

LUCAS FABRICIO GONÇALVES

**Desenvolvimento de filmes finos multiferróicos de BiFeO_3 modificadas
com Ca com potencial aplicação em memórias de múltiplos estados**

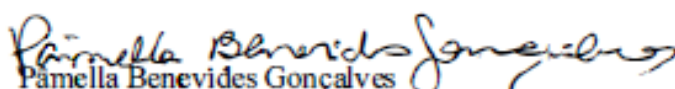
Lucas Fabricio Gonçalves

**Desenvolvimento de filmes finos multiferróicos de BiFeO_3 modificadas
com Ca com potencial aplicação em memórias de múltiplos estados**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

G635d	Gonçalves, Lucas Fabricio Desenvolvimento de filmes finos multiferróicos de bifeo3 modificadas com Ca com potencial aplicação em memórias de múltiplos estados / Lucas Fabricio Gonçalves. – Guaratinguetá, 2018. 128 f : il. Bibliografia: f. 122-128 Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões 1. Filmes finos ferroelétricos. 2 Ferro - Propriedades magnéticas 3. Polarização (Eletricidade) I. Título. CDU 539.23 (043)
-------	--


 Pamela Benevides Gonçalves
 Bibliotecária/CRB-8/9203

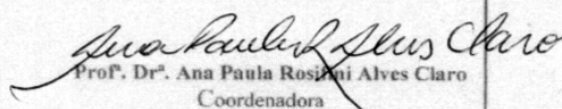


LUCAS FABRICIO GONÇALVES

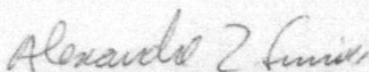
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA

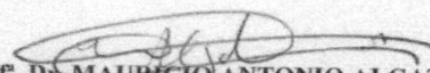
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

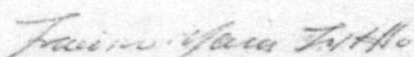

Prof.ª Dr.ª Ana Paula Rosini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. JOSÉ VITOR CÂNDIDO DE SOUZA
UNESP/FEG


Prof. Dr. MAURÍCIO ANTONIO ALGATTI
UNESP/FEG


Prof. Dr. FRANCISCO MOURA FILHO
UNIFEI/CAMPUS DE ITABIRA


Prof. Dr. FILIBERTO GONZÁLEZ GARCIA
UNIFEI/CAMPUS DE ITAJUBÁ

Julho de 2018

DADOS CURRICULARES

LUCAS FABRICIO GONÇALVES

NASCIMENTO	02.09.1986 – São Paulo / SP
FILIAÇÃO	José Gonçalves Junior Valquíria Helena dos Santos Gonçalves
2007/2011	Graduação em Engenharia dos Materiais Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2012/2014	Pós Graduação em Engenharia Mecânica na área de Materiais, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
2014/2018	Pós Graduação em Engenharia Mecânica na área de Materiais, nível de Doutorado Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Dedico este trabalho as pessoas que lutam diariamente ao meu lado, transmitindo fé, amor, alegria, determinação, paciência, e coragem, tornando os meus dias mais felizes e bonitos.

Aos meus pais, pela educação que me deram, pois esta foi a base perfeita para a construção do meu saber.

À família e amigos. Sem vocês eu não seria nada!

AGRADECIMENTOS

À Deus, que está acima de todas as coisas deste mundo, que ouve e concede os nossos desejos, vontades e sonhos.

Aos meus pais, pela confiança, amor, educação, sabedoria e principalmente por acreditarem em mim.

Ao Professor Alexandre Zirpoli Simões pela amizade, confiança e oportunidade de iniciar minha carreira científica oferecendo um mundo de novas ideias e críticas construtivas.

Ao Doutorando Leandro Silva Rosa Rocha pela ajuda, discussão, formatação o que permitiu ideias e críticas construtivas.

Aos Professores que participaram da minha qualificação e ajudaram nas correções deste trabalho.

Aos técnicos de laboratórios por terem colaborado com conhecimentos e a oportunidade de utilização dos laboratórios para a caracterização dos filmes finos.

O meu muito obrigado, sem todos vocês esta pesquisa não poderia ser concluída.

“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimento, instala-se a dúvida.”

Goethe

RESUMO

Os elementos de memórias de múltiplos estados nos quais a informação pode ser armazenada tanto nos estados de polarização quanto no estado de magnetização espontânea do elemento, podem ser obtidos, através da fabricação de filmes finos texturizados de BiFeO_3 (BFO) dopados com Cálcio, sobre eletrodo de $(\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si})$, visando otimizar as propriedades ferroeletrônicas. O método Pechini ou precursores poliméricos, depositados por “Spin-Coating”, é relativamente de fácil controle e baixo custo para a deposição de filmes finos texturizados. O cristal do BiFeO_3 possui uma estrutura perovskita distorcida em um sistema romboédrica, mas em formato de filme fino encontramos uma fase pseudo tetragonal favorável as propriedades de memórias de múltiplos estados, como a diminuição da degradação, aumento da polarização espontânea e remanescente, diminuição na corrente de fuga, diminuição do tempo de resposta ao impulso, crescimento epitaxial, controle de vacâncias de oxigênio e diminuição de fases secundárias. Tudo isso é atingido, através de variações das resinas, controlando a volatilização excessiva do Bismuto e de parâmetros no crescimento do filme, como, o tempo e temperatura de cristalização, da quantidade de dopante Ca, na variação de diferentes eletrodos óxidos de base para produção do filme fino. Apesar das excelentes propriedades dos filmes finos de BiFeO_3 (BFO), dois sérios problemas são comumente encontrados para imediata aplicação deste material em memórias multiferróicas: alta densidade de corrente, resultado da flutuação de valência dos íons Fe (Fe^{3+} para Fe^{2+}) com consequente criação de vacâncias de oxigênios, da existência de fases secundárias e elevado campo coercitivo causado pelo grande número de contornos de grãos, que restringe a reversão da polarização. Uma transição condutor-isolante foi observada pela dopagem do BFO com Ca devido ao completo preenchimento dos níveis de Fermi levando a uma transição ferroelétrico-antiferromagnético. Além disso, o uso do cálcio como dopante ($x = 0,30$) melhora as propriedades ferroelétricas dos filmes de BFO pois: reduz a resistência a fadiga, a retenção de dados e o campo coercitivo do filme suprimindo a volatilização de óxido de bismuto e a presença de vacâncias de oxigênio. A cristalização de filmes em eletrodos condutores de LSCO, no forno de microondas conduziu a uma excelente resposta piezoelétrica, quando comparada aos eletrodos de LaNiO_3 devido à restrição das cargas espaciais para interface filme-substrato.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes finos. BiFeO_3 . Memórias. Dopante. Ferroeletrônicos. Pechini.

ABSTRACT

The multi-state memory elements in which the information can be stored in both the polarization states and the spontaneous magnetization state of the element can be obtained by the production of calcium-doped thin films of BiFeO₃ (BFO) on electrode (Pt / TiO₂ / SiO₂ / Si), in order to optimize ferroelectromagnetic properties. The Pechini method or polymer precursors, deposited by Spin-Coating, is relatively easy to control and low cost for the deposition of textured thin films. The crystal of the BiFeO₃ has a perovskite structure distorted in a rhombohedral system, but in thin film format we find a pseudo tetragonal phase favorable to the properties of memories of multiple states, such as the decrease of the degradation, increase of the spontaneous and remaining polarization, decrease in the current reduction of impulse response time, epitaxial growth, control of oxygen vacancies and decrease of secondary phases. All of this is achieved through variations of the resins, controlling the excessive volatilization of Bismuth and parameters in the growth of the film, such as the time and temperature of crystallization, the amount of dopant Ca, in the variation of different base oxides electrodes for production of the thin film. Despite the excellent properties of the BiFeO₃ (BFO) thin films, two serious problems are commonly encountered for the immediate application of this material in multiferroic memories: high current density, resulting in Fe (Fe³⁺ to Fe²⁺) valence fluctuation with consequent oxygen vacancies, the existence of secondary phases and a high coercive field caused by the large number of grain contours, which restricts the reversal of polarization. A conductor-insulate transition was observed by the BFO doping with Ca due to the complete filling of the fermi levels leading to a ferroelectric-antiferromagnetic transition. In addition, the use of calcium as a dopant (x = 0.30) improves the ferroelectric properties of BFO films because: it reduces fatigue endurance, data retention and the coercive field of the film by suppressing bismuth oxide volatilization and the presence of oxygen vacancies. In contrast, leads to a low piezoelectric signal, by reducing the remaining polarization along the a-axis, in which the piezoelectric properties are quite pronounced. The crystallization of films on LSCO conductive electrodes in the microwave oven led to an excellent piezoelectric response image when compared to the LaNiO₃ electrodes due the inhibition of space charges migration to the film-substrate interface.

KEYWORDS: Thin films. BiFeO₃. Memoirs. Dopant. Ferroelectromagnetic. Pechini.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Projeção do BFO estrutura perovskita distorcida em um sistema romboédrico, com grupo espacial R3c.....	19
Figura 2 - Diagramas de fase propostos por a) Koizumi et al; b) Speranskaya et al.....	21
Figura 3 - Diagrama de fase proposto por Maitre et al.....	22
Figura 4 - Diagrama de fase proposto por Valant.	23
Figura 5 - Curvas de histereses e energia armazenada típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas: (a) Capacitor; (b) Memória ferroelétrica; (c) Relaxor; (d) Material antiferroelétrico	27
Figura 6 - Processamento geral de obtenção de óxido metálico via método Pechini, onde M é o metal para formação do óxido e L o íon dopante	30
Figura 7 - Vista superior (a), (b) Frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”.	38
Figura 8 - Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000.....	41
Figura 9 - (A) Cristal de tungstênio de ponta muito fina é montado em um fio curvado de tungstênio. A capa externa funciona como um primeiro ânodo porque ela é positiva em relação ao cristal de tungstênio. (B) Cristal de Tungstênio.....	42
Figura 10 - Diagrama de funcionamento do Microscópio de Varredura de Força.....	44
Figura 11 - Equipamento analisador de impedância modelo 4192 A LF HP utilizando frequências de 100 Hz a 10 MHz	46
Figura 12- Equipamento Radiant Technology RT 6000 A utilizado para determinação da vida útil em fadiga dos filmes.	47
Figura 13 - Esquema representativo do microscópio de força atômica, acoplado com amplificador “lock-in” para determinação do coeficiente piezoelétrico dos filmes.....	49
Figura 14 - Análise Termo Gravimétrica dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ previamente calcinados a 300°C por 4 horas (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$	51
Figura 15 - Difratoograma de raios X do BiFeO_3 , para comparação.	54
Figura 16 - Difratoogramas de raios X das possíveis fases secundárias: (a) Bi_2O_3 , (b) Fe_2O_3 , (c) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, (d) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ nos difratogramas de BiFeO_3	54
Figura 17 - Difratoogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$	56

Figura 18 - Difratoigramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 850°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.	59
Figura 19 - Difratoigramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 850°C por 4 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.	61
Figura 20 - Difratoigramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 900°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.	63
Figura 21 - Espectroscopia Raman dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.	66
Figura 22 - Espectro de XANES dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800°C por 2 horas: (1) $x = 0$; (2) $x = 0,10$; (3) $x = 0,20$ e (4) $x = 0,30$.	67
Figura 23 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados pela rota 1, contendo 10 camadas.	69
Figura 24 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca (resina 2), depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados pela rota 2, contendo 10 camadas.	70
Figura 25 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados pela rota 3 contendo 10 camadas.	70
Figura 26 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados pela rota 4 contendo 10 camadas.	71
Figura 27 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados pela rota 5 contendo 10 camadas.	71
Figura 28 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca (resina 1), depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados pela rota 2, contendo 10 camadas.	72
Figura 29 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados a 600°C por 2 horas, contendo 10 camadas.	74
Figura 30 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados a 650°C por 2 horas, contendo 10 camadas.	74
Figura 31 - Difratoigramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de ar.	75

Figura 32 - Difratoogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio	75
Figura 33 - Difratoogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de oxigênio.....	76
Figura 34 - Micrografia obtida por FEG dos filmes fino contendo 10 camadas de (a) BiFeO_3 , (b) BFOCa_{10} , (c) BFOCa_{20} e (d) BFOCa_{30} depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas	77
Figura 35 - FEG-SEM do filme fino contendo 10 camadas de BiFeO_3 , depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas	78
Figura 36 - Microscopia de força atômica dos filmes finos contendo 10 camadas de: (a) BiFeO_3 , (b) BFOCa_{10} , (c) BFOCa_{20} e (d) BFOCa_{30} depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas pela rota 2.	79
Figura 37 - Curvas de Histereses de filmes finos depositados pelo métodos dos precursores poliméricos tratado a 500 °C por duas horas: (a) BFO, (b) BFOCa_{10} , (c) BFOCa_{20} e (d) BFOCa_{30}	82
Figura 38– Ilustra as curvas C-V obtidas para os filmes de BFO puro e dopado com cálcio e tratados pela rota 1 – 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas.: (a) BFO, (b) BFOCa_{10} , (c) BFOCa_{20} e (d) BFOCa_{30}	84
Figura 39 - Curvas I-V dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 1 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$	88
Figura 40 - TEM e SAD micrografias de filmes finos depositados pelo método dos precursores poliméricos tratados a 500 °C por duas horas. (a) BFO (TEM), (b) BFO (SAD), (c) BFOCa_{30} (TEM) e (d) BFOCa_{30} (SAD)	90
Figura 41 - Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para os filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$	92
Figura 42 - Imagens de PFM de filmes finos, Topografia (TP), Fora do plano (OP) e no plano (IP) depositados pelo método dos precursores poliméricos e tratados a 500 ⁰ C por duas	

horas: (a) BFO (<i>TP</i>), (b) BFO (<i>OP</i>), (c) BFO (<i>IP</i>), (d) BFOCa030 (<i>TP</i>), (e) BFOCa030 (<i>OP</i>) e (f) BFOCa030 (<i>IP</i>).	95
Figura 43 - Histerese magnética de filmes finos depositados pelo método dos precursores poliméricos e tratados a 500 °C por duas horas: (a) BFO, (b) BFOCa030.	97
Figura 44- Difratoograma de Raios X de filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.....	100
Figura 45 - Micrografias obtidas por MFA para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500°C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.....	101
Figura 46- Curvas de histerese para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.....	103
Figura 47- Curvas C-V para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.....	104
Figura 48- Curvas J-V para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.....	105
Figura 49- Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500°C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.	107
Figura 50 - P^* e P^A para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos xidos a 500°C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.....	110
Figura 51 - Imagens de microscopia de força piezoelétrica para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LSCO (Topografia); (b) BFO/LSCO (Fora do Plano); (c) BFO/LSCO (No Plano); (d) (BFO/LSCO (Topografia); (e) BFO/LSCO (Fora do Plano); (f) BFO/LSCO (No Plano); (g) BFOCa030/LSCO (Topografia); (h) BFOCa030/LSCO (Fora do Plano); (i) BFO/LSCO (No Plano); (j) BFOCa030/LSCO (Topografia); (k) BFOCa030/LSCO (Fora do Plano); (l) BFOCa030/LSCO (No Plano).	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.	35
Tabela 2 - Viscosidade e pH das soluções BFO puro e dopado, medidas a 25 °C.....	53
Tabela 3 - Espessuras dos filmes finos de BiFeO ₃ puros e dopados com Ca obtidas por FEG.77	
Tabela 4 – Tamanho médio dos grãos dos filmes finos de BiFeO ₃ puros e dopados com Ca obtidas por MFA.....	79
Tabela 5 - Dados obtidos a partir das curvas de histerese ferroelétrica dos filmes finos de BiFeO ₃ puro e dopados com Ca	83
Tabela 6 - Dados obtidos para filmes de BFO, depositados sobre diferentes eletrodos condutores.....	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3)	19
2.2	HISTERESE FERROELÉTRICA.....	26
2.3	RESISTÊNCIA A FADIGA	27
2.4	FILMES FINOS	28
2.5	TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	35
3.2	METODOLOGIA DE SÍNTESE	35
3.2.1	Preparação das soluções precursoras para deposição dos filmes – Método Pechini	35
3.2.2	Determinação das viscosidades das soluções.....	36
3.2.3	Limpeza dos substratos.....	37
3.2.4	Deposição dos filmes.....	37
3.2.5	Tratamento térmico dos filmes	38
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	39
3.3.1	Termogravimetria (TG).....	39
3.3.2	Difração de Raios X (DRX)	40
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (Field Emission Gun ou FEG)	41
3.3.4	Microscopia de força atômica (MFA).....	42
3.3.5	Espectroscopia de espalhamento Raman	44
3.3.6	XANES (X-ray absorption near edge structure)	45
3.3.7	Caracterização dielétrica e ferroelétrica.....	45
3.3.8	Caracterização dos domínios ferroelétricos e defeitos cristalinos por MFA	47
3.3.9	Determinação do mecanismo de retenção	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

4.1	PÓS MULTIFERRÓICOS	50
4.1.1	Caracterização das soluções precursoras de BFO	50
4.1.2	Influência da viscosidade na obtenção dos filmes finos ferroelétricos	53
4.1.3	Estudo dos pós de BiFeO ₃ puro e dopado com cálcio.....	53
4.2	FILMES MULTIFERRÓICOS	68
4.2.1	Estudo da influência da rota de tratamento térmico nos filmes finos em substrato de silício recoberto com Pt.....	68
4.2.2	Estudo da influência da temperatura na obtenção dos filmes finos	73
4.2.3	Estudo da influência da atmosfera de tratamento dos filmes finos	74
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo.....	76
4.2.5	Microscopia de força atômica	78
4.2.6	Caracterização elétrica	80
4.2.7	Estudo da influência do eletrodo condutores óxidos.....	98
5	CONCLUSÕES	120
	REFERENCIAS	Erro! Indicador não definido.

1 INTRODUÇÃO

O armazenamento e transmissão de informações têm gerado grande interesse tecnológico nos últimos anos. Este interesse visa o desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais eficazes, com menor perda de energia, que apresentem longa vida, baixo custo de produção e suporte temperaturas operacionais mais elevadas (SUZUKI, 1995). O volume de dados a serem armazenados e a demanda crescem vertiginosamente, sendo uma alternativa a utilização de dispositivos miniaturizados com preços acessíveis, para o transporte de sinais cada vez mais eficientes. Esta demanda inclui a necessidade de trabalhar com baixa voltagem de operação e alta densidade de memória (KIM et al., 2003; YUFIT et al., 2003)

O termo multiferróico (ou ferroeletromagnético) é utilizado para descrever materiais que apresentam duas ou mais das propriedades ferróicas primárias (ferroeleticidade, ferromagnetismo ou ferroelasticidade) ocorrendo na mesma fase (SCHMID, 1994). Tais materiais são conhecidos desde a década de 60 (SCHMID, 1973), entretanto sua potencial aplicação no armazenamento de informações tem despertado grande interesse da comunidade científica nos últimos anos.

Os materiais multiferróicos possibilitam um conjunto de aplicações que inclui o emergente campo da spintrônica, armazenamento de dados e sensores, com isso o ferroeletromagnetismo tem sido alvo de intensivas investigações (WANG, 2003; HUR, M. et al., 2004). Os elementos de memórias de múltiplos estados nos quais a informação pode ser armazenada tanto nos estados de polarização quanto no estado de magnetização espontânea do elemento que podem vir a revolucionar o mercado tecnológico, levando a um aumento da velocidade de operação e da capacidade de armazenamento de informações. Atualmente as memórias ferroelétricas têm sido utilizadas em: telefones celulares, câmeras digitais, computadores portáteis entre outros.

A fabricação de memórias ferroelétricas não voláteis (FeRAMs) também vem sendo considerada essencial para o armazenamento e transmissão de informações pois favorecem a diminuição do tamanho da célula, baixa voltagem de operação ($< 5V$), rápido tempo de acesso (~ 60 ns), maior durabilidade e alta densidade de memória (TAKASHIMA, 2001). A utilização destas memórias baseia-se na polarização remanescente da estrutura cristalina do ferroelétrico para campo elétrico nulo com a capacidade de reverter os domínios ferroelétricos na direção da polarização do campo aplicado. Em um campo nulo, existem dois estados de polarização, $+P_r$ ou $-P_r$, que viabilizam um dispositivo de estado binário na forma de um

capacitor ferroelétrico e que possa ser revertido eletricamente. O desempenho de filmes ferroelétricos para aplicações em memórias é controlado pelo fenômeno de retenção (habilidade de um elemento de memória para manter um dado estado de “1” ou “0” com o passar do tempo). A perda de retenção é causada pela redução do valor entre as polarizações “switched” (P^*) e “nonswitched” ($P^{\wedge}$) conduzindo a uma dificuldade em distinguir entre os dois estados lógicos. Portanto, visando aumentar a aplicabilidade dos elementos de memória é necessário minimizar a perda de retenção para tempos curtos. O aprisionamento dos domínios em filmes ferroelétricos pode ser atribuído a vacâncias de oxigênio e defeitos pontuais que podem levar ao “imprint”, fenômeno onde ocorre o deslocamento do campo coercitivo em uma certa direção preferencial prejudicando a identificação dos dados numa célula ferroelétrica. Sabe-se que estes fenômenos dependem do arranjo dos domínios dentro da célula unitária do material (GRUVERMAN; AUCIELLO; TOKUMOTO, 1998), os quais são influenciados por alguns parâmetros, tais como: tensão mecânica, campo elétrico, estrutura cristalina, tamanho de grão e temperatura (ALEXE et al., 1999). Desta forma, torna-se importante visualizar e estudar a formação dos domínios em materiais ferroelétricos uma vez que estes têm influência direta nas propriedades físicas desses materiais.

O titanato zirconato de chumbo $\{Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - PZT\}$ tem sido considerado o mais promissor dos materiais ferroelétricos para aplicações em memória não volátil, devido sua elevada temperatura de Curie e boas propriedades ferroelétricas (PENG; DESU, 1992). Entretanto, filmes de PZT em eletrodos de platina sofrem sérios problemas de degradação, tais como: fadiga ferroelétrica, envelhecimento e alta corrente de fuga (ZHU et al., 1997). Visando controlar o problema de fadiga em capacitores ferroelétricos com eletrodos de platina, novos materiais ferroelétricos têm sido desenvolvidos. Recentemente, foi relatado que filmes finos de $BiFeO_3$ (BFO) depositados em eletrodo de platina não apresentam problemas de degradação. Este material tem recebido especial atenção devido à coexistência de propriedades ferroelétricas e magnéticas, sendo conhecido como multiferróico (YUDIN, 1996). Devido a este acoplamento novas possibilidades de armazenamento de dados em elementos de memória ferroelétrica podem ser criadas de forma não destrutiva. Este material proporciona uma alternativa para substituição de compostos ferroelétricos e piezelétricos livres de chumbo, sendo ambientalmente favorável. A grande diferença entre a temperatura de transição magnética e ferroelétrica é um dos obstáculos à utilização dos materiais multiferróicos em aplicações reais a temperatura ambiente.

Fundamentado nos resultados recentes na literatura, filmes finos texturizados podem apresentar propriedades físicas superiores aos materiais policristalinos, aproximando-se das propriedades dos monocristais.

O objetivo principal deste projeto é o desenvolvimento de filmes finos texturizados de BiFeO_3 dopadas com Ca, para aplicações em memórias de múltiplos estados. Assim investigando:

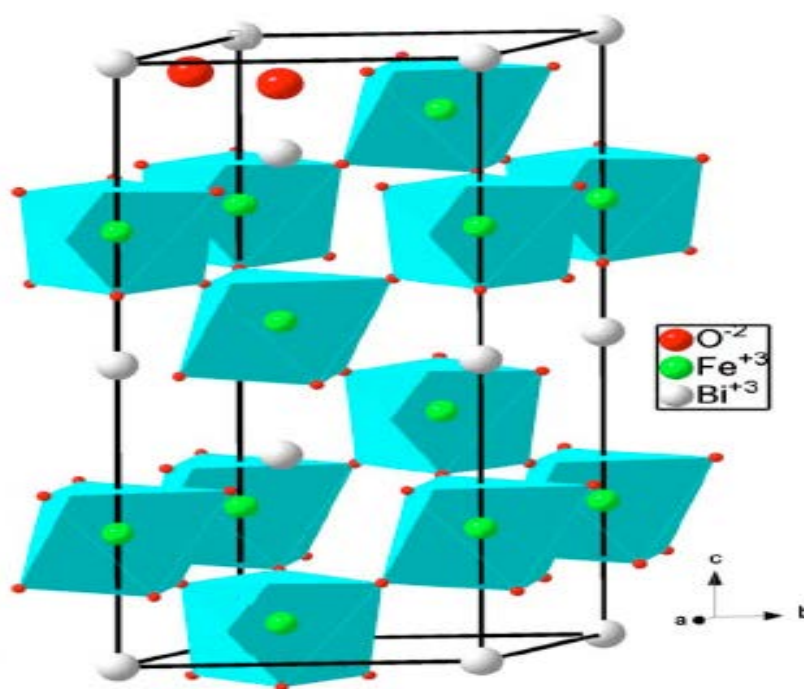
- a) Otimização de variáveis de processamento como temperatura e tempo de sinterização nas propriedades elétricas e microestruturais de filmes finos texturizados, visando o desenvolvimento de dispositivos livres de degradação e “imprint”;
- b) Obter filmes finos de BFO puro e modificados com cálcio, sobre eletrodos de platina ($\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$), depositados por “spin-coating” (solução polimérica) e cristalizados em forno convencional, visando otimizar as propriedades multiferróicas;
- c) Obter eletrodos epitaxiais de óxidos condutores (LaNiO_3 pela técnica de “spin-coating”);
- d) Avaliar o papel do cálcio como dopante, na nucleação dos domínios ferroelétricos, para regiões de alto e baixo campo elétrico e compreender o mecanismo de conversão baseado nos domínios ferroelétricos;
- e) Elucidar a influência do modificador como neutralizador de carga espacial, visando otimizar a polarização remanescente e inibir a fadiga ferroelétrica. Estas propriedades são pontos de partida para se pensar em desenvolver memórias para spintrônica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3)

O cristal em massa do BiFeO_3 possui uma estrutura perovskita distorcida em um sistema romboédrico, com grupo espacial $R3c$ como mostrado na Figura 1 (LAHMAR et al., 2010). O íon Fe^{3+} no BiFeO_3 tem uma configuração d^5 e, não possui distorção de *Jahn-Teller*. Entretanto em filmes finos, deformação induzida por heteroepitaxia diminui a simetria monoclinica (CHU et al., 2007).

Figura 1 - Projeção do BFO estrutura perovskita distorcida em um sistema romboédrico, com grupo espacial $R3c$.



Fonte: Lahmar et al (2010).

A ferrita de bismuto na forma de filmes finos multiferroicos é um dos materiais mais ativamente estudados (CHEONG, 2007; FIEBIG, 2005; RAMESH, 2007), por ser um material ferroelétrico com temperatura de Curie (T_C) relativamente alta $\approx 1103\text{K}$ (ROGINSKA, 1966) e por exibir comportamento antiferromagnético com temperatura de Neel (T_N) $\approx 640\text{K}$ (BHIDE, 1965; FISCHER et al., 1980; KISELEV, 1963; MOREAU, 1971). Estas características fazem com que este material apresente um grande valor de polarização

espontânea (P_s). Embora somente valores de P_s de $\approx 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tenham sido reportados para cerâmicas de BFO (TEAGUE; GERSON; JAMES, 1970), os primeiros estudos previram um valor teórico da polarização remanescente (P_r) de $\approx 90\text{-}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na direção [111] (NEATON et al., 2005).

Foram observadas melhoras na polarização espontânea e nas propriedades de filmes finos de BFO (WANG, 2004; YUN, 2003; PALKAR, 2002) preparados por deposição de laser pulsado em substrato de SrTiO_3 (STO) com SrRuO_3 (SRO) como eletrodo epitaxial ($P_r \approx 50\text{-}60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) (QI et al., 2005). As observações foram confirmadas para várias orientações cristalográficas do filme e encontraram uma polarização espontânea de até $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo de até $250 \text{ kV}/\text{cm}$ (LI, 2004; YUN, 2004). A melhora está relacionada ao stress compressivo no plano imposto pelo eletrodo de SRO, que leva a uma distorção tetragonal da estrutura perovskita para os filmes diferentemente da distorção romboédrica observada no cristal.

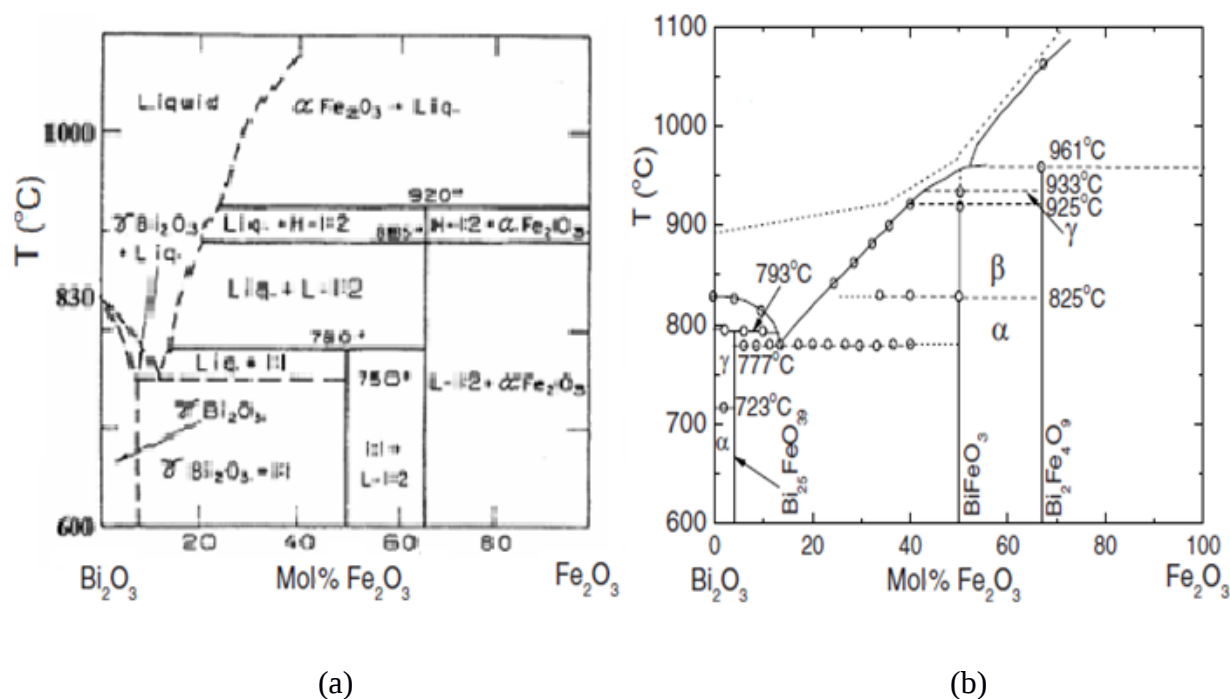
Além do SRO, outro óxido condutor, o LaNiO_3 (LNO) tem sido utilizado como eletrodo. Y. W. Li et al. (2005) prepararam filmes finos de BFO por deposição química em substrato STO (100) coberto com LNO e observaram por DRX que os filmes finos de BFO foram altamente orientados (100). A polarização remanescente foi de $0,86 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ quando um campo elétrico de $375 \text{ kV}/\text{cm}$ foi aplicado a 80 K . A condutividade das amostras a temperatura ambiente e a 80 K foram menores que $10^{-12} \Omega^{-1}/\text{cm}$.

Apesar das excelentes propriedades, dois sérios problemas são comumente encontrados para imediata aplicação deste material em memórias multiferróicas: alta densidade de corrente, resultado da flutuação de valência dos íons Fe (Fe^{3+} para Fe^{2+}) com consequente criação de vacâncias de oxigênios e da existência de fases secundárias (KUMAR, 2000) e elevado campo coercitivo causado pelo grande número de contornos de domínios ferroeletrômagnéticos, que restringe a reversão da polarização. Para reduzir a corrente de fuga do BFO foram feitas várias tentativas na preparação de soluções sólidas com outros materiais de estrutura perovskita como BaTiO_3 e $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (LI et al., 2005) e adição de alguns dopantes aos filmes finos de BFO, como Cr (KIM et al., 2006), Nb (CHUNG; LIN; WU, 2006), La (LEE et al., 2005) e Nd (HUANG et al., 2006). Outro inconveniente deste composto está relacionado com a preparação. Como o óxido de bismuto tem uma temperatura de fusão relativamente baixa (825°C), o Bi tem alta volatilidade, podendo formar impurezas ricas em bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{Fe}_{40}$) ou deficientes em bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Estas fases secundárias são as que frequentemente ocorrem durante as sínteses de BiFeO_3 (SRINIVAS et al., 2003). As

proporções dessas fases secundárias no composto normalmente não ultrapassam 10 %, porém essas impurezas afetam as propriedades elétricas e magnéticas do BiFeO_3 .

Atualmente, o mecanismo de formação e a temperatura limite de estabilização do BiFeO_3 continua a ser determinada de forma ambígua. Isto devido a inúmeras publicações afirmando que a preparação do BiFeO_3 pela reação dos óxidos de bismuto (III) e ferro (III) sempre contém compostos de impureza do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O mesmo é sugerido por publicações de diferentes diagramas de fases para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sobretudo na temperatura de decomposição do BiFeO_3 (ver, Figura 2, Figura 3 e Figura 4) e particularmente por numerosos dados contraditórios sobre transições de fase do BiFeO_3 . Esses autores trataram o BiFeO_3 como um composto de equilíbrio do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e propuseram diagramas de fase para este sistema, porém com algumas diferenças.

Figura 2 - Diagramas de fase propostos por a) Koizumi et al; b) Speranskaya et al.

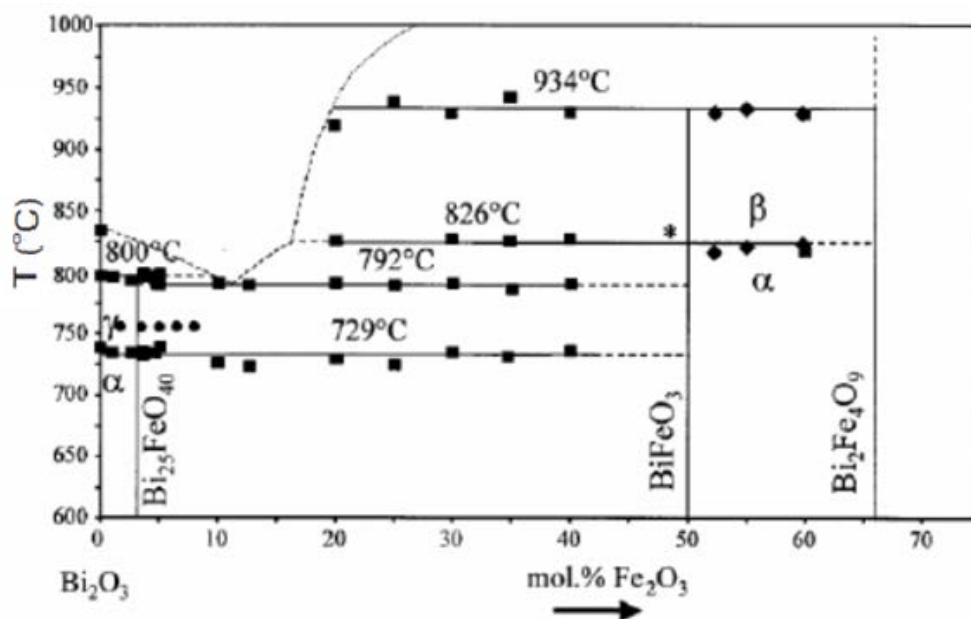


Fonte: Koizumi et al. (1964); Speranskaya et al. (1965).

Z. V. Gabbasova (1991) obteve temperaturas de decomposição peritética diferentes para o BiFeO_3 , Koizumi a 780°C e Speranskaya a 930°C . O ponto eutético no estudo de Koizumi é a 750°C enquanto que no estudo de Speranskaya é a 785°C . H. Uchida (2006) indica a existência da fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ contradizendo Koizumi e corrigindo Speranskaya que apresenta uma fase de estequiometria $\text{Bi}_{40}\text{Fe}_2\text{O}_{63}$. O ponto eutético foi determinado com maior precisão a 792°C , onde coexiste a fase líquida, BiFeO_3 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Foi determinada

uma transformação alotrópica da fase BiFeO_3 $\alpha \leftrightarrow \beta$, a 826°C , envolvendo uma transformação da fase α , $R3c$, para a fase β , $R3m$. A 934°C , o BiFeO_3 tem um ponto de fusão incongruente, decompondo-se em $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e líquido.

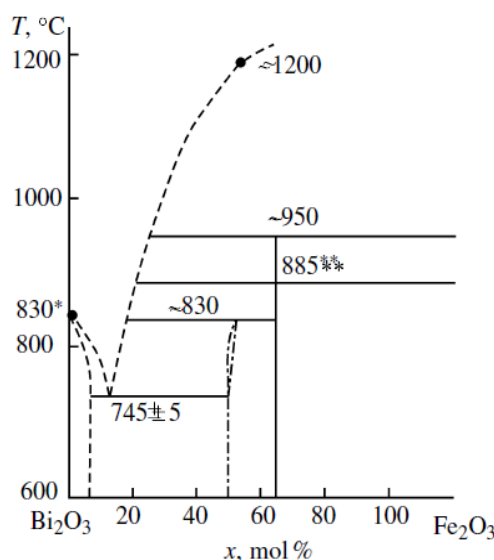
Figura 3 - Diagrama de fase proposto por Maitre et al.



Fonte: Maitre; Fiorani; Vilasi, (2002).

K. S. Nalwa (2008), sugere outro diagrama de fases para este sistema, apresentado na figura abaixo. Neste diagrama não são mencionadas transformações alotrópicas do BiFeO_3 , verificando-se a fusão incongruente a 830°C e o ponto eutético a $745 \pm 5^\circ\text{C}$.

Figura 4 - Diagrama de fase proposto por Valant.



Fonte: Valant; Axelsson; Alford (2007).

Lahmar et al (2010) mostraram que o sucesso para obter a fase pura do BiFeO_3 depende essencialmente da pureza dos materiais de partida. O íon de impureza pode interagir com o sistema de quatro maneiras. Pode incorporar na estrutura do cristal de (I) BiFeO_3 , (II) selenita, (III) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, ou (IV) não interagir com essas fases. Se um íon de impureza incorporar na fase matriz do BiFeO_3 , uma pequena quantidade de Bi ou Fe em excesso forma uma quantidade pequena de selenita ou $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Um simples cálculo estequiométrico mostra que para uma pureza razoável dos pós de partida Bi_2O_3 e Fe_2O_3 (ex: 99,9%) a fração de fase secundária não deve exceder 0,5% vol. Os cálculos mostram que apenas uma pequena quantidade de impureza gera uma alta fração de fase secundária. Por exemplo, 0,1% em mol de impureza com carga 4^+ (íons A^{4+}) pode gerar 3,1% vol. de fase $\text{Bi}_{12}\text{AO}_{20}$ e 7,3% vol. de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. O cálculo para 0,5% mol de impureza mostra uma degradação ainda maior do BiFeO_3 . Apenas 57,8% vol. da fase de BiFeO_3 permanece, junto com 12,6% vol. de selenita $\text{Bi}_{12}\text{AO}_{20}$ e 29,5% vol. de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Recentemente, pesquisadores têm proposto reduzir a condução elétrica de filmes finos ferroelétricos com estrutura perovskita pela substituição iônica, uma vez que esta diminui a formação de vacâncias de oxigênio que atuam como portadores de carga. A substituição do Bi por cátions terras-raras com o objetivo de diminuir a condução elétrica mostrou-se efetiva para outros sistemas ferroelétricos a base de Bi, como SBT e BIT (SRINIVAS et al., 2003). Algumas pesquisas reportaram a substituição do Bi^{3+} por cátions terras-raras como La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} e Dy^{3+} em cerâmicas de BFO (GABBASOVA et al, 1991). Uchida et al. (2006)

investigaram a influência da substituição dos íons terras-raras La e Nd na estrutura cristalina, propriedades ferroelétricas e resistividade elétrica de filmes de BFO e observaram uma diminuição da corrente de fuga à temperatura ambiente de 10^{-3} para 10^{-6} A/cm em função da adição de La e Nd.

Nalwa e Garg (2008) mostraram que a substituição parcial do cátion do sítio-A, isto é, Bi^{3+} no BFO por elementos lantanídeos (como o La) conduzem a melhores propriedades ferroelétricas e magnéticas. Isso foi explicado pelo colapso da estrutura cicloidal do BiFeO_3 pela substituição do sítio-A com lantanídeos resultando em uma ordem antiferromagnética uniforme e, conseqüentemente, melhorando significativamente as propriedades multiferróicas e intensificando a interação magnetoelétrico. Entretanto, o raio iônico do La^{3+} (0,116nm) é completamente similar ao do Bi^{3+} (0,115nm) podendo não gerar suficiente grau de distorção na estrutura. Conseqüentemente, a substituição do cátion de Bi^{3+} por íons lantanídeos que possuem raios iônicos menores do que Bi^{3+} , tal como Nd^{3+} (0,111 nm) ou Sm^{3+} (0,108 nm) esperam causar uma distorção estrutural mais significativa e melhorar as propriedades magnéticas e ferroelétricas, como observadas em outros compostos de bismuto, especialmente lantanídeos de bismuto em camadas dopadas com titanato de bismuto.

Simões et al. (2007) obtiveram filmes finos de BFO dopados com 0,08% de La preparados em substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si utilizando uma solução de precursores poliméricos com uma distribuição bimodal dos grãos com tamanho médio entre 58-62 nm, baixa rugosidade superficial (rms 4nm) com um filme de 360 nm de espessura, $P_f = 20,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 53,88 \text{ KV}/\text{cm}$ e corrente de fuga de $3,7 \mu\text{A}/\text{cm}$.

Pesquisas recentes investigaram os efeitos da substituição do Gd na estrutura e nas propriedades ferroelétricas de filmes finos de BiFeO_3 . Os filmes de BiFeO_3 e $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (BGFO) ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ e $0,15$) foram depositados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si usando o processo de decomposição de órgão-metálicos. Dados de difração de raios-X mostram transição de fase romboédrica para pseudotetragonal com o aumento do teor de Gd. O tamanho de grão e a corrente de fuga dos filmes finos de BFO são reduzidos com aumento no teor de Gd para regiões de alto campo elétrico (HU et al., 2007). Wang et al. (2003) prepararam filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,05; 0,10$ e $0,15$) pelo método sol-gel com tratamento térmico a 500°C em ar. O filme foi depositado em substrato de LaNiO_3/Si (100), a melhor histerese foi obtida para o filme com 5% mol de dopante, com valores de $71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para polarização remanescente e $103 \text{ kV}/\text{cm}$ para o campo coercitivo sob um campo de $245 \text{ kV}/\text{cm}$.

Yu-jie Zhang et al (2010) investigaram a composição da fase, a estrutura cristalina e a propriedade magnética das cerâmicas de $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-1$, $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Eu e Tb}$) e constataram que a estrutura cristalina do BiFeO_3 muda de romboédrica para ortorrômbica com a adição de diferentes dopantes de terras raras. O volume da célula unitária diminui com o aumento do conteúdo de dopante de terras raras.

C.-H. Yang et al (2009) observaram uma transição condutor-isolante quando pela dopagem da de BFO com Ca devido ao completo preenchimento dos níveis de Fermi levando a uma transição ferroelétrica-antiferromagnética. Os autores observaram que os parâmetros típicos de controle dessas transições condutor-isolante são espessura, temperatura, pressão, dopagem química, campos magnéticos e campos elétricos. A aplicação de campo elétrico permite o controle e a manipulação da transição eletrônica na medida que uma junção $p-n$ pode ser criada, apagada e invertida neste material. O mecanismo de modulação é baseado em uma condução eletrônica como consequência das vacâncias de oxigênio produzidas, que atuam como impurezas doadoras para compensar os aceitadores (Ca) e manter o estado de valência do Fe^{+3} altamente estável. A interação da condução iônica e eletrônica é discutida em termos da causa subjacente ao comportamento de modulação da condução. Dados de microscopia de força piezoelétrica apontam para uma estrutura cristalina monoclinica indicando um ordenamento ferroelétrico a longo alcance para dopagem com Ca ($x = 0,1$). Para o regime dopante de $x > 0.15$, a estrutura cristalina exibe uma célula unitária pseudo-tetragonal, sendo o efeito piezoelétrico não mais detectado. Para concentrações intermediárias de Ca, por volta de $x = 0,125$, a estrutura monoclinica ferroelétrica e a pseudo tetragonal estrutura paraelétrica não são mais presentes, mas uma nova fase pseudo tetragonal é estabilizada. Essa fase paraelétrica acima de T_c possui menor volume se comparado com as duas fases vizinhas. Dados de tensão-corrente no modo AC, indicam que a ionização das vacâncias de oxigênio no BFO dopado com Ca produzem elétrons para compensar os portadores de buracos introduzidos pelo aceitador para manter o estado de valência +3 dos íons de ferro. A aplicação de um campo elétrico gera cargas positivas móveis fornecidas pelas vacâncias de oxigênio, as quais se movem na estrutura visando encontrar um novo equilíbrio termodinâmico (BUNGET; POPESCU, 1984; SZOT et al.,2006). Como exemplo, vacâncias de oxigênio podem se mover e acumular-se perto da superfície para condições polarizadas negativamente. Como resultado, as vacâncias de oxigênios doadoras e os íons de Cálcio aceitadores são localizados desbalanceados; portanto a região superior da superfície possuirá portadores do tipo-n, enquanto que a região próxima ao eletrodo inferior será do tipo-p. Essa junção dirigida pelo campo elétrico explica a formação de um diodo. Aplicando um campo

elétrico oposto, as vacâncias de oxigênio se movem para o estado original uniformemente distribuído, teremos um isolante eletrônico. Os portadores do tipo-n tendem a ser fortemente localizados, devido a duas razões: (a) Vacâncias de oxigênio diminuem energeticamente os níveis adjacentes de Fe 3d, resultando em uma banda impura localizada a 0,28eV abaixo da mínima banda de condução. e b) A banda de condução é principalmente composta de orbitais t_{2g} do Ferro. A energia entre as vizinhanças do orbital t_{2g} não é tão grande como a banda eg do Fe e a 2p do O, resultando portanto em uma relativamente grande massa efetiva (TAKADA, 2007). Assim sendo, existe uma fronteira entre a região condutiva do tipo p e a região isolante do tipo n ao longo da direção do campo elétrico.

2.2 HISTERESE FERROELÉTRICA

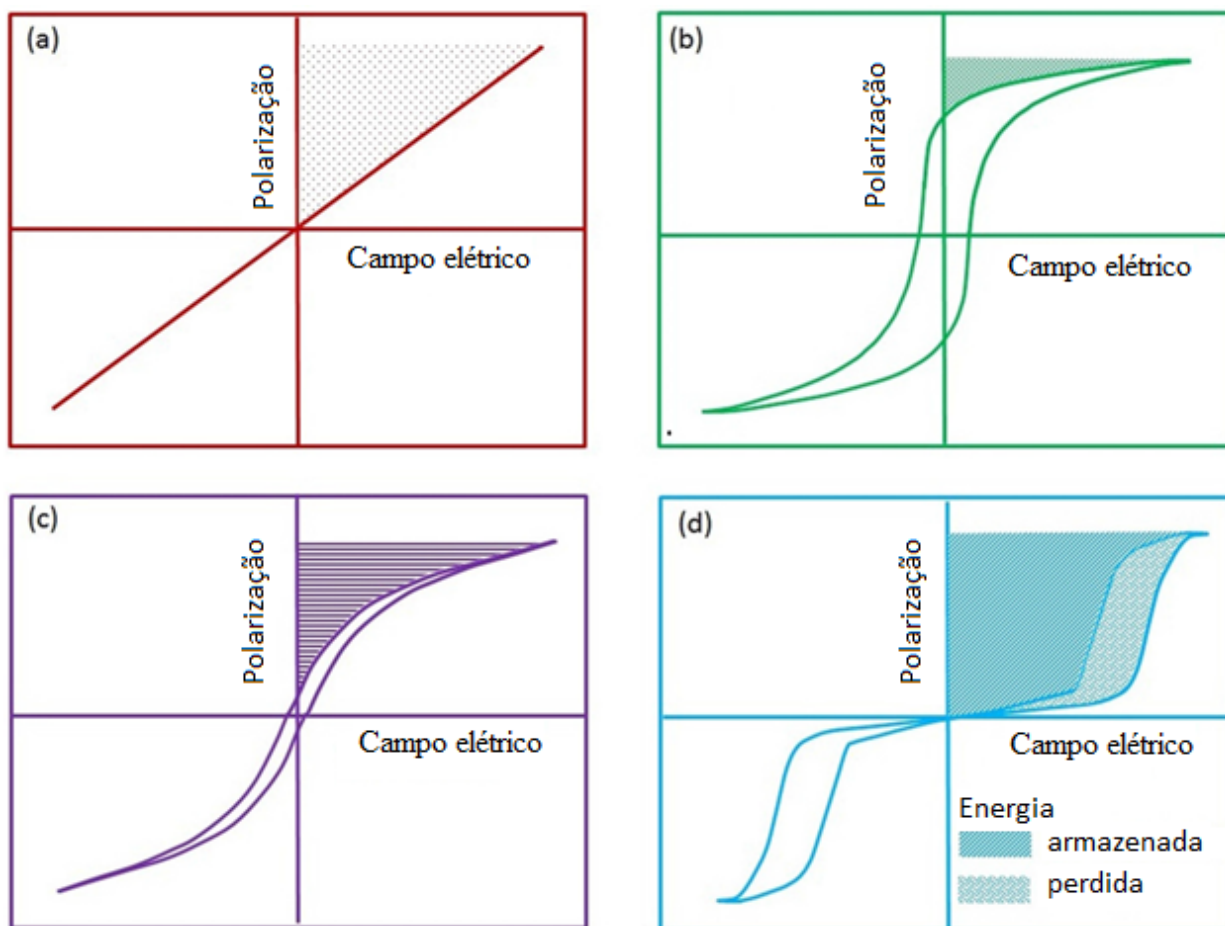
A histerese é a tendência de um material ou sistema conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que a gerou. A curva de histerese (polarização vs. campo elétrico) é uma das medidas mais importantes a ser realizada num material ferroelétrico para caracterizar seu comportamento elétrico. Esse “loop” é muito similar ao “loop” magnético (magnetização vs. campo magnético) obtido para um material ferromagnético.

As curvas de histerese ferroelétrica podem ser de vários tipos e formas e podem identificar o material de uma forma específica. A Figura 5 apresenta algumas formas para os “loops” de histereses:

- (a) Representa um material dielétrico (paraelétrico), típico de um capacitor;
- (b) Um “loop” altamente não-linear de baixo campo coercitivo (típico de uma memória ferroelétrica);
- (c) Um “loop” estreito não linear, característico de um material relaxor;
- (d) Um “loop” duplo típico de não memória, obtido para um material antiferroelétrico.

Para os materiais que apresentam memória, a alta polarização remanescente (P_r) demonstra a polarizabilidade interna. Para um dado material, o campo coercitivo (E_c) é um indicativo do tamanho de grão, isto é, baixo E_c significa maior tamanho médio de grão. Um deslocamento do ponto de voltagem 0 (normalmente a curva de histerese é simétrica) indica a presença de cargas espaciais originadas de dipolos internos (“internal bias”) (HAERTLING, 1987).

Figura 5 - Curvas de histereses e energia armazenada típicas de vários tipos de cerâmicas ferroelétricas: (a) Capacitor; (b) Memória ferroelétrica; (c) Relaxor; (d) Material antiferroelétrico



Fonte: Chauhan et al. (2015).

2.3 RESISTÊNCIA A FADIGA

Outra propriedade muito importante para o desempenho de filmes multiferróicos para aplicações em memórias é a resistência à fadiga. A fadiga ferroelétrica é a perda da capacidade de polarização após vários ciclos de polarização e despolarização. Ao longo destes diversos ciclos, os domínios tendem a reter determinada polarização e quando são invertidos pela aplicação de um campo elétrico oposto, a inversão não é completa. Desta forma, a tendência é que, depois de certo tempo, o campo já não produz efeito algum sobre a orientação dos domínios.

Este problema está relacionado com a interação dos eletrodos de platina com o filme e com a presença de cargas espaciais ou defeitos que se acumulam na interface entre o filme e

os eletrodos. Um dos mecanismos explica a alta fadiga apresentada pelos materiais com estrutura perovskita, é que a cada ciclo de polarização são geradas vacâncias de oxigênio que migram através da estrutura cristalina até encontrar a interface com o eletrodo, onde ficam aprisionadas. O acúmulo de vacâncias de oxigênio no eletrodo degrada a interface filme-eletrodo, deteriorando as propriedades ferroelétricas do material. Outra proposta é que a fadiga não está só relacionada à presença de vacâncias de oxigênio, mas também ao ordenamento dessas vacâncias, o qual pode causar imobilização das paredes dos domínios.

2.4 FILMES FINOS

A preparação na forma miniaturizada de filmes finos, tem sido uma maneira encontrada para aplicação de materiais em memórias ferroelétricas (AL-SHAREEF, 1994). Assim, diversos problemas podem ser resolvidos como: aumento da polarização remanescente, diminuição da resistência elétrica, redução da densidade de corrente e do campo coercitivo. As espessuras dos filmes ferroelétricos influenciam os parâmetros de rede, a tensão, a densidade de corrente e as propriedades ferroelétricas (BOUREGBA et al., 2006). Lee estudou a dependência da propriedade elétrica com a espessura do filme de BFO preparado por “rf-sputtering” em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e verificou que a cristalinidade dos filmes de BFO e a intensidade dos picos de Bi₂O₃ aumenta com o aumento da espessura do filme (LEE et al., 2007).

Como alternativa para obtenção de filmes ferroelétricos texturizados tem-se empregado a deposição de filmes finos em espessuras controladas a partir de uma resina polimérica, em substratos que possuam parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica semelhantes aos do material depositado. A ideia principal é a obtenção de filmes texturizados na direção cristalográfica de interesse, ou seja, em que as propriedades elétricas sejam maximizadas.

Têm sido empregados diferentes métodos para a produção de materiais cerâmicos com estrutura perovskita com potencial aplicação em memórias ferroelétricas, tais como: sol-gel, spray-pirólise, mistura de óxidos, síntese mecano-química, entre outros (LEE et al., 2007; MARSH et al., 1993; WERNBERG et al., 1993). As numerosas aplicações de materiais com esta estrutura têm motivado os investigadores a desenvolver e explorar métodos de síntese, tanto físicos como químicos. Em geral, os métodos químicos têm recebido especial atenção porque são promissores como rota de síntese para obter melhores materiais nano estruturados (GONZALEZ et al., 2003; PECHINI, 1967; ZANETTI et al., 1999). Um método químico derivado do sol-gel que vem sendo muito estudado é o método dos precursores poliméricos.

Este tem sido empregado com êxito na obtenção de uma grande variedade de materiais cerâmicos por envolver etapas de baixo custo, que permitem melhor controle estequiométrico e menor temperatura de síntese, e tem a possibilidade de trabalhar em solução aquosa e de não exigir cuidado especial com atmosfera. Têm sido desenvolvidos recentemente filmes finos pelo método de precursores poliméricos com bons resultados (MASUDA; NOZAKA, 2003).

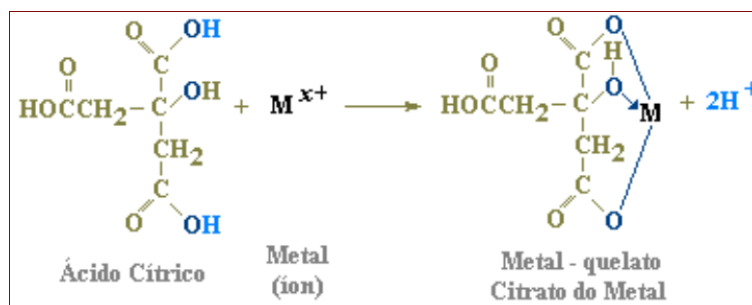
O método dos precursores poliméricos ou método Pechini é baseado na capacidade que certos ácidos fracos (ácido α -hidroxicarboxílico) tem para formar quelatos com vários cátions. Muitos dos quelatos metal-ácido cítrico formados são solúveis e estáveis em uma mistura de etilenoglicol e água. A esterificação do ácido cítrico ocorre na presença de etilenoglicol em temperaturas próximas a 100 °C. O polímero pode ser queimado em baixas temperaturas

(300 – 400 °C). A formação de fases cristalinas com composição química homogênea e com alta reatividade superficial (no caso de pós) pode ser obtida por calcinação em temperaturas na faixa de 500 a 700 °C. Nos filmes, a temperatura para queima pode ser ainda menor e a matéria orgânica pode ser eliminada mais rapidamente pois a razão superfície /massa é muito maior.

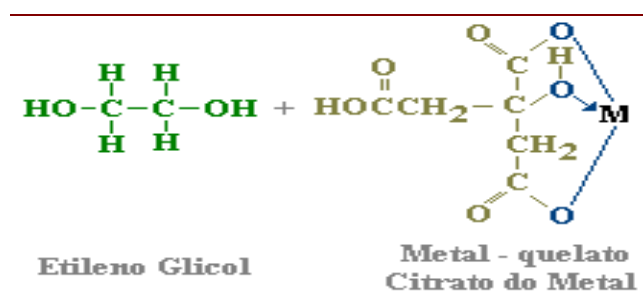
A adição de etilenoglicol à mistura leva a formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma resina orgânica. Finalmente, os resíduos orgânicos são removidos pela calcinação da mistura no intervalo de 300 a 400 °C. Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico como ilustra a Figura 6. Os íons metálicos de interesse são fornecidos por vários sais inorgânicos. Este método permite a redução de custos, controle da estequiometria da composição e produção em grande escala.

Figura 6 - Processamento geral de obtenção de óxido metálico via método Pechini, onde M é o metal para formação do óxido e L o íon dopante

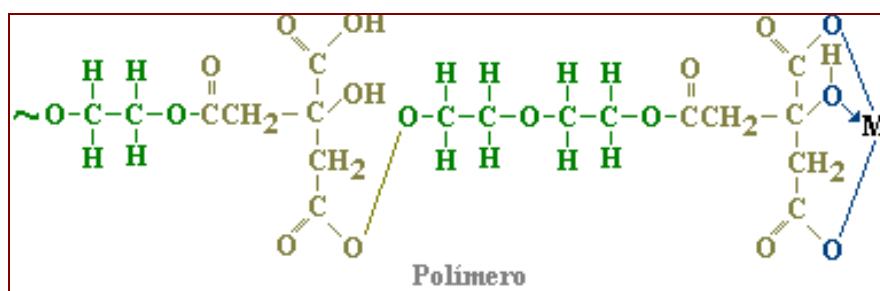
1ª Etapa:



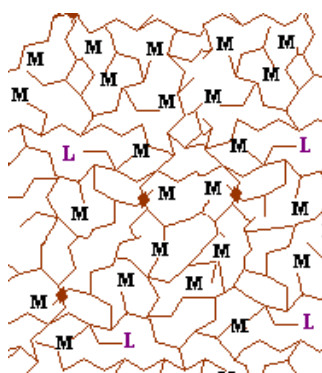
2ª Etapa:



Polimerização:



Poliesterificação:



Fonte: Produção do próprio autor

Os complexos de citratos tendem a ser estáveis devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico, como

mostrado nos esquemas abaixo. Os íons metálicos de interesse são fornecidos por vários sais inorgânicos. A adição de etilenoglicol a mistura leva a formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização com o ácido cítrico e o etilenoglicol em excesso, formando uma resina orgânica. Assim, a resina retém os cátions distribuídos de maneira homogênea ao longo das cadeias poliméricas mesmo durante a queima.

Por haver uma grande proximidade de íons e a reação ser altamente exotérmica, a resina pode ser queimada a baixas temperaturas (400-500°C) com a formação de fases cristalinas com composição química homogênea e com alta reatividade superficial (no caso dos pós). Para os filmes a temperatura de queima pode ser ainda menor e a matéria orgânica pode ser eliminada mais rapidamente pois a razão superfície/massa é muito maior.

Este método permite a redução de custos, controle da estequiometria da composição e produção em grande escala.

2.5 TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES

O modo como se processa o tratamento térmico dos filmes, influência de forma significativa as características estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes. Neste trabalho utilizaram-se dois modos de tratamento térmico: forno convencional e forno micro-ondas. O uso das micro-ondas teve início com as comunicações, seguindo para o cozimento de alimentos, fundição, refinação, secagem, têmpera, cura e sinterização das cerâmicas, como sinterização de alumina (KATZ, 1992; LEE, 1999), titanatos (CHEN, 2000) e estruturas perovskitas (ABOTHU, 1999)

As micro-ondas encontram-se na região do espectro eletromagnético, em que o comprimento de onda está na faixa de 1mm a 1m (300 MHz a 300 GHz). Dentro desta região do espectro eletromagnético operam os aparelhos telefônicos celulares, radares, satélites de comunicação e fornos. O forno micro-ondas consiste basicamente de três componentes: fonte de geração de micro-ondas (magnétron), linha de transmissão e o aplicador. A fonte de micro-ondas gera radiação eletromagnética, a linha de transmissão leva esta ao aplicador. Assim sendo, no aplicador a radiação é absorvida ou refletida pelo material. O projeto da fonte de microondas, linha de transmissão e aplicadores necessita do conhecimento e entendimento da teoria eletromagnética. As equações eletromagnéticas de Maxwell descrevem o comportamento do campo eletromagnético no tempo e permitem uma análise teórica de cada um dos componentes do forno (METAXAS, 1995).

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = \rho \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = \nabla \cdot (\mu \mathbf{H}) = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \partial \mathbf{B} / \partial t \quad (3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \partial \mathbf{D} / \partial t. \quad (4)$$

- Em que $\nabla \cdot$ é o operador de divergência, $\nabla \times$ é o operador rotacional, $\mathbf{D}$ é a densidade de fluxo elétrico, $\mathbf{E}$ é a intensidade do campo elétrico, $\mathbf{B}$ é a densidade de fluxo magnético, $\mathbf{H}$ é a intensidade do campo magnético, ρ é a densidade de carga, ϵ é a permissividade elétrica do material, μ é a permeabilidade magnética do material e $\mathbf{J}$ é o vetor da densidade de corrente elétrica
- Em geral, os materiais podem ser divididos em três grandes classes com relação as suas interações com as micro-ondas: transparentes, em que a energia das micro-ondas passa sem ser absorvida (estes materiais possuem baixa perda dielétrica); opacos, em que as micro-ondas não passam, mas são refletidas (materiais condutores) e aqueles com alta perda dielétrica que absorvem a energia de micro ondas.
- A interação das micro-ondas com os materiais ainda não foi totalmente compreendida. O comportamento dos campos eletromagnéticos, a composição química, forma e tamanho do material, mudanças de estrutura durante o processamento, a composição e o projeto de cavidade são variáveis que necessitam de um maior estudo para serem dominadas. Sabe-se que a geração de energia eletromagnética resulta da aceleração das cargas. A transferência de calor no processamento com micro-ondas ocorre por intermédio da conversão de energia eletromagnética para energia térmica. Como as micro-ondas podem penetrar nos materiais, o aquecimento pode ser gerado dentro do material, reduzindo o tempo de processamento e então melhorando a sua qualidade final. A transferência de energia e a interação das micro-ondas com o material são afetadas pela estrutura molecular do material. Isto faz com que diferentes propriedades dielétricas apresentem distintas interações com as micro-ondas (THOSTENSON, 1999). Os magnétrons são usados frequentemente na geração das micro-ondas. Tubos de magnétrons usam estruturas ressonantes para gerar o campo eletromagnético, e portanto, são somente capazes de gerar um campo magnético de frequência fixa. A energia eletromagnética produzida no magnétron é acoplada a uma linha de transmissão. As linhas de transmissão são tubos ocos, por onde as ondas eletromagnéticas propagam-se até os duplicadores. A forma de tubo mais utilizada é a

retangular. Os aplicadores funcionam como antenas irradiadoras, entregando as ondas eletromagnéticas vindas de linha de transmissão à cavidade do forno. Aplicadores do tipo multimodos são utilizados, em fornos micro-ondas domésticos, os quais dependendo da forma do projeto de cavidade do forno podem ser de ressonância simples ou multimodos (CLARK, 2000). No caso de fornos micro-ondas domésticos, têm-se aplicadores do tipo multimodos que resulta em múltiplos pontos quentes dentro da cavidade do forno. Desta forma a uniformidade da energia eletromagnética irá depender da modificação do campo eletromagnético dentro da cavidade do forno micro-ondas. No processamento de materiais por micro-ondas utilizam-se basicamente dois métodos para o tratamento térmico: aquecimento direto em que a energia das micro-ondas é absorvida no cristal da amostra, ocorrendo o aquecimento de dentro para fora devido a emissividade térmica e o método chamado aquecimento híbrido, em que um material de alta absorção de energia de micro-ondas é utilizado para aquecer a amostras. Os materiais que proporcionam aquecimento híbrido são chamados de susceptores. O aquecimento das amostras durante o tratamento térmico pode ser otimizado pelo controle da potência média de saída de tubos de magnétron. Isto pode ser realizado pelo ajuste do período de operação, corrente de cátodo ou campo magnético no magnétron. Nos fornos de micro-ondas domésticos a potência média pode ser controlada pelo período de operação (AMANUMA, 1995). A energia na frequência das micro-ondas está sendo utilizada para o processamento de materiais a alta temperatura. Esta tecnologia proporciona as seguintes vantagens: redução nos custos do processamento, melhora na qualidade da produção, aquecimento rápido e uniforme, baixas temperaturas de sinterização e obtenção de materiais com propriedades únicas, as quais não são obtidas utilizando-se processos convencionais (BIRNBOIM, 1999). Bernède e Assmann (2000) obtiveram filmes de CuInSe_2 em um forno micro-ondas doméstico, em substrato de vidro condutor. Entretanto, os filmes apresentaram trincas e poros, além de uma fase binária e cobre na superfície do filme. Brewer et al (1992) obtiveram filmes finos de diamante adaptando um magnétron, utilizado em fornos micro-ondas doméstico, para a produção do plasma no processo de deposição química por vapor. Mesmo com a utilização de um magnétron convencional este processo mostra-se caro e complexo se comparado com o sistema proposto neste trabalho. Baek et al (2001) obtiveram filmes finos de zéolita utilizando um processo hidrotérmico, com aquecimento por micro-ondas. No processo hidrotérmico por micro-ondas é possível utilizar temperaturas, em torno de 200 °C (KOMARNENI,

2002), as quais não são suficientes para a cristalização da maioria dos óxidos. Com a utilização do sistema desenvolvido neste trabalho é possível obter temperaturas de cristalização em torno de 1400 °C (valor limitado pela temperatura máxima suportada pelo material do protetor térmico). Neste trabalho, mostra-se que é possível estudar e desenvolver dispositivos para aplicações em memórias FeRAMs utilizando-se técnicas de baixo custo no tratamento térmico dos filmes finos. Os filmes finos são obtidos por tratamento térmico híbrido (susceptor/microondas), em que a radiação de microondas no susceptor (material com alta perda dielétrica) promove o aquecimento do mesmo e este calor é transferido para o filme. Filmes finos com monocamada ou multicamadas podem ser obtidos utilizando este aparato.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados no trabalho estão citados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.

Reagentes	Pureza (%)	Procedência	Fórmula
Óxido de Bismuto	99,5	Riedel-de-Haen	Bi_2O_3
Nitrato de Ferro Nonahidratado	98,0	Riedel-de-Haen	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Carbonato de Cálcio	99,9	Aldrich	CaCO_3
Ácido Nítrico	99,5	Merck	HNO_3
Ácido Cítrico (anidro)	99,5	Synth	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Etilenodiamina	99,8	Aldrich	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$
Etilenoglicol	99,5	Aldrich	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Carbonato de Lantânio	99,5	Merck	La_2CO_3
Acetato tetrahidratado de cobalto	98,0	Aldrich	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Acetato de Estrôncio	95,0	Aldrich	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$

Fonte: Produção do próprio autor.

3.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE

3.2.1 Preparação das soluções precursoras para deposição dos filmes – Método Pechini

Para a preparação das soluções de BiFeO_3 pura e dopada com cálcio, pesou-se o óxido de bismuto, adicionou-se água, seguido da adição de gotas de ácido nítrico até dissolução completa do óxido. Em outro becker pesou-se o nitrato de ferro nonahidratado, sob constante agitação, adicionando água para dissolução do sal. Nas soluções dopadas com cálcio adicionou-se o carbonato de Ca previamente pesado. Em cada Becker, adicionou-se ácido cítrico e etilenoglicol sob agitação e aquecimento a aproximadamente 90°C . O conteúdo de todos os beckers foi mixturado até a formação de uma resina polimérica estável. O pH da

solução resultante foi ajustado entre 8 e 9, utilizando etilenodiamina, a solução resultante tornou-se límpida e estável.

Foram preparadas duas resinas; uma com um excesso de 2,5% em mol (resina 1) e a outra com excesso de 5% em mol (resina 2) de óxido de bismuto, esse excesso foi utilizado para compensar a perda de Bi durante o tratamento térmico, devido a sua alta volatilidade. As resinas assim obtidas podem ser utilizadas diretamente para a deposição dos filmes.

As soluções foram preparadas a partir dos óxidos de modo a obedecer às estequiometrias citadas a seguir:

- a) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0)$ - BFO
- b) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,10)$ – BFOCa010
- c) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,20)$ – BFOCa020
- d) $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ para $(x = 0,30)$ - BFOCa030

Para obtenção das resinas utilizadas para deposição dos eletrodos óxidos, partiu-se de soluções previamente padronizadas por gravimetria visando à formação das composições LaNiO_3 e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$

A resina 1 não apresentou bons resultados, logo nas primeiras caracterizações de DRX, indicando que 2,5% de excesso de Bismuto são insuficientes para compensar a volatilidade do mesmo durante a cristalização do filme, indicando presenças marcantes de fases secundárias. Portanto foi descartado do trabalho as caracterizações realizadas com a resina1.

3.2.2 Determinação das viscosidades das soluções

Para a determinação das viscosidades das soluções foi utilizado um reômetro denominado Brookfield modelo DV III, o qual está acoplado a um controlador de temperatura e a um computador 486 e a um programa (Rheowin). Uma quantidade do fluido é colocada dentro de um copo, na qual se coloca um “spindle” (espécie de agitador que movimenta a solução) e realiza a leitura dos dados. Para a realização das medidas utilizou-se o spindle SC4 - 18 e trabalhou-se com uma velocidade de 250 RPM a temperatura ambiente. □□

3.2.3 Limpeza dos substratos

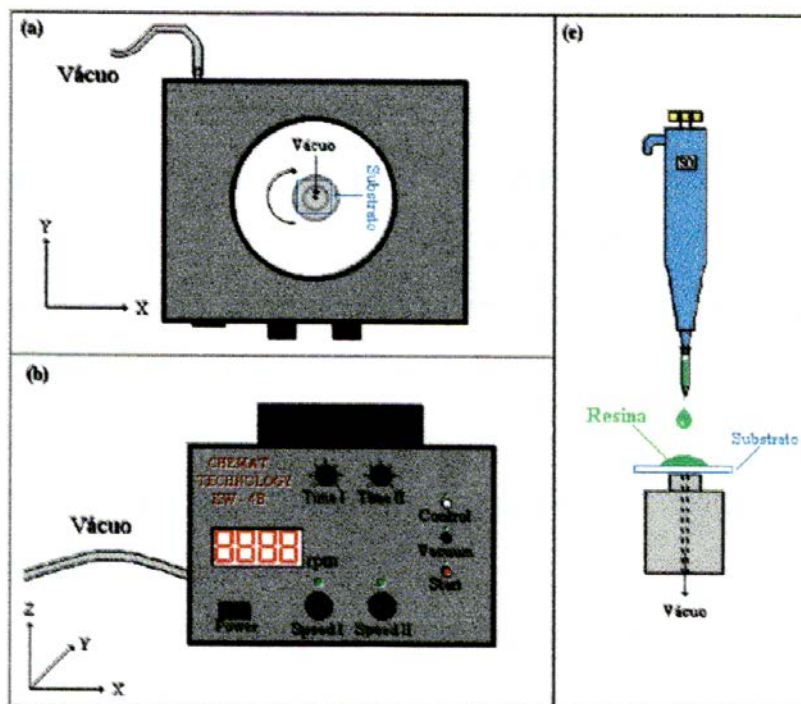
Os substratos de silício recoberto com platina [111], (Pt/TiO₂/SiO₂/Si), utilizados para deposição dos filmes de BFO foram cortados em pedaços de aproximadamente 1 cm² utilizando-se de uma ponta de diamante. O método de limpeza destes substratos foi realizado da seguinte maneira:

- a) imersão dos substratos em solução extran por 30 minutos no banho de ultra-som;
- b) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultra-som com água deionizada durante 30 minutos;
- c) imersão dos substratos em álcool isopropílico por 30 minutos no banho de ultra-som
- d) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultra-som com água deionizada durante 10 minutos
- d) imersão dos substratos em solução sulfocrômica por 5 minutos no banho de ultra-som;
- e) enxágue com água deionizada em abundância e banho de ultra-som com água deionizada durante 10 minutos
- e) para uso, foram secos a 100°C em placa de aquecimento.

3.2.4 Deposição dos filmes

Para a deposição dos filmes foi utilizada a técnica de "Spin-Coating" multicamadas. Nesta técnica, a solução é gotejada sobre o substrato, espalhando uniformemente a solução em sua superfície e formando um filme amorfo. Os parâmetros de velocidade e tempo de rotação do substrato foram fixados em 5000 rpm durante 30 segundos. A espessura do filme foi controlada pela deposição seguida do tratamento térmico, de várias camadas. Os filmes foram preparados com diferentes números de camadas (espessura variando de 200 a 300 nm). A esquematização do spin-coating está apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Vista superior (a), (b) Frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.2.5 Tratamento térmico dos filmes

O processo de tratamento térmico dos filmes influencia de forma significativa às características estruturais, morfológicas e elétricas destes filmes. Após a deposição dos filmes em substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si, procedeu-se um estudo com várias rotas de tratamento térmico a fim de obter as melhores condições para obtenção de filmes cristalinos com a fase pura, sem trincas e homogênea. As seguintes rotas foram estudadas:

Rota 1: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Foi utilizada uma taxa de aquecimento: (a) 5 °C/min até 500 °C por 2h.

Rota 2: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas:

(a) 3 °C/min até a temperatura de decomposição térmica dos compostos orgânicos (300 °C) e

(b) acima de 300 °C utilizou-se 5 °C/min, até 500 °C por 2 h.

Rota 3: Pré-tratamento térmico em chapa de aquecimento a 250 °C por 10 minutos para eliminação da matéria orgânica. Em seguida foi feito o tratamento térmico em forno tipo mufla para cristalização da fase desejada. Foi utilizada apenas uma taxa de aquecimento:

(a) 5 °C /min até 500 °C por 2 h.

Rota 4: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas:

(a) 10 °C/min até a temperatura de decomposição térmica dos compostos orgânicos (300 °C) por 10 minutos e

(b) acima de 300 °C utilizou-se 5 °C min, até 500 °C por 2h.

Rota 5: Tratamento térmico em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas etapas foram utilizadas:

(a) o forno foi pré-aquecido a 300 °C e o filme foi inserido no forno já aquecido

(b) tratamento térmico a 500 °C por 2h com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria consiste em medir a variação de massa da amostra em função da temperatura, a uma taxa constante de aquecimento, permitindo acompanhar o comportamento térmico das amostras por reações que envolvam variação de massa. Os resultados são apresentados pela curva termogravimétrica (TG), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos.

Visando determinar a melhor condição de calcinação para obtenção das fases BFO puro e dopado com samário fez-se TG da resina, a fim de acompanhar as reações de decomposição da matéria orgânica e formação dos óxidos cerâmicos. O aparelho utilizado foi o Netszch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2 (Unesp-Instituto de Química). O padrão utilizado foi alfa alumina (α -Al₂O₃), e as amostras

foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm³/min.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases formadas nos filmes. A formação das fases cristalinas, em função da variação dos parâmetros estudados, foi acompanhada mediante difratometria de raios X. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com anodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação K α de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada 0,02 θ^0 .

Os raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos de um cristal é dada pela relação $2d \sin\theta = n\lambda$, que é a lei fundamental da cristalografia de raios X, conhecida como lei de Bragg em que: n = número de ondas, d = distância interplanar, λ = comprimento de onda do feixe monocromático e θ = ângulo de difração. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda (λ), o raio refletido emergirá apenas nos ângulos (θ), para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar d_{hkl} .

Técnica utilizada para determinar as fases presentes, ordenamento a longa distância e cristalinidade. As amostras foram analisadas no difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo RINT-2000 alocado na (UNESP-ARARAQUARA), Figura 8. Com intervalo de 2 θ entre 20° e 70°, incremento $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$, tempo de contagem por ponto = 0,3s e radiação utilizada Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

Figura 8 - Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000



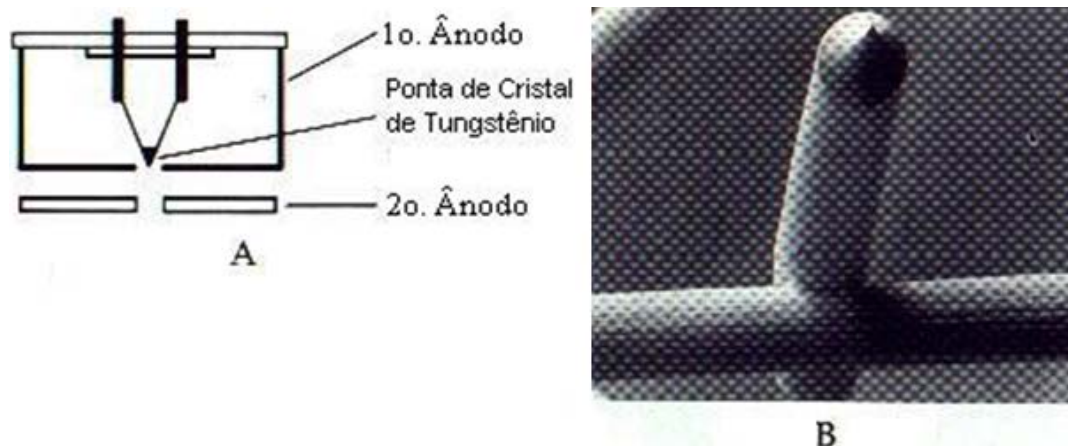
Fonte: Produção do próprio autor - Sala de Difração de raios X.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo (Field Emission Gun ou FEG)

A operação do feixe de emissão de campo depende do princípio da física chamado emissão de campo, no qual, em alto vácuo, elétrons são fisicamente emitidos por uma ponta curvada de tungstênio muito fina com um campo elétrico aplicado. A diferença de potencial de aceleração do feixe de elétrons é a diferença de potencial entre a ponta de tungstênio e o segundo ânodo. A diferença de potencial positiva de até 2000 V no primeiro ânodo controla a quantidade da emissão de elétrons. As amostras a serem observadas por FEG foram preparadas a partir de uma suspensão do pó a ser analisado em acetona, submetida a ultrassom, e depositadas sobre substrato de silício. O microscópio utilizado para análise das partículas é da marca FEG-VP Zeiss Supra 35. A construção de um típico FEG e seu emissor de elétrons é mostrado na Figura 9.

As amostras a serem observadas por FEG foram preparadas a partir de uma suspensão do pó a ser analisado em acetona, submetida a ultrassom, e depositadas sobre substrato de silício. O microscópio utilizado para análise das partículas é da marca e modelo FEG-VP Zeiss Supra 35.

Figura 9 - (A) Cristal de tungstênio de ponta muito fina é montado em um fio curvado de tungstênio. A capa externa funciona como um primeiro ânodo porque ela é positiva em relação ao cristal de tungstênio. (B) Cristal de Tungstênio.



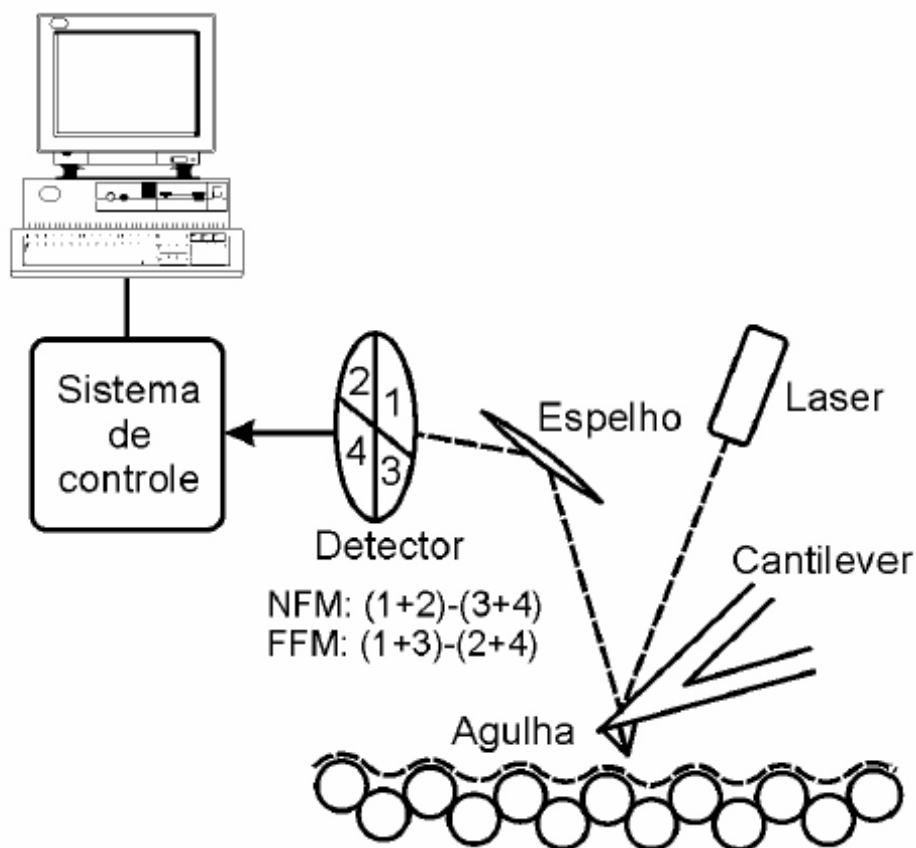
Fonte: Flegler, Heckman, Klomparens (1993).

3.3.4 Microscopia de força atômica (MFA)

As técnicas de microscopia de varredura por força têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido a possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar no nível atômico. O microscópio de força atômica “atomic force microscopy” - AFM, abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfícies dos materiais cerâmicos até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. Embora os materiais cerâmicos tenham uma grande importância tecnológica, muito ainda deve ser feito para o melhor conhecimento de sua morfologia e nanoestrutura. As principais vantagens da MFA quando comparada a MEV, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, além do menor custo dos microscópios quando comparado aos microscópios eletrônicos. Neste tipo de microscópios as imagens são geradas por medidas das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e / ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12}

N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra-sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z, reconstrói-se a imagem por intermédio de software adequado. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, esta força deve ser controlada para que não ocorram danos ao sistema amostra-agulha. O microscópio de força atômica trabalha de forma semelhante a uma agulha de toca-disco (vinil), onde, no lugar da agulha (probe), se encontra o cantilever, que consiste de uma haste flexível em cuja parte inferior é crescida uma ponta com dimensão de poucos microns. Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (x, y e z), com precisão de angstroms (Å). Durante esta varredura, é utilizado um sistema de alinhamento, onde um feixe de laser incide sobre o cantilever e refletindo em um sensor de quatro quadrantes, fornece informação da posição para o sistema de realinhamento e controle. Este corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura e permitir a obtenção da imagem (Figura 10).

Figura 10 - Diagrama de funcionamento do Microscópio de Varredura de Força.



Fonte: Layber (2017).

Os diferentes modos de se obter imagem na microscopia de força atômica variam em função de vários fatores: características da amostra, tipo de cantilever utilizado e tipo de varredura. Neste trabalho foi utilizado o modo contato intermitente (Tapping Mode) para a obtenção das imagens, no qual a natureza da força envolvida é do tipo van der Waals. A agulha do cantilever vibra em alta frequência (dezenas a centenas de kHz) sobre a amostra tocando-a suavemente durante a varredura.

A morfologia superficial, a rugosidade e o tamanho médio dos grãos dos filmes foram analisados por microscopia de força atômica. As medidas foram realizadas com equipamento da Digital Instruments (Nanoscope IIIa), utilizando ponteira recoberta com cobalto. As imagens coletadas referem-se a área de $1 \mu\text{m}^2$.

3.3.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

Esta consiste de uma técnica baseada na análise do espalhamento inelástico da luz monocromática, geralmente oriunda de uma fonte de laser, fornecendo informações sobre o

grau de desordem da rede cristalina de quase qualquer material. Cerca de 99,999% dos fótons incidentes do efeito Raman sofrem espalhamento elástico, do tipo Rayleigh. Este tipo de sinal não apresenta aplicações prática em caracterizações moleculares, sendo que somente em torno de 0,001% da luz incidente produz espalhamento inelástico, útil para este tipo de espectroscopia.

Este método é sensível a mudanças na ordem à média distância da estrutura cristalina, e é frequentemente utilizado para estudar a introdução de defeitos e/ou fases secundárias nos materiais.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RFS100 (UFSCAR), utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 100 mW.

3.3.6 XANES (X-ray absorption near edge structure)

Está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias inter atômicas, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristalográficas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor. As medidas de XANES foram realizadas em temperatura ambiente no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron. A linha é projetada para operar com um alto fluxo de fótons focalizados na amostra para realizar medidas de absorção nos modos de transmissão e fluorescência. A linha pode varrer energias na faixa dos raios X duros, abrangendo de 4 keV a 17 keV

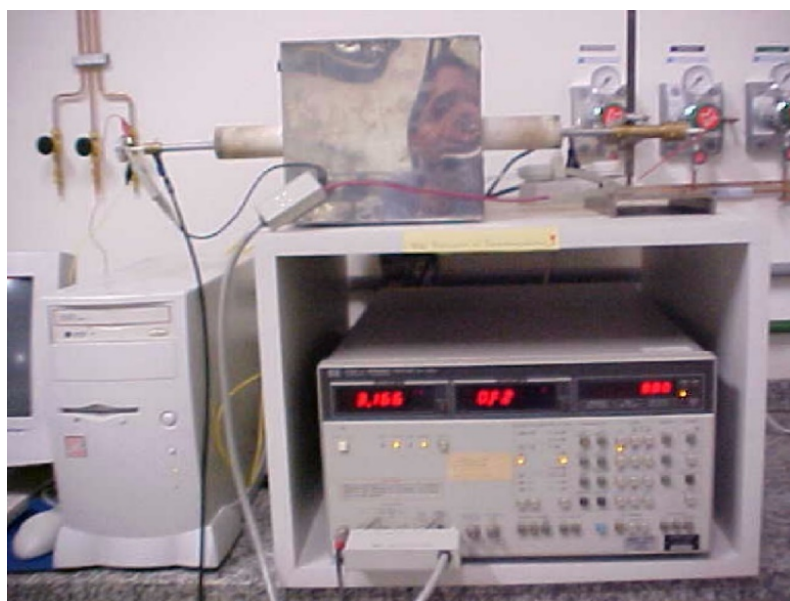
3.3.7 Caracterização dielétrica e ferroelétrica

A fim de se estudar as propriedades elétricas dos filmes, eletrodos circulares de ouro com área de $7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ foram depositados por "Sputtering" na superfície dos filmes por intermédio do uso de uma máscara com furos de diâmetros de 171 μm . As curvas de capacitância em função da voltagem foram medidas usando de um pequeno sinal AC de 10 mV

e frequência de 100 kHz. O sinal AC foi medido na amostra enquanto varreu-se o sinal DC do bias positivo para o negativo. A obtenção do campo coercitivo, E_c , e da polarização remanescente, P_r , foi feita a partir da curva de histerese do material. O sistema que mede a histerese é composto de um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e dois micromanipuladores conectados aos eletrodos de ouro e platina e um computador onde é registrada a curva de histerese (Unesp-Instituto de Química - Araraquara). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A fadiga ferroelétrica foi determinada a partir da aplicação de pulsos bipolares na amostra.

A capacitância e o fator de perda dielétrica ($\tan \delta$) dos filmes de BFO foram medidos à temperatura ambiente usando-se um analisador de resposta à frequência (Hewlett-Packard 4192A Impedance), no intervalo de frequência de 100 Hz a 10 MHz. Foi medida a capacitância retida pelos filmes em função da frequência da onda senoidal usada na medição. Os valores da constante dielétrica relativa foram calculados usando o formalismo do capacitor de placas paralelas. A constante dielétrica (k) de um material varia de acordo com a sua polarizabilidade, bem como por diferentes mecanismos de polarização que dominam em diferentes regiões de frequência.

Figura 11 - Equipamento analisador de impedância modelo 4192 A LF HP utilizando frequências de 100 Hz a 10 MHz



Fonte: Produção do próprio autor - Impedancímetro HP 4192A.

A curva característica de capacitância em função do potencial elétrico aplicado (curvas "butterfly") foi medida usando a configuração condutor /isolante/condutor e um baixo sinal AC de 10 mV a 100 kHz no HP 4192A. Um potencial elétrico DC foi aplicado na amostra varrendo do "bias" positivo para o negativo e retornando ao "bias" positivo (curva C-V). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. O sistema que mede a medida de retenção é composto de um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas sondas as quais são conectadas aos eletrodos de ouro e platina e um computador onde é registrada a medida (Unesp - Instituto de Química - Araraquara).

Figura 12- Equipamento Radiant Technology RT 6000 A utilizado para determinação da vida útil em fadiga dos filmes.



Fonte: Produção do próprio autor - Sala de medidas elétricas.

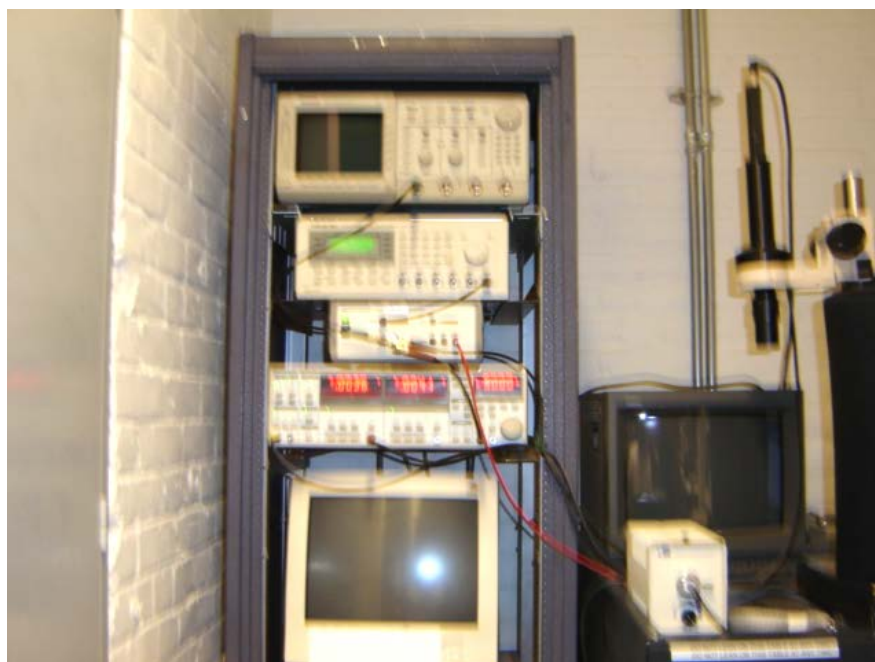
3.3.8 Caracterização dos domínios ferroelétricos e defeitos cristalinos por MFA

Utilizou-se do microscópio de força atômica no módulo de resposta piezoelétrica para acompanhar a formação dos domínios ferroelétricos, em função da concentração de lantânio, rota de cristalização, atmosfera de sinterização, tipo de tratamento térmico bem como do eletrodo inferior. Esta técnica não requer preparação prévia da amostra, sendo um ensaio não destrutivo, e portanto, num mesmo filme é possível avaliar tanto a microestrutura, disposição dos domínios ferroelétricos, bem como as demais características estruturais e elétricas, e correlacioná-las. A visualização dos domínios foi realizada aplicando-se uma voltagem AC na ponta condutiva do "cantiléver" que induziu a uma vibração no material em estudo. Pode-se

aplicar diferentes voltagens com várias amplitudes e polaridades por intermédio do “tip” para induzir a uma polarização local do filme. A voltagem aplicada no filme depende essencialmente da distância amostra-tip, de forma que o “tip” fique mantido em sutil contato mecânico com a superfície, para proporcionar um excelente sinal durante as medidas. Desta forma, a imagem topográfica da superfície do filme pode ser obtida concomitantemente com a imagem dos domínios. O sinal defletido do “cantiléver” é proporcional à polarização do ferroelétrico ao longo da direção da voltagem AC, permitindo o mapeamento em três dimensões de qualquer distribuição de polarização na superfície da amostra. No modo de resposta piezelétrico a frequência do campo elétrico da imagem deve ser bem menor que a frequência ressonante do cantiléver, para evitar a ressonância mecânica do “cantiléver”. Uma voltagem externa causa uma vibração na amostra com a mesma frequência, devido ao efeito piezelétrico direto. A vibração da amostra com a aplicação de uma voltagem AC, tem uma componente do segundo harmônico, devido ao efeito eletrostrictivo e da constante dielétrica. A estrutura do domínio pode ser visualizada monitorando o sinal do primeiro harmônico da fase (sinal de resposta piezoelétrico), que depende da direção da polarização e reverte quando o coeficiente piezoelétrico muda de sinal. Para polarizar a amostra, deve-se aplicar uma voltagem DC. Esta técnica também possibilita caracterizar a reversão dos domínios ferroelétricos, em escala nano métrica.

Nesse experimento utilizou-se um microscópio (Digital Instruments Nanoscope IIIA Multimode), equipado com “cantiléver” de silício recoberto com uma liga de Pt/Ir, para condução elétrica. A força constante típica para este cantiléver é de aproximadamente 5,0 N/m com força de contato variando de 70 - 100 nN.

Figura 13 - Esquema representativo do microscópio de força atômica, acoplado com amplificador “lock-in” para determinação do coeficiente piezoelétrico dos filmes.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.3.9 Determinação do mecanismo de retenção

A fim de se estudar as propriedades ferroelétricas dos filmes finos, eletrodos circulares de ouro com área de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ foram depositados na superfície dos filmes, por intermédio de uma máscara com furos circulares com área de aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$. As medidas de retenção foram realizadas a temperatura ambiente usando o equipamento Radiant Technology RT6000 A (Figura 12). A sequência de pulsos usada para o teste de retenção foi a seguinte: Primeiramente, um pulso triangular foi aplicado para escrever um estado lógico conhecido, depois de um determinado tempo, o estado lógico foi sequencialmente lido pela aplicação de dois pulsos triangulares bipolar. A largura dos pulsos triangulares foi de 1,0 ms. O capacitor polarizado com um pulso de voltagem negativa corresponde ao dígito binário “1.” De forma semelhante, o estado “0” foi escrito polarizando o capacitor com um pulso positivo seguido de leitura depois de um intervalo de tempo com um pulso negativo. O sistema que mede a medida de retenção é composto de um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas probes as quais são conectadas aos eletrodos de ouro e platina e um computador onde é registrada a medida (Unesp - Instituto de Química - Araraquara).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

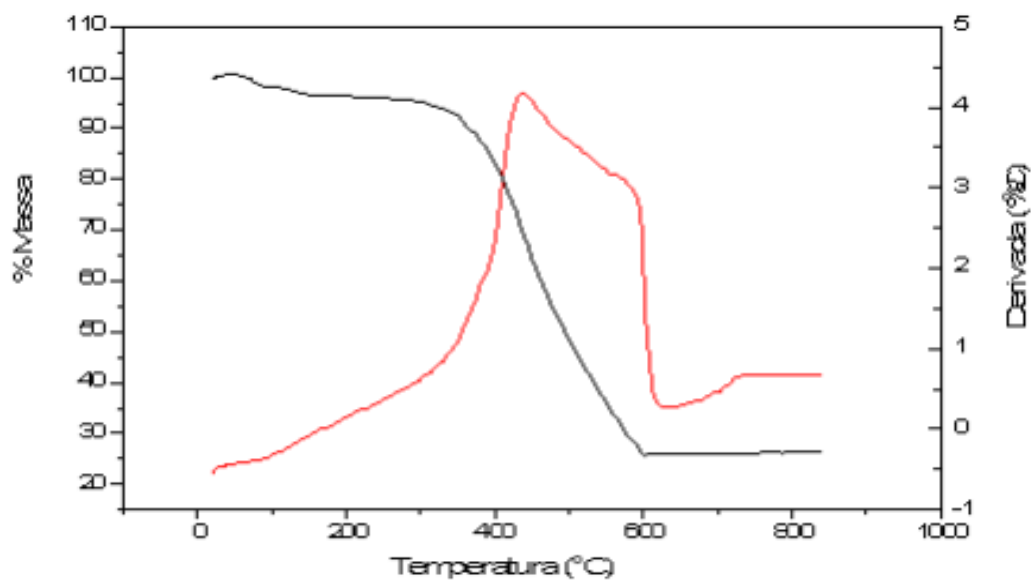
4.1 PÓS MULTIFERRÓICOS

4.1.1 Caracterização das soluções precursoras de BFO

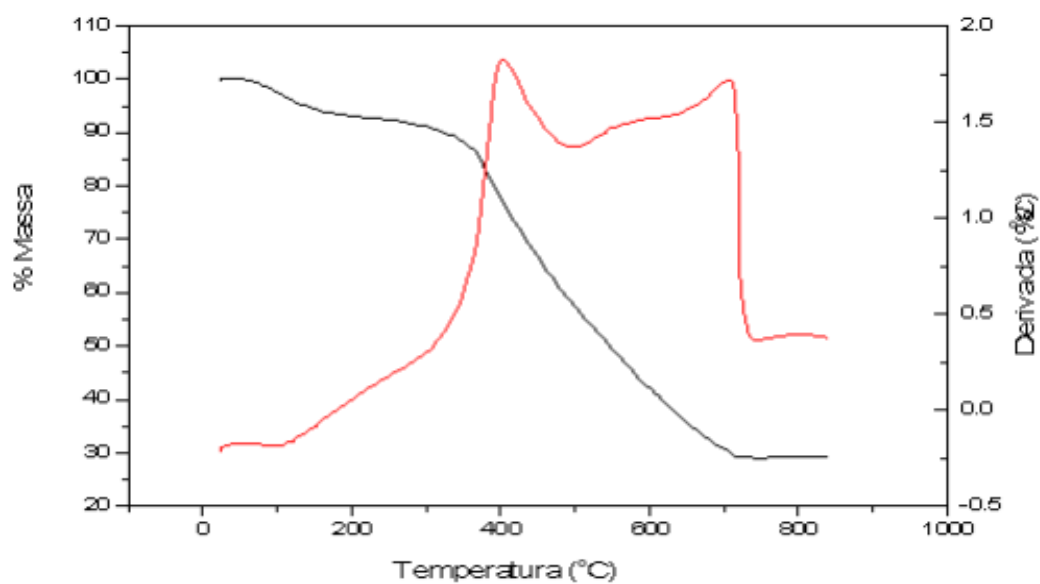
Para verificar qual a melhor temperatura e tempo de tratamento térmico necessários para a obtenção de filmes finos com alta cristalinidade e boa morfologia, realizou-se um estudo sistemático com os pós de BiFeO_3 . É necessário estabelecer as condições de cristalização das fases trabalhando com os pós, porque nos filmes pode haver problemas de interação entre o precursor e o substrato, gerando fases secundárias, orientação preferencial e epitaxial que interferem na caracterização da fase cristalina, pois apresentam picos de difração diferentes aos da ficha cristalográfica da fase hexagonal BiFeO_3 (86-1518) (JCPDS - International Centre for Diffraction Data). O comportamento térmico dos pós obtidos pela calcinação das resinas (5% em mol de excesso de Bi) a 300 °C por 4 horas foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada na curva termogravimétrica (TG), da Figura 14. As curvas termogravimétricas indicam que a decomposição dos precursores ocorre basicamente em duas etapas: (1) Degradação dos polímeros em CO_2 e H_2O ; (2) Perda do restante do material orgânico com a decomposição das carboxilas ligadas aos metais, com consequente formação de uma fase estável metal-oxigênio. Nesta etapa ocorre o início do processo de cristalização da fase BFO. A partir de 600 °C é estabelecido um patamar até 1000 °C indicando que não há mais qualquer tipo de reação ocorrendo.

Figura 14 - Análise Termo Gravimétrica dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ previamente calcinados a 300°C por 4 horas (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$.

(continua)



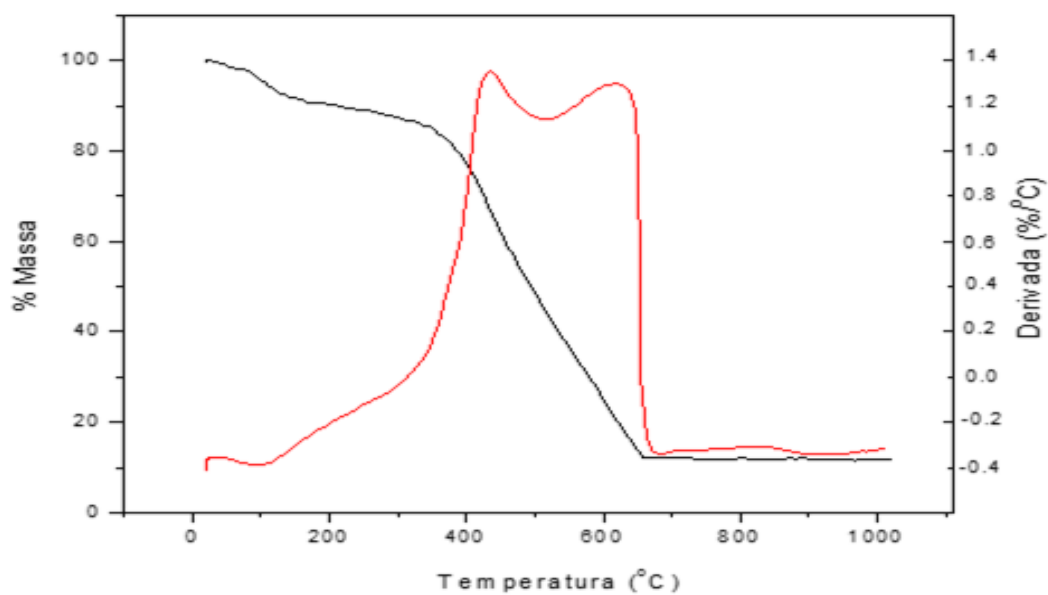
(a)



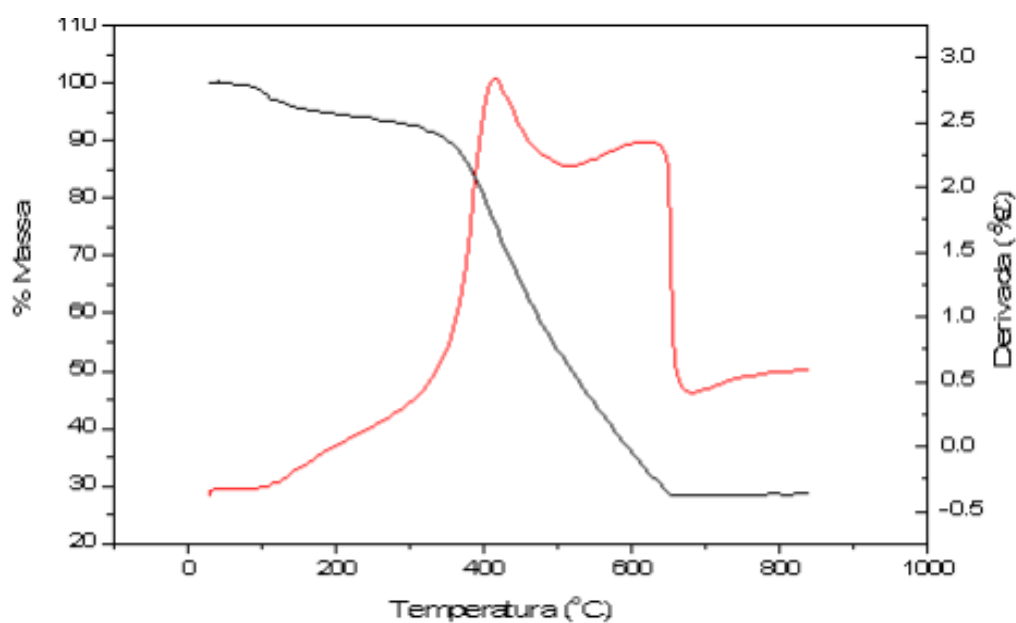
(b)

Figura 15 - Análise Termo Gravimétrica dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ previamente calcinados a 300°C por 4 horas (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$.

(conclusão)



(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.2 Influência da viscosidade na obtenção dos filmes finos ferroelétricos

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é uma quantificação da fricção interna do mesmo. Quanto maior essa fricção interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia. Este parâmetro é crítico para deposição de filmes finos, pois vai influenciar diretamente na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. Com espessuras elevadas é possível induzir trincas no filme durante tratamento térmico. Faz-se, então, necessário o controle deste parâmetro. Diz-se que uma solução tem comportamento reológico de forma Newtoniana, quando a variação da taxa e tensão de cisalhamento for linear. As viscosidades das soluções de BFO puro e dopado foram determinadas pelo viscosímetro de Brookfield. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para cada solução.

Tabela 2 - Viscosidade e pH das soluções BFO puro e dopado, medidas a 25 °C.

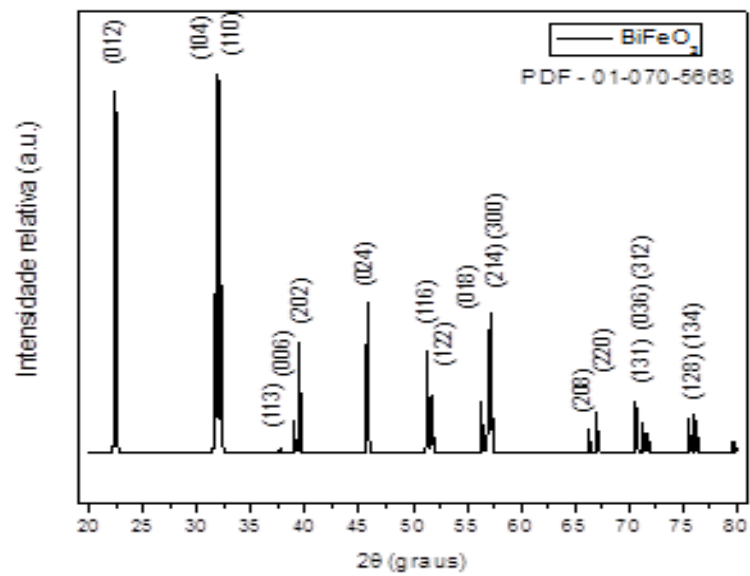
Resina	Solução	pH	η (cP)
Resina 2: 5% de excesso de Bi	BFO	8-9	20,4
	BFOCa10	8-9	21,2
	BFOCa20	8-9	22,0
	BFOCa30	8-9	21,2

Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.3 Estudo dos pós de BiFeO_3 puro e dopado com cálcio

Para melhor entender os difratogramas obtidos no estudo do pó, segue abaixo na Figura 15 o difratograma padrão do BiFeO_3 , segundo a ficha cristalográfica PDF 01-070-5668 e nas Figura 16 (a-d) os difratogramas das possíveis fases secundárias.

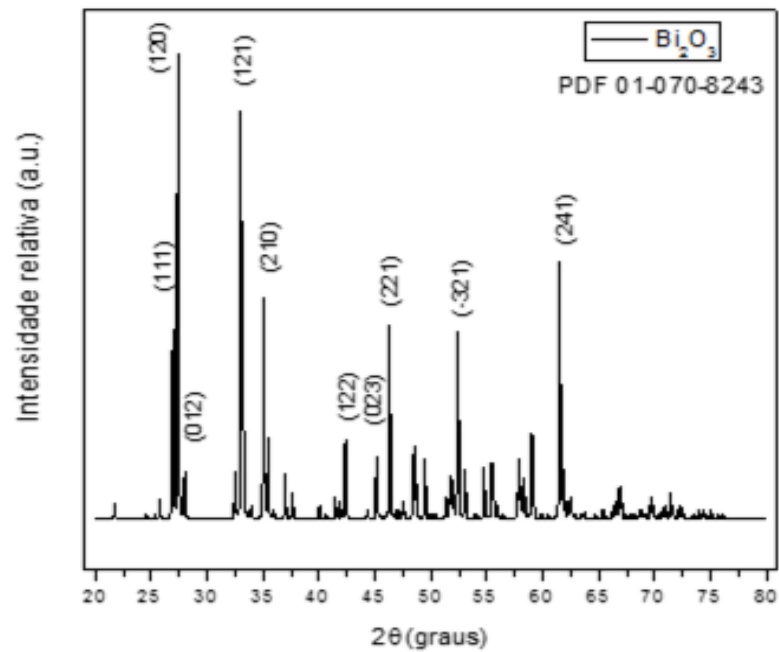
Figura 16 - Difratoograma de raios X do BiFeO_3 , para comparação.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 17 - Difratoogramas de raios X das possíveis fases secundárias: (a) Bi_2O_3 , (b) Fe_2O_3 , (c) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, (d) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ nos difratogramas de BiFeO_3 .

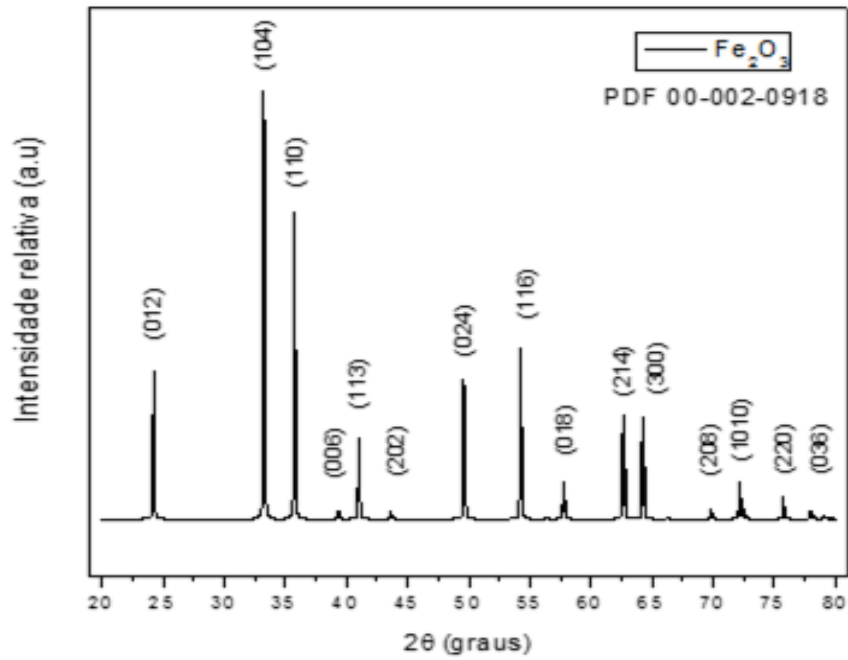
(continua)



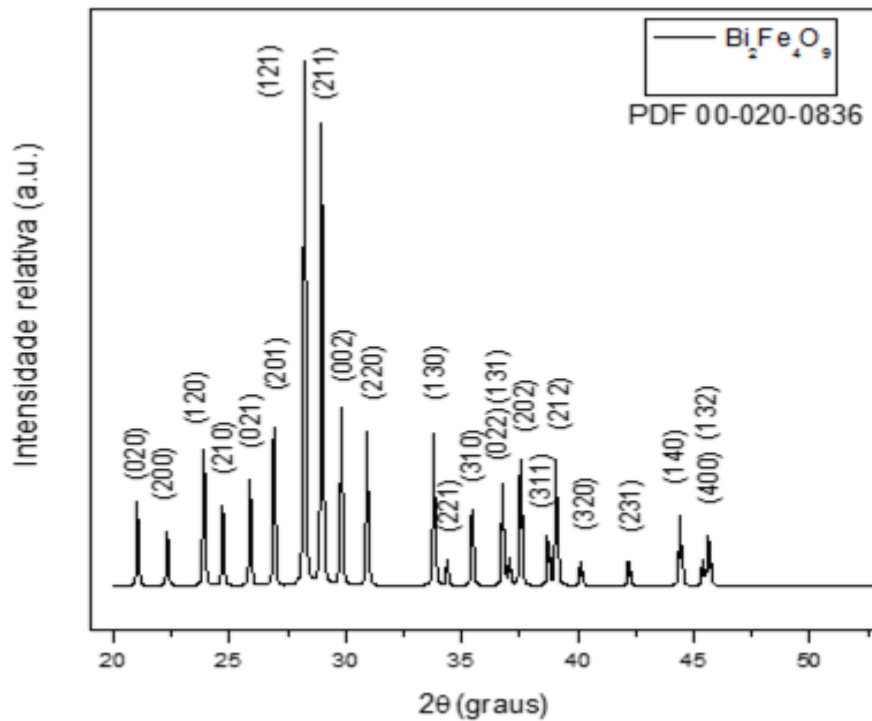
(a)

Figura 18 - Difratomogramas de raios X das possíveis fases secundárias: (a) Bi_2O_3 , (b) Fe_2O_3 , (c) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, (d) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ nos difratogramas de BiFeO_3 .

(conclusão)



(b)



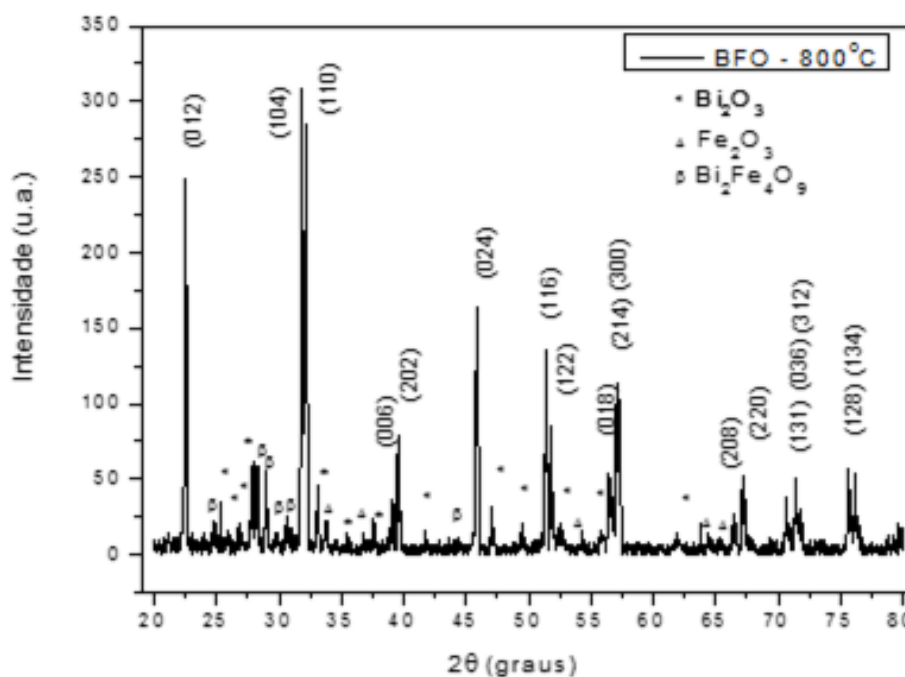
(c)

Fonte: Produção do próprio autor.

As Figuras 17 a 20 ilustram os difratogramas de raios X dos pós-obtidos pela calcinação da resina 2 (5% mol de excesso de Bi) preparada pelo método Pechini, os quais tornam possível acompanhar a formação das fases e cristalização dos compostos em função da temperatura de calcinação das amostras. Todas as amostras foram calcinadas previamente a 300 °C para eliminação da maior parte da matéria orgânica. Em seguida as amostras foram calcinadas a diferentes temperaturas: 800 °C, 850 °C e 900 °C durante 2 horas para a formação da fase de BiFeO_3 desejada. Na Figura 17 (a-d) tem-se o difratograma de raios x dos pós calcinados a 800 °C por 2h. Nota-se que o aumento da temperatura de calcinação favorece a formação da fase secundária de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ para a resina de BFO puro, devido a volatilização do Bi. A adição de dopante diminui a formação de fases secundárias, pois o cálcio ajuda a manter o Bi na rede.

Figura 19 - Difratogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800 °C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

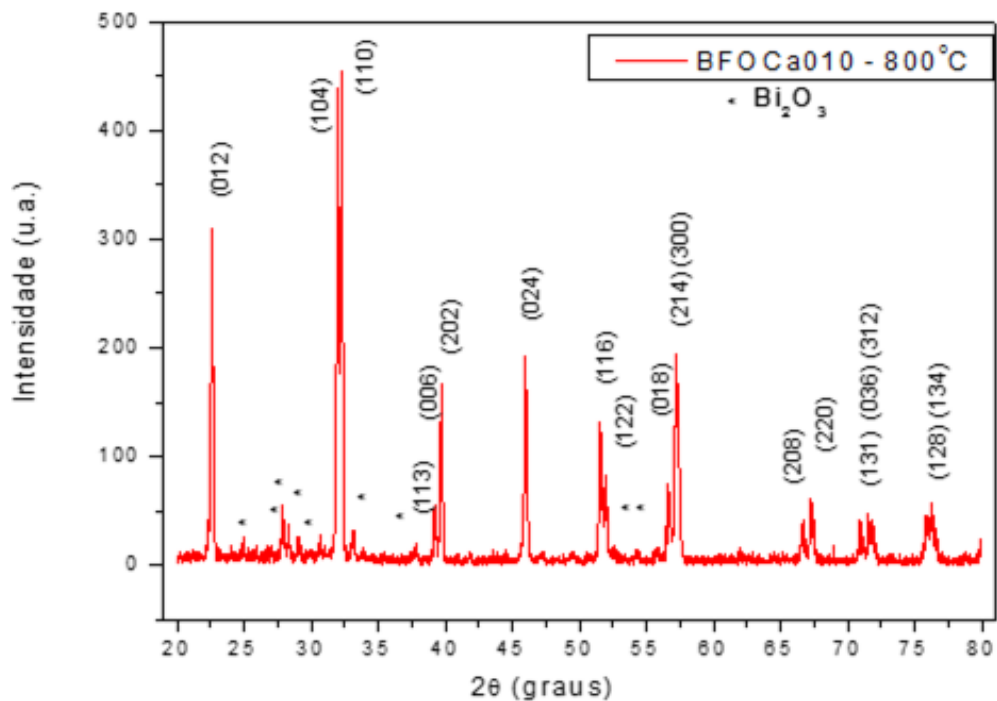
(continua)



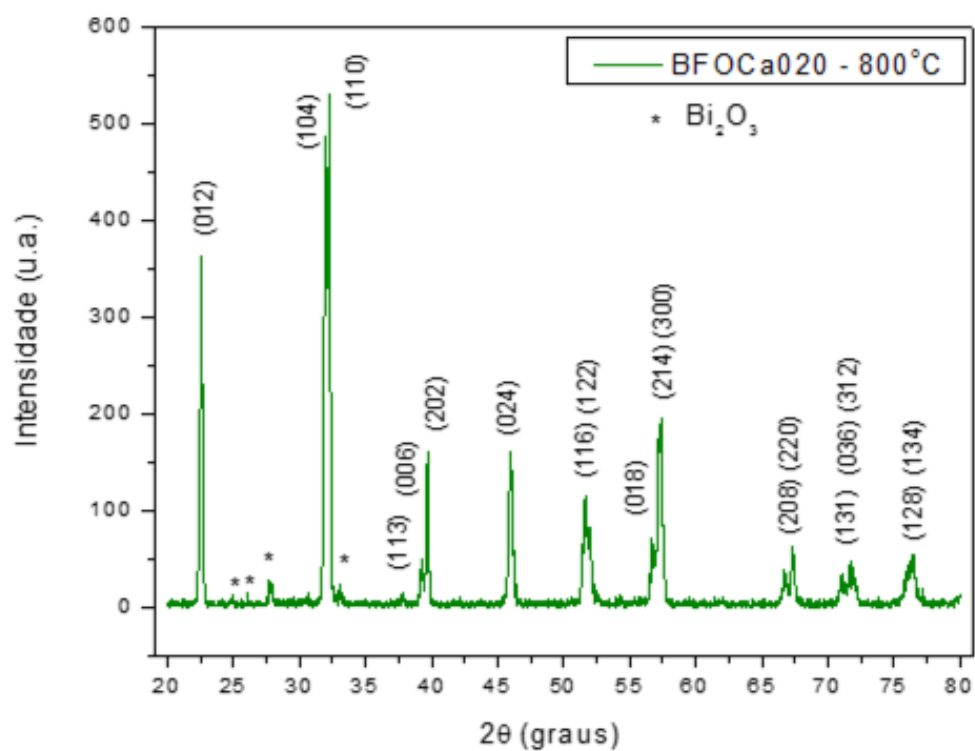
(a)

Figura 20 - Difratomogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800 °C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

(continuação)



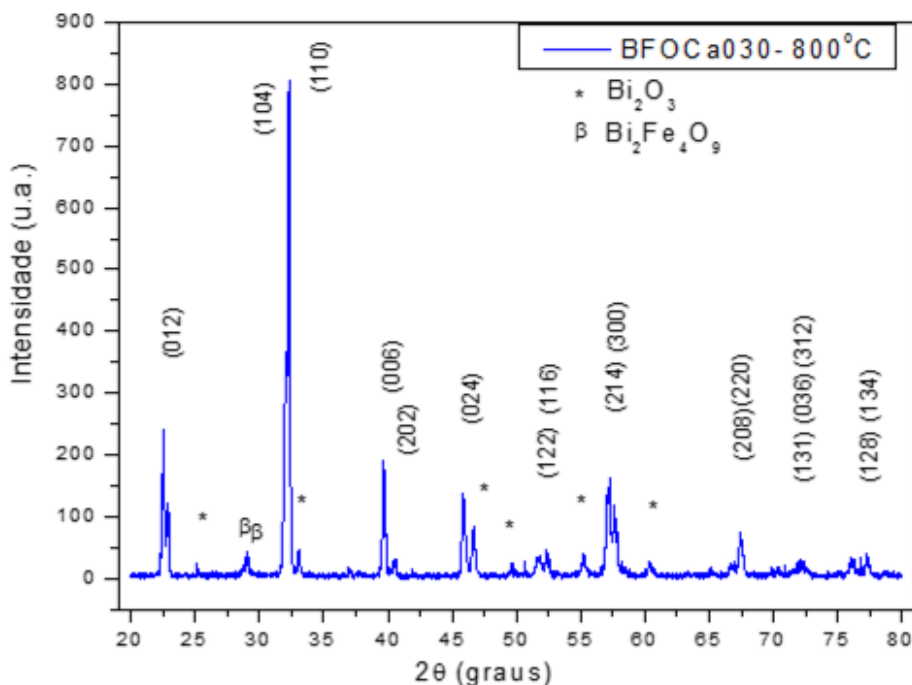
(b)



(c)

Figura 21 - Difratomogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800 °C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

(conclusão)



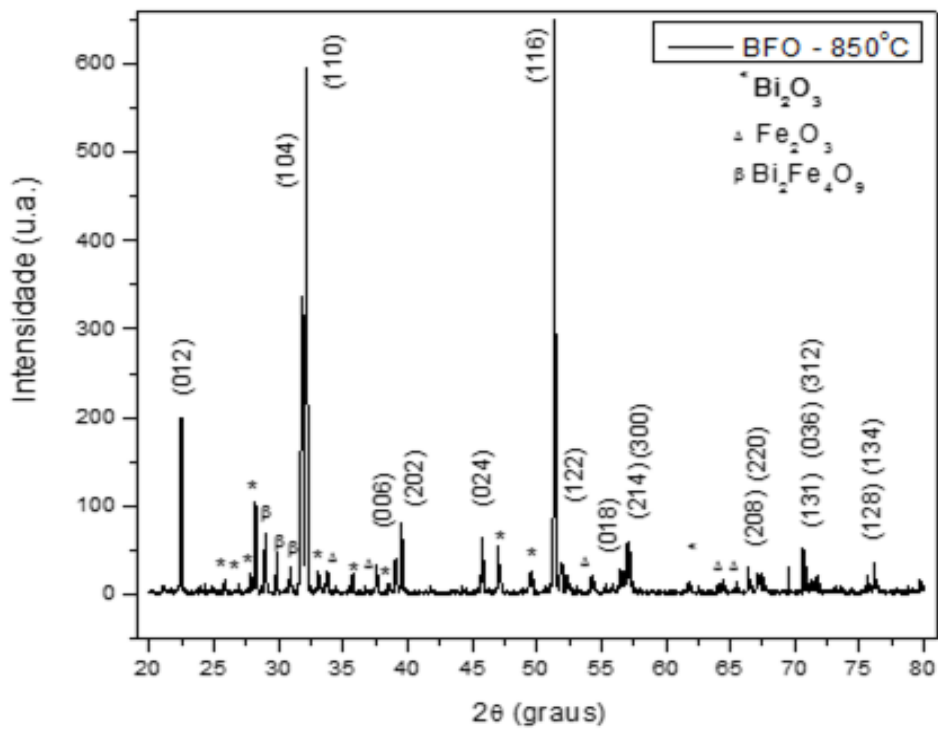
(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

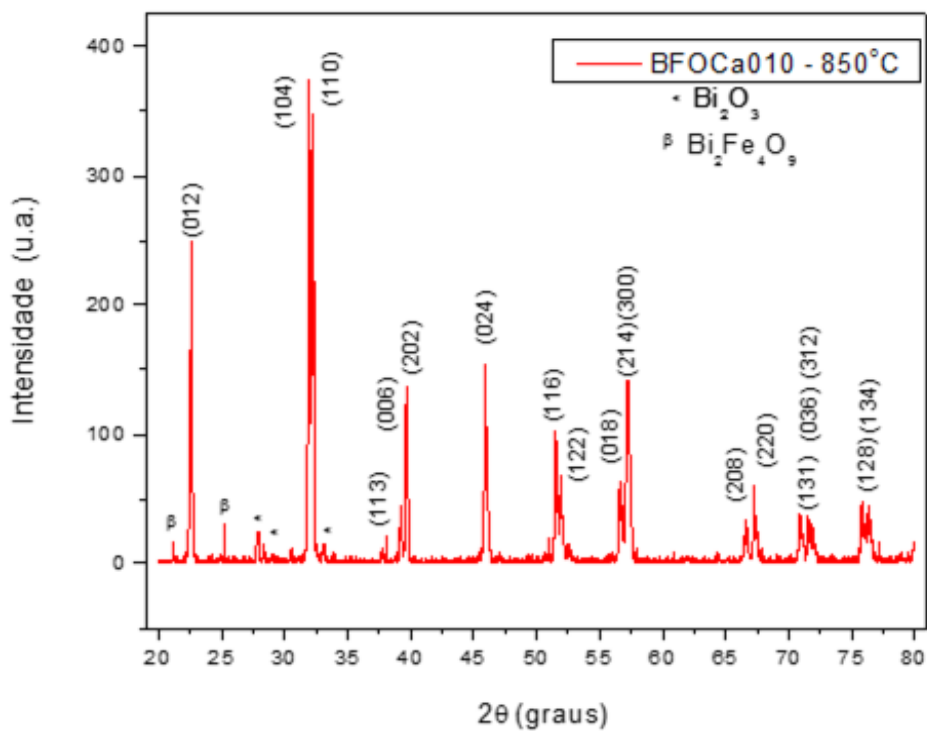
Nas Figuras 18 e 19 as resinas foram calcinadas a 850°C, com tempos diferentes 2 e 4 horas respectivamente. Pode-se observar que o aumento do tempo favorece o aumento das fases secundárias, principalmente a fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ deficiente em bismuto. Observamos que o difratograma de BFOCa20 calcinado a 850°C por 2h possui a menor quantidade de fase secundária quando comparado com os demais difratogramas obtidos para o estudo dos pós.

Figura 22 - Difratomogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 850°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

(continua)



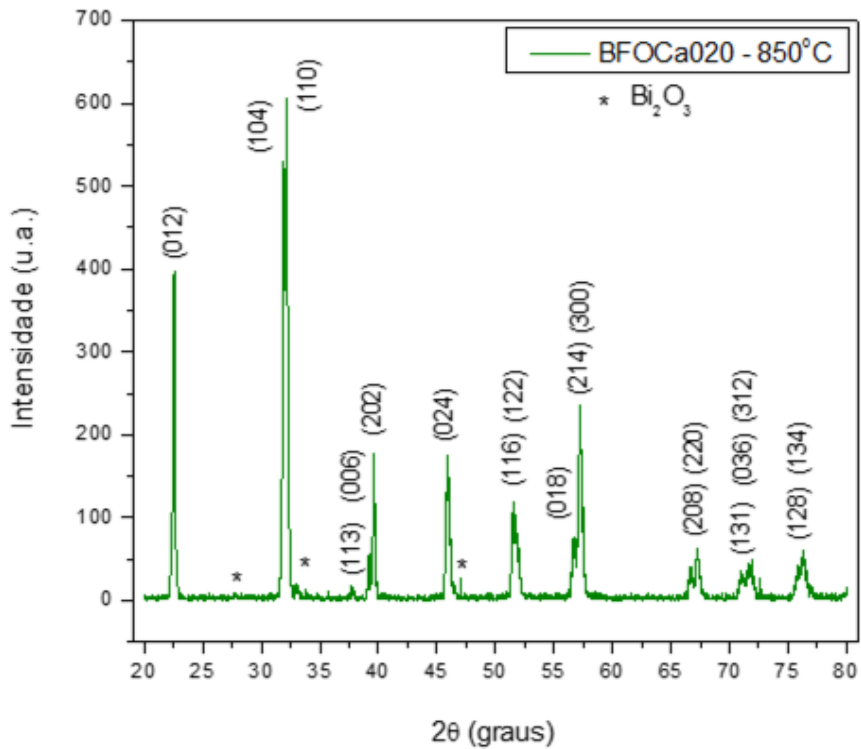
(a)



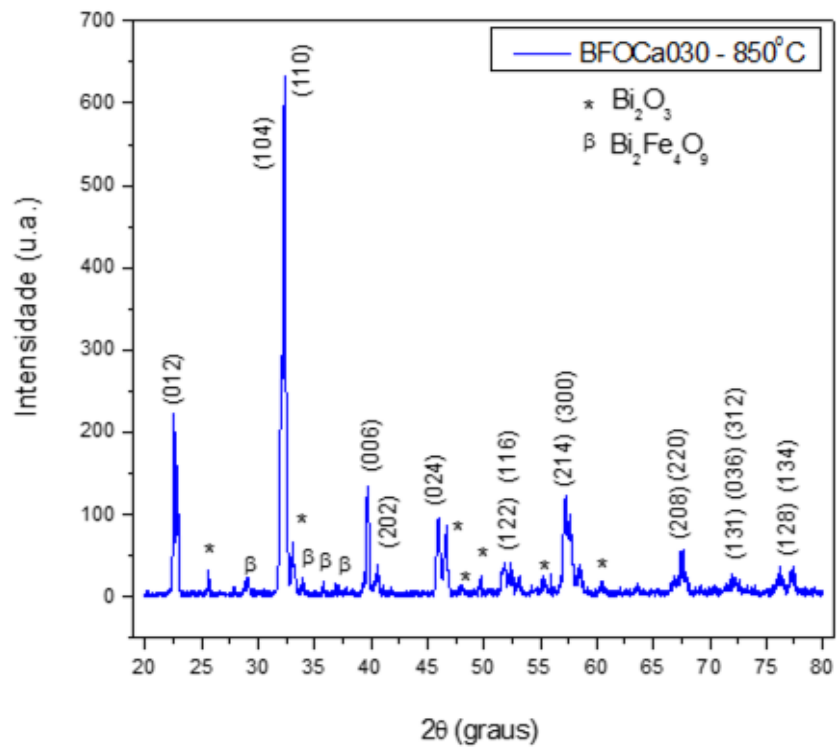
(b)

Figura 23 - Difratomogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 850°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

(conclusão)



(c)

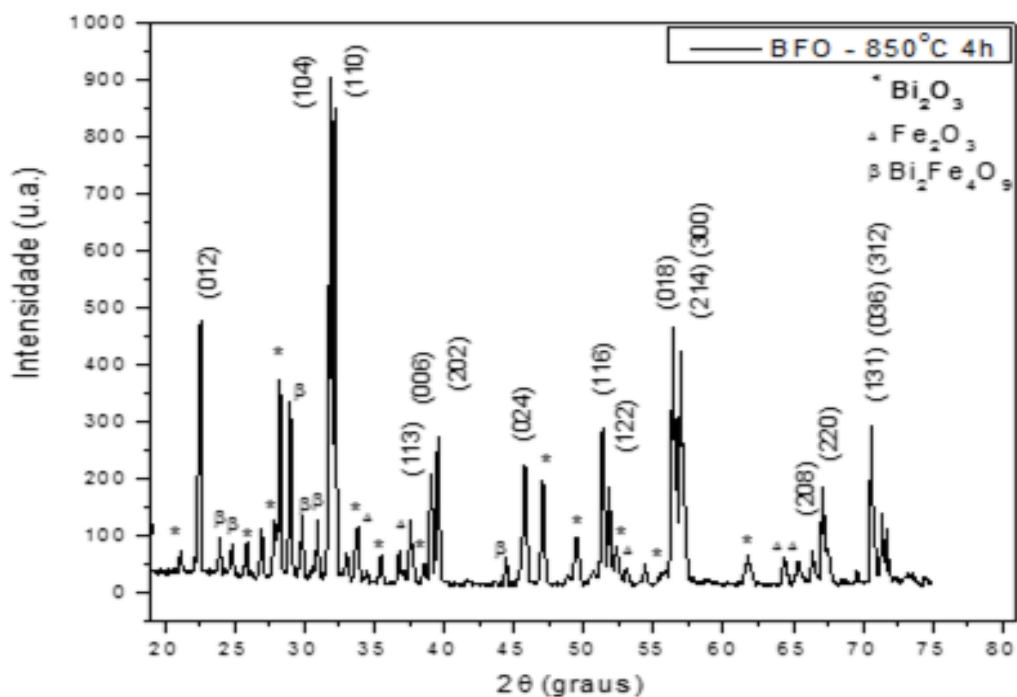


(d)

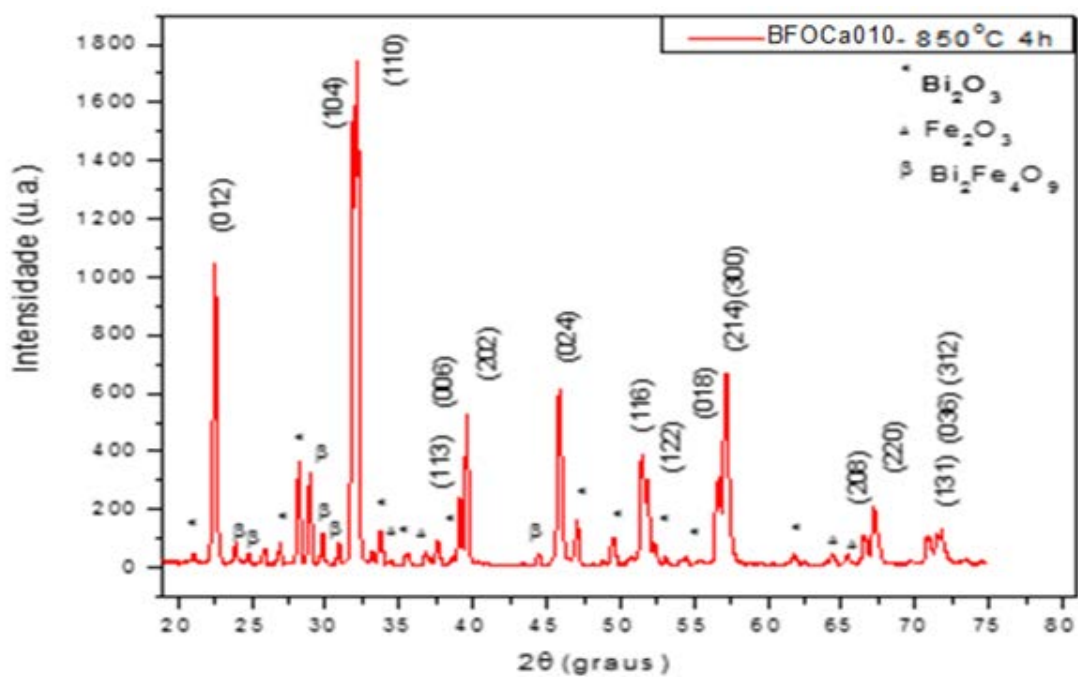
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 24 - Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 850°C por 4 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

(continua)



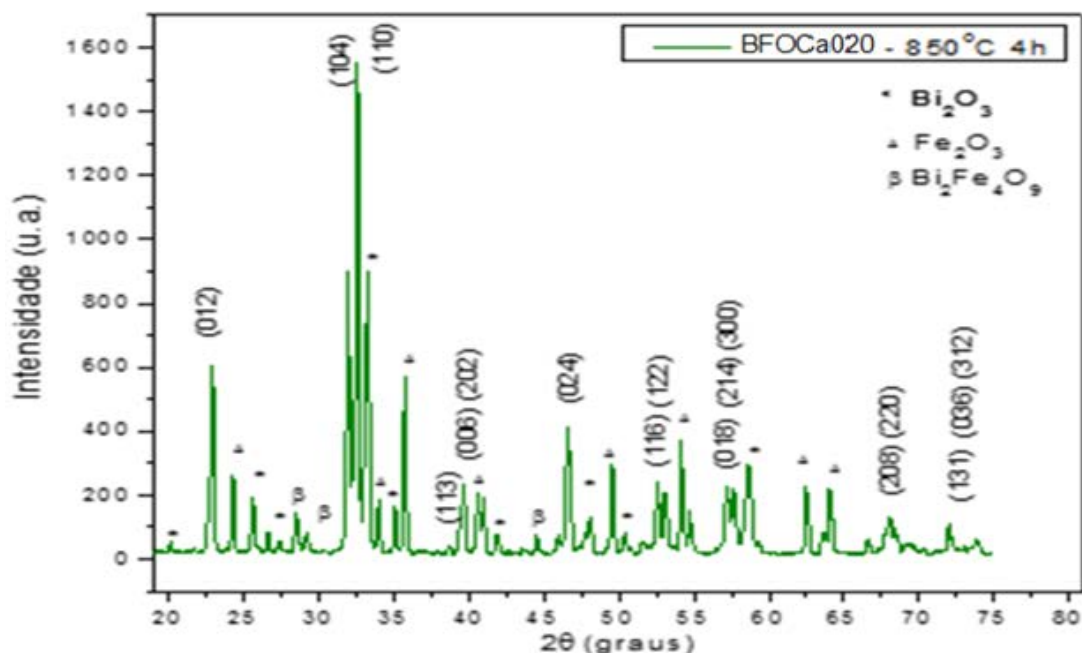
(a)



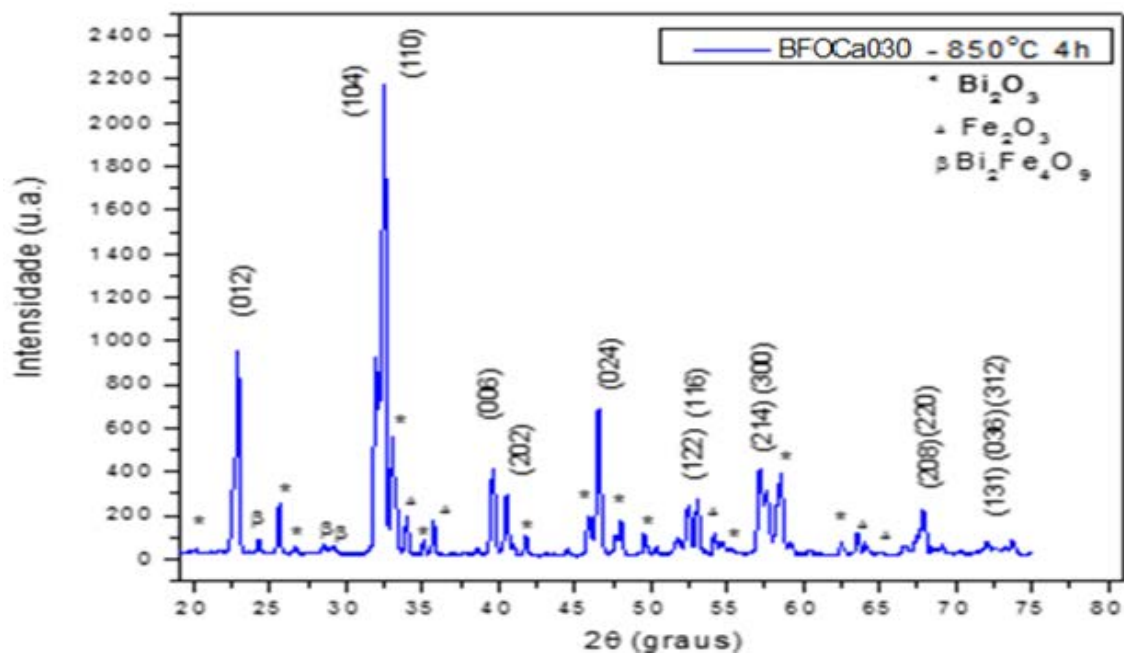
(b)

Figura 25 - Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 850°C por 4 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

(conclusão)



(c)



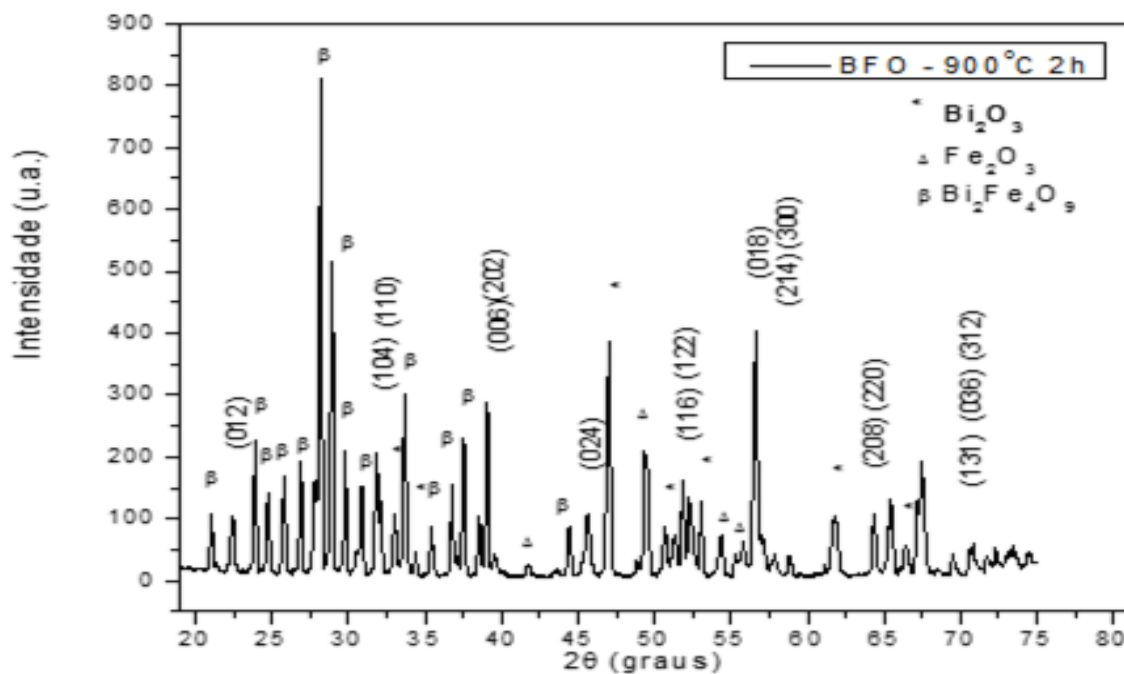
(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

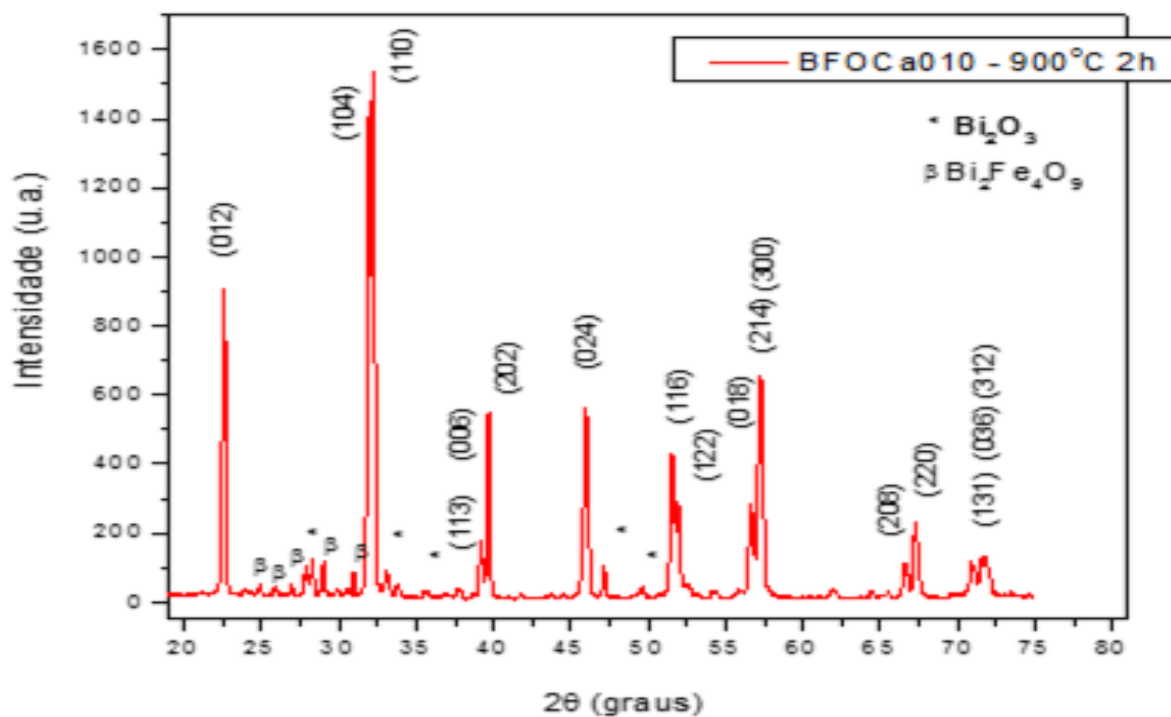
Quando aumentamos a temperatura para 900°C podemos observar na Figura 20 o favorecimento das fases secundárias devido a rápida volatilização do Bi nesta temperatura.

Figura 26 - Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 900°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

(continua)



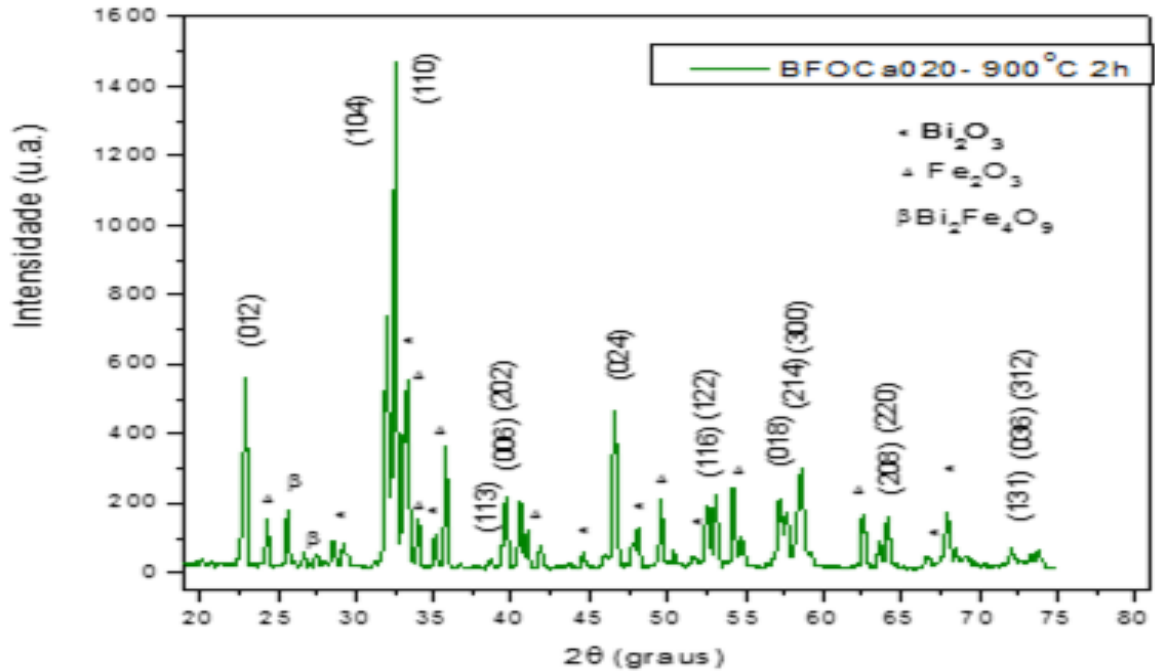
(a)



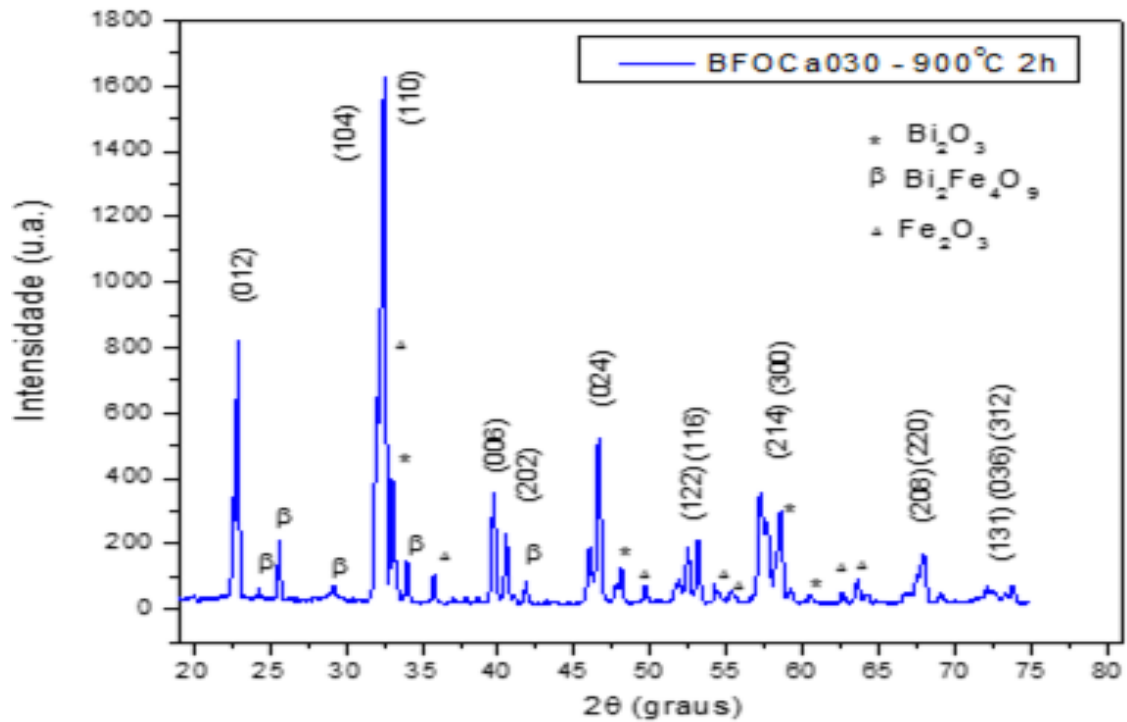
(b)

Figura 27 - Difrátogramas de raios X dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 900°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

(conclusão)



(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se nas figuras acima a presença da fase referente ao BiFeO_3 , cujos principais picos foram identificados nos respectivos difratogramas, utilizando a ficha cristalográfica JCPDS (International Centre for Diffraction Data). O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a obtenção da fase com estrutura mais cristalina observado pelo estreitamento do pico de maior intensidade em $2\theta = 32^\circ$. Em ambas temperaturas estudadas os difratogramas para os pós de BiFeO_3 , apresentam picos referentes a fases secundárias. A fase secundária de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ rica em Fe é favorecida com o aumento da temperatura acima de 800°C devido à volatilização do Bi, Porém a adição do Calcio como dopante também favorece minimiza a formação das fases θ secundárias de Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, pois ajuda a manter o Bi na rede. Desta forma temos que o método Pechini favoreceu a obtenção dos pós com a fase BiFeO_3 a 800°C e também foi possível verificar o limite de dopante adicionado a fim de obter a estrutura desejada. Os pós de BFO e BFOCa calcinados a 800°C por 2 horas foram avaliados pela técnica de espectroscopia Raman (Figura 21).

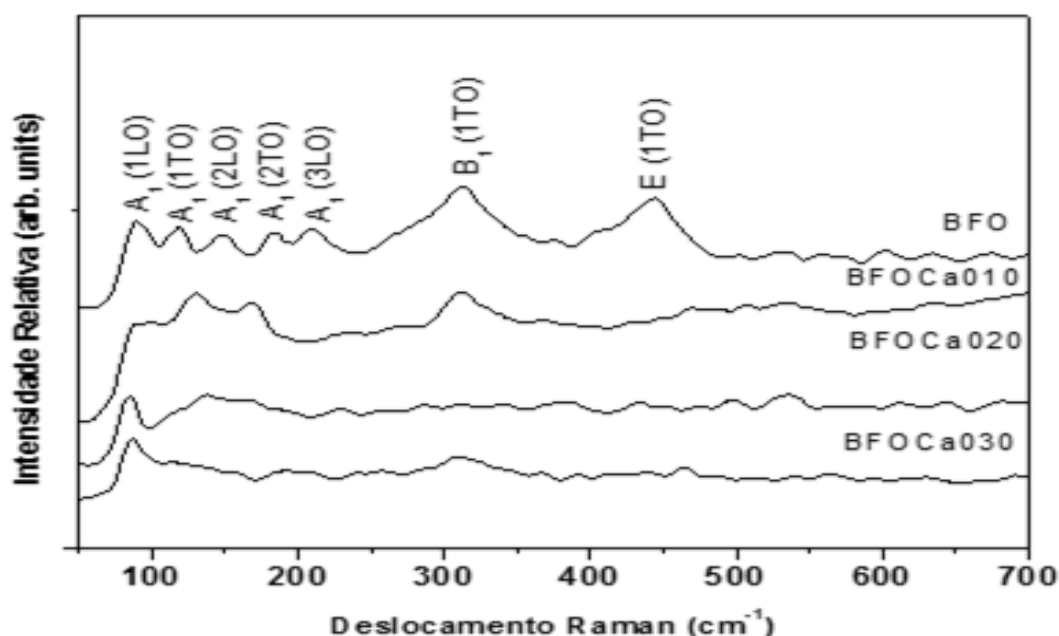
Os modos vibracionais podem ser classificados a partir das transições de rede envolvidas no deslocamento dos cátions e dos modos internos do octaedro de FeO_6 . Considerando o efeito da massa atômica nos modos vibracionais do BFO, os modos de baixa frequência podem ser atribuídos ao movimento dos átomos de Bi. Simultaneamente, os modos vibracionais internos do octaedro de FeO_6 são esperados acima de 200 cm^{-1} . Os modos localizados a 212, 316, 377, 445, 537, 635 cm^{-1} são causados por modos de vibração internos do octaedro FeO_6 , enquanto que abaixo de 200 cm^{-1} são devidas aos diferentes sítios ocupados pelo Bi, dentro das unidades perovskita. Os modos localizados em 97, 120 e 145 cm^{-1} são relacionados com os átomos de Bi da perovskita e correspondem a um modo de camada rígida que se origina do deslocamento do átomo de Bi.

Comparando com o espectro de Raman do BFO, os picos referentes aos modos no BFOCa são menos intensos e se deslocam para altas frequências. A primeira banda localizado em 97 cm^{-1} é tão difuso para determinar com precisão sua posição. Entretanto, os modos localizados em 118 e 147 cm^{-1} para o BFO nitidamente se deslocam para altas frequências (127 e 168 cm^{-1} no BFOCa). Estes deslocamentos indicam que o átomo de Calcio por possuir pequeno peso atômico foi substituído no BFO. Portanto, o aumento do número de onda no BFOCa sugere que o sítio de substituição preferido pelos átomos de Ca é no sítio atômico do Bi da camada perovskita. O cálcio tem um caráter iônico mais marcante que o ferro, logo tem a tendência de localizar-se em um sítio com densidade de carga semelhante ao do bismuto, comportando-se como modificador de rede. As mudanças que ocorrem acima de 200 cm^{-1} no BFOCa são causadas pela relaxação da distorção estrutural e redução das vibrações do

octaedro de FeO_6 causadas pela substituição com Cálcio. Os modos localizados em 90 e 118, 150 e 186 cm^{-1} estão associados com átomos de Bi, localizados no sítio A da perovskita, e explicam o comportamento ferroelétrico do material. O modo localizado a 118 cm^{-1} diminui de intensidade, com alargamento do pico e aumento da frequência com a concentração de cálcio.

A frequência do modo é governada por fatores locais como a constante de força e massa atômica do elemento a ser substituído. Se o fator local predomina, a frequência do modo será proporcional à raiz de k/m em que k é a constante de força e M a massa reduzida. De acordo com estudos prévios em óxidos perovskitas, ocorre estiramento do octaedro de FeO_6 exibindo característica de A_1 . Por duas razões as frequências dos modos são insensitivas a substituição pelo Cálcio. Localmente, a energia da ligação é covalente (FeO), logo o FeO_6 tem muito maior energia de ligação no cristal, de forma que a frequência do modo é principalmente determinada pela ligação no Fe-O .

Figura 28 - Espectroscopia Raman dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800°C por 2 horas: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$ e (d) $x = 0,30$.

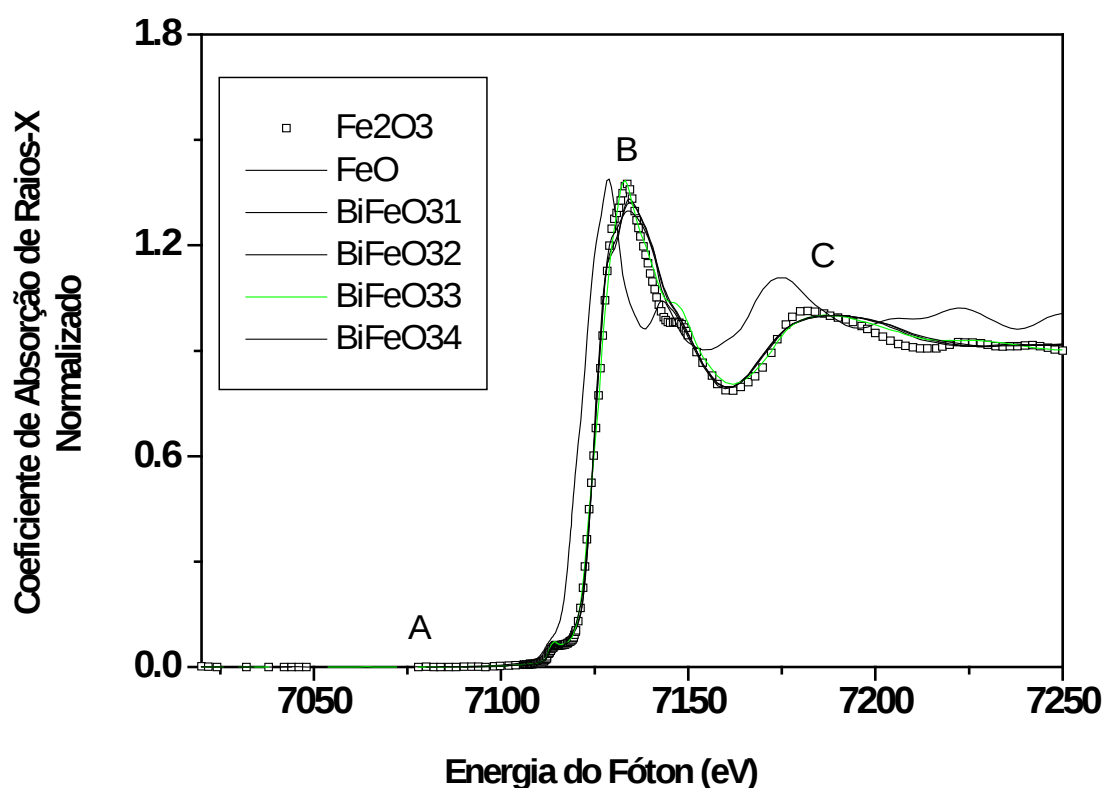


Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 22 ilustra o espectro de XANES da pré-borda K do átomo de Fe das amostras puras e dopadas com Ca. Por comparação, os espectros do FeO e do Fe_2O_3 também é mostrado. O espectro evidencia que os átomos de ferro apresentam valência 3+ uma vez que

estão superpostos ao composto Fe_2O_3 . O pico A corresponde a transição proibida por dipolo elétrico $1s-3d$, onde o pico C significa a transição permitida por dipolo para um orbital $4p$ desocupado. O pico B que apresenta um ombro é causado por um processo de perturbação na qual um elétron do orbital $2p$ do oxigênio transfere parcialmente ao orbital do Fe $3d$, num processo chamado transferência de carga ligante-metal. A média distância (7-8 Å), a borda de absorção dos espectros é muito similar. A região da pré-borda de absorção retirada do background e normalizada está associada a uma transição $1s-3d$ que é formalmente proibida por dipolo, mas torna-se permitida quando o átomo de ferro está simetricamente distorcido. Os átomos de ferro apresentam a mesma simetria nas amostras de BFO e BFOCa010 enquanto que nas amostras BFOCa020 e BFOCa030 simetria baixa e intermediária. Neste sentido, ocorre uma mudança estrutural entre as amostras BFO e BFOCa010 e BFOCa020 e BFOCa030.

Figura 29 - Espectro de XANES dos pós de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ calcinados a 800°C por 2 horas: (1) $x = 0$; (2) $x = 0,10$; (3) $x = 0,20$ e (4) $x = 0,30$



Fonte: Produção do próprio autor.

4.2 FILMES MULTIFERRÓICOS

4.2.1 Estudo da influência da rota de tratamento térmico nos filmes finos em substrato de silício recoberto com Pt

Os filmes finos de BiFeO_3 puro e dopado com Ca na resina 2 (5% em excesso de bismuto), depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, tratados a 500°C por 2 horas foram caracterizados quanto à formação das fases cristalinas por DRX, e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras de 23 a 27.

Cinco rotas de tratamento térmico foram realizadas a fim de estudar o comportamento da formação de fases secundárias:

- **Rota 1:** cada camada foi tratada a 500°C por 2 horas.
- **Rota 2:** cada camada foi tratada a 300°C por 1 hora e em seguida 500°C por 2 horas.
- **Rota 3:** cada camada foi submetida a um pré-tratamento térmico em chapa de aquecimento a 250°C por 10 minutos e em seguida tratada em forno convencional a 500°C por 2 horas.
- **Rota 4:** cada camada foi tratada a 300°C por 10 minutos e em seguida 500°C por 2 horas.
- **Rota 5:** cada camada foi tratada em forno pré-aquecido a 300°C por 10 min em seguida 500°C por 2h.

As Figuras de 23 a 27, cujos picos foram identificados utilizando a ficha cristalográfica JCPDS (International Centre for Diffraction Data - 86-1518), indicam a presença da fase referente ao BiFeO_3 .

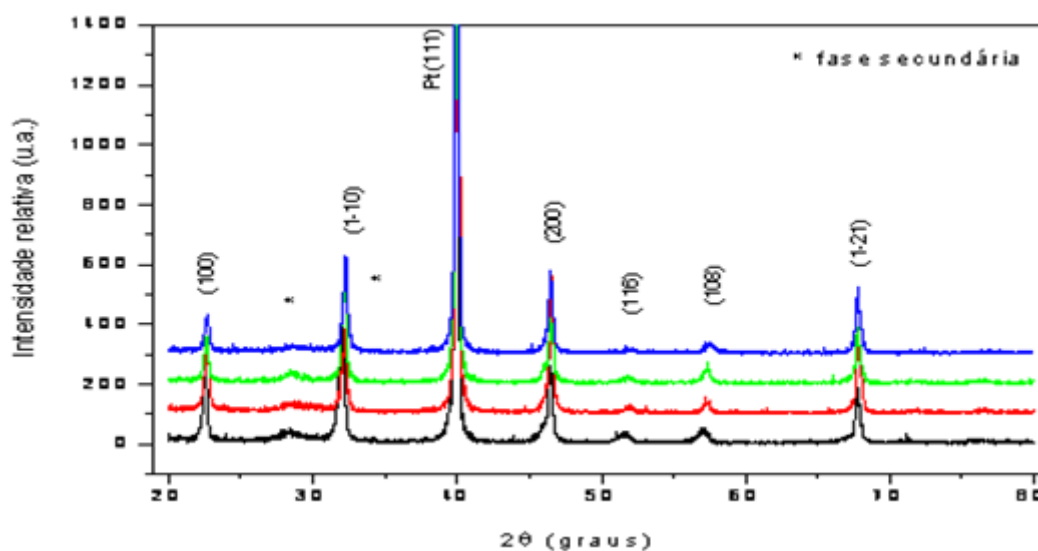
Os difratogramas dos filmes finos de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, contendo 10 camadas mostram a presença da fase secundária referente ao Bi_2O_3 , na região de 2θ entre 28 e 30° exceto para os difratogramas da figura 27.

A presença de fases secundárias é prejudicial para as propriedades elétricas do material. Os filmes de BiFeO_3 dopados com Ca, obtidos pela rota 2 (Figura 24), apresentaram maior cristalinidade e livre de fase secundária. Portanto a melhor rota de tratamento térmico para obtenção de filmes finos de BiFeO_3 é a rota 2 (300°C por 1 hora

com taxa de aquecimento de 3°C/min e em seguida 500°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min).

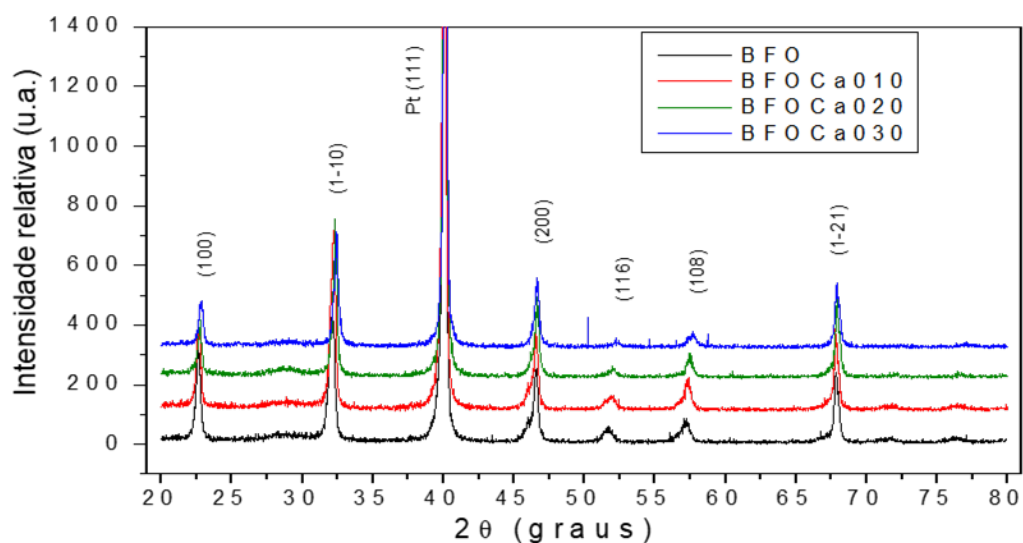
Com as melhores condições de tratamento térmico definidas, foram depositados novos filmes de BFO puro e dopado com cálcio utilizando a resina 1 (2,5% mol de excesso de Bi) a fim de verificar o comportamento de formação das fases secundárias. As Figuras 28 (a-b) ilustra os difratogramas de raios-x obtidos para esses filmes. Podemos observar na Figura 28 (b) que os picos obtidos no difratograma não se referem à fase de BiFeO_3 , e sim a fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ conforme o diagrama de fases proposto por Speranskaya et al. quando temos mais que 60% mol de Fe_2O_3 , ou seja, deficiência em Bi ocorre à formação de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Na resina 1 foram adicionados 2,5% mol de excesso de Bi, portanto verificou-se se essa quantidade de Bi em excesso não é suficiente para formar a fase desejada, já que temos uma perda de Bi devido sua volatilização, portanto as caracterizações com a resina 1 foram desconsideradas no decorrer do trabalho.

Figura 30 - Difratogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 1, contendo 10 camadas.



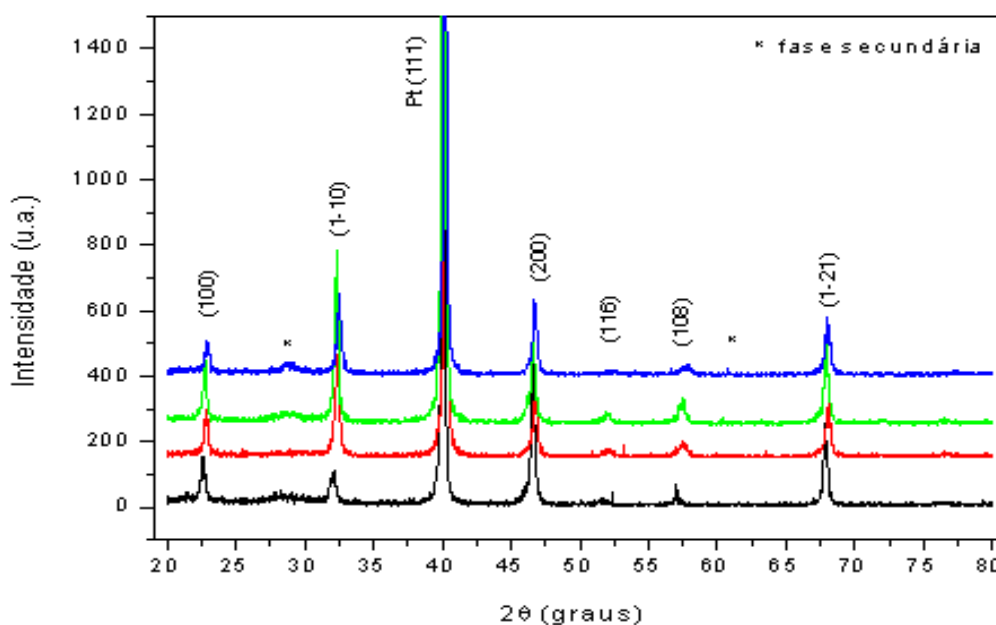
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 31 - Difrátogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca (resina 2), depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2, contendo 10 camadas.



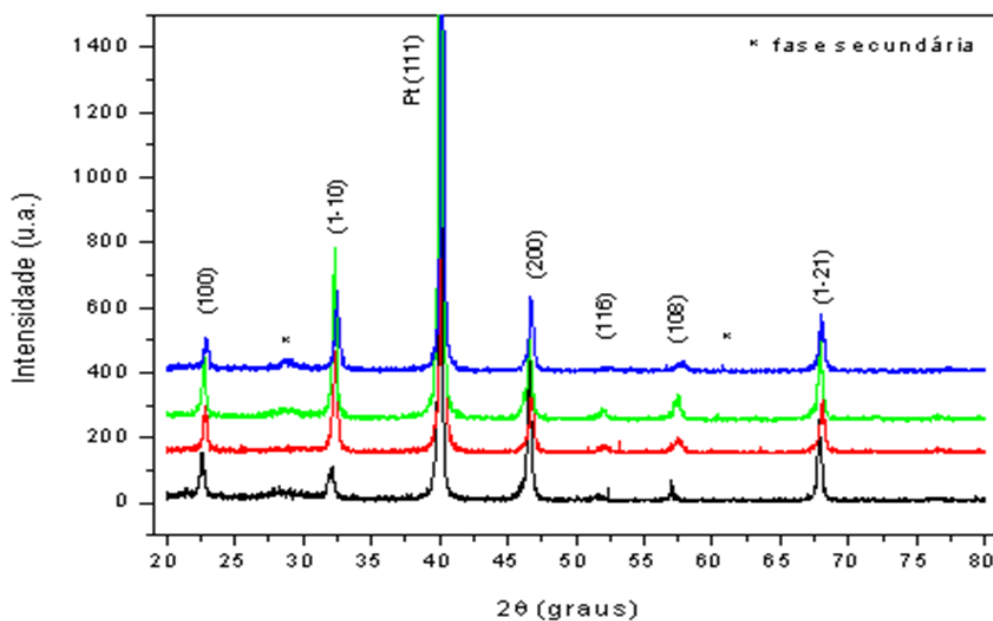
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 32 - Difrátogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 3 contendo 10 camadas



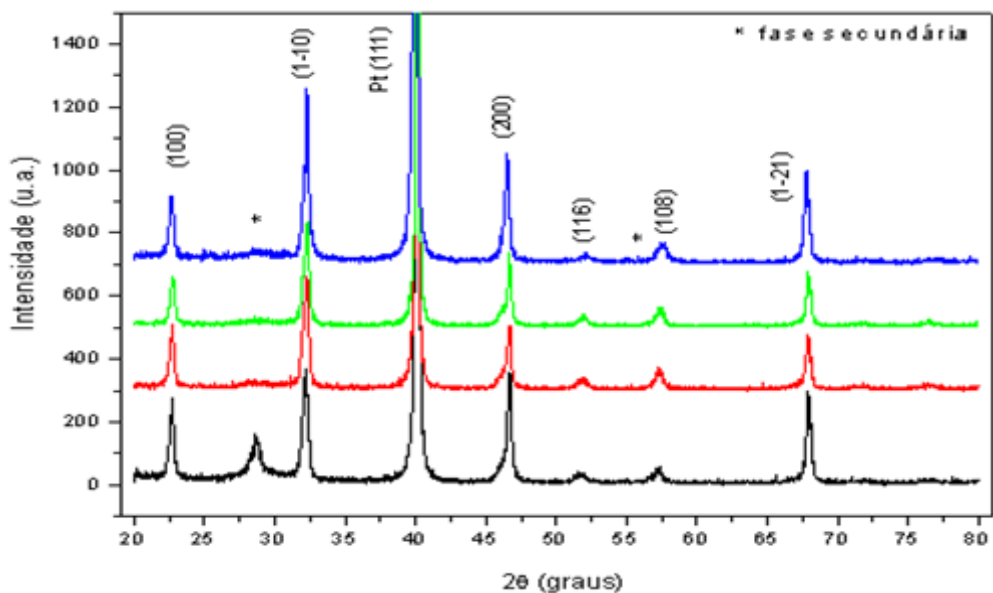
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 33 - Difratoogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 4 contendo 10 camadas



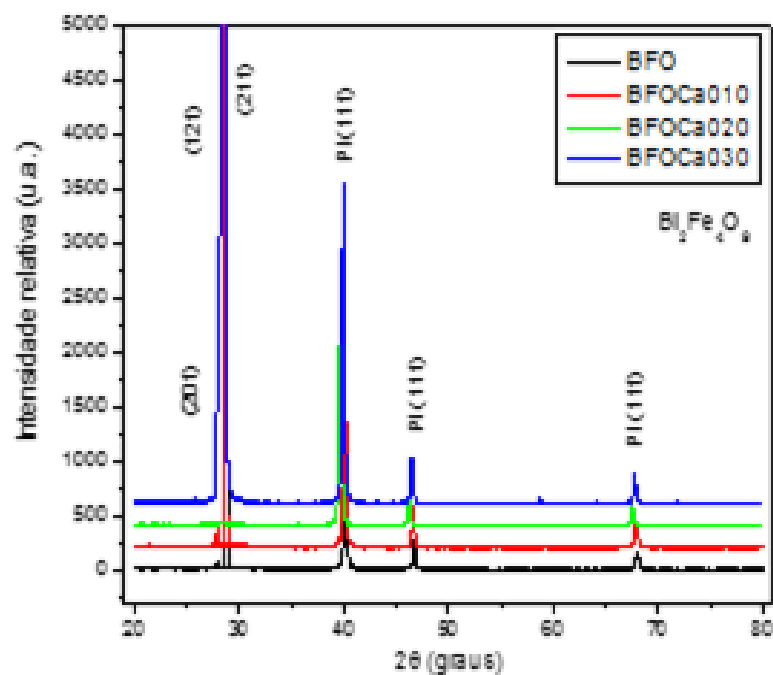
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 34 - Difratoogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 5 contendo 10 camadas.

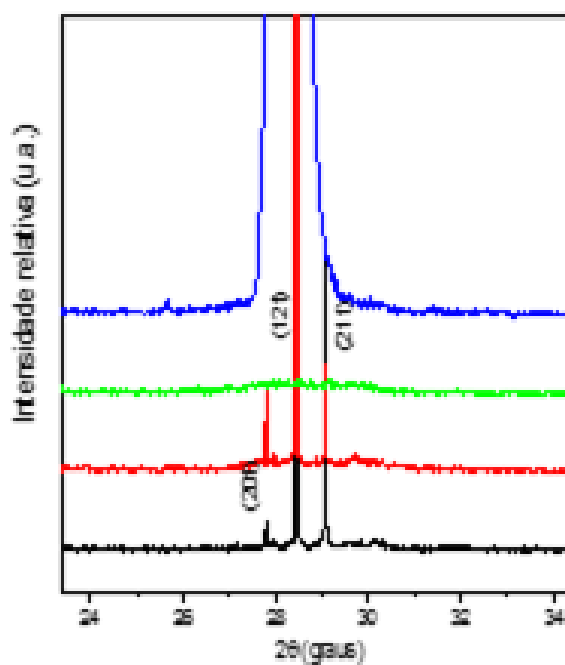


Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 35 - Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca (resina 1), depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2, contendo 10 camadas



(a)



(b)

Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.2 Estudo da influência da temperatura na obtenção dos filmes finos

Simões et al. (2007) prepararam filmes finos de BFO puro e dopado com lantânio depositados sobre substrato de Pt e calcinados a 500°C por 2h. Wang et al. (2003) também prepararam filmes de BFO puro e dopado com Ca depositado em substrato de $\text{LaNiO}_3/\text{Si}(100)$ pelo método sol-gel e calcinado a 500°C por 4 min.

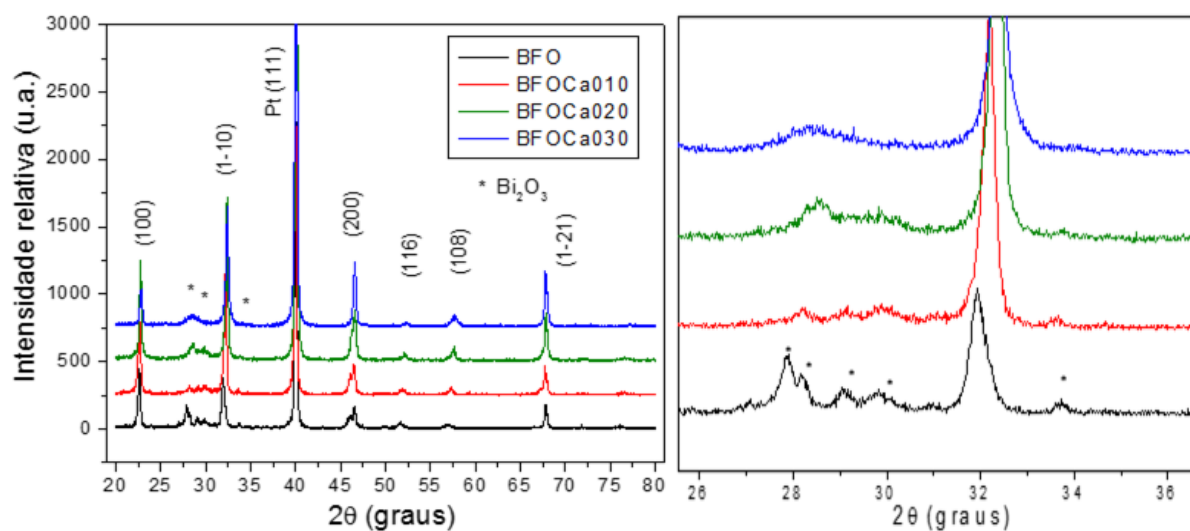
A partir dessas informações realizamos o estudo da rota de tratamento térmico conforme apresentado acima, partindo da temperatura de 500°C e constatamos que a rota 2 (300°C por 1h e 500°C por 2h) foi a melhor condição para obtenção dos filmes. A fim de verificar a melhor temperatura final, um novo estudo da influência de temperatura na obtenção dos filmes finos foi realizado. O estudo seguiu da seguinte maneira:

1. 300°C por 1h – taxa de aquecimento 3°C/min
600°C por 2h – taxa de aquecimento 5°C/min
2. 300°C por 1h – taxa de aquecimento 3°C/min
650°C por 2h – taxa de aquecimento 5°C/min

A temperatura inicial e as taxas de aquecimento foram mantidas conforme obtido pela rota 2.

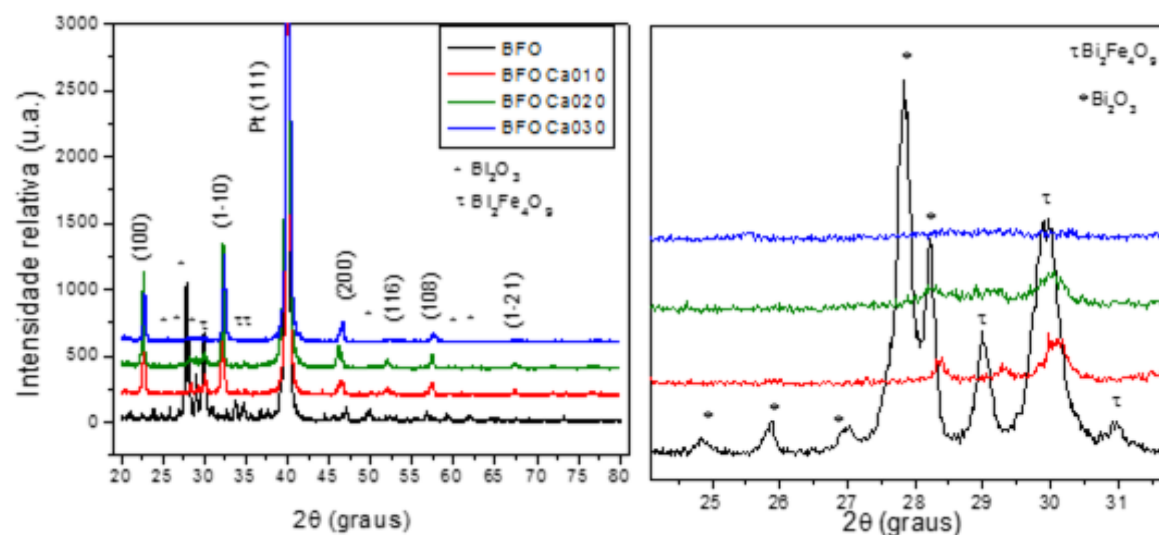
As Figuras 29 e 30 ilustram os difratogramas obtidos para os filmes tratados a 600°C e 650°C, respectivamente. Podemos observar a presença do Bi_2O_3 como fase secundária em ambas temperaturas; já em 650 °C temos a presença da fase secundária rica em Fe ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Com esse estudo concluímos que a melhor temperatura para obtenção do filme fino de BiFeO_3 é 500°C.

Figura 36 - Difrátogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 600°C por 2 horas, contendo 10 camadas



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 37 - Difrátogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 650°C por 2 horas, contendo 10 camadas

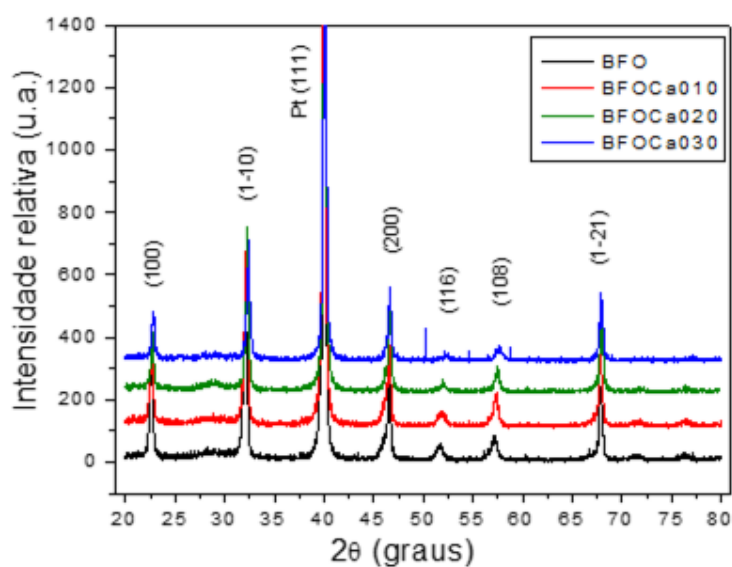


Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.3 Estudo da influência da atmosfera de tratamento dos filmes finos

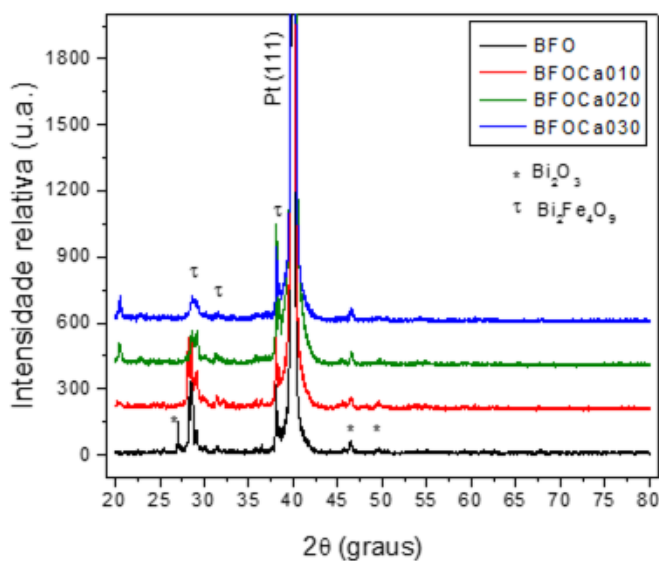
As figuras de 31 a 33 ilustram o estudo da influência da atmosfera de tratamento térmico dos filmes. Observa-se que os filmes tratados termicamente em atmosfera de nitrogênio (Figura 32) e oxigênio (Figura 33) são polifásicos, indicando flutuações no estado de oxidação do ferro, favorecendo a fase rica em ferro ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$).

Figura 38 - Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de ar.



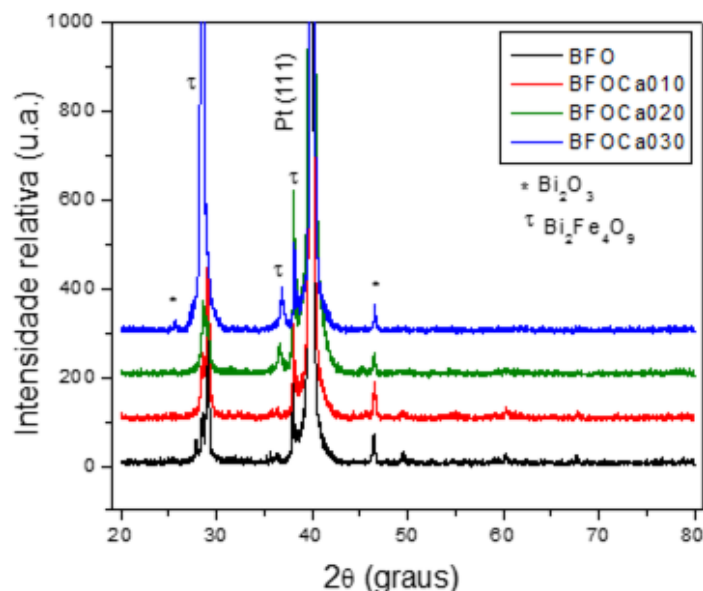
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 39 - Difratomogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de nitrogênio



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 40 - Difratogramas de raios X dos filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados pela rota 2 – 500°C por 2 horas, em atmosfera de oxigênio



Fonte: Produção do próprio autor.

Com esse estudo concluímos que a melhor condição para obtenção da fase perovskita livre de fase indesejável é o tratamento a 500°C por 2h em atmosfera de ar. Portanto todas as medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, microscopia de força atômica e medidas elétricas foram realizadas nos filmes obtidos nas condições acima.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura por feixe de emissão de campo

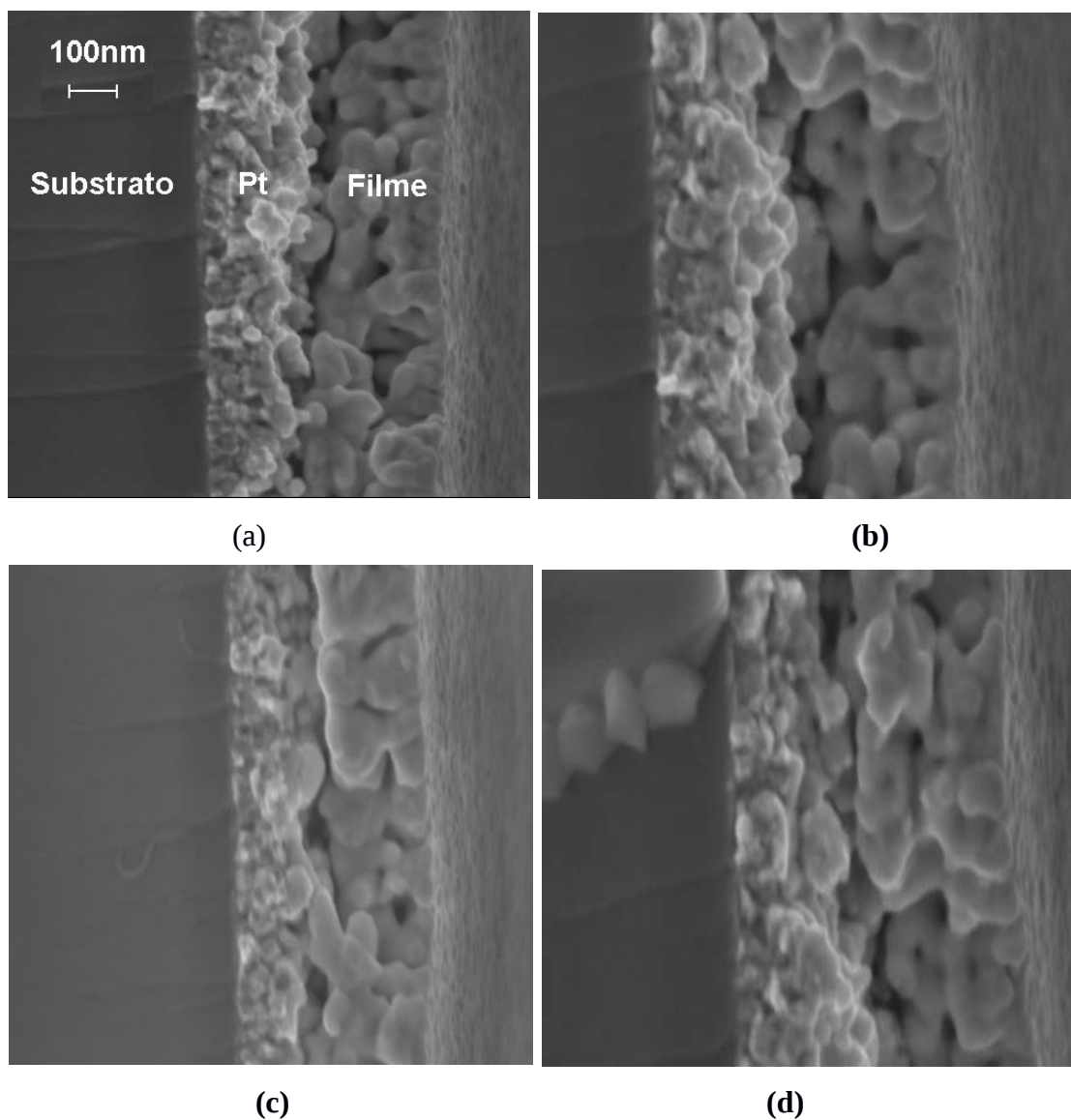
As micrografias obtidas por (FEG) para os filmes fino de $\text{Bi}_x\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0; 0,10; 0,20; 0,30$), depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas estão ilustradas na Figura 34. As espessuras dos filmes foram estimadas e os valores estão apresentados na Tabela 3. A espessura dos filmes não variou significativamente em função da adição de Bismuto, mostrando que o método empregado na preparação das resinas permite controle dos parâmetros de processamento, como viscosidade, concentração iônica e densidade das soluções.

Tabela 3 - Espessuras dos filmes finos de BiFeO_3 puros e dopados com Ca obtidas por FEG.

Composição dos Filmes	Espessura (nm) $\pm 5\%$
BiFeO_3	281
BFOCa10	290
BFOCa20	230
BFOCa30	260

Fonte: Produção do próprio autor.

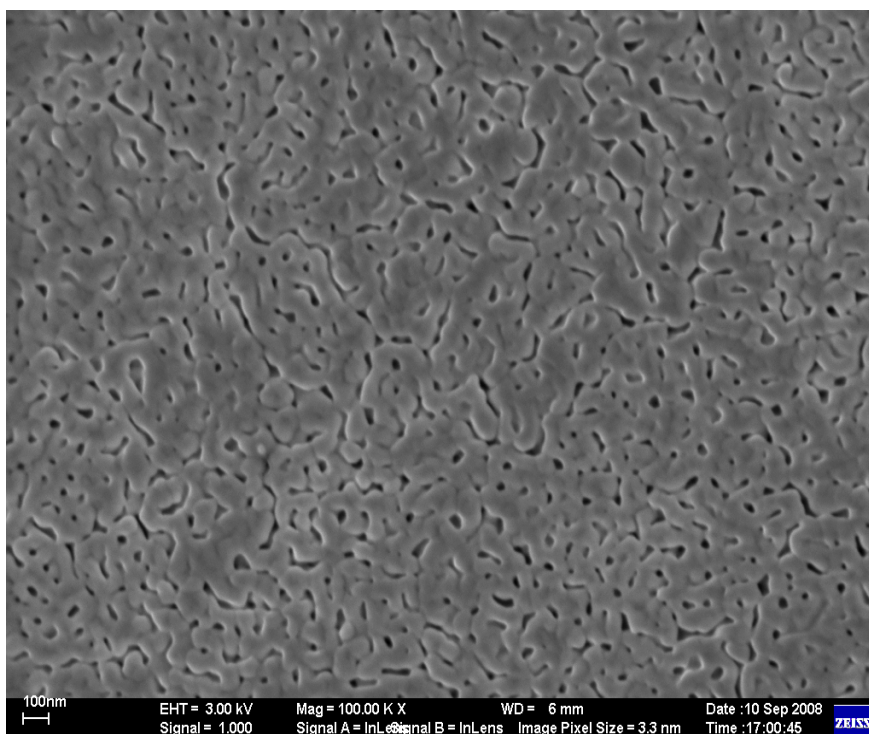
Figura 41 - Micrografia obtida por FEG dos filmes fino contendo 10 camadas de (a) BiFeO_3 , (b) BFOCa10₃, (c) BFOCa20 e (d) BFOCa30 depositados sobre substrato de Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si e tratado a 500°C por 2 horas



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 35 ilustra a morfologia da superfície do filme de BFO tratado termicamente como descrito na rota 2. Observa-se que a morfologia obtida é homogeneamente distribuída.

Figura 42 - FEG-SEM do filme fino contendo 10 camadas de BiFeO_3 , depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas



Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.5 Microscopia de Força Atômica

O tamanho médio de grão e a rugosidade superficial dos filmes de BiFeO_3 puros e dopados com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados a 500°C por 2 horas pela rota 2 foram estimados por microscopia de força atômica (MFA). Os resultados de MFA estão ilustrados na Figura 36. Os filmes de BiFeO_3 puro possui um tamanho de grão homogêneo com distribuição uniforme na superfície com tamanho médio variando de 33 a 63 nm (Tabela 4). A adição do Ca promove a diminuição do tamanho de grão. Os filmes de BFO puro e dopado com concentrações menores que 20% mol, apresentam partículas com morfologia esférica, para concentrações acima de 20% mol de Ca apresentam grãos alongados. Observa-se que a morfologia obtida é livre de trincas e de baixa porosidade. Outro parâmetro importante a ser controlado é a rugosidade uma vez que as propriedades elétricas dependem não somente de uma morfologia bem definida, mas também das interações que ocorrem na interface filme-substrato.

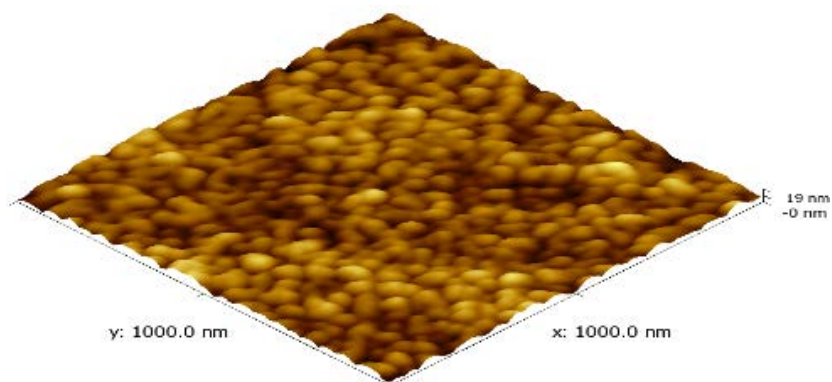
Tabela 4 – Tamanho médio dos grãos dos filmes finos de BiFeO_3 puros e dopados com Ca obtidas por MFA

Composição dos Filmes	Tamanho médio dos grãos (nm) $\pm 10\%$
BiFeO_3	63
BFOCa10	51
BFOCa20	48
BFOCa30	33

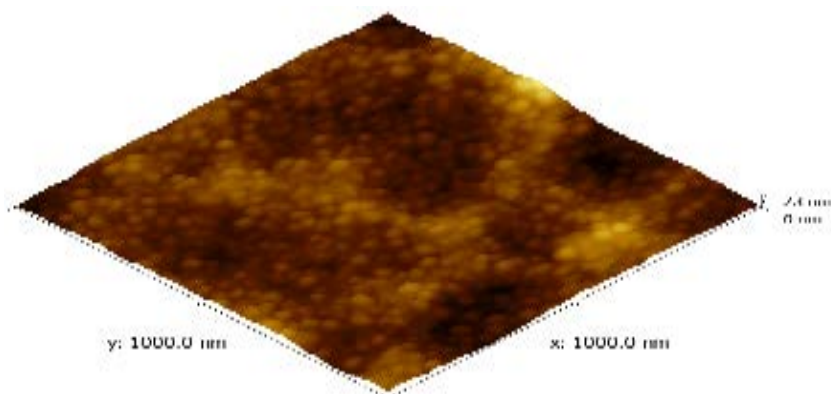
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 43 - Microscopia de força atômica dos filmes finos contendo 10 camadas de: (a) BiFeO_3 , (b) BFOCa10, (c) BFOCa20 e (d) BFOCa30 depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas pela rota 2.

(continua)



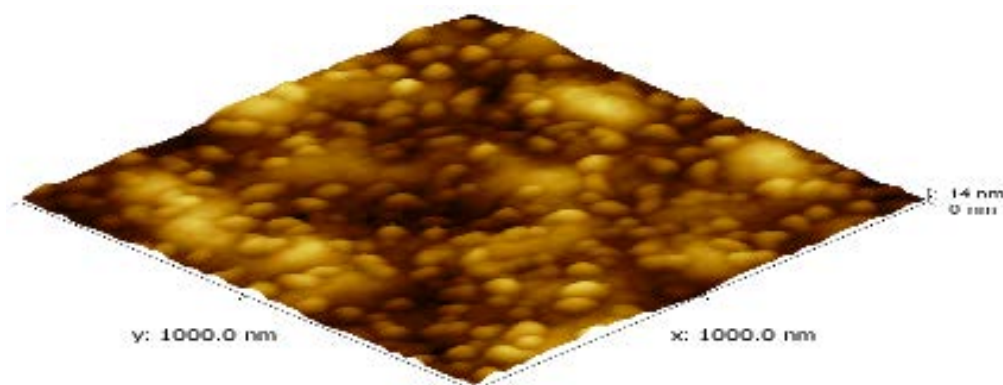
(a)



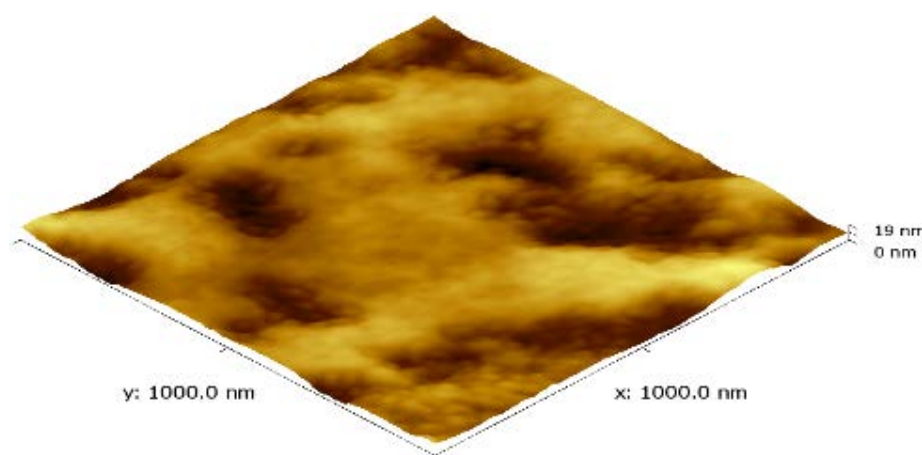
(b)

Figura 44 - Microscopia de força atômica dos filmes finos contendo 10 camadas de: (a) BiFeO_3 , (b) $\text{BFOCa}_{10}\text{3}$, (c) BFOCa_{20} e (d) BFOCa_{30} depositados sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas pela rota 2.

(conclusão)



(c)



(d)

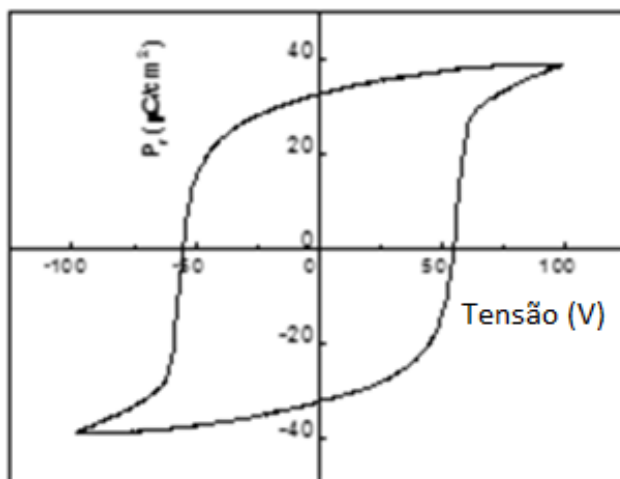
Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.6 Caracterização elétrica

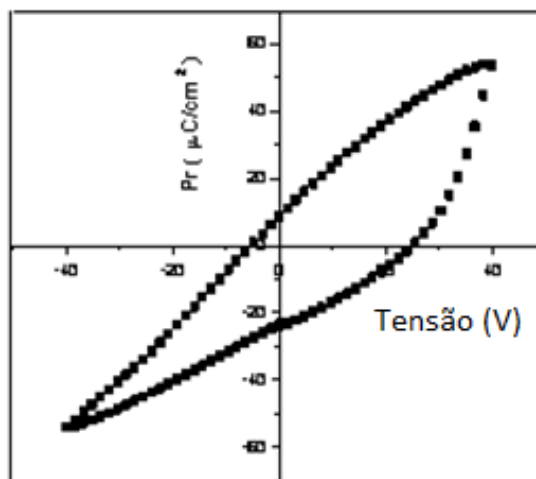
A temperatura ambiente curvas de histerese P - E dos filmes de BiFeO_3 puro e dopados com Ca são mostradas na Figura 37. O formato da curva para o filme de BiFeO_3 é bem saturado e retangular com $\text{Pr} = 51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sob uma tensão de 50V. Nenhum sinal de corrente de fuga foi observado sob a frequência de medição (Tabela 5). Liu et al. (2011) relataram substancialmente redução de corrente de fuga de filmes de BiFeO_3 pela introdução de uma camada intermédia de LaNiO_3 . Embora tenha sido observado um ciclo de histerese saturada, obtiveram apenas uma polarização remanescente de $26,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ em $1,25 \text{ MV}/\text{cm}$. Houve muito poucos relatos sobre depósitos em substrato de platina de filme BFO obtidos por

métodos químicos (LEE et al., 2007; LIU et al., 2011). Enquanto isso, o ciclo de histerese no nosso trabalho é mais saturado do que o filme BFO no eletrodo inferior Pt pelo método CSD. Gonzalez et al. (2003) observaram curvas de histerese saturadas à temperatura ambiente em filmes de BFO puros em eletrodos de Pt com polarização aproximada de $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sob $800 \text{ kV} / \text{cm}$. Em outros estudos típicos de Singh et al. (2008), observaram curvas insaturadas, Hu et al. (2007) e Uchida et al. (2006) Foram observadas menos de 10 kHz a temperatura ambiente. Os resultados são comparáveis com os resultados observados nos filmes de BFO epitaxial sobre um $(1\ 0\ 0)$ SrTiO_3 substrato preparado pelo método PLD. O filme apresenta características de histerese bem saturados com uma polarização remanescente (P_r) de $31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e um campo coercitivo (E_c) de $560 \text{ kV}/\text{cm}$ com campo elétrico aplicado máximo de $1.000 \text{ kV} / \text{cm}$. De acordo com Wang et al. (2003) a ferroeletricidade na BFO origina-se nos deslocamentos relativos dos íons Bi e dos octaedros de Fe-O ao longo da (111) na orientação de películas finas epitaxiais BFO e a polarização ao longo da direção (110) é de maior orientação do que a polarização no plano (100) . O cálcio como dopante diminui a polarização remanescente e estabiliza as paredes de domínio interagindo com vacâncias de oxigênio, e reduzindo o campo coercitivo. O fenômeno de imprint o que provoca uma alteração significativa ao longo do eixo do campo elétrico para o lado positivo também é evidente para baixas concentrações de Ca como consequência da acumulação de vacâncias de oxigênio na interface com o eletrodo, o que reduz o campo elétrico aplicado. A curva de histerese simétrica do filme de BFOCa_{30} provavelmente é causada pela distorção local e tensão causada pela fase romboédrica coexistindo nas propriedades físicas da fase tetragonal. A adição de íons de Ca^{2+} na BFO em altas concentrações requer compensação de carga, o que pode ser conseguido por formação de íons Fe^{4+} ou vacâncias de oxigênio. Se houve a formação de Fe^{4+} , a distribuição estatística de íons Fe^{3+} e Fe^{4+} em sítios octaédricos pode também conduzir a uma forte polarização enquanto a elevada coercitividade pode ser causada pela magnitude das paredes de domínios ferroelétricos, resultado da anisotropia.

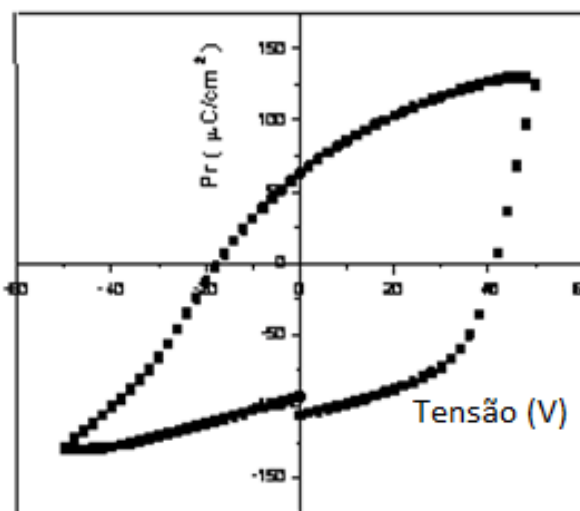
Figura 45 - Curvas de Histereses de filmes finos depositados pelo métodos dos precursores poliméricos tratado a 500 °C por duas horas: (a) BFO, (b) BFOCa010, (c) BFOCa020 e (d) BFOCa030



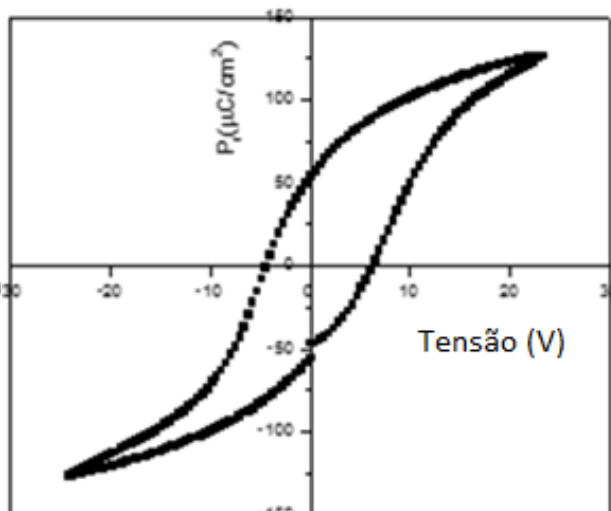
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 5 - Dados obtidos a partir das curvas de histerese ferroelétrica dos filmes finos de BiFeO₃ puro e dopados com Ca

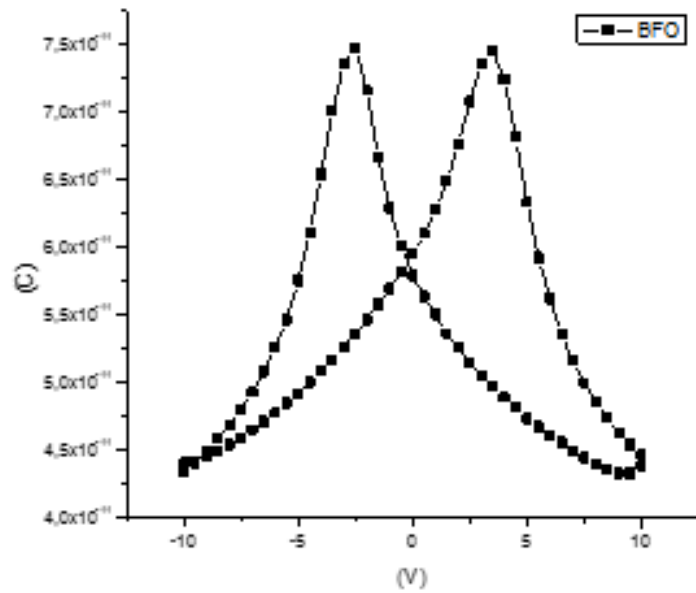
Composição dos Filmes	P _r (μC/cm ²)	V _c (V)
BiFeO ₃	31,0	51,2
BFOCa10	11,4	3,64
BFOCa20	50,0	40,0
BFOCa30	50,0	5,2

Fonte: Produção do próprio autor.

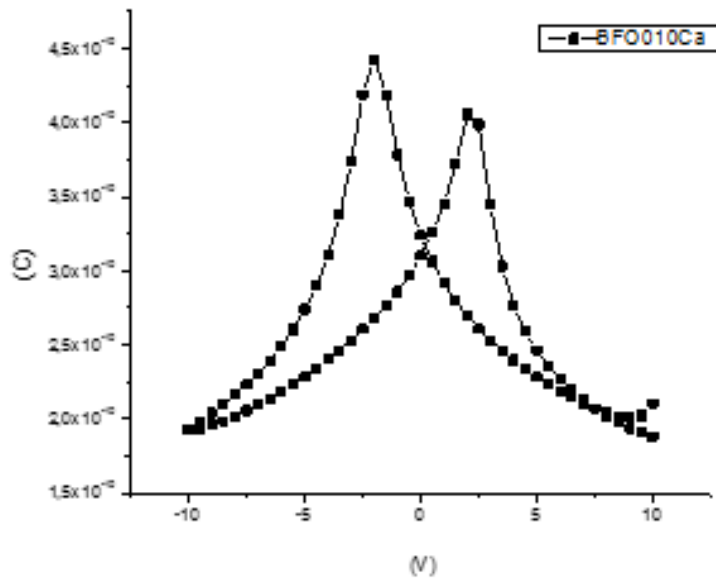
A Figura 38 ilustra as curvas C-V obtidas para os filmes de BFO puro e dopado com cálcio e tratados pela rota 1 – 500 °C por 2 horas, contendo 10 camadas. Observa-se para todos filmes que a dependência da voltagem é fortemente não linear indicando as propriedades ferroelétricas dos filmes resultado da reversão dos domínios. Pelo fato da curva para o filme de BFO ser simétrica ao redor da voltagem nula pode-se dizer que estes filmes apresentam poucos íons móveis e cargas acumuladas na interface filme-substrato, embora os defeitos cristalinos dificultem a reversão dos domínios levando a saturação da polarização. As curvas são simétricas ao redor da voltagem zero indicando que os filmes contem pequena quantidade de cargas espaciais acumuladas na interface filme-eletrodo. As curvas de C-V para os filmes dopados indicam assimetria nos valores máximos de capacitância os quais podem ser observados pelo mecanismo de reversão de domínios ferroelétricos. Isto sugere a presença de cargas aprisionadas na interface filme-eletrodo. Novos estudos dos filmes depositados em eletrodos óxidos estão em andamento visando inibir a formação de cargas espaciais na interface filme-eletrodo. Vale a pena destacar que para algumas curvas de histereses a saturação dos domínios ocorre em menores voltagens quando comparadas as curvas de C-V. Este fato pode ser explicado pela diferença nas frequências de medida das curvas de histerese e capacitância em função da voltagem. Considerando que a polarização e a capacitância dependem da frequência pode-se atribuir uma diferente cinética de reversão dos domínios ferroelétricos o que reflete fortemente no formato das curvas.

Figura 46— Ilustra as curvas $C-V$ obtidas para os filmes de BFO puro e dopado com cálcio e tratados pela rota 1 – 500 °C por 2 horas, contendo 10 camadas.: (a) BFO, (b) BFOCa010, (c) BFOCa020 e (d) BFOCa030

(continua)



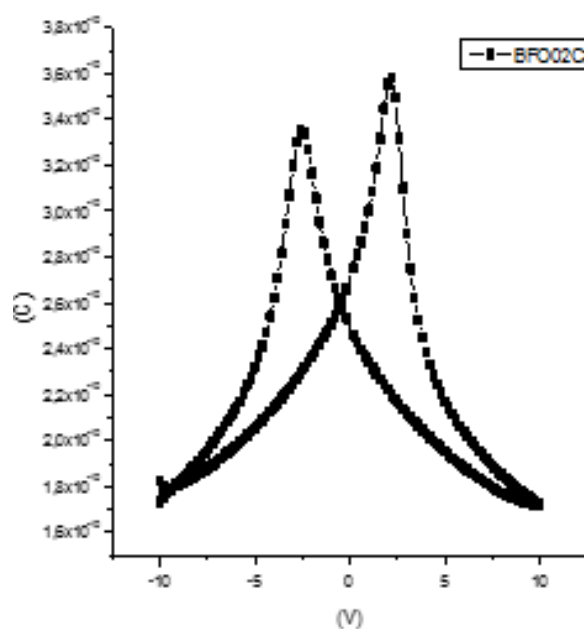
(a)



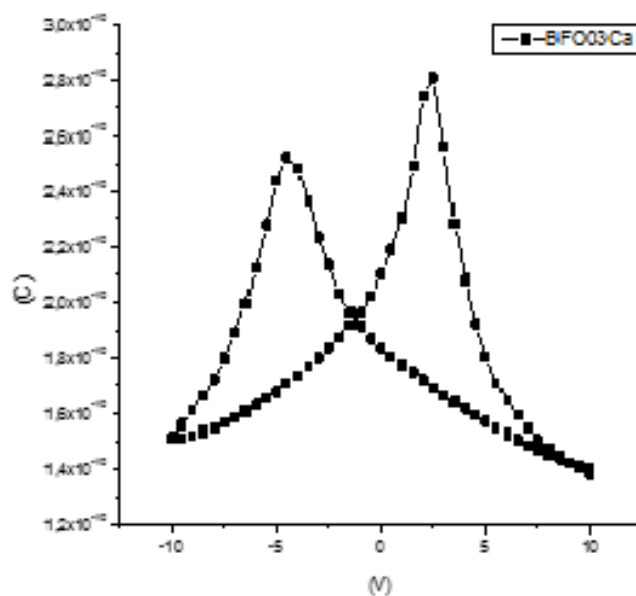
(b)

Figura 47– Ilustra as curvas C-V obtidas para os filmes de BFO puro e dopado com cálcio e tratados pela rota 1 – 500 °C por 2 horas, contendo 10 camadas.: (a) BFO, (b) BFOCa010, (c) BFOCa020 e (d) BFOCa030

(conclusão)



(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

As medidas de J-V destes filmes foram realizadas usando o equipamento radiant technology no modo de voltagem-corrente variando de 0 a + 10V, e +10 a -10V voltando

novamente a 0V (Figura 39). As curvas para estes filmes foram medidas com passos de voltagem de 0,1 V e tempo de 1,0 s para cada voltagem.

Na primeira região a densidade de corrente aumenta linearmente com o campo elétrico externo na região de baixa voltagem sugerindo uma condução ôhmica. Para altas voltagens a densidade de corrente aumenta exponencialmente o que implica que pelo menos uma parte da condutividade resulta do mecanismo de emissão do tipo Schottky ou Poole-Frenkel.

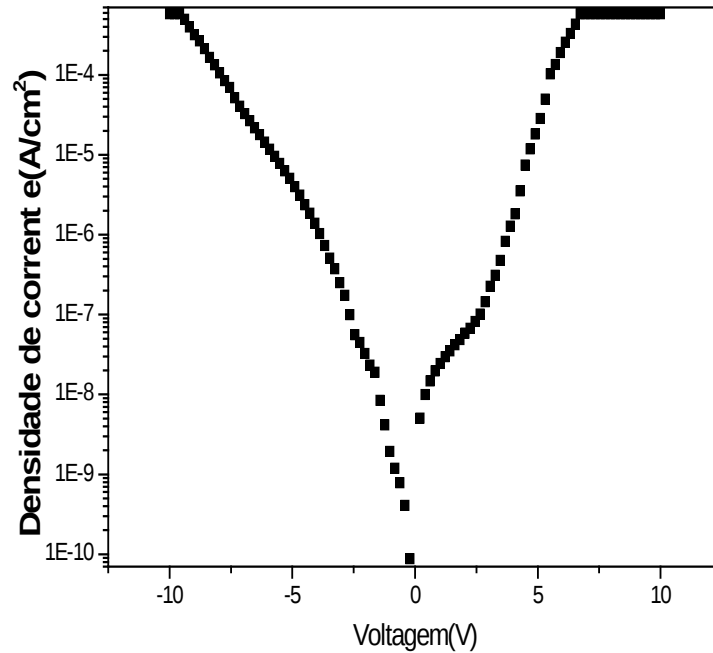
A densidade de corrente a 1,0 V diminui com o aumento da concentração de cálcio. Alguns fatores podem contribuir para esta melhora. Primeiramente a redução do tamanho médio de grão com o aumento da concentração de cálcio. Considerando que a condutividade é fortemente afetada pela característica da interface filme-substrato a morfologia dos filmes de BFO puros e dopados com Ca é uma das maiores causas do aumento da densidade de corrente em capacitores ferroelétricos. Outra explicação pode ser a redução das microtrincas causadas pela tensão residual. Uma vez que a estrutura ortorrômbica e a transição de fase diminuem com o aumento na concentração de cálcio o volume da célula unitária durante o resfriamento diminui e a tensão residual aumenta (YANG, 2009). J. Liu et al. (2011) depositaram filmes de BFO com Ce e Zr e observaram que a adição dos dopantes reduz a corrente de fuga drasticamente devido a co-substituição nos sítios do Bi e do Fe. Os autores constataram uma corrente de fuga da ordem de 7.99×10^{-5} A/cm² para um campo elétrico de 150 kV/cm. Em outra pesquisa Lee et al. (2007) reportou uma redução na densidade de corrente de 10^{-3} para o BFO para 10^{-6} para filmes dopados com Sm e Cr pelo método de deposição de solução química. A ligeira diminuição nos valores de densidade de corrente pode ser atribuída a diferenças de tamanho e forma dos grãos, densidade e estrutura de superfície devido as diferenças durante a adição do dopante.

As características da interface filme-eletrodo e da morfologia de superfície dos filmes de BFO são os maiores fatores que determinam a densidade de corrente para capacitores do tipo metal-ferroelétrico-metal. Uma baixa densidade de corrente é um fator importante para aplicações de filmes em dispositivos de memória e deve ser menor que 10^{-7} A/cm² durante a operação em aplicações em dispositivos de memória. Para os filmes finos de BiFeO₃ puro e dopados com Ca, contendo 10 camadas, observa-se uma simetria entre os lados positivos e negativos, mostrando que não existem grandes diferenças entre o eletrodo inferior (Pt) e o eletrodo superior (Au). A 3V, a corrente de fuga é da ordem de 10^{-6} A/cm² para os filmes dopados com Ca e da ordem de 10^{-4} A/cm² para o filme de BiFeO₃ puro. O valor mais elevado para o filme de BiFeO₃ puro pode estar relacionado ao maior tamanho de grão desse sistema, sugerindo que mecanismos relacionados aos contornos de grãos dominam a condução.

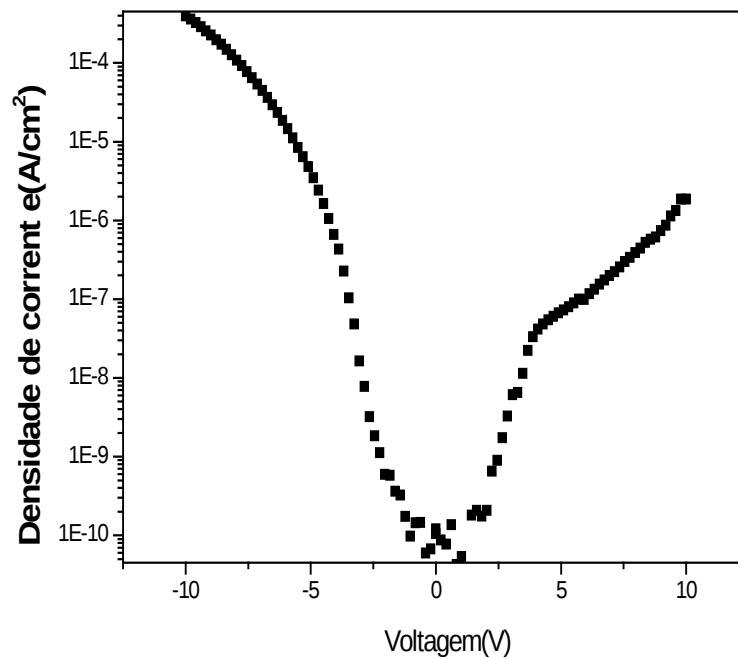
Duas regiões diferentes foram observadas nas curvas: um primeiro momento onde a densidade de corrente aumenta linearmente com o campo elétrico externo (região de baixo campo elétrico), sugerindo uma condução ôhmica e um segundo momento, para tensões elétricas elevadas, onde a densidade de corrente aumenta exponencialmente, o que implica em que, pelo menos, uma parte da condutividade resulta do mecanismo de emissão do tipo Schottky ou Poole-Frenkel. De acordo com Yuan et al. (2006), a presença de íons Fe^{2+} , vacâncias de Bi (V_{Bi}''') e vacâncias de oxigênio ($2 + V_{\text{O}}^{\circ\circ}$) é a principal causa da alta corrente de fuga em cerâmicas de BiFeO_3 e, como a polaridade reversa de E não produz efeito Schottky (i.e., curvas de E-J assimétricas), o mecanismo de condução mais provável para a região de alto campo seria devido a excitação térmica de defeitos internos carregados, ou seja, o mecanismo de condução do tipo Poole-Frenkel com excitação térmica dos portadores de carga dos “traps” internos.

Figura 48 - Curvas I-V dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 1 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$

(continua)



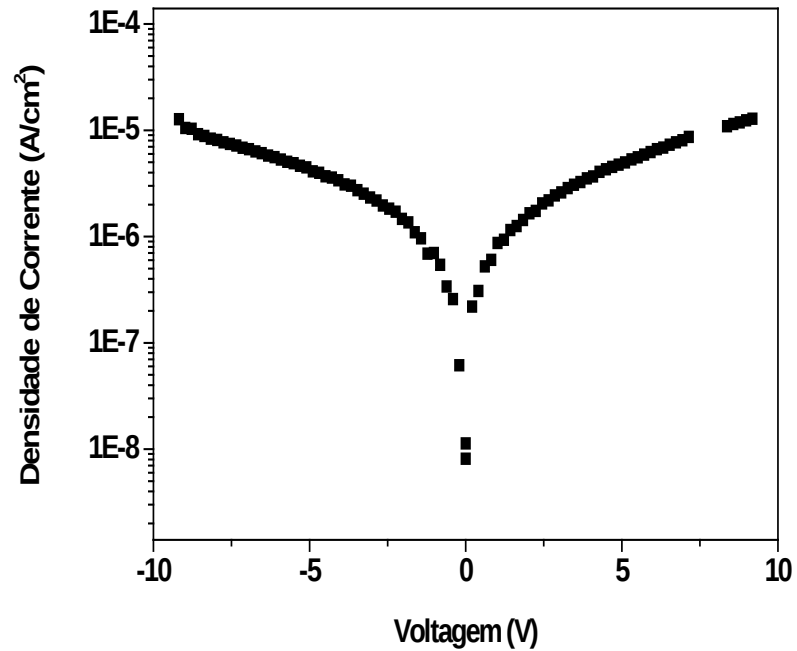
(a)



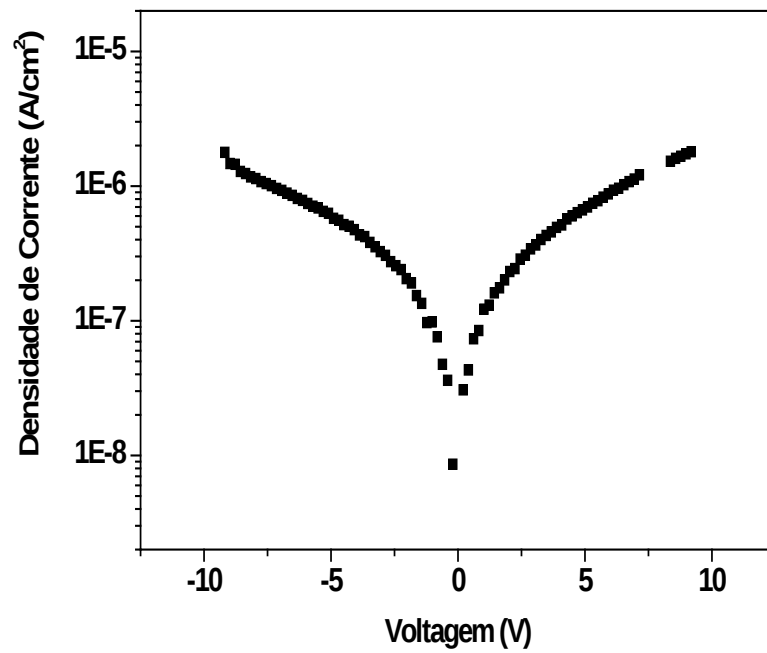
(b)

Figura 49 - Curvas I-V dos filmes de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados pela rota 1 - 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$

(conclusão)



(c)



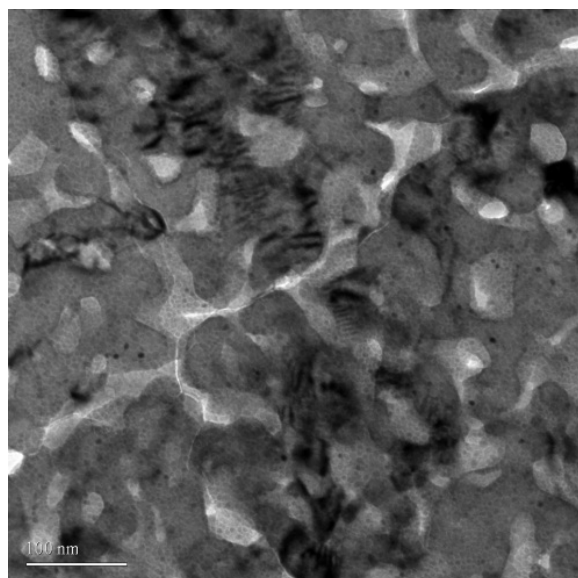
(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

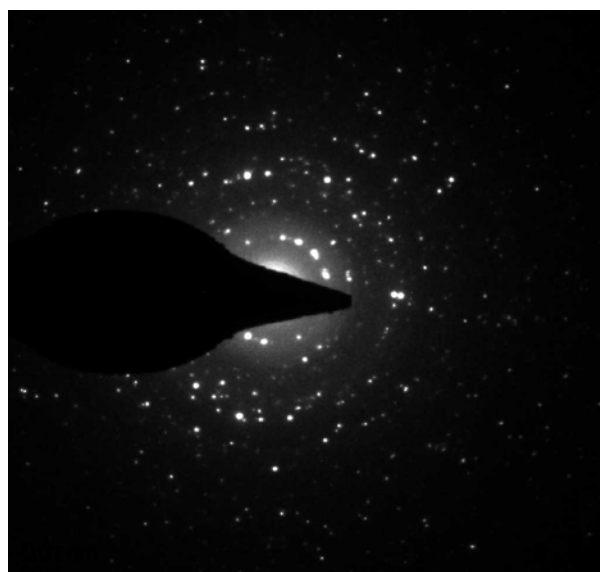
De modo a avaliar o papel exercido pelo cálcio sobre a microestrutura do filme de BFO analisou-se as imagens de TEM de composições puras e altamente dopado com cálcio. A imagem TEM mostra a microestrutura e a difração de área selecionada (SAD). Pode ser notado a poli cristalinidade dos grãos no plano dos filmes. Os grãos são regularmente em forma e o tamanho estimado é de cerca de 60 nm para o filme BFO e 30 nm para o filme de BCF030 (Figura 40 (a) e (c), respectivamente). Poros minúsculos com menos de 10 nm de dimensão estão presentes nos grãos e ao longo das fronteiras dos grãos. O papel do cálcio é criar vacâncias que atuam como defeitos pontuais induzindo distorções dentro dos cristalitos. Além disso, como a quantidade de cálcio aumenta, pequenos núcleos agregam em conjunto em grãos maiores conduzindo a uma superfície mais lisa. Deste modo, o menor tamanho de grão obtido nas amostras dopadas pode ser um reflexo do aumento da temperatura de cristalização, devido às diferenças da força de ligação química entre Fe-O e Ca-O. O padrão de BiFeO_3 mostram uma estrutura romboédrica, enquanto o padrão de BCFO30 é semelhante aos que eram esperados para uma rede perovskita cúbico primitivo com grande distorção na tetragonalidade do cristal.

Figura 50 - TEM e SAD micrografias de filmes finos depositados pelo método dos precursores poliméricos tratados a 500 °C por duas horas. (a) BFO (TEM), (b) BFO (SAD), (c) BFOCa030 (TEM) e (d) BFOCa030 (SAD)

(continua)



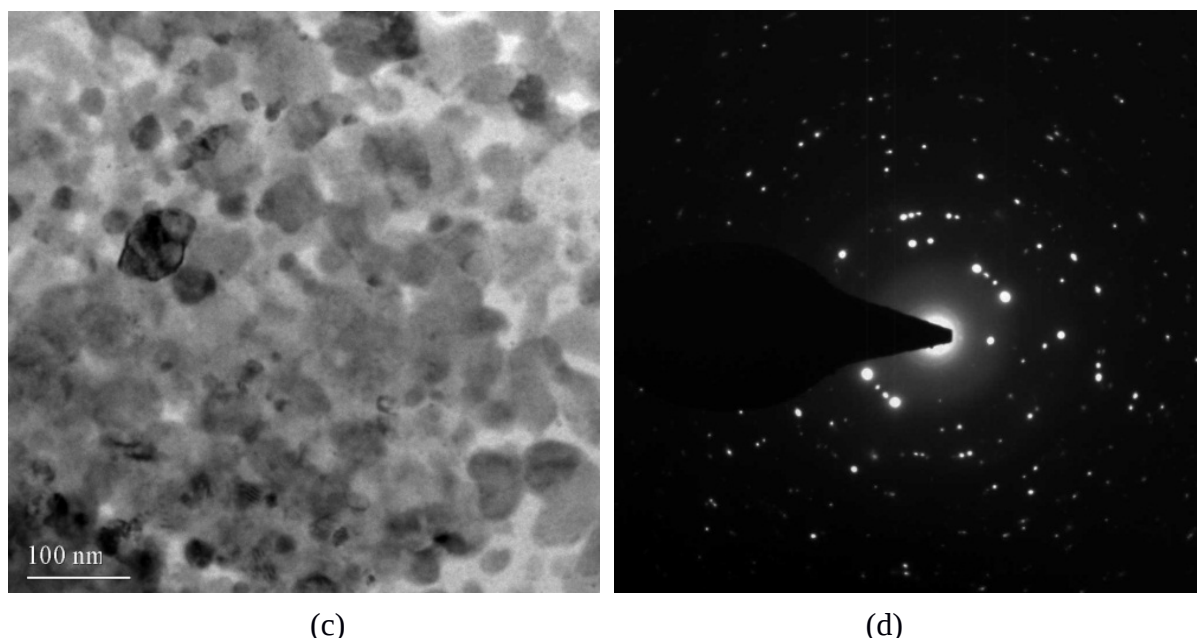
(a)



(b)

Figura 51 - TEM e SAD micrografias de filmes finos depositados pelo método dos precursores poliméricos tratados a 500 °C por duas horas. (a) BFO (TEM), (b) BFO (SAD), (c) BFOCa030 (TEM) e (d) BFOCa030 (SAD)

(conclusão)



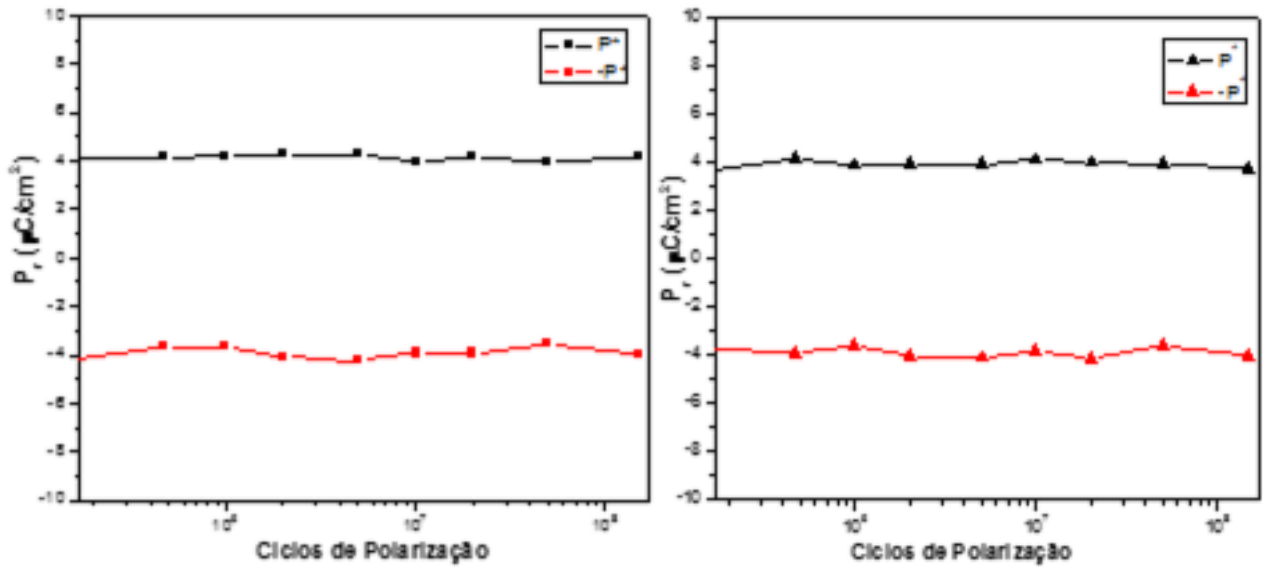
Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados da fadiga ferroelétrica em função do número de ciclos de polarização foram estimados para os filmes de BiFeO_3 puro e dopado com Ca pela aplicação de pulsos bipolares e os resultados são mostrados na Figura 41. Geralmente, os mecanismos de fadiga em filmes ferroelétricos levam em conta: a formação de uma camada superficial, a dificuldade de locomoção da parede de domínios por defeitos segregados na região, a dificuldade de polarização relacionada a defeitos de volume, a supressão da nucleação de domínios opostos orientados na superfície e a danificação da interface filme/eletrodo. (DAMJANOVIC, 1998). Observa-se que a fadiga é independente da frequência e amplitude do campo elétrico até 10^6 ciclos; a fadiga nesta região é não acumulativa. Na região entre 10^6 e 10^8 ciclos ocorre uma diminuição da polarização, ou seja, uma diminuição dos ciclos de reversão de domínios ferroelétricos que pode estar relacionada a presença de espécies condutores, como vacâncias de oxigênio, que aumentam a corrente local, danificando a interface filme eletrodo. Nesta região a fadiga é dependente da amplitude do campo e da duração total dos pulsos fatigados. Este comportamento pode afetar o desempenho do filme fino em memórias ferroelétricas. Observa-se também uma diferença na polarização positiva e negativa, onde a porcentagem de degradação não é a mesma. Isto pode ser devido a uma alteração na mobilidade dos domínios,

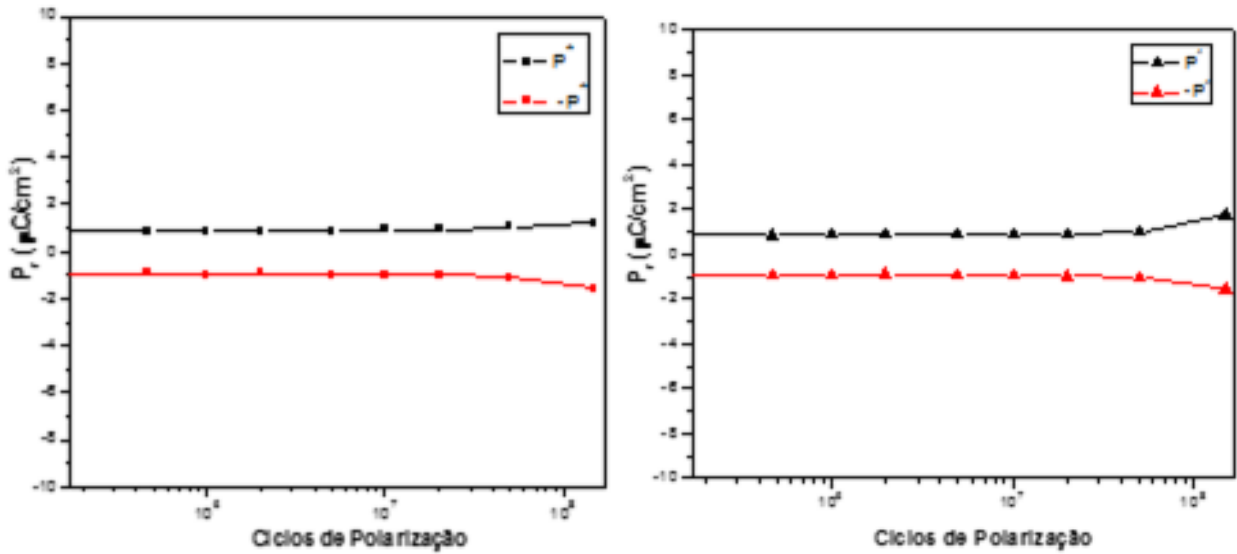
ou seja, alguns domínios estavam imobilizados (“pinned”) e após um certo número de ciclos de polarização e despolarização ocorre a desmobilização desses domínios (“unpinning”) e estes passam a contribuir para a polarização remanescente.

Figura 52 - Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para os filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$

(continua)



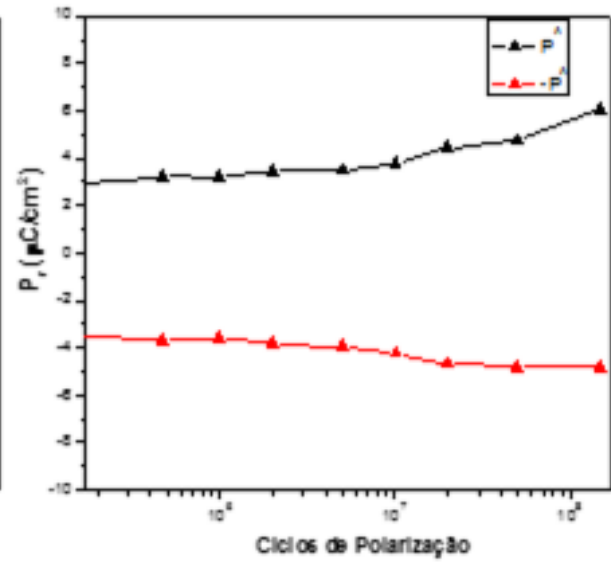
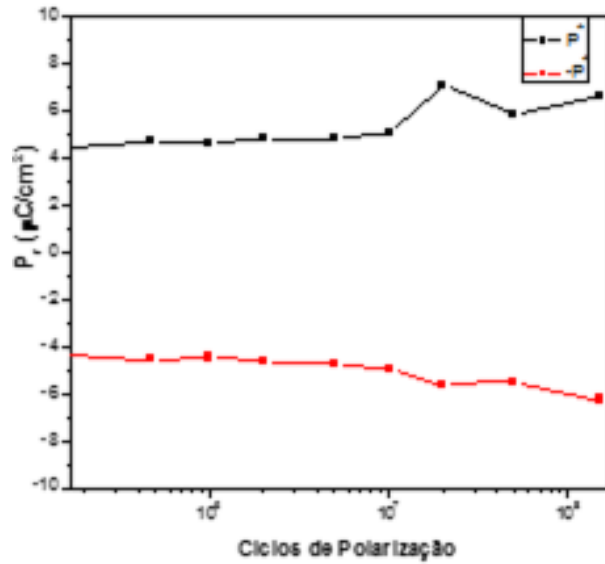
(a)



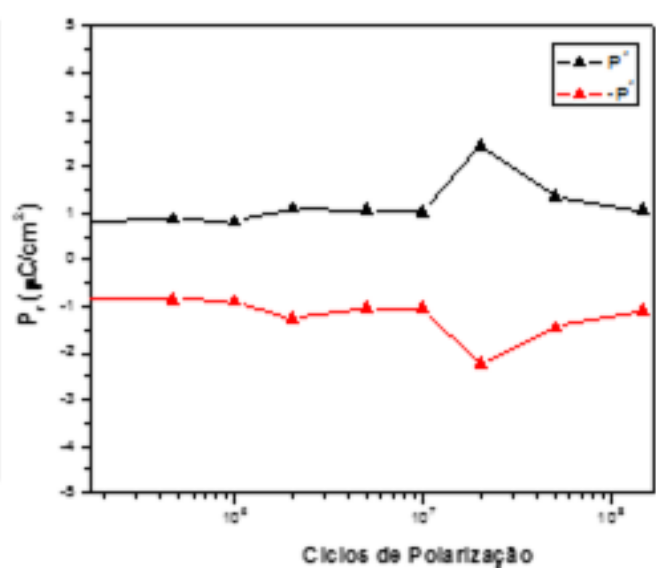
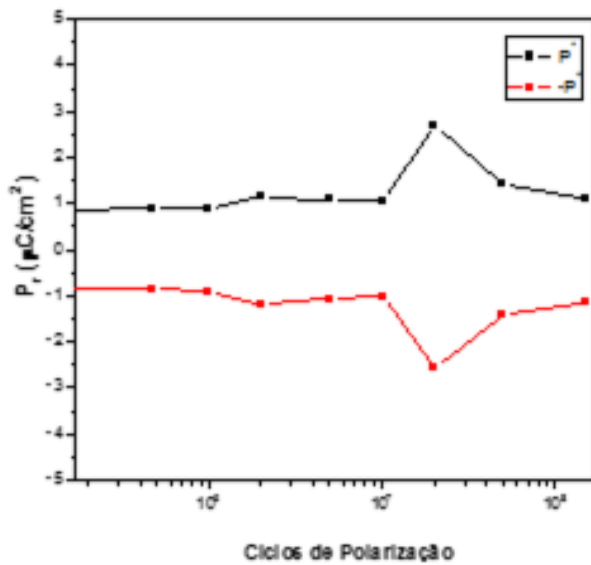
(b)

Figura 53 - Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para os filmes finos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ puro e dopado com Ca, depositados sobre substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e tratados 500°C por 2 horas, contendo 10 camadas. (a) $x = 0$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,20$; (d) $x = 0,30$

(conclusão)



(c)



(d)

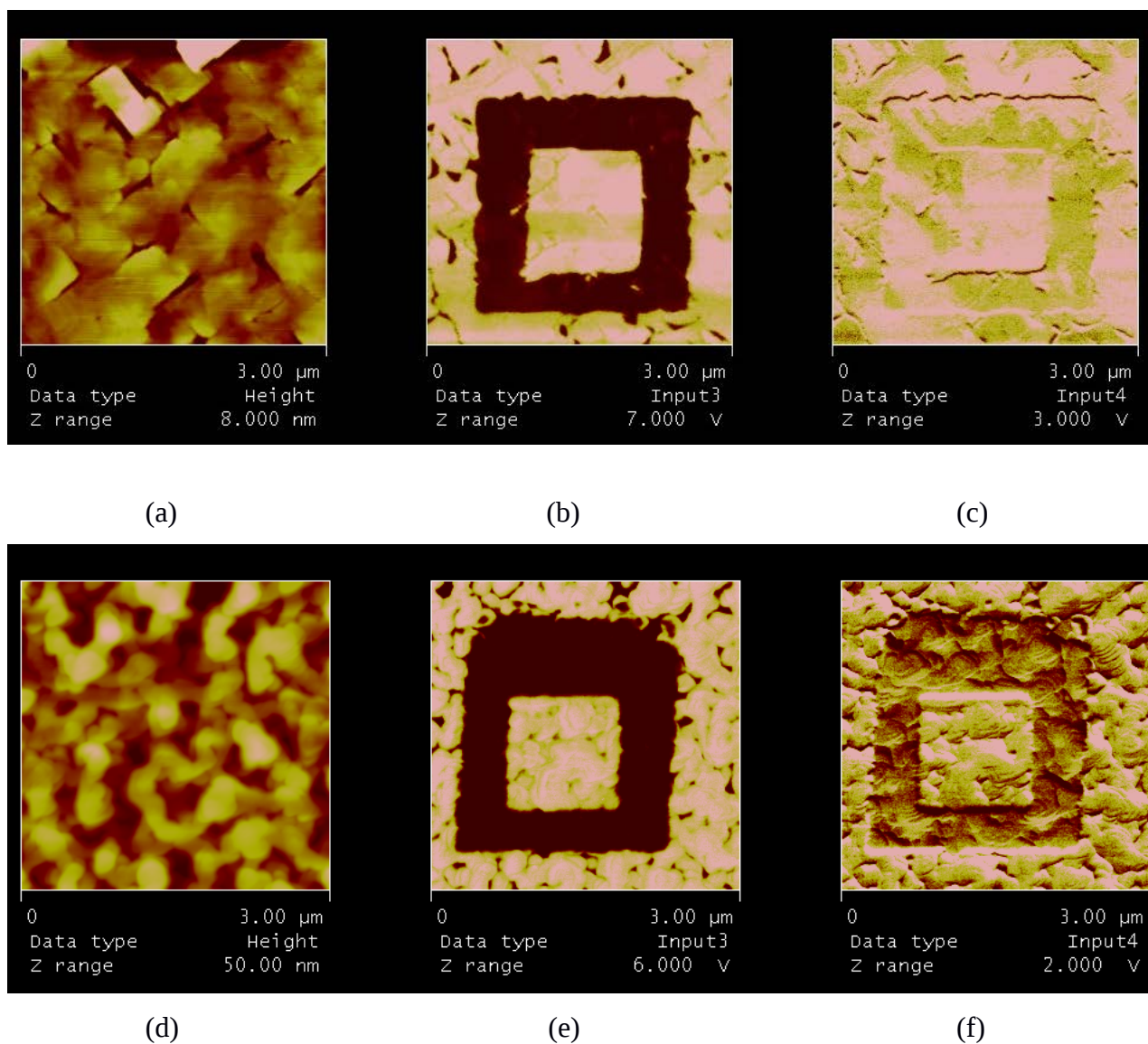
Fonte: Produção do próprio autor.

As estruturas de domínios dos filmes de BFO puro e BFO030Ca foram monitoradas por microscopia de força piezelétrica (PFM) foi ilustrado na Figura 42. Imagens piezoelétricas de domínios fora do plano (OP) e no plano (IP) dos filmes como crescidos após a aplicação de uma polarização de -12V, em uma área de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ e , em seguida, na direção oposta +

12V em um centro $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ área foram empregados. De forma comparativa, a topografia do filme foi também analisada na Figuras 42-a e 42-d. Para a obtenção das imagens do domínio dos filmes, uma tensão que exceda o campo coercitivo foi aplicada durante a análise. O contraste entre estas imagens está associado com a direção do vetor polarização. A imagem de *PFM* indica que o componente perpendicular da polarização pode ser alternado entre dois estados estáveis: contraste claro e escuro, dentro e fora da região quadrado. As regiões sem piezoeleticidade exibem um forte contraste nas imagens de *PFM*. As regiões claras nas imagens fora do plano correspondem a domínios com o vetor de polarização orientado em direção ao eletrodo inferior sendo denominada polarização para baixo (Figura 42-b e 42-e), enquanto que as regiões escuras correspondem a domínios orientados para cima referidos como polarização. Grãos que apresentam nenhuma mudança de contraste estão associados com polarização nula. Uma situação semelhante foi observada quando uma polarização positiva foi aplicada à película. Percebemos que alguns dos grãos exibem um contraste claro associado a um componente da polarização apontando para o -eletrodo inferior. Por outro lado, nas imagens de domínios no plano (Figura 42-e 42-f) as alterações de contraste foram associadas com mudanças das componentes de polarização no plano. Nesse caso, o contraste claro indica por exemplo polarização no sentido positivo do eixo y, enquanto contraste escuro por componentes de polarização no plano orientado para a parte negativa do eixo y.

Os domínios ferroelétricos nos filmes de BFO consistem de um estado múltiplo de domínios em uma mistura de 71° e 180° que crescem em grandes blocos. Os domínios que crescem em vários estados é uma consequência da espessura dos filmes estar perto de 350 nm. As principais diferenças nas imagens fora de plano e no plano podem ser entendidas como se segue: Primeiro, o tensor piezoelétrico para a simetria romboédrica é complexo, o que resulta em um coeficiente piezoelétrico eficaz que não é proporcional para o componente de polarização ao longo da direção de detecção. Neste cenário, a resposta no plano não muda o sinal de polarização, enquanto a resposta fora do plano o faz. Em segundo lugar, o processo de reversão de domínios dispostos de 180° tem lugar em detrimento aos domínios (isto é, 71° e / ou 109°). As propriedades piezoelétricas são melhoradas pelo teor de Ca devido a energia de deformação causado pelas alterações da estrutura cristalina de BFO para uma rede perovskita cúbico primitivo com grande distorção tetragonal dentro do domínio do cristal. A principal diferença entre os resultados nas medidas ferroelétricas e piezelétricas provêm da contribuição da corrente de fuga nas curvas de histerese, que está ausente na imagem piezolétrica devido principalmente o efeito da corrente de fuga nos domínios piezoelétricos. Mais estudos são necessários para a compreensão da polarização na mudança desse sistema.

Figura 54 - Imagens de *PFM* de filmes finos, Topografia (*TP*), Fora do plano (*OP*) e no plano (*IP*) depositados pelo método dos precursores poliméricos e tratados a 500^o C por duas horas: (a) BFO (*TP*), (b) BFO (*OP*), (c) BFO (*IP*), (d) BFOCa030 (*TP*), (e) BFOCa030 (*OP*) e (f) BFOCa030 (*IP*).



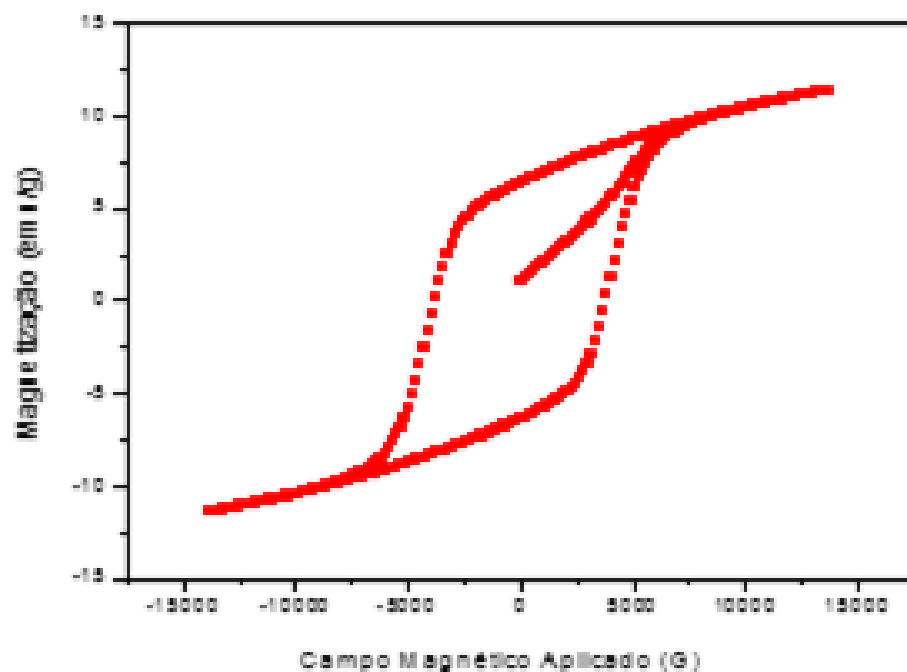
Fonte: Produção do próprio autor.

O aparecimento de ferromagnetismo neste composto pode ser atribuído ou a inclinação dos spins antiferromagneticamente provenientes da distorção estrutural ou a ruptura do equilíbrio entre a magnetização de subrede antiparalela aos íons Fe^{3+} , devido à substituição de íons de metal com uma valência diferente. Como pode ser observado na Figura 43, a magnetização do filme aumenta de forma não linear com o campo magnético aplicado, que é característica de um filme antiferromagnético. Esse comportamento inviabiliza a presença de qualquer tipo de paramagnetismo dominante nos filmes em estudo. A forma não linear é típica

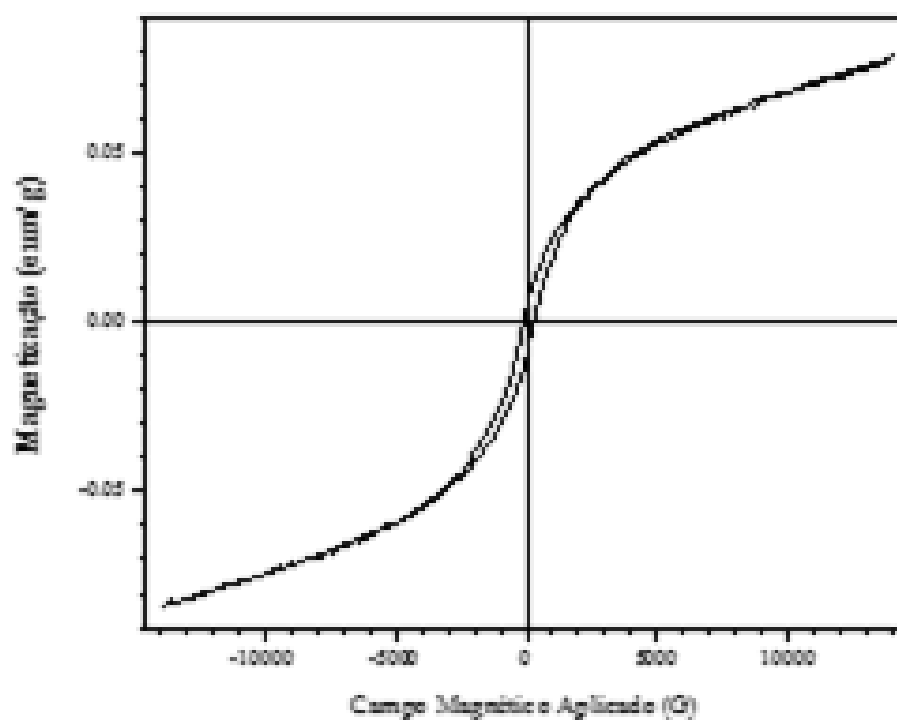
de um composto ferri/ferromagnético onde a variação da magnetização se aproxima lentamente até à saturação. O valor máximo de magnetização de saturação medido a um campo magnético aplicado de 13800 Gauss se aproxima de 60 emu/g. Para o mesmo composto na forma de cristal o valor de magnetização é de 0,44 emu / g. Esta observação pode ser devida ao arranjo antiferromagnético dos momentos de spins magnéticos não compensados de Fe^{3+} no ferri/ferromagnético do LFO. Sem a saturação na curva M-H sugere-se grãos pequenos e limites de grãos indistinguíveis. O campo magnético coercitivo do filme BFO é de 3799,66 (L) que é indicativo da sua natureza magnética leve, que os tornam adequados para aplicações de dispositivos de múltiplos estados.

A ferrita de lantânio (BiFeO_3) é um material antiferromagnético do tipo G (AFM) com Fe nos momentos magnéticos dos $4.6\mu\text{B}$ e altas temperaturas de Neel (750 K). Assim, foi observada uma ordem magnética semelhante bem acima da temperatura ambiente. A Figura 43 de histerese magnética M-H na temperatura ambiente foi realizada para a amostra BFOCa030. O filme possui “loop” de saturação independente da estequiometria. O comportamento magnético para esses sistemas pode estar relacionado ao pequeno volume do cristal e ao efeito do alto campo interno das amostras gerando superparamagnetismo. O campo interno pode ser gerado pela distribuição assimétrica das vacâncias de oxigênio carregadas. Este efeito induz ao alinhamento dos dipolos complexos e distribuição assimétrica de vacâncias de oxigênio carregadas, i.e.; vacâncias de oxigênio carregadas positivamente (Vo^+) próximas do eletrodo negativo e aprisionamento dos elétrons próximos do eletrodo positivo. O comportamento irregular comparado ao sistema puro pode ser atribuído a diferença na microestrutura, densidade de defeitos, composição de fase.

Figura 55 - Histerese magnética de filmes finos depositados pelo método dos precursores poliméricos e tratados a 500 °C por duas horas: (a) BFO, (b) BFOCa030.



(a)



(b)

Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.7 Estudo da influência do eletrodo condutores óxidos

Embora as melhores condições de tratamento térmico, concentração de cálcio tenham sido anteriormente otimizadas, o controle da orientação preferencial torna-se importante para obter propriedades elétricas desejáveis. Desta forma, depositou-se filmes com 10 camadas por spin-coating tratando-os termicamente em atmosfera de ar (estática). Os filmes foram depositados sobre eletrodo condutor de LaNiO_3 e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ previamente cristalizado sobre substratos de silício recoberto com platina em forno de microondas. Realizou-se um estudo em atmosfera de ar estático (ambiente) cristalizando camada por camada a 500°C por 2 horas. Considerando que os filmes de BFO e BFOCa030 apresentam resultados elétricos distintos fez-se um estudo minucioso para essas duas formulações sobre eletrodo óxido.

Vale lembrar que o LaNiO_3 , se cristaliza no sistema pseudo-cúbico com parâmetro de rede é igual $a = 0,384 \text{ nm}$, enquanto o LSCO com estrutura pseudo-cúbica possui parâmetro de rede $a = 0,335 \text{ nm}$. Estes eletrodos são exigidos para integrar filmes finos em dispositivos comerciais, pois não apresentam deficiência de oxigênio, que é uma das principais causas de fadiga em filme ferroelétrico. Além disso, a adesão entre estes eletrodos e o substrato é melhorada, pois a diferença de coeficiente de expansão térmica é pequena o que pode conduzir a um filme com baixa quantidade de imperfeições estruturais.

Depositou-se filmes de LaNiO_3 e $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ a partir de soluções de precursores poliméricos, com viscosidade controlada, em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si tratando os filmes no forno de microondas. Esse equipamento é de baixo custo de aquisição, consome pouca energia e baixo consumo de manutenção. A camada passivadora de óxido de silício deve ser utilizada para evitar a difusão dos eletrodos no silício o que pode afetar o contato com o filme ferroelétrico. Os filmes foram pré-tratados a 400°C , por 2 horas, para eliminação da matéria orgânica e cristalizados a 700°C por 10 minutos. Posteriormente, depositou-se filmes da fase ferroelétrica desejada sobre os eletrodos óxidos.

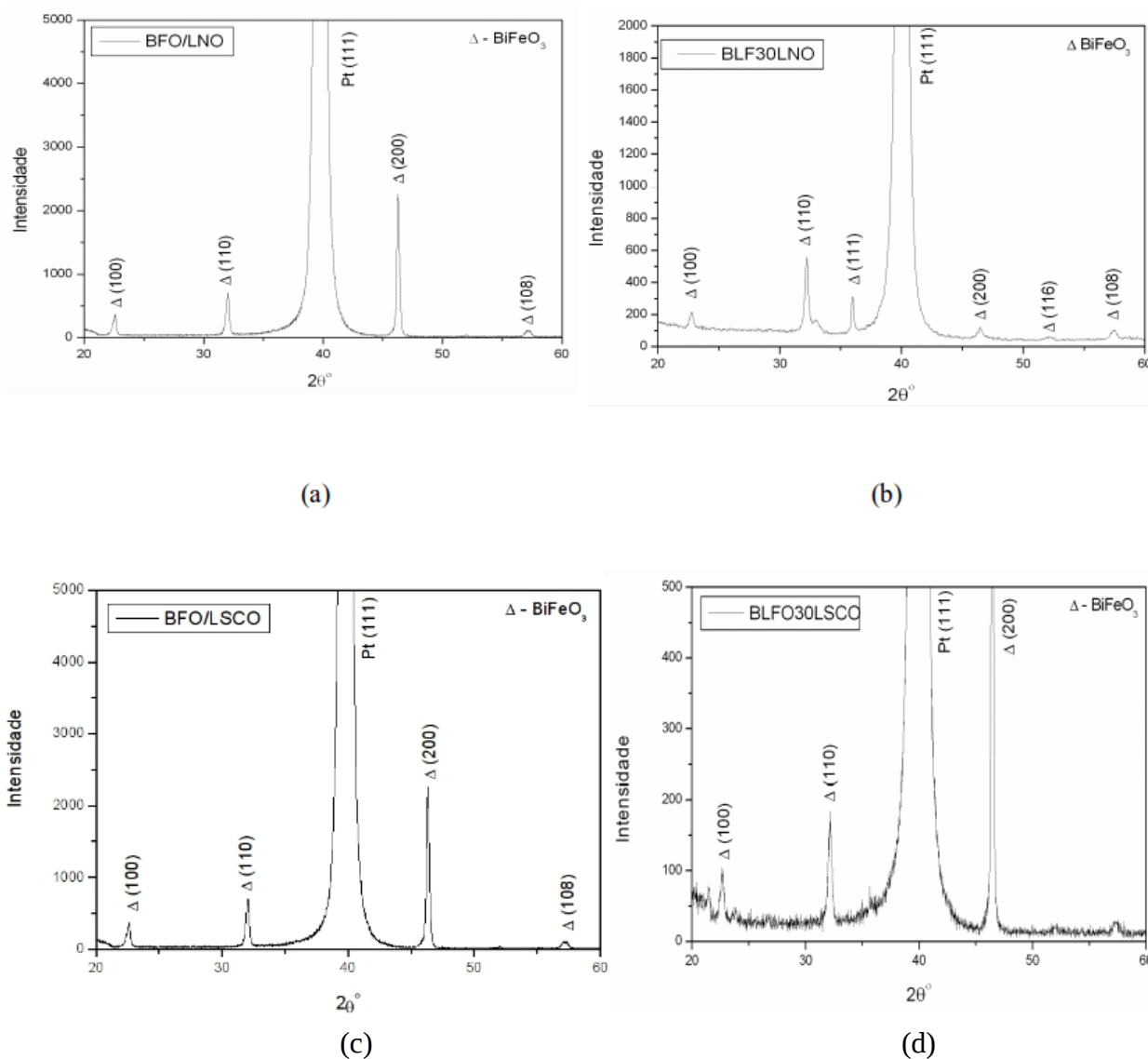
A Figura 44 ilustra os difratogramas de raios X obtidos para os filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos condutores e cristalizados em forno de micro-ondas. Observa-se picos bem estreitos indicando a alta cristalinidade devido a utilização da energia por microondas. A utilização dessa energia mostra um efetivo método para reduzir a resistividade e evitar reações interfaciais que são prejudiciais para propriedades desejadas, além de controlar a orientação cristalográfica dos filmes.

Independente do eletrodo inferior utilizado observa-se somente picos relacionados à fase policristalina BFO, sugerindo que a substituição do bismuto pelo cálcio não conduz a

formação de fases secundárias. A presença de orientação preferencial é verificada, em quase todas composições, e pode ser atribuída a baixa quantidade de defeitos gerados na primeira camada do filme e a pequena diferença de parâmetro de rede entre o eletrodo e o filme. Desta forma, as demais camadas são depositadas sobre uma superfície orientada, que se assemelha a um monocristal, gerando então um filme com orientação preferencial. Portanto, se o objetivo é obter um filme orientado de ferrita de bismuto utilizando método químico deve-se observar se o filme é orientado desde o início, para que se possa depositar as camadas seguintes mantendo alto grau de orientação, além de utilizar materiais com parâmetro de rede próximos a ferrita de bismuto. Essa pequena diferença de parâmetro de rede entre os eletrodos óxidos e a ferrita de bismuto, minimiza tensões residuais durante resfriamento do filme causando orientação.

A fabricação de filmes orientados na direção que permita obter propriedades elétricas superiores as obtidas por métodos químicos de deposição exige que alguns parâmetros sejam controlados. Entre estes se destacam a diferença de parâmetro de rede entre o filme e o substrato e também o coeficiente de expansão térmica que devem ser os menores possíveis em relação ao filme visando satisfazer as mínimas condições para obtenção de estruturas altamente orientadas.

Figura 56- Difratoograma de Raios X de filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO

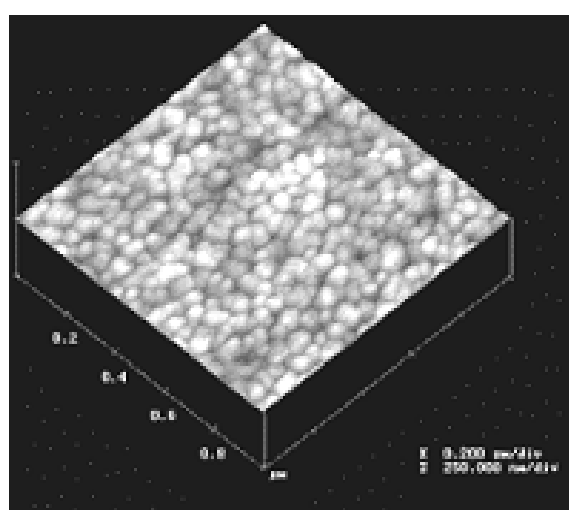


Fonte: Produção do próprio autor.

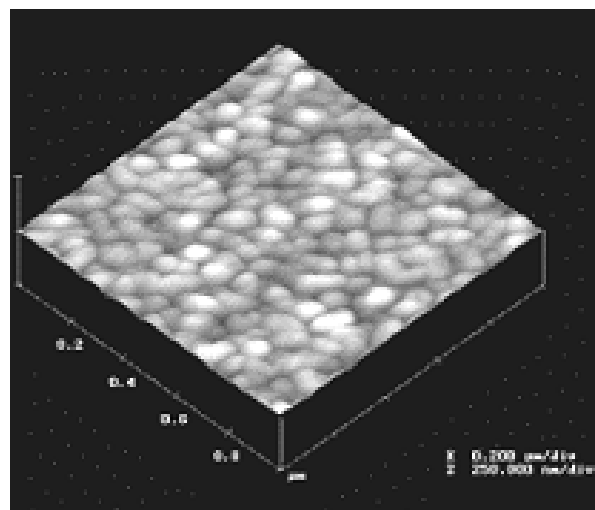
As micrografias indicam que a morfologia dos filmes é dependente do material utilizado como eletrodo inferior. Os filmes depositados sobre o LaNiO_3 apresentam grãos arredondados enquanto os depositados em substratos de LSCO grãos alongados na forma de placas. A rugosidade superficial é bem maior, nos filmes depositados em LSCO, pois o crescimento em placas aumenta a distância da base ao topo do filme elevando, portanto, a rugosidade. Observa-se que independente do eletrodo utilizado os grãos estão uniformemente distribuídos, indicando que o forno de microondas é apropriado para cristalização de filmes obtendo-se boas características morfológicas.

A Figura 45 juntamente com a Tabela 6, ilustram as topografias, dados de espessura, tamanho de grão e rugosidade dos filmes de BFO puro e BFOCa030 e tratados termicamente em forno do tipo microondas. Neste estudo, somente investigou-se as composições acima mencionadas, uma vez que estas concentrações apresentaram melhores propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, quando depositados em substrato de silício recoberto com platina.

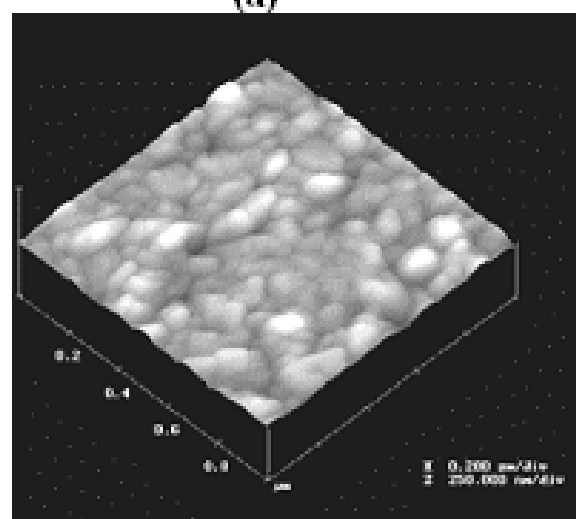
Figura 57 - Micrografias obtidas por MFA para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500°C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO



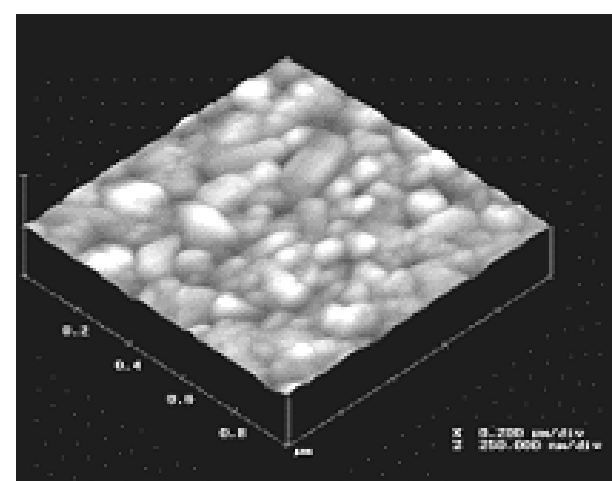
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 6 - Dados obtidos para filmes de BFO, depositados sobre diferentes eletrodos condutores.

Sistema	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	V_c (V)	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)	Tamanho médio de grão (nm) $\pm 10\%$
BFO/LNO	18,9	1,75	2,6	263	43
BFOCa030/LNO	16,7	1,56	4,3	270	58
BFO/LSCO	9,9	1,19	2,5	278	62
BFOCa030/LSCO	11,4	1,26	4,4	283	81

Fonte: Produção do próprio autor.

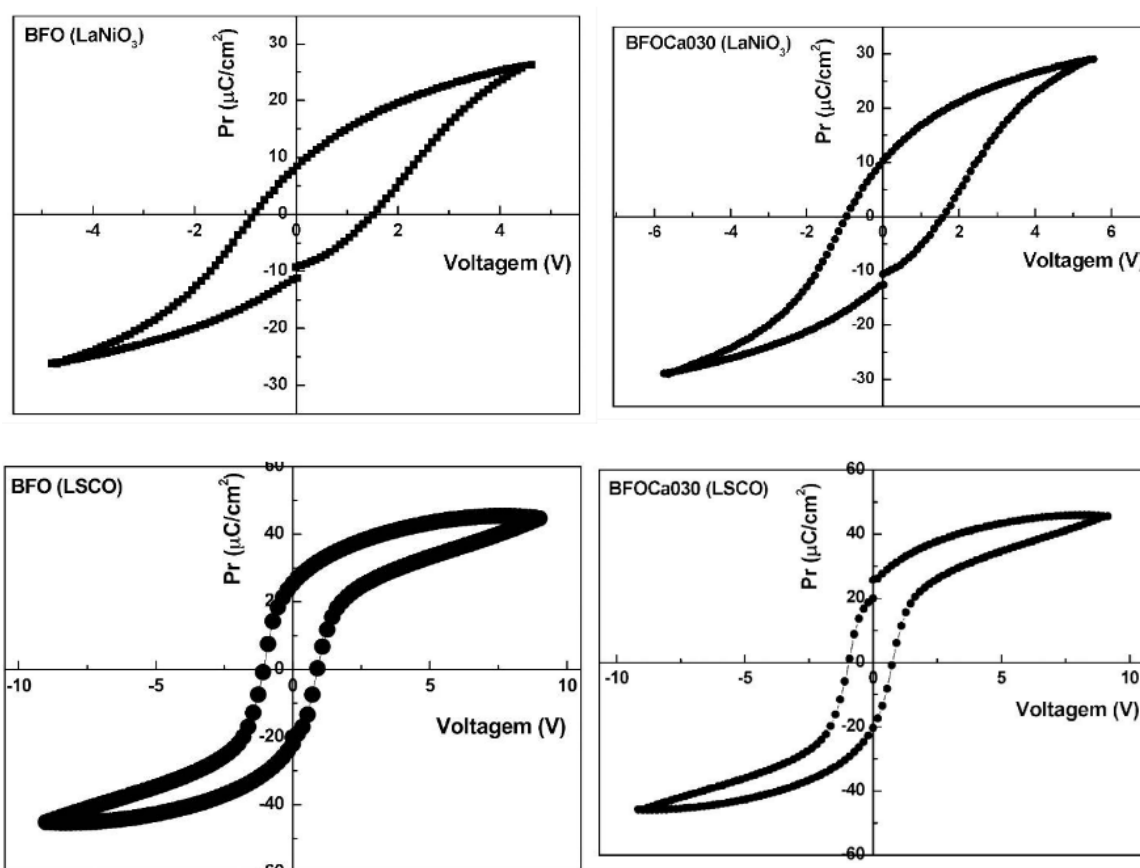
As medidas ferroelétricas nos filmes finos depositados em eletrodos óxidos foram realizadas num analisador ferroelétrico e os resultados estão apresentados na Figura 46. As curvas de histerese, para a ferrita de bismuto modificado com cálcio, indicam que o processo de polarização pode ser facilmente obtido independente do eletrodo utilizado. As curvas de histereses para os filmes depositados em LaNiO_3 e LSCO mostram uma pequena diferença no campo coercitivo em direção do lado positivo, o qual é definido como “imprint”.

A mudança de voltagem pode causar uma falha no capacitor devido à perda de polarização em um dos estados remanescentes. Consequentemente, um aumento no campo coercitivo, em uma direção, pode ocorrer causando uma falha na memória. Estes resultados são consistentes com as medidas C-V e podem ser causados pela presença de vacâncias de bismuto e oxigênio, localizadas na interface filme-substrato. Os íons (O_2^- e O^-) localizados no contorno de grão e na interface filme/eletrodo podem promover um desvio na estequiometria do material. Estes íons associados com outros defeitos ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ e $V_{\text{O}}^{\bullet}$) ou até mesmo defeitos de dipolos complexos, tais como vacâncias de oxigênio associados com vacâncias de bismuto ($V_{\text{Bi}}^{\bullet\bullet} - V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) localizados próximo ao contorno de grão, podem promover algum efeito nas curvas de histerese.

Para os filmes depositados em eletrodo de LSCO observa-se curvas de histerese mais simétricas, indicando que este material pode atingir o equilíbrio de defeitos de forma mais efetiva, como as vacâncias de oxigênio pela mudança do oxigênio não estequiométrico, gerado durante tratamento térmico impedindo sua migração para a interface filme-eletrodo. O

elevado valor de polarização remanescente e a baixa voltagem de operação permitem dizer que estes filmes são apropriados para memórias de múltiplos estados.

Figura 58- Curvas de histerese para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.



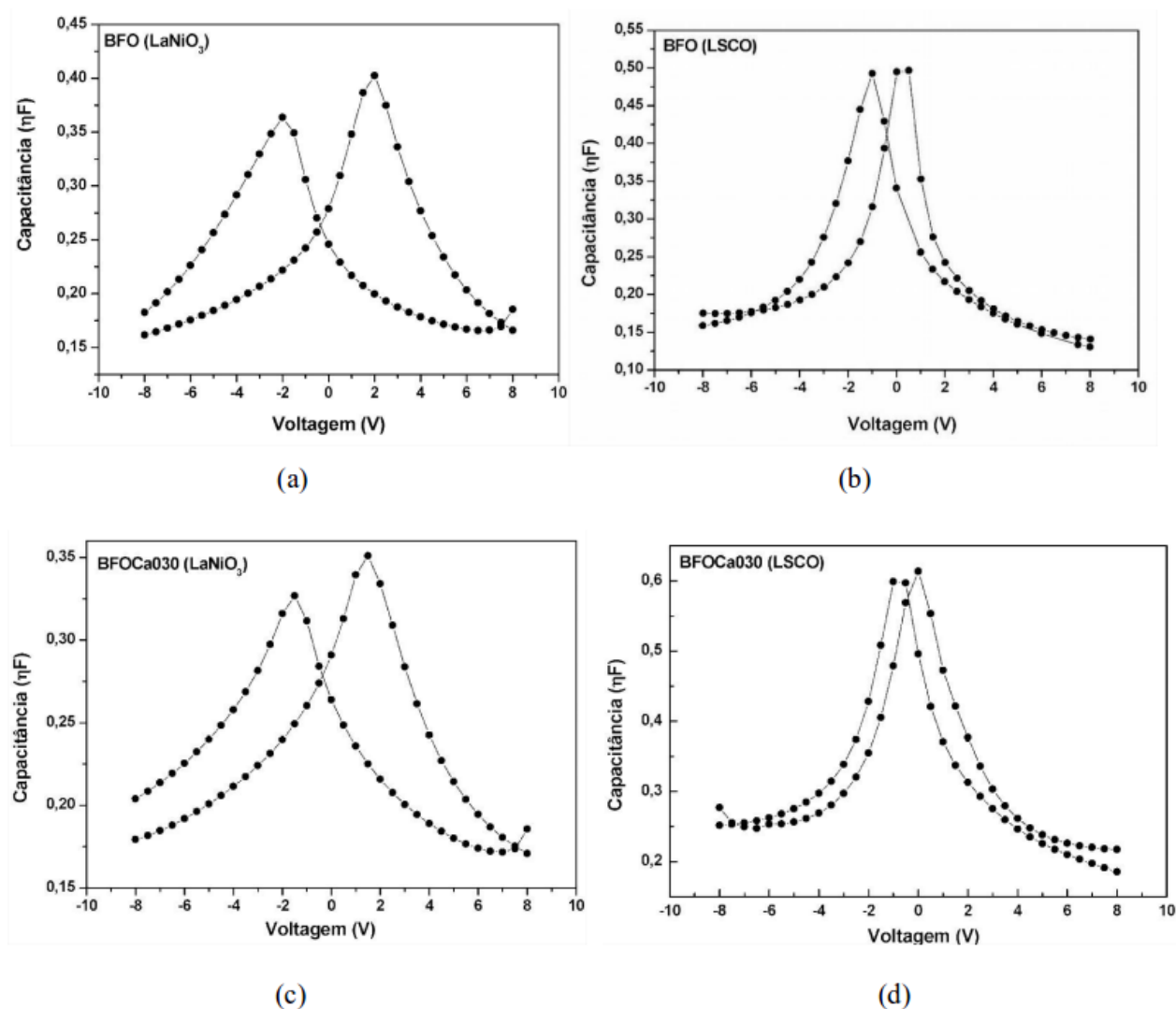
Fonte: Produção do próprio autor.

A dependência entre a capacitância e voltagem foi observada na Figura 47, em que se verifica uma relação não linear indicando propriedades ferroelétricas, resultado da reversão dos domínios ferroelétricos.

Para os filmes depositados em eletrodos de LSCO, observa-se que a curva é simétrica, indicando que os filmes contêm poucas cargas espaciais acumuladas na interface filme-substrato. Por outro lado, uma dispersão nos valores de capacitância foi observado para os filmes depositados em LaNiO_3 , indicando que existem uma pequena quantidade de cargas espaciais acumuladas na interface filme-substrato, que atuam de forma semelhante ao discutido anteriormente. O estreitamento nas curvas C - V , para os filmes depositados em

LSCO, indicam que o processo de reversão dos domínios é mais rápido e a saturação ocorre a custos de menor energia para o alinhamento dos domínios ferroelétricos.

Figura 59- Curvas C-V para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO



Fonte: Produção do próprio autor.

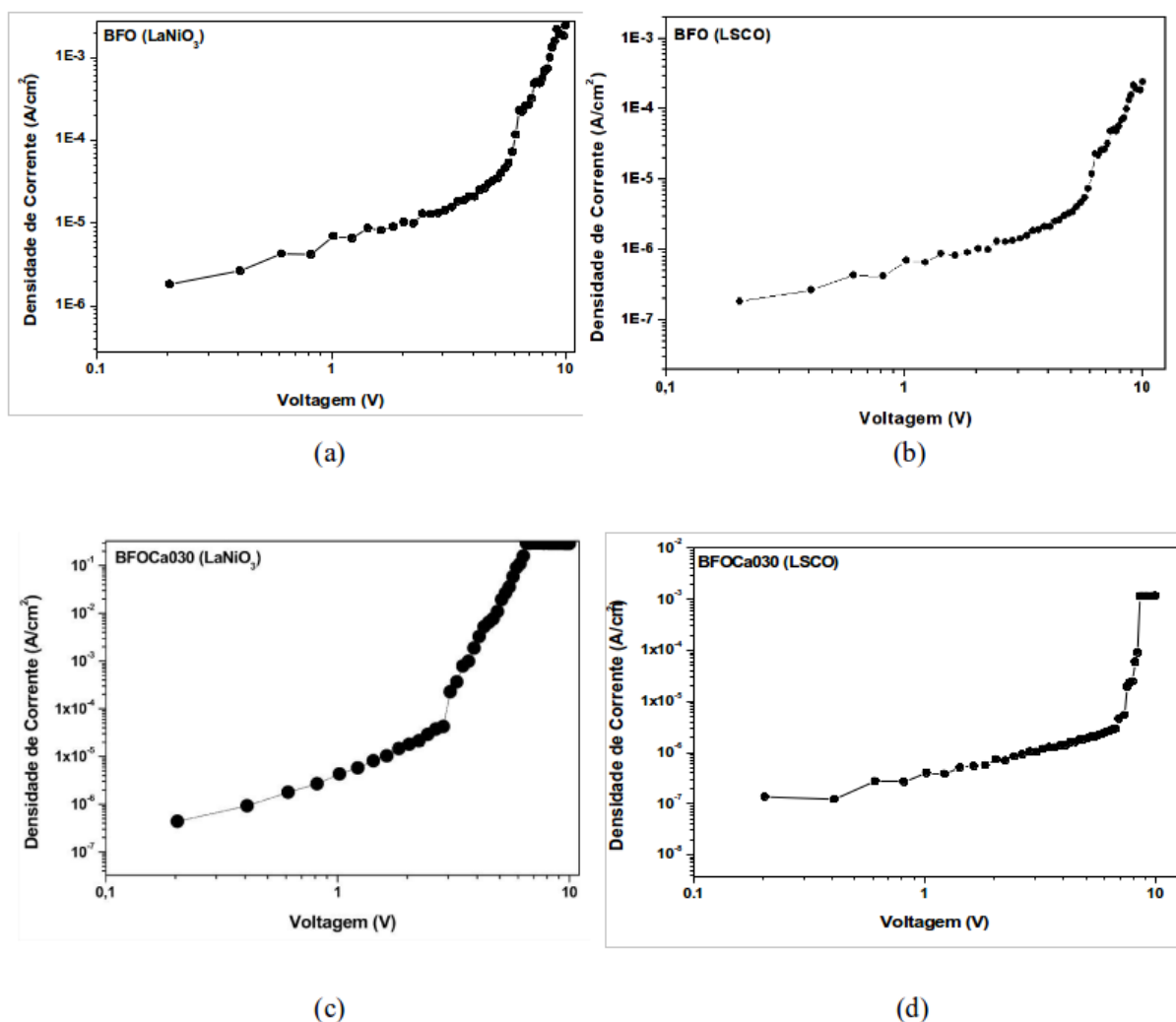
As propriedades isolantes dos filmes são bem dependentes do eletrodo inferior utilizado para determinação das propriedades elétricas. Como ilustrado na Figura 48, a densidade de corrente é bastante reduzida para os filmes depositados em LSCO, devido a diferenças no tamanho e morfologia dos grãos, densidade e estrutura cristalina. As propriedades elétricas dos filmes para baixos campos são geralmente de natureza ôhmica, o que significa que a densidade de corrente é função linear da voltagem. Para altos campos estes filmes exibem

comportamento não linear o qual pode ser expresso pela lei de potência empírica $J = KV^\alpha$. A densidade de corrente a 1,0 V diminui para os filmes depositados em LaNiO_3 .

A corrente de fuga para esses filmes é maior que para os depositados em LSCO, indicando que esse óxido condutor leva a uma camada mais isolante e a uma maior polarização remanescente. Com o aumento do campo elétrico as vacâncias de oxigênio interagem fortemente com os domínios, influenciando no processo de condução. Supõe-se que as vacâncias móveis de Bi e O localizadas próximo do contorno de grão contribuem para um aumento na densidade de corrente.

De forma geral, as características da interface filme-eletrodo e a morfologia da superfície dos filmes são os principais fatores que determinam a densidade de corrente dos capacitores.

Figura 60- Curvas J-V para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO



Fonte: Produção do próprio autor.

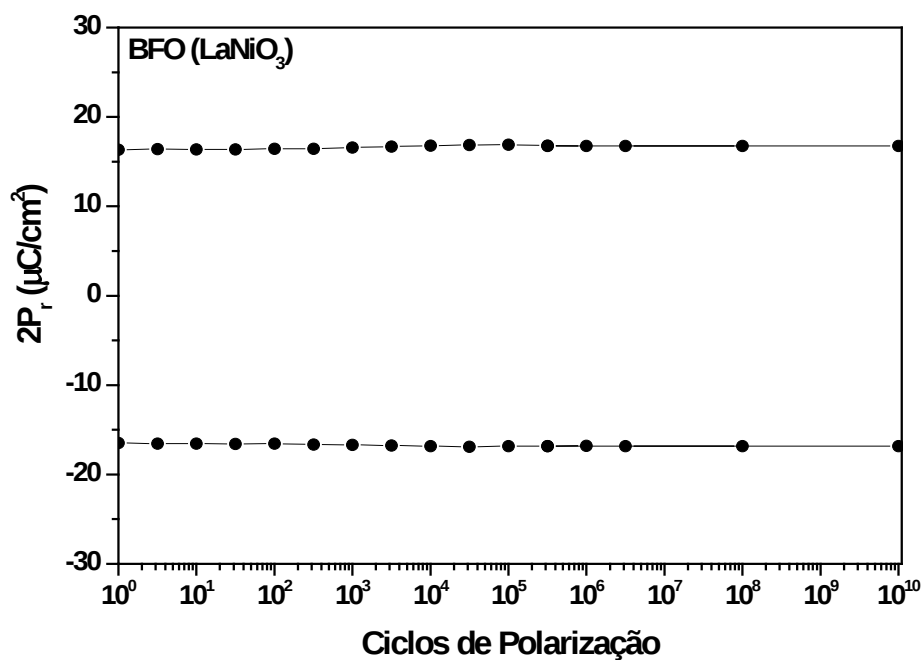
O comportamento de fadiga ferroelétrica tem sido estudado por muitos anos e vários mecanismos têm sido propostos para explicar este fenômeno de degradação. A maioria dos modelos atribuem o fenômeno de fadiga a defeitos localizados na interface filme-eletrodo ou no contorno de grão. O aparecimento de defeitos, tais como vacâncias de oxigênio, nestas regiões podem resultar no aparecimento de cargas espaciais na vizinhança o que dificultam a mobilidade dos domínios. Portanto, a polarização remanescente diminui com o aumento da polarização.

Alguns pesquisadores indicam que o acúmulo de vacâncias de oxigênio, na interface filme-eletrodo, tem um efeito direto na fadiga apresentada por filmes ferroelétricos. Uma vez que eletrodos LSCO e LaNiO_3 , resultam em filmes livres de fadiga, supõe-se que se as vacâncias de oxigênio se acumulam na interface filme-eletrodo, estas são consumidas pela mudança de oxigênio não estequiométrico inibindo, portanto, a presença destes defeitos na interface. Dentre os eletrodos estudados neste trabalho o LSCO se mostrou o mais promissor no sentido de evitar o acúmulo de vacâncias de oxigênio, na interface filme-eletrodo provavelmente porque possui uma alta afinidade com o oxigênio, sendo um dos principais critérios na escolha de um material para uso como eletrodo.

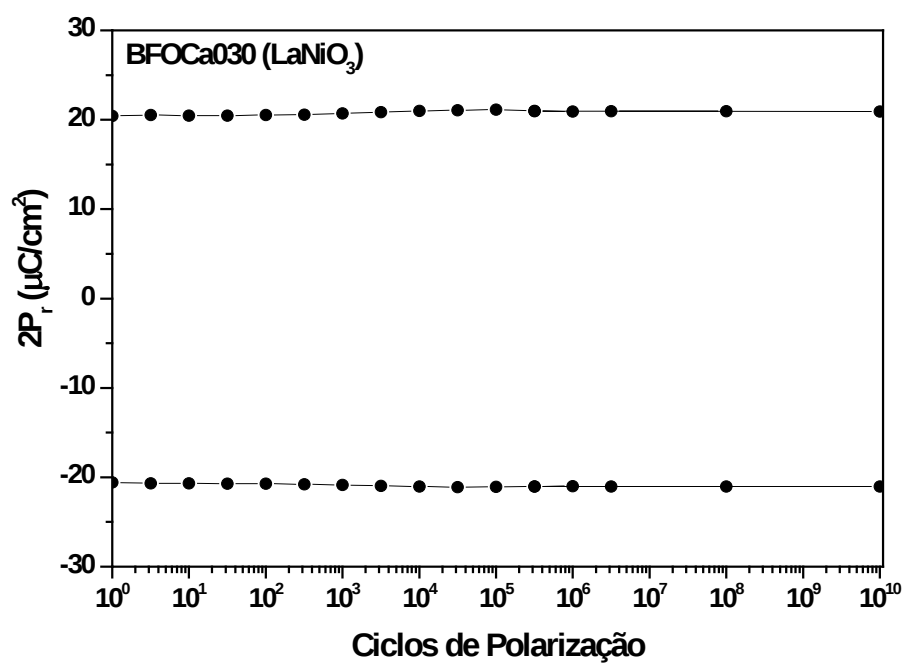
Os resultados de fadiga ferroelétrica, em função do número de ciclos de polarização, foram examinados para os filmes de ferrita de bismuto modificado com cálcio na Figura 49. Independente do eletrodo utilizado observou-se excelente resistência à fadiga até 10^{10} ciclos. Estes resultados indicam que a fabricação de eletrodos condutores pelo método dos precursores poliméricos, embora não tenha permitido a obtenção de filmes orientados, possibilitou obter filmes livre de fadiga ferroelétrica, que do ponto de vista de aplicação em circuitos integrados já é bastante interessante.

Figura 61- Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500°C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.

(continua)



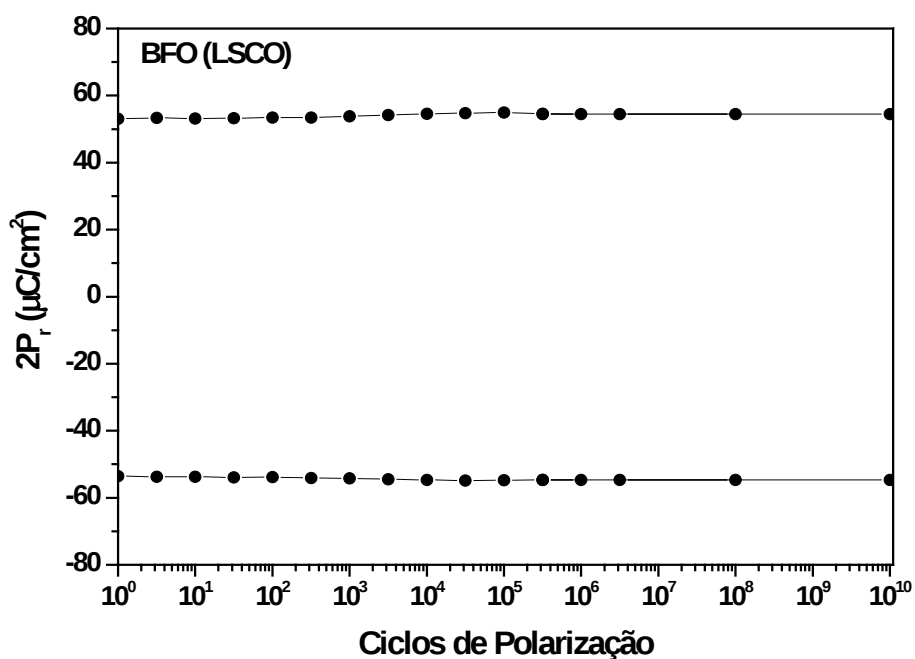
(a)



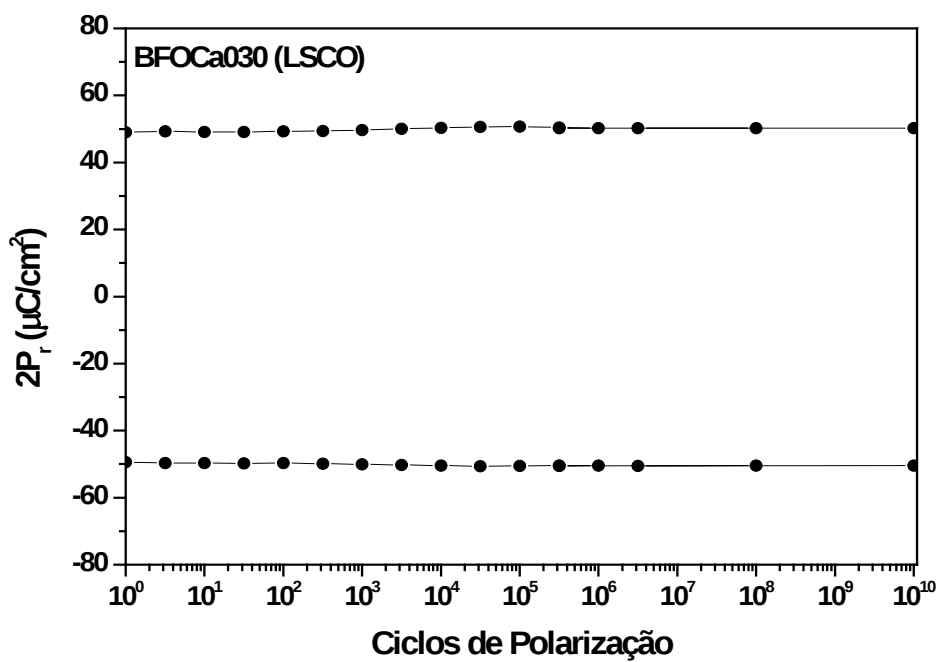
(b)

Figura 62- Ciclos de polarização em função da polarização remanescente para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500°C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO.

(conclusão)



(c)



(d)

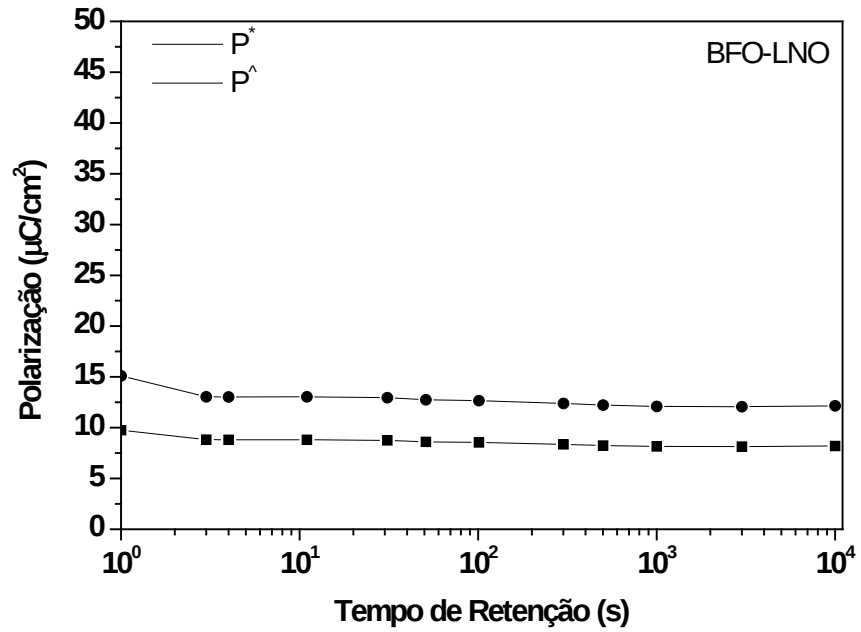
Fonte: Produção do próprio autor.

Outro fator que limita a vida do dispositivo de memória ferroelétrica é o fenômeno de retenção, que na verdade é a medida da mudança de tempo em função do estado de polarização do filme ferroelétrico. Em geral, quando se aumenta a concentração de Ca, a dependência do tempo de retenção com a polarização é bastante satisfatória. Após um tempo de retenção de 1×10^4 s, a perda de polarização é de somente 6% para um tempo de $t = 1$ s e campo elétrico de 150 kV/cm.

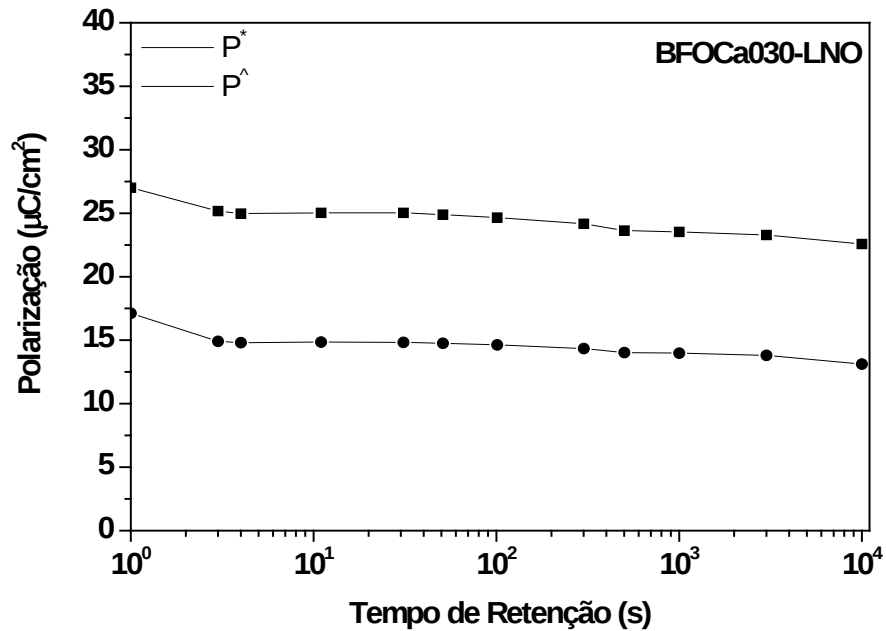
Campos de despolarização gerados por redistribuição de cargas espaciais, defeito e dipolos complexos podem ser a razão para o decaimento da polarização após o processo de escrita. Para os primeiros 10 s, campos de despolarização podem ser a principal causa para a perda de polarização. O campo de despolarização aumenta com o aumento da polarização, sendo dependente do tempo. A perda de retenção para longos períodos pode ser atribuída a efeitos de redistribuição de cargas. Este efeito conduz a uma pequena redução na polarização pela compensação de cargas de polarização quando a redistribuição de defeitos de cargas é governado pela polarização. Devido à relaxação dielétrica, a carga retida é geralmente menor que a carga medida na curva de histerese, e a diferença entre elas deve ser a menor possível para manter uma diferença significativa entre os dígitos “1” e “0”. O fenômeno de retenção é similar a fadiga, pois depende da espessura do filme, natureza do eletrodo, morfologia dos grãos, temperatura e crescimento texturizado. O entendimento e melhora da degradação, em filmes finos ferroelétricos, terá um impacto essencial no sucesso destes filmes para aplicações em dispositivos.

Figura 63 - P^* e $P^{\wedge}$ para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos xidos a 500°C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO

(continua)



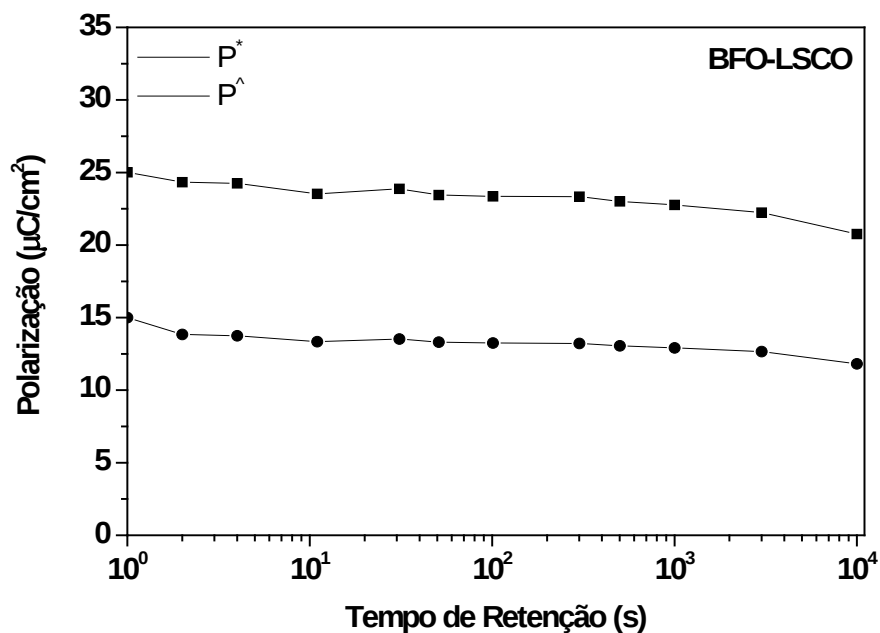
(a)



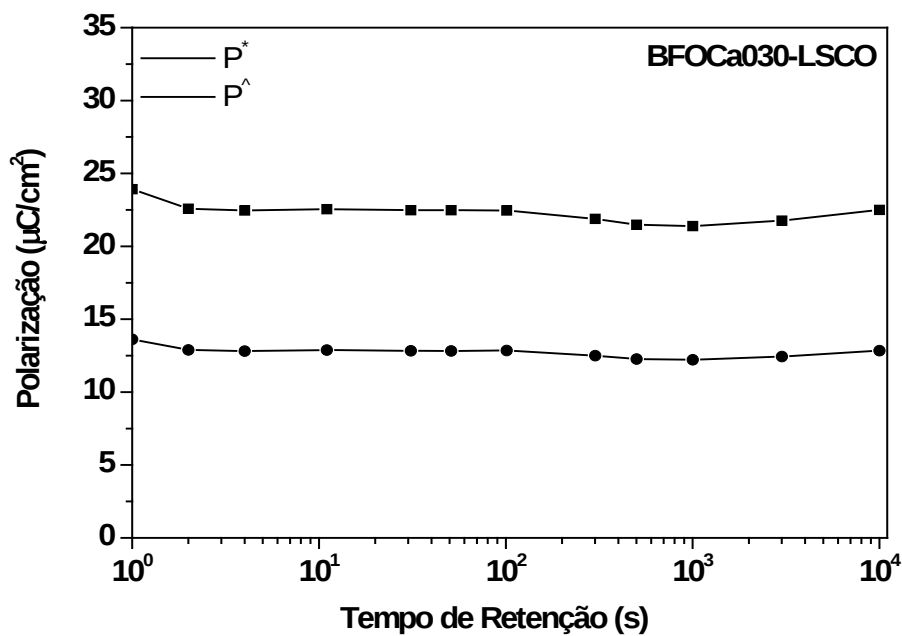
(b)

Figura 64 - P^* e $P^\wedge$ para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos xidos a 500°C por 2 horas: (a) BFO/LNO; (b) BFO/LSCO; (c) BFOCa030/LNO e (d) BFOCa030/LSCO

(conclusão)



(c)



(d)

Fonte: Produção do próprio autor.

É de grande interesse nesta pesquisa avaliar como alguns parâmetros de processamento, concentração de dopante, atmosfera e tipo de tratamento térmico, e natureza do eletrodo inferior afetam a estrutura e estabilidade dos domínios ferroelétricos, as propriedades piezoelétricas e os defeitos gerados durante a formação da fase cristalina da BFO. Esta análise visa a utilização em memórias de múltiplos estados. Sabe-se que a formação de estruturas multi-domínios resulta do processo de relaxação da energia interna, em filmes ferroelétricos. Portanto, torna-se importante compreender como a estrutura dos domínios varia com o campo elétrico aplicado, visando utilização em memórias não voláteis. Para tal finalidade utilizou-se de um microscópio de força atômica acoplado a um modo piezoelétrico, que permite a visualização dos domínios, em escala nanométrica. Estas medidas permitiram diferenciar se os domínios estão dentro e fora do plano, dependendo do contraste observado na imagem de *PFM* e como contribuem para a polarização total do sistema. Considerando que, os materiais da família de camada de bismuto têm coeficientes piezoelétricos relativamente baixos ($d_{33} \approx 19$ pm/V), torna-se difícil obter uma imagem de contraste relevante na resposta piezoelétrica, principalmente, na contribuição dentro do plano. Outra dificuldade é que geralmente filmes de ferrita de bismuto dopados depositados em substrato de platina são policristalinos tornando difícil a obtenção de informações dos domínios dentro e fora do plano, devido à complexidade da estrutura dos domínios para filmes não orientados. Deste modo, para obtenção de uma imagem de alto contraste, uma voltagem que exceda o campo coercitivo e mude a estrutura dos domínios deve ser aplicada durante a varredura.

Numa primeira etapa, investigou-se o efeito causado pelo cálcio na disposição dos domínios ferroelétricos do sistema BiFeO_3 , depositando filmes em substratos de silício recoberto com platina, seguido de tratamento térmico em atmosfera estática, conforme resultado postulado anteriormente. A Figura 51 ilustra as imagens de topografia e de resposta piezoelétrica dos filmes de BFO e BFOCa030 em eletrodo de LNO e LSCO, com voltagem DC aplicada de polaridade negativa igual a 12 V. Neste caso, aplicou-se somente uma voltagem de polaridade negativa, nestas amostras, com a finalidade de se verificar quais eram piezoelectricamente ativas. Observa-se pelas micrografias, resposta no plano, duas regiões com diferentes contrastes: uma mais clara que corresponde ao filme como foi crescido e outra quadrática mais escura que foi produzida aplicando-se uma voltagem dc negativa, resultando em vetor polarização direcionado para fora do plano do filme. Com aumento do campo elétrico, alguns domínios são favorecidos, em relação aos outros com respeito à direção de crescimento. Este processo continua até que os domínios menos favoráveis revertam à direção

polar próximo a direção do campo elétrico. Finalmente, após remoção do campo elétrico os contornos de grãos podem nuclear novos domínios reversos.

Na imagem fora do plano, os contrastes de cor representam polarizações, em direção ao eletrodo inferior e a ponta do MFA, sendo que a região mais escura tem o vetor polarização orientado na direção do “tip”. Em geral, a maior parte do filme se encontra num estado simples de polarização com cristalitos não revertidos (regiões claras) e que se encontram preferencialmente dentro das regiões quadráticas escuras exibindo um pequeno sinal piezoelétrico. Este resultado é bastante comum para materiais ferroelétricos da família de camada de bismuto, em que se observa uma grande polarização ao longo do eixo, a enquanto uma pequena polarização é observada ao longo do eixo c , refletindo em regiões com diferentes contrastes. Quando uma voltagem inferior a 12 V foi aplicada na amostra um sinal de mesma característica, mas de menor intensidade foi observado indicando que o filme não estava completamente polarizado.

Da análise dos resultados supõe-se que as regiões com pouco contraste estão orientadas no eixo c e são, portanto, não reversíveis. Estas regiões apresentam uma fraca resposta piezoelétrica, causada por um desvio do vetor polarização, a partir da direção normal ao plano do filme. Considerando que o sinal piezoelétrico muda de sentido, sob aplicação de uma voltagem positiva no “tip” observa-se que as regiões claras correspondem a domínios negativos (polarização fora do plano do filme), enquanto as regiões escuras são representadas por domínios positivos (polarização no plano do filme). Esta diferença de contraste pode estar associada à existência de vários grãos polarizados, os quais estão empilhados aleatoriamente na direção normal ao plano do filme e interferem na polarização. Outra causa pode ser a baixa frequência ac usada, para determinar a reversão da polarização, em nossos experimentos levando a imagens com regiões de baixos contrastes, devido à presença de grãos complexos polarizados ou não ferroelétrico.

A partir de uma análise cuidadosa dos resultados supõe-se que as propriedades piezoelétricas da ferrita de bismuto são fortemente afetadas pela adição de cálcio no sistema. A redução da resposta piezoelétrica, com o aumento na concentração de cálcio deve-se provavelmente a redução da polarização principalmente ao longo do eixo a , que contribui significativamente para as propriedades ferroelétricas desse sistema multiferróico.

Nas imagens no plano observa-se que os grãos mais claros têm o vetor polarização orientado, na direção positiva do eixo y , enquanto os grãos escuros na direção oposta do mesmo eixo. Os grãos que apresentam contraste intermediário possuem resposta piezoelétrica nula, sendo, portanto não reversíveis. Supõe-se que estes grãos que não mudam de contraste

têm os domínios aprisionados. Paralelamente, a análise de disposição dos domínios, estudou-se como o lantânio atua sobre os defeitos cristalinos, que surgem durante a cristalização da fase ferroelétrica. Estes defeitos interferem nas propriedades piezoelétricas e ferroelétricas do sistema, indicando que estas dependem não somente de uma morfologia bem definida, mas também da qualidade da interface filme-substrato.

Embora, o cálcio leve a uma redução das propriedades piezoelétricas, auxilia a estabilizar as paredes de domínios carregadas fortemente, que interagem com as vacâncias de oxigênio, inibindo a fadiga ferroelétrica e a perda de retenção de dados nos filmes. Estes resultados podem ser comprovados quando se analisa as curvas de retenção da polarização, em função do tempo de retenção (Figura 50). Portanto, o cálcio tem como principal função suprimir a volatilização do óxido de bismuto reduzindo tensões internas na rede, além de reduzir os defeitos presentes no plano *c* do BFO, como resultado do “mismatch” entre a camada de Bi_2O_3 e a camada perovskita.

A substituição do bismuto pelo cálcio reduz a energia livre do sistema, prevalecendo às interações dipolo-dipolo e a energia eletrostática, o que afeta a estrutura e o tamanho dos domínios. Ocorre neste sentido um grande movimento dos domínios de 90° , devido a rotação dos octaedros de oxigênio com o eixo vertical, levando a tensões na rede e alguns espaços propícios para acúmulo de cargas. No sistema puro, devido à alta volatilidade do bismuto grandes deformações na rede resultam do acúmulo de defeitos, que provavelmente aprisionam os domínios de 90° mais que no sistema dopado. Estes defeitos reduzem fortemente a mobilidade dos domínios, com consequente interações com os deslocamentos, o que leva a fadiga ferroelétrica e ao fenômeno de retenção. Supõe-se, portanto, que paredes de domínios de 90° estão presentes nos filmes e sua reversão necessita de tempos de relaxação maiores devido à presença de tensões na rede cristalina.

No sistema puro não se observa nenhuma tensão para as paredes de domínios de 180° , indicando que as tensões externas induzidas pela relaxação dos domínios de 90° aprisionam os domínios de 180° , durante o processo de reversão. Nos filmes dopados nenhuma tensão é produzida no movimento dos domínios de 90° , devido a redução das tensões causadas pelo movimento dos domínios opostos. Portanto, o aprisionamento dos domínios de 180° pelas tensões é reduzido. Porém, devido à complexidade da distribuição dos domínios neste sistema, um estudo mais detalhado de dinâmica de domínios deve ser realizado visando à compreensão de tal comportamento e, também, a possível distinção entre as possíveis orientações dos domínios presentes nos filmes. O fraco sinal causado pela adição de cálcio sugere que um forte campo de despolarização aparece na área polarizada abaixo do “tip”. Este

campo de despolarização deve suprimir a reversão da polarização espontânea durante o “poling”. Além disso, deve acelerar a reversão da polarização com a remoção do campo externo, sendo evidente pela redução do d_{33} , quando a voltagem de “poling” reduz de máximo a zero. A influência da energia das microondas na disposição dos domínios ferroelétricos, utilizando-se como eletrodo inferior substrato de silício recoberto com platina foi avaliada na Figura 51. Utilizou-se da energia de microondas para controlar a orientação cristalográfica, reduzir a resistividade e evitar reações interfaciais que são prejudiciais para as propriedades desejadas.

O forno de microondas é de baixo custo para aquisição e manutenção e consome pouca energia. Observa-se que a morfologia dos filmes cristalizados, em forno de microondas, consiste de grãos grandes circundados por grãos pequenos arredondados, além de elevada porosidade. Isto ocorre porque a elevada taxa de aquecimento faz com que o material passe de um regime de baixa temperatura, em que a difusão superficial é mais rápida e uma microestrutura com grãos pequenos é evidente para um regime de alta temperatura onde a difusão da rede via contorno de grão predominam sobre a difusão superficial. Portanto, o tempo disponível para o crescimento do grão é substancialmente reduzido neste processo levando a uma microestrutura global constituída de grãos pequenos.

Analizando a estrutura dos domínios pode-se inferir que o campo elétrico local das microondas interage fortemente com o eletrodo inferior de platina induzindo a forças ponderativas na interface filme-substrato, o que afeta as características de reversão dos domínios devido à geração de defeitos. Este efeito leva ao aparecimento de regiões heterogêneas, que dificultam a aquisição de uma imagem de alta qualidade, devido à alta rugosidade afetando também o processo de reversão dos domínios ferroelétricos. Outro fator importante é que a rápida taxa de aquecimento empregada nestes filmes, conduz a um crescimento preferencial na direção do eixo c , em que uma pequena polarização é evidente. Portanto, supõe-se que o baixo sinal piezoelétrico obtido corresponde em grande parte a regiões orientadas no eixo c , que não são reversíveis. Uma vez que o susceptor foi colocado abaixo do substrato, o filme se cristaliza por um fluxo de calor vindo da interface filme-substrato, gerando tensões causadas por diferenças de coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato.

A energia das microondas provavelmente exerce um papel importante, além do simples aquecimento do susceptor, mais o papel ainda não é totalmente compreendido. Supõe-se que o choque térmico causado pelo rápido aquecimento do SiC favoreça o acúmulo de cargas estáticas na interface filme-substrato. Como consequência, a temperatura real no susceptor

pode ser uns graus superior, a qual aliada ao efeito da energia das microondas pode causar degradação da interface filme-eletrodo e, portanto, levar a perda das propriedades ferroelétricas e piezoelétricas.

Estudos ainda estão sendo realizados atualmente para otimizar o tempo e a temperatura exigida para cristalização de filmes de ferrita de bismuto usando a energia de microondas evitando degradação das propriedades elétricas. Uma alternativa para minimizar o efeito drástico dos choques térmicos é colocar uma lâmina cerâmica entre o susceptor e o substrato para prevenir surtos elétricos. Como conclusão o tempo exigido para obtenção de filmes bem cristalinos é bastante reduzido, quando da utilização de energia de microondas. Isto é vantajoso, pois inibe reações indesejáveis entre o filme e o substrato evitando perdas de estequiometria do filme. Como observado na literatura, uma das maiores fontes de fadiga em filmes finos são os defeitos gerados na interface eletrodo/filme ferroelétrico, devido a vários fatores como a interação substrato/filme ferroelétrico, as tensões mecânicas geradas pelas diferenças entre o parâmetro de rede do substrato e do filme, bem como outros defeitos aniônicos carregados gerados por perda de cátions por evaporação. Esses defeitos podem levar aos fenômenos de “imprint”, retenção, bem como a fadiga ferroelétrica. Uma das maneiras de minimizar este problema corresponde a depositar filmes de eletrodos condutores e tratá-los em forno de microondas. Estes eletrodos condutores são exigidos para integrar filmes finos, em dispositivos comerciais, uma vez que não apresentam deficiência de oxigênio que é uma das principais causas de fadiga em filmes ferroelétricos. É evidente que as condições eletrodo/filme devem texturizar a primeira camada fina do filme obtida por este método. Desta forma, pode-se obter filmes ferroelétricos por solução química caso se obtenha eletrodos texturizados e com baixa concentração de defeitos levando a maximização das propriedades desejadas.

A deposição de eletrodos óxidos cerâmicos, em substratos adequados, tem como objetivo a redução da fadiga ferroelétrica. Para tal finalidade, deseja-se o crescimento orientado do filme ferroelétrico sobre o eletrodo óxido pela utilização de parâmetros de rede similar ao substrato e por meio de tratamento térmico rápido para privilegiar a nucleação na interface substrato/filme ferroelétrico. Além disto, o fluxo de calor deve ser de tal maneira a aumentar a temperatura primeiramente no substrato garantindo que a nucleação na interface filme/substrato seja privilegiada. Neste sentido, os filmes ferroelétricos foram depositados por meio de uma solução química e tratados termicamente para eliminar o material orgânico e obter o seu estado amorfo. Em seguida, os filmes foram cristalizados em forno de microondas

de tal forma que o fluxo de calor do susceptor aquece inicialmente o substrato passando o calor para a cristalização do filme.

Uma camada passivadora de óxido de silício foi utilizada para evitar a difusão dos eletrodos para o silício podendo afetar o contato com o filme ferroelétrico. Observa-se pelas topografias, Figura 51, que a morfologia dos filmes é dependente do material utilizado como eletrodo inferior. Os filmes de BFO e BFOCa030 depositados sobre LaNiO_3 (Figuras 51 d-f e Figuras 51 j-m) apresentam grãos arredondados, enquanto os depositados em substratos de LSCO (Figuras 51 a-c e Figuras 51 g-i) grãos alongados na forma de placas. Observa-se que independente do eletrodo utilizado, os filmes apresentam-se bem densos e com grãos uniformemente distribuídos. Isto nos leva a crer que o forno de microondas é apropriado para cristalização de filmes, quando se utiliza óxido como eletrodo inferior, obtendo-se boas características morfológicas. Observando-se as imagens topográficas e as respostas dentro do plano e no plano fica nítido que o papel exercido pelos diferentes óxidos condutores é fundamental na obtenção de excelentes propriedades elétricas.

Pelas micrografias fica evidente que os filmes depositados em eletrodos de LaNiO_3 apresentam uma resposta piezoelétrica menos acentuada, que os filmes depositados em LSCO. Em filmes com crescimento de grãos arredondados torna-se mais difícil à reversão dos domínios, devido à presença de defeitos carregados localizados no contorno de grão e na interface filme-substrato. Para o eletrodo de LSCO, o crescimento de grãos em forma de placas e a elevada afinidade deste material pelo oxigênio reduz a quantidade de vacâncias de oxigênio evitando que estas espécies carregadas migrem para interface filme-substrato. Desta forma, a reversão da polarização neste eletrodo é mais acentuada e os domínios se dispõem mais homogeneamente na interface filme-substrato. A partir destes resultados pode-se supor que os eletrodos óxidos fabricados pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente, em forno do tipo de microondas, levam a excelentes propriedades piezoelétricas.

O principal objetivo até o momento foi visualizar os domínios ferroelétricos por microscopia de força atômica, acoplado com módulo piezoelétrico. Por outro lado, correlacionar como os parâmetros de processamento afetam a estrutura dos domínios e as propriedades elétricas dos filmes também foi investigado nesta pesquisa. Uma compreensão do papel exercido pelos defeitos cristalinos, também foi avaliado, permitindo atribuir qual a causa de degradação da propriedade ferroelétrica em função dos parâmetros de síntese e processamento. Estas interpretações permitiram obter filmes finos, por um método químico

simples, com baixa quantidade de defeitos visando à criação de dispositivos comerciais superiores aos encontrados no mercado.

Comparando os resultados para os diferentes substratos, observa-se que o eletrodo de LSCO apresenta-se como o mais promissor para o crescimento de filmes de BFO, uma vez que o sinal piezoelétrico é bastante intenso. Uma possível explicação para este comportamento deve-se ao crescimento, em forma de placa, e a grande facilidade do eletrodo de LSCO absorver grandes quantidades de oxigênio na estrutura, evitando a migração de espécies carregadas para a interface filme-eletrodo, reduzindo o campo coercitivo e, portanto, torna a reversão dos domínios mais acentuada.

Figura 65 - Imagens de microscopia de força piezoelétrica para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LSCO (Topografia); (b) BFO/LSCO (Fora do Plano); (c) BFO/LSCO (No Plano); (d) (BFO/LSCO (Topografia); (e) BFO/LSCO (Fora do Plano); (f) BFO/LSCO (No Plano); (g) BFOCa030/LSCO (Topografia); (h) BFOCa030/LSCO (Fora do Plano); (i) BFO/LSCO (No Plano); (j) BFOCa030/LSCO (Topografia); (k) BFOCa030/LSCO (Fora do Plano); (l) BFOCa030/LSCO (No Plano).

(continua)

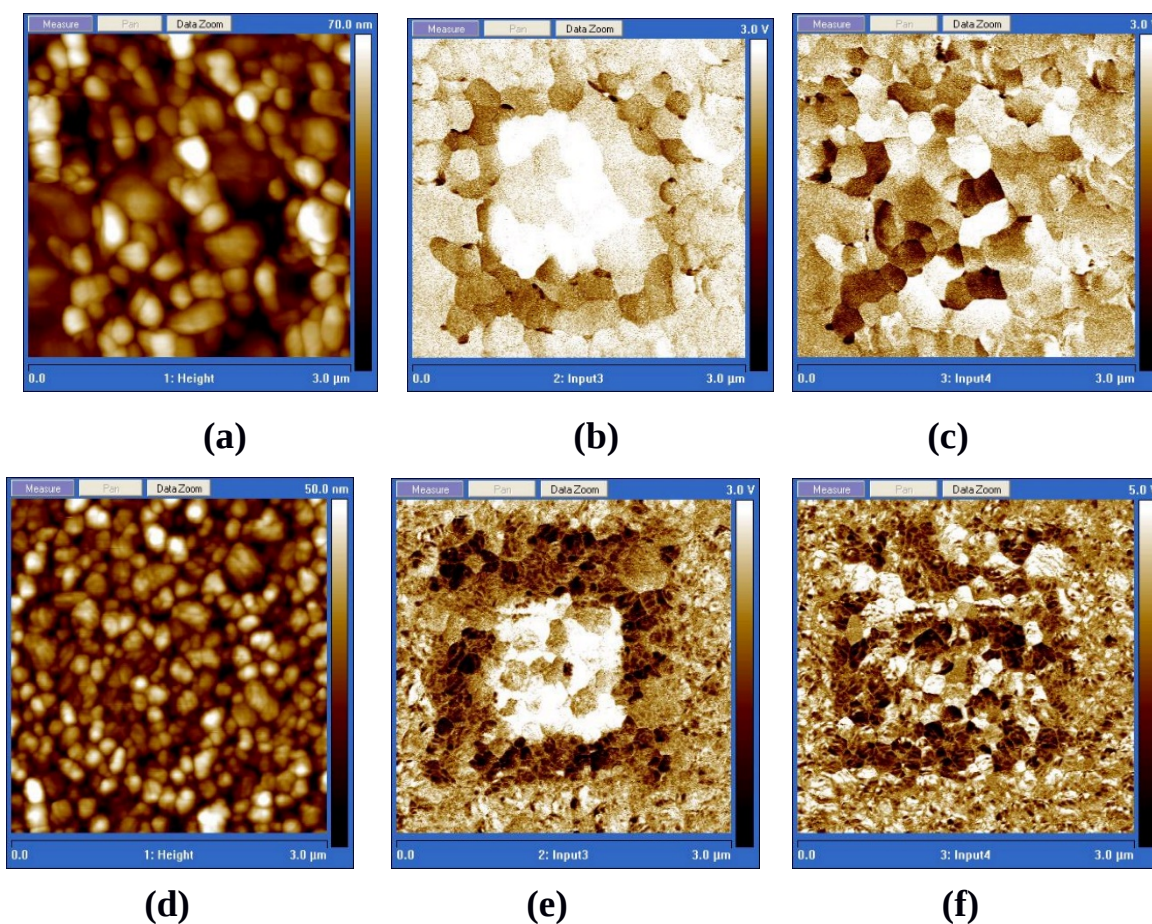
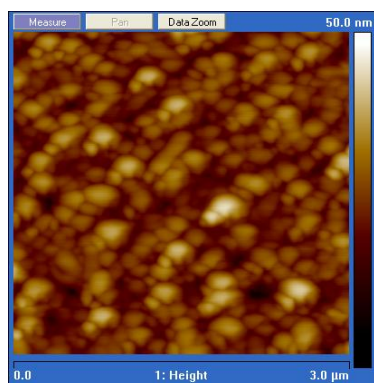
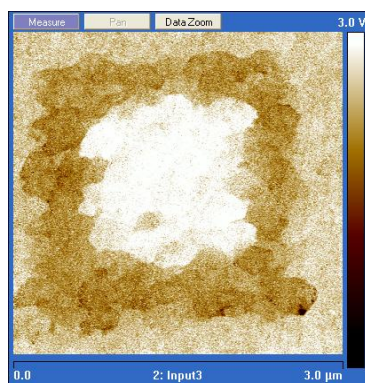


Figura 66 - Imagens de microscopia de força piezoelétrica para filmes de BFO e BFOCa030 depositados em diferentes eletrodos óxidos a 500 °C por 2 horas: (a) BFO/LSCO (Topografia); (b) BFO/LSCO (Fora do Plano); (c) BFO/LSCO (No Plano); (d) (BFO/LSCO (Topografia); (e) BFO/LSCO (Fora do Plano); (f) BFO/LSCO (No Plano); (g) BFOCa030/LSCO (Topografia); (h) BFOCa030/LSCO (Fora do Plano); (i) BFO/LSCO (No Plano); (j) BFOCa030/LSCO (Topografia); (k) BFOCa030/LSCO (Fora do Plano); (l) BFOCa030/LSCO (No Plano).

(conclusão)



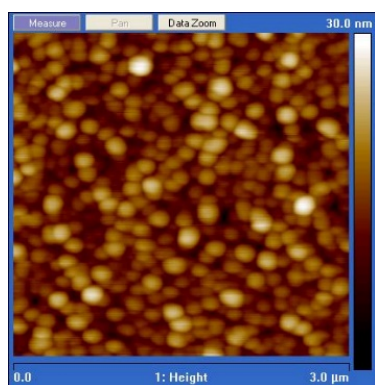
(g)



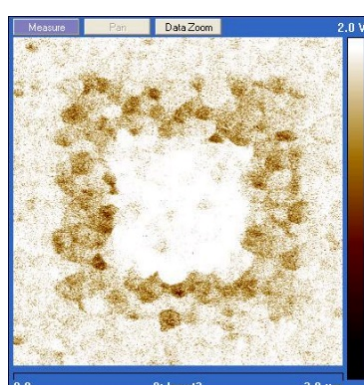
(h)



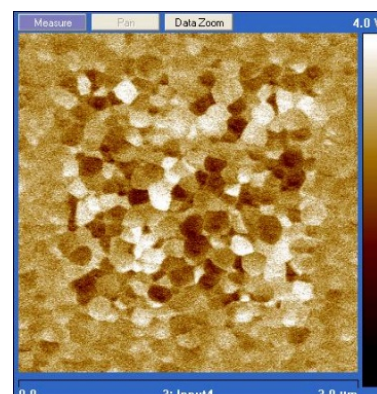
(i)



(j)



(k)



(l)

Fonte: Produção do próprio autor.

5 CONCLUSÕES

- Soluções obtidas pelos métodos precursores poliméricos, com viscosidade aproximada a 20 cPs depositados por “spin-coating” com velocidade de rotação do substrato na solução de 5000 rpm permitiram obter filmes livre de fase secundária e com alta cristalinidade, quando tratados segundo a rota 2 (cada camada foi tratada a 300°C por 1 hora e em seguida 500°C por 2 horas);

- O uso do cálcio como dopante ($x = 0,30$) induz a: diminui a formação de fase secundária de óxido de bismuto, além de mudar o tamanho e a forma dos grãos, melhora as propriedades ferroelétricas embora cause assimetria nas curvas de capacitância-voltagem e reduz a corrente de fuga indicando melhoras no armazenamento de carga no capacitor;

- O uso do cálcio como dopante ($x = 0,30$) melhora as propriedades ferroelétricas dos filmes de BFO pois: reduz a resistência a fadiga, a retenção de dados e o campo coercitivo do filme suprimindo a volatilização de óxido de bismuto e a presença de vacâncias de oxigênio que se localizam principalmente no sítio do bismuto; Em contrapartida, conduzem a um baixo sinal piezoelétrico, em virtude de reduzir a polarização remanescente ao longo do eixo-*a*, em que as propriedades piezoelétricas são bastante acentuadas;

- A cristalização de filmes em eletrodos condutores de LSCO, no forno de microondas conduziu a uma excelente imagem de resposta piezoelétrica, quando comparada aos eletrodos de LNO. Isto se deve principalmente ao crescimento em forma de placas e a alta afinidade do eletrodo condutor pelo oxigênio inibir a migração de cargas espaciais para interface filme-substrato;

- O tratamento térmico, em eletrodo de LNO, conduz a um filme com grãos arredondados que permitem que os defeitos do tipo vacâncias de bismuto e oxigênio, que se localizam preferencialmente no contorno de grão e na interface filme-eletrodo, promovendo um aprisionamento dos domínios e consequentemente levando a uma baixa resposta piezoelétrica;

- As melhores propriedades piezoelétricas foram obtidas para filmes com as seguintes características: (a) Filmes de BFO puros e tratados termicamente em atmosfera estática e (b) Filmes de BFO puro depositados em eletrodo de LSCO no forno de microondas.

CRONOGRAMA DE DESENVOLVIMENTO PARA UM FUTURO PROJETO.

- 1 - Compreender o sítio de ocupação e a mudança de estrutura cristalina quando da adição de cálcio por intermédio da quantificação de fases cristalinas pelo método de Rietveld nos filmes finos.
- 2 - Determinar o comportamento resistivo desenvolvido por esses filmes.
- 3 - Propor um modelo teórico de condução que explique a interação dos defeitos nas paredes de domínios e dos fenômenos de interface.

REFERENCIAS

- ABOTHU, I. R. et al. Processing of Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders. **Materials research bulletin**, University Park, v. 34, n. 9, p. 1411-1419, 1999.
- ALEXE, M. et al. Switching properties of self-assembled ferroelectric memory cells. **Applied Physics Letters**, Sydney, v. 75, n. 8, p. 1158-1160, 1999.
- AL-SHAREEF, H. N. et al. Contribution of electrodes and microstructures to the electrical properties of Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin film capacitors. **Journal of materials research**, North Carolina, v. 9, n. 11, p. 2968-2975, 1994.
- AMANUMA, K.; HASE, T.; MIYASAKA, Y. Preparation and ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films. **Applied Physics Letters**, Kawasaki, v. 66, n. 2, p. 221-223, 1995.
- ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. **Physical review**, Murray Hill, v. 109, n. 5, p. 1492, 1958.
- BAEK, D. et al. Formation of zeolite A film on metal substrates by microwave heating. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Seoul, v. 7, n. 4, p. 241-249, 2001.
- BERNÈDE, J. C.; ASSMANN, L. Polycrystalline CuInSe₂ thin films synthesized by microwave irradiation. **Vacuum**, Nantes, v. 59, n. 4, p. 885-893, 2000.
- BHIDE, V. G.; MULTANI, M. S. Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic BiFeO₃. **Solid State Communications**, Bombay, v. 3, n. 9, p. 271-274, 1965.
- BIRNBOIM, A.; CARMEL, Y. Simulation of microwave sintering of ceramic bodies with complex geometry. **Journal of the American Ceramic Society**, Riverside, v. 82, n. 11, p. 3024-3030, 1999.
- BOUREGBA, R. et al. Investigation of thickness dependence of the ferroelectric properties of Pb (Zr_{0.6} Ti_{0.4})O₃ thin-film capacitors. **Journal of applied physics**, Caen, v. 99, n. 3, p. 034102, 2006.
- BREWER, M. A. et al. Simple, safe, and economical microwave plasma-assisted chemical vapor deposition facility. **Review of scientific instruments**, Berkeley, v. 63, n. 6, p. 3389-3393, 1992.
- BUNGET, I.; POPESCU, M. **Physics of solid dielectrics**. Elsevier Science Ltd, 1984. p. 448
- CHAUHAN, A. et al. Anti-ferroelectric ceramics for high energy density capacitors. **Materials**, Mandi, Bath, v. 8, n. 12, p. 8009-8031, 2015.
- CHEN, I.-Wei; WANG, X.-H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, n. 6774, p. 168-171, 2000.

CHEONG, Sang-Wook; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature materials**, v. 6, n. 1, p. 13-20, 2007.

CHU, Y.-H. et al. Domain control in multiferroic BiFeO₃ through substrate vicinity. **Advanced materials**, v. 19, n. 18, p. 2662-2666, 2007.

CHUNG, Chin-Feng; LIN, Jen-Po; WU, Jenn-Ming. Influence of Mn and Nb dopants on electric properties of chemical-solution-deposited BiFeO₃ films. **Applied physics letters**, Hsinchu, v. 88, n. 24, p. 242909, 2006.

CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering**, Gainesville, v. 287, n. 2, p. 153-158, 2000.

FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 8, p. R123, 2005.

FISCHER, P. et al. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, n. 10, p. 1931, 1980.

FLEGLER, S. L.; HECKMAN JUNIOR, J. W.; KLOMPARENS, K. L. **Scanning and transmission electron microscopy: an introduction**. Oxford: Oxford University Press(UK), 1993. p. 225.

FUJITA, K. et al. High-quality antiferromagnetic EuTiO₃ epitaxial thin films on SrTiO₃ prepared by pulsed laser deposition and postannealing. **Applied Physics Letters**, Kyoto, v. 94, n. 6, p. 062512, 2009.

GABBASOVA, Z. V. et al. Bi_{1-x}R_xFeO₃ (R= rare earth): a family of novel magnetoelectrics. **Physics Letters A**, Moscow, v. 158, n. 9, p. 491-498, 1991.

GONZALEZ, A. H. M. et al. Effect of preannealing on the morphology of LiTaO₃ thin films prepared from the polymeric precursor method. **Materials Characterization**, Araraquara, v. 50, n. 2, p. 233-238, 2003.

GRUVERMAN, A.; AUCIELLO, O.; TOKUMOTO, H. Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy. **Annual review of materials science**, EUA, v. 28, n. 1, p. 101-123, 1998.

HAERTLING, G. H. PLZT electrooptic materials and applications—a review. **Ferroelectrics**, EUA, v. 75, n. 1, p. 25-55, 1987.

HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 7, n. 4, p. 51-61, 1997.

HU, G. D. et al. Effects of Gd substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films prepared using metal organic decomposition. **Applied Physics Letters**, Jinan, v. 91, n. 23, p. 232909, 2007.

HUANG, F. et al. Effect of Nd dopant on magnetic and electric properties of BiFeO₃ thin films prepared by metal organic deposition method. **Applied physics letters**, Nanjing, v. 89, n. 24, p. 242914, 2006.

HUR, N. et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. **Nature**, EUA, v. 429, n. 6990, p. 392-395, 2004.

SAMSUNG ELECTRONICS CO LTDA. Sun-Tae Jung . **Apparatus for forming thin film using microwave and method therefor**. US n. 6384390B1, maio 2002.

KATSUFUJI, T.; TAKAGI, H. Coupling between magnetism and dielectric properties in quantum paraelectric EuTiO₃. **Physical Review B**, Tokio, v. 64, n. 5, p. 054415, 2001.

KATZ, J. D. Microwave sintering of ceramics. **Annual Review of Materials Science**, EUA, v. 22, n. 1, p. 153-170, 1992.

KHOMSKII, D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Koln, v. 306, n. 1, p. 1-8, 2006.

KIM, Jae-Bum et al. Fe/Si multi-layer thin film anodes for lithium rechargeable thin film batteries. **Electrochemistry communications**, Gangwon, v. 5, n. 7, p. 544-548, 2003.

KIM, J. K. et al. Enhanced ferroelectric properties of Cr-doped BiFeO₃ thin films grown by chemical solution deposition. **Applied Physics Letters**, University Park, v. 88, n. 13, p. 132901, 2006.

KISELEV, S. V. Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction. **Sov. Phys.**, v. 7, p. 742, 1963.

KOIZUMI, H.; NIIZEKI, N.; IKEDA, T. An X-ray study on Bi₂O₃-Fe₂O₃ system. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 3, n. 8, p. 495, 1964.

KOMARNENI, S. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite from zeolites. **Materials research bulletin**, University Park, v. 37, n. 6, p. 1025-1032, 2002.

KUMAR, M. M. et al. Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic. **Applied Physics Letters**, Hyderabad, v. 76, n. 19, p. 2764-2766, 2000.

LAYBER, J. **Microscopia de força atômica**. p. 2. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAeoesAC/microscopia-forca-atomica>>. Acesso em 05 de jan. 2017

LAHMAR, A. et al. Multiferroic properties of Bi_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O₃ thin film. **Journal of Applied Physics**, Kiel, v. 107, n. 2, p. 024104, 2010.

LEE, B. I.; POPE E. A. J. **Chemical processing of ceramics**. New York, Marcel Dekker Inc., 1994.

LEE, Chia-Ching; WU, Jenn-Ming. Effect of film thickness on interface and electric properties of BiFeO_3 thin films. **Applied surface science**, Hsinchu, v. 253, n. 17, p. 7069-7073, 2007.

LEE, D. et al. Epitaxially grown La-modified BiFeO_3 magnetoferroelectric thin films. **Applied Physics Letters**, Korea, v. 86, n. 22, p. 222903, 2005.

LEE, Ki-Yong; CASE, E. D. Microwave sintering of alumina matrix zirconia composites using a single-mode microwave cavity. **Journal of materials science letters**, East Lansing, v. 18, n. 3, p. 201-203, 1999.

LEE, S. U. et al. Effects of co-substitution on the electrical properties of BiFeO_3 thin films prepared by chemical solution deposition. **Applied Surface Science**, Korea, v. 254, n. 5, p. 1493-1497, 2007.

LI, J. et al. Dramatically enhanced polarization in (001),(101), and (111) BiFeO_3 thin films due to epitaxial-induced transitions. **Applied physics letters**, v. 84, n. 25, p. 5261-5263, 2004.

LI, Y. W. et al. Preparation and characterization of BiFeO_3 thin films grown on LaNiO_3 -coated SrTiO_3 substrate by chemical solution deposition. **Journal of crystal growth**, Shanghai, v. 285, n. 4, p. 595-599, 2005.

LI, Y. W. et al. Structural, ferroelectric, dielectric, and magnetic properties of $\text{BiFeO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ multilayer films derived by chemical solution deposition. **Applied Physics Letters**, Shanghai, v. 87, n. 18, p. 182902, 2005.

LIU, J. et al. Effects of ion-doping at different sites on multiferroic properties of BiFeO_3 thin films. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Wuhan v. 102, n. 3, p. 713-717, 2011.

MAITRE, A.; FIORANI, J. M.; VILASI, M. Thermodynamic study of phase equilibria in the Pb-Bi-Hg system. **Journal of phase equilibria**, Paris, v. 23, n. 4, p. 329, 2002.

MARADUDIN, A. A.; MILLS, D. L. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness. **Physical Review B**, Irvine, v. 11, n. 4, p. 1392, 1975.

MARSH, A. M. et al. Pulsed laser deposition of high quality LiNbO_3 films on sapphire substrates. **Applied physics letters**, Gainesville, v. 62, n. 9, p. 952-954, 1993.

MASUDA, Y.; NOZAKA, T. The influence of various upper electrodes on fatigue properties of perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films. **Japanese journal of applied physics**, Hachinohe, v. 42, n. 9S, p. 5941, 2003.

METAXAS, A. C. **Fundamentals of Electro heat: a unified approach**, ed. John Wiley Sons (EUA), 1995. p. 530

MOREAU, Jean-Michel et al. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Rolla, v. 32, n. 6, p. 1315-1320, 1971.

NALWA, K. S.; GARG, A. Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite. **Journal of Applied Physics**, Kanpur, v. 103, n. 4, p. 044101, 2008.

NEATON, J. B. et al. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. **Physical Review B**, Piscataway, v. 71, n. 1, p. 014113, 2005.

PALKAR, V. R.; JOHN, J.; PINTO, R. Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films. **Applied Physics Letters**, Mumbai, v. 80, n. 9, p. 1628-1630, 2002.

SPRAGUE ELECTRIC CO. Maggio P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US n.3330697A, jul. 1967.

PENG, C. H.; DESU, S. B. Low-temperature metalorganic chemical vapor deposition of perovskite Pb (Zr_x Ti_{1-x}) O₃ thin films. **Applied physics letters**, Blacksburg, v. 61, n. 1, p. 16-18, 1992.

QI, X. et al. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. **Applied Physics Letters**, Cambridge, v. 86, n. 6, p. 062903, 2005.

RAMESH, R.; SPALDIN, N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. **Nature materials**, v. 6, n. 1, p. 21-29, 2007.

ROGINSKA, et al. Nature of dielectric and magnetic properties of BiFeO₃. **Sov. Phys. JETP** v. 23 p. 47-51, 1966

SAWA, A. Resistive switching in transition metal oxides. **Materials today**, Tsukuba, v. 11, n. 6, p. 28-36, 2008.

SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, v. 162, n. 1, p. 317-338, 1994.

SCHMID, H. On a magnetoelectric classification of materials. **International Journal of Magnetism**, Geneva, v. 4, n. 4, p. 337-361, 1973.

SIMOES, A. Z. et al. Ferroelectric and dielectric behaviour of Bi_{0.92}La_{0.08}FeO₃ multiferroic thin films prepared by soft chemistry route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Bauru, v. 44, n. 3, p. 269-273, 2007.

SPERANSKAYA, E. I. et al. The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide. **Russian Chemical Bulletin**, Moscou, v. 14, n. 5, p. 873-874, 1965.

SRINIVAS, A. et al. Observation of ferroelectromagnetic nature in rare-earth-substituted bismuth iron titanate. **Applied physics letters**, Seoul, v. 83, n. 11, p. 2217-2219, 2003.

SUZUKI, M. Doping effect in layer structured ferroelectrics SrBi₂Nb₂O₉. **J. Ceram. Soc. Jpn**, v. 103, p. 1088, 1995.

SZOT, K. et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃. **Nature materials**, Stuttgart, v. 5, n. 4, p. 312-320, 2006.

TAKADA, Y.; MASAKI, M. Polarons in Jahn–Teller Crystals: Intrinsic Difference between e_g and t_{2g} Electrons. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Tokio, v. 20, n. 7, p. 629-633, 2007.

TAKASHIMA, D. Overview and trend of chain FeRAM architecture. **IEICE transactions on electronics**, v. 84, n. 6, p. 747-756, 2001.

TEAGUE, J. R.; GERSON, R.; JAMES, W. J. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃ **Solid State Communications**, Rolla, v. 8, n. 13, p. 1073-1074, 1970.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing**, Newark, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 1999.

UCHIDA, H. et al. Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO₃ thin films. **Journal of applied physics**, Tokio, v. 100, n. 1, p. 014106, 2006.

VALANT, M.; AXELSSON, Anna-Karin; ALFORD, N. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃. **Chemistry of Materials**, Londres, v. 19, n. 22, p. 5431-5436, 2007.

WANG, J. B. N. J. et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. **Science**, College Park, v. 299, n. 5613, p. 1719-1722, 2003.

WANG, J. et al. Epitaxial BiFeO₃ thin films on Si. **Applied Physics Letters**, College Park, v. 85, n. 13, p. 2574-2576, 2004.

WASER, R. et al. Function by defects at the atomic scale—New concepts for non-volatile memories. **Solid-State Electronics**, Aachen, v. 54, n. 9, p. 830-840, 2010.

WERNBERG, A. A. et al. Epitaxial growth of lithium niobate thin films from a single-source organometallic precursor using metalorganic chemical vapor deposition. **Applied physics letters**, Rochester, v. 62, n. 9, p. 946-948, 1993.

YANG, C.-H. et al. Electric modulation of conduction in multiferroic Ca-doped BiFeO₃ films. **Nature materials**, v. 8, n. 6, p. 485-493, 2009.

YUDIN, V. M. Magnetic properties of BiFeO₃. **Soviet Physics Solid State, USSR**, v. 8, n. 1, p. 217, 1966.

YUFIT V. et al. Thin-film lithium and lithium-ion batteries with electrochemically deposited molybdenum oxysulfide cathodes. **Journal of Power Sources**, Israel, v. 122. i. 2 p. 169-173, 2003.

YUN, K. Y. et al. Giant ferroelectric polarization beyond 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ in BiFeO₃ thin film. **Japanese journal of applied physics**, Osaka, v. 43, n. 5A, p. L647, 2004.

YUN, K. Y.; NODA, M.; OKUYAMA, M. Prominent ferroelectricity of BiFeO₃ thin films prepared by pulsed-laser deposition. **Applied physics letters**, Osaka, v. 83, n. 19, p. 3981-3983, 2003.

ZANETTI, S. M. et al. Structural and electrical properties of SrBi₂Nb₂O₉ thin films prepared by chemical aqueous solution at low temperature. **Materials letters**, São Carlos, v. 40, n. 1, p. 33-38, 1999.

ZHANG, Yu-Jie et al. Structural and magnetic properties in Bi_{1-x}R_xFeO₃ (x= 0–1, R= La, Nd, Sm, Eu and Tb) polycrystalline ceramics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Pequim, v. 322, n. 15, p. 2251-2255, 2010.

ZHU, Y. et al. SrBi₂Ta₂O₉ thin films made by liquid source metal-organic chemical vapor deposition. **Journal of materials research**, Blacksburg, v. 12, n. 3, p. 783-792, 1997.