanto, a preparação de filmes de BFO em fase pura ainda é um desafio devido à cinética de formação e evolução microestrutural durante o aquecimento (Fig. 14).

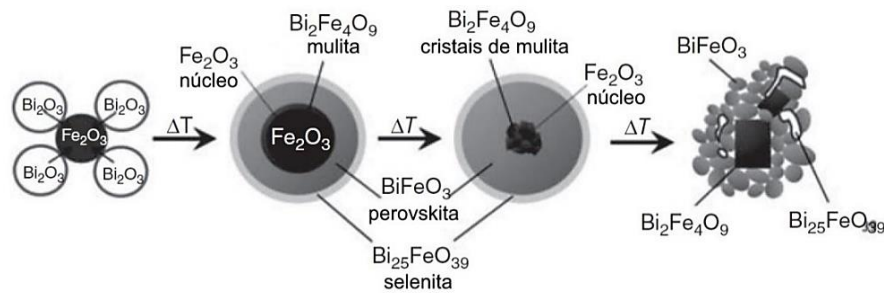


Fig. 14: Diagrama esquemático ilustrando os caminhos de reação na síntese em estado sólido de BiFeO_3 (situação experimental)⁹⁵.

3.4. Vacâncias de oxigênio em filmes finos de BiFeO_3

A vacância é uma das formas de imperfeições presente no material cristalino, sendo definida como vazios ou lacunas presentes na rede que deveriam estar ocupadas por átomos. A presença de lacunas altera a energia livre da rede cristalina que pode ser reduzida pela variação da concentração de vacâncias na rede. Tal concentração é diretamente dependente da variação da temperatura e para compostos do tipo perovskita a tendência é aumentar a concentração de vacâncias com a elevação da temperatura. Tanto a vacância quanto às demais formas de imperfeições em uma rede cristalina influenciam muito nas características do material, principalmente em suas propriedades elétricas e químicas⁹⁶.

Em particular, a presença de fases secundárias no BFO pode aumentar a corrente de fuga, e vacâncias de oxigênio no volume do filme ou na interface também podem contribuir para uma alta condutividade^{97,98}.

Além disso, a perda de bismuto durante o processo de síntese pode levar à formação de vacâncias de oxigênio e flutuação de valência dos íons de ferro (Fe^{3+} para Fe^{2+}). Esses processos podem representar a principal causa de alta corrente de fuga em materiais como o BiFeO_3 (BFO)⁷⁵. Sendo que o principal mecanismo de condução é a corrente limitada por carga espacial, que é gerada a partir das vacâncias de oxigênio⁹⁹.

Outro problema relatado por diversos pesquisadores em relação à ferrita de bismuto (BiFeO_3) é a baixa resistividade da amostra à temperatura ambiente. Para enfrentar essa questão, vários estudos propõem reduzir a condução elétrica em filmes finos ferroelétricos com estrutura perovskita pela substituição do íon Bi^{3+} por cátions de terras raras (La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} e Sm^{3+}), além de diminuir a formação de vacâncias de oxigênio que atuam como portadores de condução no material, degradando suas propriedades ferroelétricas^{100,101}.

3.5. Substituição de íons de terras raras no sítio A do BiFeO_3

A substituição de íons de terras raras no sítio A da ferrita de bismuto (BiFeO_3) é uma estratégia comumente utilizada para melhorar as propriedades físicas ou induzir fenômenos específicos nesse material¹⁰². Com o intuito de solucionar os problemas das altas correntes de fuga induzidas principalmente por defeitos e fases secundárias, bem como os grandes campos coercitivos e os coeficientes eletromecânicos muito menores do que os dos piezoelétricos tradicionais baseados em Pb, estão sendo conduzidos há algum tempo estudos com base em modificações químicas do BiFeO_3 ^{15,102}.

Algumas pesquisas reportaram a substituição do Bi^{3+} por cátions de terras-raras como La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} e Sm^{3+} em cerâmicas e filmes finos de BiFeO_3 .

Uchida *et al*¹⁰³ estudaram a influência da substituição de íons de La^{3+} e Nd^{3+} na estrutura cristalina, suas propriedades ferroelétricas e também a resistividade elétrica de filmes de BFO, percebendo uma diminuição da corrente de fuga à temperatura ambiente em função do aumento da composição de La^{3+} e Nd^{3+} .

Nalwa e Garg¹⁰⁴ mostraram que a substituição parcial do cátion do sítio A, por Sm^{3+} conduzem a melhores propriedades ferroelétricas e magnéticas.

Consequentemente, espera-se que com a substituição do cátion de Bi^{3+} por íons de terras-raras que possuem raios iônicos menores do que Bi^{3+} , tal como Nd^{3+} (1,27 Å) ou

Sm^{3+} (1,24 Å) possam causar uma distorção estrutural mais significativa e melhorar as propriedades ferroelétricas e magnéticas.

Hu *et al*¹⁰⁵ mostraram que dados de difração de raios X de filmes de BiFeO_3 com substituição de íons de Gd^{3+} apresentaram uma transição de fase romboédrica para pseudotetragonal com o aumento do teor de Gd^{3+} e que também o tamanho de grão e a corrente de fuga dos filmes são reduzidos em regiões de alto campo elétrico.

Zhang *et al*¹⁰⁶ investigaram a composição da fase, a estrutura cristalina e a propriedade magnética das cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-1$, $\text{R} = \text{La}^{3+}$, Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) e constataram que com a adição desses diferentes dopantes de terras raras, a estrutura cristalina do BiFeO_3 muda de romboédrica para ortorrômbica, além do volume da célula unitária sofrer também uma redução.

Em 2008, Fugino *et al*¹⁹ relataram que uma substituição de 14% de samário em filmes de BiFeO_3 apresentou um coeficiente piezoelétrico d_{33} próximo do MPB (contorno de fases morfotrópico), alcançando um valor de 110 pm/V. Este trabalho motivou outros estudos em relação à substituição de terras raras no BFO para investigar a piezoeletricidade e ferroeletricidade. Por exemplo, uma piezoeletricidade ($d_{33} \sim 50$ pm/V) foi relatada em cerâmicas de BFO com substituição de Sm e La¹⁰⁷.

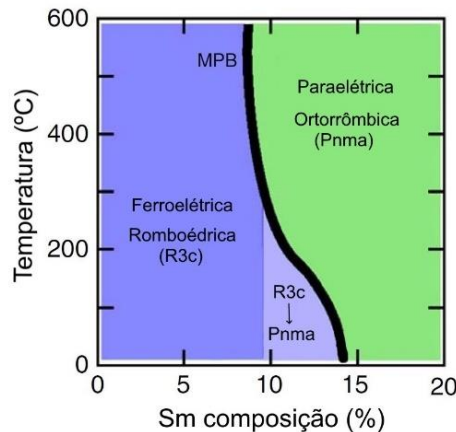


Fig. 15: Representação experimental do diagrama de fases para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, onde a linha grossa é o MPB (contorno de fases morfotrópico) entre as fases romboédrica e ortorrômbica adaptada de 19,108.

4. Espectroscopia de impedância

A caracterização dielétrica das amostras foi realizada via espectroscopia de impedância. Esta técnica tornou-se uma importante ferramenta na caracterização de materiais ferroelétricos, permitindo quantificar e analisar o comportamento das propriedades elétricas da amostra em função do tempo que ela é exposta a um campo elétrico externo constante ou da frequência de um campo elétrico externo alternado¹⁰⁹. Sendo possível estabelecer a relação entre a microestrutura de materiais policristalinos e suas propriedades elétricas¹¹⁰, viabilizando a distinção entre a contribuição dos componentes estruturais para a condutividade total das microrregiões¹¹¹. As cerâmicas ou filmes possuem em sua estrutura uma região denominada grão e outra denominada contorno de grão. A aplicação dessa técnica permite a identificação das propriedades elétricas de cada uma dessas regiões.

A espectroscopia de impedância possibilita a caracterização elétrica de materiais (cerâmicos, filmes, vidros, etc.) a partir dos estímulos elétricos, sobre uma amostra, gerados por uma tensão elétrica oscilante¹¹². Ao aplicar um campo elétrico sobre um sólido dielétrico, dois efeitos podem ocorrer: polarização e/ou condução. A polarização pode ser de natureza eletrônica, iônica ou pode surgir por meio da reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo. Já na condução ocorre movimento de translação de portadores de carga.

A aplicação de um campo elétrico oscilante em materiais dielétricos resulta na dispersão dos íons no material e na redistribuição da carga espacial difusa em sua estrutura. Esse processo necessita de uma defasagem no tempo para que os íons se reposicionem em suas posições estáveis, que é denominado tempo de relaxação (τ)¹¹². Utilizando um amplo intervalo de frequências na espectroscopia de impedância, é possível obter resolução para diferentes processos de relaxação, os quais estão associados a diferentes fenômenos de condução e polarização dos materiais¹¹³.

O conceito de resistência deve ser estendido quando se utiliza uma corrente AC (Corrente Alternada), já que além da resistência propriamente dita, as partes capacitivas e indutivas começam a gerar resistência à passagem da corrente elétrica. Esses elementos capacitivos e indutivos que se opõem à passagem da corrente são denominadas reatâncias. A diferença entre a resistência e a reatância é que na resistência a energia é dissipada na forma de calor e nas reatâncias a energia é armazenada em campos elétricos ou magnéticos¹¹⁴.

O princípio desta técnica é perturbar uma amostra utilizando-se de um campo elétrico de tensão senoidal. Essa amostra é colocada entre dois eletrodos com a finalidade de formar um capacitor, como pode ser observado na Fig. 16, onde R é a resistência da amostra e C sua capacitância geométrica.

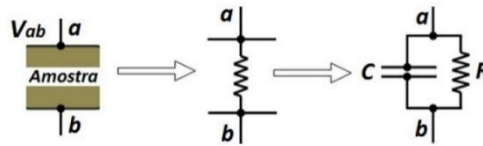


Fig. 16: Arranjo do porta amostra para medidas de impedância elétrica e seu circuito equivalente RC adaptado de 50.

Ao aplicar um campo elétrico de tensão senoidal, é gerada uma corrente oscilatória. As Equações 15 e 16 descrevem a tensão e a corrente obtidas a partir deste campo elétrico aplicado.

$$V(\omega) = V_0 e^{i(\omega t)} \quad (15)$$

$$I(\omega) = I_0 e^{i(\omega t - \theta)} \quad (16)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é frequência angular da tensão alternada e θ é a diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica.

Sabendo que $V = ZI$, temos:

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 e^{i(\omega t)}}{I_0 e^{i(\omega t - \theta)}} = |Z(\omega)| e^{-i\theta} \quad (17)$$

onde $Z^*(\omega)$ é a impedância complexa do sistema e $i = \sqrt{-1}$, sendo que as grandezas complexas são indicadas pelo asterisco. Utilizando a relação de Euler, pode-se reescrever a impedância complexa em termos da parte real e da parte imaginária. Onde a parte real é o componente resistivo e a parte imaginária é o componente capacitivo ou indutivo. Quando a corrente e a tensão estão em fase, a impedância é puramente resistiva, ou seja, o valor da impedância se encontra sobre o eixo da parte real da impedância. Quando a corrente está adiantada em $\pi/2$ a impedância se encontra no eixo da impedância imaginária, ou seja, uma

impedância puramente capacitiva^{115,116}. A Equação 18 mostra a *impedância complexa* em termos das componentes reais e imaginárias e a Fig. 17 ilustra a impedância complexa no gráfico de Argand-Gauss.

$$Z^* = Z' - i Z'' \quad (18)$$

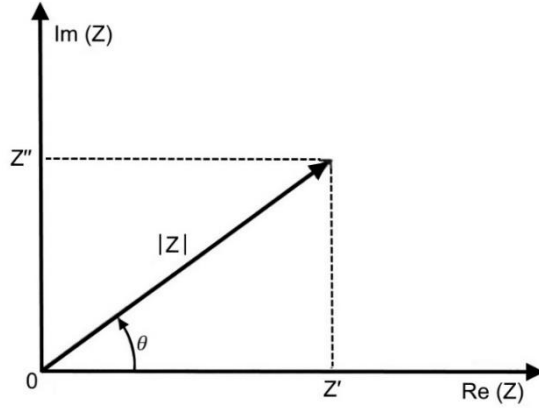


Fig. 17: Diagrama de Argand-Gauss para representar a impedância complexa ^{adaptado de 116}.

Além da própria impedância, esta técnica possibilita estudar outros formalismos análogos que podem ser obtidos a partir da equação da impedância complexa. Como o formalismo da *admitância complexa* (inverso da impedância) para estudar os processos de condutividade.

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + i Y'' \quad (19)$$

onde $Y' = G$ é a *condutância* e $Y'' = B$ a *susceptância*.

O formalismo do *módulo elétrico complexo* que permite estudar o transporte elétrico, relaxação de condutividade e dinâmica dos íons em função da frequência e da temperatura.

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + i M'' \quad (20)$$

Onde,

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 a}{d} \quad (21)$$

Em que C_0 e ε_0 representam respectivamente a capacitância e a permissividade no vácuo, a a área do eletrodo e d a espessura da amostra.

E o formalismo da *permissividade complexa* que estuda os processos de relaxação envolvidos nos materiais.

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (22)$$

Esse fenômeno é chamado de relaxação dielétrica e ocorre devido ao fato de que, com a aplicação de um campo elétrico alternado sobre a amostra, os dipolos não são capazes de se reorientar na mesma frequência de oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, dando origem ao que chamamos de dissipação de energia.

No tratamento de dados experimentais, a resposta das cerâmicas ou filmes pode ser simulada por meio de resistores, capacitores e indutores associados em um circuito, o chamado modelo do circuito equivalente. Um dos modelos de circuito mais utilizados para representar a estrutura de sistemas cerâmicos e filmes é chamado de *Brick Layer*, que aproxima a microestrutura desses sistemas a grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos, conforme a Fig. 18(a). É importante notar que, em sistemas microcristalinos, as contribuições dos contornos de grãos paralelos ao campo aplicado são geralmente desprezadas devido à sua alta resistividade¹¹⁷.

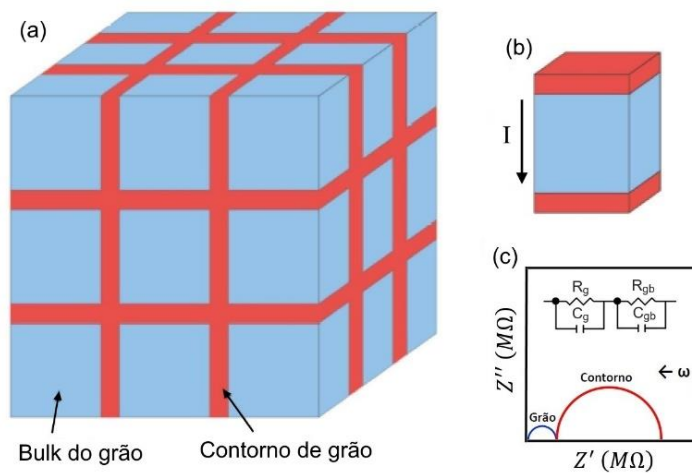


Fig. 18: (a) Representação esquemática do modelo de *brick layer*, (b) possível caminho para a condução elétrica em série através dos contornos de grão e bulk do grão e (c) diagrama de Nyquist correspondente ^{adaptado de 118}.

Com a possibilidade da aproximação da resposta elétrica do material ao comportamento de um circuito RC (resistor-capacitor), cada par desse circuito gera um semicírculo no plano complexo¹¹⁷, sendo assim, em muitos casos, um material apresenta um diagrama com dois semicírculos, devido à caracterização de dois elementos RC. No entanto, é importante destacar que a presença de dois semicírculos pode variar dependendo das propriedades elétricas específicas do material em análise.

A análise dos dados de impedância complexa pode ser preferivelmente feita usando um circuito equivalente composto por dois resistores e dois capacitores associados em paralelo, para representar um sistema contendo grãos condutivos e contorno de grãos resistivos¹¹⁰.

Em materiais que apresentam condutividade eletrônica ou mista (iônica e eletrônica), os contornos de grãos atuam como barreiras ao movimento de transportadores de carga; consequentemente, camadas resistivas são formadas no interior da estrutura. Diante disso, o modelo de *Brick Layer* sugere que o vetor corrente (aqui considerado unidimensional) pode percorrer a estrutura cerâmica por dois caminhos: o primeiro (Fig. 18(b)) considera que o interior do grão e o contorno do grão estão em série, e a corrente percorre ambos de forma paralela, gerando dois semicírculos no diagrama de Nyquist (Fig. 18(c)). Nas regiões de frequências mais elevadas, o sinal de resposta é dominado pelos processos que ocorrem no interior do grão, enquanto que em frequências mais baixas, os fenômenos provêm da região de contorno de grão. A interseção desses semicírculos no eixo dos componentes reais da impedância indica a resistência de grão (R_g) e a resistência do contorno de grão (R_{gb}), respectivamente. Ambas as resistências diminuem com o acréscimo de temperatura, o que é explicado pelo aumento da mobilidade dos transportadores de carga e pela diminuição da barreira energética que serve como barreira para a difusão destas partículas. Não só a temperatura afeta a magnitude da resistência de grão e de contorno de grão, mas a composição química da estrutura e a concentração de defeitos também influenciam tais propriedades¹¹⁹.

Nem sempre é possível representar o comportamento de uma amostra utilizando circuitos equivalentes compostos apenas por resistores e capacitores, pois o sistema pode apresentar, por exemplo, uma distribuição contínua de tempos de relaxação. Neste caso, utilizamos um dispositivo chamado de *CPE* (constant phase element)¹²⁰.

Elementos do tipo *CPE* são dispositivos passivos e não intuitivos, utilizados para descrever dados empíricos cuja interpretação ainda carece de maior compreensão, uma vez que

não possuem um significado físico bem definido^{121,122}. Nesse contexto, o elemento *CPE* representa a distribuição dos tempos de relaxação, e sua impedância empírica é dada por:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{A(i\omega)^n} \quad (23)$$

onde A e n são constantes positivas dependentes da temperatura com $0 \leq n \leq 1$.

Esses dispositivos são amplamente utilizados na análise de espectros de impedância que não se comportam como um semicírculo ideal. Note que, para $n = 0$ o *CPE* se comporta como um resistor ideal, e como um capacitor ideal para $n = 1$. Existem várias razões para o aparecimento de um comportamento do tipo *CPE* em dados experimentais, tais como: variações presentes no sistema eletrodo-amostra, distribuição não uniforme de partículas carregadas, dispersões causadas por irregularidades em escala atômica do material e rugosidades na superfície, além da distribuição de tempos de relaxação^{122,123,124}, conforme já comentada inicialmente.

5. Objetivos

5.1. Objetivo geral

Considerando o crescimento na área de nanotecnologia, o desenvolvimento de processos voltados para a produção de materiais na forma de filmes finos surge como uma linha de pesquisa atraente e de grande potencial tecnológico. Nesse contexto, o principal objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar filmes finos de BiFeO_3 (ferrita de bismuto) pura e substituída por íons de Sm^{3+} no sítio A da célula unitária, analisando o impacto do samário no crescimento dos filmes e estudando suas propriedades físicas para verificar sua contribuição nas propriedades microestruturais e dielétricas do BiFeO_3 .

5.2. Objetivos específicos

- Obter filmes de BiFeO_3 e $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ modificados com samário, sem a presença de fases secundárias, utilizando a rota do ácido acético;
- Identificar e caracterizar a estrutura cristalina, microestrutura, morfologia e propriedades dielétricas das amostras dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, avaliando como a substituição de samário afeta as propriedades desses filmes;
- Comparar as propriedades dos grãos e dos contornos de grãos dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, analisando suas propriedades dielétricas individualmente em cada região, a fim de compreender a influência do samário nas características específicas dos grãos e dos contornos de grãos e sua contribuição para as propriedades macroscópicas do material;
- Verificar a influência do samário na corrente de fuga dos filmes sintetizados em comparação com o BiFeO_3 puro.

6. Materiais e métodos

Este trabalho foi realizado no grupo de pesquisa de Ferroelétricos do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (FEIS/UNESP). O capítulo correspondente apresenta as etapas da preparação dos filmes de BiFeO_3 puro e com substituição de samário, bem como as descrições das técnicas utilizadas para as análises estruturais e das propriedades físicas.

6.1. Preparação das amostras

6.1.1. Materiais utilizados

As especificações dos produtos químicos utilizados para preparar as soluções precursoras para deposição dos filmes estão listadas na Tabela 1. Antes de preparar as soluções, foi necessário realizar um controle mais rigoroso do ambiente de armazenamento dos reagentes, a fim de evitar os efeitos de higroscopicidade. Os nitratos de bismuto, ferro e samário foram armazenados por 5 dias em um dessecador de vidro a vácuo, contendo sílica e selado com plástico filme de PVC para evitar a absorção de água nos nitratos (Fig. 19). Eles foram retirados apenas para realizar a pesagem, a fim de evitar a absorção de água do ambiente e reduzir as possíveis imperfeições nos filmes.

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.

Reagentes	Pureza	Procedência	Fórmula
Nitrato de bismuto (III) penta hidratado	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de ferro (III) nono hidratado	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de Samário (III) hexa hidratado	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ácido acético glacial	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich	CH_3COOH

Fonte: autoria própria.

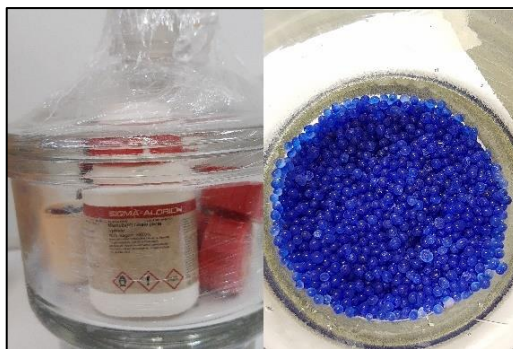


Fig. 19: Armazenamento dos precursores antes da síntese dos filmes ^{autoria própria}.

6.1.2. Limpeza dos substratos

Para que bons filmes sejam formados, é necessária a limpeza do substrato, a fim de evitar contaminações na estrutura do filme. Foram utilizados substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) para a deposição dos filmes, os quais foram cortados em pedaços de aproximadamente 1 cm², conforme ilustrado na Fig. 20.

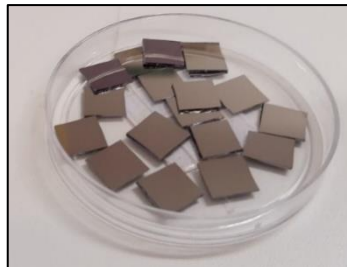


Fig. 20: Substratos utilizados na produção dos filmes de BiFeO₃ ^{autoria própria}.

O método de limpeza desses substratos foi realizado da seguinte maneira:

- a) Coloca-se água deionizada para ferver em um béquer com acréscimo de algumas gotas de detergente;
- b) Após levantar fervura, os substratos são imersos nessa preparação e deixados fervendo por 30 minutos;
- c) Em seguida, cada um deles é retirado e lavado por 5 minutos com auxílio de uma esponja de limpeza doméstica, utilizando movimentos circulares e uma pequena quantidade de detergente para complementar a higienização dos substratos;

- d) Realiza-se um enxágue com água deionizada em abundância para remover o detergente e os resíduos;
- e) Os substratos são inicialmente secados usando o spinner e, posteriormente, retirados do aparelho e colocados na chapa de aquecimento a uma temperatura de 250 °C por 5 minutos. O substrato escolhido para fazer o filme deve ser levado ao forno a uma temperatura de 380 °C por 20 minutos e, em seguida, deixado esfriar antes de ser utilizado.

6.1.3. Preparação das soluções precursoras para deposição dos filmes

A preparação do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ (onde R_x representa um elemento de terras raras) tem sido amplamente estudada devido à instabilidade do bismuto na reação e à formação de impurezas que principalmente mascaram os fenômenos elétricos^{87,125,126}. Existem várias rotas para sintetizar compostos de BiFeO_3 ; em cada trabalho publicado, é apresentado um método diferente de preparação cuja finalidade é evitar ou remover impurezas formadas na reação. O caminho escolhido neste trabalho para a preparação das amostras foi a rota do ácido acético, um método bastante similar ao sol-gel, utilizado na síntese de óxidos para a obtenção de materiais inorgânicos, o qual possibilita a transição do sistema sol para um sistema gel. Além de ser uma rota química favorável e segura para obtenção de compostos de BiFeO_3 sem impurezas, é a rota que o nosso grupo de pesquisa tem utilizado no laboratório para a produção desses filmes.

Para a obtenção de uma resina polimérica de BiFeO_3 puro e com substituição na sua composição por samário, os precursores (nitrato de bismuto, nitrato de ferro e nitrato de samário) foram dissolvidos em ácido acético glacial, conforme os protocolos a seguir:

I. Protocolo para preparar a resina de BiFeO_3 puro:

- 1º) Inicialmente, dissolve-se a massa do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 9 mL de ácido acético sob agitação e aquecimento à temperatura de 57 °C por 10 minutos.
- 2º) Completada a dissolução do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, adiciona-se a massa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ nesta solução, mantendo a mesma temperatura e agitação iniciais.
- 3º) Logo após, aumenta-se a temperatura para 80 °C e mantém-se a solução nesta temperatura sob agitação por cerca de 30 minutos.

4º) Finalizando esse tempo, suspende-se o aquecimento, adiciona-se cerca de 3 mL de ácido acético e mantém-se a solução sob agitação até que a resina atinja a temperatura ambiente. Espera-se que o volume final da resina polimérica seja de aproximadamente 7 mL. A Fig. 21 ilustra o procedimento de preparação da solução precursora de BiFeO_3 puro.

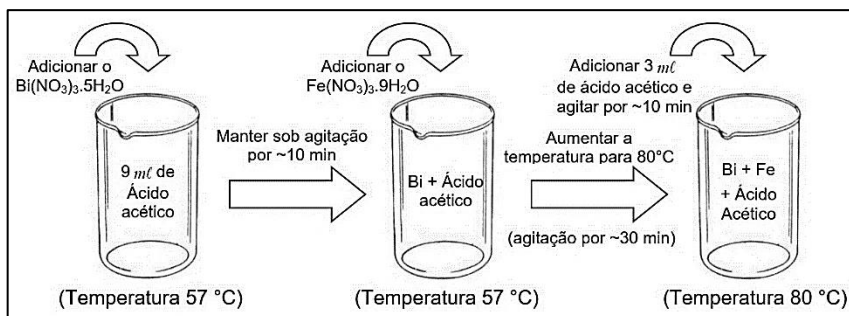


Fig. 21: Esquema da preparação da solução do BiFeO_3 puro ^{autoria própria}.

II. Protocolo para preparar a resina de BiFeO_3 em função da composição escolhida de samário:

- 1º) Inicialmente, dissolve-se a massa do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 9 mL de ácido acético sob agitação e aquecimento à temperatura de 57 °C por 10 minutos.
- 2º) Completada a dissolução do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, adiciona-se a massa de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nesta solução, mantendo a mesma temperatura e agitação iniciais.
- 3º) Assim que a dissolução do $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for alcançada, adiciona-se a massa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ nesta solução e continua-se mantendo a mesma temperatura e agitação;
- 4º) Logo após, aumenta-se a temperatura para 80 °C e mantém-se a solução nesta temperatura sob agitação por cerca de 30 minutos.
- 5º) Finalizando esse tempo, suspende-se o aquecimento, adiciona-se cerca de 3 mL de ácido acético e mantém-se a solução sob agitação até que a resina atinja a temperatura ambiente. Espera-se que o volume final da resina polimérica seja de aproximadamente 7 mL. A Fig. 22 ilustra o procedimento de preparação da solução precursora de BiFeO_3 em função da composição de samário.

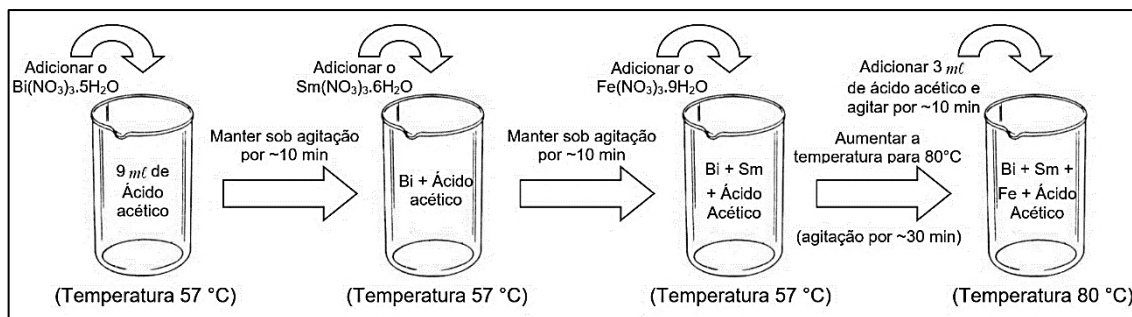


Fig. 22: Esquema da preparação da solução do BiFeO_3 com samário ^{autoria própria}.

Para obtenção dos filmes de BiFeO_3 puro ou em função da composição de samário, as resinas poliméricas foram depositadas sobre substratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ pela técnica *spin-coating* a 5000 rpm por 30 segundos.

Considerando que o processo de tratamento térmico dos filmes interfere de forma significativa nas características estruturais, morfológicas e elétricas dos mesmos, a preparação de cada amostra seguiu três etapas, descritas da seguinte forma:

1ª Etapa – *Deposição da solução*: foram feitas 10 deposições da resina no substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, utilizando-se em seguida o *spin-coating* para obter uma distribuição homogênea da resina na superfície do substrato.

2ª Etapa – *Pirólise*: após cada deposição da etapa anterior, o filme foi colocado em uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 250 °C durante 5 min (pré-queima orgânica) e, posteriormente, levado ao forno a 380°C por 30 minutos para eliminar os resíduos orgânicos e promover a formação de regiões amorfas, reduzindo, consequentemente, o grau de impurezas.

3ª Etapa – *Cristalização*: após a conclusão das 10 deposições, o filme foi levado ao forno com uma temperatura programada para aumentar a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até atingir 600°C. O filme permaneceu a essa temperatura dentro do forno por 30 minutos e, em seguida, foi retirado para resfriamento.

A Fig. 23 apresenta a rampa de temperatura-tempo utilizada no forno durante a preparação dos filmes.

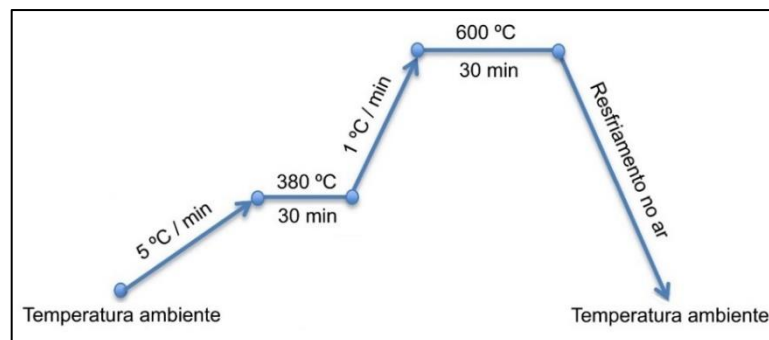


Fig. 23: Rampa temperatura-tempo para sinterização dos filmes produzidos ^{autoria própria}.

No laboratório de síntese química do grupo de Ferroelétricos, foram produzidas um total de 25 amostras, incluindo filmes de BiFeO_3 puro e com composição de samário. Entre essas amostras, foram selecionadas 8 que não apresentaram fases secundárias em sua composição para o estudo proposto.

As amostras foram nomeadas de acordo com a porcentagem da massa de samário presente na composição, e as soluções foram preparadas a partir dos óxidos, de modo a obedecer às estequiometrias citadas na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Características gerais dos filmes produzidos, nomenclatura utilizada e suas respectivas composições nominais.

Amostra	Pirólise	Cristalização	Composição Nominal
0% Sm	380 °C / 30 min	600 °C / 30 min	BiFeO_3
3% Sm	380 °C / 30 min	600 °C / 30 min	$\text{Bi}_{0,97}\text{Sm}_{0,03}\text{FeO}_3$
6% Sm	380 °C / 30 min	600 °C / 30 min	$\text{Bi}_{0,94}\text{Sm}_{0,06}\text{FeO}_3$
9% Sm	380 °C / 30 min	600 °C / 30 min	$\text{Bi}_{0,91}\text{Sm}_{0,09}\text{FeO}_3$
12% Sm	380 °C / 30 min	600 °C / 30 min	$\text{Bi}_{0,88}\text{Sm}_{0,12}\text{FeO}_3$
14% Sm	380 °C / 30 min	600 °C / 30 min	$\text{Bi}_{0,86}\text{Sm}_{0,14}\text{FeO}_3$
16% Sm	380 °C / 30 min	600 °C / 30 min	$\text{Bi}_{0,84}\text{Sm}_{0,16}\text{FeO}_3$
18% Sm	380 °C / 30 min	600 °C / 30 min	$\text{Bi}_{0,82}\text{Sm}_{0,18}\text{FeO}_3$

Fonte: autoria própria.

6.2. Técnicas de caracterização experimental

Para as análises dos filmes obtidos, foram realizadas algumas caracterizações com o propósito de observar e compreender as propriedades estruturais, microestruturais, elétricas e ópticas do material. Dessa forma, apresentaremos a seguir uma breve abordagem das técnicas e métodos empregados neste trabalho, sendo eles: a Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia Raman, Medidas I-V, Espectroscopia de Absorção (UV-VIS) e caracterizações elétricas.

6.2.1. Difração de raios X e refinamento Rietveld

A técnica de caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas utilizadas para identificar e quantificar parâmetros estruturais de materiais cristalinos. Esses parâmetros podem ser o tipo de estrutura cristalina, parâmetros de rede, tamanho do cristalito, microdeformação, fases formadas, determinação de fases secundárias e orientações cristalinas. Essa técnica consiste em fazer incidir feixes de raios X na estrutura atômica da amostra a ser analisada. Quando a radiação eletromagnética com comprimento de onda dos raios X passa pela amostra, ela interage com os elétrons, resultando em espalhamento. Dessa forma, quando a radiação é espalhada de forma ordenada em um meio cristalino, ocorrem interferências construtivas, enquanto interferências destrutivas ocorrem quando o espalhamento é desordenado^{127,128}.

O fenômeno de difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg, mostrada na Equação 24. Considerando que, quando um feixe em um determinado comprimento de onda estreito incide sobre a superfície de um cristal em um certo ângulo θ , ocorrerá espalhamento devido à interação dos átomos presentes no cristal com o raio X. Nessa equação, d representa a distância interplanar, n é um número inteiro que representa a ordem da reflexão e λ é o comprimento de onda^{128,129}. A Fig. 24 ilustra a representação da Lei de Bragg.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (24)$$

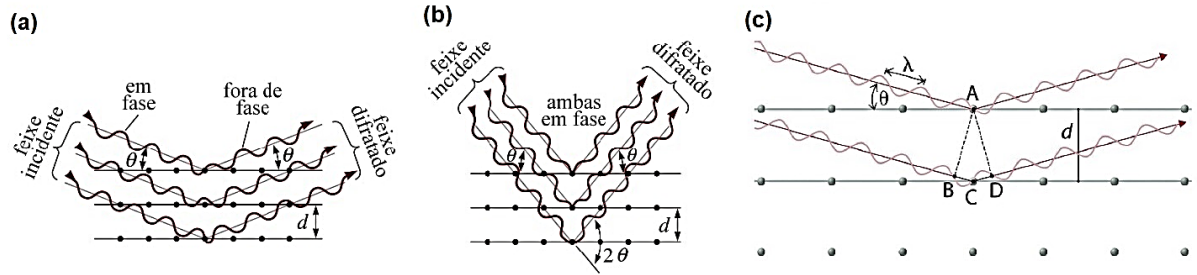


Fig. 24: Ilustração da interação dos feixes de raios X com os planos atômicos. (a) Onda destrutiva, (b) onda construtiva resultante no difratograma de DRX e (c) representação esquemática da Lei de Bragg ^{adaptada de 130,131}.

O método de análise dos dados obtidos pela difração de raios X (DRX) utilizado neste trabalho foi o de Rietveld. Nesse método, a estrutura cristalina é refinada de forma que o perfil calculado se aproxime o melhor possível do observado. Para tanto, o método de Rietveld varia os parâmetros de forma que a soma do quadrado das diferenças entre a intensidade observada e a intensidade calculada, representada por S_y , atinja um valor mínimo^{132,133}. Essa relação é descrita pela seguinte equação:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (25)$$

onde y_i é a intensidade observada na i -ésima interação, y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésima interação, e $w_i = 1/y_i$, que descreve o peso de cada intensidade. A Equação 26 mostra como a intensidade calculada é determinada, sendo calculada através do somatório do modelo estrutural $|F_k|^2$ com outras contribuições.

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (26)$$

onde S_t é o fator de escala, k é o índice de Miller para a reflexão de Bragg, L_{pk} representa a função de polarização e função de Lorentz, ϕ é a função do perfil de reflexão, P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_k é o fator de estrutura para k -ésima reflexão de Bragg, e y_{bi} é o background para a i -ésima interação.

Para avaliar o refinamento do difratograma, deve-se levar em consideração três parâmetros: R_{wp} , R_{exp} (que é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp}) e o parâmetro S , que são os fatores de confiança do ajuste. Esses parâmetros são descritos pelas Equações 27, 28 e 29.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad (27)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n - p}{\sum w_i y_i^2}} \quad (28)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (29)$$

onde n é o número de pontos considerados e p é o número de parâmetros refinados. O parâmetro R_{wp} deve estar abaixo de 20% e o parâmetro S deve possuir valores próximos de 1 no final do refinamento, para indicar uma boa qualidade do refinamento.

Neste trabalho, a caracterização estrutural das amostras foi realizada no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP), utilizando um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Ultima IV. Os parâmetros utilizados nas medidas para as amostras na forma de filmes foram: varredura de $2\theta = 20^\circ$ até $2\theta = 60^\circ$, com passo de leitura de $0,02^\circ$ (modo step-scan) com tempo de 4 s de cada medida, utilizando o filtro de radiação $CuK_{\alpha 1}$ (1,5406 Å), na tensão de 40 kV e corrente de 20 mA à temperatura ambiente.

O programa utilizado no refinamento dos dados de difração de raios X das amostras de $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ foi o *General Structure Analysis System* (GSAS), usando a interface gráfica EXPGUI¹³⁴. Os refinamentos de todas as amostras foram iniciados considerando como modelo a estrutura romboédrica de grupo espacial $R3c$ ou a estrutura ortorrômbica de grupo espacial $Pnma$. No processo de refinamento, o background foi modulado usando a função de Shifted Chebyshev, e o formato dos picos foi descrito por uma função do tipo pseudo-Voigt. Os parâmetros de ocupação para todos os íons foram mantidos fixos na composição nominal durante o refinamento. Entretanto, os parâmetros: shift, fator de escala, background, largura do

pico, parâmetros de rede, posição atômica e fatores térmicos foram ajustados durante o refinamento.

A determinação do tamanho de cristalito (D) e do grau de microdeformação (ε) nos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados foi realizada com base na equação de Williamson-Hall¹³⁵, dada por:

$$\beta \cos(\theta) = 4 \varepsilon \sin(\theta) + \frac{K\lambda}{D} \quad (30)$$

onde β é a largura total à meia altura (FWHM) de um determinado pico em um ângulo θ de Bragg, K é uma constante (cujo valor típico para grãos esféricos é $K = 0,94$), e λ é o comprimento de onda do raio X incidente.

6.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é amplamente utilizada para a caracterização da microestrutura em diversos materiais. O princípio de funcionamento desta técnica consiste em incidir um feixe de elétrons de alta energia sobre uma pequena área da amostra a ser analisada, conforme ilustra a Fig. 25(a). A maioria dos equipamentos utiliza como fonte de elétrons filamento de tungstênio. A Fig. 25(b) mostra que esse feixe, ao incidir sobre a amostra, provoca uma série de emissões de sinais relacionados, tais como elétrons secundários, elétrons refletidos ou retroespalhados, elétrons transmitidos, raios X, elétrons Auger, radiações de catodo luminescência e elétrons absorvidos¹³⁶. Para obter uma imagem de alta resolução, o feixe de elétrons emitido pela fonte é primeiramente condensado através de um conjunto de aberturas no condensador eletromagnético, resultando em um feixe de elétrons com um diâmetro reduzido, geralmente da ordem de 10 nm, embora esse valor possa variar de acordo com as especificações do equipamento. Em seguida, esse feixe passa por outra lente denominada objetiva, que controla o foco do feixe antes de atingir a amostra. Acima da lente objetiva, bobinas eletromagnéticas são responsáveis pela varredura das amostras¹³⁷. Como resultado da incidência do feixe de elétrons na amostra, uma das principais interações emitidas são os elétrons secundários, provenientes de interações inelásticas entre os elétrons incidentes

e a amostra, os quais foram utilizados neste trabalho para gerar as imagens das superfícies dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ produzidos.

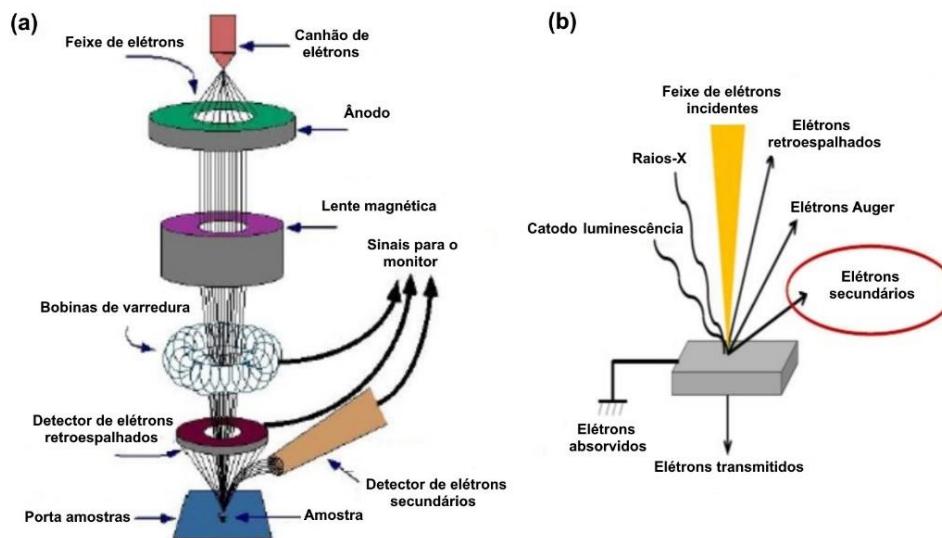


Fig. 25: (a) Configuração interna de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). (b) Principais sinais emitidos no equipamento como resultado da interação entre o feixe de elétrons e a amostra ^{adaptada de 138}.

Em geral, as amostras examinadas em um MEV precisam ser eletricamente condutivas a fim de minimizar o acúmulo de carga sobre a amostra causada pelo feixe de elétrons. O acúmulo de carga pode degradar a amostra e deformar os dados da imagem. Durante a obtenção de imagens, os elétrons estão continuamente bombardeando a amostra e poderia ser formado um carregamento negativo nas áreas da amostra sob o feixe. Esta carga negativa, quando suficientemente grande, pode defletir os elétrons incidentes e os elétrons emitidos, arruinando a imagem¹³⁹. Para evitar esse efeito, as amostras utilizadas para as análises precisam ser condutoras ou tornar-se condutoras para haver escoamento do fluxo de elétrons. Por essa razão, as amostras são fixadas em um suporte de amostra metálico com materiais que permitam realizar esse escoamento (geralmente tinta prata ou fita condutora) e um revestimento da superfície da amostra com materiais metálicos.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada neste trabalho com o objetivo de obter imagens da microestrutura dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. As medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP), em um microscópio

eletrônico de varredura (MEV) da marca Carl Zeiss, modelo EVO LS15, com um feixe de elétrons, operando na faixa de tensão entre 10 e 20 kV, utilizando a análise de elétrons secundários (modo SE). Foi realizada a pulverização catódica (sputtering) nas amostras para obtenção de eletrodos circulares de ouro (0,3 mm de diâmetro), e gerou-se uma matriz de 10 x 10 eletrodos sobre o filme cristalizado, as quais foram previamente fixadas em suporte de amostras utilizando tinta prata.

6.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microanálise eletrônica é utilizada para determinar qualitativa e quantitativamente os elementos presentes em determinada região na amostra analisada. Essa técnica fornece informações sobre a composição química das partículas e se deve, em grande parte, ao princípio fundamental de que cada elemento possui uma estrutura atômica única, permitindo que sejam caracterizados por meio de seu espectro de emissão de raios X. Os equipamentos mais modernos de MEV possuem acoplado um detector de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX ou EDS). O princípio da técnica baseia-se em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra e um dos efeitos observados é a geração de raios X. Os raios X são produzidos quando o elétron com determinada energia é desacelerado pela interação com o núcleo da amostra^{136,140}. Através da captação dos raios X pelos detectores instalados no MEV, os elementos são identificados, uma vez que as linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra, e sua energia pode ser utilizada para identificar o elemento que está emitindo a radiação¹³⁷. A técnica de caracterização de EDS foi empregada neste trabalho com o objetivo de qualificar e quantificar os elementos químicos *Bismuto*, *Samário*, *Ferro* e *Oxigênio* presentes em determinadas regiões nas amostras, permitindo assim verificar se a composição química desejada foi obtida.

6.2.4. Microscopia de força atômica (AFM)

As técnicas de microscopia de varredura por força atômica têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido à possibilidade de obtenção de imagens em escala que

pode chegar ao nível atômico. O microscópio de força atômica (AFM) abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfícies de filmes e materiais cerâmicos até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica¹⁴¹. Embora os materiais cerâmicos tenham uma grande importância tecnológica, ainda há muito a ser feito para um melhor conhecimento de sua morfologia e nanoestrutura. As principais vantagens da AFM, quando comparada ao MEV, para a análise morfológica e estrutural de materiais em geral, são: maior resolução, imagem em três dimensões, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultrafinos sobre substratos, além de custarem menos em comparação com os microscópios eletrônicos¹⁴².

Neste tipo de microscópio, as imagens são geradas por medidas das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Durante a varredura, a ponta é carregada na superfície da amostra e uma força elástica é produzida entre a sonda e a amostra, de acordo com a lei de Hooke¹⁴³. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento nas posições x , y e z com precisão de décimo de angstrom, o que é obtido por meio da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação, cuja função é manter a força e/ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultrasensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantilever) com baixa constante de mola. Dessa forma, a deflexão no cantilever causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determina o quanto o cantilever deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantilever nos eixos x , y e z , a imagem é reconstruída por meio de um software adequado. No modo contato, a força que o cantilever exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, essa força deve ser controlada para que não ocorram danos ao sistema amostra-agulha¹⁴².

Para percorrer a amostra e obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que emprega cerâmicas piezoelétricas capazes de realizar movimentos nas três direções (x , y e z) com precisão de angstroms (Å). Durante essa varredura, é utilizado um sistema de alinhamento no qual um feixe de laser incide sobre o cantilever e, ao refletir em um detector de

fotodiodo de quatro quadrantes, fornece informações sobre a posição para o sistema de realinhamento e controle. Esse sistema corrige a posição do cantilever de modo a manter o contato com a amostra durante a varredura e permitir a obtenção da imagem. Por meio desse detector, a deflexão vertical pode ser calculada pela fórmula $[(A + B) - (C + D)]/(ABCD)$, e a deflexão lateral pode ser definida como $[(B + D) - (A + C)]/(ABCD)$. O esquema de imagem AFM é mostrado na Fig. 26, e o princípio do detector de fotodiodo é ilustrado na Fig. 27.

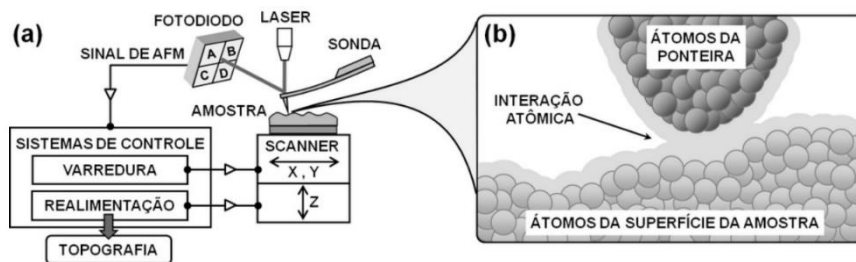


Fig. 26: (a) Disposição dos elementos e esquema de funcionamento do AFM. (b) Interação entre os átomos da ponta e da superfície¹⁴⁴.

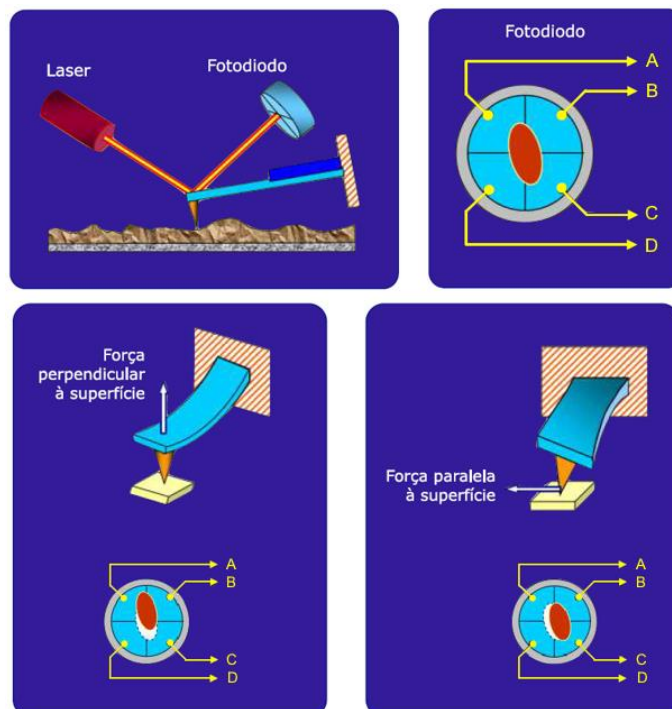


Fig. 27: Diagrama esquemático do sistema óptico para detecção da reflexão do cantilever¹⁴⁵.

A escolha do modo de operação (contato, contato intermitente e não contato) para geração de imagens topográficas em AFM varia em função de alguns fatores, como as características da amostra, o tipo de cantilever utilizado e o tipo de varredura.

Neste estudo, foi utilizado o modo de contato (Tapping Mode) para a obtenção das imagens das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, com uma amplitude de campo alternado de 7,5 V sobreposto a um campo DC com valores -30 V e 30 V. A morfologia superficial, a rugosidade e o tamanho médio dos grãos dos filmes foram obtidos 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 (Yokogawa FG120). As imagens coletadas foram obtidas no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP) e se referem a uma área de $9 \mu\text{m}^2$.

6.2.5. Espectroscopia Raman

Quando uma onda eletromagnética incide sobre a superfície de um meio, parte da luz é refletida, enquanto a parte restante é transmitida para dentro do meio. Da parte irradiada para dentro do material, uma parte é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada, na qual existe uma pequena parte que apresenta frequências diferentes da luz incidente. Esse processo consiste no que é denominado espalhamento Raman¹⁴⁶.

Essa técnica consiste no espalhamento dinâmico de luz sobre uma pequena quantidade da amostra em suspensão¹⁴⁷. Por meio dessa técnica, é possível obter informações químicas e estruturais de qualquer composto, seja ele orgânico ou inorgânico, com exceção de metais¹⁴⁸. Torna-se possível identificar os arranjos atômicos, as interações entre as moléculas e a simetria cristalina¹⁴⁷. A identificação é realizada a partir dos valores característicos das frequências da radiação espalhada pelo grupo de átomos que constituem o material em análise¹⁴⁹. O efeito de espalhamento de luz inelástica, que possibilita o estudo de rotações e vibrações moleculares, foi descrito pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, enquanto estudava sistematicamente o espalhamento da luz em sólidos e líquidos¹⁴⁸.

Durante as medidas, são analisadas as frequências da radiação espalhada pelas moléculas. Experimentalmente, a luz espalhada sobre a face frontal da amostra é monitorada, gerando um espectro específico, conforme mostrado na Fig. 28.

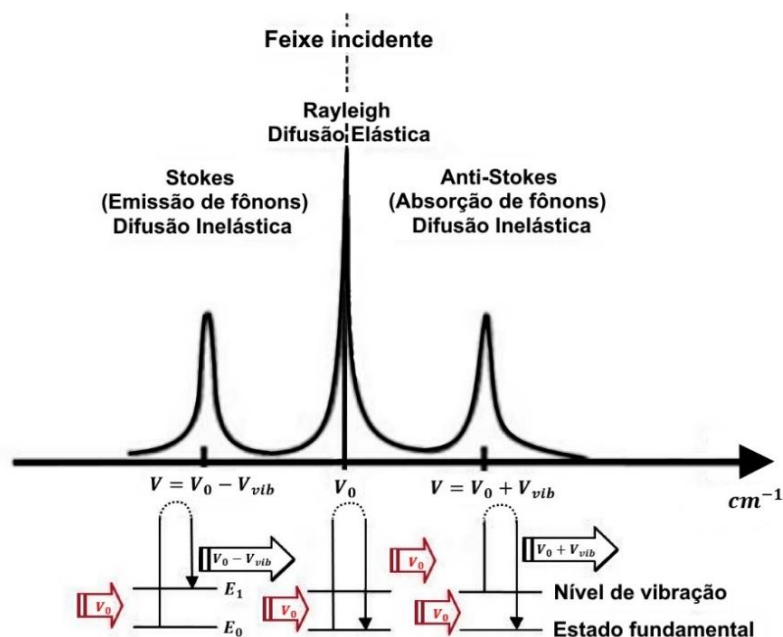


Fig. 28: Espectro Raman, mostrando a linha refletida de alta intensidade e as bandas de Stokes (correspondentes a $h(\nu_0 - \nu_{vib})$: os fótons perdem energia e a molécula ganha) e a banda Anti-Stokes (correspondente a $h(\nu_0 + \nu_{vib})$: os fótons ganham energia e a molécula perde)¹⁴⁸.

A mudança de frequência (perda ou ganho energético) ocorre a cada 10^7 fótons incidentes, e essa variação de frequência é equivalente à energia do fônon. A Fig. 28 retrata três tipos de espalhamento: i) Radiação Stokes (emissão de fônons), na qual a interação dos fótons com a matéria provoca redução de frequência nos fótons espalhados, levando assim a matéria a um nível de energia de excitação (vibrações na rede); ii) Radiação Anti-Stokes (absorção de fônons), radiação em que a matéria já se encontra no estado excitado e a interação com fóton resulta na perda de energia, e consequentemente são espalhados com maior frequência quando comparados ao fóton incidente; iii) Espalhamento Rayleigh, entendido como espalhamento elástico recorrente da interação da radiação com a matéria sem alteração na frequência do fóton incidente e do fóton refletido.

A incidência de onda eletromagnética sobre um material, mais especificamente o campo elétrico oscilante, causa deslocamentos nos íons constituintes, resultando em momentos de dipolos oscilantes que influenciam na susceptibilidade elétrica e, consequentemente, na polarização do material¹⁴⁶.

Os materiais ferroelétricos têm sido amplamente investigados pela técnica de espectroscopia Raman com objetivo de verificar as vibrações características das ligações atômicas envolvidas na ferroeletricidade, por meio da identificação de bandas associadas. O estudo por espectroscopia Raman/vibracional é um método útil para estudar mudanças ou evoluções microestruturais em materiais submetidos a diferentes tratamentos térmicos ou com influências de diferentes substituições de íons em sua composição, sendo esta última a proposta deste trabalho.

Um estudo aprofundado da espectroscopia Raman exige uma alta compreensão de conceitos matemáticos relacionados à teoria de grupos, bem como uma análise detalhada dos espectros vibracionais, os quais estão além do objetivo do presente trabalho. Aqui, são apresentados apenas os resultados da espectroscopia como uma técnica complementar, e são comparados os modos vibracionais obtidos com aqueles encontrados na literatura.

Para avaliar a evolução da estrutura cristalina nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados e analisar a influência da composição de samário nos espectros dos modos de vibração, foram realizados experimentos de espectroscopia Raman em temperatura ambiente. Na execução dos ajustes teóricos, foi utilizada uma função composta pela soma de até 13 lorentzianas, uma vez que a teoria de grupos prevê 13 modos Raman ativos para o BiFeO_3 ¹⁵⁰.

O aparelho utilizado para essa caracterização foi um Microscópio Confocal Raman BX51-Voyage™, Microscópio Nikon® Eclipse 80i, com 150 mW de potência e uma excitação laser de 785 nm. Os espectros Raman dos filmes analisados neste trabalho compreenderam uma faixa espectral de 100 a 700 cm^{-1} com resolução de 3 cm^{-1} . O equipamento está instalado no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP).

6.2.6. Caracterização elétrica

Para a realização das análises de espectroscopia de impedância, foi utilizado preliminarmente o equipamento Scancoat Boc Edwards. A corrente foi mantida em 20 mA, a tensão de 30 kV e o vácuo da ordem de 10 mtorr para a deposição de 100 eletrodos circulares (matriz 10 x 10) com 0,3 mm de diâmetro nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ produzidos. Essa deposição foi feita por meio da pulverização catódica (ou sputtering) de ouro.

As medidas dielétricas foram realizadas utilizando o aparelho analisador de impedâncias (impedancímetro) E4991A Agilent. Foi aplicada uma tensão alternada do tipo senoidal, com tensão de pico de 300 mV. Cada eletrodo foi tratado como um pequeno capacitor plano de placas paralelas. Durante esse procedimento, foram coletados 17 pontos (frequências) no intervalo de frequências de 100 Hz a 1 MHz, com medidas na faixa de temperatura entre 300 K e 500 K. O controle da temperatura foi realizado em sistema fechado, com vácuo da ordem de 5 mtorr, utilizando o equipamento Displex ARS CSW-202, com taxa de 0,3 K /min.

Entre todos os eletrodos produzidos, foram escolhidos aqueles representativos com base em testes de medidas da perda dielétrica e da capacitância, ambos em 100 kHz na temperatura ambiente. O impedancímetro forneceu medidas de condutância e susceptância para cada uma das 17 frequências na faixa estudada.

Em seguida, 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. A partir desses dados, outros parâmetros como impedância, permissividade, módulo elétrico, condutividade AC e DC, energias de ativação da condutividade e da relaxação dielétrica, e o tempo de relaxação puderam ser obtidos.

Um esquema representativo dos equipamentos é apresentado na Fig. 29, e as equações usadas para conversões são dadas na Tabela 3, cujas deduções dessas equações são apresentadas no Apêndice A.

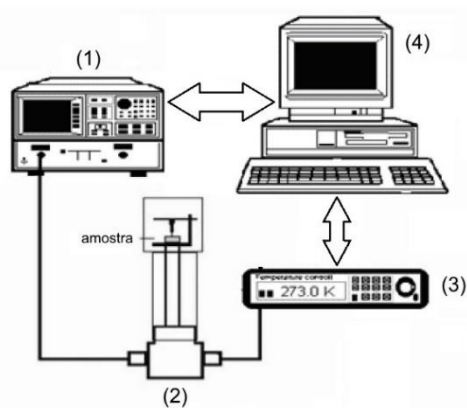


Fig. 29: Esquema do equipamento para determinar a permissividade dielétrica no intervalo de frequência de 100 Hz a 1 MHz. (1) Analisador de impedância, (2) porta amostra, (3) controlador de temperatura, (4) computador para leitura e processamento dos dados¹⁵¹.

Tabela 3: Equações para conversão da impedância e do módulo elétrico a partir das medidas de B e G . ε_0 é a permissividade no vácuo e C_0 é a capacitância do vácuo ($C_0 = \varepsilon_0 a/d$), onde d é a espessura da amostra, a é a área do eletrodo e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular.

FORMALISMO	EQUAÇÕES
Impedância	$Z' = \frac{G}{B^2 + G^2} \quad ; \quad Z'' = \frac{B}{B^2 + G^2}$
Permissividade	$\varepsilon'_r = \frac{B}{\omega C_0} \quad ; \quad \varepsilon''_r = \frac{G}{\omega C_0}$
Módulo elétrico	$M' = \omega C_0 \left(\frac{B}{B^2 + G^2} \right) \quad ; \quad M'' = \omega C_0 \left(\frac{G}{B^2 + G^2} \right)$

Fonte: adaptada¹⁵².

Com o intuito de compreender os fenômenos físicos associados à espectroscopia de impedância, também foram representados os espectros, utilizando os diagramas de Nyquist. Comparativamente ao comportamento resultante, foram utilizados dois tipos de circuitos: um circuito equivalente formado por uma associação paralela de um resistor de resistência R , um capacitor de capacitância C e um elemento de fase constante (CPE). Esse circuito é utilizado para modelar sistemas nos quais ocorrem processos de relaxação não ideais. Sua característica principal é representar o sistema com um único mecanismo de relaxação operando em uma faixa de frequências de relaxação. O tempo de relaxação médio (τ) desse circuito é dado por $\tau = RC = \varepsilon_\infty \varepsilon_0 / \sigma_{dc}$, onde ε_0 é a permissividade dielétrica no vácuo. E o circuito de *Brick Layer*, composto por uma parte $R_{GB}|C_{GB}|CPE$ para representar os contornos de grãos em série com uma parte $R_g|C_g$ para representar os grãos. Nesse contexto, R_{GB} , C_{GB} , R_g e C_g são as resistências e capacitâncias dos contornos de grãos e dos grãos, respectivamente. Uma característica importante nesse circuito é a existência de dois tempos de relaxação médios fisicamente distintos, a saber, $\tau_g = R_g C_g$ para os grãos e $\tau_{GB} = R_{GB} C_{GB}$ para os contornos de grãos. Os circuitos equivalentes propostos para as amostras de BiFeO_3 puro e em função da composição de samário são apresentados na Fig. 30.

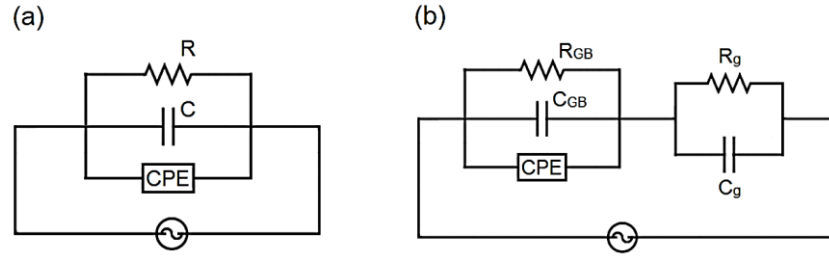


Fig. 30: (a) Ilustração do circuito $R|C|CPE$. (b) Representação do circuito equivalente proposto para análise elétrica dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Sendo R_g a resistência do grão, C_g a capacitância do grão, R_{gb} a resistência do contorno de grão e C_{gb} a capacitância do contorno de grão ^{autoria própria}.

Com a utilização do software OriginPro 2019, foi estudada a influência da frequência e da composição de samário sobre as propriedades elétricas das amostras na faixa de temperatura de 300 a 500 K. Inicialmente, ajustou-se a parte imaginária do módulo elétrico e, com os parâmetros obtidos, realizaram-se os demais ajustes que melhor se adequaram aos pontos experimentais tanto da parte real do módulo elétrico quanto das impedâncias real e imaginária. Todos os ajustes foram executados com a restrição de que os valores deveriam ser positivos e que $0 < n \leq 1$, sendo que as equações utilizadas nesses ajustes são apresentadas a seguir e suas derivações podem ser encontradas em Reis¹²⁰.

$$M' = \frac{(2\pi C_0)R_{gb} \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{(2\pi C_0)R_g \left(\frac{f}{f_g}\right)}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2} \quad (31)$$

$$M'' = \frac{(2\pi C_0)R_{gb} \left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{(2\pi C_0)R_g}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2} \quad (32)$$

$$Z' = \frac{R_{gb} \left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{\left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{R_g}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2} \quad (33)$$

$$Z'' = \frac{R_{gb} \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb}A(2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f)R_{gb}C_{gb} + R_{gb}A(2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{R_g \left(\frac{f}{f_g}\right)}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2} \quad (34)$$

As condutividades DC foram calculadas a partir dos valores das resistências propostas nos modelos de circuitos equivalentes:

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{Ra} \quad (35)$$

onde σ_{dc} é a condutividade; d é a espessura da amostra; a é a área do eletrodo e R é a resistência calculada. Tem-se que σ_{dc} e R dependem da temperatura e da região de análise. Pode-se inferir, a partir da Equação 35, que a condutividade do grão e do contorno de grão podem ser expressas por:

$$\sigma_g = \frac{d}{R_g a} \quad (36)$$

e

$$\sigma_{gb} = \frac{d}{R_{gb} a} \quad (37)$$

A partir dos valores da resistência obtidos nos ajustes dos dados experimentais, é possível calcular a condutividade elétrica, a qual em sistemas cristalinos é termicamente ativada e obedece à lei de Arrhenius:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot T}} \quad (38)$$

em que E_a é a energia de ativação do processo de condução, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e σ_0 é um fator pré-exponencial. Desta forma, a Equação 38 pode ser escrita conforme o modelo apresentado na Equação 39, que nos leva aos valores de energia de ativação para a condução iônica no grão e no contorno de grão, por meio do coeficiente angular do diagrama de $\ln(\sigma)$ em função de $1/T$.

$$\ln(\sigma_{dc}) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} \quad (39)$$

6.2.7. Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico

Curvas I-V, ou curvas de corrente de fuga, podem ser obtidas aplicando-se uma tensão através dos eletrodos superior e inferior e medindo-se a quantidade de corrente que flui através do filme. Para um material ser considerado um bom ferroelétrico, a corrente de fuga para o material em questão deve ser pequena. Assim, a corrente de fuga desempenha um papel muito importante no estudo dos ferroelétricos¹⁵³.

A maioria dos óxidos ferroelétricos apresentam o problema de corrente de fuga, o qual interfere em suas propriedades ferroelétricas. A principal razão para a corrente de fuga nesses materiais são as vacâncias de oxigênio. Portanto, o estudo da corrente de fuga para qualquer ferroelétrico é uma importante caracterização antes de utilizá-lo em algumas aplicações.

Nesse estudo, as características da densidade de corrente e do campo elétrico (J-E) foram medidas utilizando um Eletrômetro automatizado (Keithley 6571b) com um programa implementado em LabVIEW e adquirindo as curvas I-V dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ por meio de um sinal staircase. O potencial máximo aplicado foi 40 kV/cm, a velocidade de variação do campo de 0,02 V e o tempo entre as medidas foi de 1 s. As medições foram feitas no modo escuro utilizando um laser verde com comprimento de onda $\lambda = 532$ nm e potência de 5 mW. A Fig. 31 ilustra a configuração experimental da medida (J-E).

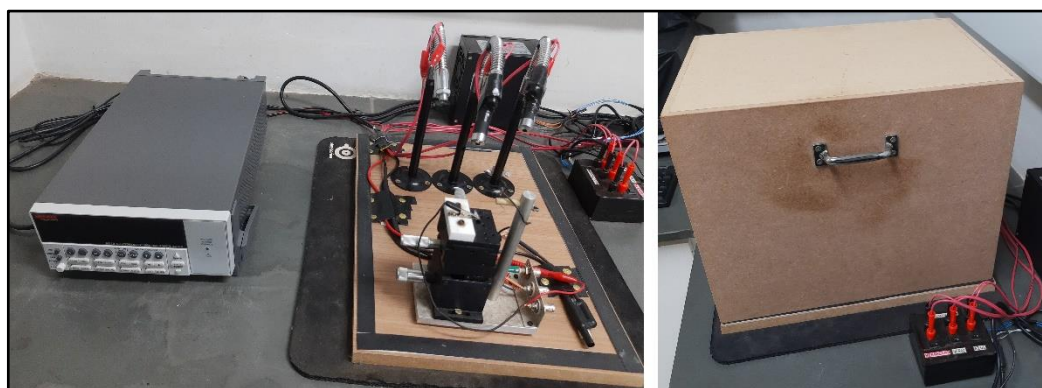


Fig. 31: Configuração experimental para medições I-V ^{autoria própria}.

Usando este método, a corrente de fuga pode ser medida pela aplicação de uma tensão de varredura. Para realizar as medições, tanto no modo escuro quanto no modo iluminado, a seguinte sequência deve ser seguida:

- 1) *A partir do campo elétrico zero, o valor do campo aplicado foi aumentado, com a taxa de variação fixada, até atingir o valor máximo do campo positivo;*
- 2) *Em seguida, o campo elétrico foi diminuído para zero e um valor igual ao campo máximo foi atingido, mas negativo (medição down);*
- 3) *A sequência de medição ascendente foi iniciada a partir do valor do campo negativo máximo até o valor positivo máximo (medição up).*

Os passos (2) e (3) foram repetidos até que medidas de corrente estáveis fossem obtidas, e em todas as medições para cada valor de campo elétrico aplicado, foi registrado o valor médio da corrente.

6.2.8. Espectroscopia de absorção (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção óptica UV-VIS relaciona a intensidade de energia absorvida em relação à função de energia da radiação incidente. Esta técnica consiste em uma varredura óptica de um material e na determinação das regiões espectrais onde ocorre a absorção de fótons.

Cada material (ou composto químico) possui um espectro de absorção de luz específico nas regiões ultravioleta (UV), visível (VIS) ou infravermelho próximo (NIR) do espectro eletromagnético. A técnica de absorção óptica UV-VIS abrange a região do espectro na faixa de 200 a 800 nm. A absorção óptica, também conhecida como absorção eletrônica, ocorre devido à absorção de fótons pelo material, onde elétrons são excitados de níveis de menor energia para níveis de maior energia. Em outras palavras, os elétrons dos átomos e moléculas possuem níveis de energia específicos e só absorverão energias (fótons) que correspondam às energias das transições eletrônicas permitidas, as quais são específicas da composição atômica/molecular de cada material.

Quando um feixe de radiação eletromagnética incide sobre uma substância, podem ocorrer vários fenômenos físicos ou químicos, mas nesta seção abordaremos apenas a absorção de luz devido aos processos de transições eletrônicas.

A espectrofotometria ou espectroscopia de absorção óptica permite determinar a transmitância (ou absorbância) de luz que atravessa um material, por meio da medição das

intensidades da luz incidente e transmitida através de um material de espessura conhecida, conforme ilustrado na Fig. 32.

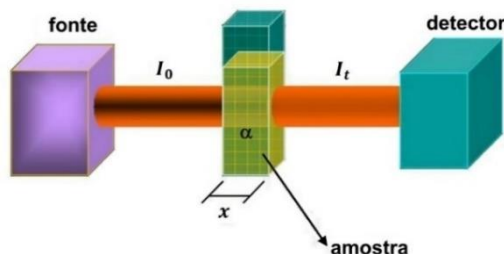


Fig. 32: Representação da absorção de luz em uma amostra em função da distância percorrida pela luz através dela, de acordo com a Lei de Lambert-Beer ^{adaptada de 154}.

Em 1852, August Beer¹⁵⁵ estudou a influência da concentração de corantes em soluções na transmissão e absorção de luz. Beer concluiu que a transmissão de luz decai exponencialmente com o aumento da concentração nessas soluções, mantendo-se constante a espessura do meio. Essa lei ficou conhecida como *Lei de Lambert-Beer* e pode ser definida da seguinte forma:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha x} \quad (40)$$

onde I_t é a intensidade de luz transmitida, I_0 é a intensidade incidente, x é a espessura da amostra e α é o coeficiente de absorção óptica do material.

Na *Lei de Lambert-Beer*, se um raio de luz monocromática atravessar a solução de uma substância capaz de absorver energia desse comprimento de onda (λ), parte da luz que incide sobre a solução é absorvida e não emerge do outro lado. Assim, a absorbância (ou densidade óptica) depende do comprimento de onda do feixe de bombardeio da amostra.

Equipamentos comerciais de espectroscopia de absorção óptica monitoram a absorbância ou densidade óptica em função do comprimento de onda da energia da radiação incidente. A absorbância ou densidade óptica (DO) é dada por:

$$DO = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (41)$$

A partir do valor da densidade óptica, é possível determinar o valor do coeficiente de absorção α utilizando a Equação 42:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot DO}{x} \quad (42)$$

Existe uma relação (Equação 43), conhecida como a equação de Tauc, pela qual é possível estimar o intervalo de energia (gap) de materiais semicondutores a partir do coeficiente de absorção óptica, desde que o material apresente transições eletrônicas relacionadas à borda fundamental de absorção^{156,157,158}.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (43)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, A é uma constante, E_g é a energia de banda proibida (gap) e n é um número que depende do tipo de transição eletrônica, que é igual a 1/2 para transições de banda de gap diretas e igual a 2 para transições indiretas¹⁵⁶.

Caso o espectro de transmitância dos filmes apresente franjas de interferência, é possível obter a dispersão do índice de refração em diferentes comprimentos de onda e a espessura de filmes finos, através do *Método do “Envelope”*^{159,160}. Este tipo de fenômeno ocorre devido à interferência óptica da luz entre as interfaces ar-filme e filme-substrato, que traduz na forma de franjas de interferência. Estas franjas são um indicativo de que o filme possui um bom grau de homogeneidade na sua espessura¹⁶¹, foi o que ocorreu na maioria das amostras produzidas.

Para a caracterização óptica dos filmes, foi empregada a técnica de espectroscopia de absorção UV-VIS utilizando um espectrofotômetro da marca Hitachi (modelo U2900), que possui um intervalo de excitação na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) do espectro eletromagnético, de 190 nm a 1100 nm. O equipamento está localizado no Instituto de Física de São Carlos. Neste trabalho, foi possível identificar os espectros de absorção óptica das amostras e também as alterações causadas nos espectros em função da composição de samário.

7. Resultados e discussão

Os principais resultados obtidos no período sobre filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO) preparados com diferentes substituições de samário no sítio do bismuto serão apresentados nesta seção. Os detalhes sobre a preparação do conjunto de filmes em questão e as caracterizações iniciais sobre a estrutura cristalina foram detalhados e apresentados na seção 6.

7.1. Caracterização da estequiometria, topografia e microestrutura

A caracterização da estequiometria dos filmes de BSFO estudados foi realizada utilizando-se a técnica espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura. As análises de EDS foram realizadas em seis regiões diferentes e foi confirmada a presença dos elementos químicos envolvidos em cada composição dos filmes estudados. Não houve variações significativas nos dados de EDS das áreas analisadas, de modo que os valores médios dos resultados e os respectivos desvios médios absolutos foram considerados para efeito de quantificação. A Fig. 33 apresenta as imagens dos espectros EDS dos filmes de BSFO estudados.

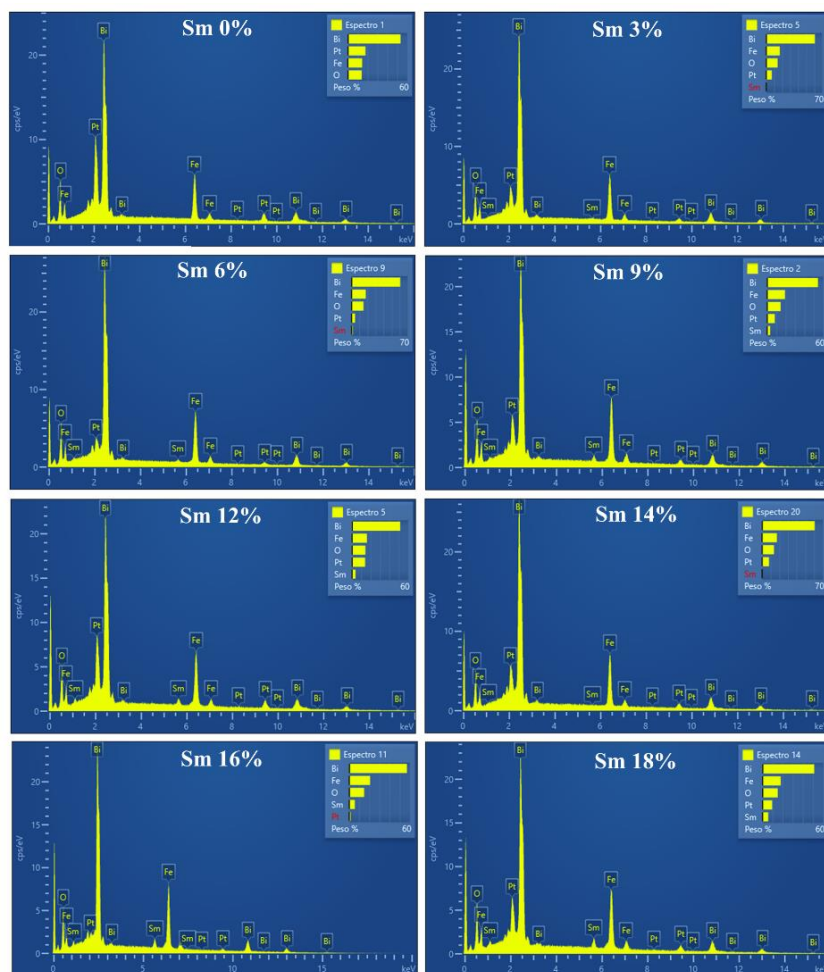


Fig. 33: Gráficos de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, com suas respectivas imagens da quantificação atômica. As análises de EDS foram realizadas em microscópio Carl Zeiss modelo EVO LS15, operando a 30 kV em amostras revestidas com um fino filme de ouro ^{autoria própria}.

Com base nos espectros de EDS apresentados na Fig. 33, as composições elementares dos filmes de BSFO foram quantificadas. Os resultados das caracterizações de EDS dos átomos de *Bi*, *Sm*, *Fe* e *O* em peso percentual (wt%) foram resumidos na Tabela 4. As quantificações dos elementos e as razões molares Bi/Fe , $(\text{Bi} + \text{Sm})/\text{Fe}$ e O/Fe foram resumidas na Tabela 5, indicando uma boa concordância entre as composições medidas e as composições nominais dos filmes de BSFO estudados. Entretanto, o valor esperado para a razão $\text{O}/\text{Fe} = 3$, foi observado para as composições de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ em $x = 0,00$; $0,03$ e $0,16 \text{ mol\% Sm}$, enquanto os valores dessa razão foram menores do que 3 para as demais composições, indicando possíveis deficiências de oxigênio na estrutura. Estudos subsequentes utilizando a

técnica XPS para investigar os estados de oxidação dos elementos químicos nos filmes de BSFO e suas concentrações relativas para as diferentes razões Bi/Fe e O/Fe são desejáveis.

Tabela 4: Resumo dos pesos percentuais obtidos pela técnica de EDS para os elementos Bi, Sm, Fe e O dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO) estudados. As medidas de EDS foram realizadas em seis regiões diferentes de cada amostra.

Composição (x)	Bi (wt%)	Sm (wt%)	Fe (wt%)	O (wt%)
0,00	$54,79 \pm 0,85$	–	$15,26 \pm 0,38$	$15,11 \pm 1,48$
0,03	$60,13 \pm 1,39$	$0,78 \pm 0,12$	$16,30 \pm 0,43$	$14,28 \pm 0,14$
0,06	$60,88 \pm 0,13$	$1,70 \pm 0,12$	$18,21 \pm 0,41$	$14,88 \pm 0,12$
0,09	$54,34 \pm 0,16$	$2,97 \pm 0,26$	$19,52 \pm 0,21$	$14,54 \pm 0,19$
0,12	$51,54 \pm 0,12$	$3,58 \pm 0,24$	$15,96 \pm 0,07$	$14,48 \pm 0,12$
0,14	$60,60 \pm 0,11$	$0,07 \pm 0,09$	$17,21 \pm 0,21$	$13,46 \pm 0,26$
0,16	$54,26 \pm 1,14$	$5,21 \pm 0,36$	$18,64 \pm 1,22$	$14,77 \pm 0,21$
0,18	$53,01 \pm 1,20$	$5,65 \pm 0,19$	$19,12 \pm 0,53$	$15,01 \pm 0,14$

Fonte: autoria própria.

Tabela 5: Porcentagens atômicas finais dos elementos e as razões (Bi + Sm)/Fe, O/(Bi + Sm) e O/Fe nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (BSFO) estudados, obtidos a partir da análise estatística dos dados EDS resumidos na Tabela 4.

Amostra (x)	Bi (atm%)	Sm (atm%)	Fe (atm%)	O (atm%)	(Bi + Sm)/Fe	O/(Bi + Sm)	O/Fe
0,00	17,71	-	18,46	63,83	$0,96 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$
0,03	19,48	0,35	19,75	60,41	$1,00 \pm 0,02$	$3,05 \pm 0,09$	$3,1 \pm 0,1$
0,06	18,69	0,73	20,92	59,66	$0,93 \pm 0,02$	$3,10 \pm 0,04$	$2,90 \pm 0,06$
0,09	16,91	1,28	22,73	59,08	$0,80 \pm 0,01$	$3,20 \pm 0,06$	$2,60 \pm 0,06$
0,12	16,88	1,63	19,56	61,93	$0,95 \pm 0,01$	$3,30 \pm 0,06$	$3,20 \pm 0,03$
0,14	20,14	0,03	21,40	58,42	$0,94 \pm 0,01$	$2,90 \pm 0,07$	$2,70 \pm 0,07$
0,16	16,74	2,24	21,52	59,50	$0,88 \pm 0,04$	$3,10 \pm 0,27$	$2,8 \pm 0,4$
0,18	16,14	2,39	21,78	59,69	$0,85 \pm 0,01$	$3,20 \pm 0,08$	$2,7 \pm 0,1$

Fonte: autoria própria.

A caracterização da topografia dos filmes de BSFO foi obtida utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM) com uma resolução de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. A Fig. 34 apresenta um resumo das imagens da topografia dos filmes de BSFO para as diferentes composições estudadas. Nesta figura, observa-se uma topografia semelhante para os diferentes filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. Apesar da similaridade das topografias, é possível observar qualitativamente uma diminuição no tamanho dos grãos com o aumento da substituição de samário na composição dos filmes. A determinação do tamanho médio dos grãos e da rugosidade dos filmes foi obtida com base em análises (não apresentadas aqui) dos histogramas de distribuição de altura da superfície nas imagens de AFM, utilizando o software WSxM¹⁶² desenvolvido pelo grupo de pesquisa da Universidade de Zaragoza. Os resultados obtidos indicam que os tamanhos dos grãos variam entre 80 nm e 170 nm, sendo o maior tamanho observado para o filme BiFeO_3 (0% de Sm) e o menor tamanho para o filme $\text{Bi}_{0,86}\text{Sm}_{0,14}\text{FeO}_3$ (14% de Sm). Essa observação está em conformidade com a análise da estrutura microscópica da superfície, que revela que os tamanhos dos grãos variam conforme a composição dos filmes. Essa relação é corroborada pelo gráfico, apresentando o diâmetro médio equivalente dos grãos para cada composição, conforme ilustrado na Fig. 36. Os resultados desses gráficos demonstram uma tendência de diminuição no tamanho dos grãos à medida que o teor de samário nos filmes aumenta. Por outro lado, as rugosidades médias dos diferentes filmes são aproximadamente iguais e variam entre 9 nm e 28 nm.

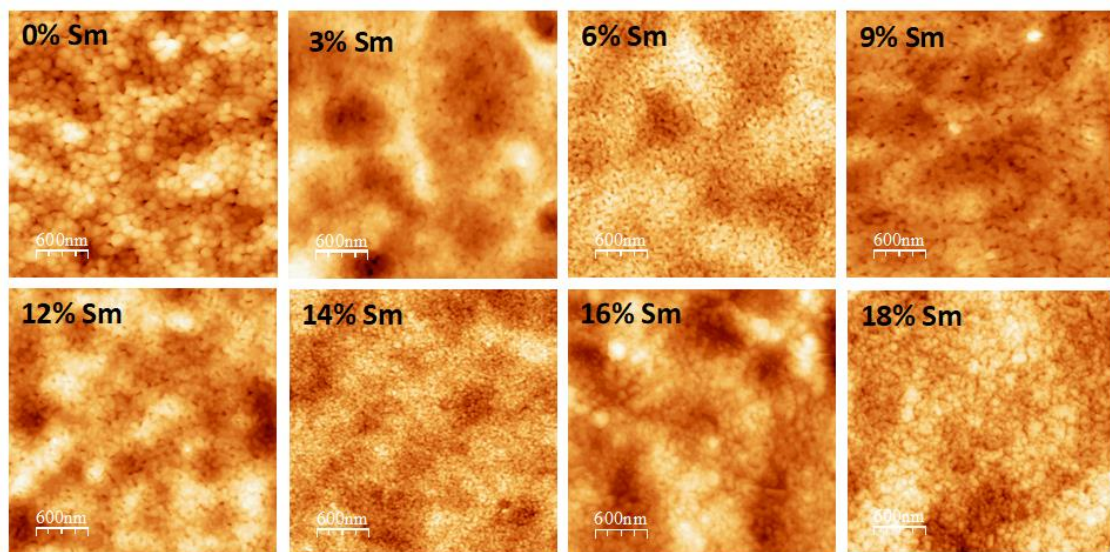


Fig. 34: Imagens da topografia dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ obtidas por microscopia de força atômica (AFM) ^{autoria própria}.

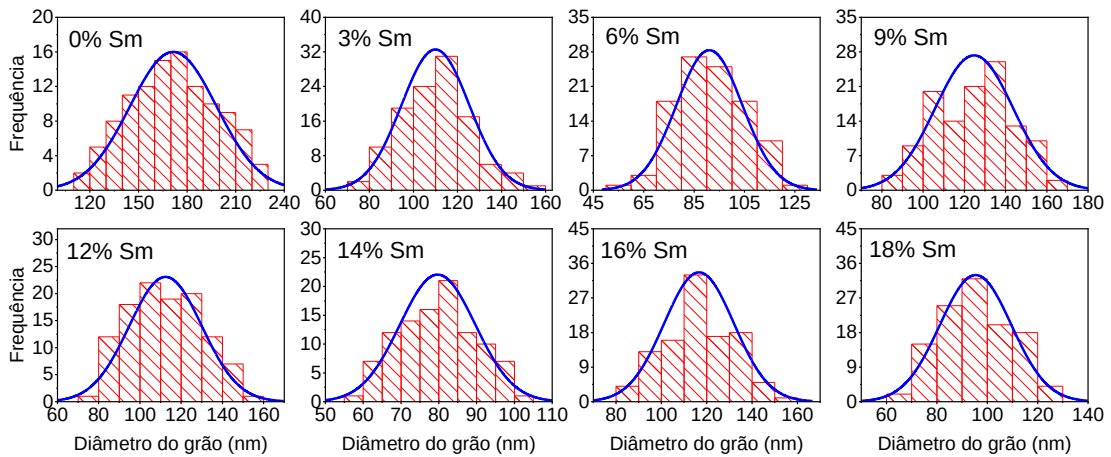


Fig. 35: Distribuição de frequência dos diâmetros dos grãos nas imagens da topografia dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ obtidos por microscopia de força atômica (AFM) ^{autoria própria}.

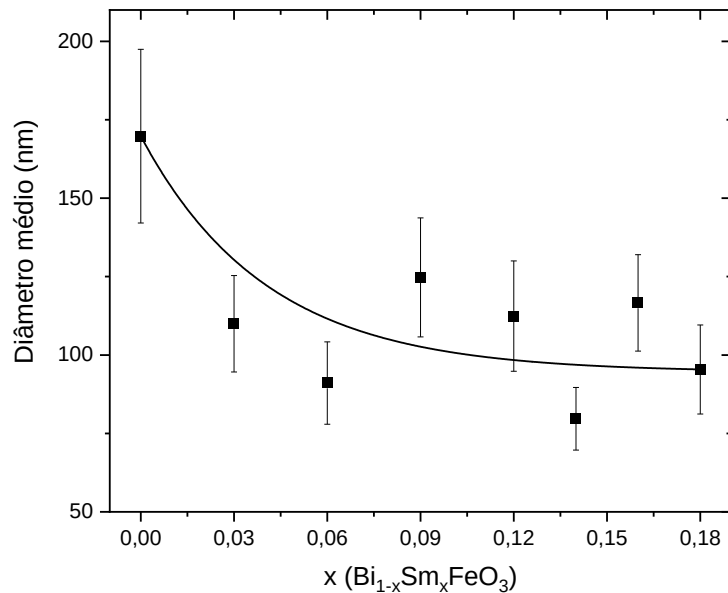


Fig. 36: Gráfico do comportamento dos tamanhos dos grãos em função do teor de samário. Os tamanhos dos grãos foram estimados a partir dos diâmetros equivalentes médios das partículas (grãos) analisados individualmente no software ImageJ¹⁶³ (National Institutes of Health, 2022). Cerca de 120 partículas foram avaliadas em cada imagem ^{autoria própria}.

A Fig. 37 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. Como pode ser observado, todas as composições apresentaram uma distribuição homogênea de tamanho de grão, e a imagem dos cortes transversais dos filmes nos forneceu espessuras muito semelhantes, na faixa de 400 nm a 600 nm, enquanto as camadas

de platina possuem aproximadamente 80 nm de espessura. Além disso, é importante mencionar que, para garantir uma abordagem simplificada nos cálculos das propriedades elétricas, adotamos uma espessura constante de 500 nm.

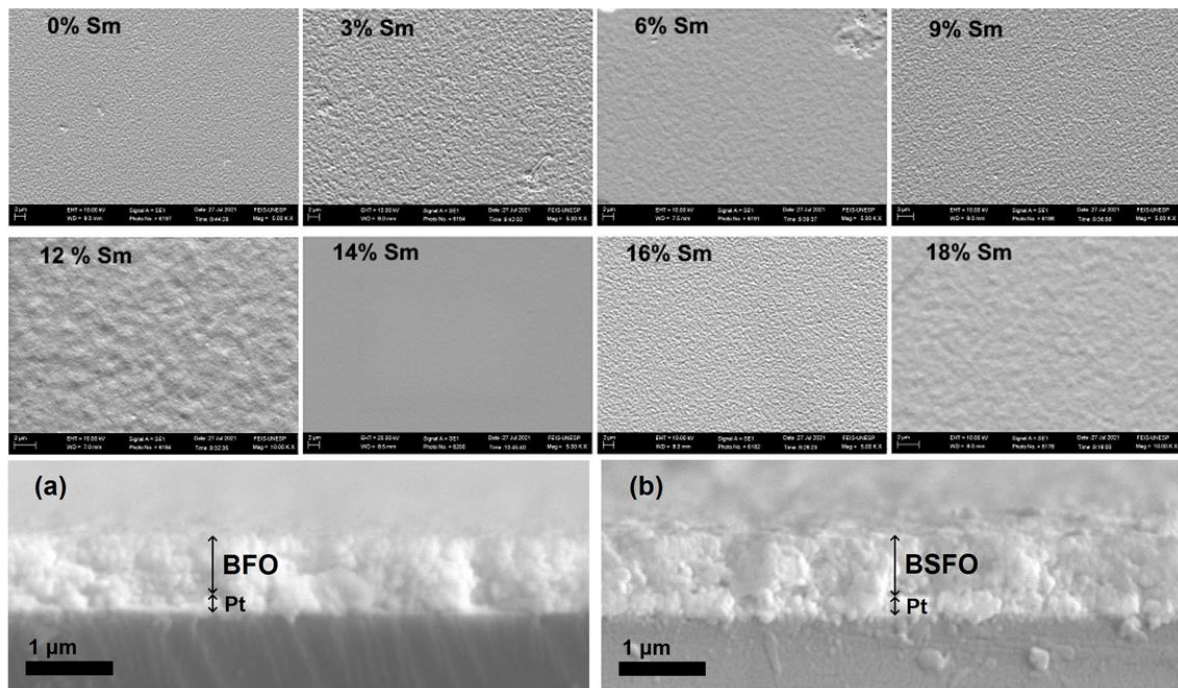


Fig. 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol}\%$ Sm). Imagens selecionadas dos cortes transversais dos filmes (a) BiFeO_3 (0% Sm) e (b) $\text{Bi}_{0,88}\text{Sm}_{0,12}\text{FeO}_3$ (12% Sm) ^{autoria própria}.

7.2. Estrutura dos filmes finos de BSFO

A estrutura cristalina de longo alcance e de curto alcance dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ foi estudada utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman confocal. A Fig. 38 apresenta os padrões de DRX observados (representados pelos pontos) e os padrões de difração calculados (representados pelas linhas vermelhas) dos filmes estudados. Nesta figura, é possível observar que os padrões de difração típicos de perovskitas baseadas em BFO estão presentes para todas as composições analisadas. Um ponto importante a ser destacado é a ausência de fases secundárias; geralmente, as fases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ estão presentes em filmes finos do sistema BiFeO_3 . A ausência dessas fases secundárias é um indicativo do rígido controle da estequiometria durante a síntese. Os planos (hkl) indexados na

Fig. 38 correspondem à fase romboédrica dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ para composições $0,00 \leq x \leq 0,12 \text{ mol\%}$ de Sm. Por outro lado, para composições $0,14 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm, os planos (hkl) indexados referem-se à fase ortorrômbica. Essas observações estão em concordância com a ampla aceitação de que, para baixos teores de Sm, as composições de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ adotam uma estrutura romboédrica com propriedades ferroelétricas sob a simetria $R3c$. Conforme a quantidade de Sm aumenta, em torno de $x \sim 0,14$, ocorre uma transição de fase na perovskita. Embora haja debate em curso, relatos indicam que essa transição leva a uma estrutura ortorrômbica antiferroelétrica com simetria $Pnma$ ¹⁰⁸. Essa transição provavelmente ocorre ao longo de uma fronteira de fase morfotrópica (MPB), que inclui a presença de fases intermediárias, devido à impossibilidade de uma transição direta de fase de $R3c$ para $Pnma$, que é proibida pela simetria¹⁰⁸. Os picos (111) e (200) referem-se à fase cúbica do substrato de platina com grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

Considerando as estruturas mencionadas, a Fig. 39(a) apresenta um detalhamento da evolução dos planos (104) e (110) da estrutura romboédrica (ICSD#245827) e do plano (121) da estrutura ortorrômbica (ICSD#258000) em função do aumento de samário nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Note que os picos tendem sutilmente a se deslocar para ângulos maiores com o aumento da composição de Sm, o que implica em uma diminuição no volume da célula, consequência da substituição de íons maiores de Bi^{3+} por íons menores de Sm^{3+} .

Levando em consideração as estruturas citadas, as curvas teóricas foram obtidas por refinamentos das estruturas pelo método Rietveld. De qualquer forma, comparando apenas os extremos, uma das características das transições $R3c \rightarrow Pnma$ é a mudança que ocorre dos picos (104) e (110) em um único pico de reflexão (121). A perda da separação de picos pode ser claramente visualizada na Fig. 39(a). A aproximação dos picos romboédricos é uma consequência de uma redução no fator de tetragonalidade, como observado em outros estudos, e ocorre devido aos parâmetros de rede a e c tornarem-se mais próximos com o aumento do conteúdo de Sm.

A Fig. 39(c) e Fig. 39(d) apresentam a dependência dos parâmetros de rede das estruturas romboédrica e ortorrômbica, obtidos a partir dos refinamentos das estruturas, em função do percentual de samário nos filmes estudados. Observa-se uma tendência de aumento constante no parâmetro de rede a , enquanto os parâmetros de rede b e c mudam abruptamente na faixa de conteúdo de Sm esperada para a transição $R3c \rightarrow Pnma$, como previsto.

Neste estudo, considerou-se uma transição de fase estrutural induzida pela composição em torno de $\text{Bi}_{0,86}\text{Sm}_{0,14}\text{FeO}_3$ (14% de Sm), onde ocorre uma transição ferroelétrica da fase romboédrica para a fase antiferroelétrica pseudo-ortorrômbica, indicando a presença de um contorno de fase morfotrópico (MPB) no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ entre 12 e 14% de Sm, observado na Fig. 39(b) e que está em consonância com estudos realizados por Fujino *et al*¹⁹. A região de transição entre as duas fases mencionadas inicialmente revela a existência de uma fronteira de fase morfotrópica (MPB) que envolve a presença de outras fases desconhecidas, não identificáveis pelos dados de difração de raios X (DRX) obtidos. Além disso, estudos recentes no mesmo sistema corroboram a presença de uma MPB em torno de $x = 0,14$, porém indicam a ocorrência de uma fase triclínica até então não detectada¹⁶⁴.

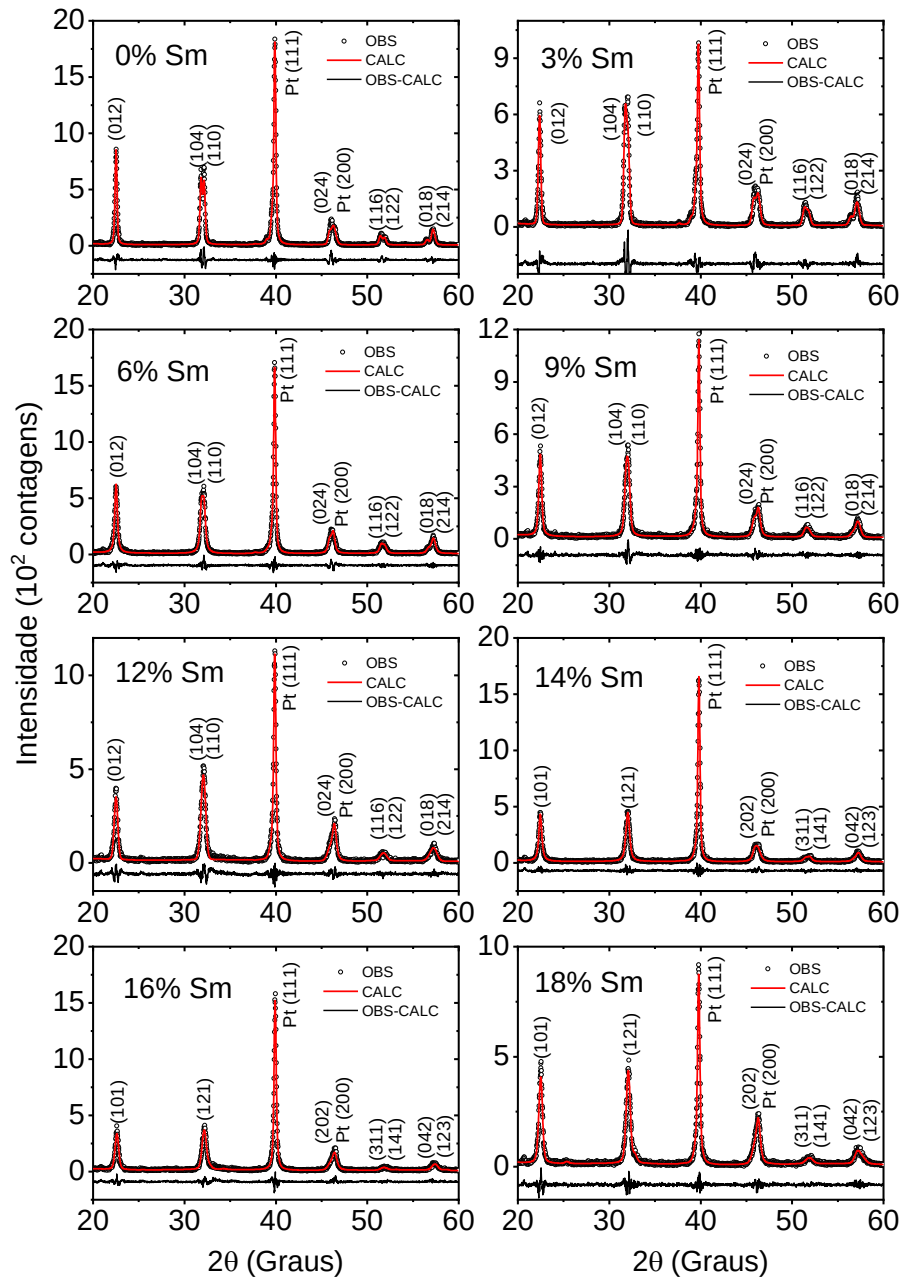


Fig. 38: Difractogramas de raios X observados (pontos) e calculados (linhas vermelhas) dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, para as composições $0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm. Os planos (hkl) indexados na figura referem-se às fases romboédrica ($x = 0,00; 0,03; 0,06; 0,09$ e $0,12 \text{ mol\%}$ de Sm) e ortorrômbica do BiFeO_3 ($x = 0,14; 0,16$ e $0,18 \text{ mol\%}$ de Sm) ^{autoria própria}.

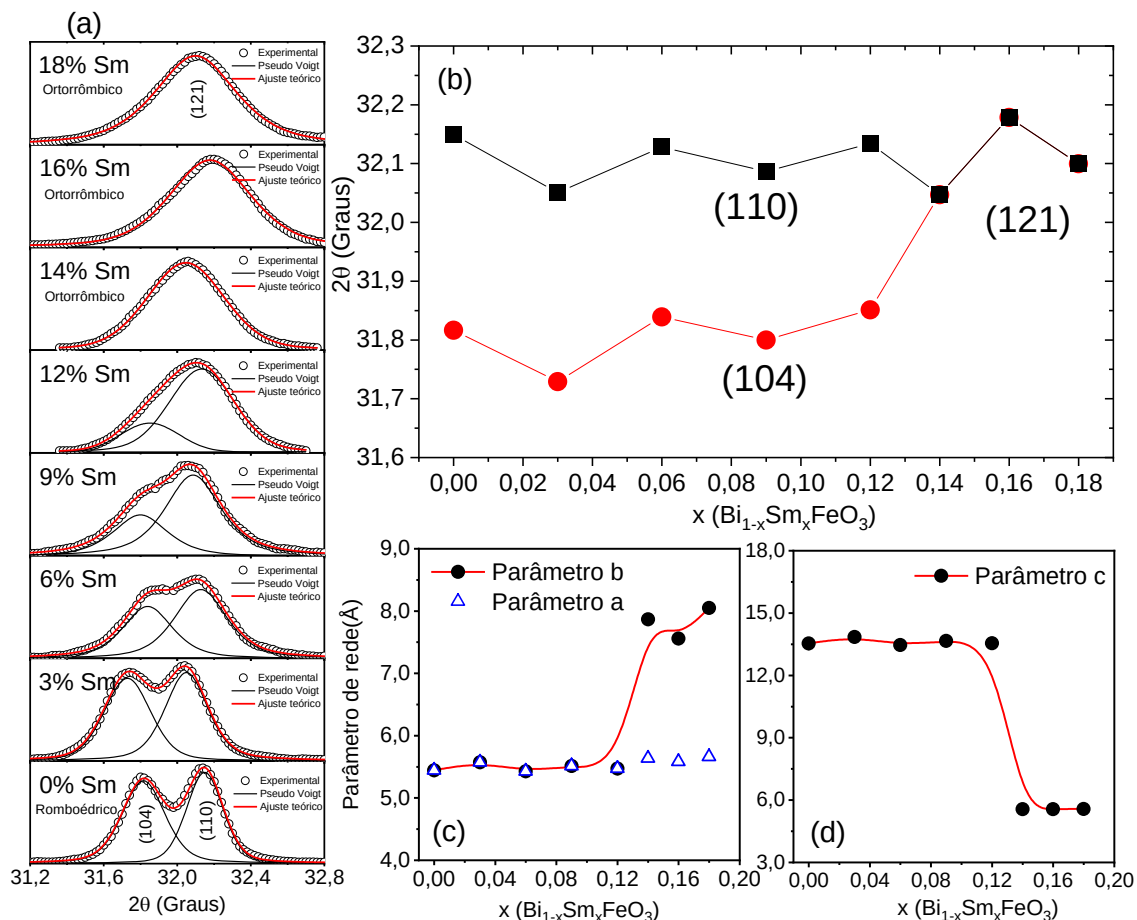


Fig. 39: (a) Evolução dos planos (104) e (110) da fase com estrutura romboédrica e do plano (121) da estrutura ortorrômbica nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. (b) Evolução das posições dos planos (104) e (110) da fase com estrutura romboédrica e do plano (121) ortorrômbica em função das composições dos filmes. (c) e (d) Evolução dos parâmetros de rede das estruturas romboédrica e ortorrômbica em função de Sm (%) nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ^{autoria própria}.

Os refinamentos dos difratogramas de raios X (Fig. 38) dessas amostras foram realizados com o auxílio do programa GSAS. Na Tabela 6, são apresentados os parâmetros de rede, as posições atômicas e os parâmetros estatísticos dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ obtidos após o refinamento das estruturas.

Tabela 6: Resumo dos principais resultados obtidos a partir dos refinamentos Rietveld dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. Na tabela, estão indicadas as posições atômicas, os parâmetros de rede, os fatores de ocupação e os parâmetros dos refinamentos.

Amostra	Íon	x	y	z	Parâmetros de rede	Fator de ocupação	Parâmetros de refinamento
0% Sm	Bi^{3+}	0,000	0,000	0,000	$a = 5,442 \text{ \AA}$	1,000	$R_{wp} = 18,37\%$
	Fe^{3+}	0,000	0,000	0,251	$c = 13,533 \text{ \AA}$	1,000	$R_p = 11,88\%$
	O^{2-}	0,563	0,087	0,892	$V = 347,062 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,774$
3% Sm	Bi^{3+}	0,000	0,000	0,000	$a = 5,572 \text{ \AA}$	0,970	$R_{wp} = 19,86\%$
	Sm^{3+}	0,000	0,000	0,000	$c = 13,850 \text{ \AA}$	0,030	$R_p = 14,14\%$
	Fe^{3+}	0,000	0,000	0,263	$V = 372,439 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,881$
	O^{2-}	0,422	0,012	0,932		1,000	
6% Sm	Bi^{3+}	0,000	0,000	0,000	$a = 5,426 \text{ \AA}$	0,940	$R_{wp} = 16,60\%$
	Sm^{3+}	0,000	0,000	0,000	$c = 13,462 \text{ \AA}$	0,060	$R_p = 10,78\%$
	Fe^{3+}	0,000	0,000	0,231	$V = 343,252 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,486$
	O^{2-}	0,457	0,102	0,934		1,000	
9% Sm	Bi^{3+}	0,000	0,000	0,000	$a = 5,510 \text{ \AA}$	0,910	$R_{wp} = 17,11\%$
	Sm^{3+}	0,000	0,000	0,000	$c = 13,662 \text{ \AA}$	0,090	$R_p = 11,46\%$
	Fe^{3+}	0,000	0,000	0,218	$V = 359,262 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,374$
	O^{2-}	0,518	0,098	0,946		1,000	
12% Sm	Bi^{3+}	0,000	0,000	0,000	$a = 5,472 \text{ \AA}$	0,880	$R_{wp} = 20,41\%$
	Sm^{3+}	0,000	0,000	0,000	$c = 13,544 \text{ \AA}$	0,120	$R_p = 13,34\%$
	Fe^{3+}	0,000	0,000	0,226	$V = 351,135 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,845$
	O^{2-}	0,426	0,085	0,939		1,000	
14% Sm	Bi^{3+}	0,002	0,250	0,986	$a = 5,625 \text{ \AA}$	0,860	$R_{wp} = 16,84\%$
	Sm^{3+}	0,002	0,250	0,986	$b = 7,827 \text{ \AA}$	0,140	$R_p = 12,49\%$
	Fe^{3+}	0,000	0,000	0,500	$c = 5,548 \text{ \AA}$	1,000	$\chi^2 = 1,613$
	O^{2-}	0,489	0,250	0,958	$V = 244,338 (\text{\AA})^3$	1,000	
16% Sm	Bi^{3+}	0,016	0,250	0,992	$a = 5,571 \text{ \AA}$	0,840	$R_{wp} = 16,56\%$
	Sm^{3+}	0,016	0,250	0,992	$b = 7,742 \text{ \AA}$	0,160	$R_p = 11,82\%$
	Fe^{3+}	0,000	0,000	0,500	$c = 5,536 \text{ \AA}$	1,000	$\chi^2 = 1,526$
	O^{2-}	0,456	0,250	0,947	$V = 238,842 (\text{\AA})^3$	1,000	
18% Sm	Bi^{3+}	0,012	0,250	0,990	$a = 5,678 \text{ \AA}$	0,820	$R_{wp} = 15,74\%$
	Sm^{3+}	0,012	0,250	0,990	$b = 8,039 \text{ \AA}$	0,180	$R_p = 12,37\%$
	Fe^{3+}	0,000	0,000	0,500	$c = 5,536 \text{ \AA}$	1,000	$\chi^2 = 1,452$
	O^{2-}	0,478	0,250	0,963	$V = 252,749 (\text{\AA})^3$	1,000	

Fonte: autoria própria.

Com base nos resultados do refinamento dos difratogramas de raios X da Fig. 38, foram obtidos os gráficos de Williamson-Hall de $\beta \cos(\theta)$ em função de $4 \sin \theta$, mostrados na Fig. 40, que permitem a determinação de (D) e (ϵ) a partir dos coeficientes linear e angular das

linhas de ajuste, respectivamente. Os comportamentos da microdeformação e do tamanho de cristalito foram resumidos na Tabela 7 para todas as amostras. O comportamento apresentado na Tabela 7 oferece uma visão semi-quantitativa da microdeformação e do tamanho de cristalito em função da composição de samário. Esses resultados demonstram que a microdeformação e o tamanho de cristalito não são uniformes. A microdeformação apresentou valores na faixa de $1,19 \cdot 10^{-3} \leq \varepsilon \leq 3,61 \cdot 10^{-3}$ e os tamanhos dos cristalitos (D) diminuem com o aumento de samário.

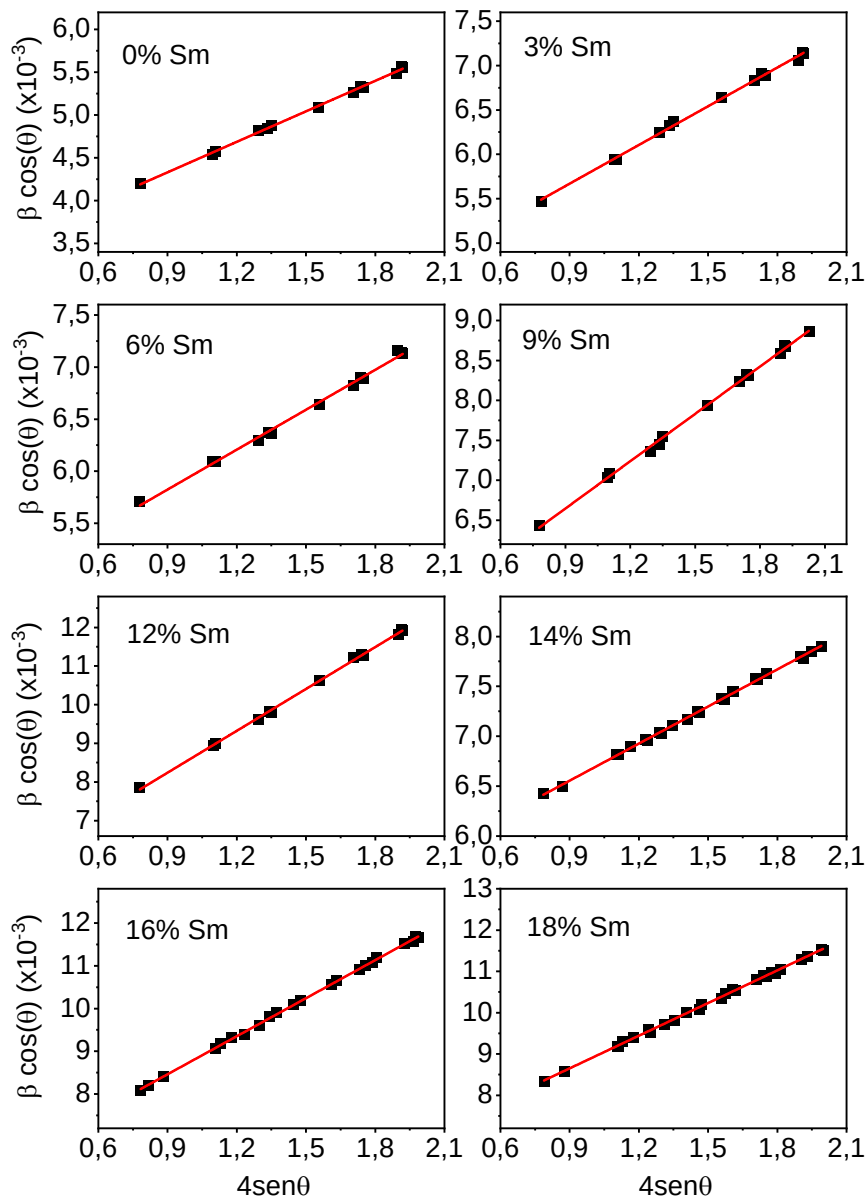


Fig. 40: Gráficos de Williamson-Hall dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18$ mol% de Sm) estudados. Os pontos pretos representam os dados extraídos dos refinamentos de Rietveld, enquanto as linhas vermelhas são os ajustes feitos utilizando a equação de Williamson-Hall ^{autoria própria}.

Tabela 7: Resumo das medidas do tamanho de cristalito (D) e da microdeformação (ε) dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados.

Composição (x)	Tamanho do cristalito (nm)	Microdeformação
0,00	44,42	$1,19 \cdot 10^{-3}$
0,03	33,21	$1,45 \cdot 10^{-3}$
0,06	31,01	$1,28 \cdot 10^{-3}$
0,09	29,80	$1,98 \cdot 10^{-3}$
0,12	29,02	$3,61 \cdot 10^{-3}$
0,14	26,62	$1,24 \cdot 10^{-3}$
0,16	25,01	$2,96 \cdot 10^{-3}$
0,18	23,10	$2,64 \cdot 10^{-3}$

Fonte: autoria própria.

Para corroborar a estrutura cristalina presente nas amostras, bem como as interações atômicas, a espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho como técnica complementar. A Fig. 41 mostra os resultados obtidos por espectroscopia Raman para os filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ e as posições dos modos ativos para todas as amostras, cujas curvas Raman foram ajustadas e deconvoluídas em componentes individuais usando funções lorentzianas.

De acordo com a teoria de grupo, são esperados 13 modos ativos Raman com espectros na faixa de até 800 cm^{-1} para a estrutura romboédrica da ferrita de bismuto com grupo espacial $R3c$ ($\Gamma = 4A_1 + 9E$)¹⁶⁵. No entanto, nos filmes estudados, nem todos os modos puderam ser claramente observados à temperatura ambiente. A partir do cálculo de primeiros princípios, determinou-se que os modos Raman de baixa frequência até 167 cm^{-1} estão associados aos íons de Bi, os modos Raman entre 151 cm^{-1} e 261 cm^{-1} estão associados aos íons de Fe, e os modos Raman acima de 262 cm^{-1} estão associados ao movimento do oxigênio¹⁶⁵.

A ligação covalente Bi-O é governada pelos primeiros três modos A_1 -1, A_1 -2, A_1 -3 e um modo E-2 (cerca de 260 cm^{-1}), que resulta na origem da distorção ferroelétrica¹⁶⁶. Nossos resultados mostraram que os modos Raman A_1 -1, A_1 -2, e A_1 -4 dos filmes $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados tendem a se deslocar para valores de onda mais altos com o aumento do conteúdo de samário, conforme ilustrado na Fig. 42.

As mudanças nas frequências desses modos confirmam que o Sm^{3+} substitui o Bi^{3+} nas amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, uma vez que o elemento Sm (peso atômico: 150,36 g/mol) é mais leve que o Bi (peso atômico: 208,98 g/mol). Com essa substituição, a massa efetiva diminui, o que pode resultar em um aumento na frequência dos modos¹⁶⁷. Além disso, a substituição dos íons de Bi^{3+} por íons de Sm^{3+} provoca uma desordem no sítio A o que resulta na distorção da estrutura cristalina e, conseqüentemente, em uma mudança nos modos Raman para frequências mais altas¹⁶⁸. Essa mudança nos modos Raman é indicativa da transição de fase de $R3c \rightarrow Pnma$, conforme já discutido anteriormente. Os resultados obtidos estão em concordância com dados previamente relatados na literatura^{150,169,170}.

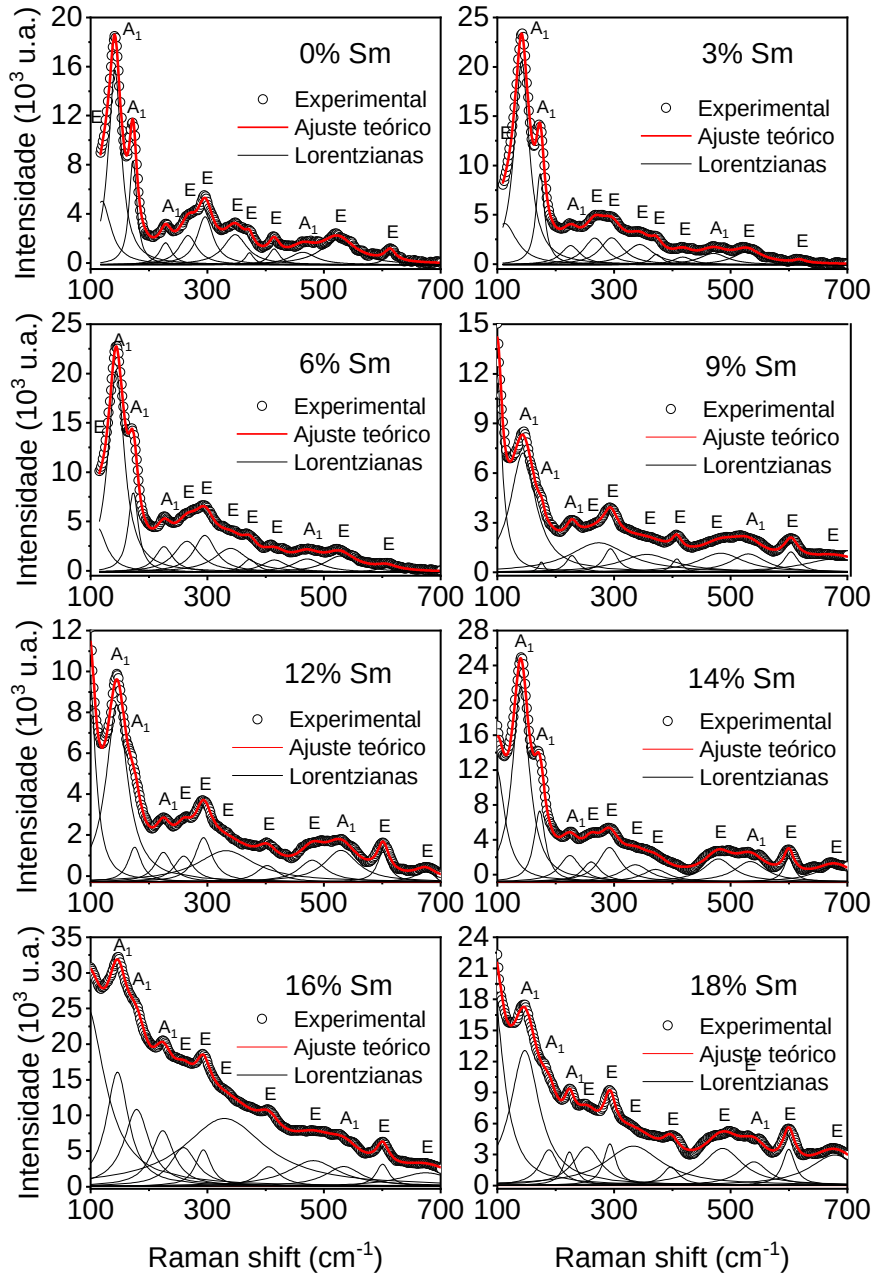


Fig. 41: Espectros Raman dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ à temperatura ambiente para as composições $0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm ^{autoria própria}.

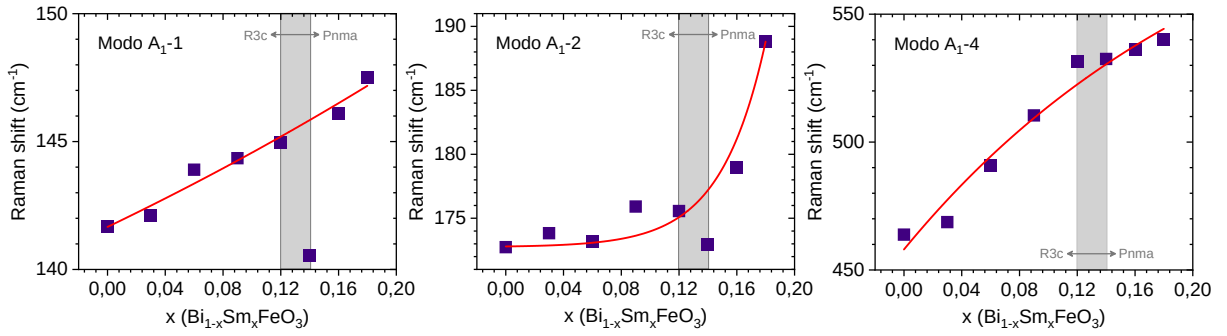


Fig. 42: Deslocamento Raman dos modos A₁-1, A₁-2 e A₁-4 em função do conteúdo de samário nos filmes finos de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ estudados. As linhas representam guias visuais ^{autoria própria}.

7.3. Caracterização das propriedades dielétricas

Ao considerar as propriedades elétricas, é possível calcular a condutividade experimental e a permissividade dielétrica real das amostras a partir dos valores de G e B . Esses cálculos podem ser feitos utilizando as seguintes relações: $\sigma = Gd/a$ e $\epsilon_r = Bd/\omega\epsilon_0a$. Onde, d representa a espessura do filme fino, a é a área do eletrodo, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, e $\omega = 2\pi f$ corresponde à frequência angular, onde f representa a frequência da tensão aplicada. Na Fig. 43(a) e Fig. 43(b), são apresentadas a variação da condutividade (σ) e da permissividade (ϵ) dos filmes finos de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ a 450 K. Os dados de dispersão dessas propriedades para todas as amostras e faixa de temperatura estudada estão ilustrados nas Fig. 44 e Fig. 57, respectivamente. Esses comportamentos são comuns em perovskitas baseadas em BFO, sendo possível encontrar curvas e valores semelhantes na literatura para composições de BFO substituídas por Sm^{22,171,172,173,174}.

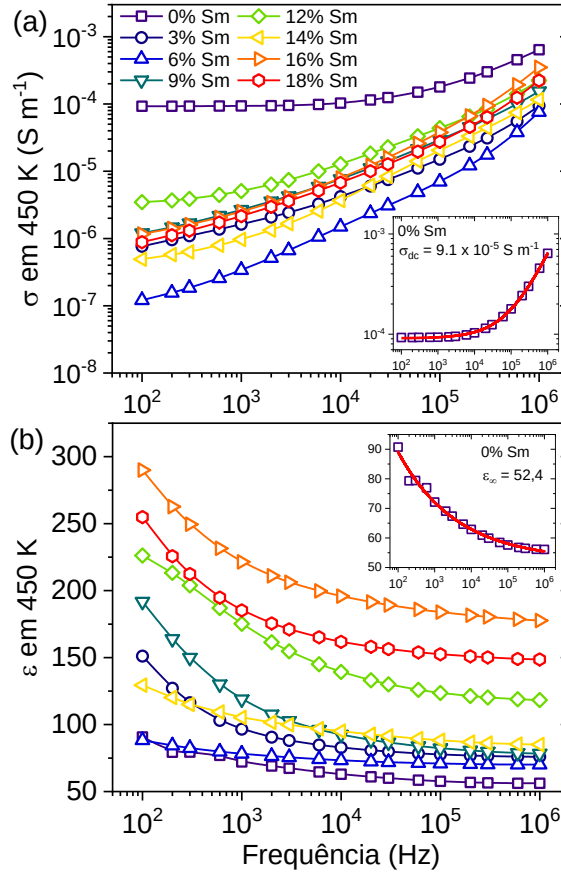


Fig. 43: (a) Curvas de dispersão de condutividade e (b) permissividade dielétrica dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ na temperatura de 450 K. As inserções são ajustes aos dados experimentais de BFO puro (0% Sm) usando as Equações 44 e 45¹⁷⁵autoria própria.

Utilizando um modelo de circuito equivalente composto por um resistor (R), um capacitor (C) e um elemento de fase constante (CPE) em paralelo, empregado para representar sistemas com processos de relaxação não ideais em uma distribuição de tempos, é possível demonstrar que a dispersão de frequência da condutividade (σ) é descrita por:

$$\sigma = \sigma_{dc} + A' f^n \quad (44)$$

onde a condutividade independente de frequência (σ_{dc}) é representada pela condutividade em corrente contínua, e A' e n são parâmetros empíricos, sendo n um valor variante entre 0 e 1. Essa relação é comumente conhecida como a lei de potência de Jonscher. De maneira similar, a dispersão de frequência da permissividade (ε) é descrita por:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + B' f^{n-1} \quad (45)$$

onde a permissividade dielétrica "infinita" (ϵ_{∞}) representa a permissividade dielétrica em altas frequências, e B' é um parâmetro empírico. A dedução dessas equações pode ser encontrada no Apêndice D. Embora a Equação 45 não seja exatamente a conhecida equação de Cole-Cole¹⁷⁶ geralmente utilizada para descrever a dependência da permissividade dielétrica em relação à frequência, ambas as equações apresentam um comportamento análogo e levam ao mesmo valor para ϵ_{∞} . Os dados experimentais de condutividade (σ) e permissividade (ϵ) foram adequadamente ajustados pelas Equações 44 e 45, respectivamente, como mostrado nas inserções das Fig. 43(a) e Fig. 43(b). O circuito $R|C|CPE$ modela um sistema com um único mecanismo de relaxação operando em uma distribuição de frequências de relaxação. O tempo de relaxação médio τ , calculado como $\tau = RC = \epsilon_{\infty}\epsilon_0/\sigma_{ac}$, onde ϵ_0 representa a permissividade dielétrica no vácuo, é uma característica importante desse circuito. Por enquanto, um único processo de relaxação é suficiente para descrever satisfatoriamente a resposta geral de filmes finos policristalinos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ com uma distribuição de tempos de relaxação.

A dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a frequência é apresentada nas Fig. 44 e Fig. 45, respectivamente, para diferentes temperaturas no intervalo entre 385 K e 500 K. Em baixas frequências, observa-se na Fig. 44, um aumento da permissividade ϵ' para a maioria das amostras dentro da faixa de frequência estudada. Na região de baixa frequência (100 Hz), os valores mais altos da permissividade dielétrica foram observados para as amostras com 16% Sm ($\epsilon' \sim 350$), 18% Sm ($\epsilon' \sim 340$) e 3% Sm ($\epsilon' \sim 330$), enquanto a amostra com 6% Sm apresentou a menor permissividade dielétrica ($\epsilon' \sim 120$). Por outro lado, em altas frequências (1 MHz) a permissividade (ϵ') tende a uma frequência de valor independente. Por exemplo, as amostras (0% Sm, 3% Sm, 6% Sm, 9% Sm e 14% Sm) apresentaram valores próximos de $\epsilon' \sim 70$ e a amostra 16% Sm foi a que apresentou a maior permissividade dielétrica ($\epsilon' \sim 180$). Os valores observados nesse estudo estão em concordância com resultados reportados na literatura para amostras de BiFeO_3 preparados por rotas químicas ou físicas^{15,74,120}. A diminuição no valor da permissividade dielétrica real (ϵ') com o aumento da frequência indica a presença de diferentes tipos de polarização que se manifestam em diferentes faixas de frequência.

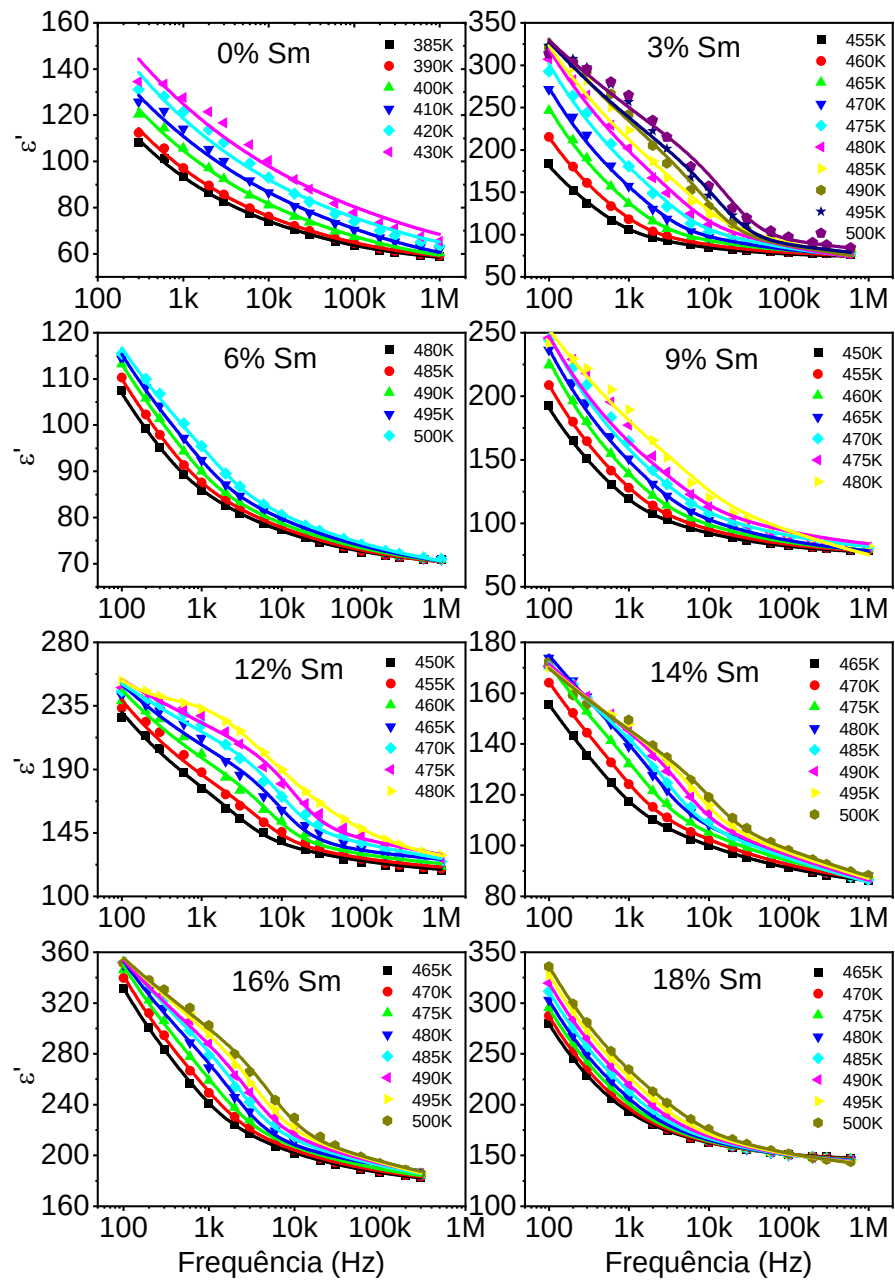


Fig. 44: Permissividade dielétrica real (ϵ') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18$ mol% de Sm) em função da frequência e para temperaturas selecionadas ^{autoria própria}.

Na Fig. 45, observa-se uma dispersão na permissividade imaginária ε'' com o aumento da temperatura para todas as amostras, independentemente da composição, no intervalo de frequência estudado. A condução de cargas elétricas torna-se acelerada em temperaturas mais altas devido ao processo ativado termicamente. Esse fenômeno ocorre quando os elétrons adquirem energia térmica suficiente para superar as barreiras de potencial, permitindo a condução de cargas elétricas. Isso resulta no aumento da concentração de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, no valor da permissividade imaginária (ε'')¹⁷⁷. Observa-se que a permissividade imaginária ε'' diminui com o aumento da frequência para todas as amostras e permanece constante em frequências mais altas. Além disso, para todas as amostras, observa-se um aumento de ε'' com a diminuição da frequência, com um aumento de até três ordens de grandeza entre 1 MHz e 100 Hz. As amostras 3% Sm, 12% Sm e 14% Sm apresentaram os maiores valores de permissividade imaginária ε'' , todos da ordem de 10^4 .

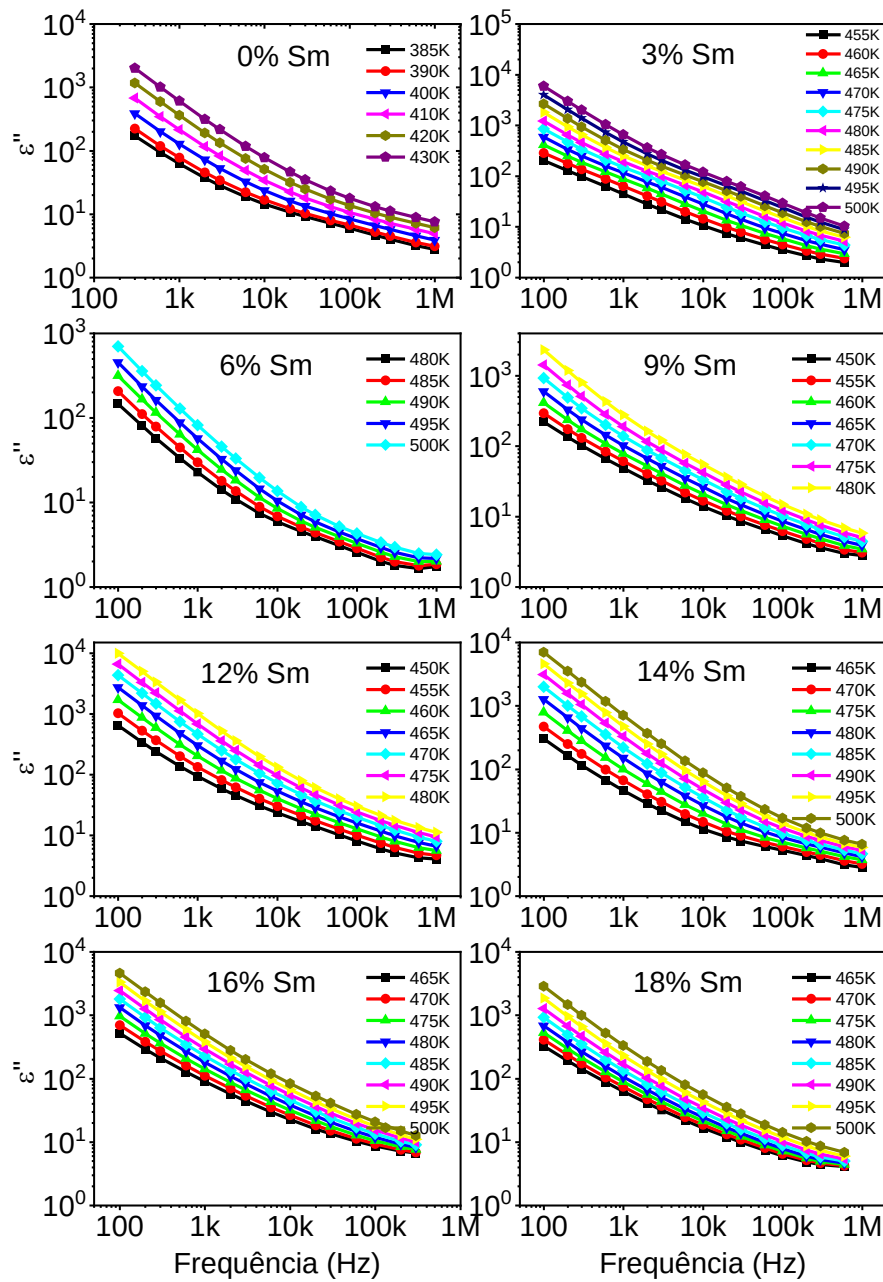


Fig. 45: Permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm) em função da frequência e para temperaturas selecionadas ^{autoria própria}.

O comportamento das permissividades dielétricas real e imaginária em função da temperatura dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, para frequências selecionadas entre 100 Hz e 1 MHz, está ilustrado nas Fig. 46 e Fig. 47.

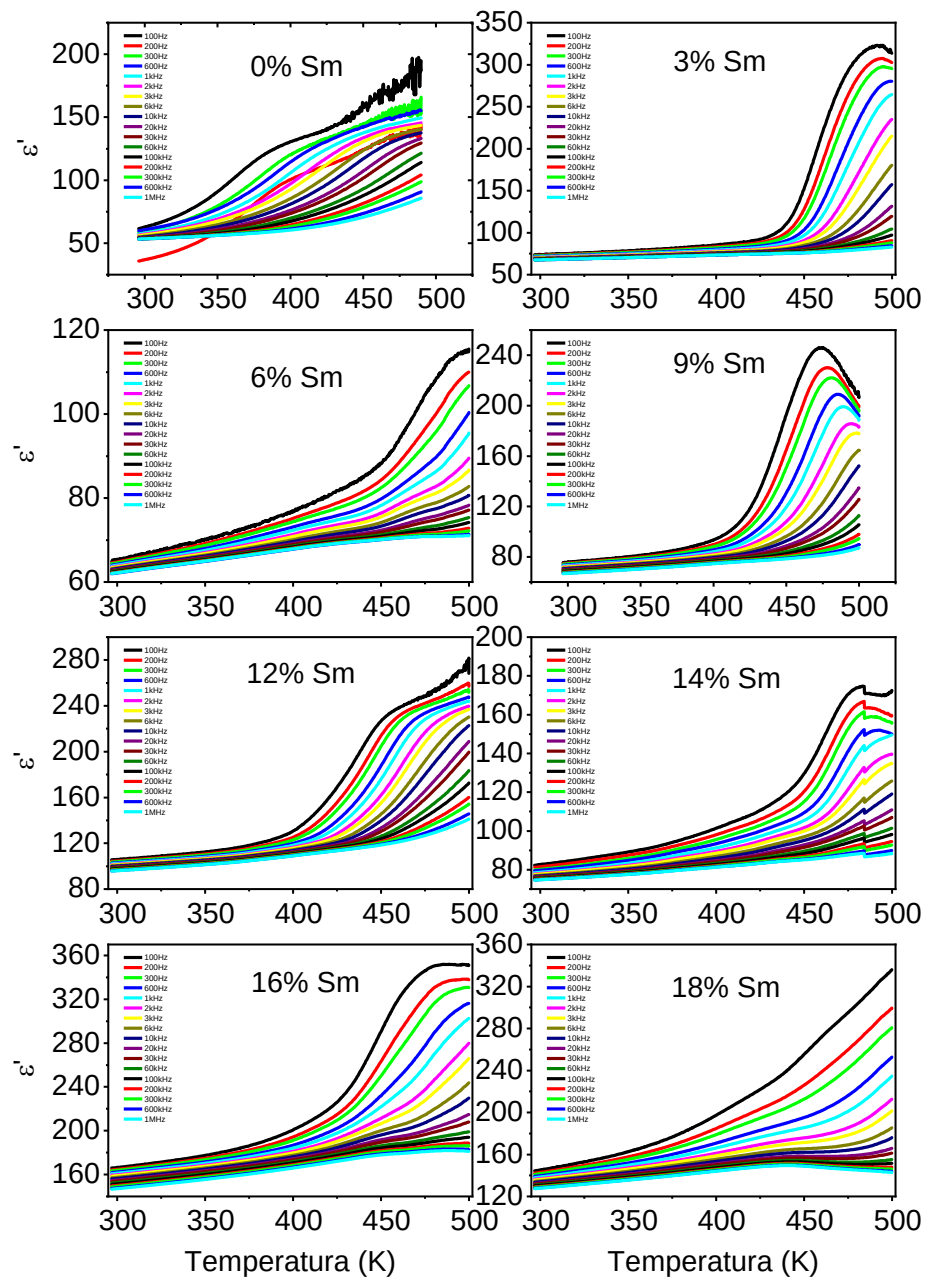


Fig. 46: Comportamento da permissividade dielétrica real (ϵ') em função da temperatura dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, para frequências selecionadas ^{autoria própria}.

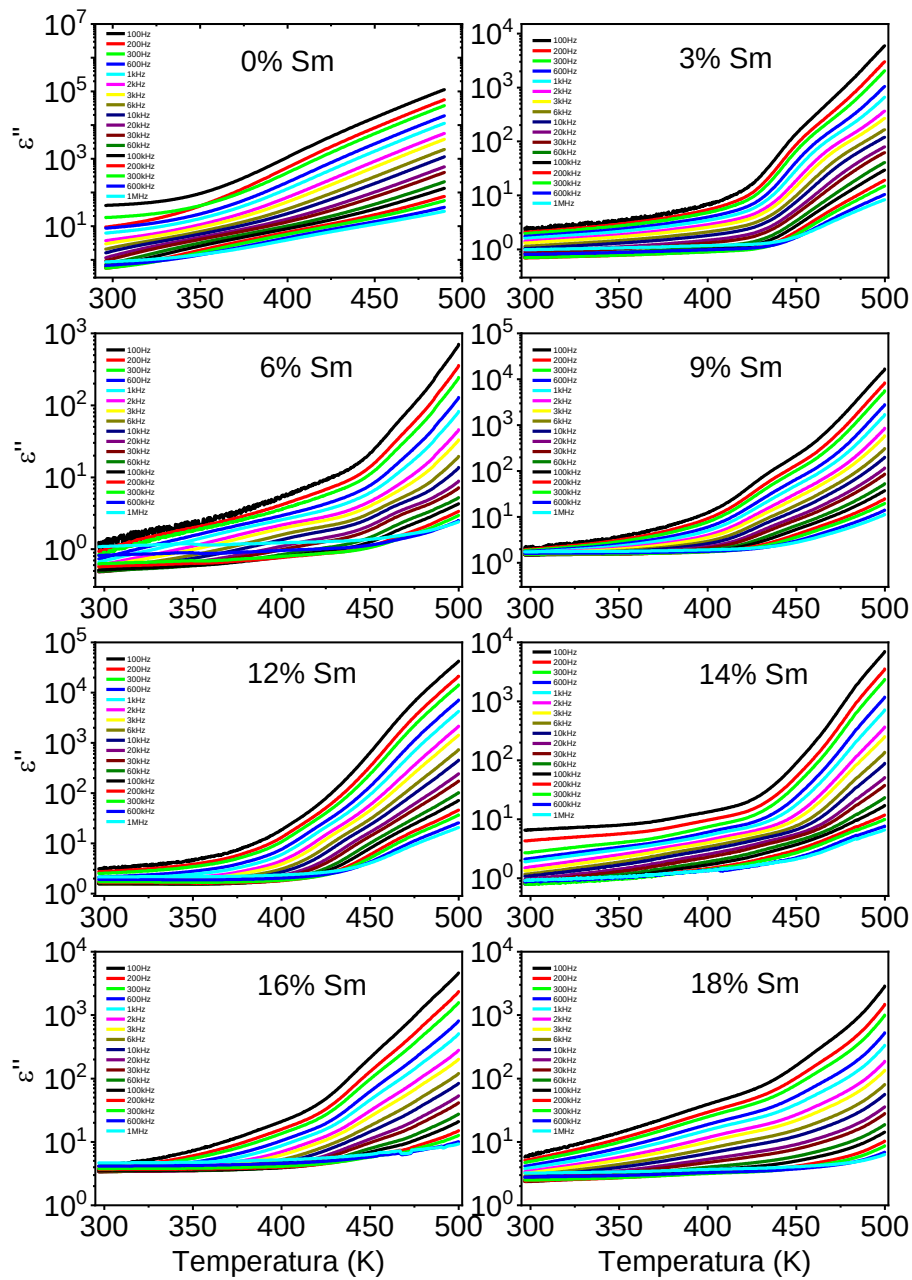


Fig. 47: Comportamento da permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') em função da temperatura dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados, para frequências selecionadas ^{autoria própria}.

A permissividade dielétrica real para algumas amostras na Fig. 46 apresenta um pico em torno de 450 K (3% Sm, 9% Sm, 14% Sm e 16% Sm), observado na frequência de 100 Hz, deslocando-se para temperaturas mais altas e tendendo a desaparecer em altas frequências (1 MHz). Entretanto, a permissividade dielétrica imaginária na Fig. 47, no mesmo intervalo de temperaturas e frequências, não exibe nenhum pico que possa ser observado, embora essa

permissividade apresente um aumento com o aumento da temperatura na faixa de frequência mais baixa. Essa variação pode ser explicada pelo mecanismo consequente de relaxamento dipolar do tipo não Debye e pela contribuição da condutividade DC à parte imaginária da permissividade (ϵ''). O processo de relaxamento do tipo não Debye é caracterizado pelo rápido aumento do espectro da permissividade dielétrica imaginária com o aumento da temperatura. A condutividade elétrica é mais evidente em frequências mais baixas e em temperatura mais elevadas. O comportamento da permissividade dielétrica real é influenciado pela polarização interfacial, que considera os efeitos dos grãos e dos contornos de grãos. Em frequências maiores, a permissividade do grão é predominante em relação a permissividade do contorno de grão, diminuindo a permissividade resultante. Assim, a queda de ϵ' em altas frequências está possivelmente associada ao fato de as amostras possuírem grãos com alta condutividade separados por contorno de grãos com menor condutividade.

Em relação aos mecanismos de polarização, a permitividade dos sólidos é comumente calculada somando as contribuições das polarizações de cargas espaciais (ϵ_c), dipolares (ϵ_d), iônicas (ϵ_i) e eletrônicas (ϵ_e). Na faixa de frequência em estudo, a diminuição na permitividade com o aumento da frequência é atribuída à perda gradual da polarização de cargas espaciais. Portanto, podemos aproximar ϵ_∞ como sendo igual à soma das contribuições das polarizações dipolares, iônicas e eletrônicas. Em cerâmicas ferroelétricas, a polarização dipolar é a mais significativa e pode resultar em valores de permitividade dielétrica na faixa de milhares^{32,178}. No entanto, ao avaliar os dados experimentais, pode surgir a seguinte questão: Considerando que várias composições de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ são conhecidas por serem (anti)ferroelétricas, os valores experimentais de ϵ_∞ não estão bem abaixo do esperado? Para abordar essa questão e compreender como as influências do grão e do contorno de grão afetam diretamente os resultados da resposta dielétrica, é imprescindível conduzir uma análise da impedância, módulo elétrico e dos gráficos de Nyquist. Devido ao fato de materiais policristalinos apresentarem uma resistência relativamente alta no contorno de grão e baixa resistência no grão, as resistências do contorno acabam prevalecendo na resposta da condutividade AC, o que pode ocultar a contribuição do grão.

7.4. Caracterização da impedância e do módulo elétrico

As Fig. 48 e Fig. 49 mostram as componentes real e imaginária da impedância complexa (Z^*) e do módulo elétrico complexo (M^*) das amostras de BFO parcialmente substituídas com Sm nas temperaturas mais altas de medida, através da espectroscopia de impedância. Os dados de dispersão da impedância e módulo elétrico para todas as amostras em todo o intervalo de temperatura em estudo são mostrados nos Apêndices B e C. Nas respectivas componentes imaginárias, Z'' e M'' , são observados picos correspondentes a processos de relaxação na faixa aproximada de 1 a 10 kHz, dependendo da composição. Em geral, observa-se que os picos de relaxação em M'' são relativamente assimétricos, indicando a contribuição de processos nos grãos (altas frequências) e nos contornos de grão (baixas frequências). Por outro lado, as contribuições dos grãos não são tão evidentes em Z'' . Isso sugere que as capacitâncias e, conseqüentemente, as permissividades elétricas, dos grãos e dos contornos de grãos são semelhantes, mas suas resistências e, conseqüentemente, as condutividades elétricas, são consideravelmente diferentes. Em todas as composições, os picos de relaxação nítidos são atribuídos aos contornos de grão. Ao analisar os valores e as frequências dos picos relacionados à relaxação dielétrica, notamos que a amostra com 6% de Sm é a mais resistiva, apresentando uma frequência de relaxação mais baixa, o que indica processos de relaxação mais lentos. Por outro lado, o BFO puro é a composição menos resistiva e tem a frequência de relaxação mais alta, sugerindo que os processos de relaxação nos contornos de grão são mais rápidos nessa composição.

Para verificar o efeito da temperatura, entre outros aspectos, as componentes imaginárias da impedância e do módulo elétrico de cada composição foram plotadas nos mesmos gráficos para duas temperaturas. Os resultados são mostrados na Fig. 50.

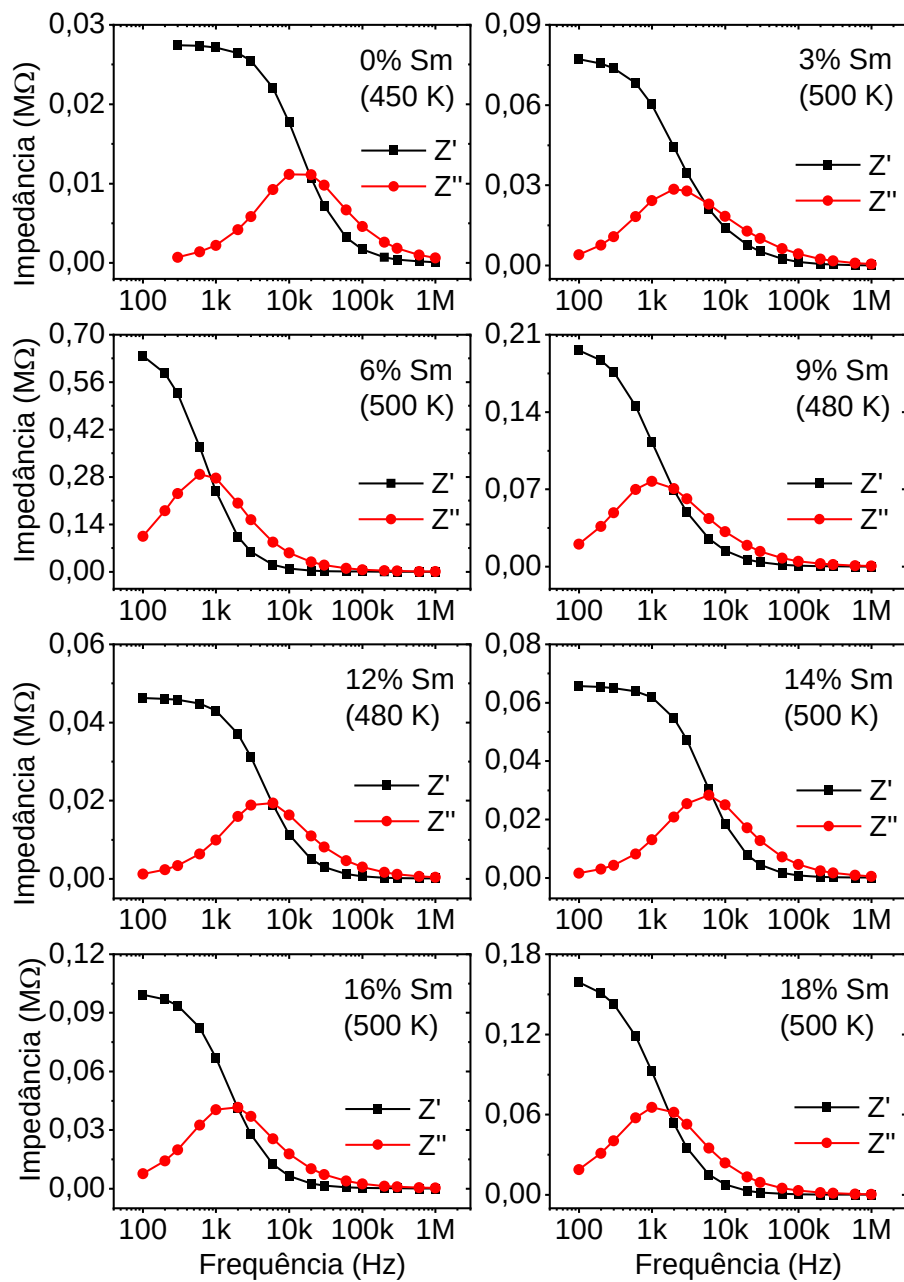


Fig. 48: Comportamento da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância em função da frequência, para temperaturas selecionadas, dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As linhas representam ajustes teóricos dos dados experimentais (ver texto) ^{autoria própria}.

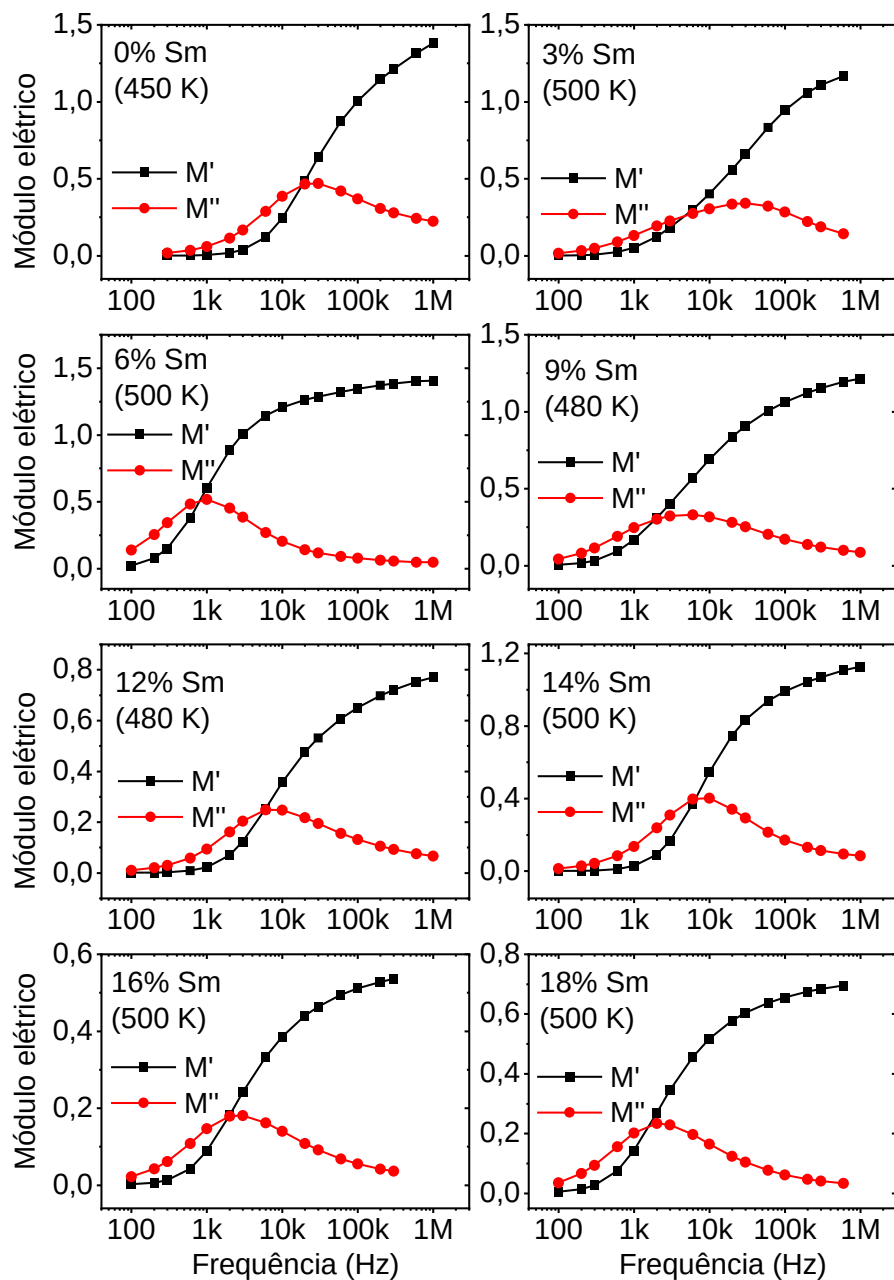


Fig. 49: Comportamento da parte real (M') e imaginária (M'') do módulo elétrico em função da frequência, para temperaturas selecionadas, dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As linhas representam ajustes teóricos dos dados experimentais (ver texto) ^{autoria própria}.

Pela observação das curvas apresentadas na Fig. 50, é evidente que as frequências de relaxação em todos os casos são sensíveis à temperatura. Conforme esperado, a frequência de relaxação aumenta com o aumento da temperatura, indicando processos termicamente ativados, possivelmente associados ao movimento de íons/vacâncias na rede. Nesse caso, considerando a faixa de frequência típica em que os picos de relaxação são observados, pode-se inferir que a

resposta elétrica das amostras estudadas é controlada por cargas espaciais. Qualitativamente, não é possível estimar as energias de ativação para esses processos nas diferentes amostras, mas é possível que a amostra com 14% de Sm seja aquela com a maior energia de ativação, uma vez que, aparentemente, é a que apresenta maior variação da frequência de relaxação com a temperatura. Por sua vez, a amostra de BFO puro pode ser a de menor energia de ativação entre as estudadas, pois é aquela em que a temperatura parece ter menos efeito sobre a frequência de relaxação. Essas tendências precisam ser verificadas após a análise dos resultados quantitativos obtidos pelo ajuste dos dados a um modelo teórico de circuito equivalente. Por ora, uma última observação refere-se à diferença entre as frequências de relaxação observadas em Z'' e M'' . Em amostras nas quais os tempos de relaxação são uniformes, isto é, em que não há uma distribuição de tempos de relaxação, os picos de Z'' e M'' ocorrem na mesma frequência. Nesse caso, diz-se que a relaxação é ideal ou do tipo Debye. Nos demais casos, em que há uma separação entre esses picos, a relaxação é chamada de não-ideal ou não-Debye. Levando em consideração essa ideia, fica claro que todas as amostras estudadas mostram uma relaxação não ideal, o que significa que há uma distribuição de tempos de relaxação. Claramente, a amostra contendo 3% de Sm mostra uma diferença bastante notável entre essas frequências de relaxação, o que indica uma distribuição mais ampla de tempos de relaxação e, conseqüentemente, um maior grau de heterogeneidade estrutural. Ademais, em todas as composições, a separação entre os picos de Z'' e M'' aumenta com a temperatura, ou seja, há um alargamento da distribuição de tempos de relaxação com o aumento da temperatura. Para maior clareza, é importante enfatizar que as frequências e os tempos de relaxação estão relacionados por $f_r = 1/2\pi\tau$ e que, havendo uma distribuição de tempos/frequências de relaxação, um pico de relaxação corresponde à frequência ou tempo de relaxação médio da distribuição em questão.

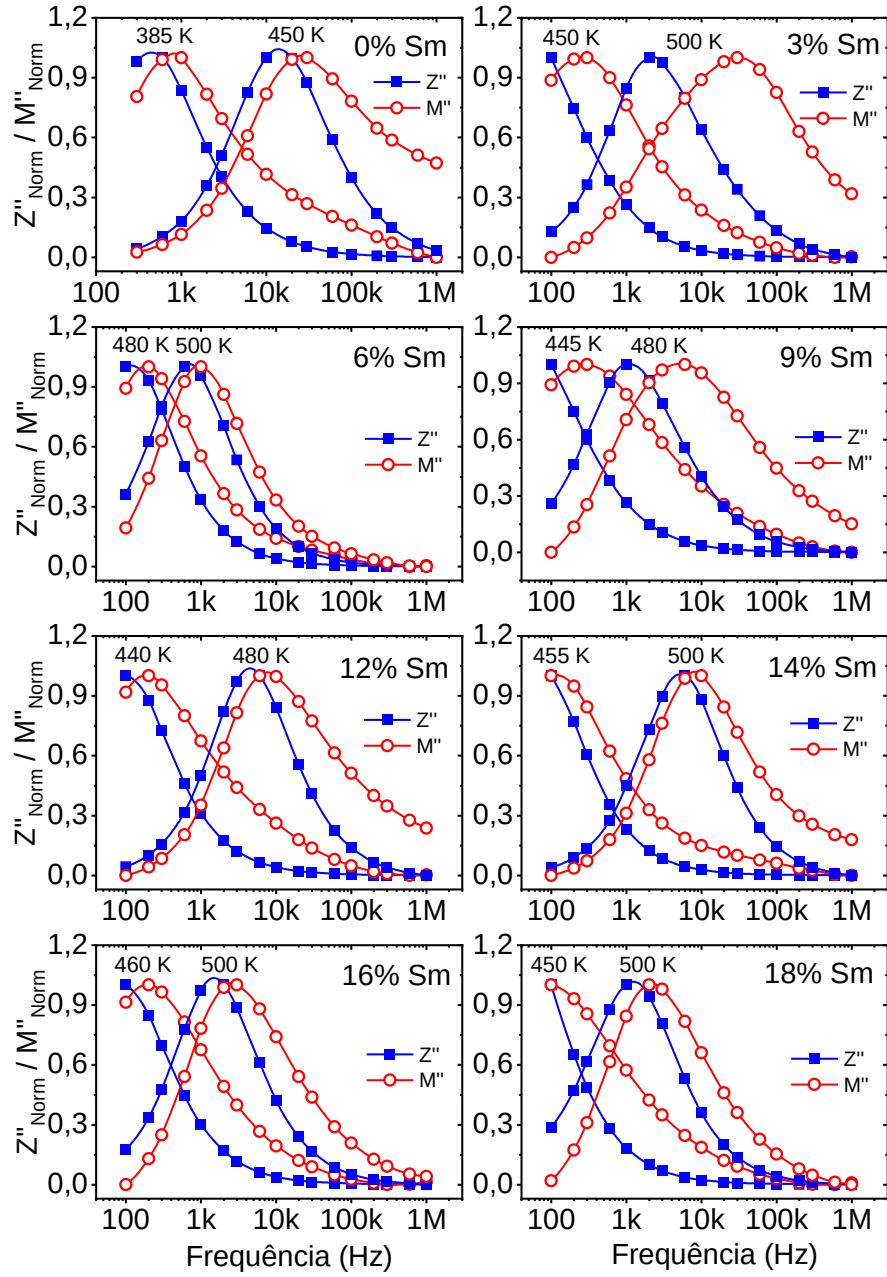


Fig. 50: Comportamento da razão (Z''/M'') normalizada em função da frequência dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As curvas foram apresentadas para temperaturas selecionadas. As linhas representam ajustes teóricos dos dados experimentais (ver texto) ^{autoria própria}.

7.5. Diagramas de Nyquist da impedância e módulo elétrico

Os diagramas de Nyquist da impedância (Z'' versus Z') e do módulo elétrico (M'' versus M') são apresentados nas Fig. 51 e Fig. 52 para estudar os efeitos das temperaturas selecionadas sobre as propriedades elétricas dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Os dados experimentais são representados nas figuras por símbolos, e as linhas representam os ajustes teóricos. A boa concordância entre os dados experimentais e os valores teóricos, conforme ilustrado nos gráficos nas Fig. 51 e Fig. 52, indica que o modelo teórico considerado descreve bem os resultados experimentais para as diferentes amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudadas. Sabe-se que dois arcos de semicírculo distintos aparecem no diagrama de Nyquist quando $R_{gb} \sim R_g$.

Entretanto, quando a resposta da impedância é dominada pela resistência do grão (g) ou pelo contorno de grão (gb), apenas um semicírculo é observado no diagrama¹⁷⁹. A Fig. 51 apresenta os gráficos de Nyquist (Z'' vs Z') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Esses gráficos mostram a parte real e imaginária da impedância complexa, que são calculadas utilizando os valores de G e B por meio das relações:

$$Z' = \frac{G}{B^2 + G^2} \quad \text{e} \quad Z'' = \frac{B}{B^2 + G^2}$$

Nesses gráficos, não é possível observar a presença de dois arcos distintos, o que sugere que apenas um único processo de relaxação controla o comportamento dielétrico das amostras. No entanto, os arcos que são observados nesses gráficos são atribuídos aos contornos de grão. É importante notar que a resposta dos grãos se manifesta em frequências mais altas, mas devido à diferença significativa nas condutividades entre os grãos e os contornos de grão, essa resposta é encoberta pela contribuição dos contornos de grão. Além disso, os dados dos grãos se aproximam da região próxima à origem dos eixos cartesianos, tornando difícil a distinção de qualquer arco circular. No contexto mencionado anteriormente, fica claro que os semicírculos observados no diagrama (Z'' vs Z') são parcialmente definidos dentro do intervalo de frequências estudado (100 Hz - 1 MHz). Portanto, não é possível diferenciar claramente os efeitos do grão e do contorno de grão nas curvas desse diagrama.

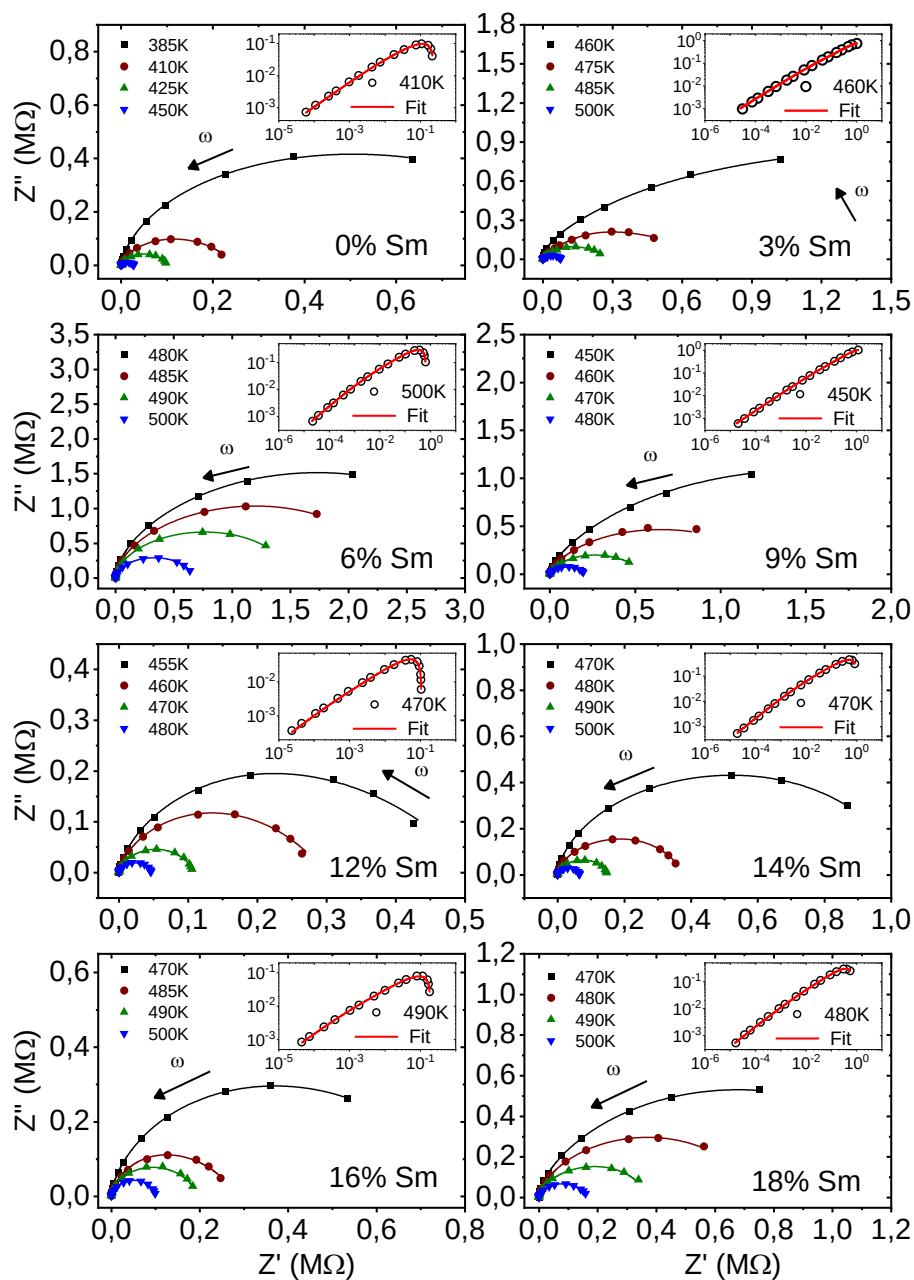


Fig. 51: Diagramas de Nyquist da impedância (Z'' versus Z') para temperaturas selecionadas dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm). Os símbolos representam os dados experimentais, e as linhas representam os ajustes teóricos. Os gráficos inseridos mostram os ajustes dos dados experimentais em escala logarítmica para temperaturas específicas ^{autoria própria}.

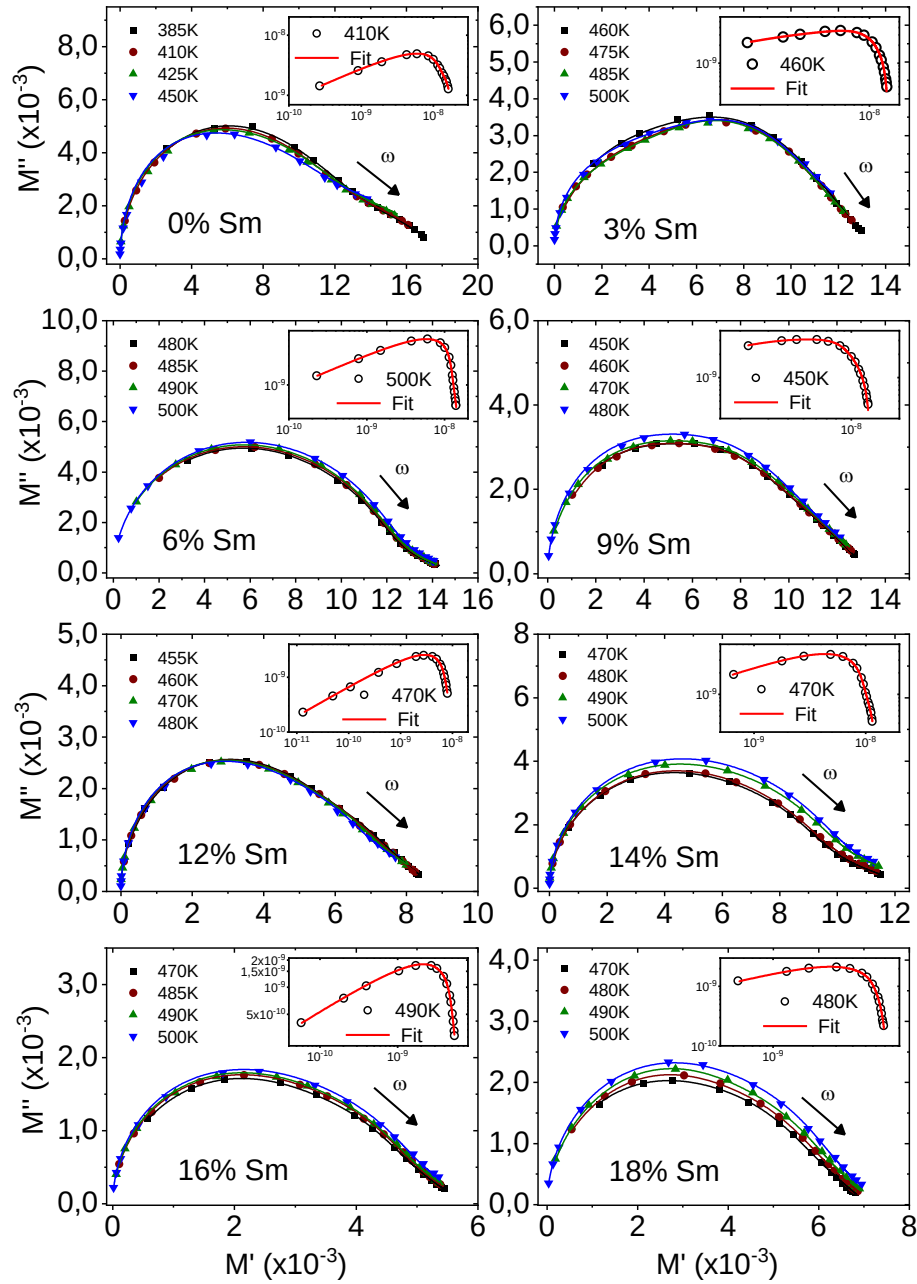


Fig. 52: Diagramas de Nyquist do módulo elétrico (M'' versus M') para temperaturas selecionadas dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm). Os símbolos representam os dados experimentais, e as linhas representam os ajustes teóricos. Os gráficos inseridos mostram os ajustes dos dados experimentais em escala logarítmica para temperaturas específicas ^{autoria própria}.

Na Fig. 52, observam-se nos diagramas de Nyquist do módulo elétrico (M'' versus M') para todas as composições em temperaturas selecionadas curvas assimétricas que sugerem a presença de dois arcos semicirculares, os quais estão associados a processos físicos presentes nos contornos de grãos (em baixas frequências) e nos grãos (em altas frequências), confirmando a presença de um tipo de relaxação não-Debye nas amostras estudadas. Além disso, os gráficos de (M'' versus M') inseridos em escala logarítmica, para temperaturas selecionadas, também confirmam a boa concordância entre os dados experimentais e os ajustes teóricos dentro da faixa de frequência estudada. Essas curvas evidenciam que o conjunto completo de dados de espectroscopia de impedância não pode ser descrito por um único processo de relaxação. Devemos considerar mecanismos distintos operando nos grãos e nos contornos de grãos separadamente. É comum plotar a impedância complexa, $Z^* = Z' - iZ''$, em gráficos de Z'' vs Z' para distinguir as respostas dos grãos e dos contornos de grãos em medições elétricas de corrente alternada (AC). No entanto, nem sempre é possível quando os grãos apresentam condutividade muito superior aos contornos de grãos, como observado na Fig. 51 e discutido previamente.

Para analisar a resposta em corrente alternada (AC) dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, utilizamos um modelo de circuito chamado “*Brick Layer*” apresentado na Fig. 30(b), que consiste em duas partes: uma representando os contornos de grãos ($R_{GB}|C_{GB}|CPE$) em série com os grãos ($R_g|C_g$). Os parâmetros R_{GB} , C_{GB} , R_g e C_g representam as resistências e capacitâncias dos contornos de grãos e dos grãos, respectivamente. Nesse circuito, existem dois tempos de relaxação médios distintos: $\tau_g = R_g C_g$ para os grãos e $\tau_{GB} = R_{GB} C_{GB}$ para os contornos de grãos. Relacionando os formalismos de corrente alternada (AC) $M^* = i\omega C_0 Z^*$, onde $C_0 = \epsilon_0 d/a$ e $Z^* = Z' - iZ''$ é a impedância complexa, temos $M'' = \omega C_0 Z''$. Definindo as impedâncias complexas dos grãos e dos contornos de grãos como $Z_g^* = Z_g' - iZ_g''$ e $Z_{GB}^* = Z_{GB}' - iZ_{GB}''$, respectivamente, a associação em série resulta em $Z^* = Z_g^* + Z_{GB}^*$. Para separar os dados experimentais de dispersão de frequência de M'' em contribuições dos grãos e dos contornos de grãos, ajustamos os dados utilizando a relação resultante:

$$M'' = \omega C_0 (Z'_g + Z'_{GB}) \quad (46)$$

onde

$$Z'_g = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \quad (47)$$

e

$$Z'_{GB} = \frac{R_{GB} + R_{GB}^2 A \omega^n \cos(\theta)}{[1 + R_{GB} A \omega^n \cos(\theta)]^2 + [\omega R_{GB} C_{GB} + R_{GB} A \omega^n \sin(\theta)]^2} \quad (48)$$

onde $\theta = n\pi/2$ e A , n são coeficientes da impedância complexa CPE , $Z_{CPE}^* = 1/A(i\omega)^n$. A derivação dessas equações é apresentada no Apêndice E. Os detalhes de ajuste dos dados experimentais para todas as composições dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ usando as equações 46 a 48 são apresentados no Apêndice F. Através desses ajustes, obtivemos os valores de R_g , R_{GB} , C_g e C_{GB} , e em seguida calculamos as condutividades dos grãos e dos contornos de grãos (σ_g e σ_{GB}) e as permitividades (ε_g e ε_{GB}). As Fig. 53 e Fig. 54 apresentam a variação da condutividade e a da permitividade em função da temperatura para os grãos e os contornos de grãos em cada composição estudada. Para fins de comparação, também plotamos as variações de σ_{dc} e ε_∞ com a temperatura, obtidas respectivamente pelas Equações 44 e 45.

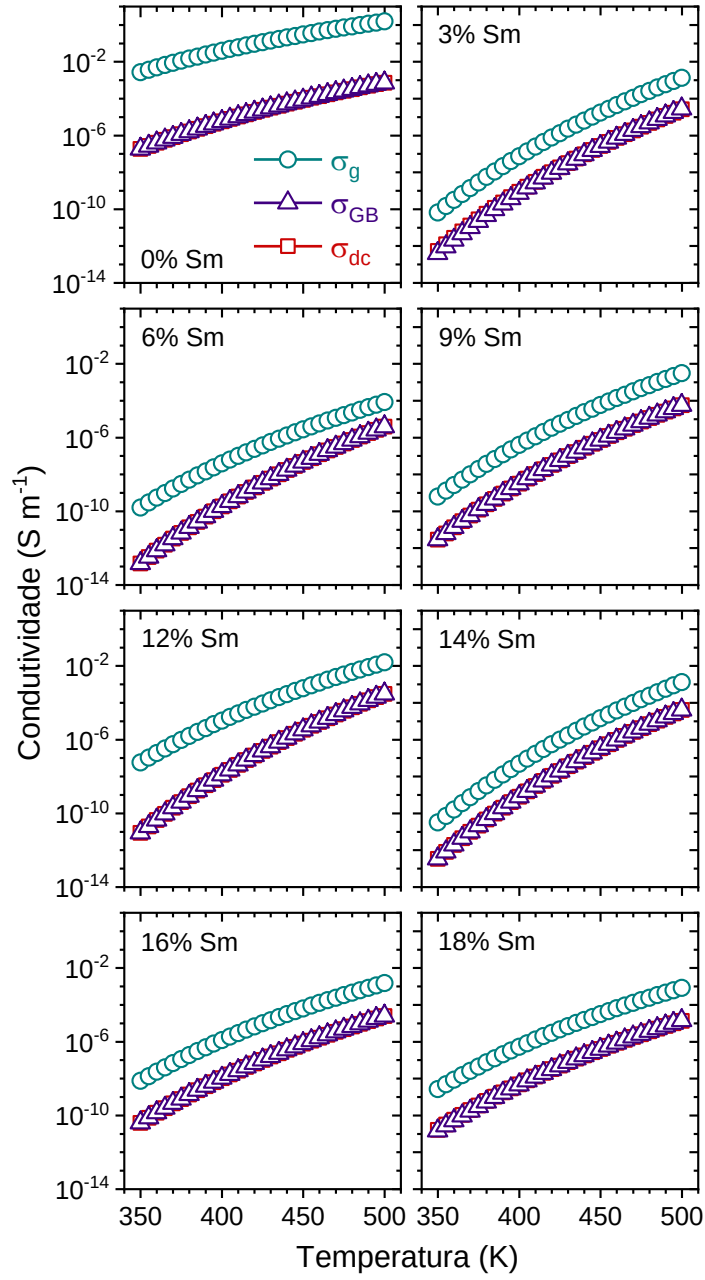


Fig. 53: Variação da condutividade com a temperatura nos grãos e contornos de grão dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Para fins de comparação, também são mostradas as variações de σ_{dc} com a temperatura ^{autoria própria}.

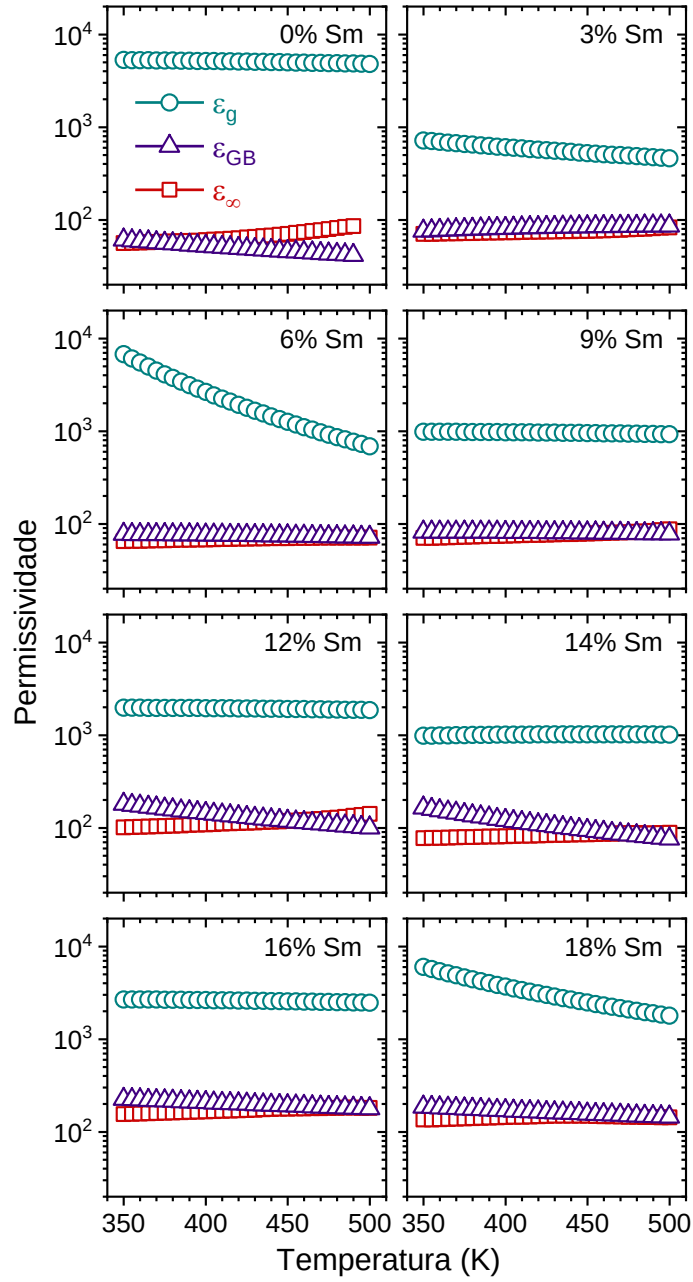


Fig. 54: Variação da permissividade dielétrica com a temperatura nos grãos e contornos de grão dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Para fins de comparação, também são mostradas as variações de ϵ_∞ com a temperatura ^{autoria própria}.

A Fig. 53 revela uma diferença significativa entre as condutividades dos grãos e dos contornos de grão em todas as composições e faixa de temperatura analisada. Essa característica é comum em eletrocerâmicos policristalinos. Similarmente, na Fig. 54, é evidente que as permissividades dos grãos são dezenas de vezes maiores do que as dos contornos de grão para

todas as composições de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, o que indica o caráter (anti)ferroelétrico dos filmes finos estudados. Uma observação importante nas Fig. 53 e Fig. 54 é a similaridade entre σ_{dc} e ε_∞ com σ_{GB} e ε_{GB} , respectivamente. Ao considerar uma simplificação do circuito de *Brick Layer*, é possível demonstrar que a dependência de σ e ε com a frequência pode ser expressa por:

$$\sigma = \frac{(\sigma_g \sigma_{GB}^2 + \sigma_g^2 \sigma_{GB}) + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g^2 \sigma_{GB} + \varepsilon_{GB}^2 \sigma_g)}{(\sigma_g + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})^2} \quad (49)$$

e

$$\varepsilon = \frac{\sigma_{GB}^2 \varepsilon_g + \sigma_g^2 \varepsilon_{GB} + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_g \varepsilon_{GB} (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})}{(\sigma_g + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})^2} \quad (50)$$

Estas expressões, cujas derivadas estão no Apêndice G nos fornecem informações importantes sobre o comportamento da condutividade e da permissividade. No limite de baixa frequência ($\omega \rightarrow 0$), temos na equação 49 que a condutividade (σ) se aproxima da condutividade DC (σ_{dc}) dada por $\sigma_{dc} = \sigma_g \sigma_{GB} / (\sigma_g + \sigma_{GB})$. Como $\sigma_g \gg \sigma_{GB}$ ($\sigma_g \sim 10^4 \times \sigma_{GB}$ no presente trabalho), resulta em $\sigma_{dc} \approx \sigma_{GB}$. Nesse caso, a condutividade global da amostra se torna a condutividade do contorno de grão no limite de baixa frequência. Por outro lado, no limite de alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$), através da equação 50, a permissividade (ε) tende a (ε_∞) dada por $\varepsilon_\infty = \varepsilon_g \varepsilon_{GB} / (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})$. Como $\varepsilon_g \gg \varepsilon_{GB}$ ($\varepsilon_g \sim 10^4 \times \varepsilon_{GB}$ no presente trabalho para o filme de BiFeO_3), temos $\varepsilon_\infty \approx \varepsilon_{GB}$ mais uma vez. Em altas frequências, as permitividades dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ são essencialmente as mesmas que as dos contornos de grão. Essas diferenças marcantes entre as propriedades dos grãos e dos contornos de grão fazem com que os filmes finos tenham características controladas pelos contornos de grão, dificultando a resposta dos grãos. Isso explica por que as permissividades dos nossos filmes finos são significativamente mais baixas do que o esperado para materiais ferroelétricos, conforme mostrado na Fig. 43(b). Os valores de ε_∞ obtidos a partir dos dados de dispersão de permissividade estão em consonância com os encontrados na literatura em frequências em torno de 1 MHz, na faixa de 50 a 150 para as composições de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudadas^{22,171,172}. Nossos resultados sugerem que esses valores na literatura provavelmente são influenciados pelos contornos de grão da amostra, e não pelos grãos.

7.6. Condutividade elétrica e energias de ativação

O comportamento da condutividade AC dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ foi estudado em função da frequência (100 Hz - 1 MHz) à temperatura ambiente e é apresentado na Fig. 55. A condutividade AC dos filmes apresentou essencialmente o mesmo comportamento no intervalo de frequência estudado, exceto para a amostra 0% de Sm, que apresentou um desvio da linearidade no gráfico logaritmo de $\sigma(\omega)$ e uma tendência à formação de um patamar para frequências abaixo de 10^3 Hz. A condutividade AC pode ser descrita por um modelo teórico proposto por Jonscher em termos de uma função potência $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, em que n e o coeficiente A são parâmetros dependentes da temperatura e do material, sendo $A\omega^n$ a dispersão dielétrica¹²⁰.

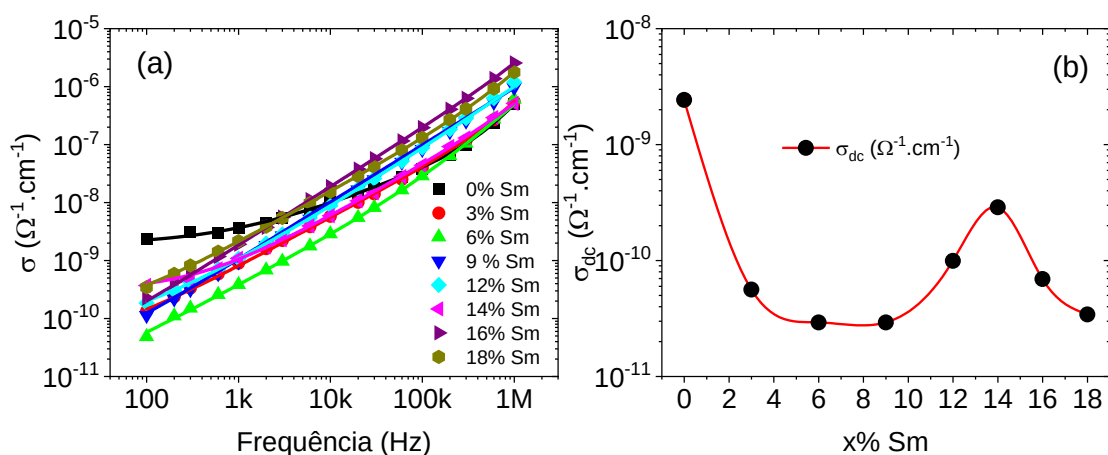


Fig. 55: (a) Condutividade elétrica $\sigma(\omega)$ dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ em função da frequência, à temperatura ambiente. (b) Condutividade elétrica DC (σ_{dc}) em função da composição de samário nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. As condutividades foram obtidas considerando o modelo de Jonscher (ver texto) nos ajustes das curvas em (a) ^{autoria própria}.

Considerando o modelo de Jonscher e os ajustes teóricos dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados, representados pelas linhas na Fig. 55(a), as condutividades DC (σ_{dc}) obtidas para os filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ foram apresentadas na Fig. 55(b). Observando os dados da Fig. 55(b), fica claro que a amostra de 0% de Sm foi a que apresentou a maior condutividade. Não houve uma grande variabilidade na condutividade entre as demais

amostras, exceto a amostra de 14% de Sm, que apresentou um aumento maior de sua condutividade, que possivelmente pode estar relacionado com o MPB.

Considerando as Equações 36 e 37, e os parâmetros R_g , C_g , R_{gb} e C_{gb} nas curvas de impedância e módulo elétrico, a condutividade DC pode ser determinada em função da temperatura. A partir dos valores de R_g e R_{gb} obtidos, as condutividades DC (σ_{dc}) associadas ao grão e contorno de grão foram obtidas considerando a relação $\sigma_{dc} = d(Ra)^{-1}$, onde d (espessura dos filmes) e a (área dos eletrodos) são parâmetros geométricos. Assim, a Fig. 56 resume o comportamento da condutividade DC dos grãos e contornos de grãos dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados em função da temperatura recíproca (T^{-1}).

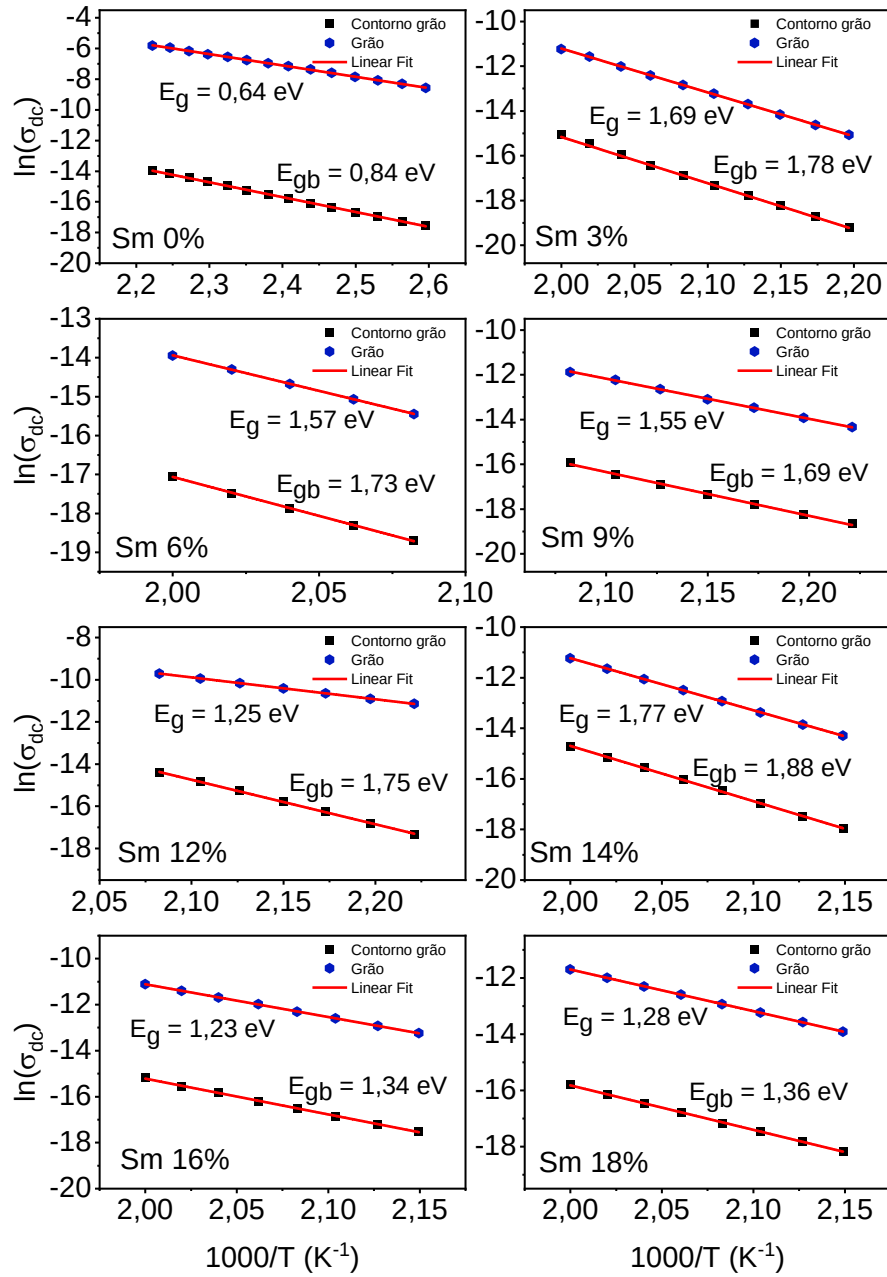


Fig. 56: Comportamento da condutividade DC em função da temperatura recíproca (T^{-1}) dos filmes finos de $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ estudados. As linhas representam ajustes lineares ^{autoria própria}.

Considerando a Fig. 56, as energias de ativação dos filmes de $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ foram determinadas utilizando a relação de Arrhenius para a condutividade DC: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$, onde σ_0 é um fator pré-exponencial, k_B é a constante de Boltzmann, e E_a é a energia de ativação. A partir dos ajustes lineares indicados na Fig. 56, foram obtidas as energias de ativação da condutividade DC, e os resultados foram resumidos na Tabela 8 para

os grãos e contornos de grãos. As energias de ativação dos grãos e contornos de grãos obtidas a partir da condutividade DC apresentaram essencialmente os mesmos valores, indicando que o mesmo portador de carga é responsável tanto pela relaxação dielétrica quanto pela condução elétrica nos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados.

Também foi realizada a caracterização da condutividade AC dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ em diferentes temperaturas. A Fig. 57 apresenta a dependência da condutividade AC em função da frequência dos filmes estudados para diferentes temperaturas. Nessa figura o valor da condutividade AC aumenta com o aumento da temperatura para diferentes frequências, o que sugere a natureza semicondutora das amostras. Observa-se que o espectro $\sigma(\omega)$ exibe duas regiões distintas. Na região de baixa frequência, correspondente à condutividade σ_{dc} , onde a condutividade é praticamente independente da frequência. Por outro lado, na região de alta frequência, conhecida como região de salto, a condutividade $\sigma(\omega)$ aumenta mais rapidamente do que σ_{dc} . Em frequências mais altas, os grãos condutores tornam-se mais ativos, contribuindo para o aumento da condutividade devido ao salto dos portadores de carga.

Nesta figura, os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas correspondem aos ajustes teóricos descritos pelo modelo de Jonscher, dado pela relação $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, em que σ_{dc} é a condutividade DC, o expoente n e o coeficiente A são parâmetros dependentes da temperatura e do material, e $A\omega^n$ representa a dispersão dielétrica¹⁸⁰.

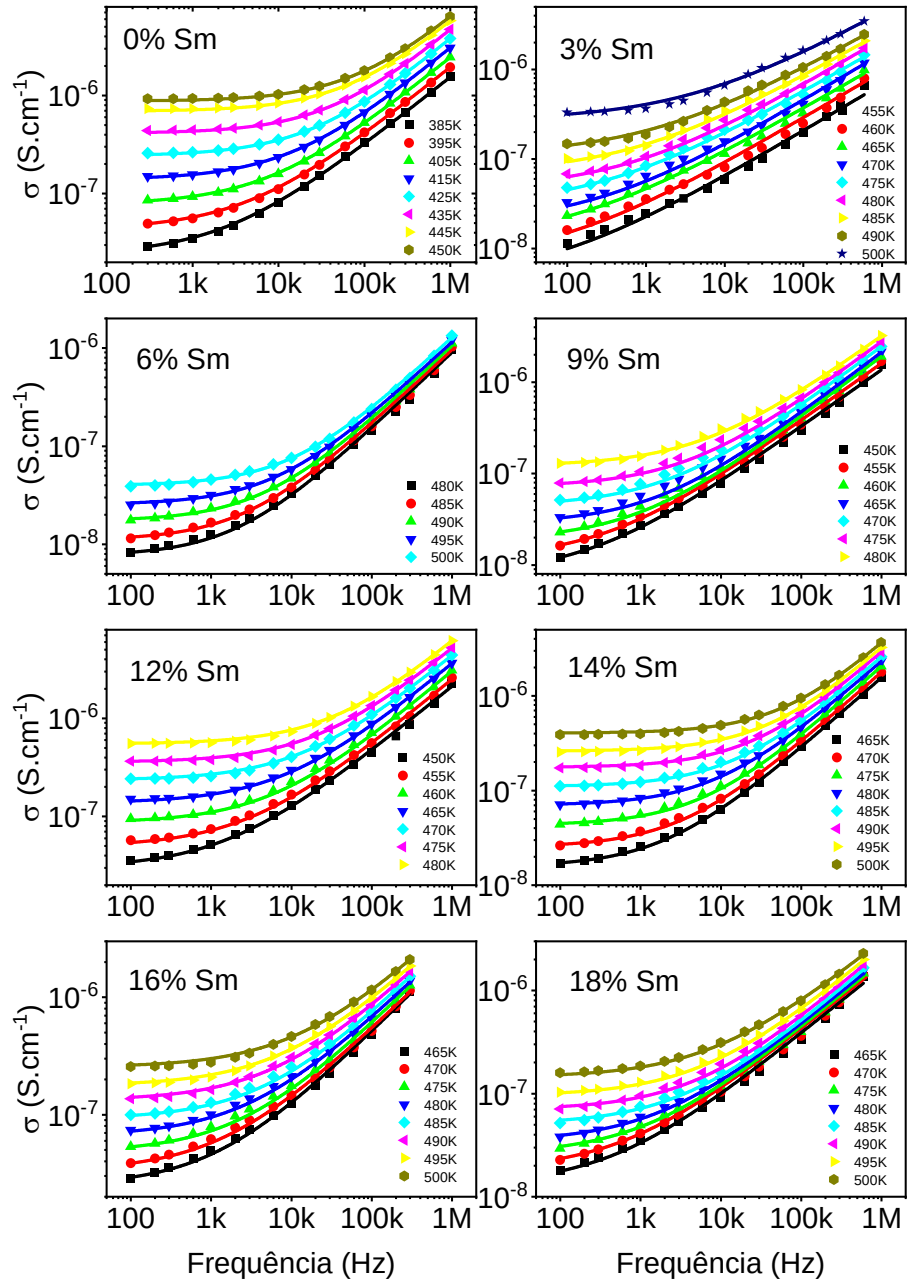


Fig. 57: Dependência da condutividade elétrica $\sigma(\omega)$ dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ em função da frequência para diferentes temperaturas. Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas correspondem aos ajustes teóricos considerando o modelo de Jonscher (ver texto) ^{autoria própria}.

De acordo com a Fig. 57, observam-se as curvas de condutividade dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados em função da frequência para diferentes temperaturas. As diferenças observadas nas condutividades elétricas estão relacionadas ao aumento de samário introduzido

na rede e também a possíveis defeitos na estrutura cristalina, provenientes das vacâncias de oxigênio. Dessa forma, o aumento da condutividade com o aumento da temperatura provavelmente reflete o aumento da mobilidade das vacâncias de oxigênio ou de outros defeitos estruturais nos filmes. A partir dos ajustes teóricos das curvas $\sigma(\omega)$ na Fig. 57, foram obtidas as condutividades DC (σ_{dc}) para diferentes temperaturas. As energias de ativação obtidas (modelo de Jonscher) a partir dos ajustes lineares indicados na Fig. 56 também foram resumidas na Tabela 8.

Tabela 8: Resumo das energias de ativação obtidas dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados. As energias dos grãos e contornos de grãos ($E_g^{\sigma_{dc}}$ e $E_{gb}^{\sigma_{dc}}$) foram obtidas a partir da condutividade na Fig. 56. As energias de ativação $E_j^{\sigma_{dc}}$ foram obtidas a partir dos ajustes lineares na Fig. 57 (condutividades DC obtidas a partir do modelo de Jonscher).

Composição	$E_g^{\sigma_{dc}}$ (eV)	$E_{gb}^{\sigma_{dc}}$ (eV)	$E_j^{\sigma_{dc}}$ (eV)
0% Sm	$0,64 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,04$
3% Sm	$1,69 \pm 0,08$	$1,78 \pm 0,02$	$1,78 \pm 0,02$
6% Sm	$1,57 \pm 0,05$	$1,73 \pm 0,03$	$1,73 \pm 0,03$
9% Sm	$1,55 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,04$	$1,69 \pm 0,04$
12% Sm	$1,25 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,02$	$1,75 \pm 0,02$
14% Sm	$1,77 \pm 0,04$	$1,88 \pm 0,02$	$1,88 \pm 0,02$
16% Sm	$1,23 \pm 0,04$	$1,34 \pm 0,02$	$1,34 \pm 0,02$
18% Sm	$1,28 \pm 0,04$	$1,36 \pm 0,02$	$1,37 \pm 0,02$

Fonte: autoria própria.

Conforme apresentado na Tabela 8, os valores das energias de ativação para os contornos de grãos são praticamente idênticos aos valores obtidos a partir do modelo de Jonscher, o que indica que a condutividade elétrica apresentada na Fig. 57 não discrimina entre grãos e contornos de grãos, mas reflete essencialmente a condutividade dos contornos de grãos. Os filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ puderam ser ajustados por uma única relação linear, o que indica

que a condução é controlada pelo mesmo processo, independentemente da variação de temperatura, desde baixas até altas temperaturas.

Sabe-se que geralmente, ao sintetizar materiais em altas temperaturas no ar, eles contêm vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias passam por ionização, liberando elétrons de condução e resultando em vacâncias de oxigênio ionizadas isoladamente e duplamente. Essas vacâncias causam relaxamento com diferentes energias de ativação (E_a), ou seja, $E_a < 0,7$ eV para vacâncias de oxigênio ionizadas isoladamente e $E_a > 0,7$ eV para vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas¹⁸¹. As energias de ativação dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados sugerem que o mecanismo de condução em estudo pode ser associado à segunda ionização das vacâncias de oxigênio, independentemente dos grãos ou contornos de grãos.

7.7. Densidade de corrente elétrica

Os resultados de densidade de corrente de fuga (J) em função do campo elétrico (E), medidos no escuro, à temperatura ambiente, para polarizações negativas e positivas na faixa de ± 40 kV/cm, são mostrados na Fig. 58(a). As curvas J-E dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (0% Sm e 6% Sm) apresentam formas semelhantes, com ramificações positivas e negativas simétricas. Os filmes (3% Sm, 9% Sm, 16% Sm e 18% Sm) apresentam ramos positivos e negativos assimétricos, e a desordem observada nos filmes (12% Sm e 14% Sm) pode estar relacionada ao MPB. Considerando a aplicação de um campo elétrico de 40 kV/cm (orientação up), a corrente de fuga mais alta é da ordem de 10^{-4} A/cm² para o filme de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (0% Sm), e as menores correntes foram obtidas nos filmes de 9% Sm e 14% Sm, na ordem de 10^{-8} A/cm². Os demais filmes, em ordem decrescente de corrente de fuga, foram 12%, 18%, 6%, 3% e 16%. O valor mais elevado para o filme de BiFeO_3 puro pode estar relacionado ao maior tamanho de grãos neste sistema, sugerindo que mecanismos relacionados aos contornos de grãos dominam a condução. De acordo com Yuan *et al*¹⁸², a presença de íons Fe^{2+} , vacâncias de Bi (V_{Bi}^{+2}) e vacâncias de oxigênio (V_{O}^{+2}) é a principal causa da alta corrente de fuga em cerâmicas de BiFeO_3 , e a redução da corrente de fuga pode ser atribuída à substituição de Sm^{3+} no sítio do Bi^{3+} , o que resulta na estabilização do Fe em 3+ e ajuda a suprimir as vacâncias de oxigênio¹⁸³, conforme observado na Fig. 58(b), a partir da qual notamos que a densidade de

corrente em um campo elétrico de 20 kV cm^{-1} pode ser reduzida em até três ordens de magnitude, dependendo da composição.

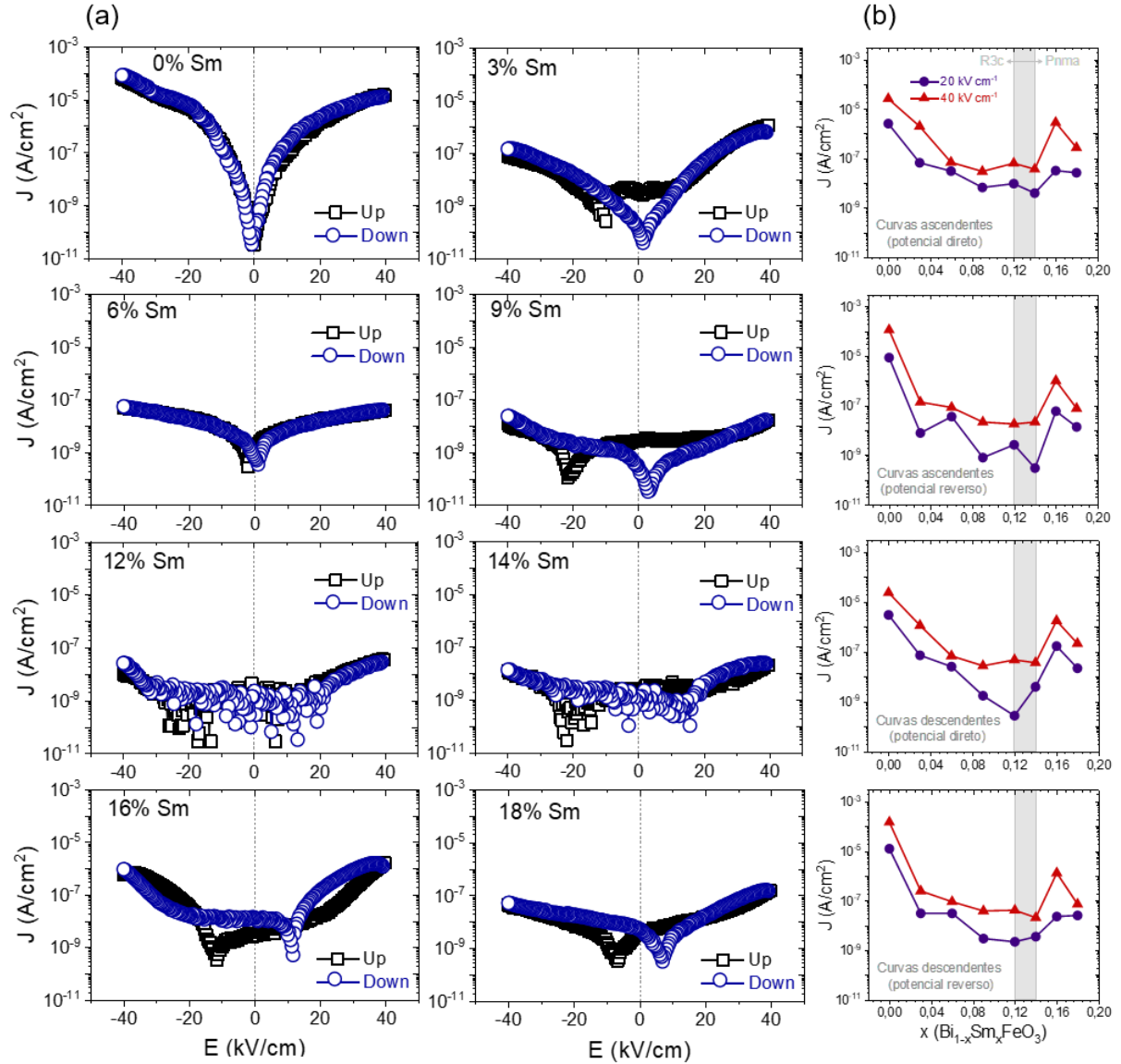


Fig. 58: (a) Curvas de densidade de corrente de fuga (J - E) dos filmes finos de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ ($0,00 \leq x \leq 0,18 \text{ mol\%}$ de Sm). As curvas foram obtidas no escuro, do campo elétrico negativo para o positivo (*up*) e do campo elétrico positivo para o negativo (*down*), à temperatura ambiente. (b) Densidade de corrente em função do teor de samário em 20 e 40 kV cm^{-1} , medidas em diferentes condições. Independentemente das condições de medição, todas as composições contendo Sm exibem densidades de corrente menores do que o BFO puro ^{autoria própria}.

7.8. Espectroscopia ultravioleta-visível

Para examinar as propriedades ópticas dos filmes de BFO puro e BSFO, foram estudados os espectros de absorção de todos os filmes em temperatura ambiente, na faixa de 400-800 nm. Os espectros de absorção mostraram que todas as amostras absorvem uma quantidade considerável de luz visível. A absorção de ondas eletromagnéticas em filmes semicondutores depende de vários parâmetros, sendo os mais importantes o tipo de material do filme, sua espessura, a morfologia de sua superfície e o índice de absorção do material do filme, assim como sua condutividade¹⁸⁴.

A queda acentuada nas curvas de absorção normalmente se refere à energia absorvida pelos elétrons durante a transição entre a banda de valência e a banda de condução. Portanto, pode ser usada para determinar o gap do material¹⁸⁵. Considerando que o gap óptico dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ é direto, é possível deduzir a energia da banda de gap traçando o gráfico de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ em função da energia dos fótons da luz $h\nu$, onde n é um número que caracteriza o processo de transição, com um valor de 1/2 para a transição direta permitida e 2 para a transição indireta permitida^{186,187}. A extrapolação para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ fornece uma estimativa da energia da banda de gap.

O método de Tauc foi utilizado para calcular a energia do gap dos filmes estudados. Os resultados desse cálculo, juntamente com a interpolação e extrapolação dos dados, estão apresentados na Fig. 59. Nessa figura, são mostrados os gráficos de Tauc em função da composição de samário para todas as amostras. Além disso, a dependência das energias da banda de gap em relação à composição de samário é resumida na Fig. 60.

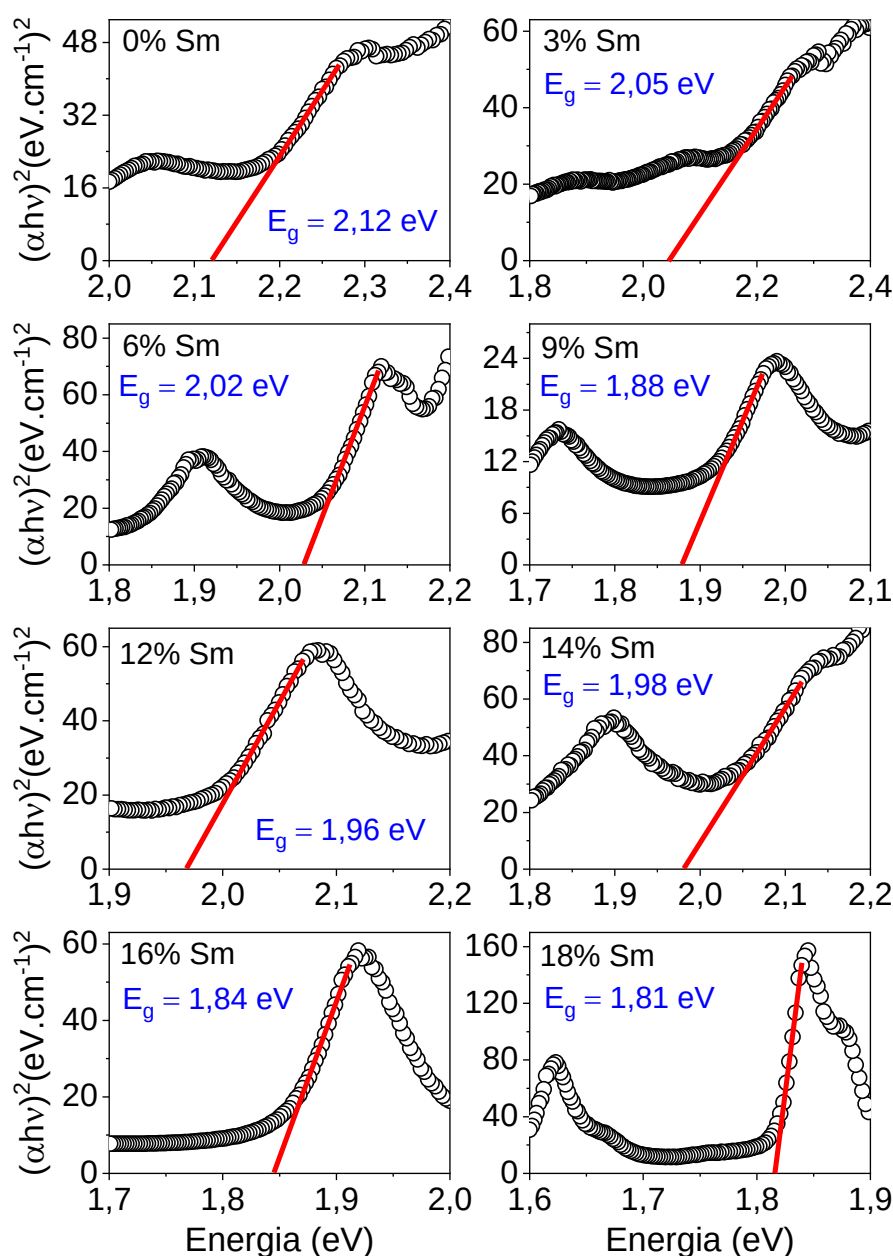


Fig. 59: Gráficos de Tauc representando a dependência de $(\alpha h\nu)^2$ versus Energia ($h\nu$) para as composições $0,00 \leq x \leq 0,18$ mol% de Sm dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas correspondem aos ajustes lineares utilizando a equação de Tauc ^{autoria própria}.

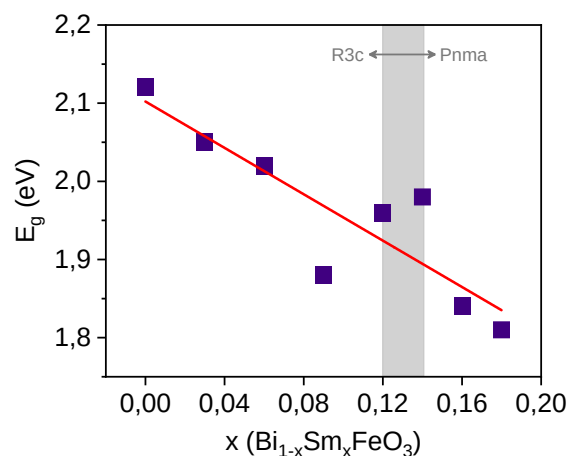


Fig. 60: Energia da banda de gap em função do teor de samário nos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. A linha representa um guia visual ^{autoria própria}.

A energia da banda de gap diminui com o teor de samário, exceto para composições próximas à fronteira de fase morfotrópica ($x = 0,12$ e $x = 0,14$). Essa redução na energia da banda proibida pode ser atribuída à distorção induzida nos octaedros Fe-O¹⁸⁸ e à diminuição do volume da célula, resultando em uma maior sobreposição orbital. Nossos resultados estão em concordância com relatos existentes na literatura^{189,190,16}.

Os valores do gap óptico referenciados na literatura para o BFO puro são próximos a 2,26 eV, que está dentro da faixa de energia dos materiais semicondutores. Os resultados obtidos nos filmes estudados apresentaram poucas variações e variaram entre 1,81 e 2,12 eV. Em comparação, quando se levam em consideração valores aproximados, destaca-se que a energia da banda proibida (gap) para materiais isolantes é superior a 5 eV, enquanto para semicondutores, essa magnitude se posiciona na faixa compreendida entre 1 eV e 5 eV, e para condutores, o gap é inferior a 1 eV. Dessa forma, é possível inferir que os filmes analisados possuem características típicas de um material semicondutor¹³⁹.

7.9. Considerações gerais

Para investigar os efeitos do samário nas propriedades elétricas dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, a Fig. 61 mostra a variação da condutividade, energia de ativação, densidade de corrente e a permissividade em função do teor de samário. Os valores de condutividade e permissividade são para 400 K, enquanto as curvas em outras temperaturas podem ser encontradas no Apêndice H. As energias de ativação para o transporte de carga foram determinadas a partir da relação entre a temperatura e a condutividade usando a forma linearizada da equação de Arrhenius representada por:

$$\sigma_L = \sigma_0 e^{\frac{-E_L}{k_B \cdot T}} \quad (51)$$

A energia de ativação, denotada por E_L , é determinada de forma que L seja a condutividade do grão, do contorno de grão ou a condutividade DC, e σ_0 é uma constante. Mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice I. É importante ressaltar que uma comparação quantitativa precisa entre diferentes filmes finos é desafiadora porque não apenas diferem em termos de teor de samário e características relacionadas, como a rede cristalina perovskita, grau de microdeformação e tamanho de grão e cristalito, conforme discutido anteriormente. Além disso, embora todo cuidado tenha sido tomado para garantir a reprodutibilidade da síntese, erros e mudanças menores durante a preparação das soluções precursoras, deposição de filmes e tratamentos térmicos são inevitáveis e podem alterar os estados de defeito originais dos filmes. A presença de domínios ferroelétricos, orientação cristalográfica preferencial e poros também são fatores a serem considerados. Dada a sensibilidade das propriedades elétricas dos materiais a essas características, os efeitos nos resultados obtidos não podem ser efetivamente previstos pelas técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Portanto, nas discussões a seguir, são consideradas apenas as tendências gerais observadas pelo aumento da concentração de samário nos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$.

A Fig. 61(a) mostra que os filmes com presença de samário apresentam condutividades mais baixas em comparação com o BiFeO_3 puro. A natureza da maioria dos portadores de carga em nossos filmes e como a substituição por samário afeta sua contribuição relativa de portadores iônicos/eletrônicos na condutividade do material ainda é incerta. No entanto, observamos que as energias de ativação obtidas são significativamente menores do que as

energias estimadas da band gap (Fig. 59). Esses valores estão dentro da faixa geralmente associada ao transporte de defeitos relacionados ao oxigênio em materiais à base de BFO e outras perovskitas de óxido^{191,192}. Portanto, é razoável supor que a condução iônica desempenhe um papel importante nos resultados obtidos, como indicado pela equação de Arrhenius utilizada para ajustar nossos dados. Consequentemente, argumentamos que a redução da condutividade induzida pela presença de Sm está fortemente relacionada à mitigação das correntes iônicas. Nesse contexto, e levando em consideração a estabilização termodinâmica das composições contendo samário devido à entropia positiva de mistura, os resultados podem ser parcialmente explicados. O efeito de estabilização resultaria em um aumento na energia necessária para a formação de defeitos, o que levaria a uma diminuição na densidade de defeitos pontuais (de oxigênio) e, consequentemente, a uma redução na condutividade devido ao transporte de cargas iônicas. Por exemplo, considerando a formação de defeitos pontuais de oxigênio por meio de reações como $O_o^x \rightarrow V_o^{\cdot\cdot} + O_i^{\prime\prime}$ e $O_o^x \rightarrow V_o^{\cdot\cdot} + O_{GB}^{\prime\prime}$, fica evidente que tanto o transporte iônico devido aos defeitos de $V_o^{\cdot\cdot}$ quanto aos intersticiais de oxigênio na rede e nos contornos de grãos seriam reduzidos. Essa pode ser uma das razões pelas quais as tendências de condutividade observadas para os grãos e contornos de grãos são bastante semelhantes. O efeito proposto de estabilização entrópica também explicaria claramente a tendência apresentada na Fig. 61(b), onde o aumento das energias de ativação para o transporte de carga em filmes contendo samário é bastante claro. Resultados análogos são encontrados em composições de BiFeO₃ quando outros íons de terras raras são utilizados para substituição^{192, 193}. Por fim, levando em consideração a distorção da rede ao introduzir o samário, é esperado um maior espalhamento iônico. Isso resultaria em uma redução mais significativa nas condutividades em comparação com o BiFeO₃ puro. A maior desordem local provavelmente é a causa das maiores energias de ativação nos contornos de grãos em comparação com os grãos. Na Fig. 61(c), observa-se que a densidade de corrente em um campo elétrico de 20 kV cm⁻¹ pode ser reduzida em até três ordens de magnitude, dependendo da composição. É importante destacar que a redução na corrente de fuga em composições de BFO substituídas por Sm tem sido atribuída à diminuição das vacâncias de oxigênio¹⁸³.

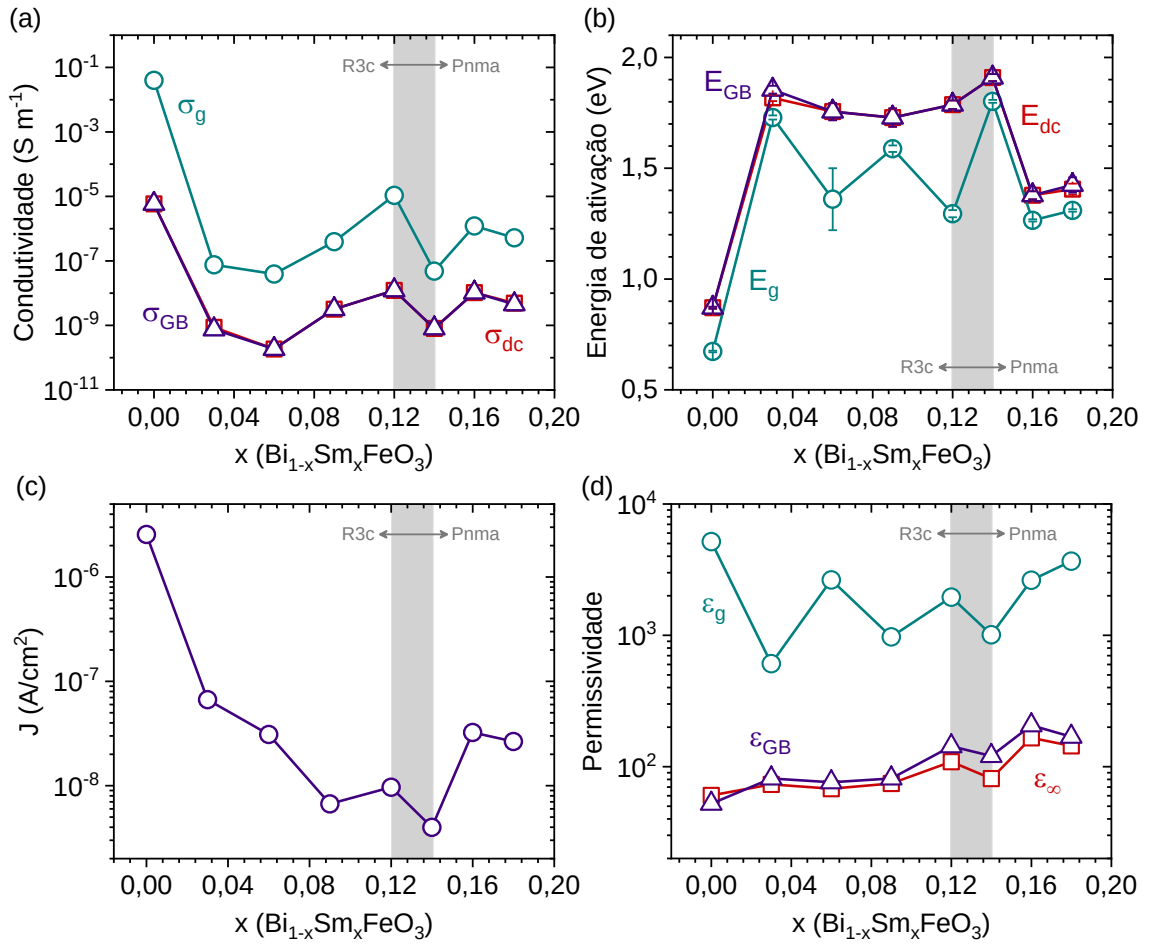


Fig. 61: (a) Condutividade, (b) energia de ativação, (c) densidade de corrente (a 20 kV cm^{-1}) e (d) permissividade dielétrica em função do teor de Sm em filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Os valores de condutividade e permissividade dielétrica foram medidos a 400 K. Além disso, as variações de σ_{dc} , E_{dc} e ϵ_∞ com o teor de Sm também foram analisadas para fins de comparação ^{autoria própria}.

Em relação à permissividade dielétrica apresentada na Fig. 61(d), os resultados dos grãos não mostram uma tendência clara em relação ao efeito da introdução de samário no BiFeO_3 . Se houver alguma tendência a ser observada é que todas as composições contendo samário apresentam uma permissividade dielétrica menor do que o BiFeO_3 puro. Em princípio, considerando que os valores elevados estão principalmente relacionados à natureza antiferroelétrica dos filmes finos, essa possível redução pode ser explicada pela substituição parcial do bismuto pelo samário, o que resulta em uma diminuição do fator de tetragonalidade das estruturas. Embora o caráter ferroelétrico seja atribuído principalmente aos elétrons solitários do par de elétrons 6s do Bismuto^{194,195}, as contribuições do deslocamento do cátion central na estrutura para a polarização dipolar não podem ser desprezadas. Nesse sentido, uma

redução no fator de tetragonalidade possivelmente implica em uma diminuição no momento dipolar espontâneo, o que justifica a queda na permissividade dielétrica. No entanto, mesmo considerando essa redução, é evidente que as permissividades dielétricas são extremamente altas em todas as composições estudadas. Teoricamente, uma diminuição significativa na permissividade dielétrica poderia ser esperada para as composições com simetria $R3c$ em comparação com $Pnma$, devido à sua natureza antiferroelétrica. No entanto, na literatura, apenas uma pequena tendência de redução na permissividade dielétrica entre as fases ferroelétrica e antiferroelétrica no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ é observada¹⁹, o que está em relativa concordância com nossos resultados. A razão por trás dessa observação ainda não está clara e deve ser investigada em trabalhos futuros. Portanto, os resultados indicam que as composições contendo samário podem ter aplicações favoráveis em comparação com o BiFeO_3 puro, combinando altas permissividades dielétricas, baixas condutividades e altas energias de ativação para o transporte de íons. Vale ressaltar que, em $x = 0,14$, ocorre uma alta permissividade dielétrica simultaneamente com mínima condutividade e densidade de corrente, e máxima energia de ativação. Essa combinação de propriedades elétricas é adequada para aplicações de armazenamento de energia. É interessante notar que essa composição está localizada na região de fronteira da fase morfotrópica, onde foram obtidos os melhores desempenhos dielétricos em filmes finos de BiFeO_3 substituídos com samário¹⁹.

8. Conclusões

Filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,18$ mol% de Sm) depositados em substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) foram sintetizados com sucesso e tratados a 600 °C. As caracterizações de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que os filmes possuem uma boa concordância entre as composições medidas e as composições nominais. Os filmes possuem grãos homogeneamente distribuídos, apresentando uma diminuição no tamanho dos grãos com o aumento da substituição de samário na sua composição, indicando tamanhos que variam entre 72 nm e 140 nm, cuja rugosidade média varia entre 9 nm e 28 nm. A imagem dos cortes transversais indicou que os filmes possuem espessuras semelhantes na faixa de 400 nm a 600 nm.

As medidas de difração de raios X (DRX) confirmaram a formação da fase perovskita para todas as composições analisadas, sem fases secundárias, mostrando a qualidade das amostras e o rigor no processo de síntese. A análise de refinamento Rietveld mostrou que a substituição de Sm no BiFeO_3 puro resultou em uma transformação da estrutura cristalina de romboédrica (*R3c*) para simetria ortorrômbica (*Pnma*). Além disso, também foi verificado que os parâmetros de rede da célula unitária dessas fases cristalográficas decrescem com o aumento do teor de Sm^{3+} . Esse comportamento é esperado, uma vez que o raio iônico do Sm^{3+} (1,24 Å) é menor que o do Bi^{3+} (1,38 Å). Os resultados do método de Williamson-Hall revelaram uma redução do tamanho do cristalito de ~44 nm para ~23 nm e uma tendência de aumento da microdeformação da rede de $1,19 \cdot 10^{-3}$ para $2,64 \cdot 10^{-3}$ com o aumento da concentração de Sm. Os resultados obtidos estão em concordância com os discutidos previamente pela difração de raios X (DRX), já que os deslocamentos encontrados dos modos A_1 -1, A_1 -2 e A_1 -4 confirmam a presença das estruturas cristalinas romboédrica (*R3c*) e ortorrômbica (*Pnma*) em função do conteúdo de samário nos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ estudados.

Além disso, observou-se que o decréscimo da energia do band gap óptico das amostras de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ está associado à substituição dos íons de Bi^{3+} por íons de Sm^{3+} , estando de acordo com resultados encontrados na literatura. Ademais, os filmes que possuem samário apresentaram uma menor densidade de corrente de fuga quando comparados com o filme de BiFeO_3 puro.

As caracterizações dielétricas foram realizadas por meio da espectroscopia de impedância, onde foram estudados a impedância, módulo elétrico, diagramas de Nyquist e a permissividade dielétrica que revelou inicialmente um valor bem abaixo do esperado para um material ferroelétrico. Uma análise mais detalhada mostrou que o comportamento elétrico dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ é controlado principalmente pelas propriedades dos contornos de grão e não pelos grãos. A aplicação do circuito equivalente de Brick Layer permite elucidar suas contribuições, de forma que os grãos apresentam permissividades dielétricas e condutividades muito mais altas do que os contornos de grão. A substituição parcial de Bi por Sm nos filmes causou uma queda significativa na condutividade e um aumento na energia de ativação para transporte de carga, tanto nos grãos quanto nos contornos de grão. Embora seja observada uma provável redução na permissividade dielétrica dos grãos nos filmes contendo Sm, todos os valores encontrados são muito maiores do que nos contornos de grão, demonstrando o caráter (anti)ferroelétrico das amostras em estudo.

9. Apêndices

A - Relações entre G e B e os formalismos Z^* , ε_r^* e M^* .

Considerando a relação

$$G = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{e} \quad B = \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}$$

segue que:

$$Z' = G (Z'^2 + Z''^2) \quad \text{e} \quad Z'' = B (Z'^2 + Z''^2)$$

Isolando-se $(Z'^2 + Z''^2)$ e fazendo a comparação entre as relações, resulta-se em:

$$Z' B = Z'' G$$

$$Z' = \frac{Z'' G}{B}$$

Que, ao ser substituído em $Z'' = B (Z'^2 + Z''^2)$, leva-se a:

$$Z'' = B \left(\frac{Z''^2 G^2}{B^2} + Z''^2 \right) = B \left(\frac{Z''^2 G^2 + Z''^2 B^2}{B^2} \right) = \frac{Z''^2 G^2 + Z''^2 B^2}{B}$$

Portanto, a impedância complexa Z'' do grão e do contorno de grão são obtidas por:

$$\boxed{Z'' = \frac{B}{B^2 + G^2}}$$

Fazendo-se um procedimento análogo, tal que $Z' B = Z'' G$, temos:

$$Z'' = \frac{Z' B}{G}$$

É substituído em $Z' = G (Z'^2 + Z''^2)$, que conduz a:

$$Z' = G \left(\frac{Z'^2 B^2}{G^2} + Z'^2 \right) = G \left(\frac{Z'^2 B^2 + Z'^2 G^2}{G^2} \right) = \frac{Z'^2 B^2 + Z'^2 G^2}{G}$$

Portanto, as impedâncias reais Z' do grão e do contorno de grão são obtidas por:

$$\boxed{Z' = \frac{G}{B^2 + G^2}}$$

Já para as permissividades, deve-se lembrar que a capacitância é dada por:

$$C^* = \frac{1}{i \omega Z^*}$$

Sendo que a admitância é o recíproco da impedância, então:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = i \omega C^* = i \omega \frac{\varepsilon^* A}{d} \rightarrow \varepsilon^* = \frac{d}{i \omega A} Y^*$$

Dado que $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \varepsilon_r^*$ e $Y^* = G + i B$, temos que

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r^* = \frac{-id}{\omega A} (G + i B) \rightarrow \varepsilon_r^* = \frac{Bd}{\omega A \varepsilon_0} - i \frac{Gd}{\omega A \varepsilon_0}$$

Como

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d}$$

Tem-se que

$$\varepsilon_r^* = \frac{B}{\omega C_0} - i \frac{G}{\omega C_0}$$

Portanto, as componentes real e imaginária das permissividades relativas do grão e do contorno de grão podem ser obtidas por

$$\boxed{\varepsilon_r' = \frac{B}{\omega C_0} \text{ e } \varepsilon_r'' = \frac{G}{\omega C_0}}$$

Para o módulo elétrico, deve-se lembrar que $M^* = \omega C_0 Z'' + i \omega C_0 Z'$, que, ao substituir as relações entre as impedâncias e G e B obtidas anteriormente, obtém-se que os módulos real e imaginário do grão e do contorno de grão podem ser obtidos por

$$\boxed{M' = \omega C_0 \left(\frac{B}{B^2 + G^2} \right) \text{ e } M'' = \omega C_0 \left(\frac{G}{B^2 + G^2} \right)}$$

B - Dispersão de frequência da impedância para todas as temperaturas.

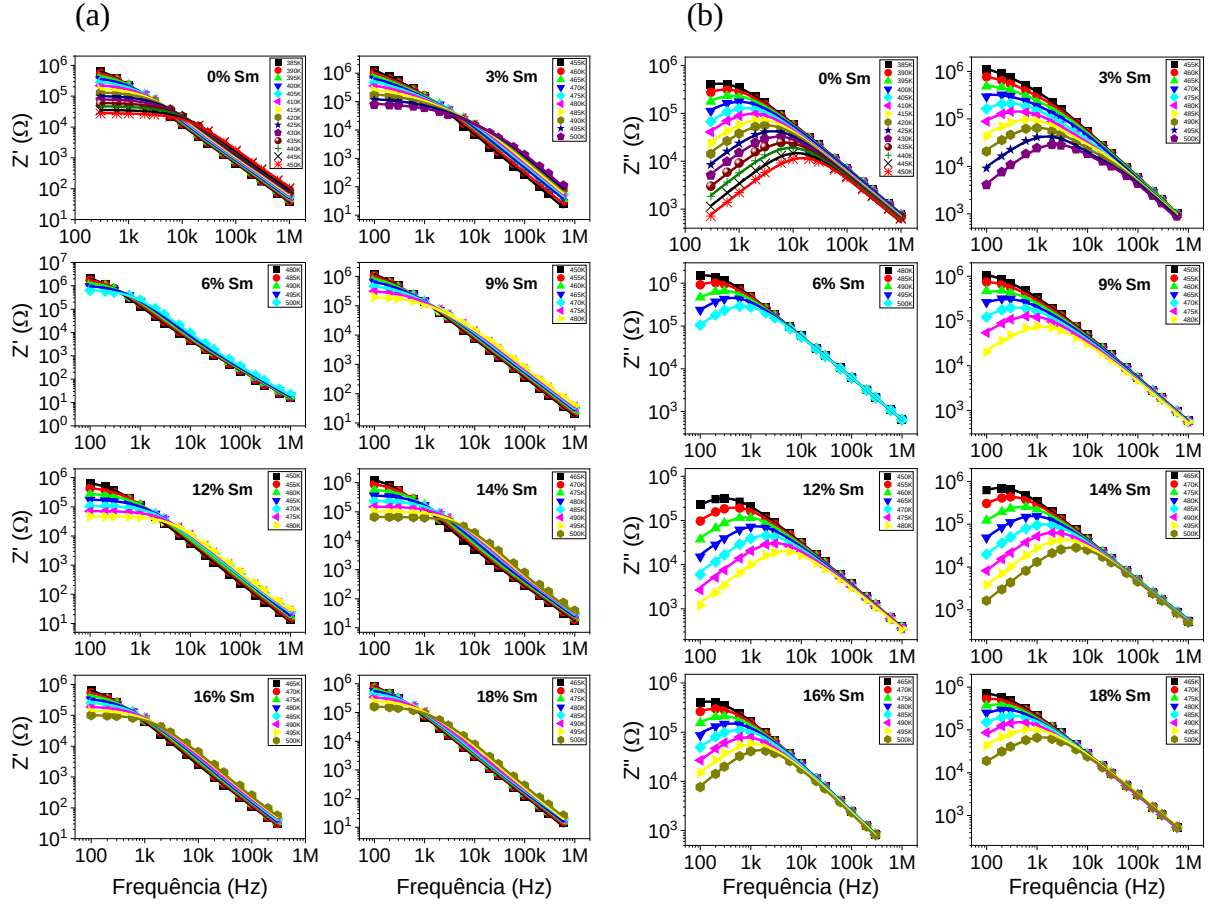


Fig. 62: (a) Curvas de dispersão da impedância real (Z'). (b) Curvas de dispersão da impedância imaginária (Z'') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ na faixa de temperatura de 385 a 500 K.

C - Dispersão de frequência do módulo elétrico para todas as temperaturas.

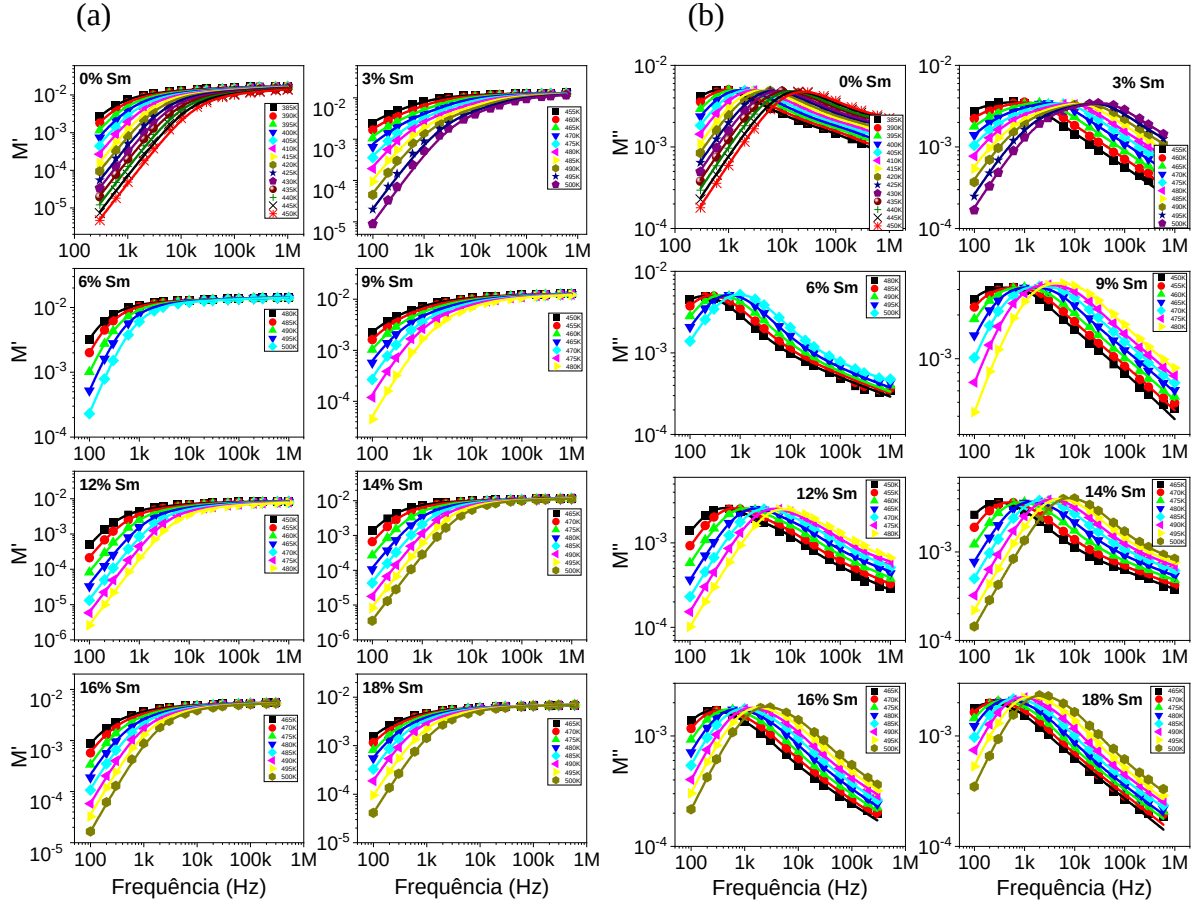


Fig. 63: (a) Curvas de dispersão do módulo elétrico real (M'). (b) Curvas de dispersão do módulo elétrico imaginário (M'') dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ na faixa de temperatura de 385 a 500 K.

D - Condutividade (σ) e permissividade dielétrica (ϵ) para o circuito $R|C|CPE$.

A Fig. 30(a) apresenta um esquema do circuito $R|C|CPE$. As impedâncias complexas para o resistor, capacitor e CPE são representadas por:

$$\begin{aligned} Z_R^* &= R \\ Z_C^* &= \frac{1}{i\omega C} \\ Z_{CPE}^* &= \frac{1}{A(i\omega)^n} \end{aligned}$$

onde A e n são parâmetros empíricos e $\omega = 2\pi f$.

Dada a associação paralela dos elementos, a impedância complexa do circuito Z^* pode ser obtida através de:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_R^*} + \frac{1}{Z_C^*} + \frac{1}{Z_{CPE}^*} = \frac{1}{R} + i\omega C + A(i\omega)^n = \frac{1 + i\omega RC + RA(i\omega)^n}{R}$$

Definindo a admitância complexa $Y^* = Y' + iY'' = 1/Z^*$, podemos expressá-la como:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{1 + i\omega RC + RA(i\omega)^n}{R}$$

Usando a formula de Euler $i^n = \cos(n\pi/2) + i \sin(n\pi/2)$, obtemos:

$$\begin{aligned} Y^* &= \frac{1 + i\omega RC + RA\omega^n(\cos\theta + i \sin\theta)}{R} \\ Y^* &= \frac{1 + i\omega RC + RA\omega^n \cos\theta + iRA\omega^n \sin\theta}{R} \end{aligned}$$

Simplificando, temos:

$$Y^* = \frac{1 + RA\omega^n \cos\theta}{R} + i \frac{\omega RC + RA\omega^n \sin\theta}{R}$$

onde $\theta = n\pi/2$. Denominando a condutância de $G = Y'$, temos que

$$G = \frac{1 + RA\omega^n \cos\theta}{R} = \frac{1}{R} + A\omega^n \cos\theta$$

A partir da relação $\sigma = Gd/a$, segue que

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{Gd}{a} = \frac{d}{a} \left(\frac{1}{R} + A\omega^n \cos\theta \right) = \frac{d}{aR} + \frac{d}{a} A\omega^n \cos\theta = \frac{d}{aR} + \frac{d}{a} A(2\pi f)^n \cos\theta \\ \sigma &= \frac{d}{aR} + A(2\pi)^n \cos\theta \frac{d}{a} f^n \\ \boxed{\sigma(f) = \sigma_{dc} + A' f^n}\end{aligned}$$

onde $\sigma_{dc} = d/aR$ e $A' = A(2\pi)^n \cos\theta d/a$. Essa equação tem a mesma forma que a equação de Jonscher. Denominando a suscetância de $B = Y''$, temos

$$B = \frac{\omega RC + RA\omega^n \sin\theta}{R} = \omega C + A\omega^n \sin\theta$$

Da relação $\varepsilon = Bd/\omega\varepsilon_0 a$, obtemos

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{Bd}{\omega\varepsilon_0 a} = \frac{d}{\omega\varepsilon_0 a} (\omega C + A\omega^n \sin\theta) = \frac{Cd}{\varepsilon_0 a} + \frac{d}{\varepsilon_0 a} A\omega^{n-1} \sin\theta \\ \varepsilon &= \frac{C}{C_0} + \frac{A(2\pi)^n \sin\theta}{C_0} f^{n-1} \\ \boxed{\varepsilon(f) = \varepsilon_\infty + B' f^{n-1}}\end{aligned}$$

onde $\varepsilon_\infty = C/C_0$, $B' = A(2\pi)^n \sin\theta/C_0$, sendo $C_0 = \varepsilon_0 a/d$ e ε_0 a permissividade do vácuo. Por fim, considerando $\sigma_{dc} = d/aR$ e $\varepsilon_\infty = C/C_0$, a definição do tempo de relaxação $\tau = RC$ leva a

$$\tau = RC = \frac{d}{a\sigma_{dc}} \varepsilon_\infty C_0 = \frac{d}{a\sigma_{dc}} \frac{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 a}{d} = \frac{\varepsilon_\infty \varepsilon_0}{\sigma_{dc}}$$

Dessa forma, determinar σ_{dc} e ε_∞ a partir de ajustes teóricos dos dados experimentais de $\sigma(f)$ e $\varepsilon(f)$ permite calcular o tempo médio de relaxação.

E - Determinação das impedâncias do grão e do contorno de grão.

No formalismo de números complexos, considerando uma tensão alternada de frequência angular ω , tem-se que, para o circuito relativo ao grão, a impedância equivalente Z_G é

$$\frac{1}{Z_G} = \frac{1}{Z_{R_G}} + \frac{1}{Z_{C_G}}$$

em que $Z_G = Z'_G - iZ''_G$ e Z_{R_G} e Z_{C_G} são as reatâncias do resistor e do capacitor dos grãos, respectivamente. Dado que:

$$Z_{R_G} = R_G \quad \text{e} \quad Z_{C_G} = \frac{1}{i\omega C_G}$$

no que R_G e C_G são a resistência e capacitância do grão, então, substituindo-se:

$$\frac{1}{Z_G} = \frac{1}{R_G} + i\omega C_G = \frac{1 + i\omega C_G R_G}{R_G} \rightarrow Z_G = \frac{R_G}{1 + i\omega C_G R_G}$$

multiplicando-se pelo complexo conjugado, obtém-se:

$$Z_G = \frac{R_G}{1 + i\omega C_G R_G} \left(\frac{1 - i\omega C_G R_G}{1 - i\omega C_G R_G} \right) = \frac{R_G - i\omega C_G R_G^2}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2}$$

da qual, separando-se as partes real e imaginária, tem-se:

$$Z_G = \frac{R_G}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2} - i \frac{\omega C_G R_G^2}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2}$$

Portanto, as componentes real e imaginária da impedância do circuito relativo ao grão são, respectivamente:

$$\boxed{Z'_G = \frac{R_G}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2} \quad \text{e} \quad Z''_G = \frac{\omega C_G R_G^2}{1 + \omega^2 C_G^2 R_G^2}}$$

Tomando as mesmas condições anteriores, tem-se que, para o circuito relativo ao contorno de grão, a impedância equivalente Z_{GB} é:

$$\frac{1}{Z_{GB}} = \frac{1}{Z_{R_{GB}}} + \frac{1}{Z_{C_{GB}}} + \frac{1}{Z_{C_{PE}}}$$

tal que $Z_{GB} = Z'_{GB} - iZ''_{GB}$, sendo $Z_{R_{GB}}$ e $Z_{C_{GB}}$ as reatâncias do resistor e do capacitor dos contornos de grão, respectivamente. Dado que:

$$Z_{R_{GB}} = R_{GB} \quad \text{e} \quad Z_{C_{GB}} = \frac{1}{i\omega C_{GB}}$$

em que R_{GB} e C_{GB} são a resistência e capacitância do contorno de grão. Por sua vez, a impedância do elemento CPE , Z_{CPE} , pode ser expressa como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^n}$$

em que A e n são constantes experimentais, geralmente dependentes da temperatura. Substituindo, temos:

$$\frac{1}{Z_{GB}} = \frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB} + A(i\omega)^n = \frac{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A(i\omega)^n}{R_{GB}}$$

Tomando o recíproco, segue que

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}}{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A(i\omega)^n} = \frac{R_{GB}}{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + (i^n)R_{GB}A\omega^n}$$

Utilizando a relação para um número n real e considerando $\theta = n\pi/2$, temos

$$i^n = e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta$$

substituindo, vem:

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}}{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n(\cos\theta + i \sin\theta)}$$

Fazendo as distributivas, temos:

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}}{1 + i\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \cos\theta + iR_{GB}A\omega^n \sin\theta}$$

rearranjando, segue que

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}}{(1 + R_{GB}A\omega^n \cos\theta) + i(\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \sin\theta)}$$

Multiplicando pelo complexo conjugado, obtemos:

$$Z_{GB} = \frac{R_{GB}[(1 + R_{GB}A\omega^n \cos\theta) - i(\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \sin\theta)]}{(1 + R_{GB}A\omega^n \cos\theta)^2 + (\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \sin\theta)^2}$$

$$Z_{GB} = \frac{(R_{GB} + R_{GB}^2 A\omega^n \cos\theta) - i(\omega C_{GB}R_{GB}^2 + R_{GB}^2 A\omega^n \sin\theta)}{(1 + R_{GB}A\omega^n \cos\theta)^2 + (\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \sin\theta)^2}$$

da qual, ao separar as partes real e imaginária, tem-se

$$Z_{GB} = \frac{(R_{GB} + R_{GB}^2 A\omega^n \cos\theta)}{(1 + R_{GB}A\omega^n \cos\theta)^2 + (\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \sin\theta)^2} - i \frac{(\omega C_{GB}R_{GB}^2 + R_{GB}^2 A\omega^n \sin\theta)}{(1 + R_{GB}A\omega^n \cos\theta)^2 + (\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \sin\theta)^2}$$

Portanto, as componentes real e imaginária da impedância do circuito relativo ao contorno de grão são, respectivamente:

$$Z'_{GB} = \frac{(R_{GB} + R_{GB}^2 A\omega^n \cos\theta)}{(1 + R_{GB}A\omega^n \cos\theta)^2 + (\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \sin\theta)^2}$$

e

$$Z''_{GB} = \frac{(\omega C_{GB}R_{GB}^2 + R_{GB}^2 A\omega^n \sin\theta)}{(1 + R_{GB}A\omega^n \cos\theta)^2 + (\omega C_{GB}R_{GB} + R_{GB}A\omega^n \sin\theta)^2}$$

F - Módulo elétrico complexo e ajustes do circuito BLM .

Na Fig. 30(b), apresenta-se o esquema do circuito do modelo BLM (*Brick Layer Model*) utilizado neste estudo. Com base nos dados coletados de G e B, é possível calcular as partes real e imaginária do módulo elétrico complexo usando as seguintes relações:

$$M' = \omega C_0 \left(\frac{B}{G^2 + B^2} \right)$$

$$M'' = \omega C_0 \left(\frac{G}{G^2 + B^2} \right)$$

Os valores experimentais de M' e M'' podem ser associados aos ajustes do circuito BLM usando as seguintes equações, já apresentadas no texto principal.

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

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

Para determinar as propriedades dos grãos e contornos de grão, os dados mais relevantes para ajuste são os de M'' , pois é onde a relaxação dos grãos é evidente. Os ajustes dos dados de M' e M'' utilizando as equações acima foram apresentados no Apêndice C. É importante ressaltar que os ajustes de M' foram obtidos utilizando os parâmetros calculados a partir dos ajustes de M'' e são mostrados para confirmar que os parâmetros estão corretos. Vale mencionar que os ajustes adequados dos dados de M'' só são possíveis quando a relaxação do contorno de grão, ou seja, o pico de baixa frequência, está dentro da faixa de frequência de leitura do equipamento. Portanto, os ajustes dos dados foram realizados apenas em temperaturas que atendem a esse critério. A partir dos ajustes, obtém-se R_g , R_{GB} , C_g e C_{GB} . Com esses valores, é possível calcular as condutividades dos grãos e contornos de grão (σ_g e σ_{GB}) e as permissividades (ε_g e ε_{GB}) em uma determinada condição de temperatura/composição. Esses

cálculos são feitos utilizando as seguintes relações: $\sigma_g = d/R_g a$, $\sigma_{GB} = d/R_{GB} a$, $\varepsilon_g = C_g d/\varepsilon_0 a$ e $\varepsilon_{GB} = C_{GB} d/\varepsilon_0 a$. Para extrapolar as condutividades para a faixa completa de temperatura em estudo, os dados de condutividade nas temperaturas em que os ajustes de M' e M'' foram obtidos são modelados usando uma equação de Arrhenius do tipo

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\frac{-E_\sigma}{k_B \cdot T}}$$

onde E_σ é a energia de ativação para o transporte de carga e σ_0 é uma constante. Da mesma forma, para obter as permissividades ao longo da faixa de temperatura em estudo, utilizamos a relação $\tau = RC = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma$, que leva a

$$\varepsilon = RC = \frac{\tau \sigma}{\varepsilon_0}$$

Os tempos de relaxação também são dependentes da temperatura, então os produtos RC nas mesmas temperaturas mencionadas acima são ajustados a uma equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_\tau}{k_B \cdot T}}$$

onde E_τ é a energia de ativação para a relaxação e τ_0 é uma constante. Esse procedimento de cálculo é aplicado aos dados de grãos e contornos de grão de todos os filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Os resultados são apresentados na Fig. 64.

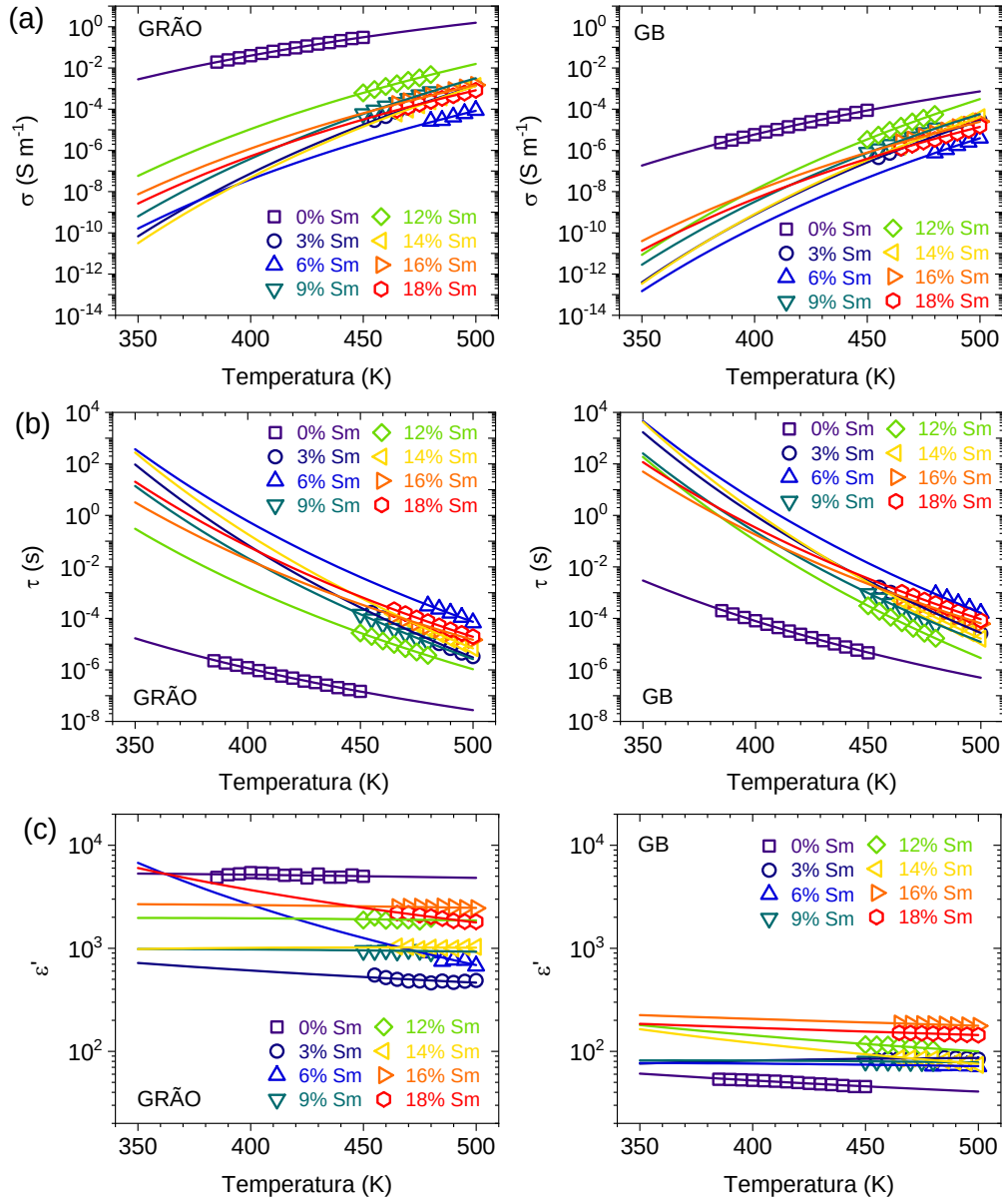


Fig. 64: (a) Condutividade, (b) tempo de relaxação e (c) permissividade dos grãos e contornos de grão em função da temperatura dos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Os pontos representam os dados extraídos dos ajustes do circuito BLM, e as linhas correspondem a curvas extrapoladas usando equações de Arrhenius.

G - Análises e modelagem da condutividade e permissividade.

A presença do *CPE* influencia a forma das curvas de dispersão, mas não afeta os valores nas frequências extremas. Com o objetivo de simplificar as equações e análises subsequentes, iremos agora considerar o modelo de *Brick Layer* sem o *CPE*. Considerando a impedância complexa do modelo de circuito, podemos escrever

$$Z^* = Z_g^* + Z_{GB}^*$$

Onde $Z_g^* = Z_g' - iZ_g''$ e $Z_{GB}^* = Z_{GB}' - iZ_{GB}''$ são as impedâncias complexas dos grãos e dos contornos de grãos, respectivamente. Usando a definição de admitância complexa,

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' = G + iB$$

onde G e B representam a condutância e a suscetância, respectivamente, segue que

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{\frac{1}{Y_g^*} + \frac{1}{Y_{GB}^*}} = \frac{Y_g^* Y_{GB}^*}{Y_g^* + Y_{GB}^*}$$

onde $Y_g^* = Y_g' + iY_g''$ e $Y_{GB}^* = Y_{GB}' + iY_{GB}''$. Como apenas resistências e capacitâncias são consideradas, as componentes complexas da admitância de grãos e contornos de grãos são

$$Y_g^* = \frac{1}{R_g} + i\omega C_g$$

$$Y_{GB}^* = \frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB}$$

Substituindo essas relações em Y^* , obtemos

$$Y^* = \frac{\left(\frac{1}{R_g} + i\omega C_g\right)\left(\frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB}\right)}{\left(\frac{1}{R_g} + i\omega C_g\right) + \left(\frac{1}{R_{GB}} + i\omega C_{GB}\right)} = \frac{\left(\frac{1}{R_g} \frac{1}{R_{GB}} - \omega^2 C_g C_{GB}\right) + i\omega \left(\frac{C_g}{R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{R_g}\right)}{\left(\frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_{GB}}\right) + i\omega(C_g + C_{GB})}$$

Depois de multiplicar pelo conjugado complexo, temos

$$Y^* = \frac{\left[\left(\frac{1}{R_g} \frac{1}{R_{GB}} - \omega^2 C_g C_{GB}\right) + i\omega \left(\frac{C_g}{R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{R_g}\right)\right] \left[\left(\frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_{GB}}\right) - i\omega(C_g + C_{GB})\right]}{\left(\frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_{GB}}\right)^2 + \omega^2(C_g + C_{GB})^2}$$

Tomando apenas os produtos que resultam no plano real, determinamos a condutância do circuito

$$G = \frac{\left(\frac{1}{R_g} \frac{1}{R_{GB}} - \omega^2 C_g C_{GB}\right) \left(\frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_{GB}}\right) + \omega^2 (C_g + C_{GB}) \left(\frac{C_g}{R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{R_g}\right)}{\left(\frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_{GB}}\right)^2 + \omega^2 (C_g + C_{GB})^2}$$

Lembrando das relações $R_g = d/\sigma_g a$, $C_g = \varepsilon_0 \varepsilon_g a/d$, $R_{GB} = d/\sigma_{GB} a$, $C_{GB} = \varepsilon_0 \varepsilon_{GB} a/d$ e $\sigma = Gd/a$, obtemos

$$\sigma = \frac{(\sigma_g \sigma_{GB} - \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_g \varepsilon_{GB})(\sigma_g + \sigma_{GB}) + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})(\sigma_{GB} \varepsilon_g + \sigma_{GB} \varepsilon_{GB})}{(\sigma_g + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})^2}$$

Reorganizando esta relação, obtemos a dispersão de condutividade

$$\sigma = \frac{(\sigma_g \sigma_{GB}^2 + \sigma_g^2 \sigma_{GB}) + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g^2 \sigma_{GB} + \varepsilon_{GB}^2 \sigma_g)}{(\sigma_g + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})^2}$$

No limite de baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$), a condutividade dc σ_{dc} é então

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_g \sigma_{GB}^2 + \sigma_g^2 \sigma_{GB}}{(\sigma_g + \sigma_{GB})^2} = \frac{\sigma_g \sigma_{GB} (\sigma_g + \sigma_{GB})}{(\sigma_g + \sigma_{GB})^2} = \frac{\sigma_g \sigma_{GB}}{\sigma_g + \sigma_{GB}}$$

Agora, ao multiplicar os produtos Y^* no plano imaginário, obtemos a suscetância do circuito, como

$$B = \frac{-\omega \left(\frac{1}{R_g} \frac{1}{R_{GB}} - \omega^2 C_g C_{GB}\right) (C_g + C_{GB}) + \omega^2 \left(\frac{C_g}{R_{GB}} + \frac{C_{GB}}{R_g}\right) (C_g + C_{GB})}{\left(\frac{1}{R_g} + \frac{1}{R_{GB}}\right)^2 + \omega^2 (C_g + C_{GB})^2}$$

Considerando as relações anteriores e lembrando que $\varepsilon = Bd/\omega \varepsilon_0 a$, segue que

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 (\sigma_g + \sigma_{GB}) (\sigma_g \varepsilon_{GB} + \sigma_{GB} \varepsilon_g) - (\sigma_g \sigma_{GB} - \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_g \varepsilon_{GB}) (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})}{(\sigma_g + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})^2}$$

Reorganizando esta expressão, obtemos a dispersão da permissividade

$$\varepsilon = \frac{\sigma_{GB}^2 \varepsilon_g + \sigma_g^2 \varepsilon_{GB} + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_g \varepsilon_{GB} (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})}{(\sigma_g + \sigma_{GB})^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 (\varepsilon_g + \varepsilon_{GB})^2}$$

No limite de alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$), a permissividade infinita estimada ε_∞ é então

$$\varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_g \varepsilon_{GB}}{\varepsilon_g + \varepsilon_{GB}}$$

H - Propriedades elétricas do grão e contorno de grão dependentes do samário.

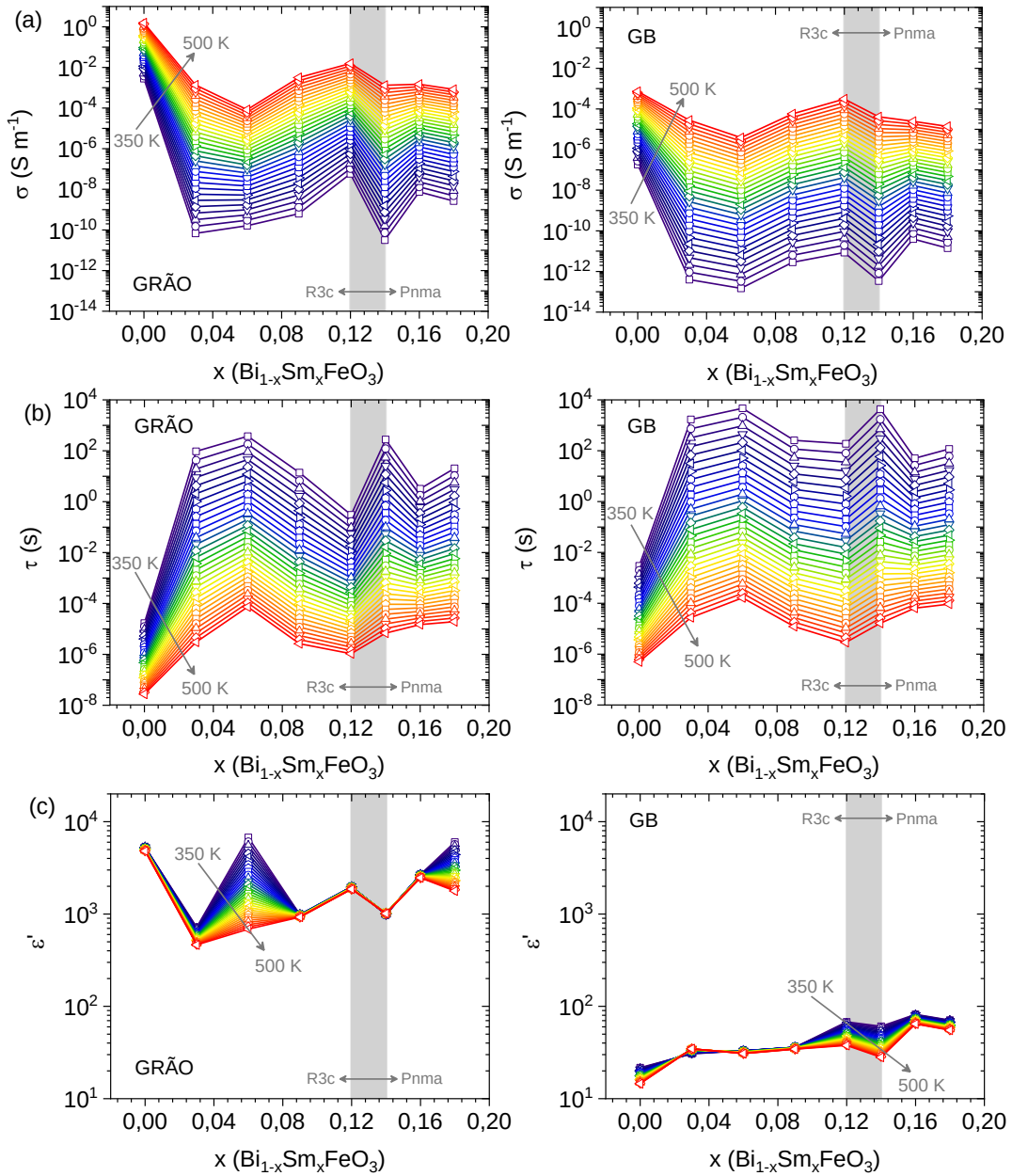


Fig. 65: (a) Condutividade, (b) tempo de relaxação e (c) permissividade dos grãos e contornos de grão em função do teor de samário nos filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$.

I - Gráficos de Arrhenius da condutividade e tempo de relaxação.

Os dados de condutividade e tempo de relaxação, obtidos dos ajustes do circuito de BLM da Fig. 66, foram ajustados utilizando formas linearizadas das equações de Arrhenius, dadas por:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_\sigma}{k} \frac{1}{T}$$

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_\tau}{k} \frac{1}{T}$$

As energias de ativação foram determinadas a partir das inclinações do ajuste linear, revelando que as energias de ativação para a relaxação são praticamente idênticas às energias de ativação para o transporte de carga. Isso sugere que os mesmos portadores de carga, provavelmente vacâncias de oxigênio, controlam ambos os fenômenos nos grãos e nos contornos de grãos.

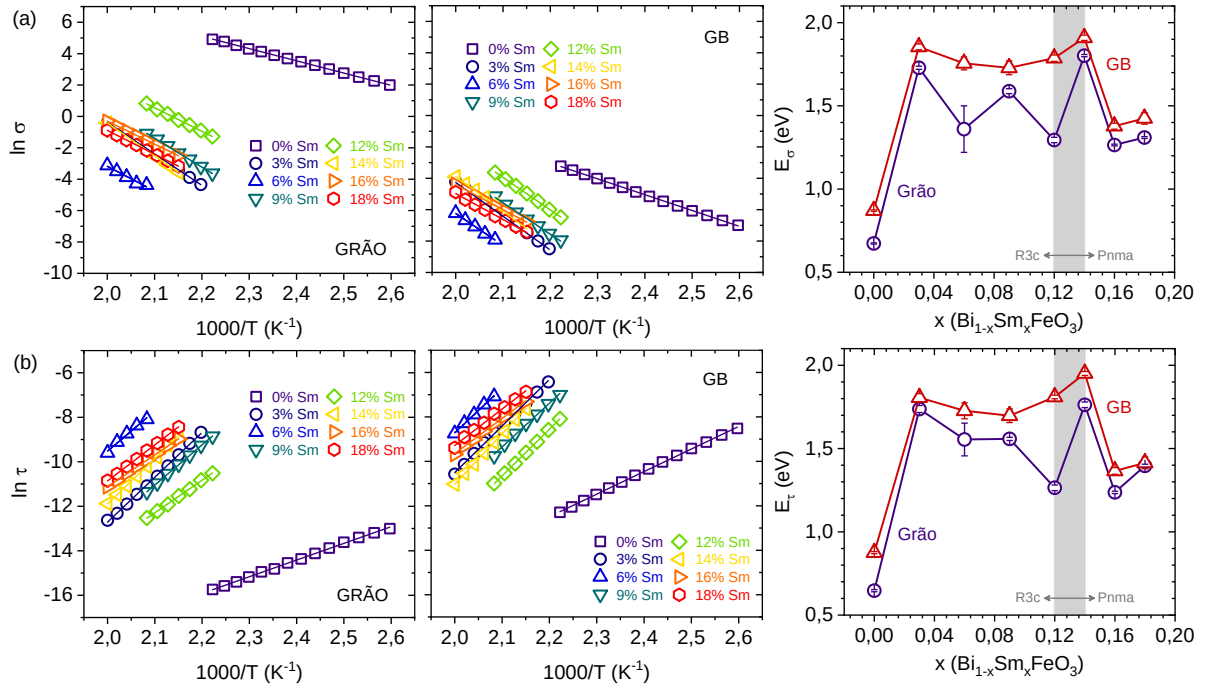


Fig. 66: Gráficos de Arrhenius e energias de ativação para (a) transporte de carga e (b) relaxamento de grãos e contornos de grãos em filmes finos de Bi_{1-x}Sm_xFeO₃.

10. Referências

- ¹ Xu, Y. Ferroelectric materials and their applications. Elsevier (2013).
- ² Takenaka, T., & Sakata, K. Grain orientation effects on electrical properties of bismuth layer-structured ferroelectric $\text{Pb}_{(1-x)}(\text{NaCe})_{x/2}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ solid solution. Journal of applied physics, 55(4), 1092-1099 (1984).
- ³ Uchino, K. Ferroelectric Devices. Marcel Dekker (2000).
- ⁴ Tagantsev, A. K., Sherman, V. O., Astafiev, K. F., Venkatesh, J., & Setter, N. Ferroelectric materials for microwave tunable applications. Journal of electroceramics, 11(1), 5-66 (2003).
- ⁵ Blinc, R. Ferroelectrics 1966-2001: an overview. Ferroelectrics, 267(1), 3-22 (2002).
- ⁶ Peng, C. H., & Desu, S. B. Low-temperature metalorganic chemical vapor deposition of perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films. Applied physics letters, 61(1), 16-18 (1992).
- ⁷ Zhu, Y., Desu, S. B., Li, T., Ramanathan, S., & Nagata, M. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films made by liquid source metal-organic chemical vapor deposition. Journal of materials research, 12(3), 783-792 (1996).
- ⁸ Yudin, V. M. Magnetic properties of BiFeO_3 . Soviet physics solid state, 8, 217-269 (1966).
- ⁹ Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M., & Ramesh, R. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. science, 299(5613), 1719-1722 (2003).
- ¹⁰ Lee, C. C., & Wu, J. M. Effect of film thickness on interface and electric properties of BiFeO_3 thin films. Applied surface science, 253(17), 7069-7073 (2007).
- ¹¹ Spaldin, N. A., Cheong, S. W., & Ramesh, R. Multiferroics: Past, present, and future. Physics Today, 63(10), 38-43. (2010).
- ¹² Beekman, C., Reijnders, A. A., Oh, Y. S., Cheong, S. W., & Burch, K. S. Raman study of the phonon symmetries in BiFeO_3 single crystals. Physical Review B, 86(2), 020403 (2012).
- ¹³ Gao, F., Chen, X. Y., Yin, K. B., Dong, S., Ren, Z. F., Yuan, F., ... & Liu, J. M. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO_3 nanoparticles. Advanced materials, 19(19), 2889-2892 (2007).
- ¹⁴ Gupta, S., Tomar, M., & Gupta, V. Ferroelectric photovoltaic properties of Ce and Mn codoped BiFeO_3 thin film. Journal of Applied Physics, 115(1), 014102 (2014).

-
- ¹⁵ Rojac, T., Bencan, A., Malic, B., Tutuncu, G., Jones, J. L., Daniels, J. E., & Damjanovic, D. BiFeO₃ ceramics: processing, electrical, and electromechanical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(7), 1993-2011 (2014).
- ¹⁶ Matin, M. A., Rhaman, M. M., Hakim, M. A., & Islam, M. F. Bi_(1-y)Sm_yFeO₃ as prospective photovoltaic materials. *Bulletin of Materials Science*, 43(1), 1-9 (2020).
- ¹⁷ Chen, J. C., & Wu, J. M. Dielectric properties and ac conductivities of dense single-phased BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, 91(18), 182903 (2007).
- ¹⁸ Zhang, Q., Zhu, X., Xu, Y., Gao, H., Xiao, Y., Liang, D., ... & Xiao, D. Effect of La³⁺ substitution on the phase transitions, microstructure and electrical properties of Bi_{1-x}La_xFeO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 546, 57-62 (2013).
- ¹⁹ Fujino, S., Murakami, M., Anbusathaiah, V., Lim, S. H., Nagarajan, V., Fennie, C. J., ... & Takeuchi, I. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite. *Applied Physics Letters*, 92(20), 202904 (2008).
- ²⁰ Emery, S. B., Cheng, C. J., Kan, D., Rueckert, F. J., Alpay, S. P., Nagarajan, V., ... & Wells, B. O. Phase coexistence near a morphotropic phase boundary in Sm-doped BiFeO₃ films. *Applied physics letters*, 97(15), 152902 (2010).
- ²¹ Gil-González, E., Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P. E., Hayward, M. A., Criado, J. M., Sayagués, M. J., & Pérez-Maqueda, L. A. Characterization of mechanosynthesized Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ samples unencumbered by secondary phases or compositional inhomogeneity. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 541-551 (2017).
- ²² Rhaman, M. M., Matin, M. A., Hakim, M. A., & Islam, M. F. Dielectric, ferroelectric and ferromagnetic properties of samarium doped multiferroic bismuth ferrite. *Materials Research Express*, 6(12), 125080 (2019).
- ²³ Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767 (1976).
- ²⁴ Serralta-Macías, J. J., Calderón-Piñar, F., García Zaldivar, O., Olguín, D., & Yáñez-Limón, J. M. Structural, ferroelectric, pyroelectric, and dielectric study of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics synthesized with precursors obtained by the sol-gel method and doped with lanthanum. *AIP Advances*, 11(6) (2021).

-
- ²⁵ Zuñiga-Mera, P. W., Gaona Jurado, S., Guerrero, A. I., Villaquirán Raigoza, C. F., & García García, J. E. Effect of the incorporation of BiFeO₃ on the structural, electrical and magnetic properties of the lead-free Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃. *AIMS Materials Science*, 8(5), 792-808 (2021).
- ²⁶ Feynman, R. P., Leighton, R. B., & Sands, M. *Lições de física: The Feynman lectures on physics* (Vol. 2). Bookman (2008).
- ²⁷ Schnabel, W. *Polymers and Electromagnetic Radiation: Fundamentals and Practical Applications*. John Wiley & Sons (2014).
- ²⁸ Bain, A. K., & Chand, P. *Ferroelectrics: Principles and applications*. John Wiley & Sons (2017).
- ²⁹ Lee, M. H., Kim, D. J., Park, J. S., Kim, S. W., Song, T. K., Kim, M. H., ... & Jeong, I. K. High-performance lead-free piezoceramics with high curie temperatures. *Advanced materials*, 27(43), 6976-6982 (2015).
- ³⁰ Damjanovic, D. Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials. Em *The Science of Hysteresis* (p. 337-465). Academic Press (2006).
- ³¹ Moulson, A. J., & Herbert, J. M. *Electroceramics: materials, properties, applications* (Second edition). John Wiley & Sons (2003).
- ³² Kao, K. C. *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier Academic Press (2004).
- ³³ Mitchell, B. S. *An Introduction to Materials Engineering and Science*. John Wiley & Sons (2003).
- ³⁴ Zhang, H., Yan, H., & Reece, M. J. High temperature lead-free relaxor ferroelectric: Intergrowth Aurivillius phase BaBi₂Nb₂O₉-Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 107(10), 104111 (2010).
- ³⁵ Yan, H., Zhang, H., Uvic, R., Reece, M., Liu, J., & Shen, Z. Orientation dependence of dielectric and relaxor behaviour in Aurivillius phase BaBi₂Nb₂O₉ ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 17(9), 657-661 (2006).
- ³⁶ Williams, G. Dielectric Relaxation. Em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (p. 97). John Wiley & Sons (2002).
- ³⁷ Agilent Technologies. *Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials*. Application Note (2014).
- ³⁸ Levine, I. N. *Electrochemical systems*. Physical Chemistry. 6th ed. McGraw-Hill (2009).
- ³⁹ Haertling, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797-818 (1999).

-
- ⁴⁰ Lang, S. B., Rice, L. H., & Shaw, S. A. Pyroelectric effect in barium titanate ceramic. *Journal of Applied Physics*, 40(11), 4335-4340 (1969).
- ⁴¹ Liu, G., Zhang, S., Jiang, W., & Cao, W. Losses in ferroelectric materials. *Materials Science and Engineering*, 89, 1-48 (2015).
- ⁴² Dai, J. *Ferroic Materials for Smart Systems: From Fundamentals to Device Applications*. John Wiley & Sons (2020).
- ⁴³ Kittel, C. *Introdução à Física do Estado Sólido* (8ª edição). LTC (2006).
- ⁴⁴ Ravez, J. Ferroelectricity in solid state chemistry. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3(4), 267-283 (2000).
- ⁴⁵ Sun, E., & Cao, W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications. *Progress in materials science*, 65, 124-210 (2014).
- ⁴⁶ Guarany, C. A. Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. *Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP* (2004).
- ⁴⁷ Jullian, C. F. Investigation of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics (Doctoral dissertation, Virginia Tech), (2003).
- ⁴⁸ Jaffe, B., Cook, W. R., & Jaffe, H. L. *Piezoelectric ceramics*. R.A.N. Publishers (1990).
- ⁴⁹ Lines, M. E., & Glass, A. M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford university press (2001).
- ⁵⁰ Quiroga, B., & Antonio, D. Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico livre de chumbo (Bi, Na)TiO₃–(Bi, K)TiO₃BaTiO₃. *Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, UFSCar* (2015).
- ⁵¹ Giorgi, G., & Yamashita, K. Organic-inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 8981-8991 (2015).
- ⁵² King, G., & Woodward, P. M. Cation ordering in perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, 20(28), 5785-5796 (2010).
- ⁵³ Allen, P. B., Berger, H., Chauvet, O., Forro, L., Jarlborg, T., Junod, A., ... & Santi, G. Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃. *Physical Review B*, 53(8), 4393-4398 (1996).
- ⁵⁴ Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T. H., & Tokura, Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426(6962), 55-58 (2003).

-
- ⁵⁵ Cohen, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382), 136-138 (1992).
- ⁵⁶ Atou, T., Chiba, H., Ohoyama, K., Yamaguchi, Y., & Syono, Y. Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 145(2), 639-642 (1999).
- ⁵⁷ Camejo, Y. M. Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia - UFU (2017).
- ⁵⁸ Jona, F., & Shirane, G. *Ferroelectric Crystals*. Dover Publications (1993).
- ⁵⁹ Chiang, Y. M., Birnie, D. P., & Kingery, W. D. *Physical Ceramics. Principles for ceramic science and engineering* (1ª edição). John Wiley & Sons (1996).
- ⁶⁰ Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. *Materials research innovations*, 4(1), 3-26 (2000).
- ⁶¹ Gotardo, R. A. M. Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferroicos Magnetoelétricos. Tese (Doutorado) - Faculdade de Física, Universidade Estadual de Maringá (2011).
- ⁶² Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162(1), 317-338 (1994).
- ⁶³ Cheong, S. W., & Mostovoy, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature materials*, 6(1), 13-20 (2007).
- ⁶⁴ Spaldin, N. A., & Fiebig, M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733), 391-392 (2005).
- ⁶⁵ Vashisth, B. K. Magnetic and electrical properties of pure and substituted bismuth ferrites. *Uttaranchal College of Applied and Life Sciences - Physics* (2019).
- ⁶⁶ Chu, Y. H., Martin, L. W., Holcomb, M. B., Gajek, M., Han, S. J., He, Q., ... & Ramesh, R. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature materials*, 7(6), 478-482 (2008).
- ⁶⁷ Wang, K. F., Liu, J. M., & Ren, Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, 58(4), 321-448 (2009).
- ⁶⁸ Rodrigues, H. D. O. Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO₃ (BFO) com aditivos Bi₂O₃ e PbO para aplicação em dispositivos eletrônicos. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Elétrica, UFC (2010).

-
- ⁶⁹ Neaton, J. B., Ederer, C., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., & Rabe, K. M. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, 71(1), 014113 (2005).
- ⁷⁰ Zhang, H., Liu, W., Wu, P., Hai, X., Guo, M., Xi, X., ... & Wang, S. Novel behaviors of multiferroic properties in Na-Doped BiFeO₃ nanoparticles. *Nanoscale*, 6(18), 10831-10838. (2014).
- ⁷¹ Diéguez, O., González-Vázquez, O. E., Wojdeł, J. C., & Íñiguez, J. First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, 83(9), 094105 (2011).
- ⁷² Wu, J., Fan, Z., Xiao, D., Zhu, J., & Wang, J. Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: ceramic bulks, thin films and nanostructures. *Progress in Materials Science*, 84, 335-402 (2016).
- ⁷³ Yang, J., Li, X., Zhou, J., Tang, Y., Zhang, Y., & Li, Y. Factors controlling pure-phase magnetic BiFeO₃ powders synthesized by solution combustion synthesis. *Journal of alloys and compounds*, 509(37), 9271-9277 (2011).
- ⁷⁴ Das, A., De, S., Bandyopadhyay, S., Chatterjee, S., & Das, D. Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 697, 353-360 (2017).
- ⁷⁵ Safi, R., & Shokrollahi, H. Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material. *Progress in Solid State Chemistry*, 40(1-2), 6-15 (2012).
- ⁷⁶ Sosnowska, I., Neumaier, T. P., & Steichele, E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(23), 4835-4846 (1982).
- ⁷⁷ Martin, L. W., Crane, S. P., Chu, Y. H., Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., ... & Ramesh, R. Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), 434220 (2008).
- ⁷⁸ Čebela, M., Zagorac, D., Batalović, K., Radaković, J., Stojadinović, B., Spasojević, V., & Hercigonja, R. BiFeO₃ perovskites: a multidisciplinary approach to multiferroics. *Ceramics international*, 43(1), 1256-1264 (2017).
- ⁷⁹ Moreau, J. M., Michel, C., Gerson, R., & James, W. J. Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study. *J. Phys. Chem. Solids*, 32(6), 1315-1320 (1971).

-
- ⁸⁰ Catalan, G., & Scott, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced materials*, 21(24), 2463-2485 (2009).
- ⁸¹ Gómez, J. M., Canaria, C., Burgos, R. O., Ortiz, C. A., Supelano, G. I., & Vargas, C. P. Structural study of yttrium substituted BiFeO₃. *Journal of Physics: Conference Series*, 687, 012091 (2016).
- ⁸² Chu, Y. H., Martin, L. W., Holcomb, M. B., & Ramesh, R. Controlling magnetism with multiferroics. *Materials Today*, 10(10), 16-23 (2007).
- ⁸³ Palkar, V. R., John, J., & Pinto, R. Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 80(9), 1628-1630 (2002).
- ⁸⁴ Liu, H., Liu, Z., Liu, Q., & Yao, K. Ferroelectric properties of BiFeO₃ films grown by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 500(1-2), 105-109 (2006).
- ⁸⁵ Pradhan, A. K., Zhang, K., Hunter, D., Dadson, J. B., Loiutts, G. B., Bhattacharya, P., ... & Burger, A. Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*, 97(9) (2005).
- ⁸⁶ Jia, D. C., Xu, J. H., Ke, H., Wang, W., & Zhou, Y. Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(14), 3099-3103 (2009).
- ⁸⁷ Valant, M., Axelsson, A. K., & Alford, N. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 19(22), 5431-5436 (2007).
- ⁸⁸ Palai, R., Katiyar, R. S., Schmid, H., Tissot, P., Clark, S. J., Robertson, J., ... & Scott, J. F. β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, 77(1), 014110 (2008).
- ⁸⁹ Kornev, I. A., Lisenkov, S., Haumont, R., Dkhil, B., & Bellaiche, L. Finite-temperature properties of multiferroic BiFeO₃. *Physical Review Letters*, 99(22), 227602 (2007).
- ⁹⁰ Haumont, R., Kornev, I. A., Lisenkov, S., Bellaiche, L., Kreisel, J., & Dkhil, B. Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃. *Physical review B*, 78(13), 134108 (2008).
- ⁹¹ Arnold, D. C., Knight, K. S., Morrison, F. D., & Lightfoot, P. Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO₃: crystal structure of the orthorhombic β phase. *Physical Review Letters*, 102(2), 027602 (2009).

-
- ⁹² Morozov, M. I., Lomanova, N. A., & Gusarov, V. V. Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth (III) and iron (III) oxides. *Russian journal of general chemistry*, 73(11), 1676-1680 (2003).
- ⁹³ Tyholdt, F., Jørgensen, S., Fjellvåg, H., & Gunnaes, A. E. Synthesis of oriented BiFeO₃ thin films by chemical solution deposition: Phase, texture, and microstructural development. *Journal of materials research*, 20(8), 2127-2139 (2005).
- ⁹⁴ Carvalho, T. T., & Tavares, P. B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*, 62(24), 3984-3986 (2008).
- ⁹⁵ Bernardo, M. S., Jardiel, T., Peiteado, M., Caballero, A. C., & Villegas, M. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(16), 3047-3053 (2011).
- ⁹⁶ Hall, L., & Vlack, V. *Princípios de ciências dos materiais*. Editora Edgard Blucher (2000).
- ⁹⁷ Qi, X., Dho, J., Tomov, R., Blamire, M. G., & MacManus-Driscoll, J. L. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 86(6), 062903 (2005).
- ⁹⁸ Wang, Y. P., Zhou, L., Zhang, M. F., Chen, X. Y., Liu, J. M., & Liu, Z. G. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 84(10), 1731-1733 (2004).
- ⁹⁹ Pandu, R., Yadav, K. L., Kumar, A., Reddy, P. R., & Gupta, A. V. Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of BiFeO₃ multiferroics. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 17, 481-485 (2010).
- ¹⁰⁰ Uchida, H., Yoshikawa, H., Okada, I., Matsuda, H., Iijima, T., Watanabe, T., ... & Funakubo, H. Approach for enhanced polarization of polycrystalline bismuth titanate films by Nd³⁺ / V⁵⁺ cosubstitution. *Applied physics letters*, 81(12), 2229-2231 (2002).
- ¹⁰¹ Gabbasova, Z. V., Kuz'Min, M. D., Zvezdin, A. K., Dubenko, I. S., Murashov, V. A., Rakov, D. N., & Krynetsky, I. B. Bi_{1-x}R_xFeO₃ (R = rare earth): a family of novel magnetoelectrics. *Physics Letters A*, 158(9), 491-498 (1991).
- ¹⁰² Yang, C. H., Kan, D., Takeuchi, I., Nagarajan, V., & Seidel, J. Doping BiFeO₃: approaches and enhanced functionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(46), 15953-15962 (2012).
- ¹⁰³ Uchida, H., Ueno, R., Funakubo, H., & Koda, S. Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO₃ thin films. *J. Appl. Phys.*, 100(1), 014106 (2006).

-
- ¹⁰⁴ Nalwa, K. S., & Garg, A. Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite. *Journal of Applied Physics*, 103(4), 044101 (2008).
- ¹⁰⁵ Hu, G. D., Cheng, X., Wu, W. B., & Yang, C. H. Effects of Gd substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films prepared using metal organic decomposition. *Applied Physics Letters*, 91(23), 232909 (2007).
- ¹⁰⁶ Zhang, Y. J., Zhang, H. G., Yin, J. H., Zhang, H. W., Chen, J. L., Wang, W. Q., & Wu, G. H. Structural and magnetic properties in Bi_{1-x}R_xFeO₃ ($x = 0 - 1$, R = La, Nd, Sm, Eu and Tb) polycrystalline ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(15), 2251-2255 (2010).
- ¹⁰⁷ Zheng, T., & Wu, J. Enhanced piezoelectric activity in high-temperature Bi_{1-x-y}Sm_xLa_yFeO₃ lead-free ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(15), 3684-3693 (2015).
- ¹⁰⁸ Borisevich, A. Y., Eliseev, E. A., Morozovska, A. N., Cheng, C. J., Lin, J. Y., Chu, Y. H., ... & Kalinin, S. V. Atomic-scale evolution of modulated phases at the ferroelectric-antiferroelectric morphotropic phase boundary controlled by flexoelectric interaction. *Nature communications*, 3(1), 1-8 (2012).
- ¹⁰⁹ Delgado, A., García-Sánchez, M. F., M'Peko, J. C., Ruiz-Salvador, A. R., Rodríguez-Gattorno, G., Echevarría, Y., & Fernández-Gutierrez, F. An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: Physical basis. *Journal of chemical education*, 80(9), 1062 (2003).
- ¹¹⁰ Kaur, B., Singh, L., Reddy, V. A., Jeong, D. Y., Dabra, N., & Hundal, J. S. AC impedance spectroscopy, conductivity and optical studies of Sr doped bismuth ferrite nanocomposites. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 4120-4135 (2016).
- ¹¹¹ Brodnikovska, I., Brychevskyia, M., Brodnikovskiyi, Y., Brodnikovskiyi, D., Vasylyev, O., & Smirnova, A. Joint impedance spectroscopy and fractography data analysis of ceria doped scandia stabilized zirconia solid electrolyte modified by powder types and sintering temperature. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 6(1), 128-141 (2018).
- ¹¹² Pereira, J. D. S. Caracterização Elétrica dos sistemas cerâmicos de La_(2/3-x)Li_{3x}TiO₃ e Li₂TiO₃. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Física, UFAM (2018).
- ¹¹³ Erazo, W. O. B. Estudio de la movilidad local ya larga distancia en conductores iónicos de litio con estructura tipo Perovskita y Nasicon. Tesis (Doctorado), Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (2013).
- ¹¹⁴ Chinaglia, D. L., Gozzi, G., Alfaro, R. A. M., & Hessel, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 30, 4504.1-4504.9 (2008).

-
- ¹¹⁵ Sinclair, D. C. Characterisation of electro-materials using ac impedance spectroscopy. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 34(2), 55-65 (1995).
- ¹¹⁶ Macdonald, J. R., & Barsoukov, E. (Eds.). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons (2018).
- ¹¹⁷ Santos, J. C. A. dos. Estudo do comportamento PTCR em cerâmicas de BCT dopadas com íons terra raras. *Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Física, UFS* (2012).
- ¹¹⁸ Silva, R., Curi, M., Furtado, J., Secchi, A., & Ferraz, H. Síntese e caracterização de estruturas anódicas com condutividade elétrica mista, iônica e eletrônica, para uso em células a combustível de óxido sólido. *XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Universidade de São Paulo* (2018).
- ¹¹⁹ Trabelsi, H., Bejar, M., Dhahri, E., Valente, M. A., & Graça, M. P. F. Oxygen-vacancy-related giant permittivity and ethanol sensing response in $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ceramics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 108, 317-325 (2019).
- ¹²⁰ Reis, S. P. dos. Um estudo da influência de defeitos sobre a relaxação dielétrica e outras propriedades físicas relacionadas de filmes finos de BiFeO_3 . *Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP* (2020).
- ¹²¹ Lai, W. *Impedance spectroscopy as a tool for the electrochemical study of mixed conducting ceria*. California Institute of Technology (2007).
- ¹²² Abouzari, M. S., Berkemeier, F., Schmitz, G., & Wilmer, D. On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ionics*, 180(14-16), 922-927 (2009).
- ¹²³ Jorcin, J. B., Orazem, M. E., Pébère, N., & Tribollet, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1473-1479 (2006).
- ¹²⁴ Pajkossy, T., & Jurczakowski, R. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. *Current Opinion in Electrochemistry*, 1(1), 53-58 (2017).
- ¹²⁵ Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bonville, P., Marucco, J. F., & Fusil, S. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals. *Physical Review B*, 76(2), 024116 (2007).
- ¹²⁶ Fruth, V., Mitoseriu, L., Berger, D., Ianculescu, A., Matei, C., Preda, S., & Zaharescu, M. Preparation and characterization of BiFeO_3 ceramic. *Progress in Solid State Chemistry*, 35(2-4), 193-202 (2007).
- ¹²⁷ Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. *Materials science and engineering: An introduction* (10th edition). John Wiley & Sons (2020).

-
- ¹²⁸ Cullity, B. D. Elements of X-ray diffraction (Second printing). Addison-Wesley Publishing Company (1959).
- ¹²⁹ Crouch, S., Skoog, D., & Holler, F. Principles of instrumental analysis (7ª edição). Cengage Learning (2018).
- ¹³⁰ Sena, W. A. F. Propriedades estruturais e controle da estequiometria de filmes finos de BiFeO₃. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP (2019).
- ¹³¹ Calisir, I. Lead-free BiFeO₃–BaTiO₃ high temperature piezoceramics. The University of Manchester (United Kingdom) (2019).
- ¹³² Young, R. A., Larson, A. C., & Paiva-Santos, C. O. Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Atlanta (GA): School of Physics, Georgia Institute of Technology. (1998).
- ¹³³ McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., & Scardi, P. Rietveld refinement guidelines. Journal of Applied Crystallography, 32(1), 36-50 (1999).
- ¹³⁴ Toby, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. Journal of applied crystallography, 34(2), 210-213 (2001).
- ¹³⁵ Williamson, G. K., & Hall, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta metallurgica, 1(1), 22-31 (1953).
- ¹³⁶ Watt, I. M. The principles and practice of electron microscopy. Cambridge University Press (1997).
- ¹³⁷ Dedavid, B. A., Gomes, C. I., & Machado, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdIPUCRS (2007).
- ¹³⁸ Aguilar, E. M. Efecto fotovoltaico en el ferrato de bismuto y ferrato de bismuto impurificado con lantano (BiFeO₃ y Bi_{0,9}La_{0,1}FeO₃). Disertación (Maestría), Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (2014).
- ¹³⁹ Oliveira, L. G. de. Síntese, caracterização estrutural e morfológica da cerâmica ferroelétrica livre de chumbo KNaNbO₃-niobato de sódio e potássio, modificada com molibdênio [K_{0,5}Na_{0,5}][Nb_(1-x)Mo_(x)]O₃. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá (2019).
- ¹⁴⁰ Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., ... & Michael, J. R. Special topics in scanning electron microscopy. In Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis (p. 195-270). Springer, Boston, MA (2003).

-
- ¹⁴¹ Herrmann, P. S., da Silva, M. A., Bernardes F^o, R., Job, A. E., Colnago, L. A., Frommer, J. E., & Mattoso, L. H. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. *Polímeros*, 7, 51-61 (1997).
- ¹⁴² Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9), 930 (1986).
- ¹⁴³ Cappella, B., & Dietler, G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface science reports*, 34(1-3), 1-104 (1999).
- ¹⁴⁴ Bastos, W. B. Domínios ferroelétricos em cerâmicas e materiais nanoestruturados: Investigação por microscopia de piezoresposta. Tese (Doutorado) - Faculdade de Física, UFSCar (2011).
- ¹⁴⁵ Mironov, V. L. Fundamentals of the scanning probe microscopy, the Russian Academy of Sciences. Institute for Physics of Microstructures (2004).
- ¹⁴⁶ Rodrigues, A. D. G., & Galzerani, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física* (2012).
- ¹⁴⁷ Letti, C. J. Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxidos de ferro e polímeros por meio da espectroscopia Raman. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de Brasília (2013).
- ¹⁴⁸ Lima, C. N. Produção e caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora NiSb₂. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Física, UFAM (2014).
- ¹⁴⁹ Lopes, F. N. Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I-pinturas rupestres. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Química, USP (2005).
- ¹⁵⁰ Fukumura, H., Harima, H., Kisoda, K., Tamada, M., Noguchi, Y., & Miyayama, M. Raman scattering study of multiferroic BiFeO₃ single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2), e367-e369 (2007).
- ¹⁵¹ Munévar, J. Síntese e caracterização do sistema BiFeO₃ dopado com terras raras (La, Gd). Dissertação (Mestrado), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (2009).
- ¹⁵² Minussi, F. B. Síntese e propriedades elétricas de perovskitas de iodeto de chumbo e metilamônio. Dissertação (Mestrado) - Fac. de Eng. de Ilha Solteira, UNESP (2019).
- ¹⁵³ Wang, Y., & Nan, C.-W. Effect of Tb doping on electric and magnetic behavior of BiFeO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 103(2), 024103 (2008).

-
- ¹⁵⁴ Oliveira, R. F. de. Filmes nanoestruturados para a detecção de glicose e sacarose em bebidas comerciais. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências e Tecnologia de Materiais de Sorocaba, UNESP (2010).
- ¹⁵⁵ Custodio, R., Kubota, L. T., & de Andrade, J. C. Lei dos processos de absorção da radiação. *Revista Chemkeys*, (3), 1-5 (2000).
- ¹⁵⁶ Pankove, J. I. Optical processes in semiconductors. Courier Corporation (1975).
- ¹⁵⁷ Terrier, C., Chatelon, J. P., & Roger, J. A. Electrical and optical properties of Sb: SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. *Thin solid films*, 295(1-2), 95-100 (1997).
- ¹⁵⁸ Babu, G. A., Thirupugalmanni, K., Ramasamy, P., & Ravikumar, K. Crystal structure and characterization of a novel organic optical crystal: 4-chloro-3-nitrobenzophenone. *Cryst. Res. Technol.: J. Exp. and Ind. Crystallogr.*, 44(5), 561-566 (2009).
- ¹⁵⁹ Maia, L. J. Q., Bernardi, M. I. B., Feitosa, C. A., Mastelaro, V. R., Zanatta, A. R., & Hernandez, A. C. Synthesis and characterization of beta barium borate thin films obtained from the BaO–B₂O₃–TiO₂ ternary system. *Thin Solid Films*, 457(2), 246-252 (2004).
- ¹⁶⁰ Manifacier, J. C., Gasiot, J., & Fillard, J. P. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9(11), 1002 (1976).
- ¹⁶¹ Maia, L. J. Q. Síntese e caracterização de filmes finos do sistema Y₂O₃–Er₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃ para aplicação como amplificadores ópticos planares. Tese (Doutorado) - Faculdade de Física, Universidade de São Paulo (2006).
- ¹⁶² Horcas, I., Fernández, R., Gomez-Rodriguez, J. M., Colchero, J. W. S. X., Gómez-Herrero, J. W. S. X. M., & Baro, A. M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of scientific instruments*, 78(1), 013705 (2007).
- ¹⁶³ National Institutes of Health. (2022). ImageJ (Versão 1.53k) [Software de código aberto]. <https://imagej.nih.gov/ij/>
- ¹⁶⁴ Horibe, Y., Nomoto, M., Inoshita, T., Watanabe, K., Cheong, S. W., Inoue, Y., & Koyama, Y. Quadruple superstructure with antiferroic ionic displacements in Bi_{1-x}Sm_xFeO₃. *Physical Review B*, 100(2), 024105 (2019).
- ¹⁶⁵ Hermet, P., Goffinet, M., Kreisel, J., & Ghosez, P. Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. *Physical Review B*, 75(22), 220102 (2007).

-
- ¹⁶⁶ Yuan, G. L., Or, S. W., & Chan, H. L. W. Raman scattering spectra and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0 - 0.2$) multiferroic ceramics. *Journal of Applied Physics*, 101(6), 064101 (2007).
- ¹⁶⁷ Sharma, P., Varshney, D., Satapathy, S., & Gupta, P. K. Effect of Pr substitution on structural and electrical properties of BiFeO_3 ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 143(2), 629-636 (2014).
- ¹⁶⁸ Sharma, P., Saxena, P., Kumar, A., & Varshney, D. Structural and multiferroic properties of $\text{Bi}_{0.885}\text{Sm}_{0.115}\text{FeO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 706, 609-615 (2017).
- ¹⁶⁹ Anthonyraj, C., Muneeswaran, M., Gokul Raj, S., Giridharan, N. V., Sivakumar, V., & Senguttuvan, G. Effect of samarium doping on the structural, optical and magnetic properties of sol-gel processed BiFeO_3 thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(1), 49-58 (2015).
- ¹⁷⁰ Singh, H., & Yadav, K. L. Structural, dielectric, vibrational and magnetic properties of Sm doped BiFeO_3 multiferroic ceramics prepared by a rapid liquid phase sintering method. *Ceramics International*, 41(8), 9285-9295 (2015).
- ¹⁷¹ Zhang F, Zeng X, Bi D, Guo K, Yao Y, Lu S. Dielectric, ferroelectric, and magnetic properties of Sm-doped BiFeO_3 ceramics prepared by a modified solid-state-reaction method. *Materials (Basel)*, 11(11):2208 (2018).
- ¹⁷² E. Palaimiene, J. Macutkevicius, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, and J. Banys. Dielectric investigations of polycrystalline samarium bismuth ferrite ceramic. *Applied Physics Letters* 106, 012906 (2015).
- ¹⁷³ H. Hemanta Singh and H. Basantakumar Sharma. Enhanced electrical and magnetic properties of samarium (Sm) doped multiferroic bismuth ferrite (BFO) ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, vol. 203, 120–132 (2019).
- ¹⁷⁴ Pattanayak, S., Choudhary, R.N.P. & Das, P.R. Effect of Sm-substitution on structural, electrical and magnetic properties of BiFeO_3 . *Electron. Mater. Lett.* 10, 165–172 (2014).
- ¹⁷⁵ Minussi, F. B., Borges, F. V. A., Araújo, E. B. Charge transport and dielectric characteristics of $\text{Sm}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ thin films from the perspective of grain and grain boundary properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 56(35), 355302 (2023).
- ¹⁷⁶ Kenneth S. Cole, Robert H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.* 9, 341 (1941).

-
- ¹⁷⁷ Singh, H., & Yadav, K. L. Synthesis and thermal, structural, dielectric, magnetic and magnetoelectric studies of BiFeO₃–MgFe₂O₄ nanocomposites. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(2), 574-579 (2015).
- ¹⁷⁸ Richard Tilley, *Understanding solids*, Wiley (2nd. ed.), 592p. (2013).
- ¹⁷⁹ Sinclair, D. C., & West, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance. *Journal of Applied Physics*, 66(8), 3850-3856 (1989).
- ¹⁸⁰ Jonscher, A. K. *Dielectric relaxation in solids* chelsea dielectric press, London. Jonscher AK (1983).
- ¹⁸¹ Zhou, Y., Huang, X., Jiang, L., Hou, Y., Lin, H., Cheng, Z., & Sun, D. Impedance behaviors of Nd-doped BiFeO₃ ceramics with $0,10 \leq x \leq 0,30$. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(33), 25475-25487 (2022).
- ¹⁸² Yuan, G. L., & Or, S. W. Enhanced piezoelectric and pyroelectric effects in single-phase multiferroic Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ ($x = 0 - 0,15$) ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 88(6), 062905 (2006).
- ¹⁸³ Lutz Mühlenbein, Chandra Bhal Singh, Angelika Hähnel, Sade Campbell, Christian Hagendorf, and Akash Bhatnagar, Impact of samarium on the growth of epitaxial bismuth ferrite thin films. *Phys. Status Solidi B*, 257, 1900625 (2020).
- ¹⁸⁴ Hassanien, A. S., Akl, A. A., & El Radaf, I. M. Comparative studies for determining the optical band-gap energy of the Novel polycrystalline thin ZnGa₂S₄ films sprayed at different film thicknesses (2021).
- ¹⁸⁵ Massaccesi, S., Sanchez, S., & Vedel, J. Electrodeposition of indium selenide In₂Se₃. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 412(1-2), 95-101 (1996).
- ¹⁸⁶ Valdés, M., Vázquez, M., & Goossens, A. Electrodeposition of CuInSe₂ and In₂Se₃ on flat and nanoporous TiO₂ substrates. *Electrochimica Acta*, 54(2), 524-529 (2008).
- ¹⁸⁷ Julien, C., Eddrief, M., Kambas, K., & Balkanski, M. Electrical and optical properties of In₂Se₃ thin films. *Thin Solid Films*, 137(1), 27-37 (1986).
- ¹⁸⁸ Arora, M., Sati, P. C., Chauhan, S., Chhoker, S., Panwar, A. K., & Kumar, M. Structural, optical and multiferroic properties of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by soft chemical route. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26, 443-448 (2013).
- ¹⁸⁹ Mukherjee, A., Basu, S., Manna, P. K., Yusuf, S. M., & Pal, M. Enhancement of multiferroic properties of nanocrystalline BiFeO₃ powder by Gd-doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 598, 142-150 (2014).

-
- ¹⁹⁰ Joshi, U. A., Jang, J. S., Borse, P. H., & Lee, J. S. Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO₃ nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications. *Applied Physics Letters*, 92(24), 242106 (2008).
- ¹⁹¹ E. Markiewicz, B. Hilczer, M. Błaszcyk, A. Pietraszko, E. Talik. Dielectric properties of BiFeO₃ ceramics obtained from mechanochemically synthesized nanopowders. *J Electroceram* 27:154–161 (2011).
- ¹⁹² T. Durga Rao and Saket Asthana. Evidence of improved ferroelectric phase stabilization in Nd and Sc co-substituted BiFeO₃. *Journal of Applied Physics* 116, 164102 (2014).
- ¹⁹³ Mahasweta Banerjee, Ayan Mukherjee, Amit Banerjee, Debajyoti Das and Soumen Basu. Enhancement of multiferroic properties and unusual magnetic phase transition in Eu doped bismuth ferrite nanoparticles. *New J. Chem.*, 41, 10985-10991 (2017).
- ¹⁹⁴ P. Baettig, C. F. Schelle, R. LeSar, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, *Chem. Mater.* 17, 1376 (2005).
- ¹⁹⁵ Daisuke Kan, Lucia Pálová, Varatharajan Anbusathaiah, Ching Jung Cheng, Shigehiro Fujino, Valanoor Nagarajan, Karin M. Rabe, and Ichiro Takeuchi. Universal behavior and electric-field-induced structural transition in rare-earth-substituted BiFeO₃. *Adv. Funct. Mater.* 20, 1108–1115 (2010).