

GOHNNY ACERO LAURA

**Efeitos condutivos e polares em filmes finos de óxidos complexos visando aplicação em
memórias de múltiplos estados**

Guaratinguetá
2024

Gohnny Acero Laura

Efeitos condutivos e polares em filmes finos de óxidos complexos visando aplicação em memórias de múltiplos estados

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Física na área de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

Coorientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Guaratinguetá
2024

L364a Laura, Gohnny Acero
Efeitos condutivos e polares em filmes finos de óxidos complexos visando aplicação em memórias de múltiplos estados / Gohnny Acero Laura - Guaratinguetá, 2024.
126 f : il.
Bibliografia: f. 111-126

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2024.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Coorientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

1. Filmes finos. 2. Fotoluminescência. 3. Ferroelectricidade.
I. Título.

CDU 53(043)

GOHNNY ACERO LAURA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM FÍSICA”

PROGRAMA: FÍSICA E ASTRONOMIA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. Ernesto Vieira Neto
Coordenador


BANCA EXAMINADORA:



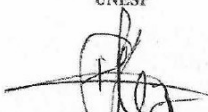
Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador - UNESP



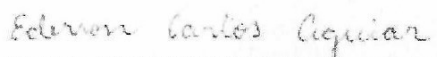
Prof. Dr. OLIVIA MARIA BERENGUE
UNESP



Prof. Dr. SAULO HENRIQUE PEREIRA
UNESP



Prof. Dr. FILIBERTO GONZÁLEZ GARCIA
UNIFEI



Prof. Dr. EDERSON CARLOS DE AGUIAR
UEMS

ABRIL de 2024

DADOS CURRICULARES

GOHNNY ACERO LAURA

NASCIMENTO	12/04/1982 – Puno - Peru
FILIAÇÃO	Santiago Acero Candia Amelia Simona Laura Paucar
2001/2010	Curso de Graduação Física aplicada Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann
2015/2017	Curso de Pós-graduação Mestrado em Física – Área de Concentração Matéria condensada Universidade Federal de Itajubá
2019/2021	Curso de Pós-graduação Especialização em Formação Didático-Pedagógica para Cursos na Modalidade a distância Universidade Virtual do Estado de São Paulo
2021/2023	Curso de Pós-graduação Especialização em Data Science e Analytics Universidade de São Paulo
2019/2024	Curso de Pós-graduação Doutorado em Física - Área de Concentração Física Aplicada Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

AGRADECIMENTOS

Expresso minha sincera gratidão a minha mãe, cujo apoio e carinho são inestimáveis e eternos.

Ao Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões, meu orientador, manifesto meu reconhecimento pelos valiosos ensinamentos, paciência e amizade proporcionados ao longo deste percurso acadêmico.

Estendo meus agradecimentos aos dedicados professores e funcionários da UNESP-FEG, cujos ensinamentos e auxílio foram fundamentais durante o período do doutorado.

À Capes e Univesp, expresso minha profunda gratidão pelo apoio financeiro concedido ao longo do curso, o qual foi essencial para a realização deste empreendimento acadêmico.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, N° 2018/18236-4) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, N° 13/07296-2).

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Célula unitária da estrutura perovskita ideal Pm-3m.....	6
Figura 02 - (a) Vista de frente da estrutura cúbica do BaTiO ₃ ; (b) Abaixo de 120°C, ocorre uma modificação tetragonal na estrutura; (c) Dipolo elétrico formado.....	9
Figura 03 - Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo aplicado.....	10
Figura 04 - Estrutura do BBO. (a) A célula unitária pseudo-cúbica de BBO, e as setas azuis correspondem a deformação modo deslocamento. (b) Deformações dos octaedros do BBO na estrutura pseudo-cúbica com diferentes estados de valência.....	11
Figura 05 - A diminuição dos parâmetros da rede da célula unitária e a variação do ângulo de inclinação dos octaedros BiO ₆ em BBO em função da temperatura.....	12
Figura 06 - Diagrama de transição de fase do BBO.....	12
Figura 07 - Estrutura cristalina BBO em diferentes fases.....	13
Figura 08 - Diagrama de fase proposto para o sistema (Ba _{1-x} K _x BiO ₃).....	14
Figura 09 - Diagrama de fase do BaPb _{1-x} Bi _x O ₃	15
Figura 10 - Diagrama de fases do BaBiO _{3-x}	16
Figura 11 - Representação esquemática do método dos precursores poliméricos.....	22
Figura 12 - Estágios da deposição de filmes finos pelo método de <i>spin-coating</i>	22
Figura 13 - Ilustração de como o crescimento heteroepitaxial induz tensão no cristal de sobreposição, modificando os parâmetros da rede do <i>bulk</i>	26
Figura 14 - Ciclos de histerese de <i>P-E</i> e <i>S-E</i>	29
Figura 15 - Caracterização da densidade de corrente-voltagem (<i>J-V</i>) e estrutura de bandas da SCLC.....	31
Figura 16 - Distribuição de portadores em filme dielétrico sob injeção baixa de portadores ($V \leq V_{tr}$) na condução limitada por carga espacial. (a) Injeção muito baixa ($V < V_{tr}$, $n < n_0$, $\tau_c > \tau_d$), (b) relaxamento dielétrico e redistribuição de portadores, e (c) Injeção baixa em V_{tr} ($V = V_{tr}$, $n = n_0$, $\tau_c = \tau_d$).....	33
Figura 17 - Distribuição de portadores em filme dielétrico sob injeção alta de portadores ($V > V_{tr}$) na condução limitada por carga espacial. (a) Injeção alta ($V > V_{tr}$, $n < n_0 < N_t$, $\tau_c < \tau_d$), (b) limitada por armadilhas preenchidas ($V_{tr} < V < V_{TFL}$, $n < n_0 < N_t$, $E_{Fn} < E_t$): partes das armadilhas são preenchidas (<i>Trapped behavior</i>), e (c) limitada pela carga espacial ($V >$	

V_{TFL} , $n_0 > N_t$, $E_{Fn} > E_t$: todas as armadilhas são preenchidas (<i>Trap-free behavior</i>).....	34
Figura 18 - Curvas de $M-H$ para diferentes materiais: (a) diamagnético (DM), (b) paramagnético (PM), (c) partículas ferromagnéticas (FM) (multi-domínios é único domínio) ou (d) superparamagnética (SPM).....	36
Figura 19 - Fluxograma da síntese das resinas poliméricas do bário e bismuto.....	39
Figura 20 - Diagrama de deposição dos filmes finos pelo método <i>Spin-Coating</i>	41
Figura 21 - Fluxograma do processo de deposição, temperaturas de pré-tratamento e tratamento térmico dos filmes.....	43
Figura 22 - Curvas da decomposição térmica dos pós BBO37, BBO55 e BBO82.....	53
Figura 23 - Curvas TG/DTG obtidas a uma taxa de aquecimento de 5°/min em condições de ar estático para as amostras BBO37, BBO55 e BBO82.....	54
Figura 24 – $FEG-SEM$ dos filmes finos BBO37 com pré-tratamento térmico (a) 100, 250 e 325 °C; (b) 100, 250 e 350 °C; (c) 100, 250 e 375 °C; BBO55 com pré-tratamento térmico (d) 100, 250 e 325 °C; (e) 100, 250 e 350 °C; (f) 100, 250 e 375 °C; BBO82 com pré-tratamento térmico (g) 100, 250 e 325 °C; (h) 100, 250 e 350 °C; (i) 100, 250 e 375 °C; tratadas termicamente a 600 °C por 30 minutos.....	56
Figura 25 - (a) Difrátograma de raios X e região ampliada de (b) 22° a 34° e (c) 45° a 70° para os filmes BBO37, BBO55 e BBO82, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	57
Figura 26 - Análise de Rietveld das amostras (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82 depositadas em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratadas termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	59
Figura 27 - TEM , $FEG-SEM$ (<i>inset</i>) e gráficos de distribuição de tamanho de partícula para os filmes (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	61
Figura 28 - Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos filmes finos (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	63
Figura 29 - Gráfico de T_{auc} da função de Kubelka-Munk e espectros de absorção de amostras dos filmes finos (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82.....	67

Figura 30 – Curvas de histerese para BBO37, BBO55 e BBO82 depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	68
Figura 31 - <i>C-V</i> e <i>S-V</i> para filmes de BBO, depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos. (a) BBO37 (<i>C-V</i>), (b) BBO55 (<i>C-V</i>), (c) BBO82 (<i>C-V</i>), (d) BBO37 (<i>S-V</i>), (e) BBO55 (<i>S-V</i>), (f) BBO82 (<i>S-V</i>).....	71
Figura 32 – Figura 32 - <i>PFM</i> (a) Histerese local em escala nanométrica e fora do plano para o filme BBO37, (b) BBO55 e (c) o filme BBO82.....	73
Figura 33 - (a) Caracterização <i>J-V</i> , (b) <i>J-V</i> (em escala logarítmica), (c) $\log J$ vs. $V^{1/2}$, (d) $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$ dos filmes finos BBO37, depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si, tratados termicamente a 600°C por 30 minutos.....	76
Figura 34 - (a) Caracterização <i>J-V</i> , (b) <i>J-V</i> (em escala logarítmica), (c) $\log J$ vs. $V^{1/2}$, (d) $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$ dos filmes finos BBO55, depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si, tratados termicamente a 600°C por 30 minutos.....	71
Figura 35 - (a) Caracterização <i>J-V</i> , (b) <i>J-V</i> (em escala logarítmica), (c) $\log J$ vs. $V^{1/2}$, (d) $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$ dos filmes finos BBO82, depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si, tratados termicamente a 600°C por 30 minutos.....	78
Figura 36 – Curvas de histerese (<i>M-H</i>) dos filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	81
Figura 37 – Ajuste à Lei de Aproximação à Saturação (LAS) para os filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	84
Figura 38 - (a) A derivada de <i>M</i> em relação a <i>H</i> (dM/dH) em função do campo magnético aplicado nas curvas de magnetização e (b) Variação da magnetização de saturação (<i>M_s</i>) e da constante de anisotropia magnetocristalina (<i>K₁</i>) para os filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em atmosfera estática por 30 minutos.....	87
Figura 39 - Espectro Bi 4f para os filmes finos (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82 decompostos em dois <i>spin-split spectra</i> correspondentes às contribuições de Bi ³⁺ e Bi ⁵⁺ e O 1s para (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82 cristalizados em ar estático.....	89

Figura 40 - (a) <i>XRD</i> para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos. (b-c) Apresenta a análise de como o pico BBO (10-1) se altera nas amostras BBO600 e BBO800, respectivamente.....	93
Figura 41 - (a-b) Micrografias de <i>SEM</i> (x10k) para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos. O <i>inset</i> ilustra as micrografias de <i>SEM</i> de maior ampliação (x50k), micrografia de força atômica (<i>AFM</i>) e gráficos da distribuição do tamanho do grão.....	95
Figura 42 - Curvas de histerese para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos.....	98
Figura 43 - (a-b) Gráficos C-V e (c-d) curvas de fadiga por polarização para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos.....	101
Figura 44 - (a-b) Caracterização <i>J-V</i> para filmes finos de BBO tratado termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos. O <i>inset</i> ilustra características <i>log J vs. log V</i>	103
Figura 45 - Gráficos <i>log J vs. V^{1/2}</i> e <i>log J/V vs. V^{1/2}</i> para filmes finos de BBO tratados termicamente a (a-b) 600°C (BBO600) e (c-d) 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Classificação dos grupos espaciais segundo a notação de Glazer.....	08
Tabela 02 – Considerações para a escolha do substrato e suas principais características.....	25
Tabela 03 – Especificação dos reagentes utilizados na preparação das resinas poliméricas.....	37
Tabela 04 - Viscosidade e pH das soluções BBO a 25°C.....	53
Tabela 05 – Etapas térmicas de perda de massa para as resinas BBO37, BBO55 e BBO82.....	55
Tabela 06 - Dados estruturais dos filmes de BBO37, BBO55 e BBO82 obtidos por meio do refinamento de Rietveld, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	60
Tabela 07 – Análise dos espectros de PL para os filmes finos BBO37, BBO55 e BBO82 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	64
Tabela 08 - Dados polares e elétricos para os filmes BBO37, BBO55 e BBO82, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	75
Tabela 09 - Dados elétricos obtidos para os filmes BBO37, BBO55 e BBO82, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	80
Tabela 10 - Dados magnéticos obtidos para filmes finos BBO37, BBO55 e BBO82 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.....	88
Tabela 11 - Dados elétricos obtidos a partir das características <i>J-V</i> para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BBO	Bismutato de bário
BBO37	Bismutato de bário com proporções Ba/Bi (30/70)
BBO55	Bismutato de bário com proporções Ba/Bi (50/50)
BBO82	Bismutato de bário com proporções Ba/Bi (80/20)
BBO600	Bismutato de bário com proporções (50/50) tratado termicamente a 600 °C
BBO800	Bismutato de bário com proporções (50/50) tratado termicamente a 800 °C
SCLC	Condução limitada pela carga espacial
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
FEG-SEM	Microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo
MFA	Microscopia de força atômica
PL	Fotoluminescência
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
LAS	Lei de aproximação à saturação
CDW	<i>Charge density wave</i>
DM	Diamagnetismo
PM	Paramagnetismo
FM	Ferrromagnetismo
SPM	Superparamagnetismo
VSM	Magnetometria de amostra vibrante
PFM	Microscopia de força de piezoresposta
FWHM	Largura total à meia altura
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i>
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível
NV-FerAM	Memória de Acesso Aleatório Ferroelétrica Não Volátil
GB	Fronteira de grão
NGG	Crescimento normal de grãos
AGG	Crescimento anormal de grãos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	BISMUTATO DE BÁRIO – BBO.....	5
3.1.1	Estrutura perovskita.....	5
3.1.2	Estrutura BBO.....	11
3.2	MÉTODO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS.....	21
3.3	SPIN COATING.....	22
3.4	FILMES FINOS.....	24
3.5	TIPOS DE CRESCIMENTO.....	27
3.6	INTERFACES.....	27
3.7	HISTERESES FERROELÉTRICA E PIEZOELETRICA.....	28
3.8	RESISTÊNCIA A FADIGA.....	30
3.9	CONDUÇÃO LIMITADA POR CARGA ESPACIAL (SCLC).....	30
3.10	CONCEITOS BÁSICOS DE MAGNETISMO.....	34
3.10.1	Classificação dos materiais magnéticos.....	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....;	37
4.2	METODOLOGIA DE SÍNTESE DAS RESINAS POLIMÉRICAS PELO MÉTODO DE PECHINI.....	38
4.2.1	Preparação das resinas poliméricas de bário e bismuto.....	38
4.2.2	Mistura homogênea das resinas poliméricas de bário e bismuto.....	38
4.2.3	Limpeza dos substratos.....	40
4.2.4	Deposição dos filmes finos.....	41
4.2.5	Tratamento térmico dos filmes finos.....	41
4.2.6	Estudo das temperaturas de pré-tratamento térmico na chapa de aquecimento e tratamento térmico no forno.....	42
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	44
4.3.1	Determinação da viscosidade da solução.....	44

4.3.2.	Análise Térmica.....	45
4.3.2.1	Termogravimétrica (<i>Tg</i>).....	45
4.3.3	Difração de Raios X (<i>DRX</i>).....	45
4.3.4	Transmissão Eletrônica de Microscopia (<i>TEM</i>) e Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo (<i>FEG-SEM</i>).....	46
4.3.5	Microscopia De Força Atômica (<i>MFA</i>).....	47
4.3.6	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (<i>XPS</i>).....	48
4.3.7	Espectroscopia UV-Visível (<i>UV-Vis</i>) e fotoluminescência (<i>PL</i>).....	48
4.3.8	Caracterização dos Domínios Ferroelétricos e do Coeficiente Piezoelétrico por MFA.....	49
4.3.9	Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica.....	50
4.3.10	Determinação do Mecanismo de Fadiga Ferroelétrica.....	50
4.3.11	Curva característica <i>J-V</i> e magnetometria de amostra vibrante (<i>VSM</i>).....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS.....	52
5.1.1	Viscosidade.....	52
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS.....	53
5.2.1	Análise térmica.....	53
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS.....	55
5.3.1	Análise de microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo.....	55
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE PEROVSKITA DE BISMUTATO DE BÁRIO COM DISTINTA PROPORÇÃO DE Ba/Bi.....	57
5.4.1	Análise de difração de raios X e Rietveld dos filmes.....	57
5.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão e microscópio eletrônico de varredura (<i>FEG-SEM</i>).....	61
5.4.3	Espectroscopia de Fotoluminescência (<i>PL</i>).....	63
5.4.4	Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (<i>UV-Vis</i>).....	65
5.4.5	Polarização – Voltagem (<i>P-V</i>).....	67
5.4.6	Capacitância-Voltagem (<i>C-V</i>) e Deformação-Voltagem (<i>S-V</i>).....	71
5.4.7	Microscopia de Força de Piezorresposta (<i>PFM</i>).....	71
5.4.8	Caracterização elétrica dos filmes finos.....	74
5.4.9	Caracterização magnética dos filmes finos.....	81

5.4.10	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS).....	89
5.5	CARACTERIZAÇÃO DO FILME FINO BBO55 EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMENTO.....	92
5.5.1	Caracterização (micro)estrutural.....	92
5.5.2	Resposta Elétrica.....	98
6	CONCLUSÃO.....	108
7	TRABALHOS FUTUROS.....	109
	REFERÊNCIAS.....	111

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo analisar as propriedades polares, ferroelétricas, piezoelétricas, ópticas e magnéticas de filmes finos de BaBiO₃ obtidos pelo método dos precursores poliméricos, variando as proporções de Ba/Bi. Para uma melhor designação das amostras, foram utilizados os seguintes códigos: (80/20) (BBO82), (50/50) (BBO55) e (30/70) (BBO37). As análises de Rietveld indicam a cristalização em estrutura romboédrica de BaBiO₃ (grupo espacial R-3R), sem a presença de fases secundárias. As propriedades de deformação, dielétrica, ferroelétrica e piezoelétrica são fortemente influenciadas pela textura do filme. A amostra BBO55 exibe uma orientação preferencial ao longo do plano (341), sem *imprint* e *gap* de polarizações, apresentando altas respostas piezoelétricas ($d_{33-eff} \approx 45,7$ pm/V) e ferroelétricas ($P_r \approx 19,87$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). As propriedades ópticas e magnéticas são dependentes das variações no tamanho do grão e dos tipos de vacâncias. Os resultados de fotoluminescência indicam a presença significativa de vacâncias de oxigênio e *clusters* [BiO₅.V_O] na amostra BBO37, melhorando a razão M_r/M_s devido à morfologia em forma de placas. Este filme demonstra um comportamento superparamagnético devido à facilidade de alternância de domínios sob campo externo. A espectroscopia de fotoelétrons de raios X revela a interação entre Bi³⁺ e Bi⁵⁺, afetando a resposta magnética. A temperatura impacta a cristalização, morfologia, resistência à fadiga e corrente de fuga. A 800°C, o filme BBO55 apresenta uma estrutura granular em forma de placas, com corrente de fuga alinhada ao mecanismo denominado voltagem do limite de preenchimento por armadilhas (V_{TFL}). Por outro lado, o filme BBO55 a 600°C exibe grãos arredondados, pouca porosidade e a teoria da condução em altos campos elétricos, bem descrita pelo mecanismo de condução limitada por carga espacial (SCLC). O desempenho superior a 600°C destaca-se pela elevada resistência à fadiga em 10⁷ ciclos de polarização. Essas descobertas são pertinentes para o desenvolvimento de materiais polares livres de chumbo com potencial aplicação em dispositivos eletrônicos, tais como sensores de campo magnético, interruptores, atuadores, dispositivos de memória e spintrônica.

PALAVRAS-CHAVE: Filme fino; Método do precursor polimérico; BaBiO₃; Ferroelétrico; Piezoelétrico; Fotoluminescência, Magnetismo; Fadiga; Corrente de fuga.

ABSTRACT

This research aims to analyze the polar, ferroelectric, piezoelectric, optical, and magnetic properties of thin films of BaBiO₃ obtained through a polymeric precursor, while varying the Ba/Bi ratios. For better sample designations, the following codes were employed: (80/20) (BBO82), (50/50) (BBO55), and (30/70) (BBO37). Rietveld analyses indicate crystallization in a rhombohedral structure of BaBiO₃ (R-3R space group), with no presence of secondary phases. Deformation, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties are strongly influenced by the film texture. The BBO55 sample exhibits a preferred orientation along the (341) plane, without imprint and polarization gap, demonstrating high piezoelectric ($d_{33\text{-eff}} \approx 45.7$ pm/V) and ferroelectric ($P_r \approx 19.87$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) responses. Optical and magnetic properties depend on variations in grain size and vacancy types. Photoluminescence results indicate significant oxygen vacancies and vacancy clusters [BiO_5, V_o] in the BBO37 sample, improving the M_r/M_s ratio due to plate-like morphology. This film displays superparamagnetic behavior due to domain switching ease under an external field. X-ray photoelectron spectroscopy reveals the interaction between Bi³⁺ and Bi⁵⁺, influencing the magnetic response. Temperature impacts crystallization, morphology, fatigue resistance, and leakage current. At 800°C, the BBO55 film exhibits a plate-like grain structure, with leakage current characterization aligned with the traps-filled limit voltage (V_{TFL}) mechanism. On the other hand, the BBO55 film at 600°C shows rounded grains, low porosity, and theory of high field conduction, is well described by the space charge limited conduction (SCLC) mechanism. Superior performance above 600°C is highlighted by the high fatigue resistance over 10^7 switching cycles. These findings are relevant for the development of lead-free materials to be applied in electronics, such as magnetic field sensors, switches, actuators, memory devices, and spintronics.

KEYWORDS: Thin film; Polymeric precursor method; BaBiO₃; Ferroelectric; Piezoelectric; Photoluminescence; Magnetism; Fatigue; Leakage current.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, tem-se observado um crescente interesse da comunidade científica nas temáticas relacionadas ao armazenamento e transmissão mais eficiente de dados na área da tecnologia da informação. Notáveis esforços têm sido empreendidos com o intuito de aprimorar os sistemas de armazenamento de dados, visando à otimização da eficiência, à minimização da perda de energia, à extensão do tempo de vida útil, à redução dos custos de produção e à capacidade de operação em temperaturas mais elevadas (DUTTA et al., 2023). Desde a década de 1960, os materiais multiferróicos têm sido reconhecidos como substâncias que manifestam simultaneamente duas ou mais das propriedades ferroicas primárias, tais como ferroeletricidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade, em uma mesma fase (DWIVEDI, 2023). Nesse contexto, os dados são armazenados nos estados de polarização e magnetização espontânea. A possibilidade de implementação de dispositivos de estado binário, como um capacitor ferroelétrico reversível por estímulos elétricos, emerge em condições de campo nulo, quando dois estados de polarização distintos, $+P_r$ ou $-P_r$, se tornam viáveis. Tensão mecânica, campo elétrico, estrutura cristalina, tamanho de grão e temperatura são fatores determinantes que influenciam o comportamento ferroelétrico (LOTTERMOSER et al., 2021). Recentemente, as memórias ferroelétricas têm capturado substancial interesse por parte dos pesquisadores, sendo aplicadas em diversos dispositivos, tais como computadores portáteis, telefones celulares e câmeras digitais. Adicionalmente, a combinação destas memórias com o magnetismo tem proporcionado uma ampla gama de aplicações nos domínios da supercondutividade e da spintrônica (LOCATELLI et al. 2020).

Devido à sua elevada temperatura de Curie e às suas destacadas propriedades ferroelétricas, o titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ - PZT) emerge como um dos materiais mais minuciosamente investigados para aplicação em memórias não voláteis. Reconhecido como o mais apropriado dentre todos os materiais ferroelétricos para essa finalidade (SALAZAR et al., 2021), o PZT, entretanto, enfrenta significativos desafios de degradação, incluindo fadiga ferroelétrica, envelhecimento e elevada corrente de fuga quando depositado em eletrodos de platina (ARUCHAMY et al., 2021; LAZAR et al., 2023).

Recentemente, foram desenvolvidos novos materiais ferroelétricos com o objetivo de mitigar a fadiga em capacitores ferroelétricos que fazem uso de eletrodos de platina. Conforme indicado pelos dados disponíveis, a deposição de materiais contendo bismuto em substratos monocristalinos não apresentam problemas de degradação. Além disso, esses filmes exibem comportamento tanto isolante topológico quanto supercondutor. A notável coexistência de propriedades ferroelétricas e magnéticas nesse material, reconhecido como multiferróico, tem suscitado considerável interesse na comunidade científica (PALSTRA et al., 2006). Esse acoplamento abre possibilidades inovadoras para a criação de métodos não destrutivos de armazenamento de dados em componentes de memória ferroelétrica. Além disso, esse material representa uma escolha ambientalmente sustentável para substituir compostos ferroelétricos e piezelétricos que contenham chumbo. No entanto, um desafio significativo que dificulta a aplicação eficaz de materiais multiferróicos em cenários práticos, especialmente em temperatura ambiente, é a considerável disparidade entre as temperaturas de transição magnética e ferroelétrica.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo da presente pesquisa é o desenvolvimento de filmes finos com microestrutura controlada, visando aplicações em memórias de múltiplos estados. Pretende-se analisar os efeitos polares, condutivos, piezoelétricos e magnéticos manifestados pelos óxidos complexos em estudo, levando em consideração diferentes proporções de Ba/Bi e distintas temperaturas de tratamento. A intenção é validar a propriedade multiferróica inerente a esse material, explorando suas características em diversas condições experimentais.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Realização da síntese de resinas poliméricas de BaBiO₃ em diversas proporções de Ba/Bi, empregando o método dos precursores poliméricos, sob condições de pH = 10 e viscosidade controlada.

b) Elaboração de filmes finos contendo diferentes proporções de Ba/Bi, os quais são depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si utilizando a técnica de *spin-coating*. Posteriormente, procede-se com pré-tratamentos térmicos e tratamentos térmicos visando a cristalização, com o intuito de otimizar as propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e magnéticas.

c) Otimização de variáveis de processamento, como viscosidade, número de camadas, temperatura e tempo de pré-tratamento e tratamento térmico, proporção Ba/Bi, atmosfera e substrato.

d) Avaliação da formação da estrutura cristalina e morfologia dos filmes, variando a proporção Ba/Bi, temperaturas na chapa de aquecimento e tratamento térmico. Essa avaliação é conduzida por técnicas como difração de raios-x (*DRX*), análise de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-SEM), microscopia de força atômica (*MFA*), Espectroscopia de fotoluminescência (*PL*) e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (*XPS*).

e) Avaliação das propriedades ferroelétricas, piezoelétricas, dielétricas e magnéticas dos filmes mediante variações na proporção Ba/Bi e temperatura de tratamento. Essa avaliação inclui o comportamento ferroelétrico analisado por técnicas como histerese ferroelétrica ($P-V$), histerese magnética ($M-H$), curvas de histerese piezoelétrica ($S-V$), curvas de capacitância voltagem ($C-V$) e testes de fadiga ferroelétrica.

f) Investigação do mecanismo de nucleação dos domínios piezoelétricos em regiões no plano e fora do plano em função do campo elétrico aplicado.

g) Avaliação do mecanismo de condução dominante nos filmes por meio de análises das curvas $J-V$, $\log J - \log V$, $\log V - V^{1/2}$ e $\log J/V - V^{1/2}$.

h) Avaliação do comportamento magnético mediante a aplicação do método de ajuste à lei de aproximação à saturação (LAS) e análise da derivada da magnetização em relação ao campo magnético (dM/dH) em função do campo magnético (H).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentadas algumas propriedades e conceitos essenciais relacionados à estrutura perovskita, com ênfase ao BaBiO₃ (BBO). Serão abordadas as características do método de síntese utilizado nesta pesquisa, juntamente com os fundamentos subjacentes a esse processo.

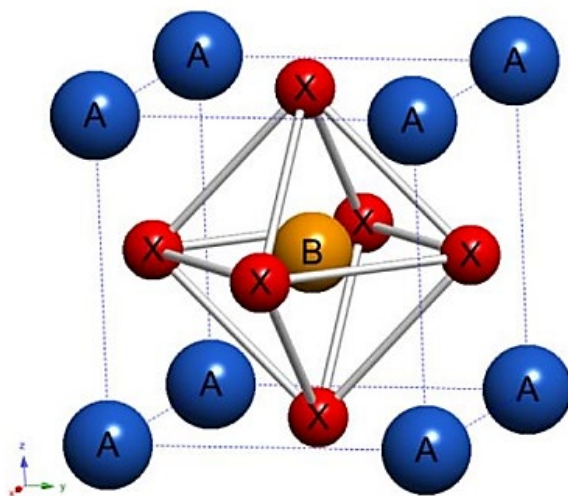
3.1 BISMUTATO DE BÁRIO – BBO

3.1.1 Estrutura perovskita

A maioria dos materiais cerâmicos exibe estruturas cristalinas complexas, caracterizadas pelo compartilhamento de elétrons através de covalência ou pela transferência de elétrons de um átomo para outro, resultando na formação de ligações iônicas. Essa propriedade confere aos materiais cerâmicos uma notável estabilidade. Além disso, tais materiais apresentam um elevado ponto de fusão, destacando-se por sua dureza, resistência e propriedades isolantes. Em condições de elevada temperatura, devido à maior mobilidade dos elétrons, ocorre a condução de eletricidade (GRIESHAMMER, 2020).

A nomenclatura "perovskita" é uma homenagem ao Conde L.A. Perovski da Rússia, em reconhecimento aos seus estudos sobre o mineral CaTiO₃. Sua formulação geral possui simetria ABO₃, em que A representa o maior dos cátions, geralmente um metal alcalino ou alcalino terroso, enquanto B é um metal de transição. A célula unitária é cúbica simples, conforme ilustrado na Figura 01, em que os íons A ocupam os vértices, os íons B se localizam no centro do cubo, e os íons de oxigênio ocupam o centro das faces do octaedro formado pelos íons B (FOYEVTSOVA et al., 2015; MARTÍNEZ et al., 1996). Em sua maioria, O são representados como íons (O²⁻), embora, em casos raros, possam ser encontrados como flúor, carbono, hidrogênio ou nitrogênio.

Figura 01 - Célula unitária da estrutura perovskita ideal Pm-3m.



Fonte: Sleight (2015)

Os óxidos, fluoretos, cloretos, brometos e hidróxidos possibilitam a modificação da estrutura por meio da substituição de cátions nas posições A e B, provocando, assim, alterações nas propriedades ópticas e elétricas da nova estrutura (LONG et al., 2010; BLASCO et al., 1997; CHEN et al., 2010). As perovskitas, em sua maioria, pertencem a dois tipos principais de óxidos: óxidos ternários do tipo ABO_3 e óxidos complexos do tipo $A(B'_x B''_y)O_3$, nos quais B'_x e B''_y representam dois elementos distintos em diferentes estados de oxidação, com $x + y = 1$. Além desses, também são encontradas fases caracterizadas pela deficiência de oxigênio e de cátions (óxidos não estequiométricos).

Os íons de oxigênio compõem um empacotamento denso formado por octaedros de coordenação BO_6 , que estão interligados pelos vértices. Como resultado, os cátions A estão coordenados a doze íons de oxigênio, enquanto os cátions B estão coordenados a seis. Na verdade, essa descrição representa a abordagem mais tradicional para descrever a estrutura perovskita, em que a estrutura é concebida como derivada do arranjo Cu_3Au , formando uma célula unitária do tipo B (GALASSO, 2013). Esta perspectiva descreve a estrutura perovskita como uma combinação das estruturas do $CsCl$ e ReO_3 , constituindo assim uma célula unitária do tipo A. Para garantir que todos os átomos na estrutura perovskita, na célula unitária do tipo B, estejam em contato entre si, a seguinte relação (1) deve ser satisfeita:

$$R_A + R_o = \sqrt{2} (R_B + R_o) \quad (1)$$

Considerando R_A como o raio iônico do cátion A, R_B como o raio iônico do cátion B e R_O como o raio iônico do oxigênio, as estruturas perovskitas estão intrinsecamente ligadas ao fator de tolerância (t) proposto por Goldschmidt (GOLDSCHMIDT, 1927).

$$t = R_A + R_o / \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (2)$$

Quando o valor do fator de tolerância (t) é superior a 1,0, a estrutura torna-se ferroelétrica, enquanto para valores inferiores a 0,95, a estrutura é não ferroelétrica. Estruturas que exibem valores diferentes desses estão sujeitas a distorções. A estabilidade da estrutura perovskita cúbica é observada quando o fator de tolerância está na faixa de 0,8 a 1,0 (JAFFE, 2012). Uma estrutura perovskita ideal pode ser formada quando o fator de tolerância está entre 0,91 e 0,97. Quando o valor de t ultrapassa esse limite, o raio do cátion A torna-se tão grande que o cátion não consegue ocupar suas posições na rede cristalina. Isso resulta em uma deformação da rede cúbica em um dos seus eixos, levando à formação de uma rede tetragonal (JAFFE, 2012). Essas distorções têm o propósito de aliviar as tensões nas ligações A-O e B-O, representadas pela faixa de tolerância de 0,8 a 1,0 (BHALLA et al., 2000). Os principais mecanismos de redução da simetria na estrutura incluem a rotação nos octaedros e o deslocamento dos íons dentro dos octaedros (PAVEL et al., 2007).

Conforme a classificação proposta por Megaw (DUNNING et al., 1946), a estrutura perovskita ideal é denominada Aristotípica devido à sua alta simetria estrutural, enquanto estruturas com menor simetria são referidas como Heptotípicas. As rotações dos octaedros BO_6 desempenham um papel significativo na redução da simetria Aristotípica. O movimento dos octaedros é restrito pelas ligações de compartilhamento de vértices, o que limita o número de estruturas Heptatípicas (DUNNING et al., 1946; WOODWARD, 1997). As distorções resultantes da rotação dos octaedros são descritas por um total de 23 estruturas possíveis, conhecidas como a Notação de Glazer, apresentada na Tabela 01.

O sistema de rotação descrito pela Notação de Glazer pode ser compreendido mediante a rotação do octaedro ao redor dos três eixos. A representação dessas rotações é feita por meio de dois parâmetros: os primeiros parâmetros, "a", "b" e "c", referem-se aos eixos de rotação, enquanto os segundos parâmetros, "+", "-", ou "0", especificam o sentido da rotação em relação à camada adjacente. Caso não haja rotações, é indicado por "0". Por exemplo, o sistema de rotação " $a^+a^+a^+$ " indica rotação igual em cada um dos três eixos. Em

outro exemplo, o sistema de rotação " $a^+a^+c^+$ " denota uma diferença na rotação em torno do eixo z (WOODWARD, 1997; GLAZER, 1972).

Os grupos espaciais são combinações de 14 retículos de Bravais e 32 grupos pontuais cristalinos, resultando em 230 grupos espaciais. Por exemplo, o grupo espacial Fm-3m, onde "F" representa um sistema cristalino cúbico de faces centradas (FCC), e "m-3m" representa um grupo de simetrias octaédricas (WOODWARD, 1997; GLAZER, 1972).

Tabela 01 – Classificação dos grupos espaciais segundo a notação de Glazer.

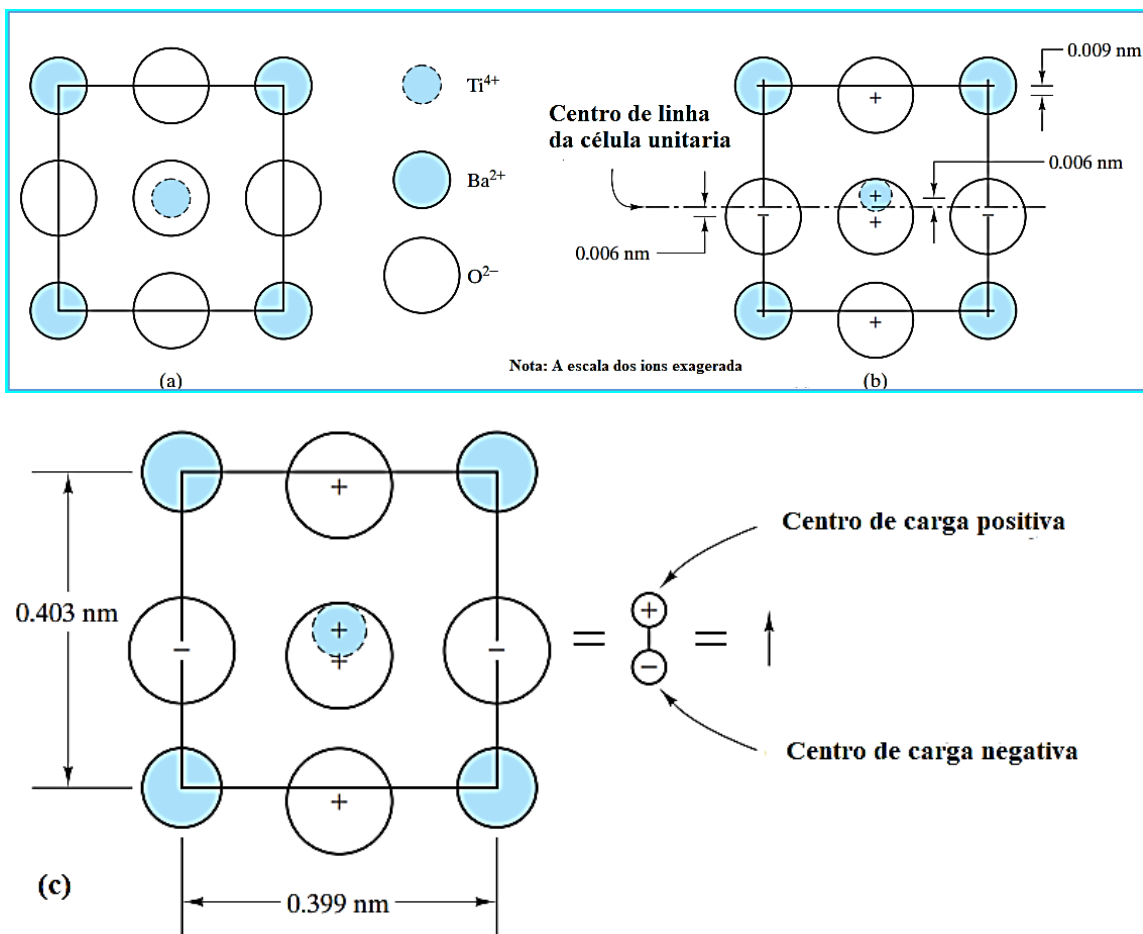
Número do sistema de inclinação	Símbolo do sistema de inclinação	Grupo espacial	Número do sistema de inclinação	Símbolo do sistema de inclinação	Grupo espacial
Sistema de três inclinações			Sistema de duas inclinações		
1	$a^+b^+c^+$	Immm	15	$a^0b^+c^+$	Immn
2	$a^+b^+b^+$	Immm	16	$a^0b^+b^+$	I4/mmn
3	$a^+a^+a^+$	Im-3	17	$a^0b^+c^-$	Cmcm
4	$a^+b^+c^-$	Pmmn	18	$a^0b^+b^-$	Cmcm
5	$a^+a^+c^-$	P4 ₂ /nmc	19	$a^0b^+c^-$	I2/m
6	$a^+b^+b^-$	Pmmn	20	$a^0b^-b^-$	Imna
7	$a^+a^+a^-$	P4 ₂ /nmc	Sistema de uma inclinação		
8	$a^+b^-c^-$	P2 ₁ /m	21	$a^0a^0c^+$	P4/mbm
9	$a^+a^-c^-$	P2 ₁ /m	22	$a^0a^0c^-$	I4/mcm
10	$a^+b^-b^-$	Pnma	Sistema sem inclinação		
11	$a^+a^-a^-$	Pnma			
12	$a^-b^-c^-$	P-1			
13	$a^-b^-b^-$	I2/a			
14	$a^-a^-a^-$	R-3c	23	$a^0a^0a^0$	Pm-3m

Fonte: Glazer (1972).

Um dipolo pode ser gerado quando um campo elétrico externo incide sobre uma estrutura perovskita, ocasionando o deslocamento dos íons em um cristal. Tipicamente, ao remover o campo elétrico, os íons retornam às suas posições originais. Contudo, em temperaturas inferiores a 120°C, determinados materiais, como o titanato de bário, manifestam comportamentos singulares. A 120°C, o titanato de bário mantém sua estrutura cúbica estável, porém, abaixo dessa temperatura, assume uma configuração tetragonal na

qual os íons Ti^{4+} podem permanecer em duas posições distintas. Dado que essas posições não se encontram no centro da célula unitária, ocorre a deslocamento entre o centro das cargas positivas e negativas, resultando na instauração de um dipolo elétrico, conforme ilustrado na Figura 02. Apesar de o deslocamento ser inferior a uma pequena fração da ordem de angstroms, ele é consideravelmente maior do que os deslocamentos iônicos geralmente observados na maioria dos sólidos. Como resultado, a célula unitária exibe um marcante momento de dipolo elétrico, conferindo ao BaTiO_3 uma constante dielétrica muito elevada ($\epsilon \sim 10000$). Importante ressaltar que o valor de ϵ demonstra variação em função da temperatura (SHACKERFORD, 2021).

Figura 02 - (a) Vista de frente da estrutura cúbica do BaTiO_3 ; (b) Abaixo de 120°C , ocorre uma modificação tetragonal na estrutura; (c) Dipolo elétrico formado.

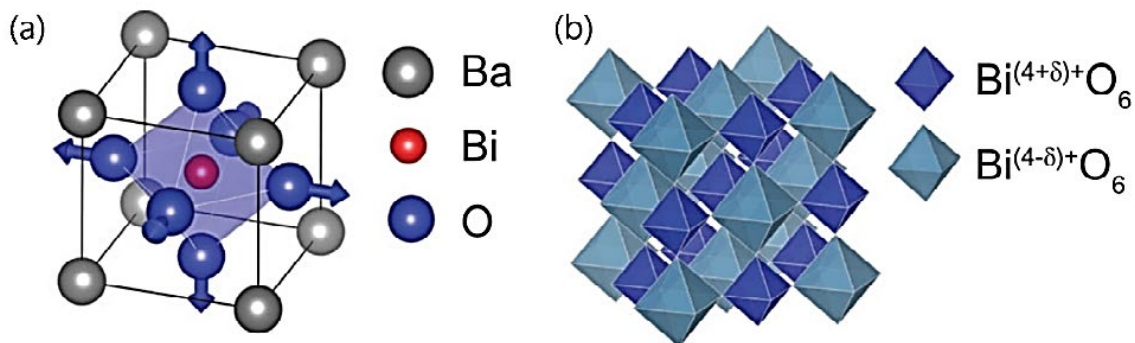


Fonte: Shackerford (2021)

3.1.2 Estrutura BBO

A célula unitária do BBO, à temperatura ambiente, assume uma configuração pseudo-cúbica interconectada ao octaedro BiO_6 , conforme ilustrado na Figura 04(a). Nesta estrutura, os íons Bi^{4+} , organizados alternadamente, podem sofrer substituição pelo Bi^{3+} e Bi^{5+} . Esse fenômeno é denominado desproporção de carga, resultando em duas formas de distorção: distorção de deslocamento e distorção da inclinação.

Figura 04 - Estrutura do BBO. (a) A célula unitária pseudo-cúbica de BBO, e as setas azuis correspondem a deformação modo deslocamento. (b) Deformações dos octaedros do BBO na estrutura pseudo-cúbica com diferentes estados de valência.

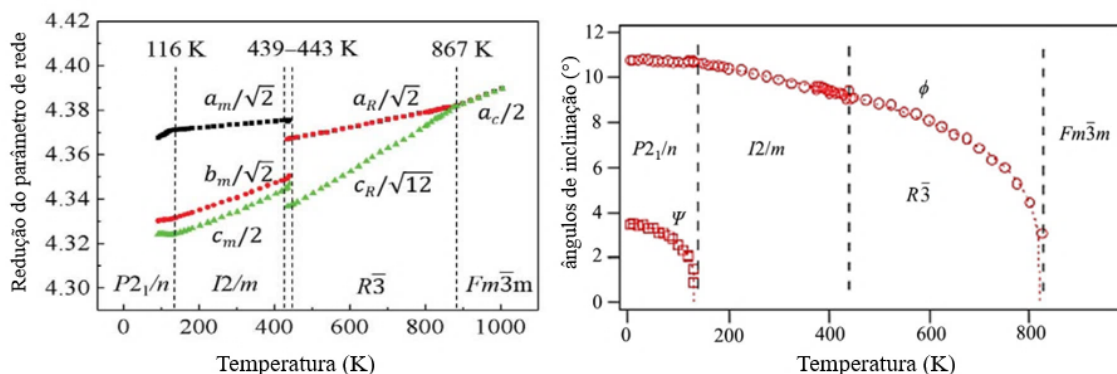


Fonte: Giraldo-Gallo (2015)

A consequência dessa distorção é a possibilidade de uma célula unitária dupla, na qual as valências do bismuto podem variar de Bi^{3+} para Bi^{5+} na rede, resultando em distâncias médias de ligação de: $\text{Bi}^{3+}\text{-O} = 2,29 \text{ \AA}$, $\text{Bi}^{5+}\text{-O} = 2,12 \text{ \AA}$. No octaedro de BiO_6 , a distância $\text{Bi}^{5+}\text{-O}$ pode variar entre $2,09 \text{ \AA}$ e $2,13 \text{ \AA}$. Para o bário, a distância da ligação com o oxigênio é calculada utilizando a seguinte relação matemática: $Ba - O = \sqrt{2} (Bi - O)$ (GIRALDO-GALLO et al., 2015). O número de coordenação do BBO é 12, e à medida que a temperatura aumenta, as distâncias Ba-O também aumentam. Esse comportamento não é observado nas distâncias Bi-O, como evidenciado na Figura 05. Conforme a Equação 02, nota-se que o valor de t (fator de tolerância) aumenta com o incremento da temperatura, levando a uma redução na inclinação do octaedro, conforme mostrado na Figura 05.

O aumento da temperatura também impacta a densidade de carga (BALACHANDRAN et al., 2013). Os íons Bi com valência positiva formam distintos octaedros devido às atrações coulombianas consideráveis, resultando em dois tamanhos diferentes de octaedros que buscam minimizar a interação coulombiana, conforme ilustrado na Figura 04(b). Por outro lado, de acordo com a terceira regra de Pauling, os poliedros de coordenação preferem acoplamentos nos quais compartilham vértices em vez de arestas, e arestas em vez de faces. Isso implica que os octaedros BiO_6 são mais estáveis do que as estruturas cúbicas de bário.

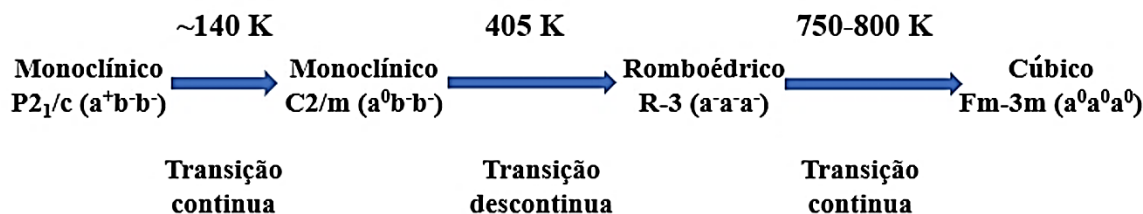
Figura 05 – A diminuição dos parâmetros da rede da célula unitária e a variação do ângulo de inclinação dos octaedros BiO_6 em BBO em função da temperatura.



Fonte: Adaptado do Zhao (2020)

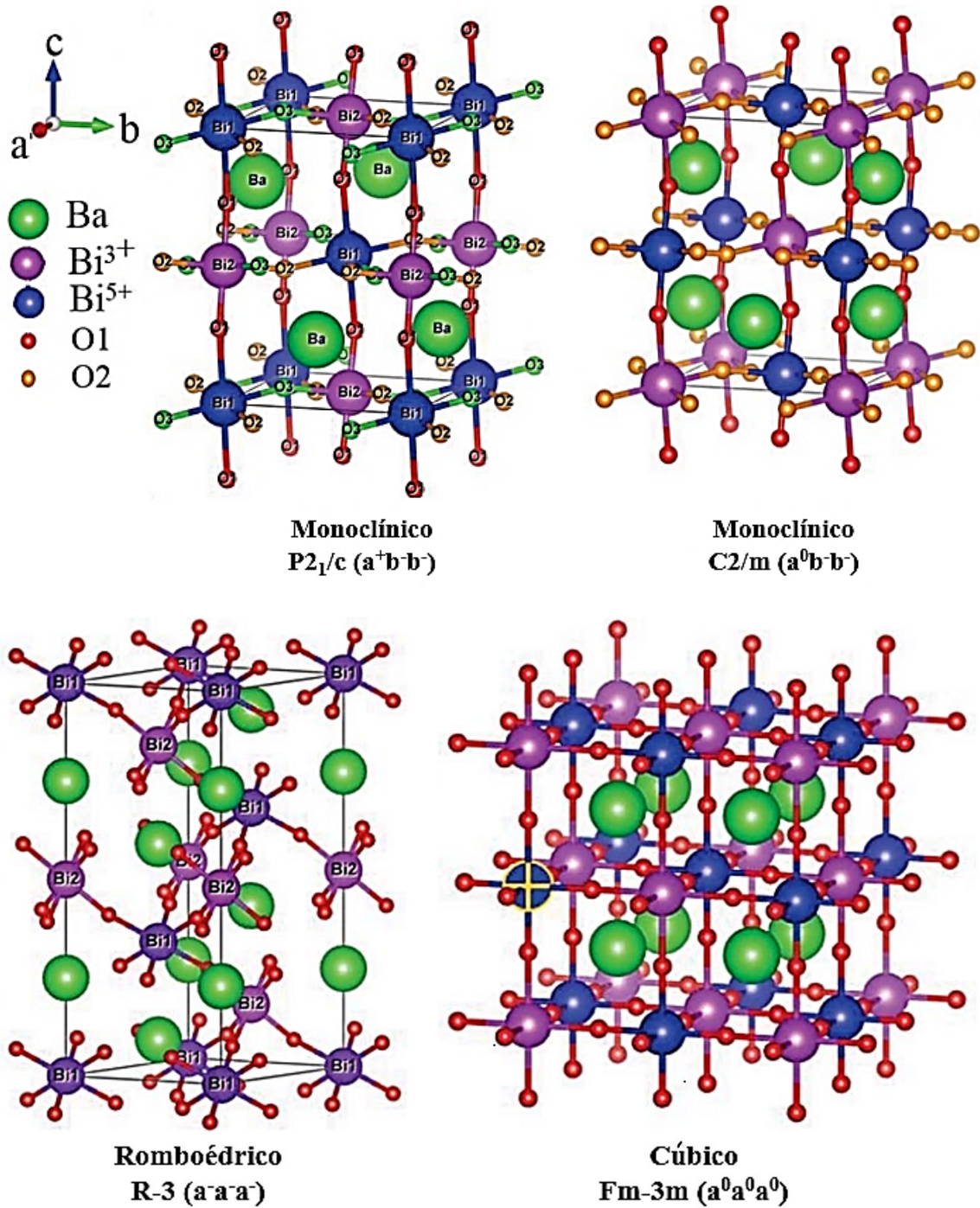
As transições de fases do BBO ocorrem com o aumento da temperatura, passando por sucessivas transições de fase estrutural, sendo monoclinica ($P2_1/n$), monoclinica ($I2/n$), romboédrica ($R-3$), e cúbica ($Fm-3m$), conforme ilustrado na Figura 06 (COX et al., 1976; ZHOU et al., 2004; KENNEDY et al., 2006; PEI et al., 1990). O detalhe de cada estrutura cristalina é apresentado na Figura 07.

Figura 06 - Diagrama de transição de fase do BBO.



Fonte: Adaptado do Zhao (2020)

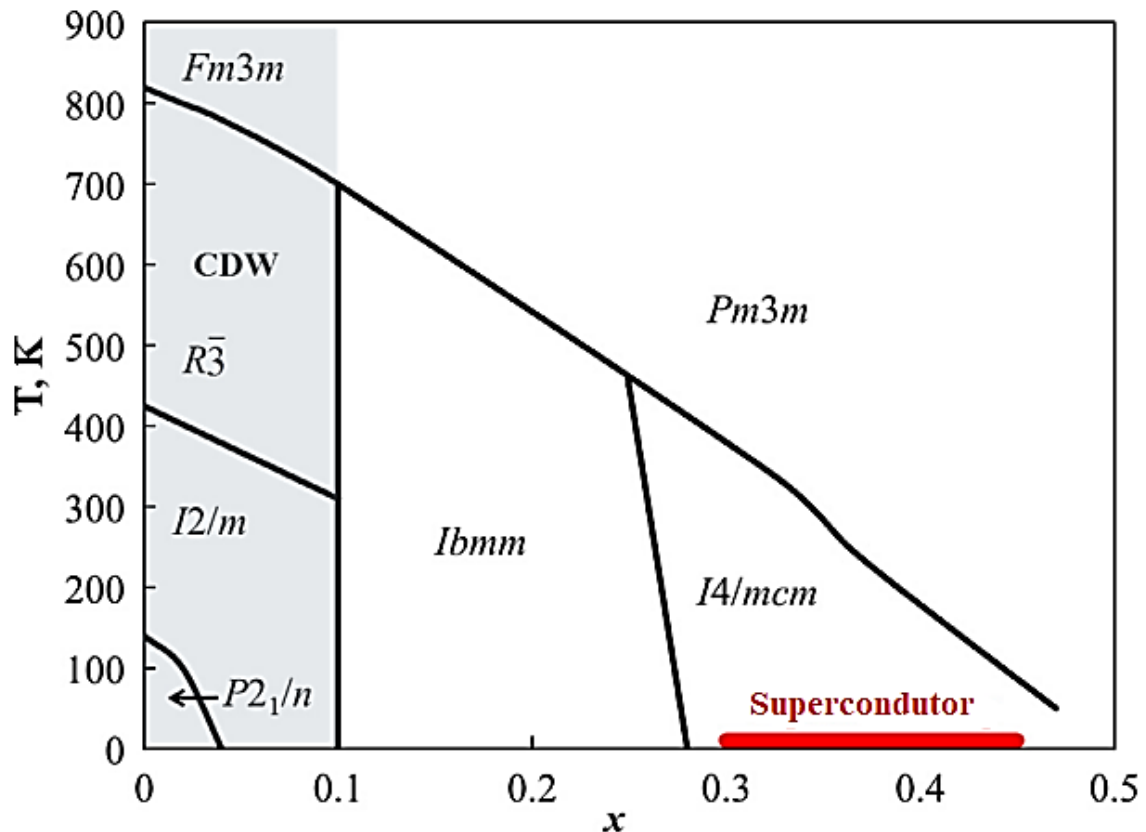
Figura 07 - Estrutura cristalina BBO em diferentes fases.



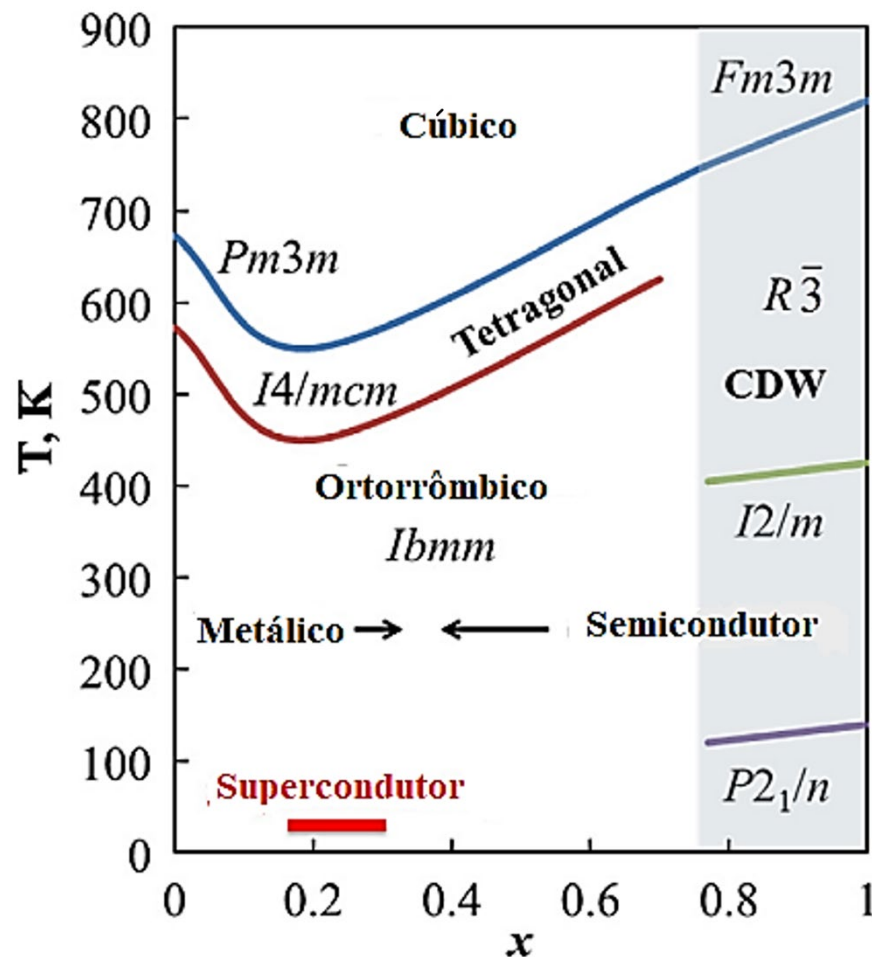
Fonte: Adaptado do Zhao (2020)

O BBO é um membro dos supercondutores de alta temperatura (T_c), como, por exemplo, $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3)$ e $(\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3)$, nos quais ocorre a dopagem com potássio e chumbo na estrutura cristalina. A geração de supercondutividade ao adicionar K ou Pb está relacionada ao fato do Bismuto, por ser um metal com orbital $6S^1$, ter sua valência Bi^{4+} saltando devido à contração relativista para um par de elétrons, tornando-se $\text{Bi}^{3+} 6S^2$ ou $\text{Bi}^{5+} 6S^0$ (SLEIGHT et al., 1975). Esse processo resulta na quebra da simetria translacional, desempenhando um papel fundamental na determinação da estrutura eletrônica desse composto (RICE et al., 1981).

Figura 08 - Diagrama de fase proposto para o sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$.

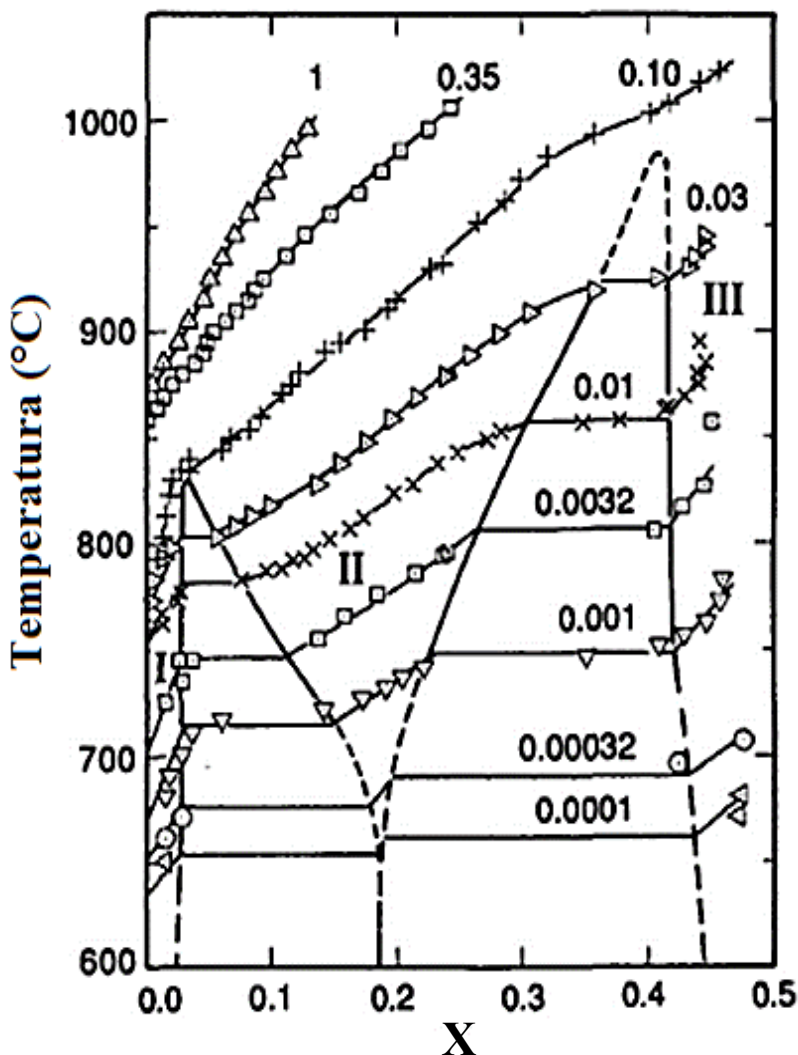


Fonte: Adaptado do Marx, (1992); Braden, (2000)

Figura 09 - Diagrama de fase do $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 

Fonte: Adaptado do Sleight (2015)

A distorção da estrutura perovskita em diferentes fases resulta das distorções de deslocamento e de inclinação do octaedro (SLEIGHT, 2015). Conforme a literatura, o BBO exibe uma variedade de transformações de fases, indo de monoclinico para monoclinico com distintos grupos espaciais, monoclinico para romboédrico e romboédrico para cúbico, dependendo da temperatura do tratamento térmico. Além disso, o BBO apresenta diversas fases na estrutura, dependendo da dopagem, como evidenciado nas Figuras 08 e 09. Um exemplo adicional é o diagrama de fases com deficiência de oxigênio e de cátions (óxidos não estequiométricos) para BaBiO_{3-x} em diversas pressões, indicadas em unidades de atmosferas no diagrama (SLEIGHT, 2015), conforme representado na Figura 10.

Figura 10 - Diagrama de fases do BaBiO_{3-x} 

Fonte: Adaptado do Cox (1976)

Conforme a literatura, no ano de 1989, caracterizou-se as excitações eletrônicas no BBO utilizando a espectroscopia de *pump-probe* (bombeio e prova), identificando um único espectro transitório subsequente a qualquer excitação óptica pulsada ou térmica pulsada (FEDERICI et al., 1989). No ano de 1995, utilizando a espectroscopia no infravermelho e visível, e empregando a refletância para observar a evolução térmica no BBO, os resultados destacaram distorções na rede em função da temperatura e ligeiras mudanças nos espectros devido à flutuação composicional do bismuto (RICARDO et al., 1995). Em 2004, a estrutura do BBO foi avaliada entre a temperatura ambiente e 923 K, utilizando métodos de difração de raios X e sincrotron de alta resolução. O composto sofreu duas transições de fase: uma

transição da estrutura romboédrica próxima a 425 K e uma segunda transição para uma estrutura cúbica a 893 K (ZHOU et al., 2004). Em 2006, a cristalização bem-sucedida do BBO foi alcançada pelo método de *floating-zone (FZ)*. O crescimento na zona flutuante foi realizado sob fluxo de O₂ a 2 atm em um forno de aquecimento por infravermelho, com uma taxa de crescimento de 1 mm/h. A análise de difração de raios X em pó revelou que o cristal crescido era da fase única com simetria monoclinica. A análise com a espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) indicou que a razão molar de Ba:Bi era de 0,99:1,0 (YOSHINORI et al., 2006). Em 2007, foi descoberto um novo fotocatalisador à base de BBO, empregando um método químico em solução. Os pesquisadores observaram que o material pode absorver luz no comprimento de onda $\lambda < 650$ nm. Demonstrou-se que o óxido pode decompor eficientemente contaminantes orgânicos, como o acetaldeído e o corante azul de metileno, além de produzir alta densidade de fotocorrente sob irradiação UV ou visível. A densidade de estados foi calculada de acordo com a teoria funcional da densidade e a eletronegatividade de Mulliken (TANG et al., 2007). Em 2007, a análise da estrutura da superfície de um filme de BBO crescido por epitaxia de feixe molecular foi conduzida. Demonstrou-se a alta sensibilidade dos espectros *time-of-flight scattering and recoil spectroscopy (TOFSARS)* e *mass spectroscopy of recoiled ions (MSRI)* às pequenas mudanças na orientação do plano na dispersão de íons nos eixos cristalográficos (GOZAR et al., 2007). No ano de 2009, utilizando ab initio, evidenciou-se que o BBO nos sítios Bi³⁺ pode confinar dois buracos na banda de valência para formar cátions Bi⁵⁺, sendo acompanhado por grandes distorções na rede (FRANCHINI et al., 2009). Em 2010, o BBO foi caracterizado por uma desproporção de carga, com metade dos átomos de Bi possuindo valência 3+ e a outra metade com valência 5+. Utilizando modelos funcionais híbridos, foram investigadas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do BBO, com uma energia de banda proibida de aproximadamente 0,4 eV (FRANCHINI et al., 2010). No ano de 2013, os isolantes topológicos surgiram como uma nova classe de materiais, apresentando estados de superfície topológicos e robustos (TSSs) com uma superfície condutora e um bulk isolante, oferecendo potencial para aplicações em informação quântica e spintrônica. No entanto, um desafio para a aplicação imediata do bismutato de bário como isolante topológico era o pequeno band gap de 0,3 eV. Na mesma época, demonstrou-se por meio de cálculos ab initio que o BBO exibe supercondutividade a uma temperatura crítica (T_c) de aproximadamente 30 K. Observou-se a formação de um

isolante topológico na região dopada com elétrons, com um band gap de 0,7 eV (YAN et al., 2013). Também em 2013, foram realizados cálculos para gerar gás de elétrons bidimensional (2DEG). O surgimento do 2DEG foi independente da presença de vacâncias de oxigênio ou descontinuidades polares; esse fenômeno é conhecido como efeito de autodopagem. Os cálculos indicaram que quando a superfície da camada externa simulada termina em Bi, ela se torna mais cúbica e metálica, enquanto as camadas internas permanecem no estado monoclinico. Por outro lado, a metalização não ocorre quando a superfície termina em Ba (VILDOSOLA et al., 2013). Em 2015, uma pesquisa foi conduzida para investigar a estrutura cristalina do BBO em baixas temperaturas, utilizando a difração de raios-x. A amostra policristalina foi preparada pelo método de reação em estado sólido. Observou-se que a estrutura deste composto muda para a fase $P2_1/n$ primitiva monoclinica da fase $I2/m$ centrada a 140 K. A análise dos parâmetros refinados revelou que o ângulo de inclinação e os comprimentos de ligação $\text{Bi}^{5+}\text{-O}$ começam a mudar a 250 K. Medidas de resistividade mostraram uma mudança na energia de ativação de 0,27 eV para 0,54 eV quando a temperatura é inferior a 205 K. Isso pode ser explicado pelo aumento da inclinação do octaedro BiO_6 (GANESH et al., 2015). Em 2016, partículas de BBO foram sintetizadas através do estado sólido com o propósito de compreender melhor as propriedades de transporte, utilizando microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM). Medidas de difração de raios-x confirmaram que as partículas foram cristalizadas com estrutura monoclinica pura. Através do HRTEM, determinou-se a formação de BBO monoclinicas com partículas de tamanho aproximado de 50-60 nm. O BBO exibiu um comportamento semicondutor, com resistividade de 3,8 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (DIVYANSHU et al., 2016). Em 2017, monocristais de alta qualidade de BBO foram gerados pela técnica de fusão congruente e caracterizados por difração de raios-x, fotoemissão de raios-x e estudos de propriedades de transporte. Demonstrou-se que a perovskita de BBO possui um gap com transferência de carga negativa, apresentando um elevado T_C e exibindo supercondutividade devido à autodopagem de buracos na banda de oxigênio 2p (BALANDEH et al., 2017). Em 2018, pós policristalinos de BBO foram sintetizados em diferentes temperaturas usando o método de reação em estado sólido. A análise de difração de raios-x confirmou que os compostos possuem uma estrutura monoclinica com grupo espacial $C2/m$. O tamanho médio das partículas observado por microscopia eletrônica de varredura indicou um aumento com o incremento da temperatura de síntese. A espectroscopia de fotoluminescência mostrou que

a taxa de recombinação dos fotoportadores diminui com o aumento das temperaturas da síntese (MEN et al., 2018). Também em 2018, estudou-se a estrutura de bandas da BBO, com cálculos da teoria funcional de densidade dentro da aproximação de densidade local, demonstrando que as correlações eletrônicas são fracas. As bandas exibem desdobramento na zona de Brillouin, devido às distorções nos clusters de BiO_6 . Foi mostrado que as bandas mais próximas do nível de Fermi são principalmente derivadas de oxigênio (ZAPF et al., 2018). Em 2018, o BBO foi apresentado como um potencial material para células solares, onde filmes finos foram depositados por laser pulsado. Inicialmente, os filmes eram amorfos, mas após um tratamento térmico rápido a 600°C por 10 minutos, tornaram-se policristalinos. Medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios-x mostraram que os filmes depositados possuíam bário no estado Ba^{+2} e Bismuto nos estados de oxidação Bi^{+3} e/ou Bi^{+5} . O espectrofotômetro (UV-Vis) revelou que os filmes de BBO apresentavam band gap direto e indireto (E_g) de 2,25 eV e 2,02 eV, respectivamente. Por outro lado, a espectroscopia fotoelétron ultravioleta (UPS) indicou que o máximo da banda de valência (E_v), o mínimo da banda de condução (E_c) e a função de trabalho do BBO eram 5,82 eV, 3,8 eV e 4,22 eV, respectivamente (CHOUHAN et al., 2018). Também em 2018, foram conduzidas pesquisas sobre a configuração atômica e a estrutura eletrônica do filme fino de BBO e sua superfície (001). Teoricamente, previu-se que gases de elétrons bidimensionais seriam formados quando o filme terminasse em BiO_2 (OH et al., 2018). No ano de 2019, fotocatalisadores de BBO foram preparados por meio dos métodos do estado sólido e hidrotermal. As caracterizações físico-químicas dos materiais foram realizadas por DRX, MEV e UV-Vis. Verificou-se que os materiais apresentam uma estrutura monoclinica centrada, com morfologia de partículas irregulares e densas. Nos testes fotocatalíticos, o BBO demonstrou eficiência na reação de separação da água e na degradação da rodamina B (RhB) sob luz visível (ALI et al., 2019). No ano de 2020, as perovskitas fotoativas de NaTaO_3 (NTO) e BBO foram sintetizadas pelo método do estado sólido, adicionando o BBO sobre o NTO para obter os compostos X-BBO/NTO (X = 5-30 % em peso). A amostra BBO/NTO apresentou os maiores cristalitos (135 nm). O BBO possui um valor de banda de gap indireto (E_g) mais estreito (≈ 2 eV) do que o NTO (≈ 4 eV), e a adição de BBO ao NTO promoveu uma melhor captação de luz visível. Essa característica pode ser explicada pela formação da heterojunção, que melhora a atividade fotocatalítica por meio da redução da recombinação do portador de carga (MORA-HERNANDEZA et al., 2020). Em 2020, foram realizados cálculos com DFT

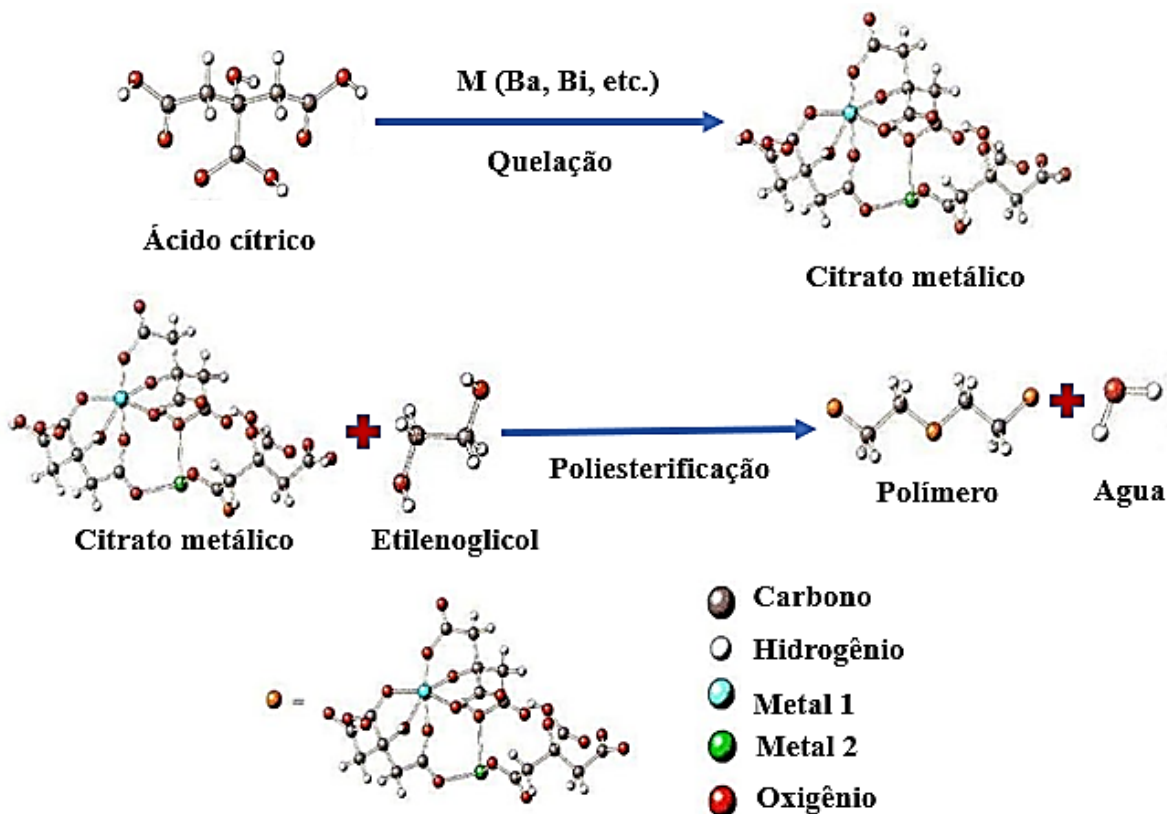
para estudar as propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas do BBO monoclinico. Os resultados mostraram que o BBO monoclinico possui uma concentração de buracos de $8,55 \times 10^{15} \text{ n/cm}^3$, uma alta mobilidade de portadores de $120,12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e uma notável condutividade de $0,16 \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente (GAO et al., 2020). Em 2021, o material BBO, conhecido por ser isolante, foi estudado em filmes ultrafinos. Para esses filmes, a metalicidade era esperada devido à supressão das distorções nos octaedros de oxigênio. As propriedades eletrônicas de filmes com diferentes espessuras foram investigadas usando microscopia de tunelamento de varredura. Observou-se um band gap grande ($E_G > 1,2 \text{ V}$) e um band gap pequeno ($E_G \approx 0,07 \text{ eV}$), evidenciando uma transição semicondutora com a diminuição da espessura do filme. No entanto, mesmo para um filme de BBO ultrafino, nenhum estado metálico foi encontrado (BOUWMEESTER et al., 2021). No ano de 2021, heteroestruturas de BBO/BaCO₃ foram obtidas usando BaCO₃ como fonte de bário por meio de reação do estado sólido. Cálculos por DFT e espectroscopia de impedância eletroquímica confirmaram as propriedades eletrônicas e elétricas, enquanto a espectroscopia Raman e DRS revelaram propriedades ópticas. A atividade fotocatalítica foi determinada pela degradação do fenol em meio aquoso. O refinamento analítico dos dados de DRX do BBO permitiu identificar a simetria C2/m em vez da estrutura I2/m, enquanto os gráficos de T_{auc} mostraram uma band gap de $2,05 \text{ eV}$ (SHTAREV et al., 2021). O BBO exibe uma ampla variedade de propriedades intrigantes. Inicialmente, esperava-se que o composto se comportasse como um metal; no entanto, experimentos revelaram seu caráter não metálico, desencadeando um extenso debate sobre os mecanismos subjacentes a esse comportamento isolante. As duas conjecturas mais proeminentes nesse debate envolvem a desproporção de cargas entre Bi^{3+} e Bi^{5+} e a hibridização dos orbitais Bi 6s e O 2p. Ambos os mecanismos induzem distorções nos octaedros de oxigênio, observadas experimentalmente em monocristais e filmes finos. Recentemente, estudos em filmes ultrafinos de BBO foram conduzidos com o objetivo de suprimir essas distorções, esperando-se alcançar metalicidade. No entanto, essa expectativa ainda não foi confirmada. Além disso, cálculos teóricos sugerem que o BBO pode se tornar um isolante topológico (IT) quando dopado com elétrons, e a supercondutividade foi observada em altas temperaturas ao dopar o composto com buracos (BOUWMEESTER et al., 2021). Em 2022, foram observadas propriedades semicondutoras e magnéticas no BBO, potencializando o material para aplicações na área da spintrônica. Ele exibe um novo comportamento ferromagnético e uma

resistência magnética negativa. A amostra foi tratada termicamente a uma temperatura superior a 800 °C. A fotoluminescência e a espectroscopia de raios-x por dispersão em energia sustentam a explicação baseada em defeitos induzidos por cargas. A interação entre Bi^{3+} e Bi^{5+} resulta em um comportamento semicondutor à temperatura ambiente, com duas energias de ativação encontradas a 0,21 eV e 0,14 eV acima e abaixo de 256 K, respectivamente (SHILNA et al., 2022). A orientação e as respostas ópticas preferenciais foram objeto de estudo no ano de 2022 para filmes de BBO por meio da deposição de laser pulsado. Estes filmes exibem simetria monoclinica $I2/m$, com orientação preferencial (110) sobre substratos SrTiO_3 (001). A partir dos espectros de transmitância dos filmes de BBO, estimaram-se bandas de gaps ópticos de 2,3 eV para a transição direta e 2,1 eV para a transição indireta. O tempo de decaimento da fotocondutividade foi calculado 0,48 segundos (MUTA et al., 2022).

3.2 MÉTODO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS.

O método de precursores poliméricos é baseado inicialmente em ácidos α -hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico, láctico e glicólico), que são dissolvidos em água. Em seguida, são adicionados sais dos metais até atingir completa dissolução, formando citrato metálico ou complexos metálicos. Esses complexos devem ser estáveis e solúveis em água, sendo obtidos por meio da reação química chamada quelatação, entre os cátions metálicos e o ácido cítrico (MAMBRINI, 2004; MALAGUTTI et al., 2009). A segunda etapa do processo envolve a poliesterificação dos complexos metálicos, por meio dessa reação química utilizando o etilenoglicol. Isso resulta na formação de uma solução polimérica com homogeneidade ao nível molecular (MAMBRINI, 2004; MALAGUTTI et al., 2009). A Figura 11 ilustra o método dos precursores poliméricos ou Pechini.

Figura 11 – Representação esquemática do método dos precursores poliméricos.



Fonte: Adaptado do Vijatović, (2008)

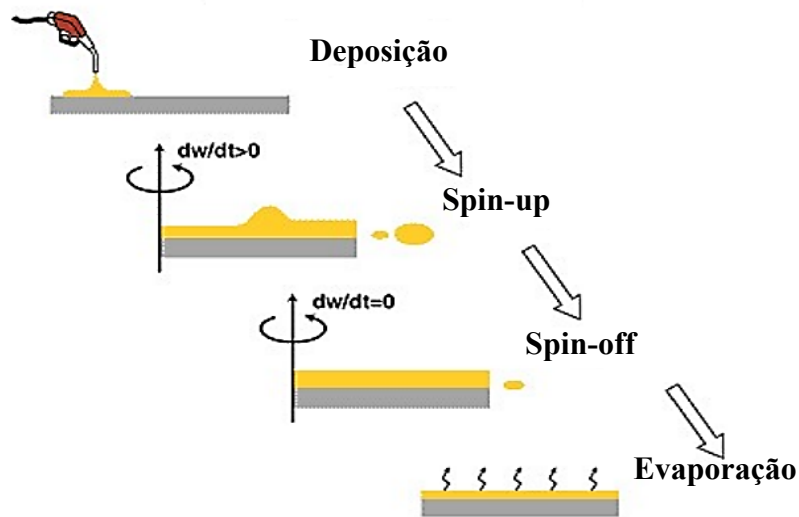
O método dos precursores poliméricos apresenta vantagens e desvantagens. Entre as vantagens, destacam-se o controle da estequiometria, temperaturas relativamente baixas de reação, processo limpo, flexibilidade, homogeneidade química dos multicomponentes, obtenção de pós cerâmicos com partículas finas e simplicidade no processamento (DIMESSO et al., 2016; LIMA et al., 2020). No entanto, algumas desvantagens incluem a presença de uma grande quantidade de matéria orgânica proveniente dos reagentes precursores. Mesmo assim, é possível minimizar esses efeitos por meio do controle estequiométrico dos reagentes e da temperatura de tratamento térmico (LAZAR et al., 2010).

3.3 SPIN COATING

Esta técnica baseia-se em gotejar a resina precursora sobre um substrato, seguido pela rotação do substrato ao redor de um eixo normal, resultando no espalhamento da resina e na formação de um filme fino após tratamento térmico controlado. A técnica é simples,

utilizando equipamento de baixo custo, conhecido como *spin-coater* (CHEN et al., 2018; WERNUT, 2015). Dois parâmetros cruciais nesta técnica são a velocidade de rotação do substrato e a viscosidade do fluido. A velocidade de rotação afeta a espessura do filme, sendo que uma velocidade angular mais alta resulta em uma camada mais fina. A viscosidade do fluido é outro parâmetro importante que influencia na espessura do filme fino (WERNUT, 2015). A Figura 12 representa esquematicamente a técnica de *spin-coating*.

Figura 12 – Estágios da deposição de filmes finos pelo método de *spin-coating*.



Fonte: Adaptado do Naranjan, (2009)

A técnica de *spin-coating* compreende quatro estágios: deposição, *spin-up*, *spin-off* e evaporação. No primeiro estágio, a resina é gotejada sobre o substrato. O estágio de *spin-up* ocorre quando o equipamento acelera até atingir uma velocidade adequada, resultando no lançamento do excesso de resina fora do substrato. No estágio de *spin-off*, elimina-se o excesso de solventes na resina, aumentando assim sua viscosidade e garantindo que o filme fino fique sem escoamentos. O último estágio é a evaporação dos solventes remanescentes. As vantagens do método de *spin-coating* incluem alta taxa de deposição, controle relativo da espessura, baixo custo operacional, reprodutibilidade, baixa quantidade de reagentes, controle estequiométrico e controle nas dimensões dos filmes. Conhecendo os parâmetros da velocidade de rotação, o tempo e a viscosidade da resina, é possível calcular uma aproximação da espessura final do filme fino usando a Equação (03) (CHEN et al., 2018; CABRAL, 2019).

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4w^2 h_0^2 t}{2\eta}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (03)$$

Sendo:

h = Espessura final do filme;

h_0 = Espessura inicial;

w = Velocidade de rotação;

t = Tempo;

η = Viscosidade.

3.4 FILMES FINOS

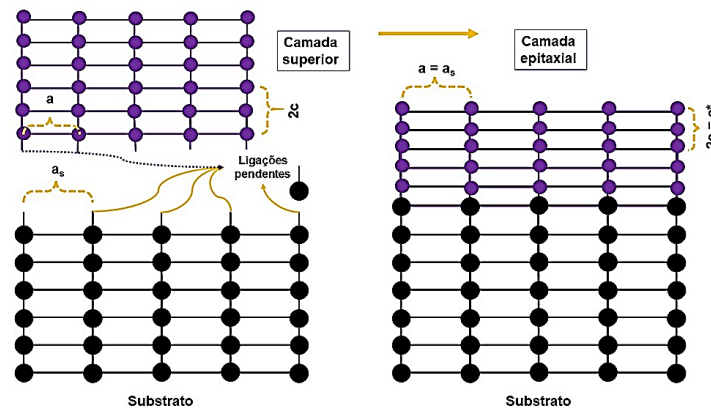
Os filmes finos têm sido desenvolvidos ao longo do tempo com uma variedade de materiais. Atualmente, há um aumento significativo na pesquisa científica relacionada à indústria e à ciência em geral, abrangendo temas como dispositivos fotovoltaicos, electrocrômicos e fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células a combustível, condutores, resistores e outros materiais para circuitos microeletrônicos. Esses filmes são predominantemente compostos por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos, com espessuras variando de alguns ângstrons a dezenas de microns. A composição química controlável, espessura uniforme, aderência ao substrato, baixa densidade de imperfeições, bem como propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas são características comuns dos filmes (BROWN et al., 2022). A importância da aderência do filme fino ao substrato inferior é determinada pelas forças de ligação química ou intermoleculares de Van der Waals e eletrostáticas. Além disso, as tensões mecânicas que surgem na interface entre o substrato e o filme depositado têm um impacto crucial na estrutura cristalina do filme fino. Por esse motivo, substratos monocristalinos com simetria são tipicamente utilizados, pois facilitam o crescimento controlado em filmes finos (BROWN et al., 2022).

Tabela 02 – Considerações para a escolha do substrato e suas principais características

<i>Consideração</i>	<i>Características</i>
<i>Compatibilidade química</i>	<i>Entre o filme e o substrato não deve haver reações de deterioração. Este requisito quase não é aplicável ao tratamento térmico que exige temperaturas elevadas (mais de 700°C).</i>
<i>Coefficientes de expansão térmica (α) coincidentes</i>	<i>Para evitar perda de adesão e trincas no filme, uma diferença significativa de α deve ser evitada. As cerâmicas têm baixa resistência à tensão porque são frágeis. Por causa disso, o filme-α menor que o substrato-α é ideal para ser comprimido.</i>
<i>Qualidade da superfície</i>	<i>Defeitos na superfície do substrato podem servir como sítios favoráveis para nucleação.</i>
<i>Limpeza</i>	<i>Certifique-se de que o substrato esteja limpo antes de colocar o filme. Alguns dos principais passos do processo de limpeza de vários laboratórios incluem a imersão em solventes orgânicos para remoção de gordura e tratamento térmico.</i>
<i>Homogeneidade do substrato</i>	<i>Os substratos monocristalinos não têm problemas. Os contornos de macla podem servir como sítios de nucleação em materiais maclados; nos materiais policristalinos, a presença e a orientação dos contornos de grãos afetam a microestrutura e as propriedades dos filmes.</i>
<i>Estabilidade térmica</i>	<i>A geração de tensão no filme pode ser causada pelas mudanças de fase que ocorrem durante o aquecimento e o resfriamento. Transformação de fase ocorre nos substratos de perovskita.</i>

Para o crescimento epitaxial, é fundamental selecionar um substrato adequado. Nesse tipo de crescimento, os átomos na rede cristalina da camada organizam-se de acordo com a estrutura cristalina do substrato. Como resultado, o *mismatch*, que descreve as diferenças entre os parâmetros da rede cristalina do filme e do substrato, assim como as atividades químicas e a organização dos átomos na superfície do substrato, são processos cinéticos (WAWRA et al., 2023). A combinação das redes cristalinas é favorecida pela pequena variação nos parâmetros de rede entre o filme e o substrato (WAWRA et al., 2023). Isso possibilita o crescimento epitaxial do filme sem defeitos ou com uma interface com poucos defeitos, devido à pequena variação nos parâmetros de rede entre o filme e o substrato (Figura 13).

Figura 13 – Ilustração de como o crescimento heteroepitaxial induz tensão no cristal de sobreposição, modificando os parâmetros da rede do *bulk*



Fonte: Adaptado do Bakti Utama, (2013)

A literatura indica que a discrepância da rede deve ser inferior a 12%. Este valor percentual é calculado usando a equação (04). (WAWRA et al. 2023).

$$f = \left(\frac{|a_2 - a_1|}{a_1} \right) 100\% \quad (04)$$

Sendo:

f = *Mismatch* da rede (%);

a_2 = Parâmetro de rede da camada superior (Å);

a_1 = Parâmetro de rede da camada inferior (Å).

3.5 TIPOS DE CRESCIMENTO

A formação de filmes finos ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento. A primeira fase, nucleação, envolve a fixação permanente de átomos e moléculas no substrato. Os processos de nucleação e crescimento são influenciados por vários fatores, incluindo a termodinâmica e cinética do sistema, a natureza do substrato e as condições de deposição (VENABLES et al, 1983). Posteriormente, o material depositado interage com a interface e o substrato, resultando na formação da estrutura cristalina do material depositado, processo conhecido como crescimento. O crescimento pode ser categorizado em três tipos principais: ilhas (Volmer-Weber), camadas (Frank-van der Merwe) e ilhas e camadas (Stranski-Krastanov) (SIGAUD, 2005). Esse tipo de crescimento em ilhas ocorre quando os átomos ou moléculas do material depositado possuem ligações mais fortes entre si do que com o substrato. Os átomos ou moléculas aderem à primeira camada antes de se espalharem por toda a superfície, formando ilhas tridimensionais separadas. A configuração dessas ilhas depende da quantidade de material depositado no substrato (SUELA, 2013). No crescimento em camadas, os átomos ou moléculas depositadas têm uma ligação mais forte com o substrato do que entre si, resultando em crescimento bidimensional e formação de camadas planares. Para que esse tipo de crescimento ocorra, é necessária uma boa molhabilidade superficial e um *mismatch* adequado. O modelo de crescimento conhecido como Stranski-Rastanov envolve tanto o crescimento em camadas quanto a formação de ilhas. As ilhas se formam após a deposição das primeiras monocamadas. (SIGAUD, 2005). Os componentes químicos utilizados no processo de crescimento, a orientação da superfície adjacente, a temperatura do substrato, a atmosfera e outros fatores são essenciais para prever o tipo de crescimento.

3.6 INTERFACES

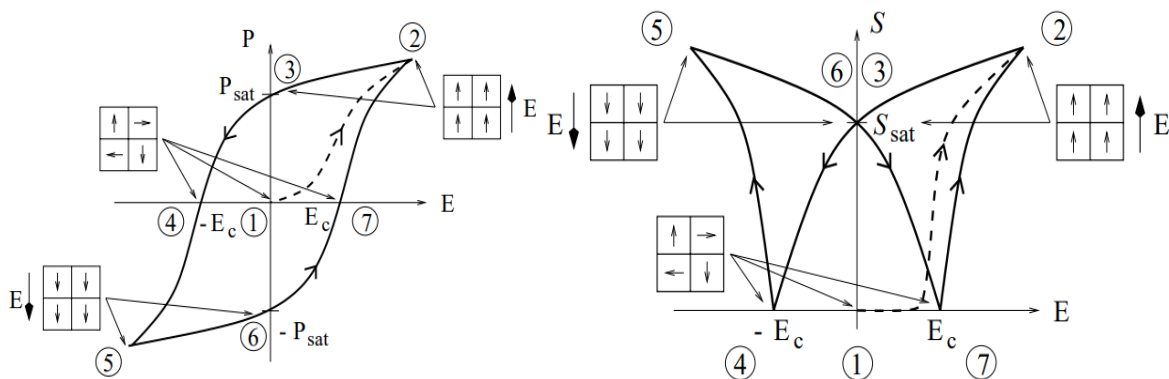
Na física da matéria condensada, a interface refere-se a uma camada em escala atômica formada entre duas camadas de diferentes composições químicas. Essa interface contém uma alta concentração de elétrons no estado de superfície. As variações na escala atômica da ocupação orbital nas superfícies e na interface geram mudanças nas propriedades magnéticas e de transporte. Além disso, a variação eletrostática resulta em uma alteração na

densidade de carga da interface (KUSHWAHA et al., 2011; BENCKISER et al., 2011). A qualidade da interface desempenha um papel crucial nas propriedades eletrofísicas, pois a interdifusão de átomos e moléculas nesta camada de transição influencia significativamente as propriedades do material. Existem dois tipos principais de interfaces: uma interface abrupta, que é uma camada de transição com espessura interatômica, obtida, por exemplo, pelo método de epitaxia por feixe molecular; e a interface suave, que possui uma camada de transição com maior espessura e uma escala atômica mais extensa (POOLE JR, 2004). A interface é alterada pela perturbação das rotações dos octaedros de um material com estrutura perovskita, apresentando novas propriedades no filme. Em um número reduzido de casos, as interfaces não são afetadas pelos deslocamentos devido ao desajuste, incorporando, portanto, as vacâncias de oxigênio (VILA-FUNGUEIRIÑO et al., 2014). Portanto, as interfaces de filmes finos são de grande interesse para os pesquisadores, devido à possibilidade de alterar as propriedades elétricas e magnéticas por meio de tensão epitaxial ou pela reconstrução induzida no contato de diferentes materiais (VILA-FUNGUEIRIÑO et al., 2014).

3.7 HISTERESES FERROELÉTRICA E PIEZOELETRICA

A polarização espontânea, o vetor de polarização (\vec{P}) e a deformação (S) dos materiais ferroelétricos podem ser modificados por um campo elétrico externo alternado (\vec{E}). A Figura 14 ilustra o comportamento das histereses de um material ferroelétrico, onde as relações P - E e S - E são frequentemente representadas.

Figura 14 – Ciclos de histerese P-E e S-E.



Fonte: Adaptado do Kamlah, (2001)

No estágio inicial (1), os domínios (ou dipolos) encontram-se orientados de maneira aleatória, uma vez que não há aplicação de campo elétrico (\vec{E}). Nesse contexto, não ocorre polarização (\vec{P}) nem deformação espontânea (S). Subsequentemente, um pequeno conjunto de domínios inicia o processo de orientação linear na direção do campo elétrico de baixa intensidade. Conforme a intensidade de \vec{E} aumenta, observa-se um incremento não linear no número de domínios orientados (segmento de 1 a 2). Como resultado, a deformação aumenta gradualmente até atingir um estado de saturação (ponto 2), alcançado mediante campos elétricos elevados de \vec{E} , os quais orientam todos (ou quase todos) os dipolos na direção de \vec{E} . Ao reduzir o campo elétrico a zero, verifica-se que um pequeno grupo de domínios perde sua orientação, entretanto, a maioria dos domínios permanece orientada conforme a configuração inicial (ponto 3). Este fenômeno resulta na manifestação de polarização remanescente (\vec{P}_r) e deformação de saturação (S_{sat}) no diagrama S - E . A polarização espontânea do material (\vec{P}_s) é determinada por meio da extrapolação do trecho de saturação até o eixo de polarização (segmentos 2 a 3). É importante salientar que a polarização espontânea e remanescente deve apresentar os mesmos valores em um material ferroelétrico perfeito. Posteriormente, um campo elétrico é aplicado na direção oposta ($-\vec{E}$) com o intuito de alcançar o estado de polarização nula. Esse campo é gradualmente incrementado até atingir o ponto 4, promovendo a alteração nas direções dos dipolos. Conseqüentemente, o campo coercitivo ($-E_C$) representa o valor do campo elétrico necessário para anular as direções dos dipolos \vec{P} do material. Ao aumentar gradualmente $-\vec{E}$, (ponto 5), ocorre um novo alinhamento dos domínios na direção oposta de \vec{E} , culminando no estado de saturação ($-\vec{P}_s$) e na deformação máxima (S_{max}). A polarização remanescente ($-\vec{P}_r$) e a deformação de saturação (S_{sat}) são reestabelecidas quando o campo elétrico diminui até zero, agora no sentido oposto ao anterior (ponto 6). Finalmente, ao inverter novamente a direção do campo elétrico, a intensidade do campo coercitivo (E_C) transita para a direção positiva. Este processo resulta na anulação da polarização e deformação (ponto 7), concluindo assim o ciclo de histerese ferroelétrica e o ciclo da borboleta (XU, 2013; KAO, 2004; RODRIGUEZ, 2019).

3.8 RESISTÊNCIA A FADIGA

A perda da capacidade de polarização após vários ciclos de despolarização e polarização é conhecida como fadiga ferroelétrica. Durante esse processo, a polarização remanescente dos domínios é progressivamente perdida ao aplicar um campo elétrico reverso em vários ciclos. Com o tempo, observa-se uma tendência para que os domínios não se reorientem mais na presença do campo elétrico. Uma explicação para a alta fadiga demonstrada por materiais com estrutura perovskita sugere que as vacâncias de oxigênio geradas em cada ciclo de polarização migram através da estrutura cristalina até alcançar a interface com o eletrodo, onde ficam aprisionadas. A acumulação de vacâncias de oxigênio na interface filme-eletrodo danifica essa interface, comprometendo as propriedades ferroelétricas do material. Uma segunda abordagem sugere que a fadiga está relacionada à presença de vacâncias de oxigênio na interface e à organização dessas vacâncias, resultando na imobilização das paredes dos domínios (GONÇALVES, 2017).

3.9 CONDUÇÃO LIMITADA POR CARGA ESPACIAL (SCLC)

O gráfico $\log J - \log V$ para a corrente SCLC é mostrado na Figura 15. $\log J - \log V$ é limitada por três curvas, a saber, a lei de Ohm ($J_{Ohm} \propto V$), *traps-filled limit (TFL) current* ou corrente limitada por preenchimento de armadilhas ($J_{TFL} \propto V^2$), e a Lei de Child ($J_{Child} \propto V^2$). V_{tr} e V_{TFL} são voltagem de transição no ponto de saída da lei de Ohm e da curva TFL, respectivamente:

$$J_{Ohm} = qn_0\mu\frac{V}{d}, \quad (05)$$

$$J_{TFL} = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\theta\frac{V^2}{d^3}, \quad (06)$$

$$J_{Child} = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\frac{V^2}{d^3}, \quad (07)$$

$$V_{tr} = \frac{8qn_0d^2}{9\varepsilon\theta}, \quad (08)$$

$$\theta = \frac{N_c}{g_n N_t} \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right), \quad (09)$$

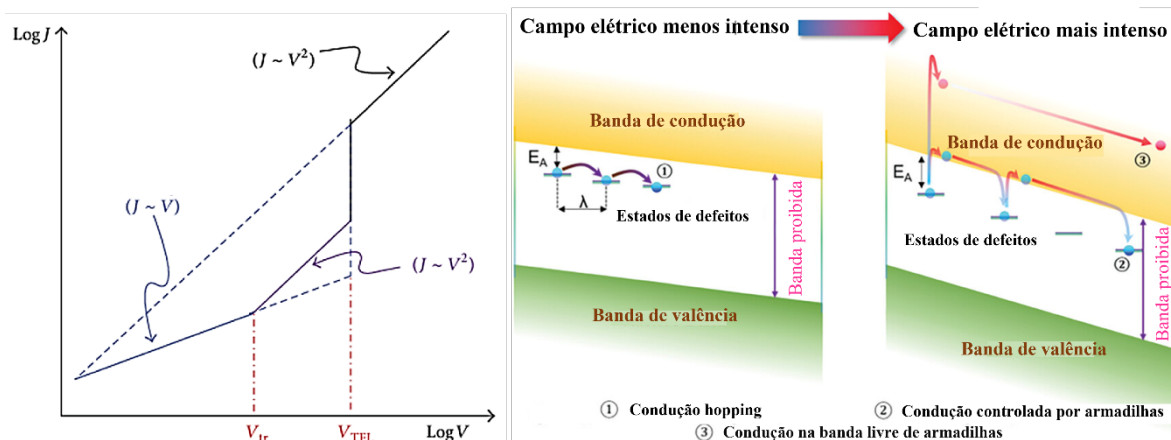
$$V_{TFL} = \frac{qN_t d^2}{2\varepsilon}, \quad (10)$$

$$\tau_c = \frac{d^2}{\mu\theta V_{tr}}, \quad (11)$$

$$\tau_d = \frac{\varepsilon}{qn\mu\theta} \quad (12)$$

Sendo a concentração de portadores de carga livres em equilíbrio térmico é n_0 , a carga eletrônica é q , a mobilidade dos elétrons é μ , a voltagem aplicada é V , a espessura do filme fino é d , a temperatura é T , a constante de Boltzmann é k , a constante dielétrica estática é ε , a taxa de densidade de portadores livres e a densidade total de portadores (livres e retidos) é θ e a degeneração do estado de energia na banda de condução é g_n . O nível de energia da armadilha também é E_t , a energia dos estados de armadilha até o fundo da banda de condução é E_c , a densidade de armadilhas é N_t , a densidade efetiva de estados na banda de condução é N_c , a concentração de portadores livres no isolante é n , o tempo de trânsito do portador é τ_c , o tempo de relaxação dielétrica é τ_d .

Figura 15 - Caracterização da densidade de corrente-voltagem (J - V) e estrutura de bandas da SCLC



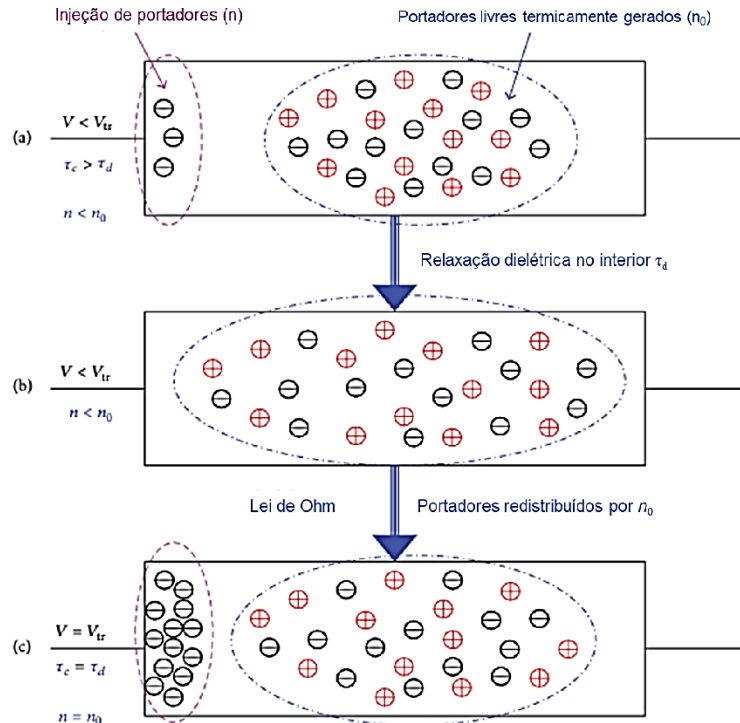
Fonte: Adaptado do Chiu, (2014); Zongze et al, (2024)

A relação de Mott-Gurney, que mostra a corrente SCLC nas condições de um único tipo de portador e sem armadilhas, é observada na equação (12). A equação (11) pode ser usada para descrever a condução SCLC se houver armadilhas no dielétrico. Esta equação é baseada na suposição de níveis monoenergéticos das armadilhas no dielétrico (XING et al, 2019; REZENDE, 2022). A densidade de portadores livres termicamente gerados (n_0) dentro dos filmes é maior do que a dos portadores injetados, de acordo com a lei de Ohm quando as

voltagens aplicadas são baixas ($V < V_{tr}$) (ZHANG et al, 2020). Este modo ôhmico ocorre em um estado eletricamente quase neutro, que é quando os centros de armadilhamento parciais são preenchidos com leve injeção. O tempo de trânsito do portador (τ_c) em V_{tr} (a voltagem mínima necessária para a transição) é igual ao tempo de relaxação dielétrica (τ_d) quando a região ôhmica passa para a região limitada por carga espacial (HOROWITZ, 1998). Quando a tensão aplicada atinge o valor V_{tr} , a saída da lei de Ohm ou a condução limitada por carga espacial começa. Como resultado, $\tau_c \cong \tau_d$ pode ser obtido no ponto de transição V_{tr} . O tempo de trânsito do portador τ_c é maior do que o tempo de relaxação dielétrica τ_d se a voltagem aplicada V for menor que V_{tr} . Isso sugere que a densidade de portadores injetados n é menor do que n_0 e que os portadores injetados se redistribuirão com a tendência de manter a neutralidade de carga elétrica internamente em um período semelhante ao τ_d . Como resultado, os portadores injetados não conseguem passar pelo isolante. A relaxação dielétrica é o termo usado para descrever a redistribuição da carga. Só depois que esses portadores de carga espacial estiverem retidos, o comportamento ôhmico pode ser observado. A Figura 16 apresenta diagramas esquemáticos das distribuições de portadores em um filme dielétrico no mecanismo de condução limitada por carga espacial sob as condições de (a) injeção muito baixa ($V < V_{tr}$, $n < n_0$, $\tau_c > \tau_d$), (b) relaxação dielétrica e redistribuição de portadores e (c) injeção baixa em V_{tr} ($V = V_{tr}$, $n = n_0$, $\tau_c = \tau_d$). No caso de uma injeção muito alta, todas as armadilhas são preenchidas e a condução se torna limitada por carga espacial (Lei de Child). Assim, uma camada de carga espacial se acumula no dielétrico e o campo elétrico não pode mais ser considerado como constante. Enquanto a voltagem de polarização atinge V_{TFL} no modo de injeção alta, as armadilhas ficam gradualmente saturadas, o que significa que o nível de Fermi se aproxima da parte inferior da banda de condução. Isso resulta em um forte aumento no número de elétrons livres, explicando assim o aumento da corrente para $V = V_{TFL}$. Para voltagens $> V_{TFL}$, a corrente é totalmente controlada pela carga espacial, o que limita ainda mais a injeção de portadores livres no dielétrico. Observa-se que, para $V < V_{tr}$, τ_c aumenta com a diminuição de V , mas τ_d permanece quase constante. No entanto, para $V > V_{tr}$, τ_c diminui com o aumento de V e τ_d também diminui com o aumento de V . Isso se deve ao fato de que o aumento de V resulta em um aumento na densidade dos portadores livres no dielétrico. A densidade dos portadores livres gerados pela injeção pode ser aumentada com mais voltagem até que o nível de Fermi (E_{Fn}) se mova acima do nível de aprisionamento de elétrons (E_t). A condição para a transição das características $J-V$ aprisionadas para as

características J - V livres de armadilhas é o limite de armadilhas preenchidas (TFL). Pode-se supor que, uma vez preenchidas todas as armadilhas, os portadores injetados terão liberdade para se mover nos filmes dielétricos. Como resultado, na voltagem sublimiar (V_{TFL}) que define essa transição, a corrente aumentará rapidamente de seu valor limitado por armadilhas para uma alta corrente SCL livre de armadilhas. A voltagem necessária para preencher as armadilhas ou a voltagem na qual o nível de Fermi (E_{Fn}) passa através de E_t é chamada de V_{TFL} . Quando uma forte injeção preenche as armadilhas, ocorre uma carga espacial. Os portadores gerados termicamente relaxam sua carga devido ao curto tempo de trânsito dos portadores injetados. Quando $V > V_{tr}$ e $\tau_c \sim \tau_d$ ou $\tau_c < \tau_d$, os portadores gerados termicamente são superados pelos portadores injetados em excesso. (CHIU, 2014)

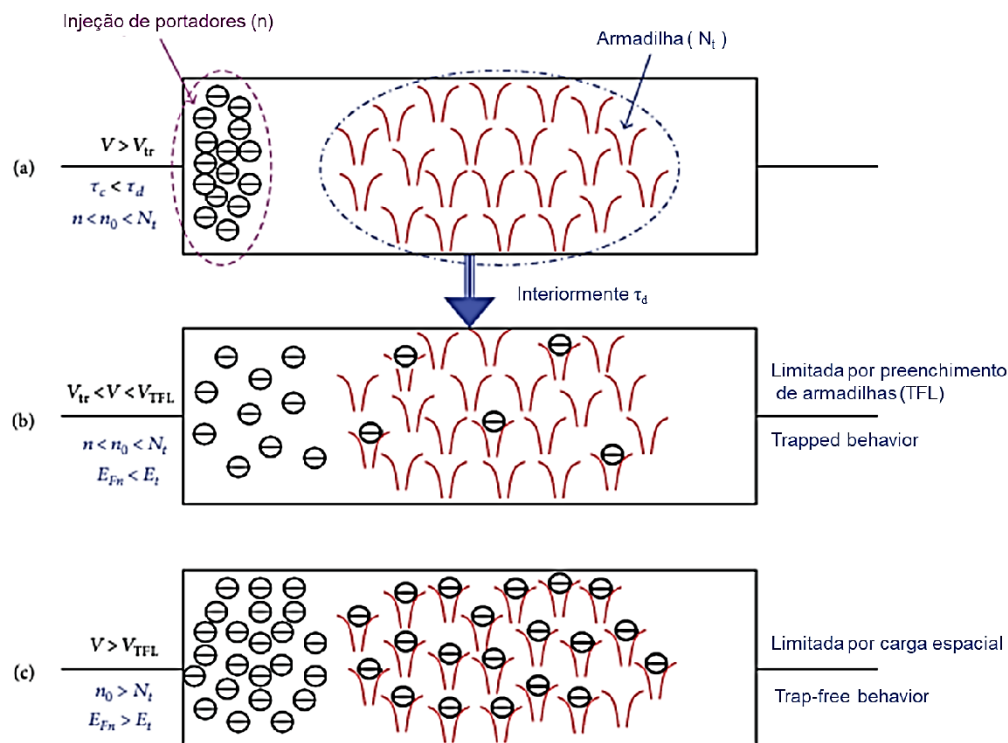
Figura 16 - Distribuição de portadores em filme dielétrico sob injeção baixa de portadores ($V \leq V_{tr}$) na condução limitada por carga espacial. (a) Injeção muito baixa ($V < V_{tr}$, $n < n_0$, $\tau_c > \tau_d$), (b) relaxamento dielétrico e redistribuição de portadores, e (c) injeção baixa em V_{tr} ($V = V_{tr}$, $n = n_0$, $\tau_c = \tau_d$).



Fonte: Adaptado do Chiu, (2014)

A corrente controlada pela carga espacial resulta na dependência da lei quadrada da corrente ($J \sim V^2$, Lei de Child). A Figura 17 mostra os diagramas esquemáticos das distribuições de portadores e armadilhas em um filme dielétrico no mecanismo de SCLC sob as seguintes condições: primeiro, uma injeção alta ($V > V_{tr}$, $n < n_0 < N_t$, $\tau_c < \tau_d$); segundo, uma condução limitada por armadilhas preenchidas ($V_{tr} < V < V_{TFL}$, $n < n_0 < N_t$, $E_{Fn} < E_t$): um comportamento aprisionado, com partes das armadilhas preenchidas. (CHIU, 2014)

Figura 17 - Distribuição de portadores em filme dielétrico sob injeção alta de portadores ($V > V_{tr}$) na condução limitada por carga espacial. (a) Injeção alta ($V > V_{tr}$, $n < n_0 < N_t$, $\tau_c < \tau_d$), (b) limitada por armadilhas preenchidas ($V_{tr} < V < V_{TFL}$, $n < n_0 < N_t$, $E_{Fn} < E_t$): partes das armadilhas são preenchidas (*Trapped behavior*), e (c) limitada pela carga espacial ($V > V_{TFL}$, $n_0 > N_t$, $E_{Fn} > E_t$): todas as armadilhas são preenchidas (*Trap-free behavior*).



Fonte: Adaptado do Chiu, (2014)

3.10 CONCEITOS BÁSICOS DE MAGNETISMO

Os fenômenos magnéticos desempenham um papel crucial na concepção de novas tecnologias em diversas áreas, tais como eletromecânica e eletrônica (RIBEIRO, 2000;

MOULSON et al, 2003). O vetor campo magnético \vec{H} é gerado pela corrente elétrica, enquanto o vetor de indução magnética \vec{B} mantém uma relação direta com o vetor campo magnético, sendo a constante de proporcionalidade $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m um dos três conceitos fundamentais para a compreensão e descrição do magnetismo em nível macroscópico, sendo conhecida como permeabilidade magnética no vácuo.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (13)$$

O momento magnético $\vec{\mu}_i$ por unidade de volume constitui a definição do vetor de magnetização \vec{M} . Em uma perspectiva macroscópica, a magnetização corresponde à média dos momentos magnéticos (OLIVEIRA et al., 2023; GUERRA, 2013).

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (14)$$

Finalmente, a relação entre \vec{B} , \vec{H} e \vec{M} , é representada na equação (15)

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (15)$$

3.10.1 Classificação dos materiais magnéticos

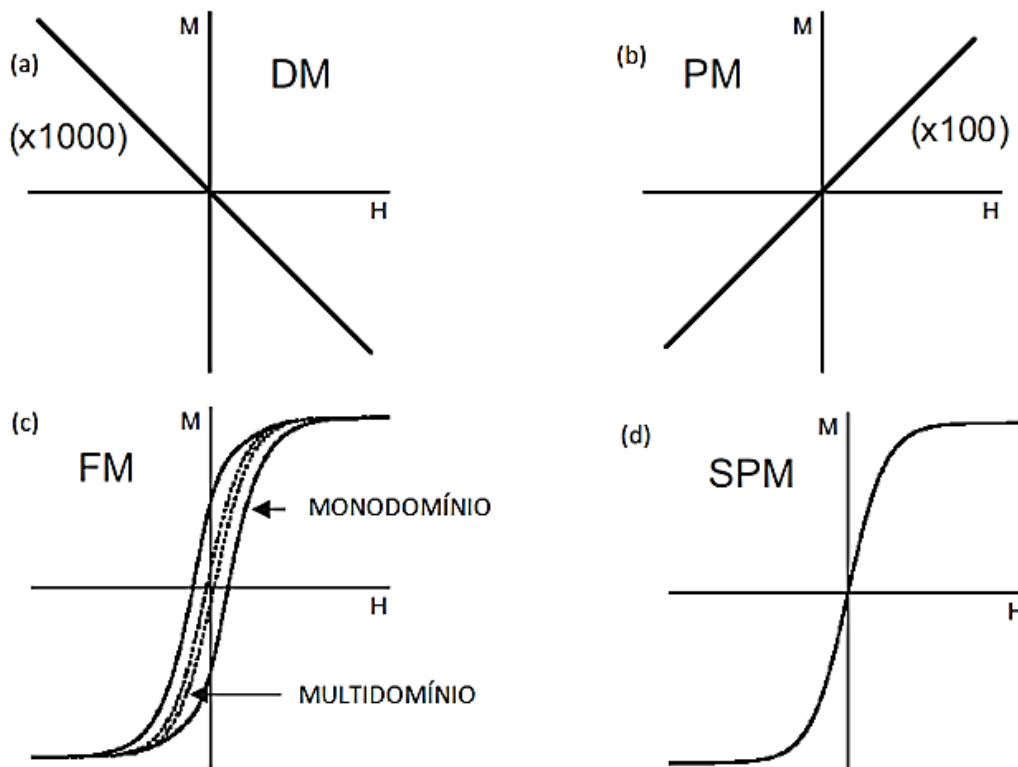
Os materiais podem ser classificados de acordo com suas propriedades magnéticas, considerando a susceptibilidade magnética χ_m , a indução magnética \vec{B} , o campo magnético \vec{H} e a magnetização \vec{M} . As categorias de classificação incluem:

- a) O diamagnético (DM) apresenta uma suscetibilidade magnética (χ_m) pequena e negativa, variando entre $(-10^{-6}$ a $-10^{-3})$. Essa característica faz com que ele se oponha ao campo aplicado, e sua resposta magnética desaparece ao remover o campo aplicado.
- b) O paramagnético (PM) possui um momento magnético intrínseco não interagente entre si, com uma variação de (χ_m) entre $(10^{-6}$ a $10^{-1})$. Quando o campo aplicado é retirado, a magnetização também desaparece.

- c) O ferromagnético (FM) exibe uma suscetibilidade magnética (χ_m) consideravelmente grande ($\gg 1$). A peculiaridade desse material é a manutenção da magnetização mesmo após a remoção do campo aplicado.
- d) O superparamagnético (SPM) ocorre em partículas muito pequenas, onde a barreira de energia ($\Delta E_B = KV$) é comparável à energia térmica $K_B T$, sendo K_B a constante de Boltzmann. Nesse cenário, as flutuações térmicas podem inverter a magnetização, e esse comportamento é denominado superparamagnetismo (RIBEIRO, 2000; PANKHURST, 2003; GUERRA, 2013).

A Figura 18 mostra as principais curvas M-H de vários materiais magnéticos:

Figura 18 - Curvas de M-H para diferentes materiais: (a) diamagnético (DM), (b) paramagnético (PM), (c) partículas ferromagnéticas (FM) (multi-domínios é único domínio) ou (d) superparamagnética (SPM).



Fonte: Adaptado do Pankhurst, (2003)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese da resina polimérica foi conduzida utilizando o método dos precursores poliméricos (Pechini), com o objetivo de produzir filmes finos. O processo envolveu a complexação dos cátions metálicos por meio da interação com o ácido cítrico em meio aquoso, seguida pela polimerização dos complexos através da reação com etilenoglicol. O resultado desse procedimento é a obtenção da resina polimérica visando sua deposição sobre um substrato, culminando na formação de filmes. Este capítulo abordará os materiais precursores empregados na síntese das resinas poliméricas de BBO, fornecendo detalhes sobre a metodologia de síntese dessas resinas e o processo de deposição sobre os substratos para a obtenção de filmes finos. Além disso, serão discutidas as técnicas utilizadas para a caracterização desses materiais, contribuindo para uma compreensão abrangente da qualidade e propriedades dos filmes finos produzidos.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes empregados na síntese das resinas poliméricas incluíram Carbonato de Bário, Óxido de Bismuto (III), Água Deionizada, Ácido Nítrico, Etilenoglicol e Etilenodiamina.

Tabela 03 – Especificação dos reagentes utilizados na preparação das resinas poliméricas.

Reagentes	Grau de Pureza (%)	Fórmula	Fornecedor
Carbonato de Bário	99,98	BaCO ₃	ALDRICH
Óxido de Bismuto (III)	98	Bi ₂ O ₃	VETEC
Água Deionizada		H ₂ O	
Ácido Nítrico	65	HNO ₃	SYNTH
Ácido Cítrico Anidro	99,5-100	C ₆ H ₈ O ₇	QHEMIS
Etilenoglicol	99,5	C ₂ H ₆ O ₂	SYNTH
Etilenodiamina	98-100	C ₂ H ₈ N ₂	NUCLEAR

Fonte: Produção do próprio autor

4.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE DAS RESINAS POLIMÉRICAS PELO MÉTODO DE PECHINI

4.2.1 Preparação das resinas poliméricas de bário e bismuto

O processo para a obtenção das três resinas poliméricas contendo diferentes proporções de Ba/Bi, nomeadamente (a) 30/70, (b) 50/50 e (c) 80/20, foi iniciado pela síntese individual das resinas poliméricas de bário e bismuto, totalizando seis resinas distintas. Em seguida, essas resinas foram combinadas entre si (a1 e a2), (a3 e a4) e (a5 e a6). As etapas iniciais de síntese envolveram a adição precisa de quantidades específicas de BaCO_3 e Bi_2O_3 a recipientes contendo água deionizada (~10 ml), conforme descrito a seguir: (a1) BaCO_3 (0,50 g), (a2) Bi_2O_3 (1,45 g), (b3) BaCO_3 (0,89 g), (b4) Bi_2O_3 (1,11 g), (c5) BaCO_3 (1,58 g) e (c6) Bi_2O_3 (0,49 g). Essas adições foram seguidas por uma agitação magnética constante, mantendo-se a temperatura a 80°C . O ácido nítrico (HNO_3) foi então gradualmente adicionado à solução utilizando um conta-gotas, até que a completa dissolução do BaCO_3 ou Bi_2O_3 fosse alcançada. Posteriormente, o ácido cítrico foi adicionado gradualmente à solução em diferentes proporções, visando a completa complexação dos íons metálicos em meio aquoso. Todas as etapas foram conduzidas sob temperatura constante de 80°C , facilitando assim a dissolução dos reagentes e catalisando o processo de polimerização. A subsequente adição de etilenoglicol ao sistema foi realizada de acordo com as seguintes quantidades: (a1) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (2,28 ml) e (a2) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (5,32 ml), (b3) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (4,49 ml) e (b4) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (4,05 ml), (c5) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (7,17 ml) e (c6) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (1,79 ml), respectivamente. As resinas poliméricas de bário e bismuto foram obtidas seguindo o fluxograma apresentado na Figura 19. A proporção molar empregada foi de 1 mol de metal para 4 moles de ácido cítrico e 16 moles de etilenoglicol.

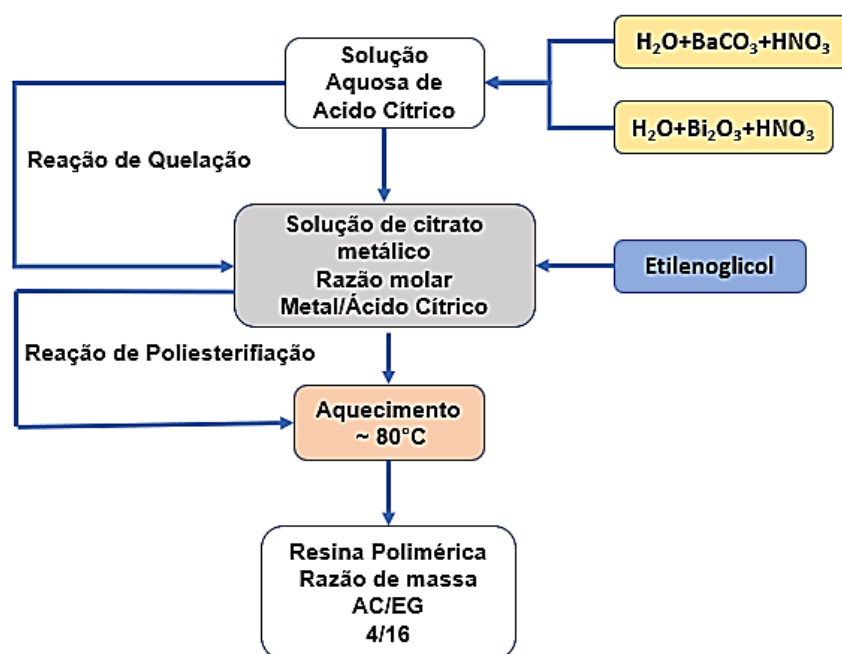
4.2.2 Mistura homogênea das resinas poliméricas de bário e bismuto

Posteriormente, a etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) foi adicionada na solução homogênea por meio de um conta-gotas, ajustando, assim, o pH para 10. Esse controle do pH desempenha um papel fundamental na garantia de uma solução homogênea e isenta de precipitados resultantes da hidrólise do bismuto em água. Em uma etapa subsequente, as duas resinas

foram combinadas em pares, a saber, (a1 e a2), (a3 e a4) e (a5 e a6), sendo a resina polimérica de bário (formador de rede) incorporada à resina polimérica de bismuto (modificador de rede). Tal procedimento foi conduzido com agitação e temperatura mantidas constantes, culminando na obtenção de três resinas poliméricas BBO com diferentes proporções Ba/Bi, exibindo uma consistência e homogeneidade adequadas. Em uma fase adicional, essas resinas foram submetidas à caracterização do comportamento reológico, utilizando um Viscosímetro do tipo Brookfield (modelo DV III). Os resultados revelaram uma viscosidade dinâmica situada entre 19-20 mPas. A Figura 19 fornece uma representação visual do fluxo sintético das resinas poliméricas de bário e bismuto.

As soluções precursoras de BBO obtidas através do método do precursor polimérico, utilizando metal, ácido cítrico e etilenoglicol na proporção de 1:4:16, conforme descrito na patente de Maggio Pechini (PECHINI, 1967). De acordo com a patente, ácidos orgânicos α -hidroxicarboxílicos podem formar quelatos ácidos polibásicos com diversos cátions. Após a adição de um álcool polihidroxílico e aquecimento, o quelato se transforma em um polímero, com cátions distribuídos homogeneamente. A parte orgânica é posteriormente eliminada a temperaturas tão baixas quanto 300°C, formando óxidos reativos com estequiometria bem controlada.

Figura 19 - Fluxograma da síntese das resinas poliméricas do bário e bismuto.



Fonte: Produção do próprio autor

As resinas (a2, b4 e c6) foram preparadas com um excesso de 5% de bismuto, este excedente foi incorporado com o propósito de compensar as perdas de bismuto durante o tratamento térmico (GONÇALVES et al., 2015; AGILAR et al., 2015; ORTEGA et al., 2016; DEUS et al., 2017; GONÇALVES et al., 2018). Preparou-se três resinas poliméricas de BBO com distintas proporções de Ba/Bi (30/70), (50/50), e (80/20), para uma melhor designação das amostras, foram utilizados os seguintes códigos: 30/70 (BBO37), 50/50 (BBO55) e Ba/Bi 80/20 (BBO82).

4.2.3 Limpeza dos substratos

Os substratos de silício revestidos com platina (111), Pt/TiO₂/SiO₂/Si, destinados à deposição dos filmes de BBO, foram cortados em peças de aproximadamente 1 cm² utilizando uma ponta de diamante. O procedimento de limpeza desses substratos foi executado conforme as etapas descritas a seguir:

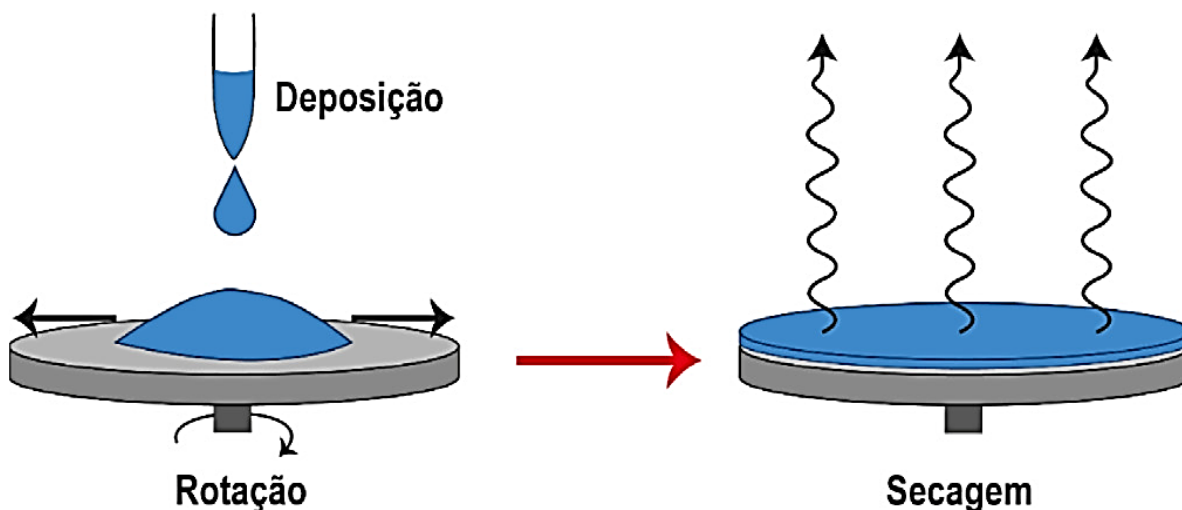
- a) Imersão dos substratos em um detergente suave (Ypê clear) e água deionizada por 20 minutos em um banho de ultrassom;
- b) Enxágue com água deionizada, seguido por um banho de ultrassom adicional com água deionizada por mais 20 minutos;
- c) Imersão dos substratos em álcool isopropílico por 20 minutos em um banho de ultrassom;
- d) Novo enxágue abundante com água deionizada, seguido por outro banho de ultrassom com água deionizada por mais 20 minutos;
- e) Para preparação final, os substratos foram submetidos à secagem a 500°C por 40 minutos, a uma taxa de 5°C/min, num forno tipo mufla.

Este método de limpeza foi adotado para assegurar que os substratos estejam devidamente preparados e isentos de contaminantes antes da deposição dos filmes de BBO, garantindo, assim, a qualidade e integridade do processo subsequente. Essas práticas contribuem significativamente para a obtenção de resultados confiáveis e reproduzíveis no contexto da pesquisa ou produção de filmes finos de BBO.

4.2.4 Deposição dos filmes finos

Para a deposição dos filmes, foi adotada a técnica de *Spin-Coating* multicamadas. Neste método, a solução é aplicada gota a gota (1 ml) sobre o substrato, resultando na distribuição homogênea da solução na superfície e na formação de um filme fino. Os parâmetros de velocidade e tempo de rotação do substrato foram estabelecidos em 5000 RPM por 30 segundos, permitindo que cada camada seque (pré-tratamento térmico) antes da aplicação da próxima. A espessura do filme foi controlada através da aplicação de seis camadas sucessivas. Seis deposições foram empregadas na preparação dos filmes, conferindo-lhes propriedades específicas. A esquematização do processo de *spin-coating* é apresentada na Figura 20. Este método proporciona uma abordagem controlada e eficiente para a produção de filmes finos, permitindo a manipulação precisa de suas características por meio do ajuste das condições de deposição e do número de camadas aplicadas.

Figura 20 - Diagrama de deposição dos filmes finos pelo método *Spin-Coating*.



Fonte: Adaptado do Blaskiewicz, (2021)

4.2.5 Tratamento térmico dos filmes finos

O processo de tratamento térmico dos filmes exerce uma influência significativa nas características estruturais, morfológicas, elétricas etc. Após a deposição dos filmes nos substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si, foi conduzido um estudo abrangente explorando diversas rotas

de tratamento térmico, visando identificar as condições ideais para a obtenção de filmes cristalinos, isentos de trincas e homogêneos. As seguintes rotas de tratamento térmico foram investigadas na Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Guaratinguetá:

a) Pré-tratamento térmico:

- 100 °C/1 min, 250 °C/4 min e 325 °C/4 min;
- 100 °C/1 min, 250 °C/4 min e 350 °C/4 min;
- 100 °C/1 min, 250 °C/4 min e 375 °C/4 min.

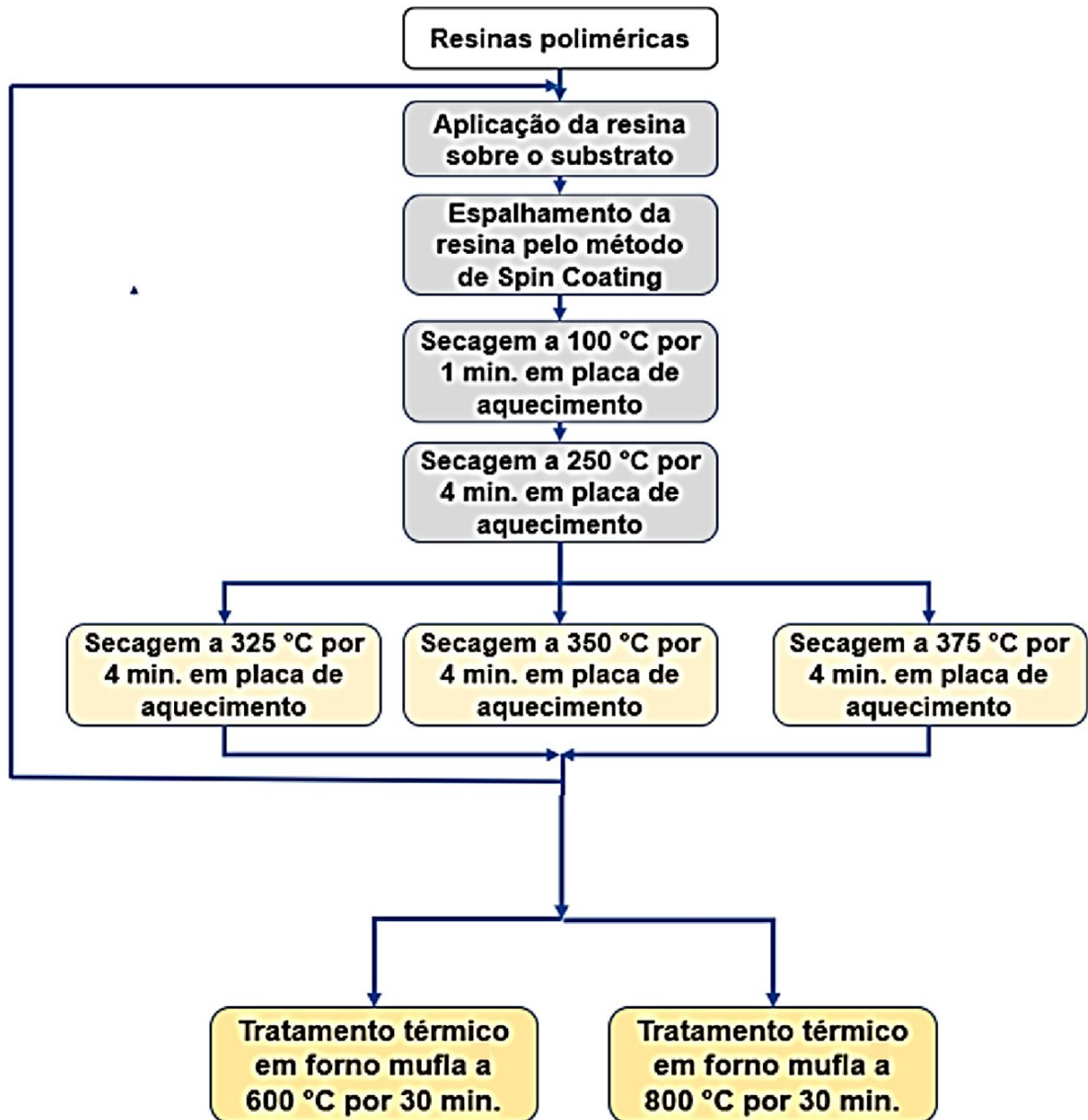
b) Tratamento térmico:

600 °C e 800 °C por 30 min em ar estático.

4.2.6 Estudo das temperaturas de pré-tratamento térmico na chapa de aquecimento e tratamento térmico no forno.

A abordagem metodológica foi conduzida por meio da técnica de *spin-coating*, utilizando um equipamento *spin-coater*. Após a deposição da primeira camada, o filme resultante foi submetido a um regime de aquecimento em uma placa de aquecimento. Inicialmente, foi aquecido a 100 °C por um período de 1 minuto, com o propósito de facilitar a evaporação da água e fomentar a formação do gel. Subsequentemente, o filme foi submetido a um aquecimento adicional a 250 °C ao longo de 4 minutos. Por fim, o filme foi exposto a um último ciclo de aquecimento na placa, atingindo a temperatura de (325, 350 ou 375 °C) por 4 minutos, objetivando a eliminação parcial da matéria orgânica presente na resina. Este procedimento foi repetido até alcançar um total de seis camadas. A análise do efeito da temperatura foi realizada por meio de tratamento a 600 e 800 °C em ar estático durante 30 minutos, resultando na cristalização, nucleação e perda de matéria orgânica nos filmes. A Figura 21 ilustra o fluxograma do processo de deposição adotado.

Figura 21 - Fluxograma do processo de deposição, temperaturas de pré-tratamento e tratamento térmico dos filmes.



Fonte: Produção do próprio autor

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Determinação da viscosidade da solução

A viscosidade de um fluido refere-se à resistência interna manifestada pelo movimento relativo das diferentes partes desse fluido. A viscosidade é considerada newtoniana quando a força de cisalhamento por unidade de área (τ) entre dois planos paralelos de fluido em movimento relativo é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade ($\frac{dv}{dx}$) entre esses planos. Nesse contexto, a constante de proporcionalidade é representada pelo coeficiente de viscosidade (η), cujas unidades são expressas em [Pa.s] ou [cP]. Essa definição está em consonância com as descrições de Victor Lyle Streeter (STREETER, 2010) e Byron Bird (BIRD et al., 2002).

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad (16)$$

Um viscosímetro do tipo Brookfield, modelo DV III, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da Unesp no Campus de Guaratinguetá, desempenhou um papel crucial na medição da viscosidade das soluções. Esse dispositivo foi integrado a um controlador de temperatura, a um computador 486 e a um programa (Rheowin) para otimizar a coleta e análise de dados. O procedimento envolve a introdução de uma quantidade determinada de fluido em um recipiente, seguido pela inserção de um *spindle* (um tipo de fuso que movimenta a solução), permitindo assim a leitura precisa dos dados. Durante as medições, utilizou-se um disco SC4-27, operando a uma velocidade constante de 180 RPM, enquanto a temperatura foi mantida fixa em 25°C. Esse método se revela fundamental para a obtenção de uma avaliação precisa das propriedades reológicas das soluções, desempenhando um papel crucial na compreensão do comportamento fluido do polimérico.

4.3.2. Análise Térmica

4.3.2.1 Termogravimétrica (*Tg*)

A técnica de caracterização em questão mensura a variação de massa da amostra em relação à temperatura em uma atmosfera controlada, utilizando uma taxa constante de aquecimento. Esse método possibilita a observação do comportamento térmico das amostras por meio de reações que incluem alterações na massa. O ensaio termogravimétrico desempenha um papel crucial na avaliação e identificação de processos de decomposição térmica, fornecendo informações sobre as temperaturas em que ocorrem e suas quantidades associadas. A representação gráfica da variação da massa ou porcentagem de massa da amostra durante o processo térmico gera a curva de decomposição térmica, também conhecida como curva termogravimétrica, a qual pode ser instrumental para a elaboração de conclusões acerca da composição dos resíduos. Com o intuito de determinar a condição ótima de calcinação para a obtenção de fases de BBO puro, procedeu-se à análise termogravimétrica da resina. Este procedimento visou acompanhar as reações de decomposição da matéria orgânica e a formação dos óxidos cerâmicos. O equipamento utilizado foi o Netzsch-Thermische Analyse, equipado com a unidade de força PU 1.851.01 e controlador TASC 414/2, conforme descrito na UNESP-FEG. O padrão de referência adotado foi a alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), e as amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina equipados com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%), sendo submetidas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e a um fluxo de ar sintético de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ (DUVAL, 1963).

4.3.3 Difração de Raios X (*DRX*)

Foi empregado um difratômetro de raios X do modelo Rigaku Rotaflex, equipado com um anodo rotatório do modelo RINT-2000, utilizando radiação $K\alpha$ de cobre, monocromatizada por um cristal de grafite (UFSCAR). A velocidade de varredura adotada foi de 3 segundos para cada incremento de $0,02^\circ$ em 2θ , no intervalo compreendido entre 20° e 70° . O incremento angular foi de $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$, com um tempo de contagem de 0,3 segundos por ponto. A radiação empregada foi $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$). (CULLITY, 2014).

As radiações eletromagnéticas suscetíveis de polarização, difração e reflexão são conhecidas como raios X. A difração de fótons, nêutrons e elétrons permite a análise da estrutura cristalina porque o fenômeno difrativo está intimamente relacionado à estrutura do material e ao comprimento de onda usado a lei de Bragg, que é representada por n , o número de ondas; d_{hkl} , a distância interplanar; λ , o comprimento de onda do feixe monocromático; e θ , o ângulo de difração, determina a condição para a ocorrência de interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos de um cristal (CULLITY, 2014).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (17)$$

Essa lei diz que, para um comprimento de onda específico (λ), o raio refletido só aparecerá em ângulos específicos (θ) que atendem à relação mencionada. A interferência construtiva em um grupo de planos, separados por uma distância interplanar d_{hkl} , causa os picos mais altos da intensidade difratada nessas condições (CULLITY, 2014).

4.3.4 Transmissão Eletrônica de Microscopia (TEM) e Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo (FEG-SEM)

Micrografias de TEM de amostras transversais, preparadas em grade de Cu (cobre) malha 300, foram empregadas para caracterizar a morfologia do filme, proporcionando uma compreensão mais aprofundada da natureza das fases depositadas e sua relação com a estrutura cristalina. As micrografias foram capturadas com uma voltagem de aceleração de 200 kV utilizando um instrumento modelo CM 200 da Philips da IQ-UNESP Araraquara.

A preparação das amostras envolveu a criação de uma estrutura em sanduíche, unindo duas pequenas fatias mediante o uso de uma resina epóxi de cura rápida, seguida por uma etapa de concavidade (*dimpling*) e afinamento por feixe de íons. O substrato foi cuidadosamente polido até atingir uma espessura próxima a 30-35 μm . Além disso, a morfologia dos filmes foi examinada por meio de um FEG-SEM de alta resolução (Supra 35-VP, Carl Zeiss, Alemanha) da UFSCAR.

4.3.5 Microscopia De Força Atômica (MFA)

O (*Atomic Force Microscopy - AFM*) possui diversas aplicações, abrangendo desde a investigação da morfologia das superfícies de materiais cerâmicos até a análise de características morfológicas, estruturais e moleculares em escala nanométrica. A *AFM* oferece várias vantagens em comparação com a Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) para a análise morfológica e estrutural de materiais em geral. Destacam-se a maior resolução, a capacidade de gerar imagens tridimensionais sem a necessidade de revestimento condutivo, a habilidade de quantificar diretamente a rugosidade da amostra, a capacidade de medir a espessura de filmes ultrafinos sobre substratos e a dispensa de métodos específicos de preparação da amostra. Além disso, os microscópios eletrônicos geralmente apresentam um custo superior em comparação com os microscópios de força atômica.

A *MFA* gera imagens ao explorar as forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda extremamente fina que a percorre. Para realizar essa varredura, emprega-se um sistema piezoelétrico, permitindo deslocamentos precisos nas posições x, y e z com uma precisão da ordem de décimos de Angstrom. O controle desses deslocamentos é alcançado por meio da variação da tensão no sistema, enquanto um circuito de realimentação monitora o movimento para assegurar força e/ou altura constantes. A reconstrução da imagem pode ser efetuada utilizando software apropriado, com base nos dados de deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z. No modo de contato, torna-se viável quantificar as propriedades do material em análise por meio da força imposta pelo cantiléver sobre a amostra, resultante do deslocamento do eixo z do piezo. Entretanto, é crucial controlar essa força de maneira precisa para prevenir danos ao sistema amostra-agulha (VOIGTLÄNDER, 2020; EATON, 2018). Na obtenção de imagens neste estudo, optou-se pelo modo de contato intermitente, também conhecido como modo *tapping*, no qual a força preponderante é de natureza *van der Waals*. Durante a varredura, a agulha do cantiléver toca suavemente a amostra, vibrando sobre ela em alta frequência (dezenas a centenas de KHz). As imagens capturadas abrangem uma área de 1 μm^2 , utilizou-se um Microscópio de Força Atômica (MFA) modelo SPM-9700 da Shimadzu da UFSCAR (VOIGTLÄNDER, 2020).

4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

A análise da composição elemental foi realizada na superfície dos filmes por meio de medições de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) realizadas a $\sim 10^{-7}$ Pa em um espectrômetro comercial (UNI-SPECS UHV) da USP-São Carlos.

Foi utilizada radiação Mg-K ($h\nu = 1253,6$ eV), e a energia de passagem do analisador foi configurada para 10 eV. O fundo inelástico dos espectros do núcleo do elétron Bi 4f foi subtraído usando o método de Shirley. A composição da região adjacente à superfície foi determinada com uma precisão de $\pm 10\%$ a partir da razão das áreas de pico relativas corrigidas pelos fatores de sensibilidade de Scofield dos elementos correspondentes. Os espectros foram ajustados sem impor restrições usando múltiplos perfis de Voigt. A largura à meia altura (FWHM) variou entre 1,2 e 2,1 eV, com uma precisão na posição do pico de $\pm 0,1$ eV. Para a calibração da energia de ligação dos elementos, o pico O1s em 530 eV foi utilizado como referência.

4.3.7 Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) e fotoluminescência (PL)

Os espectros ultravioleta-visíveis (UV-Vis) das amostras foram coletados em um espectrômetro Lambda 1050 (Perkin Elmer-UFSCAR) operando no modo de reflectância difusa. Para estimar a energia da banda proibida, os dados UV-Vis foram convertidos em gráficos de Tauc via a função Kubelka-Munk, considerando transições permitidas do tipo indireto para as amostras ($n=2$). O eixo y corresponde à função Kubelka-Munk transformada ($[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$) e o eixo x à energia do fóton. A energia de gap corresponde ao ponto de interseção entre a extrapolação do ajuste linear das curvas e o eixo x. A resposta fotoluminescente de todas as amostras, quando excitadas em 350 nm, foi registrada à temperatura ambiente utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog-3 FL3-122 (Horiba Jobin Yvon) na faixa de 370 a 650 nm, localizado na USP-São Carlos. Os dados de PL foram submetidos à deconvolução com base em funções gaussianas utilizando o software OriginPro 2024.

4.3.8 Caracterização dos Domínios Ferroelétricos e do Coeficiente Piezoeétrico por PFM

Essa técnica dispensa a necessidade de preparação prévia da amostra. Isso possibilita a avaliação da microestrutura, incluindo a disposição dos domínios ferroelétricos, bem como outras características, como propriedades estruturais e elétricas, em um mesmo filme, permitindo correlações entre elas. Foi aplicada uma voltagem ac à ponta condutiva do cantiléver para viabilizar a visualização dos domínios, gerando vibração no material em estudo. Com o intuito de criar polarização local no filme, a ponta foi utilizada para aplicar diferentes amplitudes e polaridades de voltagem. A voltagem aplicada no filme depende principalmente da distância entre a amostra e a ponta, mantendo um contato sutil para assegurar um sinal preciso. Esse procedimento possibilita a obtenção simultânea da imagem topográfica da superfície do filme e da imagem dos domínios. Exatamente, o mapeamento em três dimensões da distribuição de polarização na superfície da amostra é viabilizado pelo fato de que o sinal refletido do cantiléver é proporcional à polarização do ferroelétrico ao longo da direção da voltagem ac. Por meio do efeito piezoeétrico direto, a amostra vibra com a mesma frequência quando uma voltagem externa é aplicada. Devido ao efeito eletrostrictivo e à constante dielétrica, a vibração da amostra apresenta uma componente do segundo harmônico quando uma voltagem alternada é utilizada. Essa técnica permite uma caracterização precisa da distribuição de polarização e da topografia da amostra em questão. Exatamente, o sinal do primeiro harmônico da fase, também conhecido como sinal de resposta piezoeétrica, pode ser observado para visualizar a estrutura do domínio. Esse sinal é sensível à direção da polarização e reverte quando o coeficiente piezoeétrico muda de sinal. (PETER et al., 2005). A aplicação de uma voltagem dc é necessária para polarizar a amostra. Essa técnica não apenas permite a caracterização da polarização da amostra, mas também possibilita a investigação da reversão dos domínios ferroelétricos em escala nanométrica. O microscópio utilizado nos experimentos foi o Digital Instruments Nanoscope IIIA Multimode, equipado com um cantiléver de silício recoberto com uma liga de Pt/Ir. Esse cantiléver possui uma força de contato variando de 70 a 100 nN e uma força constante de aproximadamente 5,0 N/m da UCL-Berkeley. Foi aplicada uma voltagem contínua para inverter os domínios piezoeétricos, sendo possível calcular o coeficiente piezoeétrico a partir da curva de histerese obtida.

4.3.9 Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica

Para investigar as propriedades elétricas dos filmes, eletrodos circulares de ouro com uma área de $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ foram depositados na superfície dos filmes através da técnica de *Sputtering*, utilizando uma máscara com furos de diâmetro de 171 μm . Medindo as curvas de capacitância em função da voltagem com um sinal AC de 10 mV e frequência de 100 kHz, o sinal AC foi registrado na amostra enquanto o sinal DC variava de bias positivo para negativo. Os parâmetros do campo coercitivo (E_c) e da polarização remanescente (P_r) foram derivados a partir da curva de histerese do material. O sistema empregado para a medição da histerese consiste em um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas pontas de teste conectadas aos eletrodos de ouro e platina. Os dados são registrados em um computador para gerar a curva de histerese. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente. Pulsos bipolares foram aplicados à amostra para avaliar a fadiga ferroelétrica (ARAÚJO et al., 1999). O formalismo do capacitor de placas paralelas foi empregado para determinar os valores da constante dielétrica relativa. A constante dielétrica (k) de um material varia de acordo com sua polarizabilidade e os diferentes mecanismos de polarização que predominam em diferentes regiões de frequência. Uma caracterização AC foi realizada por meio de Espectroscopia de Impedância com o auxílio de um analisador de impedância 4192 A LF HP, utilizando frequências de 5 Hz a 13 MHz com amplitude de 1V. Os valores de tensão DC aplicados variaram de 0 a 20 V, e a temperatura foi mantida entre 100°C e 400°C. A configuração condutor/isolante/condutor e um sinal AC de baixa amplitude de 10 mV a 100 kHz (IQ-UNESP-Araraquara) foram utilizados para medir a curva característica de capacitância em função do potencial elétrico aplicado. Essas curvas, também conhecidas como curvas "*butterfly*", foram obtidas aplicando um potencial elétrico DC à amostra, variando do "bias" positivo para o negativo e retornando ao "bias" positivo, formando assim a curva $C-V$. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.3.10 Determinação do Mecanismo de Fadiga Ferroelétrica

Eletrodos circulares de ouro com área de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ foram depositados na superfície dos filmes utilizando uma máscara com furos circulares de área aproximada de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ para estudar as propriedades ferroelétricas dos filmes. Para o teste de retenção, a sequência

de pulsos utilizada foi a seguinte: primeiro, um pulso triangular foi aplicado para escrever um estado lógico conhecido. Após um determinado período de tempo, dois pulsos triangulares bipolares foram aplicados para ler sequencialmente o estado lógico. Os pulsos triangulares tinham uma largura de 1,0 ms. A avaliação da fadiga ferroelétrica resultou na polarização do capacitor mediante a aplicação de um pulso de voltagem negativa, correspondente ao dígito binário "1". A polarização com um pulso positivo no capacitor foi empregada para registrar o estado "0". O sistema utilizado para mensurar a fadiga ferroelétrica à temperatura ambiente é composto por um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas pontas de teste conectadas aos eletrodos de ouro e platina. Os dados gerados são armazenados em um computador (UNESP - IQ - Araraquara) (LIU et al., 2011).

4.3.11 Curva característica J - V e magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As curvas características J - V dos filmes foram medidas à temperatura ambiente usando um Radiant Technology RT6000 A no modo de terra virtual. Um método de *wire-bonding* foi utilizado para estabelecer um contato com os eletrodos de sonda. O magnetômetro de amostra vibrante, também conhecido como VSM, constitui um dispositivo empregado para mensurar a magnetização de uma amostra em relação ao campo magnético ou à temperatura (WERNUT, 2015). O princípio subjacente ao VSM repousa na variação do fluxo magnético em uma bobina de detecção quando uma amostra magnetizada vibra em suas proximidades. A técnica VSM, assim denominada, permite a obtenção bem-sucedida de propriedades magnéticas, como histerese, saturação e campo coercitivo das amostras (PORTELA, 2010). Na UNIFEI-Itajubá, as medições de magnetização foram conduzidas por meio da técnica VSM, fazendo uso de um magnetômetro fornecido pela Quantum Design. Este instrumento possui a capacidade de efetuar medições de magnetização em função da temperatura (até 300 K) e aplicação do campo magnético possibilita o cálculo das curvas de magnetização para valores compreendidos entre -1,5 e 1,5 T.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão expostos os resultados provenientes das medidas de caracterização das resinas, obtidas por meio do método dos precursores poliméricos, assim como dos filmes finos resultantes da deposição dessas resinas por meio da técnica de *spin-coating*. A caracterização dos pós foi conduzida por meio de técnicas termogravimétricas. Quanto aos filmes finos obtidos com diferentes proporções Ba/Bi e temperaturas de tratamento, foram submetidos à caracterização por meio das técnicas de *DRX*, refinamento pelo método de Rietveld, análise de força atômica (*MFA*), microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*), microscópio eletrônico de varredura (*FEG - SEM*), espectroscopia de fotoluminescência (*PL*), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (*XPS*), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (*UV-Vis*), polarização – voltagem (*P-V*), capacitância-voltagem (*C-V*), deformação-voltagem (*S-V*), microscopia de força piezoelétrica (*PFM*), caracterização elétrica dos filmes finos e caracterização magnética dos filmes finos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

5.1.1 Viscosidade

A viscosidade desempenha um papel crucial, uma vez que exerce influência direta na espessura do filme fino depositado pela técnica de *spin coating*, a qual se baseia no escoamento de líquidos sob rotação centrífuga. Desse modo, as soluções precursoras de BBO37, BBO55 e BBO82 tiveram suas viscosidades ajustadas à temperatura ambiente, por meio de um viscosímetro do tipo Brookfield. Os valores de viscosidade dinâmica correspondentes estão apresentados na Tabela 04 para as resinas poliméricas com pH = 10. O controle preciso da viscosidade é de importância fundamental, pois ela exerce uma influência direta na espessura do filme, impactando sua microestrutura e a qualidade final. Espessuras elevadas podem resultar na formação de trincas no filme durante o tratamento térmico, o que, por sua vez, pode afetar o desempenho tanto das propriedades ferroelétricas quanto magnéticas. Portanto, a manutenção cuidadosa da viscosidade é essencial para assegurar a integridade estrutural e funcional do filme fino obtido.

Tabela 04 - Viscosidade e pH das soluções BBO a 25°C.

Solução	pH	η (mPas)
BBO37	9-10	19,53
BBO55	9-10	19,01
BBO82	9-10	19,27

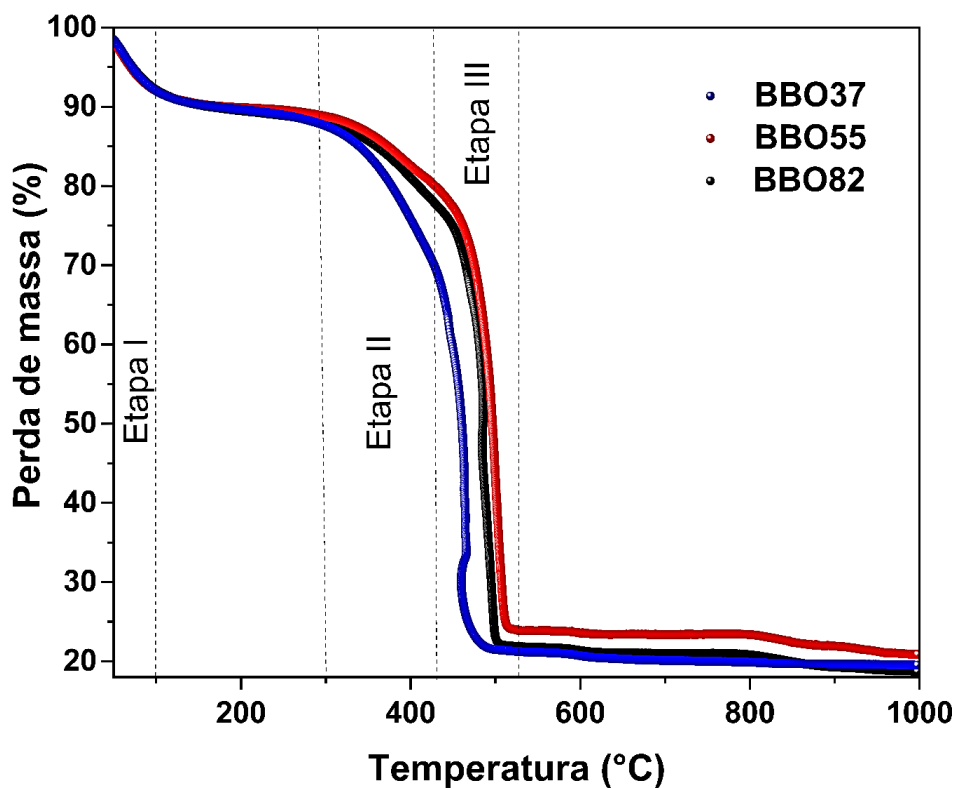
Fonte: Produção do próprio autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS POLIMERICAS

5.2.1 Análise térmica

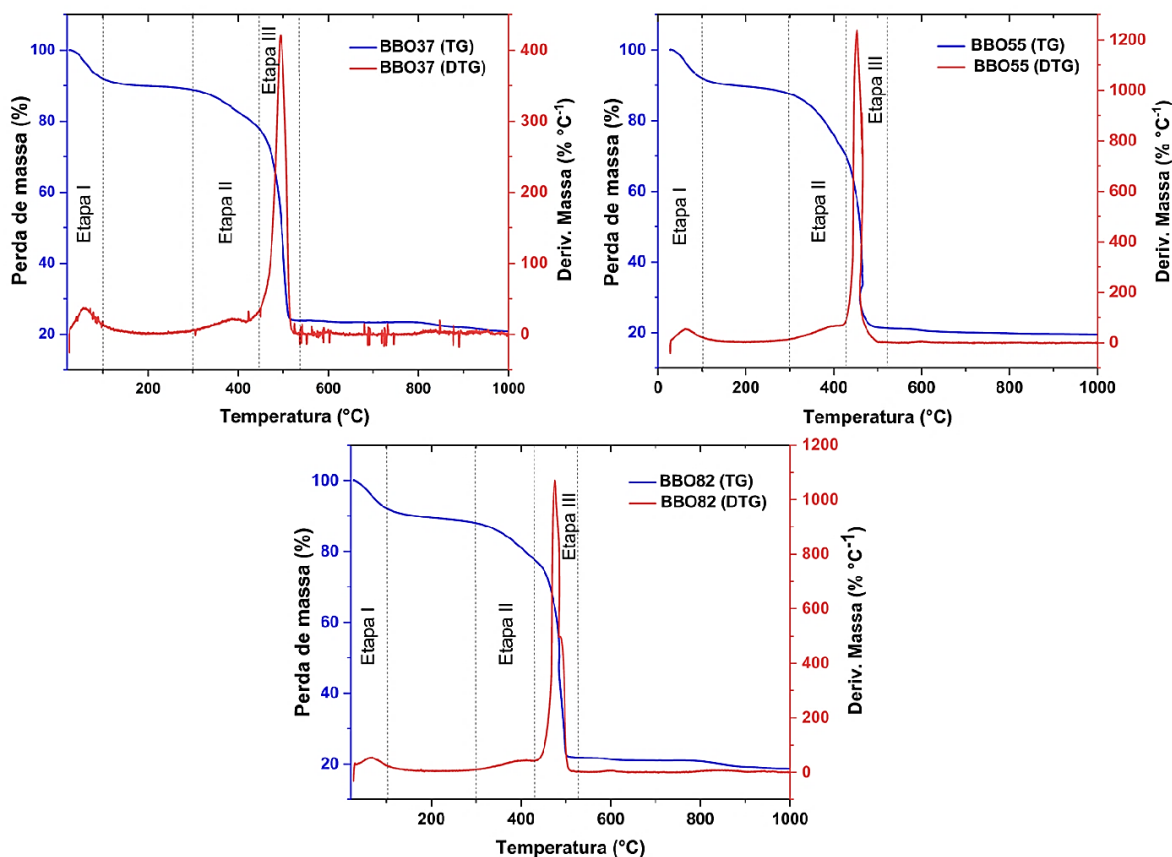
Visando determinar a temperatura adequada para o tratamento térmico dos filmes finos, foram realizadas análise térmica diferencial simultânea (*TG/DTG*) das resinas BBO37, BBO55 e BBO82 como se observa nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Curvas da decomposição térmica dos pós BBO37, BBO55 e BBO82



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 23 - Curvas *TG/DTG* obtidas a uma taxa de aquecimento de 5°/min em condições de ar estático para as amostras BBO37, BBO55 e BBO82



Fonte: Produção do próprio autor

O conhecimento das etapas de perda de massa e decomposição da matéria orgânica torna-se importante pois permite identificar a temperatura apropriada para a nucleação e cristalização da estrutura perovskita com alta cristalinidade e morfologia controlada. As resinas poliméricas foram submetidas a um processo de calcinação com duração de duas horas a 300°C e os carvão gerado foi analisado mediante as técnicas de *TG* e *DTG*. Este procedimento visou determinar as temperaturas de decomposição do polímero utilizado na síntese e a formação das fases cristalinas nos materiais resultantes. De maneira concisa, o processo de calcinação pode ser subdividido em reações de hidrólise, condensação, oxidação e combustão. As Figuras 22 e 23 apresentam as conclusões derivadas dessas análises. Ao considerar a faixa de temperatura, torna-se possível identificar os compostos responsáveis pela perda de massa e discernir os intervalos térmicos nos quais ocorrem os eventos de redução de massa associados a esses processos.

As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas *TG-DTG* dos carvões de BBO37, BBO55 e BBO82 pré-tratados termicamente. Entre 25 e 100°C, uma perda de massa de aproximadamente 10% pode ser associada à evaporação da água adsorvida (Etapa I). Em ~300 - 430 °C (Etapa II), reações de hidrólise, perda de água e etilenoglicol podem ser observadas como resultado de reações de esterificação e condensação. Finalmente, em ~430 - 520 °C (Etapa III), uma perda de massa significativa (~65 - 70 %) pode ser atribuída a reações de oxidação e combustão - decomposição da cadeia de poliéster e dos grupos carboxila ligados ao metal, resultando na formação de BBO estável.

A Tabela 05 exhibe a faixa de temperatura na qual se manifestam os eventos térmicos de perda de massa para as resinas BBO37, BBO55 e BBO82 que foram preparadas durante o curso deste estudo.

Tabela 05 – Etapas térmicas de perda de massa para as resinas BBO37, BBO55 e BBO82.

Amostras	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Etapa térmica
	~25 - 100 °C	~10 %	Evaporação da água
BBO37, BBO55 e BBO82	~300 - 430 °C	~10 %	Reações de hidrólise, perda de água e etilenoglicol
	~430 - 520 °C	~65 - 70 %	Reações de oxidação e combustão - decomposição da cadeia de poliéster e dos grupos carboxila ligados ao metal

Fonte: Produção do próprio autor

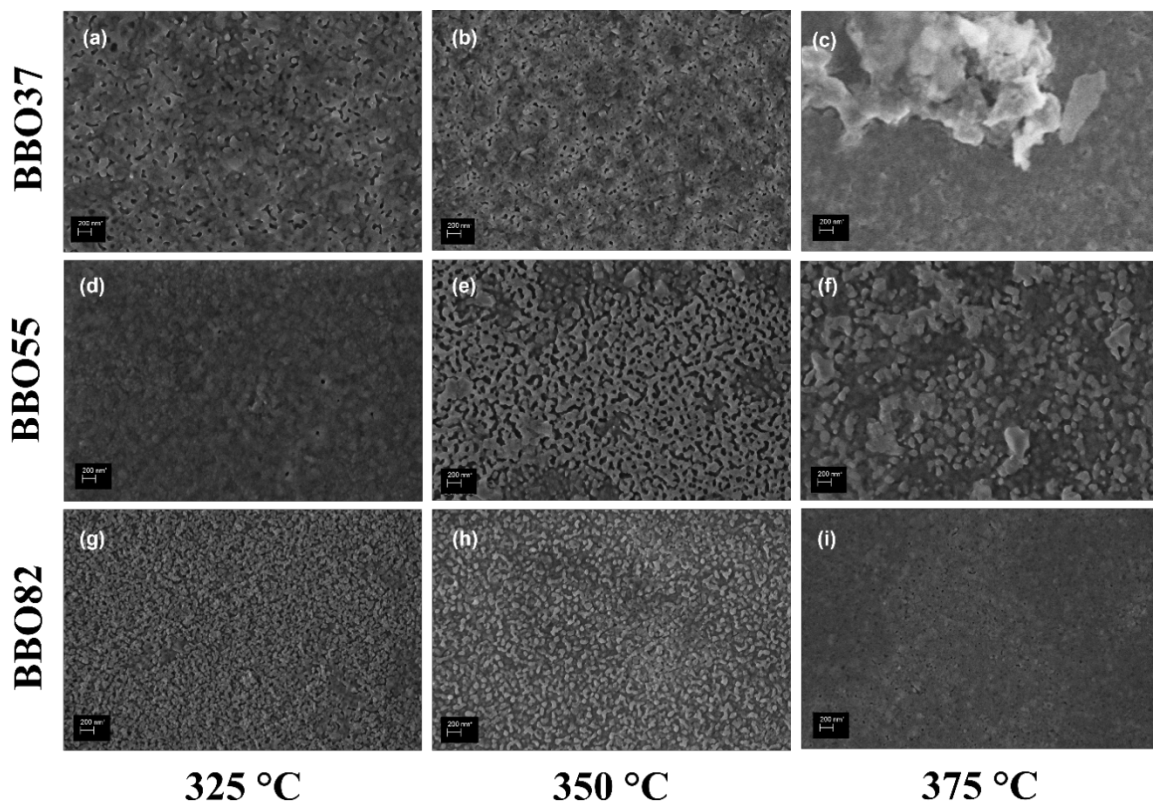
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

5.3.1 Análise de microscopia eletrônico de varredura por emissão de campo (*FEG-SEM*)

O método dos precursores poliméricos foi utilizado para sintetizar as resinas precursoras, depositadas sobre substratos e formando filmes finos BBO37 com pré-tratamento térmico (a) 100, 250 e 325°C; (b) 100, 250 e 350°C; (c) 100, 250 e 375°C; BBO55 com pré-tratamento térmico (d) 100, 250 e 325°C; (e) 100, 250 e 350°C; (f) 100, 250 e 375°C; BBO82 com pré-tratamento térmico (g) 100, 250 e 325°C; (h) 100, 250 e 350°C;

(i) 100, 250 e 375 °C; as quais foram tratadas termicamente a temperatura de 600 °C por 30 minutos em ar estático.

Figura 24 – *FEG-SEM* foi empregada para examinar filmes finos submetidos a pré-tratamento térmico. As duas primeiras temperaturas, 100 °C e 250 °C, foram mantidas constantes, enquanto a última temperatura foi variada nos filmes BBO37 a (a) 325, (b) 350 e (c) 375 °C; BBO55 a (d) 325, (e) 350 e (f) 375 °C; e BBO82 a (g) 325, (h) 350 e (i) 375 °C. Todos os filmes foram posteriormente submetidos a um tratamento térmico adicional a 600 °C por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Posteriormente, as amostras tratadas nessas condições foram submetidas à caracterização por *FEG-SEM*, possibilitando a observação do início da formação da nucleação e crescimento dos grãos (núcleos) em função da temperatura de pré-tratamento térmico. Como evidenciado nas Figuras 24(a-i) (x50k), verifica-se que o aumento na proporção de Bi e o incremento na temperatura de pré-tratamento térmico resultam em um aumento na taxa de crescimento dos grãos ou na fusão das fronteiras entre eles. Entre todas

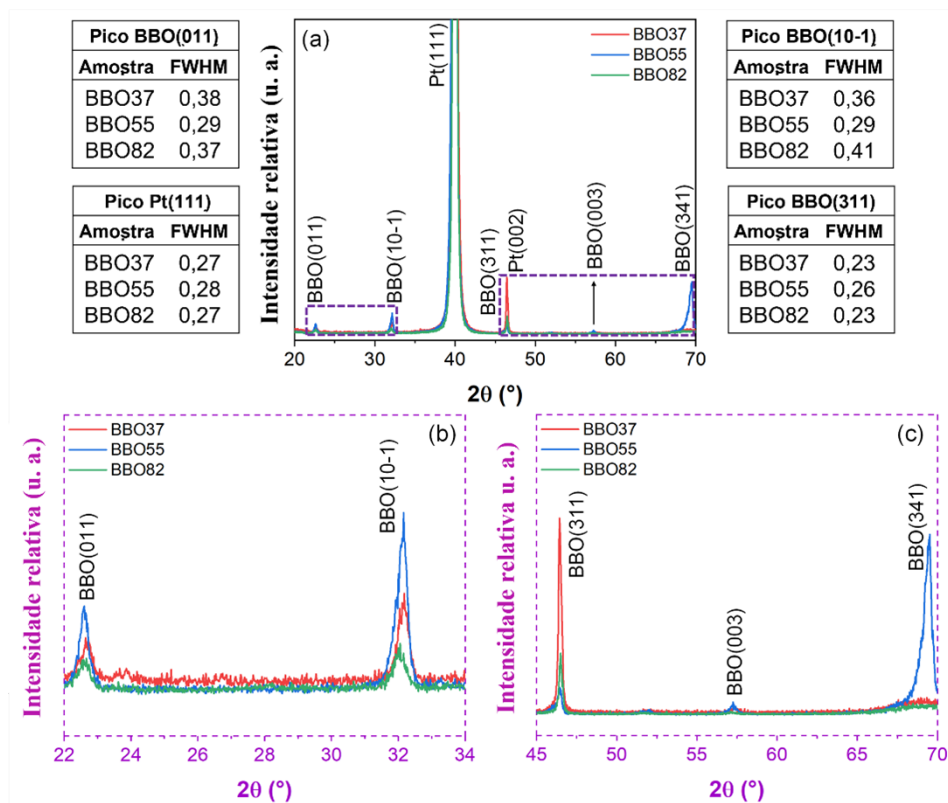
as temperaturas, notavelmente, a temperatura de 250 °C apresentam um crescimento de grãos mais homogêneo, caracterizado por maior regularidade e menor porosidade. A partir deste ponto, essa temperatura de pré-tratamento será empregada em análises subsequentes com diferentes proporções de Bi e diversas temperaturas de tratamento no forno, com o intuito de investigar com maior detalhe a nucleação, o crescimento e suas diversas propriedades.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE PEROVSKITA DE BISMUTATO DE BÁRIO COM DISTINTAS PROPORÇÕES DE Ba/Bi

5.4.1 Análise de difração de raios X e Rietveld dos filmes

Os padrões de difração de raios-X (*XRD*) dos filmes finos de BBO elaborados foram apresentados na Figura 25(a-c).

Figura 25 - (a) Difratoograma de raios X e visão ampliada de (b) 22° a 34° e (c) 45° a 70° para os filmes BBO37, BBO55 e BBO82, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.



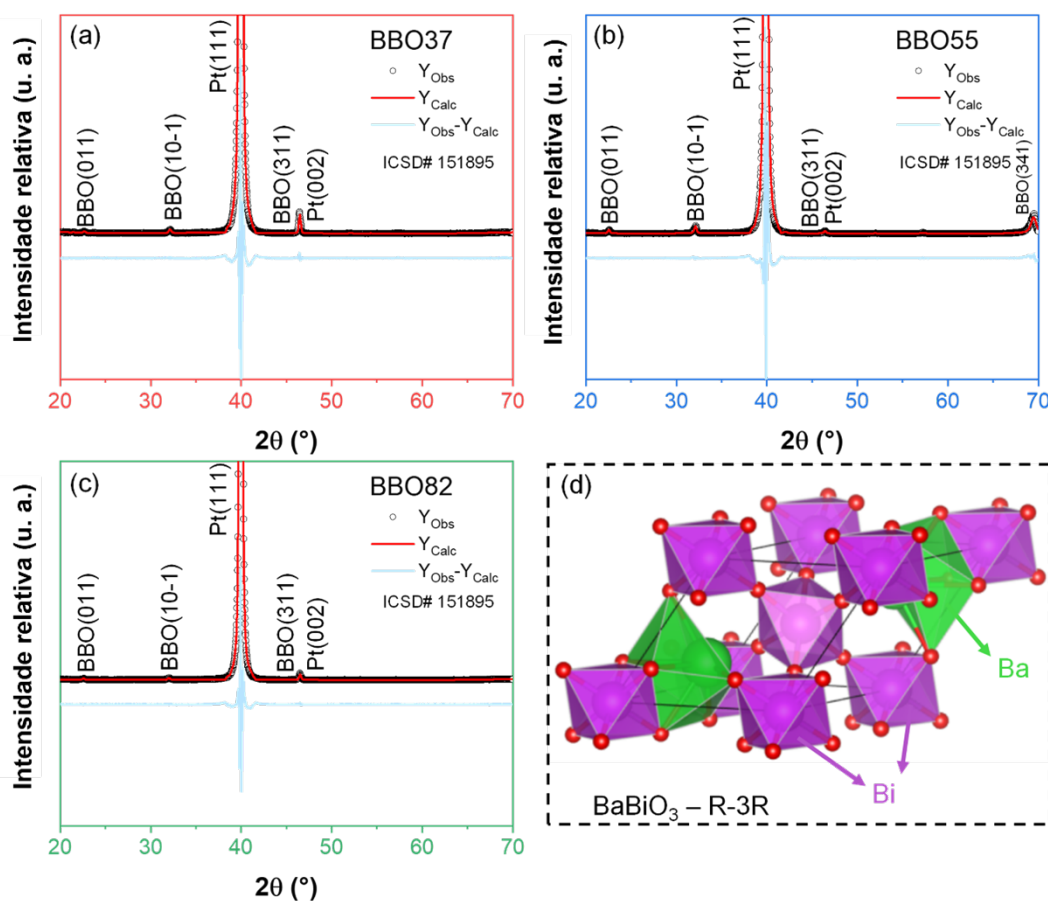
Fonte: Produção do próprio autor

Estes filmes foram depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si, com orientação na direção (111), e foram submetidos a um tratamento térmico de 30 minutos em condições de ar estático. Os filmes finos de bismutato de bário foram depositados na camada de Pt orientada na direção (111), devido à sua reconhecida estabilidade térmica e química. O pico de alta intensidade em $\sim 40.0^\circ$ está associado à camada de Pt, indicando sua orientação preferencial na direção a (111). Os padrões de difração de raios-X revelaram picos distintos em $2\theta \approx 22,7^\circ$ (011), $32,3^\circ$ (10-1), $46,5^\circ$ (311) e $57,3^\circ$ (003) para todas as amostras. Esses picos foram correlacionados à estrutura romboédrica do BBO (ICSD #151895; grupo espacial R-3R). A estrutura romboédrica do BBO exibe distorções de inclinação e deslocamento octaédrico. É previsto que o pico principal dessa estrutura romboédrica ocorre em aproximadamente $\sim 22,7^\circ$, associado ao plano (011). No entanto, destaca-se que as amostras BBO37 e BBO82 apresentam seu pico mais proeminente atribuído ao plano (311) ($\sim 46.5^\circ$), enquanto a amostra BBO55 exibe o pico mais intenso em $\sim 69.5^\circ$, correlacionado ao plano (341). Este fenômeno sugere que os filmes que apresentam esses planos possuem uma maior densidade eletrônica (KITTEL et al, 2018; CULLITY et al, 2014). Essas descobertas evidenciam que os filmes preparados exibem uma elevada textura, e a proporção Ba/Bi exerce um impacto significativo nessa característica. Os recortes da Figura 1(a) apresentam as estimativas da largura total à meia altura (LTMA) ou *full width at half maximum* (FWHM) para diversos picos do BBO. Em comparação com BBO37 e BBO82, observaram-se valores inferiores de FWHM para BBO55, indicando um aumento na ordem de longo alcance da estrutura em BBO55.

Os efeitos das razões Ba/Bi na textura do filme podem ser explicados pela alteração na morfologia dos grãos à medida que a quantidade de bismuto aumenta, juntamente com a deformação dos octaedros de BiO₆. As micrografias do filme BBO37 evidenciam a formação de grãos maiores e com morfologia irregular. A textura observada é associada à deformação do octaedro BiO₆, a qual pode ser atribuída à presença de diversos comprimentos de ligação Bi-O. A inclinação dos *clusters* BiO₆ resulta em alterações nos comprimentos e ângulos das ligações Bi-O-Bi. O crescimento de grãos menores e mais homogêneos orientados é possivelmente desencadeado por filmes finos com uma proporção mais baixa de Bi, indicando uma redução na deformação dos clusters e, conseqüentemente, comprimentos de ligação Bi-O mais curtos. e, finalmente, a redução da energia de superfície e energia de deformação pode levar ao crescimento anormal de grãos orientados.

A estrutura cristalina dos filmes foi corroborada por meio da análise de Rietveld (Figura 26).

Figura 26 - Análise de Rietveld das amostras (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82 depositadas em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratadas termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Todos os parâmetros de Rietveld (χ^2 , R_{wp} , R_p) são apresentados na Tabela 06, evidenciando um ajuste consistente dos dados de difração de raios-X. O fator R_{wp} , que reflete a convergência do refinamento em relação aos dados observados, emerge como um indicador crucial para avaliar a qualidade do refinamento estrutural. Nossos resultados revelam que o refinamento apresenta elevada confiabilidade, com valores de R_{wp} inferiores a 11,0 para todas as amostras. Assim sendo, constata-se que uma microestrutura homogênea e densa é instaurada nos filmes resultantes por meio do processo de nucleação e crescimento; tal aspecto revela-se como um componente essencial na constituição da estrutura polar e dos

domínios de filmes finos à base de BBO. As distorções ou deformações provocadas pelos *clusters* [BiO₆] e [BaO₁₂] exercem influência nos parâmetros da rede cristalina. A disparidade nos coeficientes de expansão térmica entre a platina e o bismutato de bário pode ocasionar pequenas variações nos parâmetros da rede e nos volumes da célula unitária. Conforme registrado na literatura, é sabido que o bismuto dentro da estrutura BBO pode apresentar distintos estados de oxidação, incluindo Bi³⁺ e Bi⁵⁺, além do Bi⁴⁺, devido à desproporção de carga do Bi⁴⁺ (KUMAR et al., 2016; COX et al., 1976; COX et al., 1979; SHTAREV et al., 2021; CHAILLOUT et al., 1985; SARKAR et al., 2021; FRANCHINI et al., 2010). Na estrutura perovskita em questão, o octaedro de oxigênio pode sofrer deslocamento ou inclinação, impactando as propriedades do filme. A expansão e contração desse octaedro influenciam os comprimentos de ligação Bi-O, interferindo na formação da energia de *gap*. A história térmica, por sua vez, pode afetar a distribuição de cátions de diversas maneiras. Os parâmetros da rede obtidos foram de 6,1520(1) para BBO37 e BBO82, e 6,14231(2) para BBO55, respectivamente.

Tabela 06 - Dados estruturais dos filmes de BBO37, BBO55 e BBO82 obtidos por meio do refinamento de Rietveld, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.

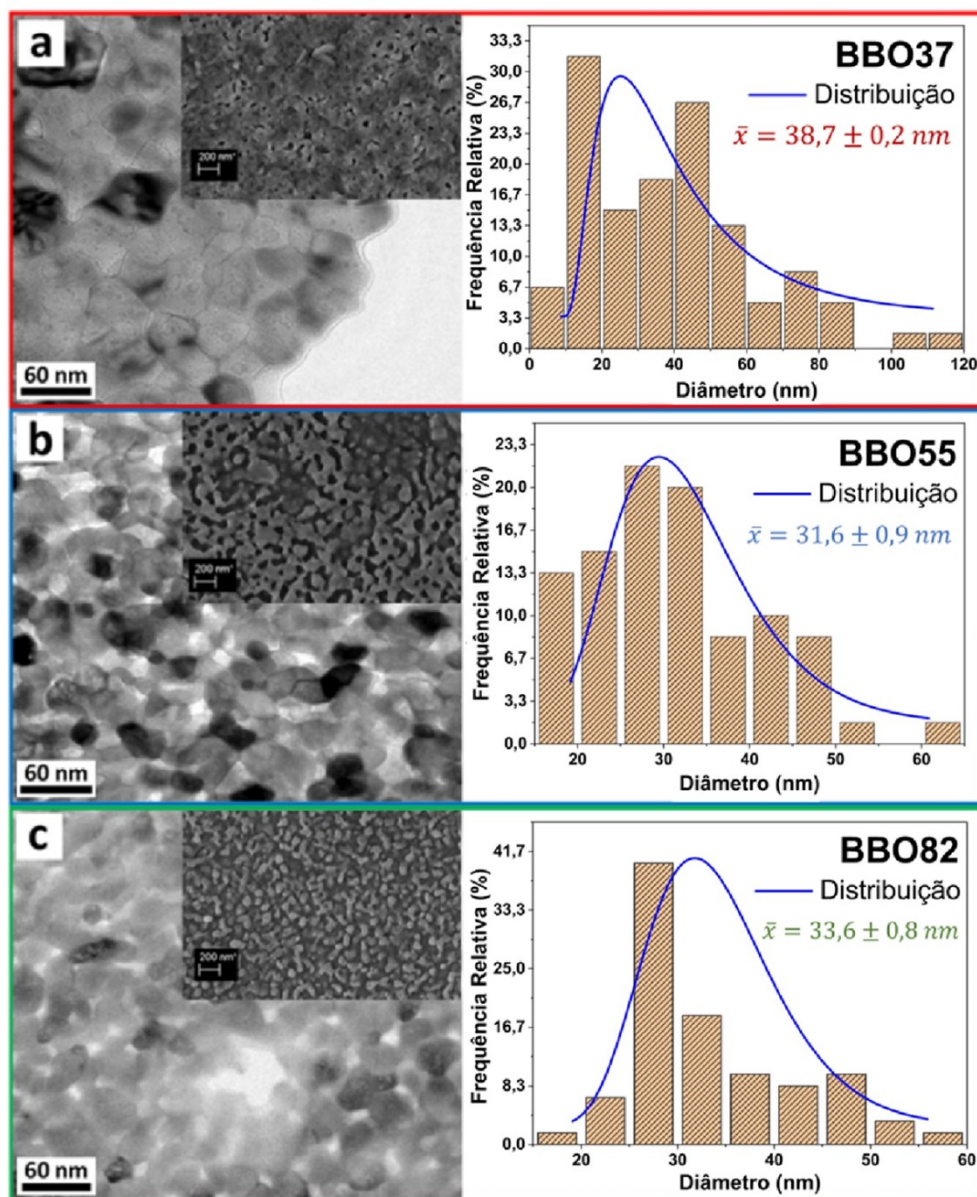
Filme	BBO		Pt		Parâmetros de Rietveld					Tamanho do cristalito (nm)
	Fase	V _{±30} (Å ³)	Fase	V _{±28} (Å ³)	R _{Bragg}	R _{wp}	R _p	χ ²		
BBO37	45,0	155	18,5	55,0	59,7	4,2	8,3	4,9	2,6	19,2
BBO55	40,0	150	25,8	60,0	59,9	5,9	11,0	7,3	3,4	14,5
BBO82	21,0	155	21,8	79,0	59,7	3,7	9,5	5,5	2,3	17,4

Fonte: Produção do próprio autor

5.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) e microscópica eletrônica de varredura (*FEG - SEM*)

A Figura 27(a-c) exibe imagens *FEG-SEM* como *insets*, juntamente com micrografias de *TEM* dos filmes preparados.

Figura 27 - *TEM*, *FEG-SEM* (*inset*) e gráficos de distribuição de tamanho para os filmes (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

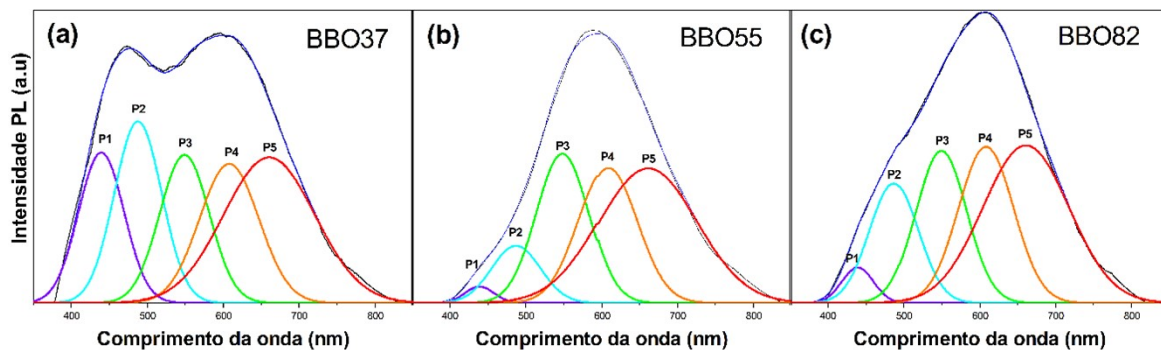
As amostras BBO37, BBO55 e BBO82 apresentaram um tamanho médio de grão de 38,7, 31,6 e 33,6 nm, respectivamente. Os grãos exibem formas regularmente definidas, e os insets nas Figuras 27(a-c) ilustram a distribuição associada ao tamanho do grão. Propriedades polares do filme fino, tais como retenção de polarização, ciclos de histerese, arranjos de domínio, *imprint*, capacitância-voltagem e deformação, são diretamente influenciadas pelo tamanho do grão (SIMÕES et al., 2008). A nitidez dos grãos indica uma cristalização adequada dos filmes. Com o aumento da quantidade de bismuto, observou-se uma diminuição na uniformidade dos filmes, indicando que uma maior concentração de Bi pode resultar em maior heterogeneidade na superfície. O filme de BBO37 (Figura 27a) apresentou uma microestrutura com poros amplos, enquanto os filmes com menor teor de bismuto exibiram uma morfologia mais densa, caracterizada por menor porosidade. A heterogeneidade do filme é atribuída à elevada energia superficial associada a maiores teores de Bi, decorrente do processo de combustão de espécies orgânicas e da deposição utilizando o precursor polimérico. O aumento do teor de Ba tende a produzir uma superfície de substrato com menor energia devido à sua capacidade de dissipar/absorver energia térmica. Isso leva a filmes mais densos, como observado nas amostras BBO55 e BBO82 (Figura 27b-c). A alteração na relação Ba/Bi provoca mudanças significativas na textura do filme BBO37. Este fenômeno pode ser atribuído aos efeitos de nucleação dos átomos Ba/Bi no substrato, induzindo desordem nas posições atômicas, principalmente nas regiões com maior concentração de Bi.

A análise do padrão de difração de raios-X (DRX) indica que o crescimento dos grãos é inibido no filme BBO55. A redução do FWHM no DRX revela um aumento na ordem de longo alcance da estrutura. A supressão das vacâncias de oxigênio ocorre quando o tamanho dos grãos diminui, resultando em uma menor taxa de crescimento dos grãos e em uma movimentação mais lenta dos íons O^{2-} (SIMÕES et al., 2009). Consequentemente, as amostras BBO55 e BBO82 demonstraram filmes de maior qualidade. Essa melhoria pode ser atribuída à presença de menores quantidades de vacâncias de oxigênio e bismuto na interface entre o filme e o eletrodo. Adicionalmente, durante o processo de cristalização do BBO, é possível que ocorra a eliminação de certas quantidades de oxigênio, culminando na formação de vacâncias de oxigênio.

5.4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A Fotoluminescência (PL) é uma abordagem que se fundamenta na energia de excitação gerada pela radiação absorvida. Essa técnica é valiosa para investigar a transição eletrônica entre os estados de energia fundamentais. Quando a luz incide sobre um material, os elétrons absorvem energia, transicionando para um estado excitado. Posteriormente, esses elétrons liberam energia ao retornarem ao seu estado fundamental. Além disso, impurezas, imperfeições e defeitos em amostras podem ser analisados por meio dessa metodologia. O espectro de Fotoluminescência é submetido à deconvolução e ajuste através do uso de múltiplas curvas gaussianas. Cinco picos (P1, P2, P3, P4 e P5) foram identificados com diferentes intensidades relativas, larguras de banda e posições de energia, conforme demonstrado na Figura 28.

Figura 28 - Espectros de fotoluminescência deconvoluídos dos filmes finos (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Esses picos são atribuídos a defeitos ou armadilhas de energia na região visível do espectro (MEN et al., 2018). No contexto o *band gap* pode estar associado a imperfeições, vacâncias, impurezas, intersticiais, anti-sítios e diversas formas de vacâncias de oxigênio (GANDHI et al., 2017). A região visível é tradicionalmente categorizada em quatro intervalos de cor: Índigo (média de 400 a 480 nm), Azul-verde (média de 480 a 550 nm), Amarelo (média de 550 a 610 nm) e Laranja-vermelho (média de 610 a 750 nm). Notavelmente, um pico centralizado (P1) é observado na emissão da cor índigo, sendo atribuído à transição eletrônica intrínseca de Bi³⁺ (MEN et al., 2018). Nesse processo,

vacâncias de oxigênio com carga +1 e *clusters* de vacâncias [$BiO_5 \cdot V_o$] foram geradas, de acordo com a reação $Bi^{5+} \rightarrow Bi^{3+} + 2V_o$. As concentrações de clusters nas amostras seguem a seguinte ordem: BBO37 > BBO82 > BBO55, conforme indicado pelas curvas de fotoluminescência. Devido à presença de vacâncias de oxigênio com carga +1 (centro F^+), observa-se um pico centralizado (P2) na emissão azul-verde. Na emissão amarela, são identificados dois picos centrais (P3) e (P4), atribuídos a vacâncias com dupla carga +2 (centro F^{++}). A emissão laranja-vermelha, causada pelo excesso de oxigênio, é evidenciada (SHILNA et al, 2022; PANIGRAHY et al, 2010; TANIGUCHI et al, 2013). Na Tabela 07, observa-se uma correlação entre os picos (P1 e P2), onde as intensidades relativas e a FWHM dos picos aumentam na seguinte ordem: (BBO37 > BBO82 > BBO55), correspondendo à região índigo (P1) e à região azul-verde (P2), o que é confirmado pelo aumento da razão entre as intensidades.

Tabela 07 – Análise dos espectros de PL para os filmes finos de BBO37, BBO55 e BBO82 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.

Pico	Posição do pico (cm ⁻¹)			FWHM (cm ⁻¹)			Intensidade Relativa (I) (x 10 ⁻⁶)			Razão entre as Intensidades		
	BBO37	BBO82	BBO55	BBO37	BBO82	BBO55	BBO37	BBO82	BBO55	BBO37	BBO82	BBO55
P1	438,6	438,6	438,6	75,03	46,57	41,41	3,34	1,01	0,77	0,83	0,31	0,30
P2	486,5	485,8	486,5	72,44	76,32	74,78	4,04	3,25	2,53	(I _{P1} /I _{P2})	(I _{P1} /I _{P2})	(I _{P1} /I _{P2})
P3	548,6	548,6	547,9	80,85	77,62	80,21	3,29	4,16	6,66			
P4	608,1	608,1	608,7	91,20	85,39	90,56	3,09	4,28	6,0			
P5	659,8	660,5	660,5	137,8	131,9	152,7	3,26	4,34	5,99			

Fonte: Produção do próprio autor

Portanto, de acordo com a análise, há um aumento das vacâncias com carga única (F^+) e *clusters* de vacâncias na seguinte ordem (BBO37 > BBO82 > BBO55). Segundo Orrego et al., a emissão na região do índigo é atribuída a defeitos profundos no *gap* de energia. Por outro lado, emissões nas regiões do índigo e azul estão associadas a defeitos de superfície no *gap* de energia (ORREGO et al., 2018). Neste caso, o defeito profundo corresponde a *clusters* de vacâncias [$BiO_5 \cdot V_o$], enquanto os defeitos de superfície

correspondem a V_o e *clusters* de vacâncias. Vale ressaltar que as vacâncias geralmente alteram os níveis de energia na região do *band gap*, indicando uma perturbação na transferência de carga (ORREGO et al., 2018). A região do índigo é atribuída ao estado de desordem dos *clusters* $[BiO_5.V_o^x]$, enquanto a região azul corresponde ao estado ordenado $[BiO_6]^x$ (ORREGO et al., 2018). A transferência de carga entre esses *clusters*, conforme observado nas equações de Kroger-Vink (XPS), poderia ser a origem das vacâncias nas amostras durante a síntese e tratamentos térmicos subsequentes. De acordo com a literatura, o *clusters* $[BiO_6]^x$ poderia estar relacionado com vacâncias de oxigênio monoionizadas (V_o) (ORREGO et al., 2018). Portanto, podemos indicar uma tendência das vacâncias, especialmente V_o , estejam presentes em defeitos de superfície (ORREGO et al., 2018).

Comparado a outros materiais de perovskita, a fotoluminescência do filme fino de BaTiO₃ exibe uma emissão na borda de banda (BNE) em 361 nm (3,43 eV), um valor próximo ao gap de energia. Além do pico de BNE, os seguintes picos de emissão de nível de defeito (DLE) foram detectados em torno de 424 nm, 459 nm, 485 nm e 495 nm, respectivamente. A ampliação do pico de DLE (459 nm) com o aumento da temperatura de tratamento térmico pode ser atribuída ao aumento de defeitos intersticiais ou imperfeições, ou a vacâncias de oxigênio (KAUSHIK et al., 2023). Em contraste, para estruturas de espinélio baseadas em filmes finos de NiFe_{2-x}Al_xO₄ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) depositados por pirólise por spray, são observadas emissões próximas à borda da banda entre 680 nm e 780 nm. Esses resultados podem ser atribuídos à presença de picos sobrepostos próximos e também podem ser causados por estados de captura superficial e profunda alterando o gap de banda após a substituição de Al³⁺ (CHAVAN et al., 2019).

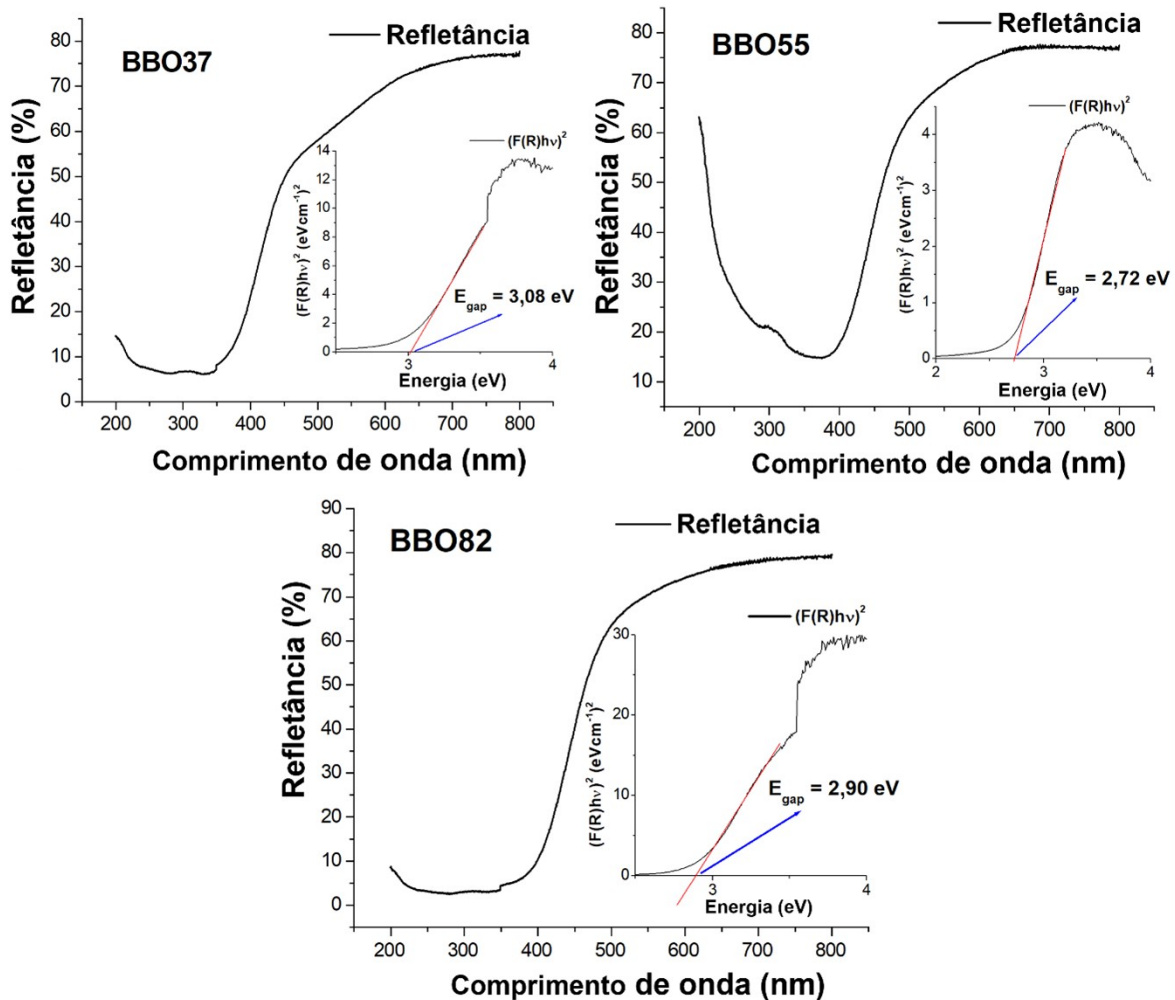
5.4.4 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (*UV-Vis*)

Para determinar o *band gap* indireto (E_g), utilizou-se o modelo de T_{auc} da função de Kubelka-Munk, empregando a absorção óptica experimental em função das diversas proporções de Ba/Bi. O modelo de T_{auc} da função de Kubelka-Munk é expresso como: $(F(R)hv)^n = A(hv - E_g)$, sendo α representa o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, n é uma constante dependente da natureza das transições do material (como transições permitidas diretas com $n=1/2$, transições permitidas indiretas com $n=2$, etc.) e E_g representa a energia do *band gap* ou *gap* de energia. A Figura 29 exibe o gráfico de T_{auc}

$((F(R)hv^2)vs hv)$ para as três amostras. Os valores obtidos foram 2,86, 3,03 e 2,64 eV correspondendo aos *band gaps* dos filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37, respectivamente. Estes valores são mais altos do que os encontrados em pesquisas anteriores (HUERTA-FLORES et al., 2018; KUMAR et al., 2016; FAN et al., 2009; SHTAREV et al., 2021; CHOUHAN et al., 2018). A variação no tamanho do grão e diferentes tipos de vacâncias de oxigênio, dependendo das razões de Ba/Bi, são os dois elementos que causam as principais variações nos valores do *gap* de energia. A presença de um certo grau de desordem estrutural pode indicar que estados localizados dentro do *band gap* está sendo criados com o aumento das vacâncias apresentadas. Os resultados apontam para uma correlação entre o tamanho dos grãos e o *band gap*. Os resultados sugerem uma correlação entre o tamanho de grão (LIANG et al., 2021), número de lacunas (HAUSER et al., 2008), o tamanho do cristalito (PRIYA et al., 2020) e o *gap* de energia. Além disso, a desproporção de carga também exerce influência sobre o valor do *gap* de energia (SINGH et al., 2019). A expansão e contração dos octaedros de oxigênio resultam em variações nos comprimentos das ligações Bi-O, afetando, assim, o *gap* de energia (SLEIGHT, 2015; KUMAR et al., 2016).

Considerando que a morfologia dos grãos, assim como o *gap* de energia, é afetada pela desproporção de carga do Bi^{+4} , podemos explicar a formação de vacâncias de oxigênio da seguinte forma: as vacâncias de oxigênio são as entidades que distribuem os elétrons, uma vez que a vacância neutra (V_o^x) possui dois elétrons desemparelhados, enquanto a vacância de oxigênio duplamente ionizada ($V_o^{\cdot\cdot}$) não possui nenhum. Por outro lado, a vacância de oxigênio monoionizada (V_o^{\cdot}) possui um elétron excitado, responsável pela transferência de carga, aceitando e doando elétrons. Portanto, temos *clusters* quânticos ativos com vacâncias de oxigênio monoionizadas, vacâncias neutras inativas e vacâncias duplamente ionizadas. O equilíbrio dessas entidades aumenta ou reduz as atividades das superfícies distintas, enquanto os defeitos estruturais são aqueles que excitam os elétrons no *bandgap*, com um consequente alongamento/contração da rede cristalina em ordens de curto, médio e longo alcance. Portanto, o controle da morfologia é obrigatório para obter nanocristais orientados por forma com propriedades estruturais, magnéticas e ópticas adaptadas, que podem ser associadas a ambientes químicos observados ao longo dos planos expostos.

Figura 29 - Gráfico de T_{auc} da função de Kubelka-Munk e espectros de absorção de amostras dos filmes finos (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82.

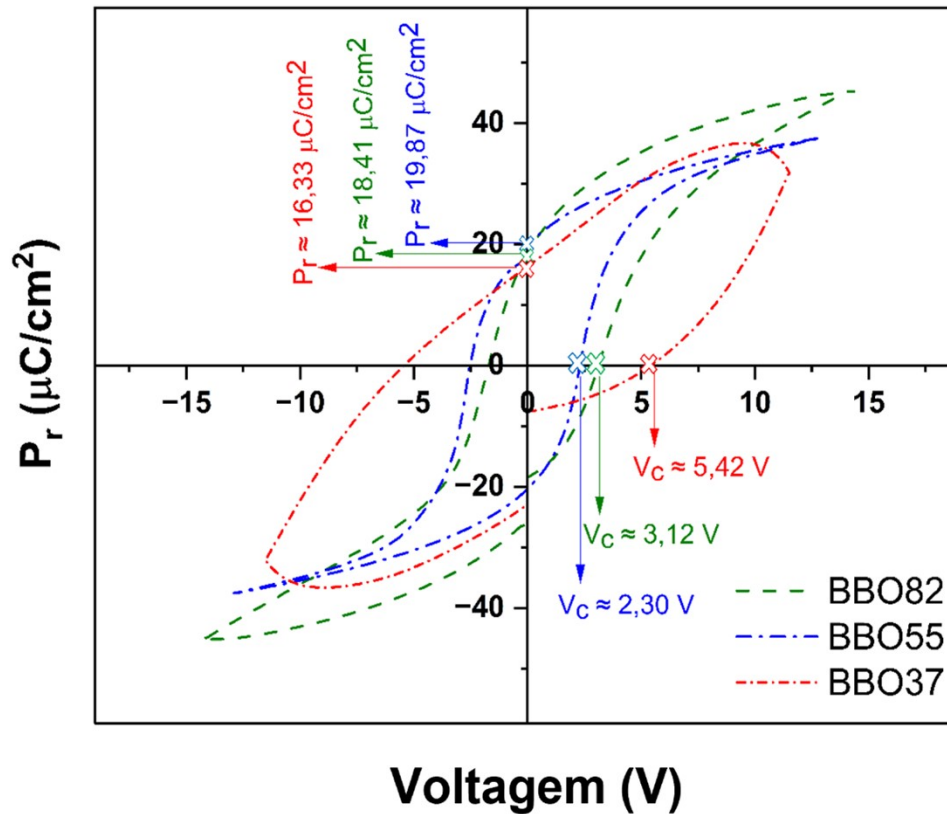


Fonte: Produção do próprio autor

5.4.5 Polarização – Voltagem ($P-V$)

A natureza da histerese ferroelétrica de todas as amostras coletadas em temperatura ambiente (60 Hz) é apresentada na Figura 30. A baixa voltagem coercitiva e a ausência de *gap* de polarização em filmes com baixo teor de bismuto são indícios de um filme isolante submetido a baixas frequências de aplicação. Em contraste com cerâmicas *bulk*, filmes policristalinos e monocristalinos orientados no eixo *c*, os filmes finos manifestam uma polarização remanescente mais elevada (SAKAI et al., 2015).

Figura 30 - Curva de histerese ferroelétrica para o BBO37, BBO55 e BBO82 depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Os dados ferroelétricos sugerem que as distorções no octaedro [BiO₆] na estrutura do BBO ocorrem predominantemente na direção dos planos adicionais de oxigênio (220), a qual corresponde à direção mais próxima da superfície do filme. A presença de uma polarização remanescente (P_r) em torno de 16,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ em todas as amostras revela um comportamento ferroelétrico característico. Além disso, foram identificadas tensões coercitivas (V_c) de aproximadamente 5,42, 2,30 e 3,12 V para as amostras BBO37, BBO55 e BBO82, respectivamente. Sugere-se que a elevada concentração de bismuto na amostra BBO37 seja responsável pela histerese deformada, atribuindo-se a uma maior presença de defeitos.

A notável curva arredondada na configuração da histerese indica a manifestação de fenômenos de condução. É frequente que os defeitos busquem um estado de equilíbrio, resultando em domínios com posições de mínima energia dentro da estrutura cristalina. Este

fenômeno é notável no aumento do teor de Bi na amostra BBO37, evidenciado pelo aumento do campo coercitivo na direção positiva e pela maior visibilidade do *gap* de polarização em comparação com outras amostras. Esse comportamento é conhecido como *imprint*, e associadas com as flutuações da voltagem podem comprometer a integridade da memória do capacitor. O *mismatch* entre o substrato e o filme é considerado benéfico para intensificar o comportamento polar, conforme evidenciado pela baixa intensidade do campo coercitivo em amostras com menor teor de bismuto. Ao comparar os resultados obtidos por meio de TEM e polarização ferroelétrica, torna-se evidente que o tamanho dos grãos exerce impacto significativo na resposta do BBO. As curvas de histerese de circuito aberto obtidas para as amostras BBO37 podem ser associadas a alta corrente de fuga quando a polarização é invertida. A ampliação do teor de Bi intensifica esse efeito, conforme indicado por Yin Yao (YAO et al. 2015). Como consequência, os elevados valores de coercitidade observados nesse filme podem ser atribuídos a elementos específicos, a saber: a acumulação de vacâncias de oxigênio próxima à interface eletrodo-filme e a imobilização das paredes do domínio ferroelétrico devido à anisotropia ferroelétrica. A distorção dos octaedros de $[BiO_6]$ e a deformação resultante da textura significativa no filme podem ser identificadas como as causas da simetria observada na curva de histerese para a amostra BBO55. Embora haja indícios de *imprint* na amostra BBO82 exibe uma curva de histerese de extremidade fechada, a qual não pode ser atribuída a uma corrente de fuga. Por outro lado, a presença de textura no plano (341) pode ser considerada como a origem do baixo campo coercitivo no filme BBO55, sendo essa característica vantajosa, especialmente considerando a significativa redução da área da célula de memória associada ao uso de NV-FeRAM (SIMÕES et al., 2008). A distribuição desigual dos íons de oxigênio ao longo do plano (341) do BBO e ao longo do plano exposto (111) nos substratos de Pt explica a orientação preferencial observada na amostra BBO55. A relaxação da rede na interface entre o filme e o substrato resulta na formação de um arranjo paralelo de íons de oxigênio dentro da estrutura BBO, ocasionando um pequeno *mismatch* na rede. Dessa forma, pode-se concluir que a simetria na histerese não indica a presença de cargas espaciais ou outros dipolos de defeitos complexos na interface/fronteira de grãos. Consequentemente, os fenômenos de *imprint* estão ausentes. Nosso estudo revela valores de polarização comparáveis aos relatados por Yao Wang (WANG et al, 2008) para filmes finos de $BiFeO_3$. Os autores relataram que, após a aplicação de uma tensão de 10 V, o valor de P_r foi aproximadamente $14 \mu C/cm^2$. Um filme de baixa

condutividade, indicado por baixas perdas ferroelétricas, foi observado, e uma polarização mais elevada foi notada na orientação (110) em comparação com a orientação (100).

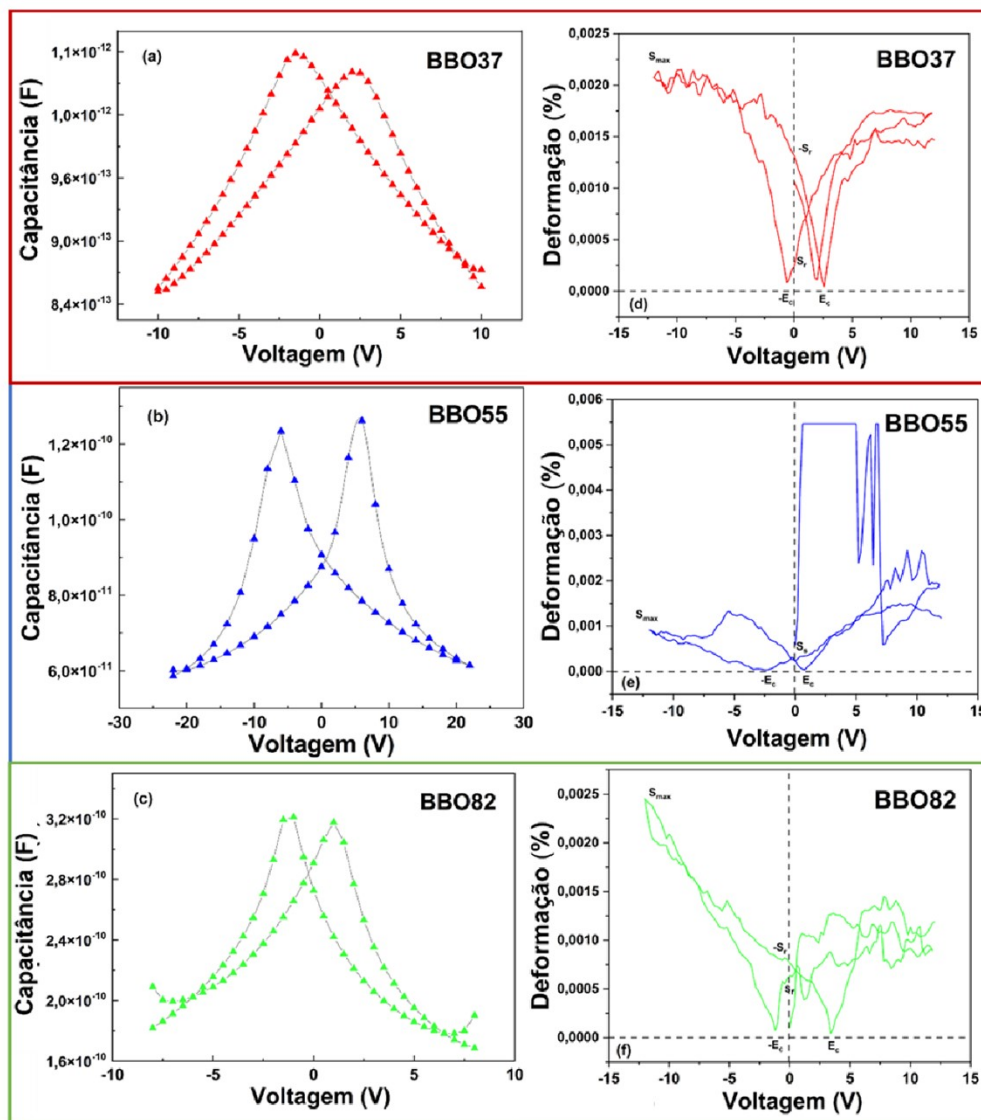
A energia superficial é uma propriedade crucial para a estabilidade de materiais ferroelétricos, conforme indicado por estudos anteriores (YAO et al., 2015; AMARA et al., 2021; ZHENG et al., 2018). Os resultados obtidos por meio de TEM e XRD sugerem que a presença de um maior teor de bismuto altera a morfologia microestrutural e as propriedades elétricas do material. O deslocamento de íons de oxigênio nos octaedros de $[\text{BiO}_6]$ pode ser apontado como a causa desse efeito, influenciando a vizinhança dos íons Ba/Bi na estrutura cristalina e, por conseguinte, na nuvem de densidade eletrônica. Perovskitas a base de bismuto, caracterizados por uma elevada afinidade com o oxigênio, atuam como uma barreira eficaz contra a migração de espécies carregadas para a interface eletrodo-filme. Esse comportamento é mais pronunciado na amostra BBO55, composta por grãos arredondados, onde a comutação da polarização sob a influência de uma voltagem externa é mais facilmente realizada. Defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio ou metal, exercem uma influência significativa na voltagem coercitiva (V_c) dos cerâmicos BBO. Isso se deve à retenção das paredes de domínio pelos defeitos pontuais, dificultando o processo de comutação. Por outro lado, os dipolos de defeitos, gerados por vacâncias de oxigênio ou metal, facilitam a comutação ferroelétrica, resultando em uma menor voltagem coercitiva (V_c). Além disso, a voltagem coercitiva (V_c) pode diminuir como resultado da comutação dos domínios ferroelétricos, promovida por uma microestrutura composta por grãos menores, a qual pode ser controlada por meio de ajustes estequiométricos. Por último, mas não menos importante, a presença de íons Bi^{3+} na rede de BBO pode levar à formação de vacâncias de bismuto ionizadas (V_{Bi}'''). Essas vacâncias têm o potencial de reduzir as tensões associadas à deformação geométrica e a energia de ativação relacionada ao movimento das paredes do domínio ferroelétrico, contribuindo assim para a redução do fenômeno de *imprint*. Ao destacar a influência significativa da morfologia na polarização ferroelétrica, observa-se que os filmes BBO55 e BBO82 exibem ciclos de histerese simétricos. O deslocamento das cargas espaciais em direção à interface eletrodo-filme torna-se mais desafiador devido à presença de grãos arredondados nos filmes BBO55 e BBO82, conforme ilustrado nas imagens de TEM. Em contrapartida, os filmes com grãos de formato irregular (BBO37) apresentam maior dificuldade na comutação da polarização. Fenômenos semelhantes foram observados

em filmes finos de tantalato de estrôncio e titanato de chumbo (REN et al., 1996; NAGATA et al., 1996; FOSCHINI et al., 2013).

5.4.6 Capacitância-Voltagem ($C-V$) e Deformação-Voltagem ($S-V$)

As curvas de capacitância-voltagem ($C-V$) são apresentadas na Figura 31(a-c).

Figura 31 - $C-V$ e $S-V$ para filmes de BBO, depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos. (a) BBO37 ($C-V$), (b) BBO55 ($C-V$), (c) BBO82 ($C-V$), (d) BBO37 ($S-V$), (e) BBO55 ($S-V$), (f) BBO82 ($S-V$).



Fonte: Produção do próprio autor

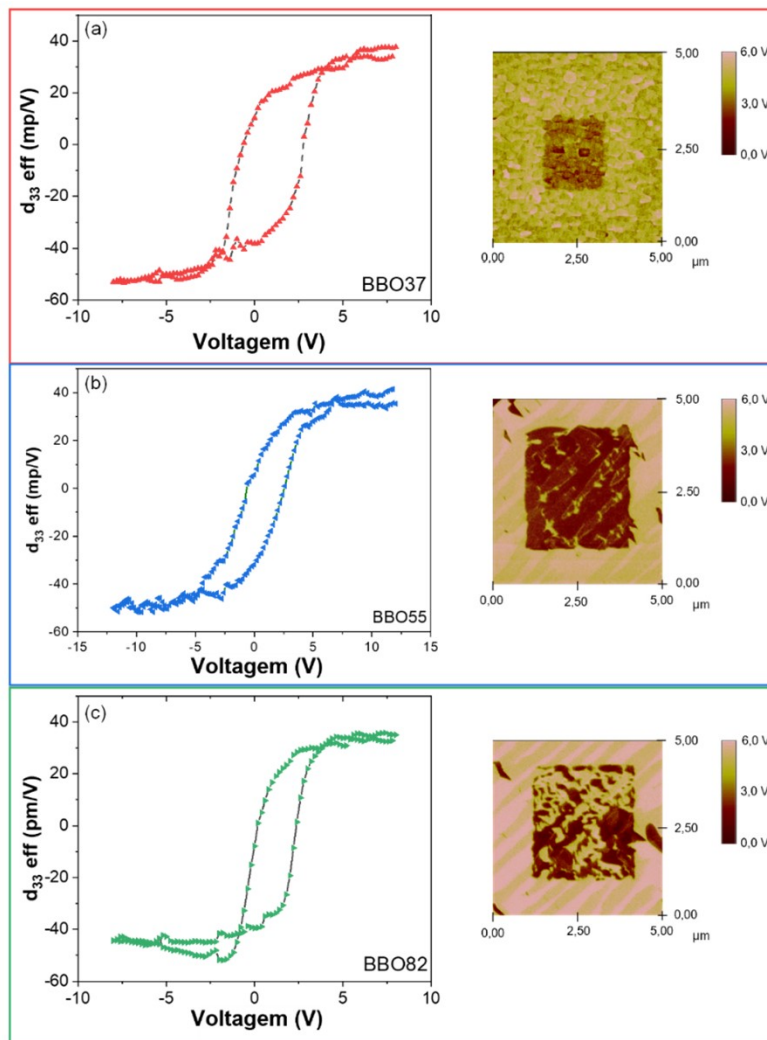
Esses resultados corroboram a ideia de que as propriedades ferroelétricas dos filmes são derivadas das características de reversão dos domínios, conforme demonstrado pela resposta $C-V$ não linear. Todas as amostras exibiram uma relação direta entre o momento de dipolo e a permissividade dielétrica em filmes finos, indicando que a reversão do domínio está intrinsecamente ligada à voltagem aplicada. Os picos nas regiões negativa e positiva das amostras representam os pontos onde os dipolos apresentam a maior mobilidade, resultando na máxima permissividade dielétrica. A polarização ocorre no ponto máximo das curvas, e a voltagem coercitiva (V_c) pode ser identificada. Os filmes de BBO55 e BBO82 exibem simetria em torno da voltagem zero, indicando a presença limitada de íons móveis e cargas espaciais retidas na interface filme-substrato. No entanto, a assimetria observada na amostra BBO37 sugere a presença de cargas aprisionadas na interface filme-eletrodo, o que dificulta a reversão de domínio influenciada por defeitos cristalinos. Isso sugere a retenção de cargas na interface filme-eletrodo. É relevante notar que a saturação ocorre em voltagens mais baixas para algumas amostras, o que pode ser atribuído às diferentes frequências utilizadas para obter as curvas $C-V$ e os laços de histerese. As curvas refletem diretamente a cinética de reversão do domínio ferroelétrico, pois tanto a polarização quanto a capacitância são dependentes da frequência. Todas as curvas de deformação-voltagem ($S-V$) unipolares são apresentadas na Figura 31(d-f). Podemos inferir que a propriedade ferroelétrica observada é causada pela aplicação da voltagem, a qual rotaciona os domínios e resulta na resposta não linear registrada, assim como na deformação associada (%). A Tabela 8 compila os principais parâmetros representativos das propriedades elétricas. Observa-se que a deformação nas amostras BBO37 e BBO82 é maior em comparação com a amostra BBO55, e isso pode estar relacionado a uma taxa de reorientação de domínio maior na BBO55. Além disso, o efeito de *pinning* pode ocasionar transições de fase induzidas por voltagem quando um campo de polarização é aplicado. As curvas $S-V$ exibem duas áreas aparentemente lineares: uma em baixa voltagem ($V < 5$ V) e outra em alta voltagem ($V > 10$ V). Essas áreas estão conectadas por uma região de transição, que representa a reorientação do domínio causada pela voltagem externa. A deformação unipolar é menor na amostra BBO55 em comparação com as amostras BBO37 e BBO82. A coexistência de várias fases em cerâmicas piezoelétricas pode ser atribuída aos valores mais baixos de deformação (SIMÕES et al., 2008). Neste caso, a deformação observada na amostra BBO55 pode ser atribuída a uma estrutura cristalina altamente orientada, que facilita a comutação dos domínios ferroelétricos, resultando em uma

melhoria na piezoelectricidade. Estes resultados corroboram a análise de XRD/Rietveld, que aponta para a formação de filmes BBO altamente texturizados, favorecendo a comutação da polarização. Não são observados sinais de transição de fase induzida nas curvas $S-V$, e o estado de *polling* permanece estável mesmo sob altas voltagens externas (Figura 31d-f).

5.4.7 Microscopia de Força de Piezorresposta (PFM)

Para todas as amostras (BBO37, BBO55 e BBO82), foram realizadas medidas locais de histerese dos filmes finos, como mostrado nas Figuras 32(a-c).

Figura 32 - PFM (a) Histerese local em escala nanométrica e fora do plano para o filme BBO37, (b) BBO55 e (c) o filme BBO82.



Fonte: Produção do próprio autor

Esse procedimento foi executado com o intuito de investigar a dependência da relação Ba/Bi nas propriedades eletromecânicas e de comutação em escala nanométrica. Uma voltagem de -12 V foi aplicada a uma área de 5 μm x 5 μm , enquanto uma voltagem de +12 V foi aplicada a uma área central de 3 μm x 3 μm para medir as curvas de piezoresposta de fase representativas. As inserções nas Figuras 32(a-c) exibem imagens de microscopia de força piezoelétrica fora do plano da superfície. As regiões claras são resultantes de deformações perpendiculares à superfície do filme e estão associadas ao coeficiente piezoelétrico efetivo d_{33} ($d_{33\text{-eff}}$). Os valores de $d_{33\text{-eff}}$ para as amostras BBO37, BBO55 e BBO82 foram de 45,3, 45,7 e 39,7 pm/V, respectivamente. O tratamento térmico em atmosfera de ar estático geralmente reduz a densidade de defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio e bismuto, as formas das curvas de histerese são afetadas por esses defeitos, que frequentemente aparecem nas fronteiras dos grãos e na interface filme-eletrodo. A polarização espontânea diminui com os valores de $d_{33\text{-eff}}$ devido ao acúmulo de espécies carregadas (vacâncias de metal/oxigênio) nas fronteiras dos grãos. A condutividade das cerâmicas baseadas em BBO é fortemente influenciada pelas características da (micro)estrutura e da interface filme-eletrodo (SLEIGHT et al., 2015). Portanto, a resposta piezoelétrica observada pode ser atribuída a uma combinação de variações no tamanho de grão, densidade e orientação preferencial do filme, assim como às características distintas da interface filme-eletrodo. A amostra BBO55, em comparação com as amostras BBO37 e BBO82, apresentou uma resposta piezoelétrica superior, conforme esperado, devido à natureza dos filmes e à relação direta entre $d_{33\text{-eff}}$ e a orientação do grão. O efeito de *pinning* de defeitos carregados e a redução da energia de deformação também podem ser responsáveis pela resposta piezoelétrica aprimorada da amostra BBO55. Defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio e bismuto, desempenham um papel crucial na resposta elétrica do BBO. Essas alterações na vizinhança dos íons de bismuto resultam em distorções nos octaedros [BiO₆]. Esse mecanismo é essencial para compreender o comportamento condutivo das cerâmicas baseadas em BBO. Além disso, na interface filme-eletrodo, a ionização de vacâncias de oxigênio aumenta para compensar as gaps causadas pela variação nas proporções de Ba/Bi. Para manter o equilíbrio termodinâmico, as vacâncias de oxigênio, geralmente com carga positiva, têm a capacidade de se mover através da amostra sob altos campos elétricos. A amostra de BBO55 também apresentou uma melhor resposta piezoelétrica ($d_{33\text{-eff}} \approx 45$ pm/V) em comparação com alguns materiais ferroelétricos livres

de chumbo de alto desempenho, como o $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($d_{33\text{-eff}} \approx 17$ pm/V) (NAGATA et al, 1996) e o $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopado com Nd ($d_{33\text{-eff}} \approx 38$ pm/V) (FU et al, 2004).

Tabela 08 - Dados polares e elétricos para os filmes BBO37, BBO55 e BBO82, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.

	BBO82	BBO55	BBO37
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	18,41	19,87	16,33
V_c (V)	3,12	2,30	5,42
S_{max} (%)	0,0030	0,0009	0,0020
$d_{33\text{-effective}}$ (pm/V)	39,7	45,7	45,3
V_n (V)	1,3	1,6	1,7
Espessura (nm)	359	344	288

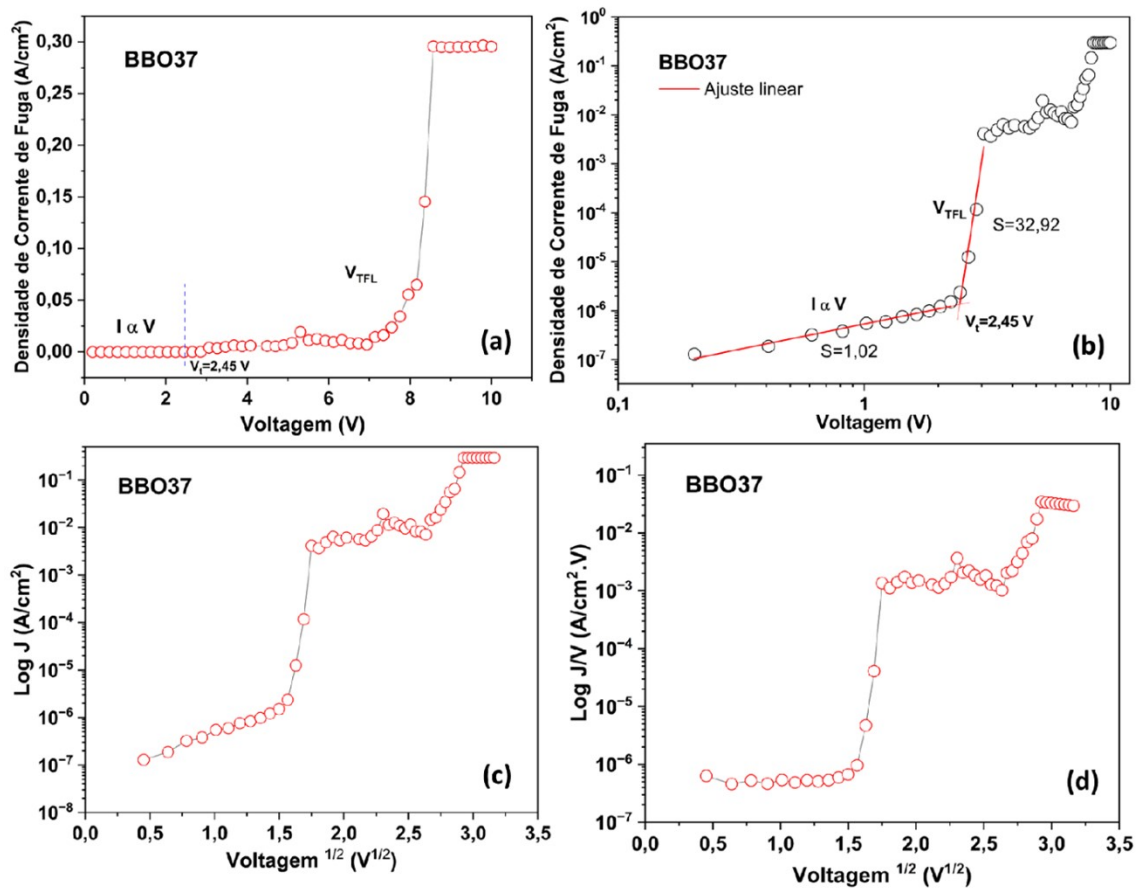
Fonte: Produção do próprio autor

5.4.8 Caracterização elétrica dos filmes finos

Para determinar o efeito de cargas espaciais nos filmes tratados termicamente, foram realizadas medições de corrente de fuga, conforme mostrado nas Figuras 33a, 34a e 35a para filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37. Para aplicações em dispositivos de memória, é desejável obter uma baixa densidade de corrente de fuga. A partir das curvas, podemos observar que, ao aplicar uma baixa voltagem nos filmes, as densidades de corrente exibem um comportamento ôhmico, onde a densidade de corrente (J) aumenta linearmente na faixa de voltagem (0 - 1,39 V), (0 - 1,31 V) e (0 - 2,45 V), respectivamente. Quando a voltagem aplicada é menor do que a voltagem de transição V_t ($V < V_t$), utilizando um ajuste linear nas curvas $\log J$ vs. $\log V$ das amostras (Figuras 33b, 34b e 35b), as seguintes inclinações foram determinadas: 1,16, 1,15 e 1,02, respectivamente. Quando a inclinação é próxima a 1 ($S \approx 1$), isso implica num comportamento ôhmico nessas regiões. Nessas regiões ôhmicas, onde a voltagem aplicada é menor do que a voltagem de transição ($V < V_t$), onde o tempo de trânsito do portador (τ_c) é maior do que o tempo de relaxação dielétrica (τ_d) e a densidade de

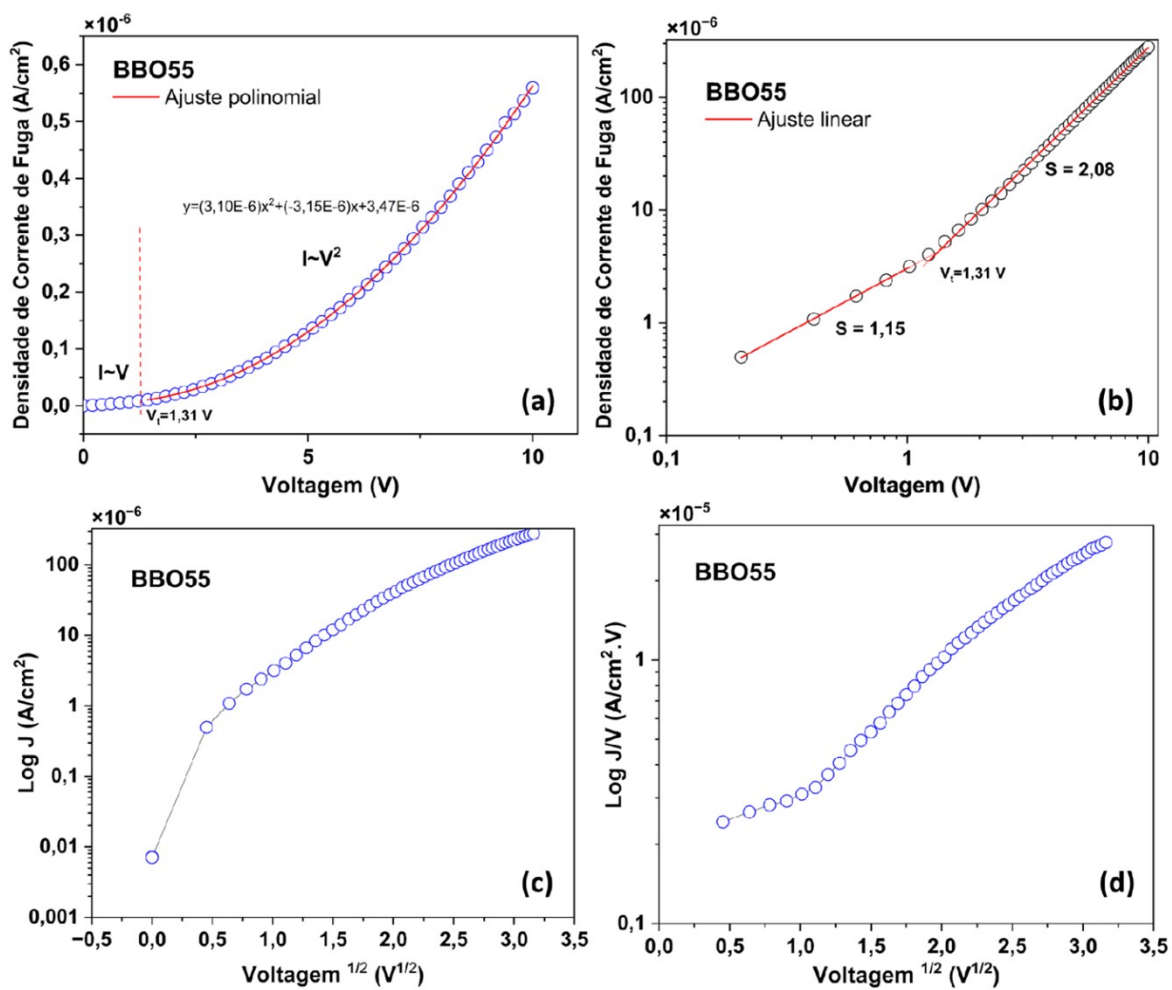
portadores injetados (n) é menor do que a densidade de portadores livres termicamente gerados (n_0) (CHIU, 2014). No ponto de transição, entre o comportamento ôhmico e o limite de carga espacial, é chamado de voltagem de transição ($V = V_t$), onde ($\tau_c = \tau_d$, $n = n_0$) (CHIU, 2014). Nas regiões ôhmicas, os portadores são localizados ao redor das armadilhas, reduzindo a densidade de corrente J . Possivelmente, os elétrons aprisionados são transportados de um domínio para outro devido à excitação térmica, o que é chamado de mecanismo de condução *hopping* (RADDAOUI et al, 2021; GANTMAKHER et al, 2005).

Figura 33 - (a) Caracterização J - V , (b) J - V (em escala logarítmica), (c) $\log J$ vs. $V^{1/2}$, (d) $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$ dos filmes finos BBO37, depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si, tratados termicamente a 600°C por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 34 - (a) Caracterização J - V , (b) J - V (em escala logarítmica), (c) $\log J$ vs. $V^{1/2}$, (d) $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$ dos filmes finos BBO55, depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si, tratados termicamente a 600°C por 30 minutos.

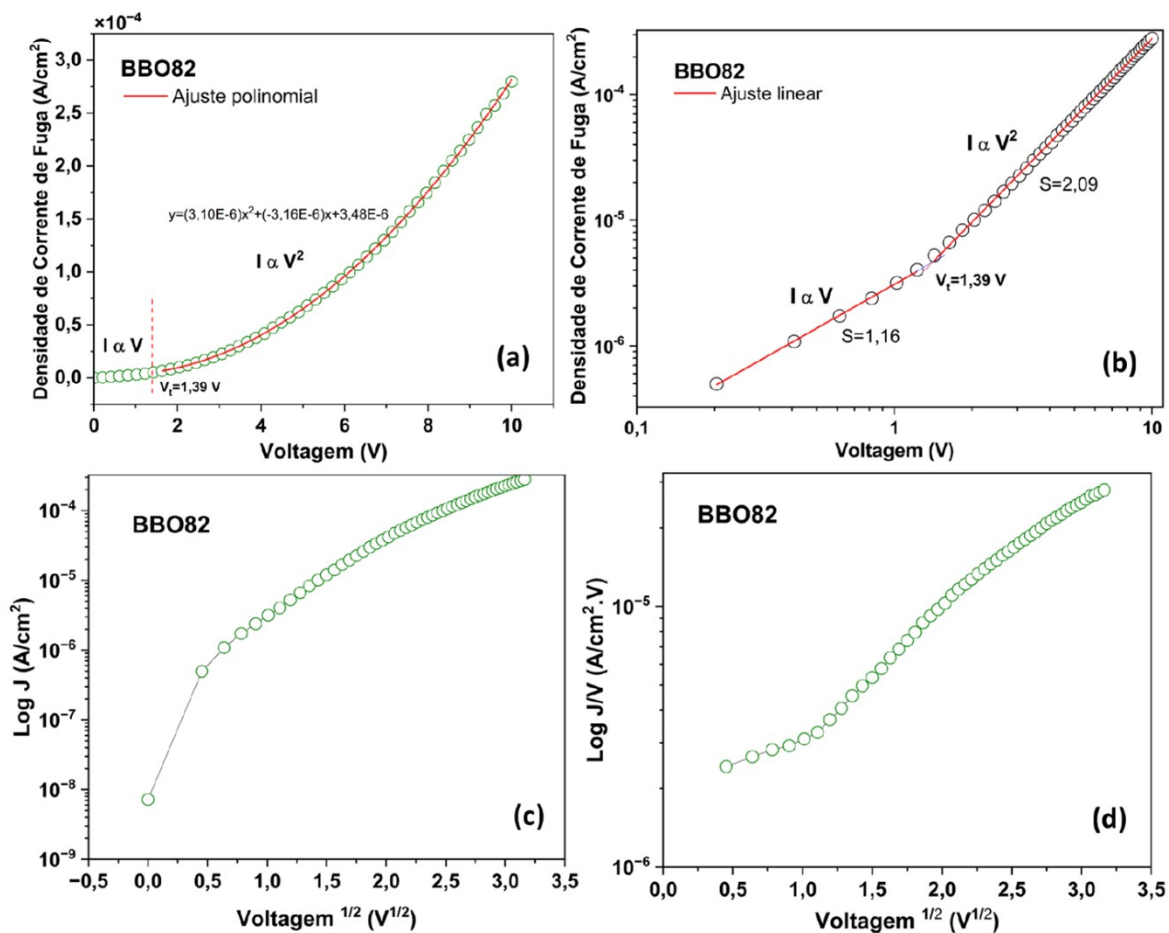


Fonte: Produção do próprio autor

Quando a voltagem de transição é excedida, a densidade de elétrons injetados nos eletrodos aumenta gradualmente, e quando os portadores injetados excedem a concentração de equilíbrio, eles dominam a condução (KIM et al, 2011). Nas regiões não-ôhmicas com alta voltagem, as amostras BBO82 e BBO55 apresentam comportamentos não lineares das densidades de corrente na faixa de voltagem (1,39-10V) e (1,31-10V), onde as inclinações do ajuste linear das curvas $\log J$ vs. $\log V$ são 2,09 e 2,08, respectivamente. Quando a inclinação é maior do que 2 ($S > 2$), isso indica possivelmente o mecanismo SCL, quando a voltagem aplicada é maior do que a voltagem de transição e menor do que voltagem limite de armadilhas preenchidas ($V_r < V < V_{TFL}$), então temos ($\tau_c < \tau_d$, $n < n_o < N_t$), onde N_t é a

densidade de armadilhas, e o nível de Fermi é menor que o nível de aprisionamento ($E_{Fn} < E_t$) (CHIU, 2014).

Figura 35 - (a) Caracterização J - V , (b) J - V (em escala logarítmica), (c) $\log J$ vs. $V^{1/2}$, (d) $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$ dos filmes finos BBO82, depositados em um substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si, tratados termicamente a 600°C por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

De acordo com a teoria SCLC (KIM et al, 2011; CHO, 1994), a região ($I \propto V^2$) é conhecida como a região SCLC de armadilhas não preenchidas, onde a injeção de portadores é maior do que a geração de portadores termicamente, e as armadilhas estão parcialmente preenchidas. Se continuarmos na injeção de portadores, cargas livres são geradas na banda de condução, e os portadores começam a sair das armadilhas, produzindo um aumento na densidade de corrente. A injeção de portadores parece ser essencial porque as cargas espaciais estão distribuídas nos planos da fronteira de grão, porosidade intergranular e

condução por armadilhas, possivelmente sendo a origem dos comportamentos não lineares da densidade de corrente. A densidade de corrente ao aplicar altas e baixas voltagens podem ser representada pelas seguintes equações:

$$J_{ohmic} = en_0\mu \frac{V}{d} \quad (18)$$

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \varepsilon\mu\theta \frac{V^2}{d^3} \quad (19)$$

A lei de Ohm ($I \propto V$) é obedecida pela Equação (18), e a lei de Mott e Gurney ($I \propto V^2$) Equação (19) (KIM et al, 2011; CHO et al, 1994; SCOTT et al, 1991), sendo e é a carga elementar, n_0 é a densidade de elétrons livres, μ é a mobilidade, V é a voltagem, d é a espessura do filme, ε é a constante dielétrica e θ é a razão entre a carga livre e a carga aprisionada. O ajuste polinomial das caracterizações elétricas com comportamentos não lineares das amostras BBO82 e BBO55 pode ser realizado usando a lei de Child-Langmuir (CHO et al, 1994), que é $J(V) = c + bV + aV^2$, sendo $a = 3,10 \times 10^{-6} \text{ AV}^{-2}\text{cm}^{-2}$, $b = -3,16 \times 10^{-6} \text{ AV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ e $c = 3,48 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ para BBO82, e $J(V) = g + fV + dV^2$, sendo $d = 3,10 \times 10^{-6} \text{ AV}^{-2}\text{cm}^{-2}$, $f = -3,15 \times 10^{-6} \text{ AV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ e $g = 3,47 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ para BBO55. Isso pode ser ajustado com polinômios se o papel das armadilhas não for significativo (SCOTT et al, 1991). O modelo baseado na teoria SCLC permite uma exploração consistente das regiões com alta voltagem, e a formação de carga espacial pode ser atribuída à natureza da morfologia de placas (WANG et al, 2020; SIMÕES et al, 2008). A corrente SCLC com armadilhas é representada pela equação J_{SCLC} . Os resultados indicam que os filmes finos de BBO82 e BBO55 apresentam um comportamento de condução limitada pela carga espacial. No filme fino BBO37, a inclinação do ajuste linear na curva $\log J$ vs. $\log V$ ao aplicar alta voltagem é aproximadamente 32,92, o que demonstra um comportamento completamente diferente em comparação com os resultados anteriores das amostras BBO82 e BBO55. Lembrando que as armadilhas são preenchidas ao aplicar alta voltagem, nesse caso, a densidade de corrente sofre um aumento abrupto ($S \approx 32,92$), quando a densidade de corrente aumenta abruptamente, é chamada de voltagem limite de armadilhas preenchidas (V_{TFL}), onde a voltagem aplicada é maior do que a voltagem limite de armadilhas preenchidas ($V > V_{TFL}$) e ($n_0 > N_t$, $E_{Fn} > E_t$) (CHIU, 2014). A forte injeção de portadores de carga aumenta a densidade de armadilhas preenchidas, e ao aumentar a carga injetada as armadilhas são preenchidas. Se continuarmos a injetar carga, cargas livres são geradas na banda de condução e os portadores

começam a sair das armadilhas, o que resulta em um aumento na densidade de corrente. Devido ao aumento abrupto na corrente quando uma voltagem é aplicada, como observado nas figuras 33a e 33b. Os mecanismos de condução podem ser distinguíveis por meio do comportamento linear das curvas $\log J$ vs. $V^{1/2}$ e $\text{Log } J/V$ vs. $V^{1/2}$ (figuras 33c, 33d, 34c, 34d, 35c e 35d), de acordo com o artigo (CHIU, 2014), em consequência o ajuste polinomial, as inclinações (figuras 33b, 34b e 35b) e a inexistência de um único comportamento linear nas figuras 33c, 33d, 34c, 34d, 35c e 35d indicam um comportamento SCL nos três filmes finos. Os resultados dessas análises estão resumidos na Tabela 09.

Tabela 09 - Dados elétricos obtidos para os filmes BBO37, BBO55 e BBO82, depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.

Filme fino	Condução Ôhmica		Condução limitada por carga espacial	
	(V)	(A/cm ²)	(V)	(A/cm ²)
BBO37	(0 – 2,45)	(0 – 9,47x10 ⁻⁴)	(2,45 - 10)	(9,47x10 ⁻⁶ – 2,80x10 ⁻⁶)
BBO55	(0 – 1,31)	(0 – 4,31x10 ⁻⁶)	(1,31 - 10)	(4,31x10 ⁻⁶ – 2,80x10 ⁻⁶)
BBO82	(0 – 1,30)	(0 – 5,98x10 ⁻⁶)	(1,39 - 10)	(5,98x10 ⁻⁶ – 2,80x10 ⁻⁶)

Fonte: Produção do próprio autor

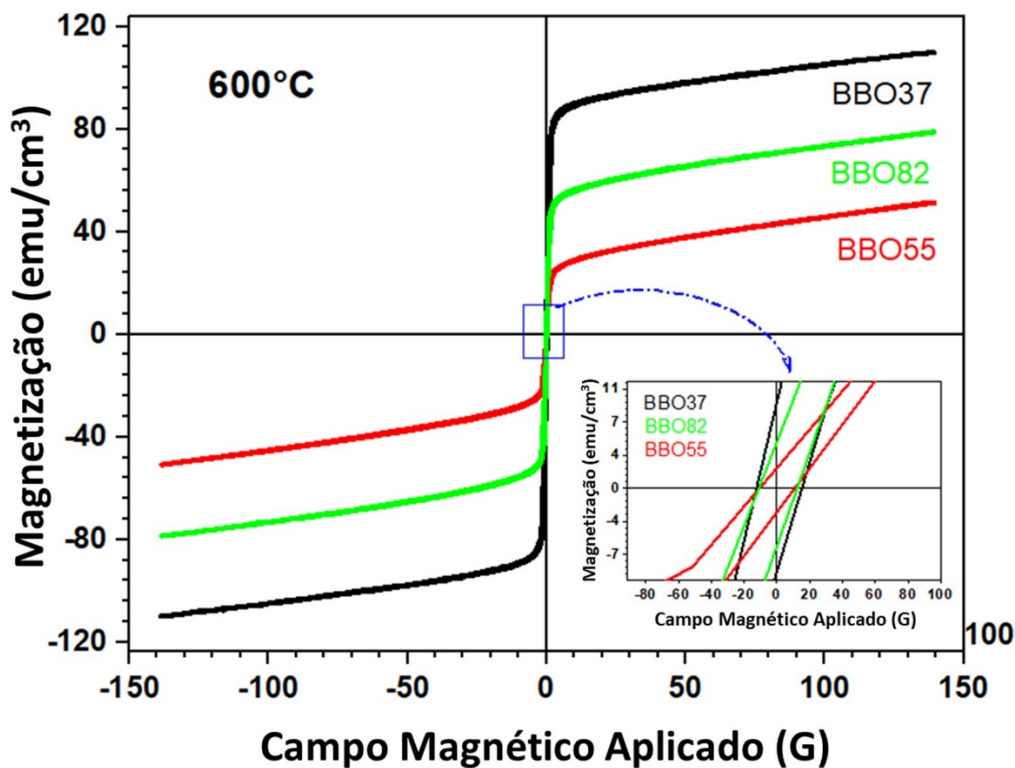
Os valores de densidade de corrente estão relacionados ao tamanho e forma dos grãos, ao número de estruturas com morfologia de placas, à morfologia da superfície e dependem das características da interface filme fino-eletrodo de BBO37, BBO55 e BBO82. Uma baixa densidade de corrente é um fator importante para aplicações de filmes em dispositivos de memória e deve ser inferior a 10⁻⁷ A/cm² durante o funcionamento em aplicações de dispositivos de memória (SIMÕES et al, 2007). A densidade de corrente de fuga a 5,0 V é de 6,56x10⁻⁵ A/cm², 1,30x10⁻⁷ A/cm² e 7,6x10⁻³ A/cm² para os filmes BBO82, BBO55 e BBO37, respectivamente. A elevada corrente de fuga registrada no filme BBO37 origina-se tanto da alta porosidade quanto da morfologia em forma de placa evidenciada nesses filmes (SIMÕES et al., 2008). Dada a sensibilidade da condutividade à morfologia superficial, os grãos com estrutura em forma de placa têm propensão a reter cargas espaciais nos planos das

fronteiras de grão, afetando a injeção de portadores no ferroelétrico. Os portadores móveis positivamente carregados podem interagir intensamente com as fronteiras de domínio, exercendo influência sobre o processo de condução. Tais vacâncias móveis contribuem para um incremento na corrente de fuga. Ademais, a presença do *gap* de polarização na curva de histerese parece ser atribuível à alta corrente de fuga observada neste filme, uma vez que a forma irregular dos grãos dificulta a comutação da polarização (Figuras 27 e 30).

5.4.9 Caracterização magnética dos filmes finos.

As curvas de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) são exibidas nas curvas M - H dos filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37 (Figura 36).

Figura 36 – Curvas de histerese (M - H) dos filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Durante a avaliação das propriedades magnéticas de filmes finos, a influência do substrato persistirá, mesmo considerando que a platina pura, não manifesta propriedades magnéticas (KARFARIDIS et al., 2020; ALBERT et al., 1971). Desta maneira, o sinal registrado deriva predominantemente da contribuição dos domínios magnéticos presentes nos bismutatos de bário. A Tabela 10 revela que as amostras com uma proporção mais elevada de Bismuto (Bi) demonstram valores mais elevados de magnetização de saturação (M_s), além de valores ligeiramente superiores para a magnetização remanescente (M_r) e o campo coercitivo (H_c). Adicionalmente, os resultados da razão M_r/M_s estão próximos de zero, indicando uma rápida perda de magnetismo residual. Quando o teor de Bi é de 70%, a perda de magnetismo residual é ligeiramente menor em comparação com as outras amostras. A literatura destaca a presença de diversos estados de valência em BBO, como Bi^{3+} e Bi^{5+} , originados pela desproporção de carga de Bi^{4+} . Adicionalmente, são observados dois tipos de distorções na estrutura octaédrica, decorrentes dos distintos comprimentos de ligação Bi-O (CHOUHAN et al., 2018; KUMAR et al., 2016; COX et al., 1976; COX et al., 1979; SHTAREV et al., 2021; CHAILLOUT et al., 1985; SHILNA et al., 2022). Contrastando, devido à existência de spins pareados, o BBO adota estados de valência Bi^{3+} ($5d^{10} 6s^2$) e Bi^{5+} ($5d^{10} 6s^0$), manifestando um comportamento diamagnético (NAKAMURA et al., 1971; SHIOSAKY, 1993; SHIZUYA et al., 2001). A formação de domínios magnéticos é inibida em grãos pequenos, possibilitando assim um comportamento ferromagnético (ISLAM et al., 2018). O Bi^{3+} demonstra a capacidade de assumir a configuração eletrônica ($5d^{10} 6s^1 6p^1$), caracterizada por spins incompletos e devem ser associados a momentos magnéticos ferromagnéticos (SHILNA et al., 2022; NAKAMURA et al., 1971; SHIOSAKY, 1993; SHIZUYA et al., 2001).

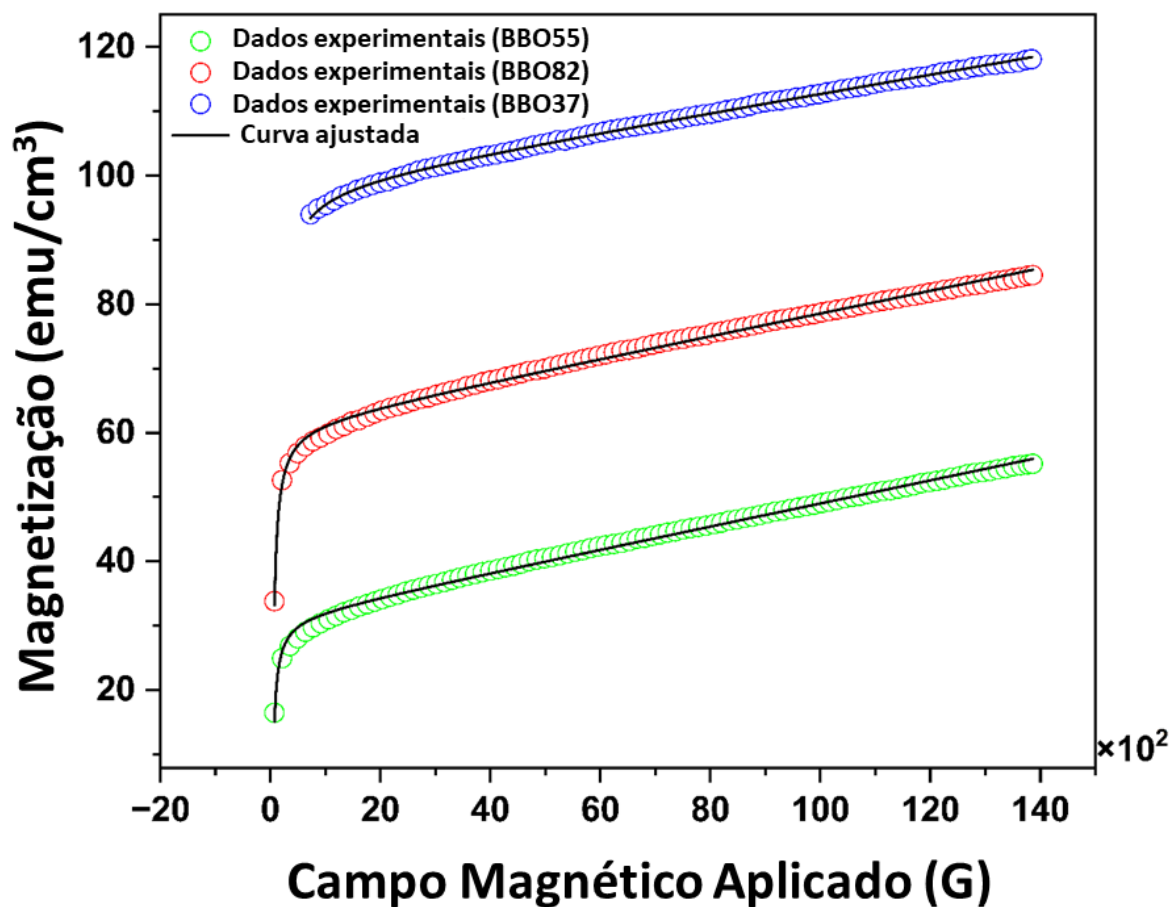
As mudanças no campo de coercividade para diferentes proporções de Ba/Bi indicam que as alterações na morfologia dos grãos, bem como o aprisionamento das paredes de domínio, são governadas por deformação de longo e curto alcance, respectivamente. Diferentes motivos podem ser responsáveis pelas mudanças no campo coercivo: 1) *volume pinning* por fontes de deformação; 2) flutuações intrínsecas das propriedades do material; 3) irregularidades superficiais; 4) fenômenos de relaxamento. Todas essas fontes podem explicar o aumento na coercividade magnética, assim como as vacâncias influenciam a fixação dos domínios magnéticos.

Comparando com filmes finos baseados em ferritas de espinélio, que têm despertado interesse significativo entre os pesquisadores devido às suas promissoras propriedades ópticas e magnéticas, por exemplo, temos o filme fino de ferrita de lítio com uma única fase, depositado em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si. Foi determinado que a faixa do *gap* de energia varia de (2,58 - 2,30) eV, diminuindo com o aumento da espessura. O *gap* de energia dessas amostras é influenciado por deformação, cristalinidade e compactidade. A magnetização de saturação deste filme fino, tanto no plano quanto fora do plano, exibe uma diminuição monotônica com o aumento da espessura, uma tendência atribuída à diminuição da deformação (MOHAPATRA et al, 2023). A amostra de NiFe_{2-x}Gd_xO₄ sintetizada via método Sol-Gel apresenta faixa do *gap* de energia de (2,58 - 2,75 eV), saturação magnética de (70,54 – 145,29 emu/cc) e campo coercitivo de (87,57 – 154,05 Oe) devido à variação na dopagem de Gd, interação de troca e redistribuição de cátions. (YAO et al, 2021). O filme fino de MnFe₂O₄/(Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ mostra saturação magnética de (109 - 119 emu/cc) e magnetização remanente de (101 - 102 Oe), campos coercitivos (101 – 102 Oe) e coeficiente magnetoelétrico (2,82 – 4,29 V/Oe cm). Essas propriedades são grandemente influenciadas pela dopagem de Sr (BALA et al, 2017).

A energia anisotrópica, ou a constante de anisotropia magnetocristalina, é esperado diminuir em proporções semelhantes à energia térmica ($K_B T$) à medida que o tamanho das nanopartículas magnéticas é reduzido. Essa energia anisotrópica representa uma barreira energética para duas direções distintas do momento magnético. O nível de $K_B T$ pode ser maior, igual ou menor do que a barreira de energia anisotrópica. A temperatura de bloqueio (T_B) é atingida quando a energia térmica $K_B T$ é equivalente à barreira de energia. Devido à influência da energia térmica, o momento magnético dos materiais pode sofrer alterações, resultando na transição para um comportamento paramagnético, especialmente quando o volume do monodomínio é reduzido. Consequentemente, partículas com diâmetros inferiores ao diâmetro crítico ($D_{cr} \sim 3$ a 30 nm) (PETRACIC, 2010) manifestam um comportamento superparamagnético (SPM), uma vez que a energia térmica supera a energia anisotrópica (PETRACIC, 2010). Todos os filmes abordados em nosso estudo exibem um campo coercitivo variando de 22 a 30 G, apresentando um comportamento superparamagnético (SPM) à temperatura ambiente, influenciado pelas flutuações térmicas. A função de Langevin pode ser empregada para elucidar o comportamento SPM. (JILES, 2017; ISLAM et al, 2018; KUMAR et al, 2013), $M = M_0 L(\beta \mu H) = M_0 [\coth(\beta \mu H) - \frac{1}{\beta \mu H}]$, onde $\beta = \frac{1}{K_B T}$;

K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, M_0 é a magnetização de saturação da amostra, μ é o momento magnético da partícula. A função de Langevin foi ajustada aos dados experimentais a fim de calcular a magnitude de saturação. A Lei de Aproximação à Saturação (LAS) é empregada para determinar a saturação dos filmes. Ao submeter os filmes a um campo magnético ($H \gg H_c$), essa lei proporciona uma explicação para a dependência da magnetização, Figura 37.

Figura 37 – Ajuste à Lei de Aproximação à Saturação (LAS) para os filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Portanto, a saturação próxima a M_s pode ser descrita pela seguinte equação: $M = M_s \left[1 - \frac{b}{H^2} \right] + \kappa H$, onde $b = \frac{8}{105} \left(\frac{K_1^2}{M_s^2} \right)$; M representa a magnetização, H é o campo magnético aplicado, M_s é a magnetização de saturação, μ_0 é a permeabilidade magnética do espaço livre, K_1 é a constante de anisotropia cúbica, e o termo κH é conhecido como magnetização forçada (JILES, 2017; ISLAM et al., 2018; KUMAR et al., 2013, SIVARANJANI et al., 2022). A magnetização forçada é induzida por um incremento linear na magnetização espontânea, fenômeno que se evidencia de maneira mais pronunciada quando campos magnéticos de maior intensidade são empregados. O coeficiente de anisotropia foi calculado usando a seguinte equação $K_1 = M_s \sqrt{\frac{105b}{8}}$ obtida da equação LAS. A morfologia em forma de placa especialmente observada no filme BBO37 influencia a anisotropia magnética (WATANABE et al, 2006; DUNAND et al, 2011, SIVARANJANI et al., 2022), pois os domínios são mais fáceis de serem invertidos sob campo externo. Esses resultados indicam um comportamento superparamagnético (TAUXE et al, 2002; KOPLOVITZ et al, 2018; TAMM et al, 2021).

As curvas de magnetização (dM/dH vs. H) em relação ao campo magnético aplicado são apresentadas na Figura 38a. A suscetibilidade dinâmica, expressa como a quantidade de magnetização gerada por unidade de campo magnético aplicado, é representada por $dM/dH = \chi$. As curvas revelam um único comportamento magnético, evidenciando que estão presentes nos momentos magnéticos isolados e na rotação dos *clusters* magnéticos. Isso indica a existência de um único tipo de domínio magnético estável (CHITHNA et al, 2016).

De acordo com a análise de Rietveld e os resultados de TEM, os tamanhos médios de grãos e os tamanhos de cristalitos dependem das proporções de Ba/Bi. O aumento no tamanho do grão com o incremento de Bi pode ser atribuído ao aumento na energia superficial, em que os grãos ampliados contribuem para o aumento do campo coercitivo (H_C) (BANCE et al, 2014). De acordo com os resultados acima, o mecanismo por trás do crescimento da morfologia em forma de placa no filme BBO37 pode ser explicado da seguinte maneira: a fase sólida contém abundantemente pequenos grãos no início das etapas de crescimento das partículas. Além disso, o grau de supersaturação era alto porque as pequenas partículas tinham uma solubilidade maior. As dimensões dos núcleos cristalinos formaram-se na borda da matriz BBO37, resultando no aumento da espessura da camada e no surgimento de novas etapas de crescimento. Além disso, os núcleos BBO37 difundiram-se para as etapas de crescimento, resultando na formação de partículas em forma de placa maiores. Após

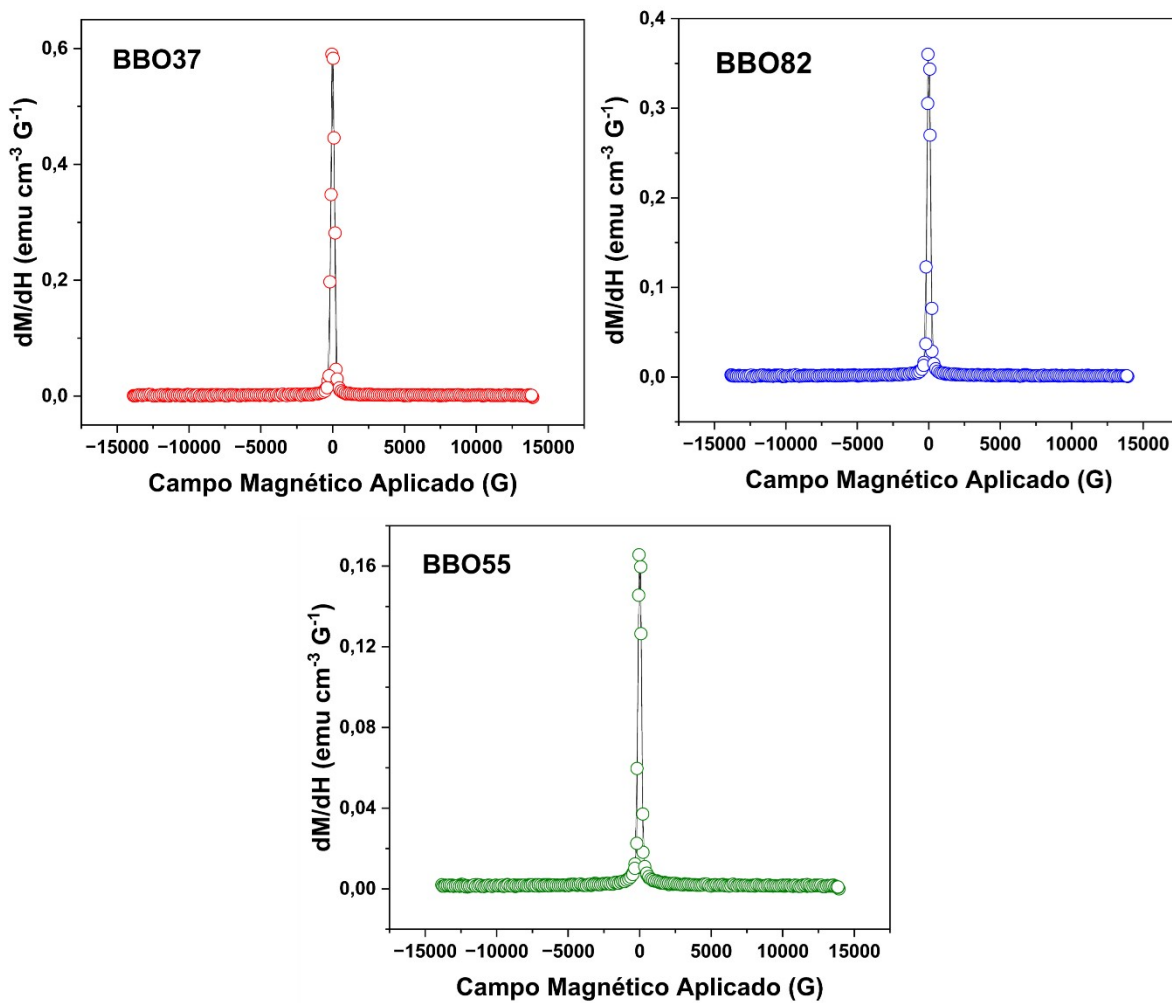
prolongar o tempo de tratamento térmico, o número de pequenas partículas reduziu e o grau de supersaturação diminuiu. A nucleação na borda exigia um alto grau de supersaturação, então a espessura das partículas não mudou e o crescimento texturizado foi o principal processo. Além disso, a taxa de crescimento de superfícies com facetas bem desenvolvidas foi baixa devido à estrutura de superfície lisa na escala atômica, seguindo o mecanismo de crescimento Stranski Krastanov. A taxa de crescimento de Ostwald depende do coeficiente de difusão, da solubilidade e da estrutura atômica das superfícies da partícula (CHITHRA et al, 2018). Portanto, uma grande solubilidade resultaria em nucleação na borda. O coeficiente de difusão e a solubilidade seriam aprimorados com diferentes proporções de Ba/Bi, resultando em uma taxa de crescimento maior. Portanto, obtiveram-se grãos de maior tamanho, estando esses resultados alinhados com as conclusões das imagens de TEM. Além disso, observações de TEM revelaram um aumento na morfologia em forma de placa com a adição de Bi, influenciando a constante anisotrópica dos filmes (TAUXE et al, 2002; KOPLOVITZ et al, 2018). A presença intensificada de Bi induziu uma maior deformação na estrutura cristalina, resultando em um aumento nos comprimentos de ligação Bi-O.

Com base nos resultados de fotoluminescência, é possível observar uma presença significativa de vacâncias de oxigênio (centros F^+) e *clusters* de vacâncias $[BiO_5.V_O]$ nos filmes finos com uma proporção mais alta de Bi e um determinado tipo de morfologia dos grãos. Conforme analisado nos resultados de XPS das amostras, a porcentagem de vacâncias de oxigênio não depende apenas da concentração de bismuto, mas também da morfologia dos grãos. Essas vacâncias, devido aos seus spins incompletos (WANG et al., 2008), desempenham um papel crucial no momento magnético total das amostras. A melhoria na magnetização das amostras, conforme a proporção de bismuto é aumentada, pode ser atribuída ao aumento das vacâncias de oxigênio e à formação dos *clusters* de vacâncias (BANERJEE et al, 2007)

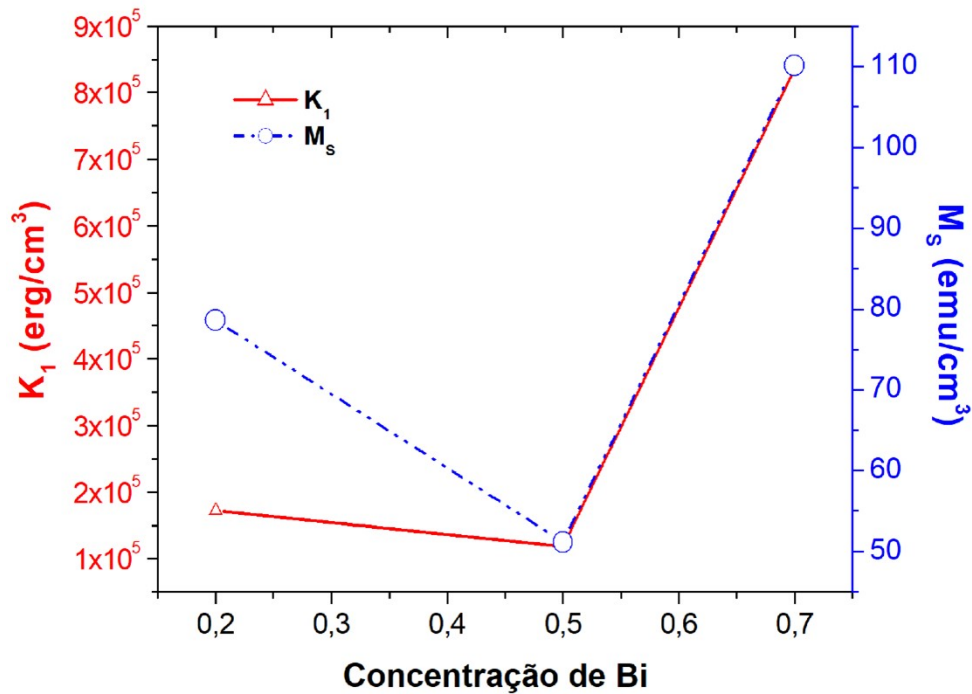
Da mesma forma, o aumento em M_s é resultado da morfologia em forma de placa dos grãos, cujos domínios podem ser facilmente invertidos sob campo externo (BANERJEE et al, 2007; SAJJIA et al, 2021). A Figura 38b mostra a variação da magnetização de saturação (M_s) e da constante de anisotropia magnetocristalina (K_1) em função das razões Ba/Bi. Como pode ser observado no gráfico, os valores de M_s e K_1 aumentam em uma tendência não linear à medida que o teor de Bi é aumentado. Como mencionado anteriormente, as razões por trás das mudanças nos valores de M_s e K_1 são devido à presença de vacâncias de oxigênio (centros

F^+) e *clusters* de vacâncias [$BiO_5 \cdot V_O$] nos filmes finos, bem como ao tamanho e à morfologia dos grãos.

Figura 38 - (a) A derivada de M em relação a H (dM/dH) em função do campo magnético aplicado nas curvas de magnetização e (b) Variação da magnetização de saturação (M_S) e da constante de anisotropia magnetocristalina (K_1) para os filmes finos BBO82, BBO55 e BBO37 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em atmosfera estática por 30 minutos.



(a)



(b)

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 10 - Dados magnéticos obtidos para filmes finos BBO37, BBO55 e BBO82 depositados em substrato Pt(111)/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 600°C em ar estático por 30 minutos.

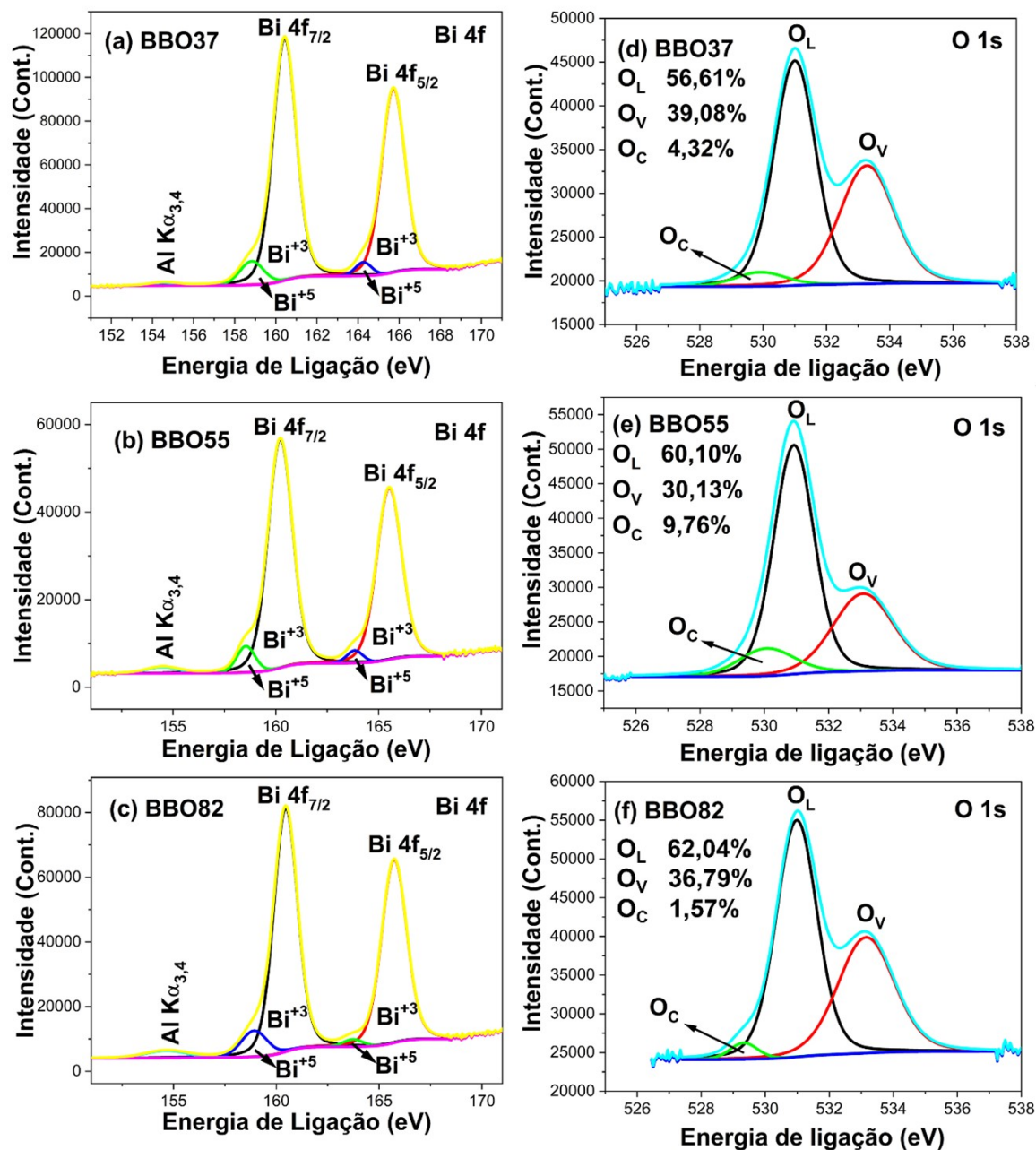
Filme fino	K_1 (erg/cm ³)	κ	M_s (emu/cm ³)	H_c (G)	M_r (emu/cm ³)	M_r/M_s
BBO37	$8,36 \times 10^5$	$1,99 \times 10^{-5}$	110,12	15,34	9,40	0,085
BBO82	$1,72 \times 10^5$	$2,42 \times 10^{-5}$	78,61	12,46	5,04	0,064
BBO55	$1,19 \times 10^5$	$2,40 \times 10^{-5}$	51,18	11,12	2,10	0,041

Fonte: Produção do próprio autor

5.4.10 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)

Realizou-se uma análise por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) (Figura 39).

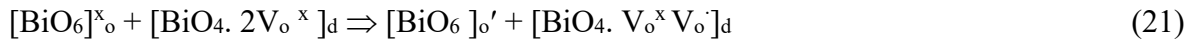
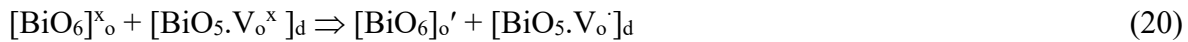
Figura 39 - Espectro Bi 4f para os filmes finos (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82 decompostos em dois *spin-split spectra* correspondentes às contribuições de Bi^{3+} e Bi^{5+} e O 1s para (a) BBO37, (b) BBO55 e (c) BBO82 cristalizados em ar estático.



Fonte: Produção do próprio autor

O objetivo é obter uma compreensão mais aprofundada do processo que regula o mecanismo de reversão dos domínios em filmes finos de BBO com diferentes proporções de Ba/Bi. Essa análise proporcionou informações detalhadas acerca do ambiente químico, da superfície do filme, da composição química, do estado de oxidação e da geração de defeitos. Durante o ensaio, foram identificados picos específicos para os filmes BBO82 (160,43 e 158,27 eV), BBO55 (160,22 e 158,44 eV) e BBO37 (160,74 e 158,37 eV). Conforme evidenciado nas Figuras 39a-c, esses picos foram associados aos estados 4f do Bi^{+3} e Bi^{+5} , respectivamente. Adicionalmente, constataram-se picos em torno de 2,16 eV, 1,78 eV e 2,37 eV para os filmes BBO82, BBO55 e BBO37, situados entre os picos correspondentes aos estados 4f do Bi^{+3} e do Ba^{+5} . Em concordância com por Ryszard Zalecki (ZALECKI et al., 2010) e Arun Chouhan (CHOUHAN et al., 2018) reforçam os resultados mencionados. É relevante notar que tais valores demonstram uma magnitude superior às distâncias entre os picos correspondentes aos níveis de núcleo Bi^{+3} 4f e Bi^{+4} 4f, ou Bi^{+4} 4f e Bi^{+5} 4f, as quais estão aproximadamente na ordem de 1,0 eV. Devido à desproporção de carga do Bi^{+4} , a perovskita BBO manifesta distintos estados de valência (Bi^{+3} e Bi^{+5}), conforme documentado na literatura (CHOUHAN et al., 2018; KUMAR et al., 2016; COX et al., 1976; COX et al., 1979; SHTAREV et al., 2021; CHAILLOUT et al., 1985; SARKAR et al., 2021; FRANCHINI et al., 2010). No decorrer de sua pesquisa, Kavil Shilna (SHILNA et al., 2022) identificou dois picos na deformação do deslocamento octaédrico do BiO_6 . Estes picos podem ser atribuídos a diferentes comprimentos de ligação presentes no BiO_6 . Assim sendo, as propriedades polares dos três filmes finos estão intrinsecamente relacionadas à distorção do octaedro BiO_6 , conforme ilustrado na Figura 39. A presença proeminente de Bi^{3+} ao longo da direção de crescimento (341) resulta na formação de octaedros com deformações. Notavelmente, a concentração mais elevada de Bi^{3+} é associada ao filme BBO37, seguida por uma concentração intermediária em BBO82, enquanto a menor concentração é observada em BBO55. Como consequência, a inclinação dos clusters de BiO_6 provoca alterações no ângulo e no comprimento das ligações Bi-O-Bi, este fenômeno resulta na geração de um campo elétrico responsável pela polarização ferroelétrica. Por outro lado, pode-se inferir que as propriedades magnéticas dependem da distorção do octaedro BiO_6 . Assim, a inclinação dos aglomerados BiO_6 leva a alterações no comprimento e no ângulo das ligações Bi-O-Bi, criando um campo magnético responsável pela polarização. A transferência de carga entre as entidades $[\text{BiO}_6]$ e $[\text{BiO}_5.V_\circ]$, desencadeada pela formação de vacâncias de oxigênio,

culmina na formação de bipolarons. O comportamento polar observado nos nossos filmes finos de bismutato de bário pode ser elucidado pelas considerações de Kroger-Vink:



Nessas equações, os *clusters* ordenados e desordenados são denominados 'o' e 'd', respectivamente, e $[\text{BiO}_6]_{o'}$ representa os doadores de elétrons. Dessa forma, a polarização ferroelétrica observada nesses compostos decorre da distorção dos octaedros de BiO_6 em relação aos ânions alinhados pelo campo elétrico aplicado e o comportamento magnético decorre do fato de que, quando um campo magnético é aplicado na célula unitária romboédrica, dois estados magnéticos de polarização igual, mas oposta, ocorrem devido à distorção do octaedro BiO_6 em relação aos ânions paralelos ao campo aplicado. Na Figura 39d-f, apresenta-se o *XPS* do O 1s obtido para filmes finos de BBO com diferentes proporções de Ba/Bi. Os picos foram desdobrados em três componentes distintas para cada amostra. O pico em torno de ~ 534 eV ($\text{O}_{\text{vacancy}}$) associado a vacâncias de oxigênio e o pico de ~ 532 eV ($\text{O}_{\text{lattice}}$) foram atribuídos às ligações Ba/Bi-O presentes na estrutura do BBO, as ligações O-C exibiram picos em torno de ~ 530 eV (O_C). Ao aplicar um campo elétrico ou campo magnético a um filme, as vacâncias de oxigênio migram em direção à interface para compensar a carga. Consequentemente, as vacâncias de oxigênio (O_v) na matriz de BBO diminuem, enquanto aumentam nas proximidades da interface BBO:Pt, esta observação está em conformidade com as medições de polarização. A adição de uma vacância de oxigênio à camada de interface de BaO resulta no enfraquecimento das ligações Bi-O nas proximidades da vacância de oxigênio, levando à movimentação do íon Bi. A análise quantitativa revela que o filme BBO55 apresenta a polarização ferroelétrica de saturação mais elevada, mesmo com uma concentração inferior de vacâncias de oxigênio (O_v). Esses resultados indicam que o acúmulo de vacâncias de oxigênio nas interfaces dos óxidos, mas também a deformação causada pela estrutura de Pt e BBO, pode contribuir para um aumento significativo na polarização e o aumento significativo da magnetização de saturação para BBO37 pode estar relacionado à presença de vacâncias de oxigênio (centros F^+) e clusters de vacâncias $[\text{BiO}_5 \cdot \text{V}_o]$, que, devido aos seus spins incompletos, contribuem para o momento magnético neto.

A concentração de vacâncias de oxigênio (Ov) determinada por XPS para os filmes BBO37, BBO55 e BBO82 é de 39,08%, 30,13% e 36,79%, respectivamente. De acordo com micrografias FEG-SEM e TEM, os filmes finos BBO55 exibem grãos mais arredondados e menores (31,6 nm) do que as amostras BBO82 (33,6 nm). Dados da literatura indicam que a supressão das vacâncias de oxigênio ocorre quando a taxa de crescimento diminui (DURÁ et al., 2010; ACERO et al., 2024; SIMÕES et al., 2009), resultando em grãos com tamanho menor e maior homogeneidade. Isso explicaria as porcentagens de vacâncias de oxigênio em BBO55 (30,13%) e BBO82 (36,79%). Por outro lado, o filme fino BBO37 possui grãos com morfologia irregular (38,7 nm) com morfologia em forma de placa nas fronteiras dos grãos, onde essas placas retêm vacâncias de oxigênio e cargas espaciais (SIMÕES et al., 2008). Isso indica que a porcentagem de vacâncias de oxigênio está relacionada ao aumento de bismuto e ao tipo de morfologia (nucleação e crescimento) dos grãos.

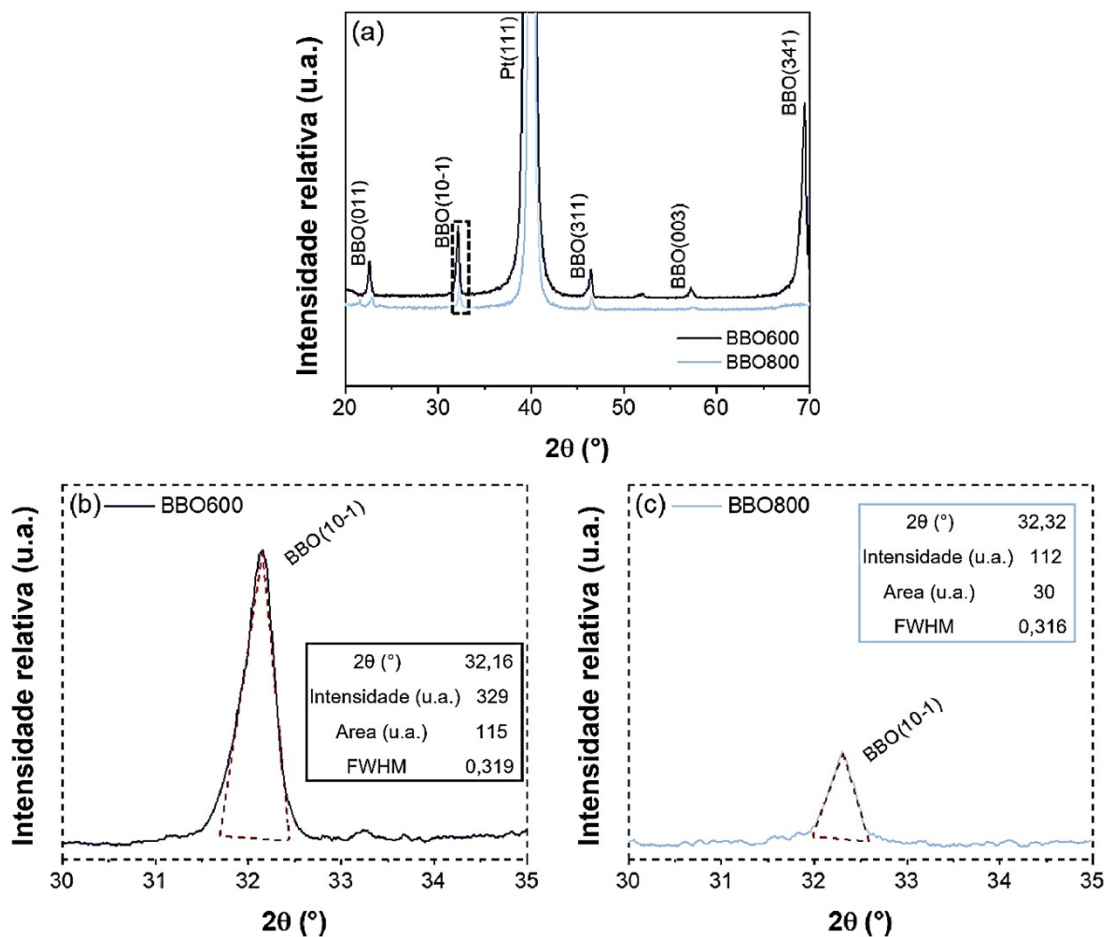
5.5 CARACTERIZAÇÃO DO FILME FINO DE BBO55 EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMENTO TERMICO

Com base nos resultados obtidos para o BBO55 tratado a 600 °C por 30 minutos, a ausência de *imprint* e *gap* de polarização foi observada, atribuível à sua alta texturização, facilitando o processo de polarização dos domínios. Nesta seção, surge o interesse em investigar as propriedades emergentes quando o filme fino de BBO55 é submetida a um tratamento térmico mais elevado, especificamente a 800 °C por 30 minutos. Para uma melhor designação das amostras, foram utilizados os seguintes códigos: BBO55 tratados termicamente a 600 °C (BBO600) e BBO55 tratados termicamente a 800 °C (BBO800).

5.5.1 Caracterização (micro)estrutural

Para investigar a influência da temperatura na estrutura de longo alcance dos filmes, a Figura 40 exibe os padrões de difração de raios-X (*DRX*) obtidos nas amostras BBO600 e BBO800.

Figura 40 - (a) *DRX* para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos. (b-c) Apresenta a análise de como o pico BBO (10-1) se altera nas amostras BBO600 e BBO800, respectivamente.



Fonte: Produção do próprio autor

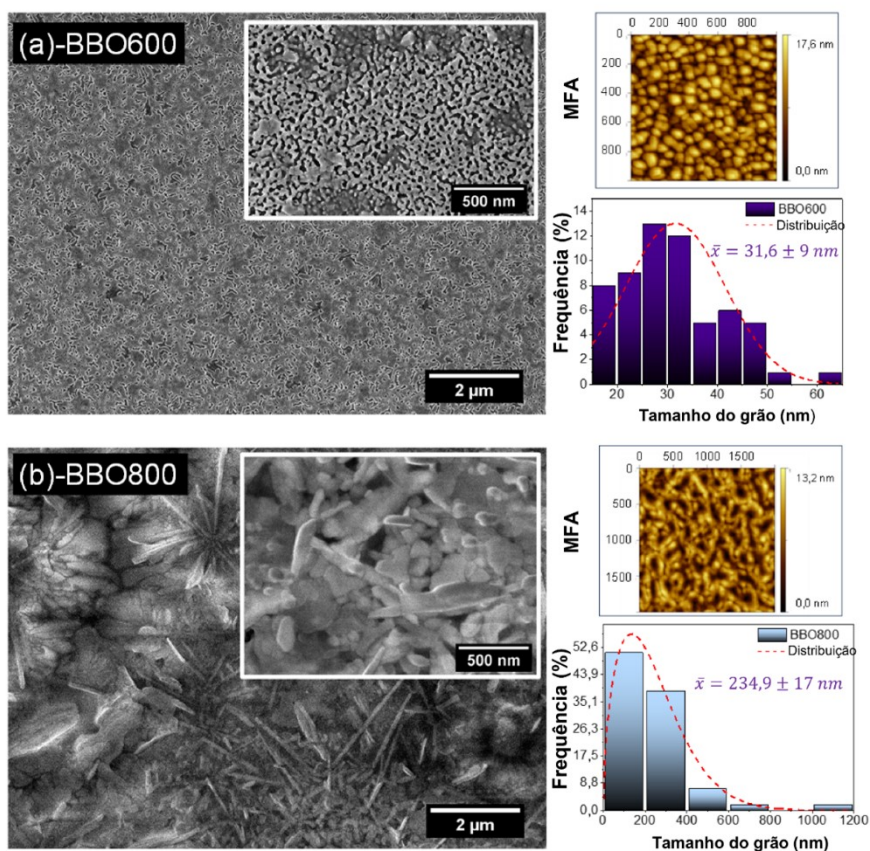
Os resultados revelam um pico de alta intensidade em $\sim 39,7^\circ$, que corresponde ao substrato Pt(111) para ambas as amostras. Adicionalmente, observa-se a presença de picos principais de difração em $2\theta \approx 22,6^\circ$, $32,1^\circ$, $46,5^\circ$, $57,3^\circ$ e $69,4^\circ$, correspondendo aos planos (011), (10-1), (311), (003) e (341), respectivamente, na estrutura romboédrica do BBO (ICSD #151895, grupo espacial R-3R). A amostra de BBO600 apresenta um filme altamente estruturado, destacando seu pico primário em torno de $69,4^\circ$ em relação ao plano (341). Conforme sugerido por Charles Kittel (KITTEL, 2018) e Bernard Cullity (CULLITY, 2014), isso indica uma densidade eletrônica mais elevada associada a esse plano. A estrutura de longo alcance dos filmes sofre alterações significativas em resposta à temperatura de tratamento, conforme evidenciado pelos padrões de *DRX* da amostra BBO800, os quais

exibem uma intensidade consideravelmente reduzida. Adicionalmente, observa-se que o pico principal corresponde ao plano (10-1) na amostra BBO800, indicando que a temperatura de tratamento exerce um impacto expressivo na estrutura cristalina final e na dinâmica de defeitos dos filmes de BBO. Uma diferença mínima no pico associado ao plano de difração é observada na Figura 40 (b-c). O tamanho cristalino médio está correlacionado com a largura do pico. Picos mais largos indicam cristalitos de menor dimensão, ao passo que picos mais estreitos sugerem cristalitos de maior tamanho. A amostra BBO800 (FWHM $\approx 0,316$) apresenta uma ligeira redução na largura do pico em comparação com a amostra BBO600 (FWHM $\approx 0,319$), o que sugere a formação de cristalitos de menor dimensão (SANTOS et al., 2021). A ausência de picos correspondentes a fases secundárias nos padrões de difração de raios-X das amostras BBO600 e BBO800 indica que não ocorreu uma evaporação excessiva de bismuto durante o tratamento térmico, e os filmes apresentam uma fase homogênea sem interação aparente com o substrato. Este resultado evidencia que a temperatura de tratamento não exerce influência sobre a estrutura de longo alcance dos filmes. Ademais, é pertinente observar os picos de difração na amostra BBO800, os quais exibem intensidade significativamente inferior (conferir Figura 40 b-c). Essa observação pode estar relacionada à energia térmica, que induz uma maior vibração atômica dentro da estrutura cristalina da amostra BBO800 em comparação com as amostras BBO600. Tal fenômeno resulta na diminuição da densidade atômica em planos específicos de difração, contribuindo, assim, para a redução da intensidade do sinal de difração (PHILLIPS et al., 2021; SULLIVAN et al., 1970). Conforme destacado por Kavil Shilna (SHILNA et al., 2022), variações na intensidade dos picos de difração podem ocorrer devido à desproporção de Bi^{4+} entre íons Bi^{3+} e Bi^{5+} , resultando em alterações nos comprimentos Bi-O (2,29 Å e 2,11 Å, respectivamente) e nos ângulos Bi-O-Bi, o que culmina na inclinação dos octaedros $[\text{BiO}_6]$. Dessa forma, é possível inferir que a orientação preferencial dos filmes finos de BBO600 é determinada pela distorção octaédrica $[\text{BiO}_6]$. O íon Bi^{3+} está predominantemente distribuído ao longo da direção de crescimento (341), resultando na deformação das estruturas octaédricas. A concentração de Bi^{3+} em BBO600 é indicativa da menor presença desse íon (ZALECKI et al., 2010; ACERO et al., 2024). Já a inclinação e deformação dos octaedros $[\text{BiO}_6]$ no filme fino BBO800 conduzem a uma estrutura policristalina, conforme evidenciado nos padrões de difração de raios-X. A formação de vacâncias de oxigênio (V_o) na amostra BBO600 também se manifesta como consequência da

desproporção/deslocamento de oxigênio (CHAILLOUT et al., 1985; ACERO et al. 2024). De maneira análoga, a perda de bismuto na amostra BBO800 ocasiona vacâncias de bismuto (V_{Bi}^{3+} ou V_{Bi}^{5+}), as quais provocam defeitos catiônicos na perovskita submetida a tratamento térmico em alta temperatura (SARKAR, 2023). Consequentemente, a ordenação atômica da estrutura cristalina é afetada, e o sistema deixa de apresentar simetria e regularidade. Cumpre salientar que, em virtude do efeito de hibridização, estabelecem-se ligações robustas entre os átomos de bismuto e oxigênio (BOUWMEESTER et al., 2021).

Por outro lado, as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) referentes às amostras BBO600 e BBO800 são apresentadas na Figura 41 (a-b).

Figura 41 - (a-b) Micrografias de *SEM* (x10k) para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos. O *inset* ilustra micrografias de *SEM* de maior ampliação (x50k), micrografia de força atômica (*MFA*) e gráficos da distribuição do tamanho do grão.



Fonte: Produção do próprio autor

Observa-se que a amostra BBO800 apresenta grãos em formato de placas com crescimento irregular, enquanto a amostra BBO600 exibe grãos menores de formato arredondado, com um tamanho médio de grão de 31,6 nm, caracterizados por uma alta densidade e uniformidade ao longo da superfície do filme (Figura 41a). Já na amostra BBO800, com um tamanho médio de 234,9 nm, verifica-se a formação de grãos alongados, apresentando diferentes proporções de altura e largura. Os resultados obtidos por meio da difração de raios-X (*DRX*) são consistentes com esses dados. Adicionalmente, observa-se que uma temperatura de tratamento mais elevada (amostra BBO800) resulta em filmes com maior porosidade e menor densidade em comparação à amostra BBO600.

A taxa de crescimento de um grão esférico pode ser calculada aproximadamente utilizando a Equação 22, em conformidade com a teoria geral de crescimento de grãos.

$$\frac{dD}{dt} = M\gamma(n-1)\frac{1}{D}e^{(-C\frac{\varepsilon^*D}{T(n-1)})} \quad (22)$$

Sendo D é o diâmetro (também conhecido como tamanho linear) de cada grão, M é a mobilidade da fronteira de grão (GB) e segue uma dependência de Arrhenius com a temperatura, n é uma variável adimensional que, em materiais policristalinos, está fortemente correlacionada com a distribuição local de tamanho de grão. C e T são constantes inversamente proporcionais à constante de Boltzmann e à temperatura, respectivamente. ε^* corresponde à energia livre efetiva do GB (Eq. 23):

$$(\varepsilon^* = \varepsilon^2/l\gamma) \quad (23)$$

Sendo ε , l e γ são a energia livre efetiva do GB, altura de uma camada atômica recém-formada e a energia livre do contorno de grão, respectivamente (HU et al, 2021; HU et al, 2021).

A dinâmica de crescimento de grãos neste estudo muda significativamente de crescimento normal de grãos (NGG) para crescimento anormal de grãos (AGG) quando a temperatura de tratamento é aumentada de 600 °C (BBO600) para 800 °C (BBO800). Portanto, a taxa de crescimento individual do grão ($\varepsilon^*=0$) é linear, relacionada à força motriz capilar, e pode ser descrita como $\frac{dD}{dt} = M\gamma(n-1)\frac{1}{D}$, o que corresponde à transição de

rugosidade da fronteira de grão (HU et al, 2021; HU et al, 2021). Por tanto, uma distribuição estreita de taxas de crescimento de grãos permite que os grãos cresçam a taxas uniformes em toda a microestrutura do filme. Isso é evidenciado na amostra BBO600, onde se observa uma distribuição homogênea de tamanho e morfologia de grãos. Em consonância com o modelo matemático descrito pela Equação 22, quando $\varepsilon \neq 0$, a amostra BBO800 apresenta taxas elevadas de crescimento de grãos com um comportamento exponencial. Dessa forma, a energia livre efetiva do GB ($\varepsilon \neq 0$) induz uma dispersão significativa nas taxas de crescimento para a amostra BBO800 (HU et al., 2021; HU et al., 2021). As descobertas provenientes da pesquisa realizada por MFA e SEM corroboram esses resultados.

Essas descobertas destacam a energia livre efetiva do GB e seu impacto no tamanho do grão e na distribuição do tamanho do grão em relação à temperatura. A GB pode ser associada a uma quantidade específica de energia. À medida que a área total da GB é reduzida, a microestrutura perde energia (HU et al, 2021; HU et al, 2021; BHATTACHARYA et al, 2021). Uma característica distintiva do crescimento anormal de grãos (AGG) é a rápida expansão de um subconjunto de grãos em detrimento dos grãos próximos. Geralmente, o AGG resulta na formação de grãos extremamente grandes que se destacam na microestrutura. A redução da energia livre da GB localizada ocorre ao formar um grão maior a partir de um subconjunto de grãos menores com alta mobilidade de GB (HANAOR et al, 2012).

O aumento da temperatura de tratamento provoca descontinuidades de fase e a formação de vacâncias de oxigênio, resultando em distorções na estrutura cristalina do BBO. Adicionalmente, há evidências indicativas de que as propriedades de fadiga e fuga de compostos à base de bismuto podem ser diretamente influenciadas pelo tamanho do grão e pela uniformidade microestrutural (SIMÕES et al, 2008). Ressalta-se que a nucleação de grãos e o crescimento de grãos, dois processos simultâneos, desempenham papéis cruciais na determinação do tamanho e da morfologia dos grãos. Tais fases são condicionadas pela estrutura cristalina intrínseca e pelo potencial químico da solução precursora. A formação de grãos pequenos e arredondados, como evidenciado pela microestrutura da amostra BBO600 (Fig. 41a), resulta de uma taxa de nucleação superior à taxa de crescimento de grãos (HAN et al, 2006; PEREIRA et al, 2021; SIMÕES et al, 2005)

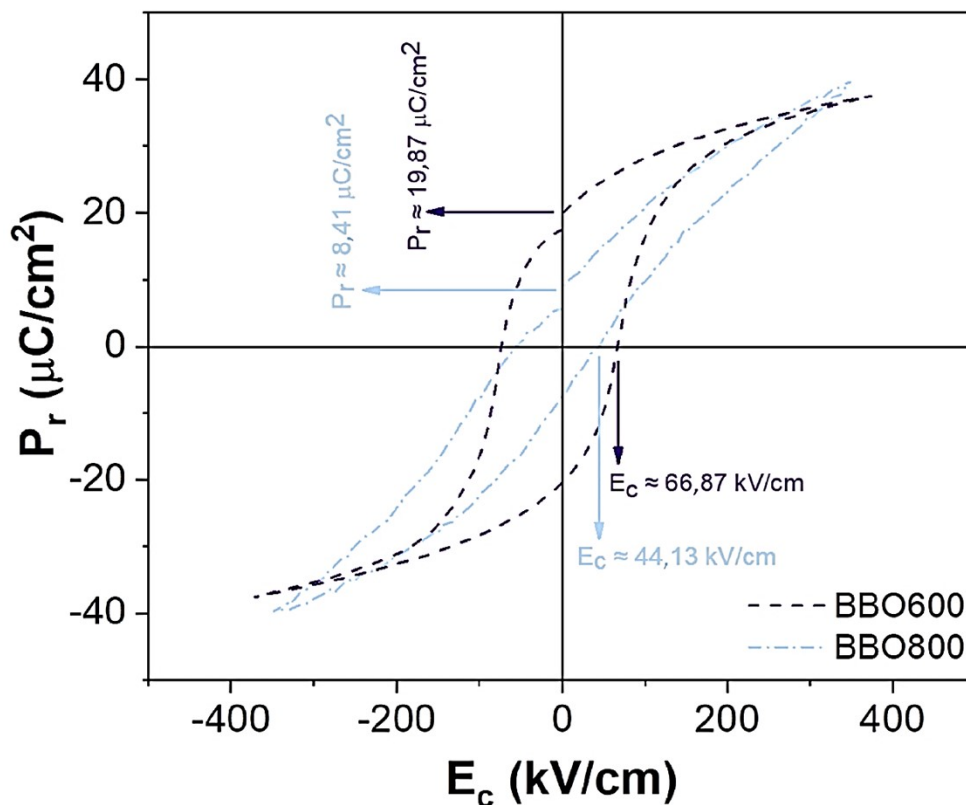
Por outro lado, uma temperatura de tratamento mais elevada na amostra BBO800 acelerou o crescimento do grão, culminando na formação de grãos de maiores dimensões

(Figura 41b). Uma vez que a temperatura está diretamente relacionada à energia livre de Gibbs. A morfologia do grão é fundamental para determinar as propriedades de densidade de corrente em campos elétricos tanto baixos quanto altos, conforme discutido por Alexandre Simões (SIMÕES et al., 2008). O tratamento térmico realizado a 800°C (BBO800) provoca uma alteração substancial na mobilidade da GB. Como resultado, o crescimento dos grãos é aumentado e a microestrutura *coarsening* é criada (ZÖLLNER, 2022; LOOK et al., 2002).

5.5.2 Resposta Elétrica

As curvas de histerese P - E dos filmes obtidas a 60 Hz são apresentadas na Figura 42.

Figura 42 - Curvas de histerese para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Essas medições foram conduzidas para avaliar o impacto da temperatura de recristalização nas propriedades polares dos filmes finos de BBO. A polarização de saturação

(P_s) para a amostra BBO600 é aproximadamente $37,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e o campo elétrico é aproximadamente $374,1 \text{ kV}/\text{cm}^2$. A frequência de medição a essa temperatura não indicou corrente de fuga. As polarizações remanescentes (P_r) são de aproximadamente $+19,8/-20,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, enquanto os campos coercitivos (E_c) são de aproximadamente $-73,4/+66,8 \text{ kV}/\text{cm}^2$. Por outro lado, a amostra BBO800 exibiu uma P_s de cerca de $39,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, com um P_r de cerca de $-7,5/+8,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e um E_c de cerca de $-57,2/+44,1 \text{ kV}/\text{cm}^2$. A polarização ferroelétrica medida à temperatura ambiente pode ser atribuída ao alinhamento ao longo de planos adicionais de oxigênio; esse fenômeno pode ser resultado de distorções nos octaedros $[\text{BiO}_6]$. As contribuições do eixo polar próximo à normal à superfície do filme podem ser a causa da alta polarização remanescente. As propriedades polares de materiais ferroelétricos são significativamente afetadas pelo tamanho do grão, conforme indicado pela literatura existente (AMARA et al., 2021). O tamanho médio do grão da amostra BBO600 neste estudo é de aproximadamente $31,6 \text{ nm}$, enquanto o tamanho médio da amostra BBO800 é de aproximadamente $234,9 \text{ nm}$. O campo coercitivo (E_c) e a polarização remanescente (P_r) de materiais ferroelétricos tendem a diminuir com o aumento da temperatura, conforme previsto pela teoria termodinâmica convencional. Isso significa que a temperatura de 800°C utilizada para tratar a amostra BBO800 está acima da temperatura crítica para BBO (WU et al., 2014).

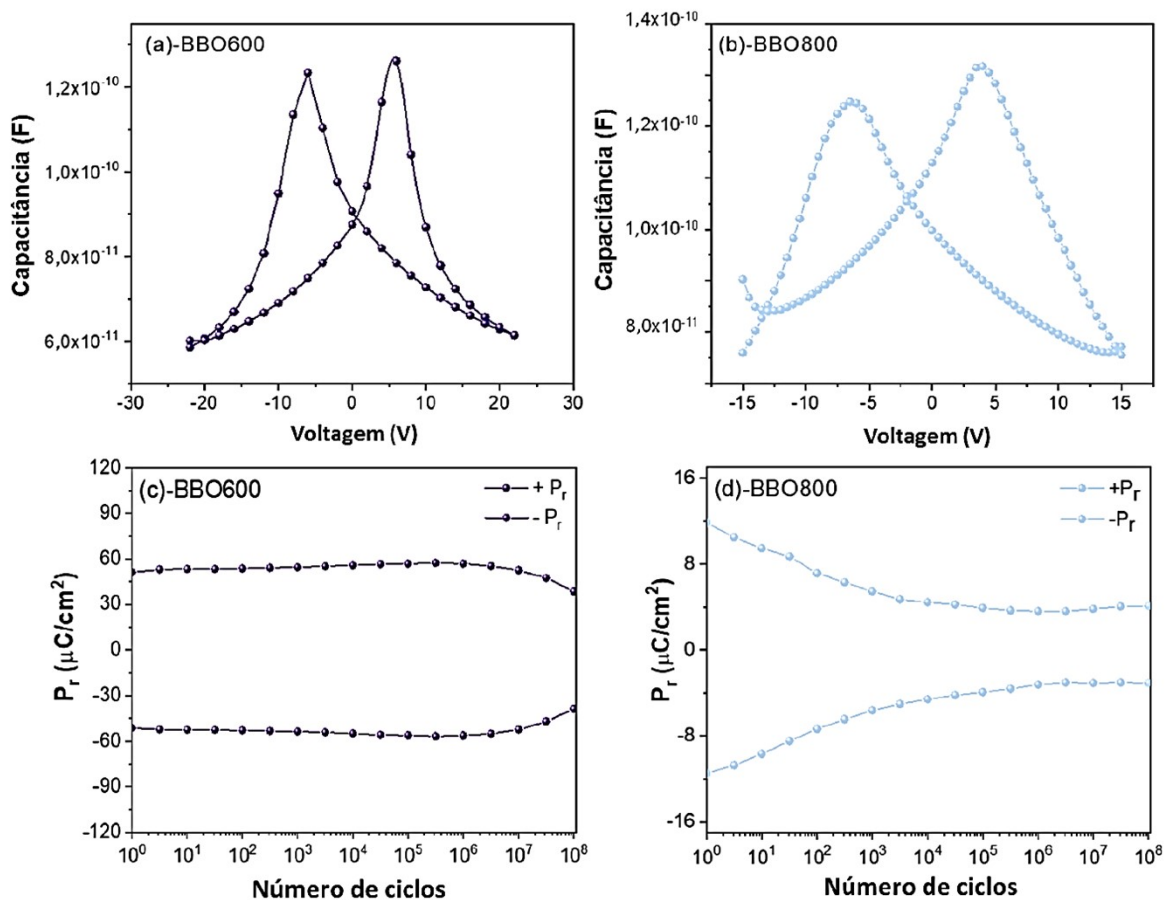
A estabilidade de materiais ferroelétricos com grãos pequenos é determinada principalmente pela energia superficial (YAO et al., 2015; ZHENG et al., 2018). Conforme evidenciado pelos resultados de DRX, a simetria da curva de histerese observada para a amostra BBO600 pode ser resultado de distorções locais nos octaedros $[\text{BiO}_6]$, assim como da deformação causada por uma texturização significativa do filme. Sua textura no plano de DRX também pode ser responsável pelos valores baixos de campo coercitivo (E_c) da amostra BBO600 (341). A texturização do filme pode ser um método útil para minimizar a área da célula de memória em FeRAM não volátil, contribuindo assim para a melhoria da eficiência e do desempenho da tecnologia de memória. A distribuição de íons de oxigênio ao longo do plano de difração é influenciada pela orientação preferencial (341), especialmente ao longo das facetas expostas (111). A ordenação de oxigênio nos planos paralelos à superfície relaxa a interface da rede e causa uma pequena *mismatch* na rede. Normalmente, a presença de vacâncias de oxigênio pode afetar o campo coercitivo (E_c) de compostos à base de bismuto. Isso ocorre porque as paredes de domínio ficam fixadas ou contraídas, o que impede a troca efetiva de domínio ferroelétrico (SIMÕES et al., 2007). Os filmes finos de BBO criados pelo

método do precursor polimérico com uma alta afinidade pelo oxigênio da amostra BBO600 pode ser atribuída a mudança no domínio de polarização em um filme por grãos arredondados. Sua configuração microestrutural permite que as espécies carregadas não migrem para a interface eletrodo-filme, indicando a ausência de *imprint*. Isso evitaria uma mudança significativa no campo coercitivo (E_c) em uma direção específica. No entanto, a simetria da curva em torno do eixo do campo coercitivo não indica a presença de dipolos de defeito complexos de GB/interfaciais. Além disso, esse comportamento facilita o alinhamento de domínios, melhorando a comutação da polarização na presença de um campo elétrico externo. Como resultado, a amostra BBO600 mostra que a redução do campo coercitivo (E_c) pode ser alcançada ao diminuir a temperatura de tratamento e maximizar a troca de domínios ferroelétricos.

O bismuto pode gerar vacâncias ionizadas de bismuto, as quais podem reduzir as tensões relacionadas à deformação geométrica e diminuir a energia de ativação relacionada ao movimento de paredes de domínio ferroelétrico, mitigando assim o fenômeno de *imprint*. Isso torna o bismuto um componente crucial para as propriedades elétricas dos compostos de BBO. No caso da amostra BBO800, o comportamento de comutação da polarização em um material policristalino pode levar à potencial volatilização do bismuto e ao deslocamento de átomos e íons de suas posições iniciais na estrutura cristalina. Isso pode resultar na formação de vacâncias V_o (centros F^+), V_{Bi}^{3+} ou V_{Bi}^{5+} (SHILNA et al., 2022; Acero et al., 2024). Por outro lado, as micrografias de SEM mostram que a morfologia dos grãos se altera com a temperatura (Figura 41a-b). Normalmente, a densidade de vacâncias de oxigênio é utilizada para calcular a energia de ativação de cada domínio. Quando as vacâncias móveis de oxigênio ficam retidas nas fronteiras dos domínios ferroelétricos, tornam-se energeticamente vantajosas. Como resultado, essas fronteiras de domínio são frequentemente caracterizadas como poços potenciais (BO et al., 2018). Mesmo quando a densidade de vacâncias de oxigênio nas fronteiras dos domínios ferroelétricos é baixa, a comutação ferroelétrica pode ocorrer, indicando que o domínio não pode se fixar firmemente. Por outro lado, a supressão da comutação da polarização é causada por um aumento na densidade de vacâncias de oxigênio fortemente fixadas (BO et al., 2018). Isso explica a diminuição dos campos coercitivos (E_c) e das polarizações remanescentes (P_r) para a amostra BBO800 em comparação com a amostra BBO600.

Para avaliar suas propriedades ferroelétricas, a Figura 43 (a-b) apresenta uma análise conjunta dos gráficos de capacitância-voltagem ($C-V$), e a Figura 43 (c-d) mostra o comportamento de fadiga de polarização para as amostras BBO600 e BBO800. O padrão não linear das curvas (Figura 43 a-b) confirma a resposta ferroelétrica das amostras, indicando que as inversões de domínio dependem da voltagem aplicada.

Figura 43 - (a-b) Gráficos $C-V$ e (c-d) curvas de fadiga por polarização para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

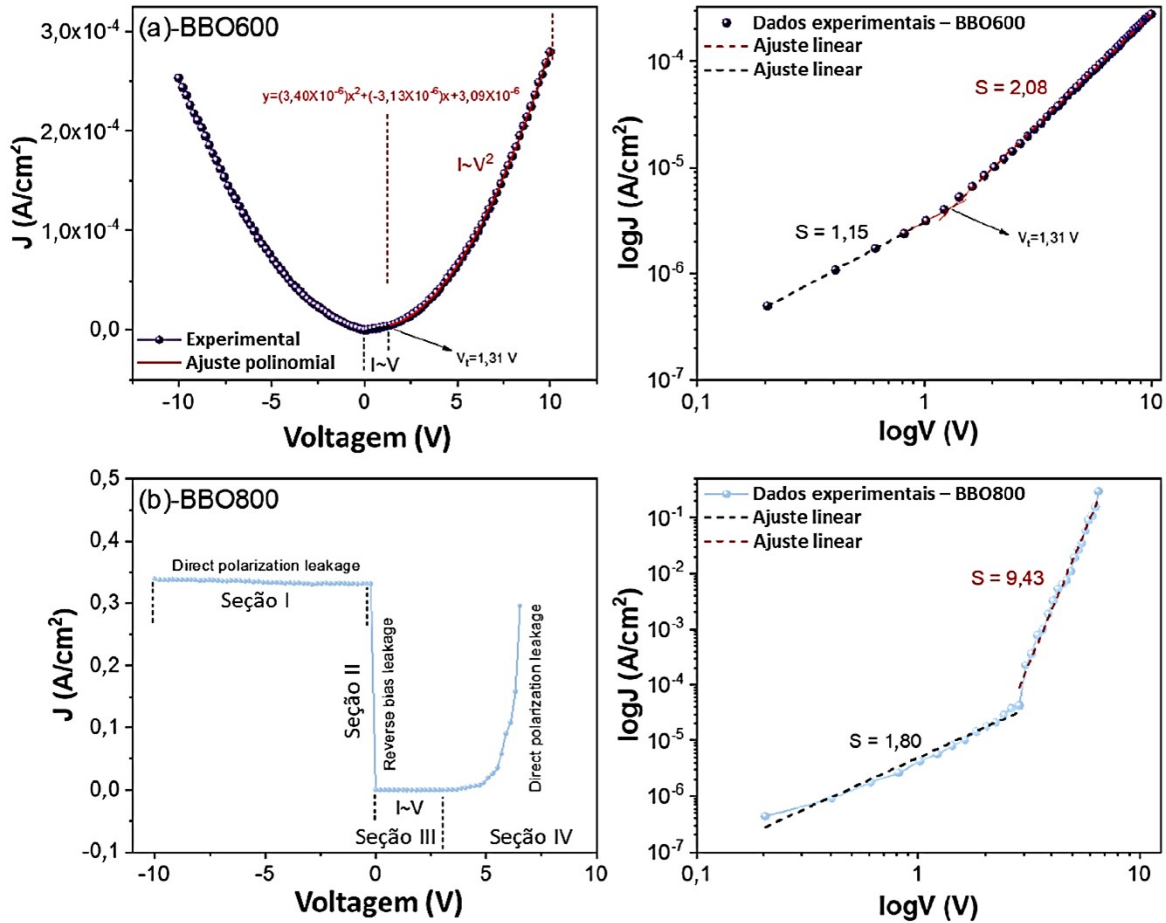
Os filmes são capazes de exibir picos em formato de "borboleta" devido à sua permissividade dielétrica. Por isso, é possível inferir que os pontos de máxima permissividade dielétrica coincidem com os pontos em que os dipolos manifestam alta mobilidade, promovendo, assim, a amplificação da magnitude da permissividade. Adicionalmente, os picos de permissividade propiciam a geração de polarização e podem ser

associados ao campo coercivo (E_c) dos filmes em questão. Destaca-se a importância de notar que, ao analisar os ciclos de histerese, a saturação é atingida em voltagens mais reduzidas quando comparadas aos gráficos $C-V$ (NGUYEN et al, 2010; YUSRA et al, 2021). Tal discrepância pode ser atribuída às frequências empregadas na mensuração dos ciclos de histerese e nos gráficos $C-V$. Dessa forma, a cinética relacionada à inversão do domínio ferroelétrico sofre alterações, influenciando diretamente a conformação da curva. Conforme ilustrado na Figura 43 (a), a amostra BBO600 exibe simetria em relação a zero voltagem. Esse padrão de comportamento sugere que esses filmes possuem apenas alguns íons móveis, indicando uma baixa acumulação de carga espacial na interface filme-substrato. Em contrapartida, na Figura 43b, a presença de cargas retidas na interface filme-eletrodo impede a reversão de domínios, evidenciada pela assimetria para a amostra BBO800 (SPASSOU et al, 2023).

A resposta de polarização dos filmes foi examinada por meio das curvas de fadiga de polarização em relação ao número de ciclos de polarização (Figura 43c-d). A Figura 43c, correspondente à amostra BBO600, revela que a fadiga da polarização permanece inalterada até 10^7 ciclos, indicando estabilidade nesse intervalo. Somente após esse ponto é observada uma diminuição simétrica em $+P_r/-P_r$, sugerindo uma redução nos ciclos de reversão dos domínios ferroelétricos. Essa diminuição pode ser atribuída à menor mobilidade da parede do domínio, relacionada às vacâncias de oxigênio e aos diversos dipolos complexos entre Bi e O. Estes elementos podem ocasionar um aumento na corrente local, contribuindo potencialmente para danos ao filme-eletrodo. No caso da amostra BBO800 (Figura 43d), observa-se uma diminuição significativa em $+P_r$ após aproximadamente $\sim 10^2$ ciclos. Tal comportamento pode ser atribuído ao expressivo aumento na densidade de vacâncias de oxigênio, particularmente na interface filme-eletrodo. O incremento na temperatura de tratamento resulta na geração excessiva de energia térmica, levando à acumulação de carga espacial, o que, por sua vez, dificulta a reversão dos domínios (VEAT et al., 2016).

Os gráficos $J-V$ para as amostras BBO600 e BBO800 são apresentados na Figura 44 (a-b), enquanto os resultados são resumidos na Tabela 11.

Figura 44 - (a-b) Caracterização $J-V$ para filmes finos de BBO tratado termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos. O *inset* ilustra características $\log J$ vs. $\log V$.



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 11 - Dados elétricos obtidos a partir das características $J-V$ para filmes finos de BBO tratados termicamente a 600°C (BBO600) e 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos.

Amostras	Condução ôhmica		Condução limitada por carga espacial	
	V (V)	J (A/cm ²)	V (V)	J (A/cm ²)
BBO600	(0–1,31)	(0–4x10 ⁻⁶)	(1,31–10)	(4x10 ⁻⁶ –3x10 ⁻⁴)
BBO800	(0–2,85)	(0–1x10 ⁻⁴)	(2,85–10)	(1x10 ⁻⁴ –0,29)

Fonte: Produção do próprio autor

Considerando a presença de vacâncias (V_o , V_{Bi}^{3+} e V_{Bi}^{5+}) (ACERO et al., 2024; SHILNA et al., 2022), o impacto das cargas espaciais foi investigado para elucidar a origem da fadiga ferroelétrica nos filmes de BBO. Os resultados indicam um comportamento ôhmico sob voltagens baixas. Tanto para as amostras BBO600 quanto BBO800, a densidade de corrente de fuga (J) aumenta linearmente na faixa de $0 \text{ V} \leq V \leq 1,31 \text{ V}$ e $0 \text{ V} \leq V \leq 2,85 \text{ V}$, respectivamente. Destaca-se que a amostra BBO600 requer um ajuste polinomial, dada a natureza não linear da curva J - V . A curva experimental foi ajustada usando a lei de Child-Langmuir, dada pela Eq. $J(V) = g + fV + dV^2$ (CHO et al, 1994), sendo $d=3,10 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$, $f=-3,15 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}\text{V}^{-1}$ e $g=3,47 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}\text{V}^{-2}$. Estes podem ser ajustados com polinômios se o papel das armadilhas não for significativo (CHO et al, 1994).

Na ausência de um papel significativo desempenhado pelas armadilhas, a utilização de polinômios para ajuste é comum (CHO et al., 1994). A equação J_{SCLC} representa a corrente limitada por carga espacial (SCLC) na presença de armadilhas. Além disso, os resultados indicam que a amostra BBO600 exibe características compatíveis com o mecanismo de condução SCLC. Em contrapartida, em contraste com a amostra BBO600 (Figura 44a), o comportamento elétrico da amostra BBO800 (Figura 44b), demonstra uma distinção significativa. Tal disparidade pode ser atribuída às alterações na orientação preferencial e na morfologia dos grãos.

Os gráficos J - V obtidos para a amostra BBO800 (Figura 44b) indicam a presença de dois tipos de mecanismos de corrente de fuga, os quais podem ser quantificados dependendo da parte da faixa de corrente para $J \neq 0$, mesmo em $V=0$ ou quando $V \rightarrow 0$. Este fenômeno é conhecido como corrente de fuga de polarização reversa e é observado no gráfico J - V , onde a corrente aumenta significativamente em voltagens aplicadas muito baixas. Para a amostra BBO800, a corrente de fuga de polarização reversa é representada pela Seção II ($V \approx 0$). As Seções I ($-10 \text{ V} \leq V < 0 \text{ V}$) e IV ($2,85 \text{ V} \leq V < 6,59 \text{ V}$) podem ser associadas à corrente de fuga de polarização direta. Finalmente, a Seção III ($0 \text{ V} < V \leq 2,85 \text{ V}$) corresponde à faixa associada ao comportamento ôhmico, abaixo da voltagem de transição (V_t).

Para as amostras BBO600 ($S = 1,15$) e BBO800 ($S = 1,80$), foram realizados ajustes lineares nos gráficos $\log J$ vs $\log V$, e as inclinações (S) foram apresentadas como inserções na Figura 44 (a) e na Figura 44 (b). A voltagem de transição (V_t) e a voltagem limite de preenchimento de armadilhas (V_{TFL}) são pontos de transição importantes. Ao considerar os gráficos J vs. V , com uma inclinação próxima a 1 indica um comportamento ôhmico. Esse

fenômeno pode ser atribuído à excitação térmica, que provoca a transição de elétrons aprisionados entre domínios. Essa ocorrência é conhecida como o mecanismo de condução *hopping* (GANTMAKHER, 2005; RADDAOUI et al., 2021). Quando o tempo de trânsito do portador (τ_c) é maior que o tempo de relaxamento dielétrico (τ_d), juntamente com a densidade de portadores injetados (n) é menor que a densidade de portadores livres gerados termicamente (n_o), são características de uma resposta ôhmica para $V < V_t$ (CHIU, 2014). Quando $V=V_t$, ocorre uma condição onde $\tau_c=\tau_d$ e $n=n_o$, marcando a interseção entre o limite de carga espacial e a resposta ôhmica. Nesse ponto, os portadores estão distribuídos ao redor das armadilhas na região não ôhmica, resultando em uma diminuição de J .

Na Figura 44 (a) ($S \sim 2,08$), observa-se que a amostra BBO600 exibe um comportamento não ôhmico na faixa de $1,31 \text{ V} \leq V \leq 10 \text{ V}$. A curva não ôhmica em altas voltagens, onde $S > 2$, indica a presença de mecanismos de condução SCL com parâmetros $V_t < V < V_{TFL}$, $\tau_c < \tau_d$, e $n < n_o < n_t$. Neste cenário, a densidade de armadilhas n_t é menor do que o nível de Fermi ($E_{Fn} < E_t$) (CHIU, 2014). A densidade de armadilhas preenchidas aumenta devido a injeções intensas de portadores de carga. A carga livre é gerada dentro da banda de condução por meio da injeção contínua de portadores. Como resultado, os portadores abandonam as armadilhas, aumentando assim a densidade de corrente de fuga (J).

A distribuição de carga espacial nos planos de fronteira de grãos, a porosidade intergranular e a condução por armadilhas parecem desempenhar um papel significativo na causa ou intensificação dos comportamentos não lineares da J , resultantes da injeção de portadores. Dado que a injeção de portadores supera a geração de portadores ativados termicamente, a teoria de condução SCLC estabelece uma relação $I \propto V^2$. Como resultado, as armadilhas são parcialmente preenchidas. J pode ser calculada em termos de voltagem (V) de acordo com as Equações 24 e 25. Essas equações estão em conformidade com a Lei de Ohm ($I \propto V$) e com a SCLC ($I \propto V^2$) (KIM, 2014).

$$J_{ohmic} = en_o\mu \frac{V}{d} \quad (24)$$

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \varepsilon\mu\theta \frac{V^2}{d^3} \quad (25)$$

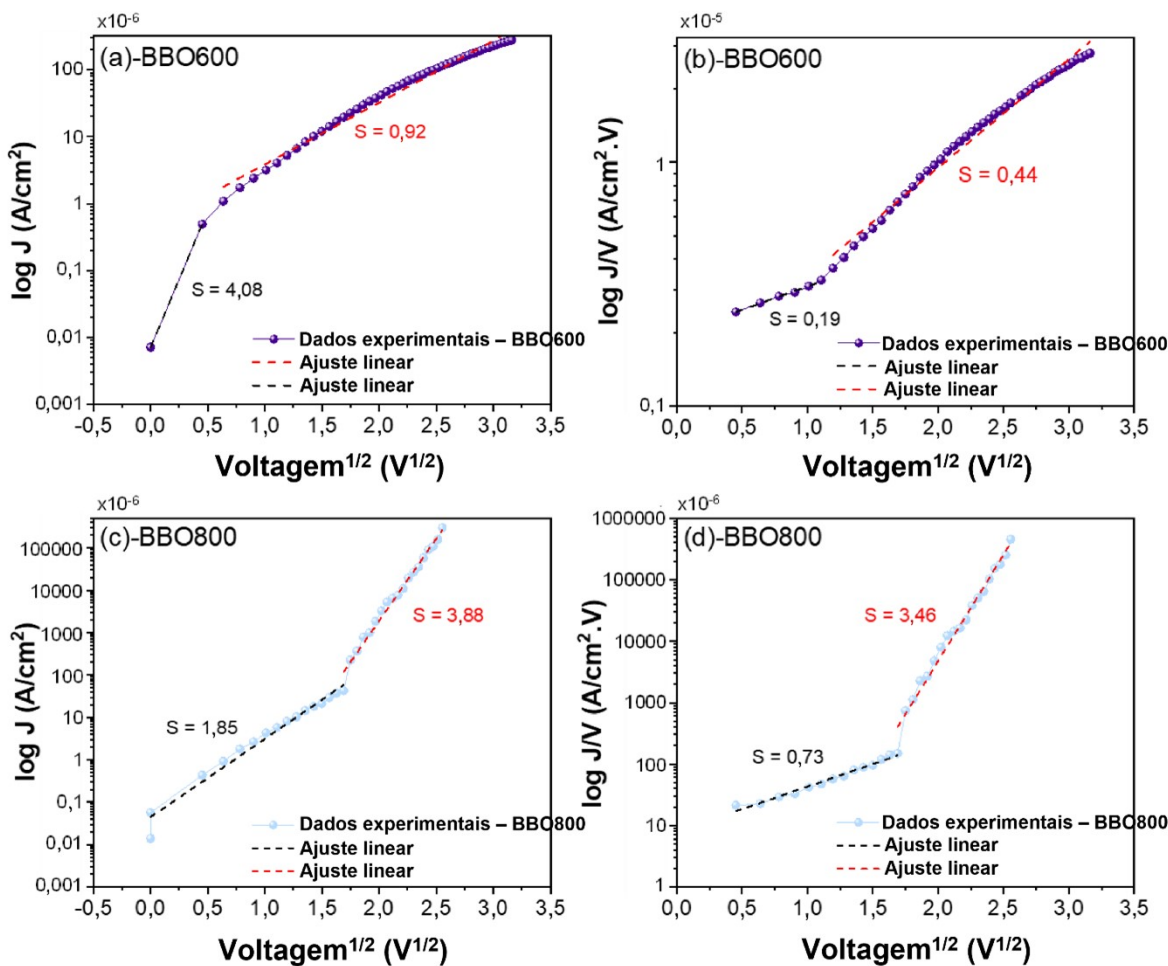
Sendo e é a carga elementar, n_0 é a densidade de elétrons livres, μ é a mobilidade, V é a voltagem, d é a espessura do filme, ϵ é a constante dielétrica, e θ é a razão entre cargas livres e aprisionadas.

A amostra BBO800 manifesta um aumento expressivo e abrupto na corrente em voltagens mais elevadas (S~9.43), conforme evidenciado na inserção da Figura 44 (b), de forma distinta do observado para a amostra BBO600. Este fenômeno pode ser explicado pelo preenchimento de armadilhas quando voltagens elevadas são aplicadas à amostra BBO800, e chamando voltagem limite de preenchimento de armadilhas V_{TFL} (KIM, 2011). Como consequência desse mecanismo, uma injeção intensa de portadores de carga aumenta a densidade de armadilhas preenchidas, resultando em um aumento abrupto na corrente. O nível de Fermi (E_{Fn}) contém mais energia do que o nível de armadilhamento (E_t) (CHIU, 2014).

Conforme observado na amostra BBO800, as distorções nos padrões da corrente de fuga podem ser atribuídas à mobilidade eletrônica reduzida, bem como às cargas espaciais causadas pelo deslocamento dos átomos Bi e O dentro da rede cristalina do BBO (SCOTT et al., 1991; KVEDER, 2018). O comportamento não ôhmico dos filmes ferroelétricos foi atribuído à alta porosidade (SIMÕES et al., 2007). O íngreme do máximo da banda de valência (VBM), e um semicondutor tipo p, caracterizado pelo acoplamento dos elétrons não emparelhados do orbital 6s de Bi e do orbital 2p de O é estabelecido para BBO (BARKOVSKII, 2019; GAO et al., 2020). Esse fenômeno resulta em propriedades eletrônicas intrigantes e cria condições para a massa efetiva de buracos leves.

Conforme descrito no artigo de Fu-Chien Chiu, os gráficos $\log J$ vs. $V^{1/2}$ (Figura 45a-b) e $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$ (Figura 45c-d) para as amostras BBO600 e BBO800 possibilitam a distinção dos mecanismos de condução (CHIU, 2014). Ambos os filmes finos exibem um comportamento de condução SCL, evidenciado pelos ajustes polinomiais e inclinações nas Figuras 44a-b, além da ausência de um comportamento estritamente linear nos gráficos $\log J$ vs. $V^{1/2}$ e $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$. O tamanho e morfologia dos grãos, a morfologia superficial, e as características da interface filme-eletrodo, estão correlacionados aos valores de J (SIMÕES et al., 2007; SIMÕES et al., 2005).

Figura 45 - Gráficos $\log J$ vs. $V^{1/2}$ e $\log J/V$ vs. $V^{1/2}$ para filmes finos de BBO tratados termicamente a (a-b) 600°C (BBO600) e (c-d) 800°C (BBO800) em ar estático por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

A utilização de filmes em dispositivos de memória demanda uma redução na densidade de corrente de fuga ($J_L < 10^{-7}$ A/cm²) durante a operação (SIMÕES et al., 2007). Em comparação com o CaBi₄Ti₄O₁₅, sintetizado por um método químico e tratado termicamente por 2 horas sob atmosfera de ar estático ($J_L \sim 8 \times 10^{-7}$ A/cm²) (SIMÕES et al, 2006), a amostra BBO600 apresentou uma resposta aprimorada ($J_L \sim 3 \times 10^{-6}$ A/cm² a 1,0 V). A diminuição de J_L em ambos os casos foi atribuída à baixa densidade de defeitos e a pequenas alterações no crescimento orientado ao longo da direção dos eixos a/b.

6 CONCLUSÃO

O método dos precursores poliméricos foi empregado na síntese de filmes finos de BBO, com variação das proporções Ba/Bi, a temperaturas de 600 °C por 30 minutos e 800 °C por 30 minutos. A pesquisa investigou os impactos das vacâncias de oxigênio, a interface eletrônica e as deformações estruturais, além de analisar o papel dos defeitos de oxigênio na superfície e na interface da perovskita BBO.

Independentemente das razões Ba/Bi, todos os filmes cristalizaram em uma estrutura romboédrica de BBO, com o grupo espacial R-3R (ICSD #151895). A influência das proporções Ba/Bi no crescimento dos grãos foi evidenciada por imagens de *TEM*, destacando-se, especialmente na amostra BBO55, uma redução no tamanho dos grãos, indicativa de uma diminuição nas vacâncias de oxigênio. As propriedades de deformação dos filmes finos de BBO demonstraram uma marcante dependência da estrutura eletrônica.

A amostra BBO55 exibiu uma orientação preferencial ao longo do plano (341), associada a uma voltagem coercitiva de 2,30 V, ausência de *imprint* e inexistência de *gap* de polarização. A resposta piezoelétrica desta amostra foi a mais elevada, com um valor de d_{33-ef} de 45,7 pm/V e uma polarização remanente (P_r) de 19,87 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Tal comportamento foi atribuído a um filme altamente texturizado, facilitando o mecanismo de comutação da polarização e aprimorando as propriedades piezo/ferroelétricas. Fatores que influenciam o comportamento ferroelétrico e piezoelétrico dos bismutatos de bário incluem a inclinação do octaedro de oxigênio e a deformação provocada pelos substratos de silício revestidos com platina.

A forma irregular dos grãos dificulta o processo de reversão dos domínios. Devido à morfologia em forma de placa do filme BBO37, as cargas espaciais retidas manifestam uma interação significativa com as fronteiras de domínio, impactando tanto a corrente de fuga quanto o *gap* de polarização durante o ciclo de histerese. Além disso, a presença de vacâncias de oxigênio, deformações estruturais e interface eletrônica influenciou as propriedades (micro)estruturais, ópticas e magnéticas. A resposta óptica e magnética foi modificada pelo refinamento do grão e pela evolução da estrutura.

O filme BBO37 revelou uma presença significativa de vacâncias de oxigênio (centros F^+) e clusters de vacâncias [$\text{BiO}_5 \cdot V_o$], indicando, de acordo com LAS, uma constante de anisotropia magnetocristalina mais elevada.

As propriedades magnéticas foram explicadas com base na *XPS*, que mostrou que as cargas induziram defeitos no material, com uma mistura de estados de oxidação de Bi, vacâncias catiônicas e aniônicas.

A amostra BBO600 apresentou resposta ferroelétrica sem fenômenos de *imprint*, aprimorando sua resistência à fadiga e tornando-a desejável para aplicações em novas tecnologias e semicondutores. Entretanto, a amostra BBO800 exibiu assimetria no eixo de voltagem, indicando a presença de cargas retidas na interface filme-eletrodo, dificultando a reversão de domínio induzida por defeitos cristalinos.

A BBO600 revelou uma condutividade SCLC devido à sua microestrutura mais arredondada e grãos menores, enquanto a BBO800 exibiu um comportamento de corrente de fuga seguindo o mecanismo de V_{TFL} . Essas descobertas, seja para a amostra BBO55 ou BBO600, são cruciais para o avanço no desenvolvimento de materiais piezoelétricos inovadores e de alto desempenho, isentos de chumbo, aplicáveis em diversas tecnologias eletrônicas, como sensores, atuadores, memórias de acesso aleatório não voláteis e interruptores. Ademais, o BBO37 apresenta potenciais aplicações em novos tipos de dispositivos de memória eletrônica e na área emergente da spintrônica. Com base nos resultados obtidos, é evidente que o BBO, na fase romboédrica (grupo espacial R-3R), apresenta simultaneamente propriedades ferroicas primárias, tais como ferroeletricidade e ferromagnetismo, todas coexistindo em uma única fase. Dessa forma, pode-se caracterizar o BBO como um material multiferróico.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Depositar eletrodos óxidos na superfície da Pt (IrO_2 , LaNiO_3 , SrRuO_3 , RuO_2 para inibir a segregação das vacâncias de oxigênio na interface que restringe o movimento dos domínios.
- Realizar ensaios de retenção e cinética de crescimentos dos domínios ferroelétricos;
- Investigar o processo de formação da Transição Metal-Isolante para os distintos filmes;
- Analisar a formação do gás de elétron bidimensional depositado sobre um substrato monocristalino de SrTiO_3 ;

- Conduzir estudos teóricos dos estados ON-OFF da curva característica I-V, buscando compreender os comportamentos de condução elétrica associados aos diferentes estados da amostra em questão.

REFERÊNCIAS

- ACERO, G.; MORENO, H.; ORTEGA, P. P.; RAMIREZ, M. A.; PONCE, M. A.; MOURA, F.; SIMÕES A. Z. Unveiling the polar properties on barium bismuthate perovskite thin films with distinct Ba/Bi ratios. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 974, p. 172871-172882, 2024.
- AGUIAR, E. C.; RAMIREZ, M. A.; CORTES, J. A.; ROCHA, L. S.; BORSARI, E.; SIMÕES, A. Z. Magnetoelectric coupling of LaFeO₃/BiFeO₃ heterostructures. **Ceram Int.**, v. 41, p. 13126-13134, 2015.
- ALBERT, H. J.; RUBIN, L. R. Magnetic Properties of the Platinum Metals and Their Alloys, **Advances in Chemistry**, v. 98, p 1-16. 1971.
- ALI, M. H. F.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; HERNÁNDEZ-ROMERO, M. R.; ZARAZÚA-MORÍN, M. E.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Visible-light-driven BaBiO₃ perovskite photocatalysts: Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 368, p. 70-77, 2019.
- ALVES, Cátia Alexandra Podence. **Estudo de multicamadas finas com propriedades multiferróicas**. 2010. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/3662>. Acesso em: 10 jun. 2020.
- AMARA, H.; NELAYAH J.; CREUZE J. et al. Is There Really a Size effect on the Surface Energy of Nanoparticles?, 2021. (hal-03310351) Accessed 20 December 2022.
- ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. Caracterização estrutural, dielétrica e ferroelétrica de filmes finos de PZT. **Cerâmica**, v. 45, p. 292-293, 1999.
- ARUCHAMY, N.; SCHENK, T.; KOVACOVA, V. et al. Influence of tensile vs. compressive stress on fatigue of lead zirconate titanate thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 14, p. 6991-6999, 2021.
- BAKTI UTAMA, M. I. et al. Recent developments and future directions in the growth of nanostructures by van der Waals epitaxy. **Nanoscale** v. 5, p. 3570–3588, 2013.
- BALA, K.; KOTNALA, R. K.; NEGI, N. S. Magnetically Tunable Dielectric, Impedance and Magnetoelectric Response in MnFe₂O₄/(Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ Composites Thin Films. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 424, p. 256–266, 2017.
- BALACHANDRAN, P. V.; RONDINELLI, J. M. Interplay of octahedral rotations and breathing distortions in charge-ordering perovskite oxides. **Phys. Rev. B**. v. 88, p. 054101-054114, 2013.

BALANDEH, S. H.; GREEN, R. J.; FOYEVTSOVA, K.; CHI, S.; FOYEVTSOV, O.; LI, F.; SAWATZKY, G. A. Experimental and theoretical study of the electronic structure of single-crystal BaBiO₃. **Phys. Rev. B**, v. 96, p. 165127-165134, 2017.

BANCE, S. et al. Grain-size dependent demagnetizing factors in permanent magnets. **J. Appl. Phys.** v. 116, p. 233903-233911, 2014.

BANERJEE, S.; MANDAL, M.; GAYATHRI, N.; SARDAR, M. Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO. **Appl. Phys. Lett.** v. 91, p. 182501-182505, 2007.

BARKOVSKII, N. V. Physico-Chemical Bases of BaBiO₃ Perovskite Synthesis. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 89, p. 173–184, 2019.

BENCKISER, E.; HAVERKORT, M. W. et al. Orbital reflectometry of oxide heterostructure. **Nature Materials**, v. 10, p. 189-193, 2011.

BHALLA, A.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Mat. Res. Innovat.**, v. 4, p. 3–26, 2000.

BHATTACHARYA, A. et al. Grain boundary velocity and curvature are not correlated in Ni polycrystals. **Science**, v. 374, p. 189-193, 2021.

BIRD, R. Byron; STEWART, W. Stewart; LIGHTFOOT, Edwin N. Transport Phenomena. 2 Ed. New York: John Wiley, 2002.

BLASCO, J.; GARCÍA, J.; DE TERESA, J. M. et al. Structural, magnetic, and transport properties of the giant magnetoresistive perovskites La_{2/3}Ca_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_{3-δ}, **Phys. Rev. B**, v. 55, p. 8905-8910, 1997.

BO, H. et al. Temperature-dependent ferroelectric properties of near stoichiometric lithium niobate single crystal. **Applied Physics A**, p. 124-691, 2018.

BOUWMEESTER, R. L. BRINKMAN, A. BaBiO₃ - From single crystals towards oxide topological insulators, **Reviews in Physics**, v. 6, p. 100056-100071, 2021.

BOUWMEESTER, R. L.; BRINKMAN, A.; SOTTHEWES, K. Thickness-Dependent Band Gap Modification in BaBiO₃. **Nanomaterials**, v. 11, p. 882-894, 2021.

BRADEN, M.; REICHARD, W.; ELKAIM, E.; LAURIAT, J. P.; SHIYAEV, S.; BARILO, S. N. Structural distortion in superconducting Ba_{1-x}K_xBiO₃. **Phys. Rev. B**, v. 62, p. 6708–6715, 2000.

BROWN, Theodore L.; LEMAY, H. Eugene; BUSTEN, Bruce E. et al. **Chemistry: The Central Science**. ed. 15. Pearson, 2022.

CABRAL, Ana Cristina. **Novas tendências visando a criação de heteroestruturas artificiais**. 2019. Tese (Doutorado), Programa de pós-graduação em materiais para engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itabira, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/handle/123456789/2115>. Acesso em: 31 jun. 2020.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials: Science and engineering**. 2 ed. New York: Springer Science & Business Media, 2013.

CHAILLOUT, C.; REMEIKA, J. P.; SANTORO, A.; MAREZIO, M. The determination of the Bi valence state in BaBiO₃ by neutron powder diffraction data. **Solid State Communications** v. 56, p. 829–831, 1985.

CHAILLOUT, C.; REMEIKA, J. P. Oxygen vacancy ordering in the BaBiO_{3-y} system. **Solid State Communications** v. 56, n. 10, p. 833-835, 1985.

CHAVAN, A. R.; BABREKAR, M. K.; NAWLE A. C. et al. Impact of Trivalent Metal Ion Doping on Structural, Photoluminescence and Electric Properties of NiFe₂O₄ Thin Films. **J. Electron. Mater.**, v. 48, p. 5184–5194, 2019.

CHEN, Xiaofang; HU, Yaoxin; XIE, Zongli; WANG **Huanting**, **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes**, Materials and Design of Photocatalytic Membranes. Elsevier, p. 71-96, 2018.

CHEN, W. T.; LONG, Y; SAITO, T.; ATTFIELD, J. P.; SHIMAKAWA, Y. Charge transfer and antiferromagnetic order in the A-site-ordered perovskite LaCu₃Fe₄O₁₂. **J. mater. Chem.** v. 20, p. 7282-7286, 2010.

CHITHRA, M.; ANUMOL, C. N.; ARGISH, V.; SAHU, B.; SAHOO, S. C. Tailoring magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles by different divalent cation substitution. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** v. 9, p. 813–822, 2018.

CHITHRA, M.; ANUMOL, C. N.; SAHU, B.; SAHOO, S. C. Exchange spring like magnetic behavior in cobalt ferrite nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 401, p. 1–8, 2016.

CHIU F.-C. A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1-18, 2014.

CHO, H.-J.; JO, W.; NOH, T. W. Leakage current behaviors in rapid thermal annealed Bi₄Ti₃O₁₂ thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 65, p. 1525-1527, 1994.

CHOUHAN, A. S. ATHRESH, E. RANJAN, R. RAGHAVAN, S. AVASTHI, S. BaBiO₃: A potential absorber for all-oxide photovoltaics. **Materials Letters**, v. 210, p. 218–222, 2018.

COX, D. E.; SLEIGHT, A. W. Crystal structure of Ba₂Bi³⁺Bi⁵⁺O₆. **Solid State Commun.**, v. 19, p. 969–973, 1976.

COX, D. E.; SLEIGHT, A. W. Mixed-valent $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$: structure and properties. **Acta Crystallographica Section B**, v. 35, p. 1–10, 1979.

COX, D. E.; SLEIGHT, A. W.; Structural Studies of the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ System. **Proceedings of the Conference on Neutron Scattering**, p. 45–54, 1976

CULLITY, Bernard Dennis. **Elements of X-ray Diffraction**. 3 ed. USA: Pearson India, 2014.

DEUS, R. C.; GONÇALVES, L. F.; CAVALCANTI, C. C.; ROCHA, L. S. R.; LONGO, E.; SIMÕES, A.Z. Magnetocoupling and domain structure of $\text{BiFeO}_3/\text{LaFeO}_3$ heterostructures deposited on $\text{LaSrCoO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) substrates by the soft chemical method. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron**, v. 28, p. 8630-8642, 2017.

DIMESSO, Lucangelo. **Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications**, Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer, Cham. 2016.

DIVYANSHU, B.; RATNAMALA, C. High temperature dielectric relaxation and impedance spectroscopy studies on BaBiO_3 , **Adv. Mater. Lett.**, v. 7(8), p. 604-609, 2016.

DUNAND, D. C.; MÜLLNER, P. Size Effects on Magnetic Actuation in Ni-Mn-Ga Shape-Memory. **Alloys. Adv. Mater.**, v. 23, p. 216–232, 2011.

DURÁ, O. J.; LÓPEZ DE LA TORRE, M. A.; L. VÁZQUEZ et al. Ionic conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia: Grain boundary and size effects, **Phys. Rev. B**, v. 81 p. 184301-184310, 2010.

DUNNING, N. J.; MEGAW, H. D. A estrutura cristalina do tungstato de magnésio. **Trans. Faraday Soc.** v. 42, p. 705-709, 1946.

DUTTA, A. K.; HASAN, R. How Much Does Storage Really Cost? Towards a Full Cost Accounting Model for Data Storage. **Springer, Cham.** v. 8193, p 29–43, 2023.

DUVAL, Cl. Inorganic thermogravimetric analysis. **Inorg. Chem.**, v. 4, n. 3, p. 435–436, 1965.

DWIVEDI, G. D. **Multiferroic behavior of ferrites**, Ferrite Nanostructured Magnetic Materials, Woodhead Publishing, p. 633-649, 2023.

EATON, Peter; WEST, Paul. **Atomic Force Microscopy**. USA: Oxford University Press. 2018.

FAN, G.; GU, Z.; YANG, L.; LI, F. Nanocrystalline zinc ferrite photocatalysts formed using the colloid mill and hydrothermal technique. **Chem. Eng. J.**, v. 155, p. 534–541, 2009.

FEDERICI, J. F.; GREENE, B. I.; HARTFORD, E. H.; HELLMAN, E. S. Optical characterization of excited states in BaBiO_3 , **Physical Review B**, v. 42 n. 1, p. 923-926, 1989.

FOSCHINI, C. R.; RAMIREZ, M. A.; SIMÕES, S. R. et al. Piezoresponse force microscopy characterization of rare-earth doped BiFeO₃ thin films grown by the soft chemical method, **Ceram. Int.**, v. 39, p.2185–2195, 2013.

FOYEVTSOVA, K. et. al. Hybridization effects and bond disproportionation in the bismuth perovskites. **Physical Review B**, v. 91, p. 121114-121119, 2015.

FRANCHINI, C.; KRESSE, G.; PODLOUCKY, R. Polaronic Hole Trapping in Doped BaBiO₃, **Phys. Rev. Lett.** v. 102, p. 256402-256406, 2009.

FRANCHINI, C.; SANNA, A.; MARSMAN, M.; KRESSE, G. Structural, vibrational, and quasiparticle properties of the Peierls semiconductor BaBiO₃: A hybrid functional and self-consistent GW+ vertex-corrections study, **Physical Review B**, v. 81, p. 085213-085220, 2010.

FU, D.; SUZUKI, K.; KATO, K. High piezoelectric response in polar-axis-oriented CaBi₄Ti₄O₁₅ ferroelectric thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 3519–3521, 2004.

GALASSO, Francis S. **Structure and Properties of Inorganic Solids**: International Series of Monographs in Solid State Physics. ed. Revisada, Elsevier, 2013

GANDHI, A. C.; WU, S. Y. Strong Deep-Level-Emission Photoluminescence in NiO Nanoparticles. **Nanomaterials**, v. 7, p. 231-243, 2017.

GANESH, A.; NAVNEET, S.; BINDU, R. Anomalous temperature behavior of BaBiO₃, **Mater. Res. Express**, v. 2, p. 126001-126008, 2015.

GANTMAKHER, Vsevolod Feliksovich. **Electrons and Disorder in Solids**. International Series of Monographs on Physics, Oxford: Clarendon Press, p. 58-73, 2005.

GAO, J. ZENG, W.; TANG, B.; ZHONG, M.; LIU, Q.-J. Optical, electronic, and mechanical properties of p-type conductive oxide BaBiO₃: A density functional theory study, **Chemical Physics Letters**, v. 761, p. 138054-138062, 2020.

GIRALDO-GALLO, P.; ZHANG, Y.; PARRA, C.; MANOHARAN, H. C.; BEASLEY, M. R.; GEBALLE, T. H.; KRAMER, M. J.; e FISHER I. R. Stripe-like nanoscale structural phase separation in superconducting BaPb_{1-x}Bi_xO₃, **Nat. Commun.** v. 6, p. 8231-8240, 2015.

GLAZER, A. The classification of tilted octahedra in perovskites, **Acta Crystallogr.**, Sec. B v. 28, p. 3384-3392, 1972.

GOLDSCHMIDT, V. M. Skr. Nor. Vidensk.-Akad. Oslo, I. **Math.-Naturvidensk. K.**, v. 2, n. 8, p. 1-156, 1927.

GONÇALVES, L. F.; ROCHA, L. S.; LONGO, E.; SIMÕES, A. Z. Calcium doped BiFeO₃ films: Rietveld analysis and piezoelectric properties. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron**, v. 29, p. 784-793, 2018.

GONÇALVES, L. F.; CORTÉS, J. A.; RANIERI, M. G. A.; DESTRO, F.; RAMIREZ, M. A.; SIMÕES, A. Z. (2015) Fabrication and structural characterization of bismuth niobate thin films grown by chemical solution deposition. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 26, p. 1142-1150, 2015.

GONÇALVES, Lucas Fabricio. **Desenvolvimento de filmes finos multiferróicos de BiFeO₃ com potencial aplicação em energia limpa e memórias de múltiplos estados.** 2018 Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018. Disponível em:<https://repositorio.unesp.br/items/3fd70495-1105-435d-8222-0169b1c9b734>. Acesso em: 31 jun. 2020.

GOZAR, L.; BUTKO, V. Y.; BOZOVI, I. Surface structure analysis of atomically smooth BaBiO₃ Films, **Physical Review B**, v. 75, p. 201402-201406, 2007.

GRIESHAMMER, Steffen; DE SOUZA, Roger A. **Fundamentals of electrical conduction in ceramics**, Materials, Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage, Elsevier, p. 277-320, 2020.

GUERRA, J. D. L. S.; EIRAS, J. A. High Frequency Dielectric Relaxation in Lanthanum Modified PbTiO₃ Ferroelectric Ceramics. **Mat. Res.**, v. 7, p. 325-328, 2004.

GUERRA, Thiago Brito Gonçalves. **O modelo de Stoner-Wohlfarth com temperatura e interação entre as partículas magnéticas.** 2013. Dissertação (Mestrado), Centro de ciência e tecnologia coordenação de pós-graduação em física, Universidade Federal de Campina, Campina Grande, 2013. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/25596>. Acesso em: 30 jun. 2020.

HAN, J.-T.; HUANG, Y.-H.; WU X.-J. et al. Tunable Synthesis of Bismuth Ferrites with Various Morphologies. **Advanced Material**, v.18, n. 16, p. 2145-2148, 2006.

HANAOR, D. A. H.; XU, W. M.; FERRY, M.; SORRELL, C. C. Abnormal grain growth of rutile TiO₂ induced by ZrSiO₄. **Journal of Crystal Growth**, v. 359, p. 83-91, 2012.

HAUSER A. J.; ZHANG J.; MIER, L. et al. Characterization of electronic structure and defect states of thin epitaxial BiFeO₃ films by UV-visible absorption and cathodoluminescence spectroscopies, **Appl. Phys. Lett.**, v. 92, p. 222901-222901, 2008.

HOROWITZ, G. Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, v. 10, p. 365–377, 1998.

HU J.; ZHANG, J. WANG, X. et al. A general mechanism of grain growth-II: Experimental. **Journal of Materiomics**, v. 7, p. 1014-1021, 2021.

HU J.; WANG, X.; ZHANG, J. et al. A general mechanism of grain growth-I. Theory. **Journal of Materiomics**, v. 7, p. 1007-1013, 2021.

HUERTA-FLORES, A. M.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; DEL ROCÍO HERNÁNDEZ-ROMERO, R.; ZARAZÚA-ORÍN, M. E.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Visible-light-driven BaBiO₃ perovskite photocatalysts: effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems. **J. Photochem. Photobiol. A Chem.**, v. 368, p. 70–77, 2018.

ISLAM, Md. R. et al. Evidence of superparamagnetism and improved electrical properties in Ba and Ta co-doped BiFeO₃ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 2584–2596, 2018.

JAFFE, Bernard. **Piezoelectrics Ceramics**. 1 ed. London: Academic Press, 2012.

JILES, David. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. 3 Ed. Boca Raton: CRC Press, 2017

KAMLAH, M. Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics—modeling of electromechanical hysteresis phenomena, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **Continuum Mech. Thermodyn.**, v. 13, n. 4, p. 219–268, 2001.

KARFARIDIS, D.; MIHALCEANU, L.; KELLER, S. et al. Influence of the Pt thickness on the structural and magnetic properties of epitaxial Fe/Pt bilayers. **Thin Solid Films**, v. 694, p. 137716–137725, 2020.

KAO, Kwan Chi. **Dielectric phenomena in solids**. 1 ed. London: Academic Press, 2004.

KENNEDY, B. J.; HOWARD, C. J.; KNIGHT, K. S.; ZHANG, Z.; ZHOU, Q. **Acta Cryst. B**, v. 62, p. 537, 2006.

KIM, A. et al. All Solution-Processed, Fully Transparent Resistive Memory Devices. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, p. 4525–4530, 2011.

KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics**, 9 ed., New Jersey: John Wiley & Sons, 2018.

KOPLOVITZ G et al. Single Domain 10 nm Ferromagnetism Imprinted on Superparamagnetic Nanoparticles Using Chiral Molecules. **Small**, v. 15, p. 1804557–1804564, 2018.

KAUSHIK, V.; KUMAR, V.; KUMAR, D. et al. Effect of aging on microstructural and optical properties of sol-gel dip coated BaTiO₃ thin films. **Appl. Surf. Sci. Adv.**, v. 16, p. 100418–100426, 2023.

KUMAR, L.; KUMAR, P.; KAR, M. Cation distribution by Rietveld technique and magnetocrystalline anisotropy of Zn substituted nanocrystalline cobalt ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 72–81, 2013.

KUMAR, N.; GOLLEDGE, S. L.; CANN, D. P. Synthesis and electrical properties of BaBiO₃ and high resistivity BaTiO₃–BaBiO₃ ceramics. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 6, p. 1650032-1650040, 2016.

KVEDER, V. et al. Concerning vacancy defects generated by moving dislocations in Si, **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 14757–14764, 2018.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994. Disponível: <http://www.ccp14.ac.uk/solutions/gsas/>. Acesso em: 27 nov. 2014.

LAZAR, I.; RODENBÜCHER, C.; BIHLMAYER, G. et al. The Electrodegradation Process in PZT Ceramics under Exposure to Cosmic Environmental Conditions. **Molecules**, v. 28, n. 9, p. 3652-3672, 2023.

LAZAR, M. A.; TADVANI, J. K.; TUNG, W. S.; LOPEZ, L.; DAOUD, W. A. Nanostructured thin films as functional coatings. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 12, p. 012017-012027, 2010.

LIANG, X.; DAI, J. Prominent ferroelectric properties in Mn-doped BiFeO₃ spin-coated thin films. **J. Alloys Compd.** v. 886, p. 161168-161178, 2021.

LIMA N. A.; ALENCAR L. D. S.; SIU-LI, M. et al. NiWO₄ powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. **J Adv Ceram**, v. 9, n. 1, p. 55–63, 2020.

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

LOCATELLI, Nicolas; DIEZ, Liza; MIKOLAJICK, Thomas. **Magnetic and ferroelectric memories**, Memristive Devices for Brain-Inspired Computing, Woodhead Publishing, p. 97-134, 2020.

LONG, Y. W.; SHIMAKAMA, Y. Intermetallic charge transfer between A-site Cu and B-site Fe in A-site-ordered double perovskites, **New J. Phys.**, v. 12, p. 063029-063047, 2010.

LOOK, D. C. Characterization of homoepitaxial *p*-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 81, p. 1830–1832, 2002.

LOTTERMOSER, T.; MEIER, D. A short history of multiferroics. *Physical Sciences Reviews*, v. 6, n. 2, p. 20200032-20200043, 2021.

MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 205-212, 2009.

MAMBRINI, Giovanni Pimenta. **Filmes finos de LaNiO₃ depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos**. 2004. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos, 2004. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6491>. Acesso em: 25 jun. 2020.

MARX, D. T.; RADAELLI, P. G.; JORGENSEN, J. D.; HITTERMAN, R. L.; HINKS, D. G.; PEI, S.; DABROWSKI, B. Metastable behavior of the superconducting phase in the BaBi_{1-x}Pb_xO₃ system, **Phys. Rev. B**, v. 46, p. 1144–1156, 1992.

MARTÍNEZ, B.; OBRADORS, X.; GOU, A.; GOMIS, V.; PIÑOL, S.; FOTCUBERTA, J.; VAN TOL, H. Critical currents and pinning mechanisms in directionally solidified YBa₂Cu₃O₇-Y₂BaCuO₅ composites. **Phy. Rev. B**, v. 53, p. 2797-2810, 1996.

MEN, B.; ZHANG, J.; DIAO, Ch.; LI, X.; LIU, X.; ZHENG, H. Photoluminescence, surface photovoltage and photocatalytic properties of BaBiO₃ powders, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p. 12729–12734, 2018.

MOHAPATRA, P. P.; DOBBIDI, P. Thickness tuneable dielectric, optical and magnetic response of lithium ferrite thin films deposited by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 774, p. 139845-139857, 2023.

MORA-HERNANDEZA, J. M. HUERTA-FLORES, A. M. TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Tailoring charge transport in BaBiO₃/NaTaO₃ heterojunction interface for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical H₂ generation, **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 391, p. 112363-112373, 2020.

MUTA, M.; NISHIKAWA, S.; ICHINOSE, A.; SATO, Y.; ARITA, M.; IKOMA, Y.; MUKAIDA, M. Growth and photo-response of (110) oriented BaBiO₃ films on SrTiO₃ (001) substrates, **Thin Solid Films**, v.749, p. 139167-139171, 2022.

NAGATA, M.; VIJAY, D.P.; ZHANG, X.B. et al. Formation and properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films, **Phys. Status Solidi a**, v. 157, p. 75–82, 1996.

NAKAMURA, T.; SATA, T.; KOSE, S. Paramagnetism and semiconductivity in a triclinic perovskite BaBiO₃. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 31, p. 1284-1284, 1971.

NARANJAN, S.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, **Indian J. Phys.**, v. 83, p. 493-502, 2009.

NGUYEN, M. D. et al. Characterization of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films deposited by pulsed laser deposition on silicon cantilevers. **J. Micromech. Microeng.**, v. 20, p. 085022-085034, 2010.

OH, J. S.; KIM, M.; KIM, G. et al. Evidence for Absence of Metallic Surface States in BiO₂-terminated BaBiO₃ Thin Films, **Current Applied Physics**, v. 18, p. 658–662, 2018.

OLIVEIRA, Ivan S.; JESUS, Vitor. L. B. **Introdução a Física do Estado Solido**. 3 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2023.

ORTEGA, P. P.; ROCHA, L. S. R.; SILVA, C. C.; CILENSE, M.; AMORESI, R. A. C.; LONGO, E.; SIMÕES, A.Z. Multiferroic behavior of heterostructures composed of lanthanum and bismuth ferrite. **Ceram Int.**, v. 42, p. 16521-16528, 2016.

ORREGO, S.; CORTÉS, J. A.; AMORESI, R. A. C. et al. Photoluminescence behavior on Sr^{2+} modified $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based ceramics. **Ceram Int.**, v. 44, c. 9, p. 10781-10789, 2018.

PALSTRA, Thomas T. M.; BLAKE, Graeme. R. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Elsevier, 2006.

PANIGRAHY, B. et al. Defect-related emissions and magnetization properties of ZnO Nanorods. **Adv. Funct. Mater.**, v. 20, p. 1161–1165, 2010.

PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. 167-182, 2003.

PAVEL, G.; ANDREW, J. B. J. Correlations between transition temperature, tolerance factor and cohesive energy in 2+:4+ perovskites. **J. Phys.: Condens. Mat.**, v. 19, p. 176201-176215, 2007.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, Patent US3330697, 1967.

PEI, S.; JORGENSEN, J. D.; DABROWSKI, B. et al. Structural phase diagram of the $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ system. **Phys. Rev. B**, v. 41, p. 4126-4141, 1990.

PENNYCOOK, Stephen J.; NELLIST, Peter D. **Scanning Transmission Electron Microscopy**. 1 ed. New York: **Springer**, 2011.

PEREIRA, C. A. M.; AMORESI, R. A. C.; TEIXEIRA, G. F. et al. Effect of chemical potential on the structural modification of titanate-based photocatalysts: Fast dye degradation efficiency and adsorption power. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 947, p. 169691-169704, 2023.

PETER, F.; RÜDIGER, A.; WASER, R.; SZOT, K. Comparison of in-plane and out-of-plane optical amplification in AFM measurements. **Review of Scientific Instruments**, v. 76, p. 046101-046104, 2005.

PETRACIC, O. Superparamagnetic nanoparticle ensembles. **Superlattices and Microstructures**, v. 47, p. 569–578, 2010.

PHILLIPS, R.; JOLLEY, K.; ZHOU, Y.; SMITH, R. Influence of temperature and point defects on the X-ray diffraction pattern of graphite. **Carbon Trends**, v. 5, p. 100124-100136, 2021.

POOLE JR, Charles. P. **Encyclopedic Dictionary of condensed Matter Physics**, Elsevier, p. 563-564, 2004.

PORTELA Flávia Santos. **Efeito da diluição magnética pela dopagem com ítrio nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$** . 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6525>. Acesso em: 25 jun. 2020.

PRIYA, A.; GEETHA, D.; TĀLU, Ş. Advanced micromorphology study of the Mn-doped bismuth ferrite thin films, **Mater. Lett.**, v. 281, p. 128615-128620, 2020

RADDAOUI, Z.; EL KOSSI, S.; BRAHEM, R. et al. Hopping conduction mechanism and impedance spectroscopy analyses of $La_{0.70}Sr_{0.25}Na_{0.05}Mn_{0.70}Ti_{0.30}O_3$ ceramic. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 32, p. 16113–16125, 2021.

REN, S.B.; LU, C.J.; LIU, J.S. et al., Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline $PbTiO_3$ thin film. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 14337-14340, 1996.

REZENDE, Sergio M. **Materials for Electronics. In: Introduction to Electronic Materials and Devices**. Springer, Cham, 2022.

RIBEIRO, G. A. P. As Propriedades Magnéticas da Matéria: Um primeiro contato. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Carlos, v. 22, n. 3, p. 299-305, 2000.

RICARDO, R. P.; LOBO, P. S.; GERVAIS, F. Bismuth disproportionation in $BaBiO_3$ studied by infrared and visible reflectance spectra, **Phys Rev B Condens Matter**, v. 52 n. 18, p. 13294-13299, 1995.

RICE, T. M.; SNEDDON, L. Real-Space and k-Space Electron Pairing in $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. **Phys. Rev. Lett.**, v. 47, p. 689-992, 1981.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

RODRIGUEZ, Manuel Vázquez. **Contribución al estudio de la generación de energía eléctrica a partir de materiales piezoeléctricos**, Tesis (Doctorado), Escuela técnica superior de ingenieros de telecomunicación, Universidad politécnica de Madrid, Madrid, 2019. Disponível em: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=255614>. Acesso em: 25 jun. 2021.

RODRIGUEZ, G. J. B. O Porque de Estudarmos os Materiais Magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Porto Alegre, v. 20, n. 4, p. 315-320, dez. 1998.

SAJJIA, Mustafa; BAROUTAJI, Ahmad; OLABI, Abdul Ghani. The Introduction of Cobalt Ferrite Nanoparticles as a Solution for Magnetostrictive Applications. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, **Elsevier**, 2021.

SAKAI, Y.; ADACHI, M. Preparation of $BaTiO_3$ -based thick films with c-axis-preferred orientation using screen printing, **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 54, p. 105-112, 2015.

SALAZAR, R.; LARKIN, K.; ABDELKEFI, A. Piezoelectric property degradation and cracking impacts on the lifetime performance of energy harvesters, **Mechanical Systems and Signal Processing**, v. 156, p. 107697-107719, 2021.

SANTOS, J. G.; LOPES, H.; MORENO, H.; RAMIREZ, M. A.; GARCIA, F. G.; SIMÕES, A. Z. Towards anti-angiogenic activity of NiFe₂O₄ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 16152-16161, 2021.

SARKAR, S. R.; RAGHUNATHAN, R.; CHOWDHURY, S. The Mystery behind Dynamic Charge Disproportionation in BaBiO₃, **Nano Lett.**, v. 21, p. 8433–8438, 2021.

SARKAR, S.; CHOUDHARY, R. J.; RAGHUNATHAN, R. Competing sp and pp fluctuations in charge-disproportionation of BaBiO₃. **arXiv**, 2023

SCOTT, J. F.; ARAUJO, C. A.; MELNICK, B. M. et al. Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories. **J. Appl. Phys.**, v. 70, p. 382–388, 1991.

SHACKERFORD, James. **Introduction to materials science for engineers**. 9 ed. Oxford: Pearson, 2021.

SHILNA, K. V.; SAHOO, S. Ch.; THOMAS, K. J. Novel ferromagnetism and negative magnetoresistance in BaBiO₃ nanoparticles. **Applied Materials Today**, v. 27, p. 101427-101435, 2022.

SHIOZAKI, I. Magnetic properties of perovskite-type oxide BaBiO₃ and of BaBi_{1-x}M_xO₃ with M identical to In, Mo or La. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 5, p. 6761–6766.

SHIZUYA, M. et al. Magnetic susceptibility of electron-doped BaBiO₃. **Phys. C Supercond.**, v. 357–360, p. 169–172, 2001.

SHTAREV, D. S.; SERPONE N. A new generation of visible-light-active photocatalysts — The alkaline earth metal bismuthates: Syntheses, compositions, structures, and properties. **Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**, v. 50, p. 100501-100561, 2022.

SHTAREV, D. S.; SHTAREVA. A. V.; KEVORKYANTS, R. et al. Revisiting the BaBiO₃ semiconductor photocatalyst: synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity, **Photochem. Photobiol. Sciences**. v. 20, p. 1147–1160, 2021.

SIGAUD, Lucas Mauricio. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos**. 2005. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física, PUC, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: www.maxwell.vrac.puc-rio.br. Acesso em: 25 jun. 2021.

SIMÕES, A. Z. et al. Control of retention and fatigue-free characteristics in CaBi₄Ti₄O₆ thin films prepared by chemical method. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 179, p. 2206–2211, 2006.

SIMÕES, A. Z.; PIANNO, R. F.; AGUIAR EC et al., Effect of niobium dopant on fatigue characteristics of BiFeO₃ thin films grown on Pt electrodes, **J. Alloys Compd.** v. 479, p. 274–279, 2009.

SIMÕES, A. Z.; RAMÍREZ, M. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Leakage current behavior of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ ferroelectric thin films deposited on different bottom electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, n. 1, p. 72-76, 2008.

SIMÕES, A. Z.; RIES, A.; MOURA, F.; RICCARDI, C. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of the solution pH on the morphological, structural and electrical properties of Bi_{3.50}La_{0.50}Ti₃O₁₂ thin films obtained by the polymeric precursor method, **Materials Letters**, v. 59, n. 22, p. 2759-2764, 2005.

SIMÕES, A. Z.; STOJANOVIC, B. D.; RAMIREZ, M. A. Lanthanum-doped Bi₄Ti₃O₁₂ prepared by the soft chemical method: Rietveld analysis and piezoelectric Properties, **Ceram. Int.**, v. 34, p. 257–261, 2008.

SINGH, J.; VERMA, V.; KUMAR, R. Influence of Mg²⁺ -substitution on the optical band gap energy of Cr_{2-x}Mg_{2-x}O₃ nanoparticles. **Results Phys.**, v. 13, p. 102106-102114, 2019.

SIVARANJANI, K. S. et al. Comprehensive Law-of-Approach-to-Saturation for the Determination of Magnetic Anisotropy in Soft Magnetic Materials. **Phys. Status Solidi B**, p. 2200050-2200060, 2022.

SLEIGHT, A. W. Bismuthates: BaBiO₃ and related superconducting phases, **Phys. C: Supercond.** v. 514, p. 152–165, 2015.

SLEIGHT, A. W.; GILSON, J. L.; BIERSTEDT, P. E. High-temperature superconductivity in the BaPb_{1-x}Bi_xO₃ systems. **Solid State Commun.**, v. 17, p. 27-28, 1975.

SPASSOV, D.; PASKALEVA, A. Challenges to Optimize Charge Trapping Non-Volatile Flash Memory Cells: A Case Study of HfO₂/Al₂O₃ Nanolaminated Stacks. **Nanomaterials**, v. 13, n. 17, p. 2456-2477, 2023.

STREETER, Victor Lyle. **Fluid Mechanics**, 9 ed. USA: McGraw Hill India, 2010.

SUELA, Jefferson. **Crescimento e caracterização de filmes finos de fluoretos II-A sobre substrato de silício [111]**. 2013. Tese (Doutorado). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3E52T5L>. Acesso em: 25 jun. 2021.

SULLIVAN, P. K.; WEEKS, J. J. The Intensity as a Function of Temperature of the Low-Angle X-Ray Diffraction Maxima of the *n*-Paraffins: Hexatriacontane, Tetratetracontane, and Tetranonacontane. **J Res Natl Bur Stand A Phys Chem**, v. 74A, p. 203-214, 1970.

SZE, Simon M. **Physics of Semiconductor Devices**, 4 ed. New York: Wiley-Interscience, 2021. Cap. 2 e 5.

TAMM, A. et al. Atomic layer deposition of superparamagnetic ruthenium-doped iron oxide thin film. **RSC Adv.**, v. 11, p. 7521-7526, 2021.

TANG, J.; ZOU, Z.; YE, J. Efficient Photocatalysis on BaBiO₃ Driven by Visible Light. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 12779-12785, 2007

TANIGUCHI, T.; YAMAGUCHI, K.; SHIGETA, A. et al. Enhanced and engineered d0 ferromagnetism in molecularlythin zinc oxide nanosheets. **Adv. Funct. Mater.**, v. 23, p. 3140–3145, 2013.

TAUXE, L.; BERTRAM, H. N.; SEBERINO, C. Physical interpretation of hysteresis loops: Micromagnetic modeling of fine particle magnetite. **Geochem. Geophys. Geosyst.**, v. 3, p. 1-22, 2002.

VEAL, B.; KIM, S.; ZAPOL, P. et al. Interfacial control of oxygen vacancy doping and electrical conduction in thin film oxide heterostructures. **Nat. Commun.**, v. 7, p. 11892-11900, 2016.

VENABLES, J.A.; SPILLER, G.D.T.; Hanbucken, M. Nucleation and Growth of Thin Films. **Rep. Prog. Phys.**, v. 47, p. 399-459, 1983.

VIJATOVIĆ, M. M.; BOBIĆ, J. D.; STOJANOVIĆ B. D. History and Challenges of Barium Titanate: Part I, **Science of Sintering**, v. 40, p. 155-165, 2008.

VILA-FUNGUEIRIÑO, J. M.; RIVAS-MURAI, B.; RIVADULLA, F. Strong interfacial magnetic coupling in epitaxial bilayers of LaCoO₃/LaMnO₃ prepared by chemical solution deposition. **Thin solid Films**, v. 553, p. 81-84, 2014.

VILDOSOLA, V.; GÜLLER, F.; LLOIS, A. M. Mechanism to Generate a Two-Dimensional Electron Gas at the Surface of the Charge-Ordered Semiconductor BaBiO₃, **Phys. Rev. Lett.** v. 110, p. 206805-206816, 2013.

VOIGTLÄNDER, Bert. **Atomic Force Microscopy**. 2 ed. Germany: Springer International Publishing, 2020.

WANG, Y.; NAN C. W. Effect of Tb doping on electric and magnetic behavior of BiFeO₃ thin films, **J. Appl. Phys.** v. 103, p. 024103-024109, 2008.

WANG, P.; JIN, C.; LI, P. et al. Oxygen vacancies induced ferromagnetic behaviors in Co₃O_{4-δ}: An experimental and first-principles study, **Thin Solid Films**, v. 660, p. 287-293, 2018.

WATANABE, T. et al. Grain boundary engineering by magnetic field application. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 6, p. 969-975, 2006.

WAWRA, J.; NIELSCH, K.; HÜHNE, R. Influence of Lattice Mismatch on Structural and Functional Properties of Epitaxial Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃. Thin Films. **Materials (Basel)**, v.16, n. 17, p. 603-615, 2023

WERNUT, Tiago Bender. **Síntese de filmes finos dos óxidos BaTiO₃, PbTiO₃ e (Ba, Pb)TiO₃ via sol-gel polimérico e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas e elétricas.** 2015. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/131405>. Acesso em: 25 jun. 2021.

WOODWARD, P. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. **Acta Crystallogr. Sec. B**, v. 53, p. 32-43, 1997.

WU, H. H. et al. The unusual temperature dependence of the switching behavior in a ferroelectric single crystal with dislocations. **Smart Mater. Struct.**, v. 23, p. 025004-025012, 2014.

XU, Yuhuan, **Ferroelectric materials and their applications.** Amsterdam: North Holland, 2013.

YAN, B.; JANSEN, M.; FELSER, Cl. A large-energy-gap oxide topological insulator based on the superconductor BaBiO₃. **Nature Phys.**, v. 9, p. 709–711, 2013.

YAO, H; NING, X.; ZHAO, H.; HAO, A.; ISMAIL, M. Effect of Gd-Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of NiFe₂O₄ As-Prepared Thin Films via Facile Sol-Gel Approach. **ACS Omega**, v. 6, p. 6305–6311, 2021.

YAO, Y.; WEI, Y.; CHEN, S. Size effect of the surface energy density of nanoparticles. **Surface Science**, v. 636, p. 19–24, 2015.

YOSHINORI, I.; TAKASHI, N.; MASATSUNE, K.; YOJI, K. Growth of the Single Crystal BaBiO₃ by the Floating-Zone Method, **American Institute of Physics**, v. 850, p. 667–668, 2006.

YUSRA, H.; SHVARTSMAN, V. V.; LEWIN, D.; HUAT, C. H.; CHEN, X.; MICHIELS, I.; ZHANG, Q.; LUPASCU, D. C. Effect of Composition on Polarization Hysteresis and Energy Storage Ability of P(VDF-TrFE-CFE) Relaxor Terpolymers. **Polymers**, v. 13, n. 8, p. 1343-1355, 2021.

ZALECKI, R.; WOCH, W. N.; KOWALIK, M.; KOŁODZIEJCZYK. A.; GRITZNER, G.; Bismuth valence in a Tl_{0.7}Bi_{0.3}Sr_{1.6}Ba_{0.4}CaCu₂O_y superconductor from X-ray photoemission spectroscopy, **Acta Phys. Pol. A**, v. 118, p. 393-395, 2010.

ZAPF, M.; STÜBINGER, M.; JIN, L.; KAMP, M.; PFAFF, F.; LUBK, A.; BÜCHNER, B.; SING, M.; CLAESSEN, R. Domain matching epitaxy of BaBiO₃ on SrTiO₃ with structurally modified interface, **Appl. Phys. Lett.** v. 112, p. 141601-141607, 2018.

ZHANG, X.; XU, L.; ZHANG, H.; LIU, J.; TAN D.; CHEN, L.; MA, Z.; LI, W. Effect of Joule Heating on Resistive Switching Characteristic in AlO_x Cells Made by Thermal Oxidation Formation. **Nanoscale Res Lett.**, v. 15, n. 11, p 1-8, 2020.

ZHAO, Q. et al. Charge order of bismuth ions and nature of chemical bonds in double perovskite-type oxide BaBiO₃ visualized by synchrotron radiation X-ray diffraction. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 59, p. 095505, 2020.

ZHENG, S. H.; LI, Z. W.; ZHANG, C. X. et al. Two-level hierarchical stripe domains and enhanced piezoelectricity of rapid hot-press sintered BiFeO₃ ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 124, p. 194104-194114, 2018.

ZHOU, Q.; KENNEDY, B. J. High temperature structure of BaBiO₃ a synchrotron X-ray powder diffraction study. **Solid State Communications**, v. 132, p. 389–39, 2004.

ZÖLLNER, D. Impact of a strong temperature gradient on grain growth in films Modelling Simul. **Mater. Sci. Eng.**, v. 30, p. 025010-025028, 2022.

ZONGZE, L.; CHAO, W.; LIHUA, Ch. et al. Probing Electronic Band Structures of Dielectric Polymers via Pre-Breakdown Conduction. **Advanced Materials**, v. 2310497, p. 1-8, 2024.