



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Propriedades físicas de filmes finos de BiFeO_3 com variações
composicionais em torno da estequiometria**

Fábio Elias Freitas

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira – SP

Dezembro/2022

**Propriedades físicas de filmes finos de BiFeO_3 com variações
composicionais em torno da estequiometria**

Fábio Elias Freitas

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

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

Ilha Solteira – SP

Dezembro/2022

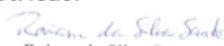
FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

F866p Freitas, Fábio Elias.
Propriedades físicas de filmes finos de BiFeO₃ com variações composicionais em torno da estequiometria / Fábio Elias Freitas. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022
104 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia de Materiais, 2022

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Inclui bibliografia

1. Ferrita de bismuto. 2. Estequiometria. 3. Propriedades elétricas.


Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Propriedades físicas de filmes finos BiFeO₃ com variações composicionais em torno da estequiometria

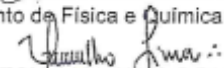
AUTOR: FÁBIO ELIAS FREITAS

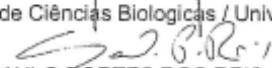
ORIENTADOR: EUDES BORGES DE ARAUJO

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


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP


Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP


Prof. Dr. ELTON CARVALHO DE LIMA (Participação Virtual)
Curso de Ciências Biológicas / Universidade Federal do Tocantins


Prof. SAULO PORTES DOS REIS (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / IFSP - Instituto Federal de São Paulo


Prof. Dr. GUSTAVO SANGUINO DIAS (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade Estadual de Maringá

Ilha Solteira, 16 de dezembro de 2022

Dedico este trabalho aos meus pais Antônio (in memoriam) e Neuceny, minha esposa Kézya e minhas filhas Isabela e Larissa.

Agradecimentos:

Agradeço ao prof. Eudes Borges de Araújo pela oportunidade oferecida na orientação, pela amizade, paciência, compreensão e incentivo dedicados durante todo o trabalho.

A todos os professores do Departamento de Física e Química de Ilha Solteira, em especial aos Prof. Dr. João Carlos e Prof. Dr. Keizo Yukimitu por acreditarem no convênio firmado entre a Unesp e a Universidade de Rio Verde-UniRV; ao Prof. Bacus de Oliveira Nahime por ter sido um dos idealizadores do convênio e pela maestria com que conduz essa parceria. Aos amigos que contribuíram para o trabalho Saulo e Fernando Minussi pelas incontáveis horas de ajuda, atenção e dicas. Aos funcionários da pós-graduação, do DFQ e da biblioteca da UNESP de Ilha Solteira pelo auxílio durante o trabalho acadêmico e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), minha gratidão.

A minha amada esposa Kézya pela cumplicidade, amor e compreensão em todas as horas e minhas filhas Isabela e Larissa. Foram por vocês que Deus me motivou e me fortaleceu.

Aos meus amigos do coração, Fábio Vieira Borges, Luiz Rogério, Claudemir Bertuolo, Leninne e suas famílias que tanto me dão força e torcem por mim. Aos meus amigos da Igreja que, ao chegar a Rio Verde, me acolheram. À amiga e irmã Geni, pelo apoio em oração. Além disso, preciso citar Enéias, Karlah, Cairo Roberto e Ivone pela torcida e pela ajuda financeira.

Meus sinceros agradecimentos à Universidade de Rio Verde – UniRV pelo convênio firmado e por todo apoio; ao Reitor Alberto Barella pela consideração e por acreditar em mim. E por fim, o agradecimento com toda a força da minha alma a Deus, pela saúde e força em todos os momentos e, em especial, nos mais difíceis. Ele sempre cuidou de mim. Glória seja a Ele eternamente!

Resumo

Filmes finos do multiferroico BiFeO_3 com variação composicional em torno da composição estequiométrica foram preparados sobre substratos $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, usando um método químico da rota do ácido acético, com objetivo de analisar as propriedades estruturais, elétricas e fotovoltaicas em termos do crescimento da razão Bi/Fe . As propriedades estruturais foram estudadas por difração de raios X, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As propriedades elétricas foram analisadas com base na relaxação dielétrica, condutividade elétrica e condutividade local através do grão e do contorno de grão, e também por medidas de densidade de corrente em função do campo, realizadas com e sem iluminação. E, por fim, as propriedades fotovoltaicas foram estudadas pela medida da densidade da fotocorrente em função do tempo. Os resultados de difração de raios X mostraram a obtenção de uma fase cristalina do BiFeO_3 após o tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ sem a presença de fase secundária. As imagens de AFM apresentaram uma topografia aproximadamente regular e similar, e as imagens de MEV evidenciaram a formação de filmes homogêneos e livres de trincas. A caracterização elétrica dos filmes foi realizada utilizando espectroscopia de impedância (EI) em função da temperatura e da frequência. Pôde-se observar que os resultados obtidos das energias de ativação do grão (g) e do contorno de grão (gb) da condutividade DC e do tempo de relaxação indicaram que o mecanismo de salto de portador de carga (*hopping*) é responsável pela relaxação e pela condução elétrica e que, provavelmente, os valores das energias de ativação estão associados à segunda ionização de vacâncias de oxigênio. O maior valor de corrente de fuga foi obtido para o filme com 18% de deficiência de bismuto, e o menor valor foi para o filme estequiométrico. Já o maior valor de densidade de fotocorrente obtida ($J_{SC} \sim 4,14\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) foi para o filme com 15% de deficiência de bismuto; e o menor valor ($J_{SC} \sim 0,22\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$), para os filmes com 20% de deficiência de bismuto e 2% de excesso de bismuto, respectivamente. Apesar de os resultados da medida da corrente de fuga e da medida de densidade de fotocorrente não apresentarem uma relação direta entre elas, eles são um indicativo de que a fotocorrente nesses filmes é dominada, provavelmente, por uma combinação de defeitos.

Palavras chaves: Ferrita de bismuto, estequiometria, propriedades elétricas.

Abstract

Thin films of the multiferroic BiFeO_3 with compositional variation in the vicinity of the stoichiometric composition were prepared on $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ substrates, using a chemical method of the acetic acid route, in order to analyze the structural, electrical and photovoltaic properties in terms of increasing Bi/Fe ratio. Structural properties were studied by X-ray diffraction, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The electrical properties were analyzed based on dielectric relaxation, electrical conductivity and local conductivity across the grain and the grain boundary, and also by measurements of current density as a function of field, performed with and without lighting. Finally, the photovoltaic properties were studied by measuring the photocurrent density as a function of time. The results of X-ray diffraction showed the obtaining of a crystalline phase of BiFeO_3 after heat treatment at $600\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ without the presence of secondary phases. AFM images showed an approximately regular and similar topography, and the SEM images showed the formation of homogeneous and crack-free films. The electrical characterization of the films was performed using impedance spectroscopy (IS) as a function of temperature and frequency. From the results obtained for DC conductivity activation energies on grain (g) and grain boundary (gb) and for the relaxation times indicated that a charge carrier hopping mechanism is responsible for the relaxation and by electrical conduction and that, probably, the values of activation energies are associated with the second ionization of oxygen vacancies. The highest leakage current value was obtained for the film with 18% bismuth deficiency, and the lowest value was for the stoichiometric film. The highest photocurrent density value ($J_{SC} \sim 4,14\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) was obtained for the film with 15% bismuth deficiency, whereas the lowest value ($J_{SC} \sim 0,22\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$) was obtained for films with 20% bismuth deficiency and 2% bismuth excess, respectively. Although the results of the leakage current and the photocurrent density measurements do not show a direct relationship between them, they are an indication that the photocurrent in these films is probably dominated by a combination of defects.

Keywords: Bismuth ferrite, stoichiometry, electrical properties.

Sumário

1. Introdução	15
2. Materiais ferroelétricos e multiferroicos.....	17
2.1. Estrutura perovskita.....	17
2.2. Propriedades de ferroelétricos e multiferroicos.....	19
2.2.1. Efeito magnetoeletrico.....	21
2.3. O efeito fotovoltaico em ferroelétricos	22
2.4. O multiferroico ferrita de bismuto (BiFeO_3).....	26
2.4.1. Propriedades elétricas do BiFeO_3	28
2.4.2. Corrente de fuga e vacâncias de oxigênio	30
3. Fundamentos de espectroscopia de impedância e condutividade.....	33
3.1. A permissividade dielétrica	33
3.2. Espectroscopia de Impedância e módulo elétrico	34
3.3. A condutividade elétrica.....	38
3.3.1. Mecanismos de condução.....	40
4. Objetivos.....	46
4.1. Objetivo geral	46
4.2. Objetivos específicos.....	46
5. Procedimentos experimentais	47
5.1. Preparação dos filmes de BiFeO_3	47
5.2. Caracterização experimental	48
5.2.1. Difração de raios X e refinamento de estrutura.....	48
5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura	50
5.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva	51
5.2.4. Microscopia de força atômica.....	51
5.2.5. Caracterização da permissividade dielétrica.....	53
5.2.6. Espectroscopia de impedância e módulo elétrico.....	54
5.2.7. Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico	57
5.2.8. Caracterização fotovoltaica	59
6. Resultados e discussão	60
6.1. Caracterização da estequiometria.....	60
6.2. Estrutura dos filmes finos de BiFeO_3	62
6.3. Caracterização da topografia e microestrutura	65

6.4. Caracterização das propriedades dielétricas.....	67
6.5. Espectroscopia de impedância e módulo elétrico.....	73
6.6. Estudo da condutividade elétrica.....	77
6.7. Propriedades da corrente de fuga	83
6.8. Propriedades fotovoltaicas	88
7. Conclusões	91
8. Impacto e relevância econômica e social.....	92
9. Referências.....	93

Lista de Figuras

Fig. 1: Representação de uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 indicando os átomos na estrutura.	17
Fig. 2: Exemplo de transições estruturais da estrutura perovskita com o aumento da temperatura. Esquerda para a direita: romboédrica, monoclínica, tetragonal e cúbica. .	19
Fig. 3: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal.	20
Fig. 4: Representação esquemática de materiais multiferroicos. P: polarização; E: campo elétrico; M: magnetização; H: campo magnético; σ : tensão; ϵ : deformação.	21
Fig. 5: Ilustração de uma junção p-n.	22
Fig. 6: Origem do campo elétrico foto induzido na junção p-n.	23
Fig. 7: Representação de (a) dispositivo ferroelétrico fotovoltaico e (b) campo elétrico desenvolvido em material ferroelétrico fotovoltaico.	24
Fig. 8: Potencial assimétrico de um centro de impureza de um ferroelétrico.	25
Fig. 9: Diagrama de fases composicional do $BiFeO_3$	27
Fig. 10: Estrutura romboédrica $R3C$ do $BiFeO_3$	28
Fig. 11: Representação da estrutura $BiFeO_3$. Duas células perovskitas para a formação de uma estrutura romboédrica ($R3c$).	29
Fig. 12: Estrutura magnética do $BiFeO_3$: a) origem do antiferromagnetismo do tipo-G e b) estrutura do cicloide dos spins.	30
Fig. 13: Representação da impedância no plano complexo.	35
Fig. 14: Esquema do Diagrama de bandas de energia da emissão Schottky.	41
Fig. 15: Esquema de banda de energia da condução ôhmica.	43
Fig. 16: Esquema de banda de energia da emissão Poole-Frenkel.	44

Fig. 17: Ilustração das principais etapas para a preparação das soluções químicas utilizadas para a deposição dos filmes finos de BiFeO_3 estudados.	47
Fig. 18: Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de varredura por força.	52
Fig. 19: Representação do circuito equivalente proposto para análise elétrica do BiFeO_3 . R_g é a resistência do grão, C_g a capacitância do grão, R_{gb} a resistência do contorno de grão, C_{gb} a capacitância do contorno de grão.	56
Fig. 20: Configuração experimental para medições I-V.....	58
Fig. 21: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados. As respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram inseridas nas figuras.	61
Fig. 22: Padrões de DRX observado (pontos) e calculado (linhas vermelhas) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados. Os planos (hkl) indexados na figura referem-se à fase romboédrica do BiFeO_3	63
Fig. 23: Comportamento dos parâmetros de rede a e c , e do Volume da célula unitária em função (a) do número da amostra e (b) da razão Bi/Fe dos filmes finos BiFeO_3	64
Fig. 24: Imagens da topografia dos filmes finos de BiFeO_3 obtidas por microscopia de força atômica (AFM).	65
Fig. 25: Histograma da distribuição da altura da superfície das topografias de AFM dos filmes finos de BiFeO_3	66
Fig. 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de BiFeO_3 estudados.	66
Fig. 27: (a) Permissividade dielétrica real (ϵ'), (b) Permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') e (c) Condutividade elétrica AC dos filmes finos de BiFeO_3 em função da frequência. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente.	67
Fig. 28: Permissividade dielétrica real (ϵ') dos filmes finos de BiFeO_3 em função da frequência e para temperaturas selecionadas.	69

Fig. 29: Permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') em função da frequência e temperaturas selecionadas dos filmes finos de BiFeO_3	69
Fig. 30: Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') com a temperatura dos filmes de BiFeO_3 , para frequências selecionadas.	70
Fig. 31: Dependência da permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') com a temperatura dos filmes de BiFeO_3 , para diferentes frequências.	71
Fig. 32: Comportamento da parte real da impedância (Z') em função da frequência dos filmes de BiFeO_3 , para temperaturas selecionadas. As linhas são ajustes teóricos dos dados experimentais.	73
Fig. 33: Comportamento a parte imaginária da impedância (Z'') em função da frequência dos filmes de BiFeO_3 , para temperaturas selecionadas. As linhas são ajustes teóricos dos dados experimentais.	74
Fig. 34: Comportamento da parte real (M') do módulo elétrico dos filmes de BiFeO_3 em função da frequência e para temperaturas selecionadas. As linhas são ajustes teóricos.	75
Fig. 35: Comportamento da parte imaginária (M'') do módulo elétrico dos filmes de BiFeO_3 em função da frequência e para temperaturas selecionadas. As linhas são ajustes teóricos.	75
Fig. 36: Diagramas de Nyquist da impedância (Z'' versus Z') para temperaturas selecionadas dos filmes de BiFeO_3 . Os símbolos são dados experimentais e as linhas os ajustes teóricos. Os gráficos inseridos representam ajustes de dados experimentais em escala logarítmica para temperaturas específicas.	76
Fig. 37: Diagramas de Nyquist do módulo elétrico (M'' versus M') dos filmes de BiFeO_3 para temperaturas selecionadas. Os símbolos representam dados experimentais e as linhas representam ajustes teóricos. Os gráficos inseridos representam ajustes de dados experimentais em escala logarítmica para temperaturas específicas.	76
Fig. 38: Condutividade DC em função da temperatura recíproca (T^{-1}) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados. As linhas são ajustes lineares.	78
Fig. 39: Tempo de relaxação (τ) em função da temperatura recíproca (T^{-1}) dos filmes	

finos de BiFeO ₃ estudados. As linhas são ajustes lineares.	78
Fig. 40: Dependência da condutividade AC em função da frequência dos filmes finos de BiFeO ₃ estudados para diferentes temperaturas. Os símbolos são dados experimentais, enquanto as linhas são ajustes teóricos considerando o modelo de Jonscher.....	79
Fig. 41: Condutividade DC em função do recíproco da temperatura (T^{-1}) dos filmes finos de BiFeO ₃ estudados. As condutividades DC foram obtidas a partir de ajustes teóricos usando o modelo de Jonscher na Fig. 40.	80
Fig. 42: Comportamento do parâmetro A em função da temperatura, obtido dos ajustes dos dados de condutividade AC na Fig. 40 usando o modelo de Jonscher. As linhas sólidas são apenas um guia para os olhos.	82
Fig. 43: Comportamento do parâmetro n em função da temperatura, obtido dos ajustes dos dados de condutividade AC na Fig. 40 usando o modelo de Jonscher. As linhas sólidas são apenas um guia para os olhos.	82
Fig. 44: Curvas de densidade de corrente de fuga (J-E) dos filmes finos de BiFeO ₃ estudados no escuro. As curvas foram obtidas do campo elétrico negativo para o positivo (<i>dark-up</i>) e do campo elétrico positivo para o negativo (<i>dark-down</i>) à temperatura ambiente.	84
Fig. 45: Curvas de densidade corrente de fuga (J-E) dos filmes finos de BiFeO ₃ estudados sob iluminação de luz verde monocromática ($\lambda = 532$ nm). As curvas foram obtidas do campo elétrico negativo para o positivo (<i>light-up</i>) e do campo elétrico positivo para o negativo (<i>light-down</i>) à temperatura ambiente.	85
Fig. 46: Comparação das curvas de densidade corrente de fuga (J-E) dos filmes finos de BiFeO ₃ estudados no escuro e sob iluminação de luz verde monocromática ($\lambda = 532$ nm). As curvas foram obtidas do campo elétrico negativo para o positivo (<i>light-up</i>) à temperatura ambiente.	85
Fig. 47: (a) Curvas de densidade de corrente de fuga (J-E) obtidas no escuro dos filmes finos de BiFeO ₃ estudados, em um diagrama log-log para o ramo positivo à temperatura ambiente (300 K). (b) Gráficos de $\ln(J/T^2)$ versus $E^{1/2}$ for para o mecanismo Schottky. (c) Gráficos de $\ln(J/E)$ versus $E^{1/2}$ para o mecanismo Poole-Frenkel. (d) Gráficos de	

(J/E^2) em função do campo elétrico recíproco (E^{-1}) para os filmes finos de BiFeO_3 estudados. O gráfico inserido é um zoom no retângulo pontilhado ao redor das curvas S3 e S6. 86

Fig. 48: Densidade de fotocorrente (J_{SC}) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados medidos em polarização zero sob iluminação com luz monocromática verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) ligado (*on*) e desligado (*off*). As linhas são apenas um guia para os olhos. 89

Lista de Tabelas

Tabela 1: Relação entre os quatro formalismos de impedância.....	38
Tabela 2: Resumo das condições utilizadas para a preparação filmes finos de BiFeO ₃ com diferentes níveis de defeitos pontuais.....	48
Tabela 3: Formalismos da Espectroscopia de impedância	54
Tabela 4: Equações para conversão da impedância e do módulo elétrico partir das medidas de G e B . C_0 é a capacitância do vácuo ($C_0 = \epsilon_0 A/d$), em que d é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo.....	55
Tabela 5: Quantificação dos átomos de Bi , Fe e O dos filmes de BiFeO ₃ estudados, expressos em porcentagem do peso (wt%), com base nos resultados originais de EDS.....	61
Tabela 6: Quantificação dos átomos de Bi , Fe e O e das razões Bi/Fe , O/Bi e O/Fe nos filmes de BiFeO ₃ estudados, considerando o tratamento dos dados de EDS apresentados na Tabela 5.....	61
Tabela 7: Resumo dos principais resultados obtidos a partir dos refinamentos Rietveld dos filmes finos de BiFeO ₃ estudados. Na tabela estão indicadas as posições atômicas, os parâmetros de rede, os fatores de ocupação e os parâmetros dos refinamentos.....	64
Tabela 8: Resumo das energias de ativação obtidas de diferentes para os filmes de BiFeO ₃ estudados. As energias dos grãos e contornos de grãos ($E_g^{\sigma_{dc}}$ e $E_{gb}^{\sigma_{dc}}$) foram obtidas a partir dos ajustes de condutividade na Fig. 38, enquanto E_g^{τ} e E_{gb}^{τ} foram obtidos a partir do tempo de relaxação na Fig. 39. As energias de ativação $E_j^{\sigma_{dc}}$ foram obtidas a partir dos ajustes lineares na Fig. 38 (condutividades DC obtidas a partir do modelo de Jonscher).	81

1. Introdução

Durante as últimas décadas, foi demonstrado que muitas propriedades de materiais sólidos são controladas não apenas por sua geometria e estrutura eletrônica, mas também por defeitos funcionais e imperfeições em sua estrutura cristalina^{1,2,3}. Avanços em estudos de novas tecnologias que utilizam materiais semicondutores depende, portanto, do controle dos próprios materiais e do sucesso em compreender e controlar seus defeitos^{4,5,6}.

Uma incansável e crescente gama de pesquisas exploratórias em materiais que apresentem um potencial para aplicações tecnológicas em áreas de produção/geração de energia e dispositivos eletrônicos vem sendo desenvolvidas^{7,8}. Dentro desse cenário estão os materiais multiferroicos, os quais possibilitam aplicações tecnológicas nos campos da microeletrônica, nanotecnologia, dispositivos eletrônicos como sensores, memórias e fotovoltaicos^{9,10,11}.

Um dos materiais multiferroicos de interesse, é a ferrita de bismuto, BiFeO_3 (BFO), material amplamente estudado em função da coexistência de fase ferroelétrica ($T_C \sim 1103 \text{ K}$) e fase antiferromagnética ($T_N \sim 643 \text{ K}$), ambas na temperatura ambiente¹². Ela é reconhecida pela grande polarização ferroelétrica ($\sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) observada em filmes finos em temperatura ambiente e um *bandgap* de $\sim 2,7 \text{ eV}$, valor baixo em comparação aos outros óxidos ferroelétricos que têm valores compreendidos entre 3,0 a 4,0 eV¹³.

Os primeiros estudos do multiferroico BiFeO_3 foram iniciados em meados de 1960 por Smolenskii *et al*¹⁴. Em 2003, houve a descoberta de Wang *et al*¹⁵ de uma polarização remanescente no *bulk* 15 vezes maior que os valores obtidos em pesquisas anteriores. Concomitante a isso, o forte magnetismo evidenciado em filmes finos de BiFeO_3 fez renascer o interesse e os estudos nesse material¹⁵.

O BiFeO_3 tem sido considerado, nos últimos anos, um material multiferroico promissor para a próxima geração de dispositivos microeletrônicos, como memória de acesso aleatório ferroelétrico (FeRAM)¹⁶ e aplicações em dispositivos fotovoltaicos^{5,13}. Mesmo havendo várias abordagens que tentam resolver o problema, há uma constatação de uma alta corrente de fuga, geralmente associada às vacâncias de oxigênio, vacâncias (ferro/ bismuto) ou flutuações de íons de ferro (Fe^{3+} para Fe^{2+}) em filmes finos à temperatura ambiente, tem sido um obstáculo que limita as aplicações tecnológicas práticas deste multiferroico^{3,9,10,17}.

Para Spaldin *et al*² e Wang *et al*¹⁵, a corrente de fuga tem sido um dos fenômenos mais estudados na área, por apresentar diversas explicações teóricas e experimentais que explicam os efeitos de condução nos ferroelétricos. No entanto, elas podem ser uma vantagem para aplicações do tipo diodo, uma vez que a direção da polarização ferroelétrica pode influenciar a magnitude da condução elétrica. Os cristais de BiFeO₃ exibem condução significativa devido ao seu pequeno *bandgap* óptico e, possivelmente, à presença de vacâncias de oxigênio, e o resultado disso é uma forte correlação entre a direção de polarização e a condução eletrônica, que pode produzir fluxo de corrente unidirecional semelhante a um diodo¹⁵.

Ramesh, Gary *et al*¹⁸ apontam os principais mecanismos responsáveis pela condutividade e pela corrente de fuga para o BiFeO₃. São eles a condução limitada por carga espacial (*space-charge-limited conduction*-SCLC), emissão Poole-Frenkel (PF), tunelamento Fowler-Nordheim (FN) e modelo de barreira Schottky (SE). Entre eles, SCLC e PF pertencem ao mecanismo de condução limitado pelo *bulk*, enquanto FN e SE pertencem ao mecanismo de interface limitada eletrodo-dielétrico¹⁸.

Já em relação à presença de defeitos tais como vacâncias de oxigênio, polarons, vacâncias de ferro e vacâncias de bismuto em filmes finos de BiFeO₃, vários pesquisadores afirmam que eles têm uma relação direta com síntese de preparação, e esses defeitos interferem diretamente nas propriedades elétricas do material^{10,17,19}.

Filmes finos de ferrita de bismuto podem ser sintetizados por diversas técnicas, como, por exemplo, a deposição de laser pulsado (*pulsed laser deposition* - PLD)²⁰, a deposição de vapor físico (CVD)²¹, *sputtering*²², sol-gel²³, dentre outras. Em muitas delas é comum o aparecimento de fases secundárias, as quais tendem a nuclear nos contornos de grão. Além disso, metodologias e técnicas de síntese podem alterar, consideravelmente, as propriedades dos compostos resultantes. Isso se deve pelo fato de os materiais precursores serem higroscópios e suas propriedades dependerem do modo de preparação e da temperatura de cristalização^{24,25}.

Apesar de amplamente estudadas, as características das propriedades estruturais, elétricas e dielétricas, os mecanismos de condução e as vacâncias de oxigênio em BiFeO₃ permanecem em debate e despertam muito interesse científico e tecnológico.

2. Materiais ferroelétricos e multiferroicos

Multiferroico é uma classe atraente de materiais, os quais tem duas ou mais propriedades ferroicas acopladas entre si e pode apresentar ordenamento ferroelétrico, ferromagnético ou ferroelástico¹¹. Ele é capaz de integrar duas ou mais propriedades físicas de grande interesse tecnológico para o desenvolvimento de novos dispositivos^{5,13}.

Nesta seção, é apresentada uma discussão da perovskita, que é a estrutura dos ferroelétricos multiferroicos mais investigados para aplicações tecnológicas. Dentre eles, destacam-se titanato de bário (BaTiO_3 -BTO), o titanato de chumbo (PbTiO_3 -PT), o titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ -PZT) e a ferrita de bismuto (BiFeO_3 -BFO)²⁶.

2.1. Estrutura perovskita

As perovskitas têm sido amplamente empregadas em diversas aplicações tecnológicas como sensores, filtros, capacitores, transdutores, células fotovoltaicas entre outros²⁷.

A estrutura perovskita é do tipo ABO_3 em que os íons do tipo B são centrais, rodeados por um octaedro de íons O, os quais ocupam os centros das faces de um cubo cujos vértices contêm íons A. A Fig. 1 ilustra uma célula unitária típica de uma estrutura perovskita.

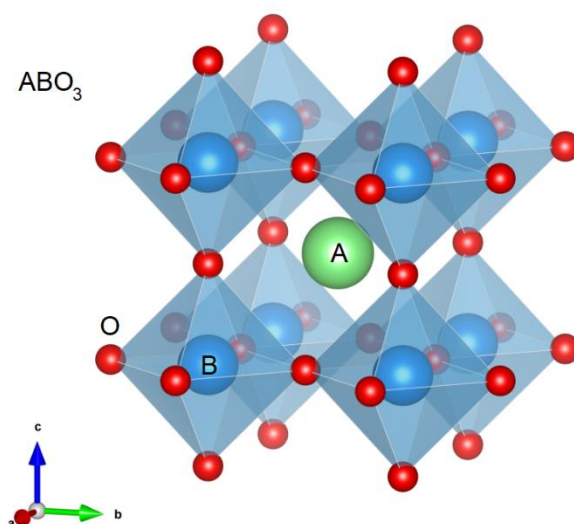


Fig. 1: Representação de uma estrutura perovskita do tipo ABO_3 indicando os átomos na estrutura. Fonte: Autoria própria

Nessa estrutura, os átomos A e B são cátions metálicos. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente, e o átomo B pode ser trivalente, tetravalente e

pentavalente²⁸. O sítio A corresponde ao cátion de maior raio iônico e B, ao cátion de menor raio iônico. Os cátions dos sítios A apresentam número de coordenação 12 com os ânions da rede. Os cátions dos sítios B apresentam número de coordenação 6 com os ânions da rede²⁸.

Apesar da simetria cúbica em altas temperaturas, grande parte das perovskitas ABO_3 apresentam distorções com perda de simetria para baixas temperaturas em virtude de deslocamentos atômicos. Para a ferroeletricidade, essa redução de simetria é muito importante, uma vez que as distorções provocam desequilíbrio de carga originando o fenômeno da ferroeletricidade²⁷.

Uma perovskita ideal tem estrutura cúbica e, dependendo do tamanho do cátion A e da sua interação com os octaedros de BO_6 , essa pode se adaptar em diferentes estruturas²⁹. O parâmetro empírico conhecido por fator de tolerância de Goldschmidt (t) pode ser usado para prever a estabilidade e o tipo de distorção de uma perovskita³⁰. Esse fator é definido pela razão entre os raios iônicos e é dado por

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

em que R_A , R_B e R_O são os raios iônicos de A, B e O, respectivamente.

A estrutura perovskita pode ser encontrada com algumas simetrias de rede, tais como cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclínica. Tem-se que as perovskitas cúbicas são compatíveis com um fator de tolerância na faixa entre 0,9 e 1,0, a estabilidade máxima dessa estrutura é atingida em valor superior a essa faixa. Nos demais valores, há uma distorção dos octaedros de BO_6 . Se o cátion A for muito pequeno ou o cátion B for muito grande, tal que o fator de tolerância se situe na faixa entre 0,71 e 0,90, a estrutura resultante se torna uma perovskita ortorrômbica, romboédrica ou tetragonal³¹.

Para atingir a estabilidade do sistema, distorções da estrutura cúbica ideal para simetrias menores podem ocorrer devido à variação de temperatura²⁹. A Fig. 2 ilustra um exemplo dos diferentes tipos de simetria para a estrutura perovskita.

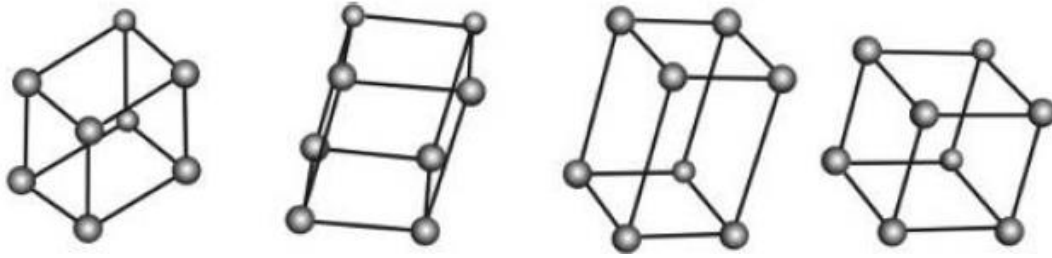


Fig. 2: Exemplo de transições estruturais da estrutura perovskita com o aumento da temperatura. Esquerda para a direita: romboédrica, monoclínica, tetragonal e cúbica³².

Tem-se, neste exemplo, devido a um aumento na temperatura uma transição de fase cúbica para a tetragonal, pois os íons sofrem pequenas translações de forma a rearranjar a estrutura para uma configuração de menor energia. Nesse caso, os cátions dos sítios A e B fazem um movimento em sentido contrário aos ânions de oxigênio. Entre algumas propriedades físicas importantes que as perovskita apresentam destacam-se a ferroeletricidade, o ferromagnetismo e a supercondutividade³³.

2.2. Propriedades de ferroelétricos e multiferroicos

A ferroeletricidade e o magnetismo são fundamentais para avanços tecnológicos. Um material ferroelétrico apresenta uma polarização intrínseca, a qual pode ser invertida através da aplicação de um campo elétrico externo³⁴.

Ferroelétricos são materiais que sofrem uma transição de fase de um estado paraelétrico para um estado de polarização espontânea. Acima da temperatura de Curie (T_c), um ferroelétrico apresenta o comportamento de um dielétrico comum, obedecendo à lei de Curie-Weis para a permissividade dielétrica³⁵, expressa pela equação 1

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_c} \quad (1)$$

onde, C é uma constante característica do material e T_c é a temperatura de Curie.

Acima da T_c , um material ferroelétrico convencional torna-se paraelétrico e abaixo da T_c , ele se divide em regiões de mesma orientação dos dipolos elétricos, chamados de domínios ferroelétricos^{35,36}.

Na Fig. 3, tem-se que a resposta dos domínios ferroelétricos, frente a um campo elétrico aplicado, pode ser descrita por meio de uma curva denominada ciclo de histerese ferroelétrica. Essa resposta é a característica principal de um cristal ferroelétrico.

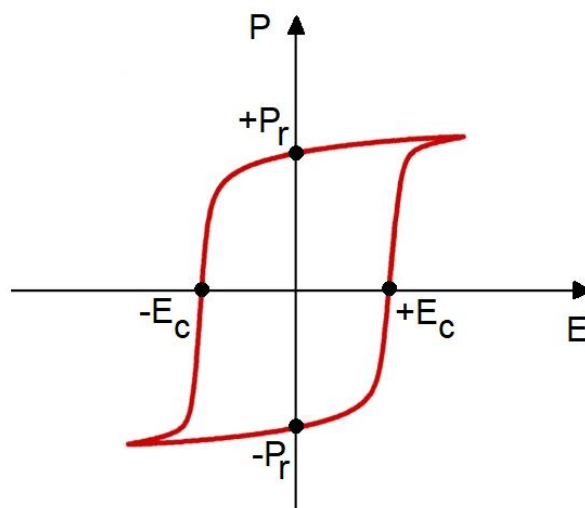


Fig. 3: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal. Fonte: autoria própria

A ferroeletricidade é caracterizada por meio da curva de histerese ferroelétrica, conforme apresentada na Fig. 3 e a polarização do material em função da aplicação de um campo elétrico externo (AC). Enquanto que, em um material dielétrico linear, a polarização cresce linearmente com o campo aplicado, de maneira que a permissividade não depende da intensidade do campo³⁶. Nos ferroelétricos, a polarização e consequentemente a permissividade, apresentam uma dependência não linear da polarização com o campo elétrico. Com a aplicação de um campo elétrico, os momentos de dipolo de um material ferroelétrico tendem a se orientar na direção desse campo, aumentando a polarização até que ele atinja uma determinada intensidade na qual todos os dipolos elétricos estarão orientados na direção dele, situação essa chamada de polarização de saturação, P_s ^{13,36}.

Uma vez que o campo elétrico é removido, o material ainda mantém a polarização líquida, denominada polarização remanescente (P_r). Para que haja a reorientação desses dipolos em outra direção, é necessário reverter o sentido do campo elétrico, com uma intensidade suficiente para que a polarização se torne nula novamente. O campo necessário para que isso ocorra é chamado de campo coercitivo (E_c). Com o aumento contínuo dele a polarização de saturação é alcançada, e o ciclo de histerese pode ser completado revertendo novamente o campo elétrico³⁵.

Os multiferroicos foram formalmente definidos como materiais que apresentam a presença simultânea de pelo menos duas das propriedades ferroicas primárias na mesma

fase^{2,9,37}. As principais ordens ferroicas primárias são a ferroeletricidade, o ferromagnetismo/antiferromagnetismo e a ferroelasticidade³⁷. As ordens ferroicas primárias apresentam características comuns, tais como os parâmetros de ordens definidos, mudanças diante de campos externos ou temperaturas e podem transitar de uma fase ferroica a uma não ferroica acima de uma temperatura crítica².

Atualmente, a classe de materiais multiferroicos tem assumido uma grande importância no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Eles combinam duas ou mais formas de ordenamento ferroico em uma única estrutura cristalina. Além disso, têm potenciais para funcionalidades estendidas que poderiam ultrapassar a funcionalidade “simples” baseadas em ferroeletricidade ou magnetismo^{2,9}, como mostra a Fig. 4.

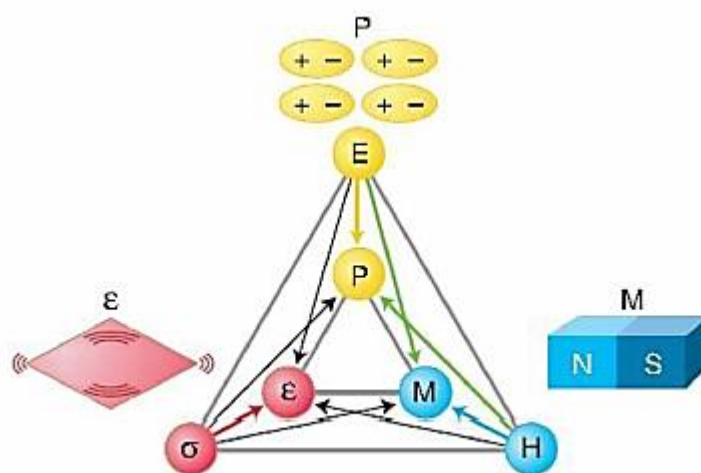


Fig. 4: Representação esquemática de materiais multiferroicos. P: polarização; E: campo elétrico; M: magnetização; H: campo magnético; σ : tensão; ε : deformação².

2.2.1. Efeito magnetoelétrico

O fenômeno que permite o controle da magnetização de um material ao aplicar um campo elétrico, ou da polarização elétrica ao aplicar um campo magnético é conhecido como efeito magnetoelétrico³⁸. Esse é observado quando, em certo intervalo de temperatura, um material apresenta ordem ferroelétrica e ferromagnética (ou antiferromagnética). Do ponto de vista tecnológico, a possibilidade de controlar propriedades magnéticas por campos elétricos e vice-versa, é muito desejável^{35,36}.

Outra situação que este efeito pode ser observado é quando materiais magnéticos e materiais ferroelétricos são integrados^{37,38}. Além de todos os avanços em pesquisas nesses

materiais, ferroelétricos e multiferroicos têm recebido atenção para o avanço em pesquisa voltadas para a geração de energia fotovoltaica^{7,39,40,41}.

2.3. O efeito fotovoltaico em ferroelétricos

O mecanismo de geração do fenômeno fotovoltaico em materiais ferroelétricos é fundamentalmente diferente do convencional em junções p-n⁴². Em ferroelétricos, um único material é responsável pela geração de pares elétrons-buracos em vez de criar uma junção p-n de dois materiais. Além disso, a tensão gerada não é limitada por uma barreira de energia como acontece nos materiais fotovoltaicos semicondutores^{39,40}.

O efeito fotovoltaico conhecido em uma junção p-n, necessita de uma barreira de potencial para separar as cargas produzidas pela excitação da luz. A barreira de potencial é oriunda do campo elétrico interno existente na junção entre um semicondutor do tipo *p* e um semicondutor do tipo *n*³⁹. Quando dois semicondutores de tipos diferentes são colocados em contato, origina-se uma junção p-n (diodo de junção) na qual os elétrons da região *n* tenderão a se difundir para a região *p* e os buracos da região *p* se difundirão para a região *n*. Dessa forma, gera-se um acúmulo de carga negativa na região *p* e de carga positiva na região *n* que se restringe a uma região chamada de região de depleção, próxima à superfície, conforme ilustra a Fig. 5.

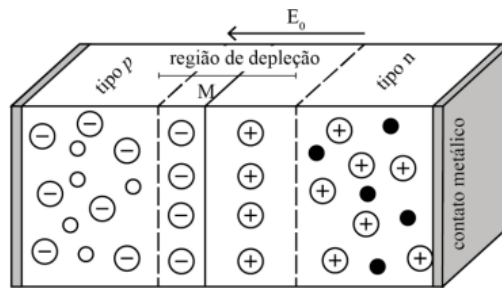


Fig. 5: Ilustração de uma junção p-n⁴³.

A difusão dará origem a um campo elétrico (E_0) que aumenta até que seja atingida uma situação de equilíbrio na qual o campo elétrico impede que a difusão continue⁴⁴. Esta é a situação de uma célula solar convencional no escuro que permite a passagem da corrente elétrica em uma única direção, funcionando como uma junção diodo ou retificador.

Incidindo luz sobre uma célula convencional de junção p-n, fótons com energia maior que a da banda proibida, E_g , são absorvidos pela junção, ocorrendo a formação de portadores de carga, pares elétron-buraco, onde os elétrons são promovidos para a banda de condução deixando um buraco na banda de valência, conforme ilustra a Fig. 6.

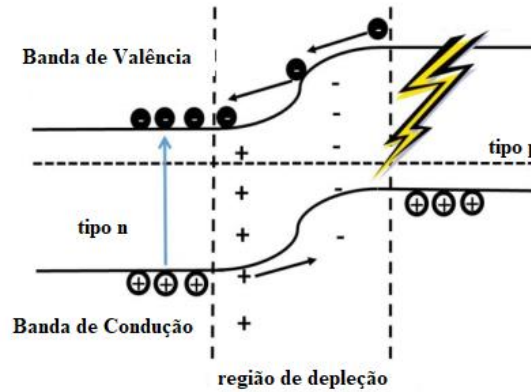


Fig. 6: Origem do campo elétrico foto induzido na junção p-n^{adaptada de 37}.

Devido ao curvamento nas bandas (Fig. 6) na região de depleção formada, os portadores movem-se em direções opostas, quebrando assim a neutralidade elétrica do dispositivo e obtendo uma diferença de potencial entre os terminais do circuito, ligando uma carga entre estes terminais, teremos um fluxo de corrente circulando no circuito. Portanto, o efeito fotovoltaico convencional (junção p-n) consiste na formação de par elétron - buraco livres gerados pela absorção da radiação eletromagnética, seguido da separação física destes portadores em excesso através de um campo elétrico presente no dispositivo³⁷.

Em se tratando dos materiais ferroelétricos, as paredes de domínio atuarão de maneira análoga à camada região de depleção nas junções p-n de materiais semicondutores. A polarização espontânea existente nesses materiais gera um desequilíbrio nas cargas nas paredes de domínio, induzindo uma queda no potencial eletrostático⁴⁰.

Sob a incidência de radiação eletromagnética em uma célula fotovoltaica de ferroelétrico (Fig. 7a), a energia dos fótons incidentes será transferida para o par elétron-buraco, separando-os em portadores de cargas livres que são imediatamente orientadas pela polarização (Fig. 7b), de forma que não tendem a retornar à situação estável por meio da emissão de um fóton. Assim, os elétrons percorrem o caminho da parede de domínio

até chegar ao domínio ferroelétrico vizinho e assim por diante, conduzindo corrente elétrica no material.

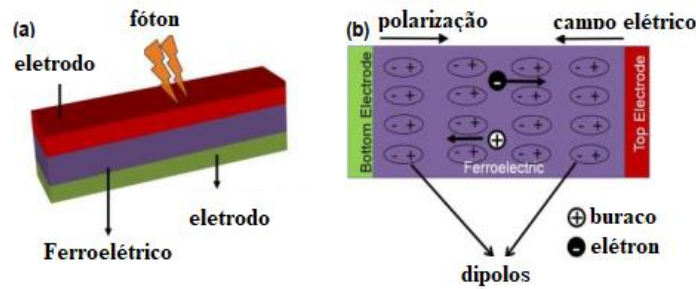


Fig. 7: Representação de (a) dispositivo ferroelétrico fotovoltaico e (b) campo elétrico desenvolvido em material ferroelétrico fotovoltaico^{adaptada de 37}.

Nos materiais ferroelétricos, a tensão gerada não é limitada por uma barreira de energia e a separação de carga leva a uma estrutura assimétrica que permite que a eletricidade seja gerada a partir da luz. A resposta fotovoltaica é anômala nesses materiais e pode ser gerada ao longo da direção da polarização^{39,41}.

O efeito fotovoltaico em materiais ferroelétricos é manifestado pelo aparecimento de uma corrente de estado estacionário em um cristal ferroelétrico homogêneo em curto-circuito, sujeito a uma iluminação uniforme com comprimentos de onda correspondentes à região do visível⁴². Dessa maneira, um cristal se torna uma fonte de foto-emissão devido à forte quebra de simetria que configura um campo elétrico interno e mantém efetivamente a separação dos portadores de carga com a foto-excitação. Assim, a corrente e a tensão são observadas na direção da polarização³⁹.

A natureza anômala do efeito é manifestada pelo fato de que a foto-excitação desenvolvida em um cristal ferroelétrico é de uma magnitude bem maior que a diferença das energias das bandas (condução e valência), e atinge ordens entre 10^3 - 10^5 V⁴⁰.

O modelo do efeito fotovoltaico anômalo proposto é baseado em transições de elétrons para a banda de condução a partir de um centro de impurezas caracterizado por uma distribuição assimétrica do potencial. Esse potencial é responsável pela liberação assimétrica de elétrons de um nível de impureza para a banda e, conseqüentemente, pela corrente fotovoltaica constante^{39,42}.

Considere o potencial de um centro na forma de uma barreira retangular assimétrica Fig. 8. A excitação de um elétron entre os estados ε_0 e ε_1 , no caso $E < V_2$, simplesmente desloca um elétron localizado, como mostra as setas na Fig. 8. Isso pode resultar em uma alteração na polarização espontânea. Se um elétron excitado possui uma energia $V_2 < E < V_1$, ela é transferida para um estado livre com um vetor de onda $+k_1$. Vale ressaltar que a direção do vetor de onda é tomada paralela à polarização espontânea. Um elétron com um vetor de onda $-k_1$ penetra apenas parcialmente através da barreira potencial⁴². Assim, a probabilidade ρ_+ do movimento dos elétrons na direção $+k_1$ difere da probabilidade $-\rho_1$ do movimento na direção $-k_1$ e a diferença aumenta com a polarização espontânea.

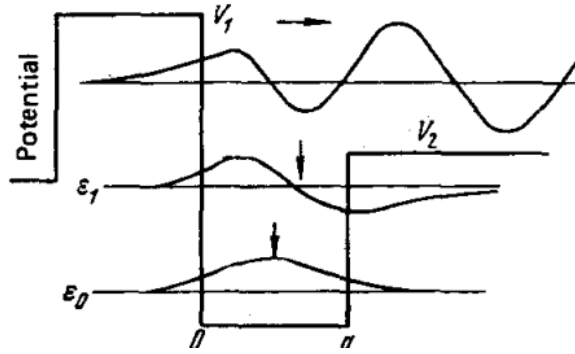


Fig. 8: Potencial assimétrico de um centro de impureza de um ferroelétrico⁴².

A formação de uma corrente estável J_s sob iluminação está relacionada à natureza não cromo-simétrica do cristal ferroelétrico. Nela, a probabilidade de transição de um salto de elétrons do estado com um impulso k para o estado com um impulso de k' pode ser diferente da probabilidade correspondente do processo inverso, o que provoca um impulso assimétrico na distribuição dos portadores de carga fotogerados e, portanto, corrente estável⁴². A densidade de corrente J_s do material é dada pela Equação 2:

$$J_s = \alpha \cdot k \cdot I_{op} \quad (2)$$

Onde α é o coeficiente de absorção do material; k o coeficiente de absorção do material e I_{op} a intensidade da radiação incidente.

Desde que a assimetria do potencial de uma impureza de centro seja governada pela direção da polarização espontânea, ela será a mesma para todos os centros. Percebe-

se então que a densidade da corrente fotovoltaica associada à liberação assimétrica de elétrons por intensidade incidente é diretamente proporcional.

A corrente fotovoltaica J que flui paralelamente à polarização espontânea P_0 é diretamente proporcional à intensidade de iluminação. De fato, no regime de circuito aberto, uma densidade de corrente transitória flui através de um ferroelétrico na direção da polarização P_0 a qual é expressa pela Equação 3.

$$J = J_s + (\sigma_d + \sigma_{ph})E \quad (3)$$

onde E é o campo elétrico macroscópico gerado como resultado do carregamento da capacitância do cristal pela corrente J ; σ_d , a condutividade no escuro e σ_{ph} , a condutividade do material⁴².

Ademais, há vantagens potenciais para os dispositivos fotovoltaicos ferroelétricos. Por exemplo, os materiais ferroelétricos podem atingir tensões de circuito aberto ($V_{oc} = d/[(\sigma_d + \sigma_{ph}) \cdot J_{sc}]$) extremamente altas, ao contrário de uma célula fotovoltaica de junção p-n, que (V_{oc}) é limitada pelo *bandgap* do material. O produto de J_s por V_{oc} é mantido com fotovoltagens maiores sendo associadas a fotocorrente menores³⁹. Pesquisas recentes em materiais fotovoltaicos ferroelétricos apontaram a ferrita de bismuto como um ferroelétrico muito promissor para aplicações em dispositivos fotovoltaicos para a geração de energia limpa e renovável^{7,13}.

2.4. O multiferroico ferrita de bismuto (BiFeO₃)

Há relatos na literatura de que o primeiro diagrama de fases do Bi₂O₃ – Fe₂O₃ foi publicado em meados da década de 60 e que, posteriormente, modificações no diagrama foram realizadas em virtude dos avanços na pesquisa desse material⁴⁵. A Fig. 9 apresenta o diagrama de fase do sistema Bi₂O₃ – Fe₂O₃.

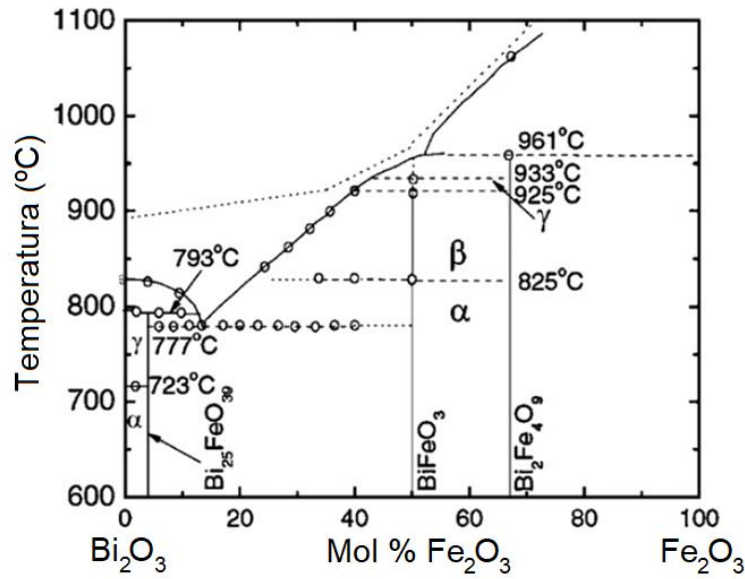
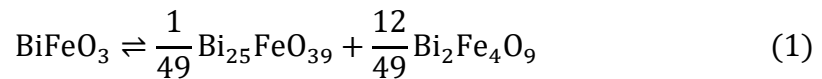


Fig. 9: Diagrama de fases composicional do BiFeO_3 .⁴⁶

A formação da ferrita de bismuto é obtida a partir de concentrações molares iguais na razão $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, segundo a equação $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BiFeO}_3$. Em temperatura ambiente, na fase α , a característica estrutural é de uma perovskita ABO_3 romboédrica distorcida. Ela sofre uma transição de fase estrutural perto de 1098 K para a fase β que tem estrutura ortorrômbica. Já, acima de 1204K, tem-se a fase γ com uma estrutura cúbica. Observa-se também que a linha estreita que indica a formação do BiFeO_3 é um forte indicativo de que a síntese desse material é um grande desafio⁴⁶. Em princípio, a reação de estado sólido Bi_2O_3 e Fe_2O_3 é o caminho fácil para a obtenção do BiFeO_3 . No entanto, na prática a obtenção da ferrita de bismuto na fase pura é um desafio, fases secundárias ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ – mulita e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ – selenita) se formam por questões de estabilidade termodinâmica^{47,48}. A equação a seguir representa a formação do BiFeO_3 considerando as fases secundárias citadas acima.



Mesmo com vários métodos de obtenção de filmes finos, como por exemplo, deposição de laser pulsado (*pulsed laser deposition* – PLD)²⁰, a deposição de vapor físico (CVD)²¹, *sputtering*²², sol-gel²³, dentre outras é comum o aparecimento de fases secundárias. Ao longo de vários anos de investigações, alterações como

metaestabilidade⁴⁹; desvio de estequiometria⁵⁰ e baixa temperatura peritética⁵¹ foram estudadas nesse material.

2.4.1. Propriedades elétricas do BiFeO₃

O BiFeO₃ é um material multiferroico, caracterizado pela coexistência de fase ferroelétrica e fase antiferromagnética do tipo-G na temperatura ambiente, têm uma estrutura perovskita do tipo ABO₃, romboédrica e grupo espacial *R3c* (fase α), como ilustra a Fig. 10. Esse é um dos grupos espaciais, os quais permitem deslocamentos atômicos que originam a ferroeletricidade, uma vez que é não centro simétrico⁵.

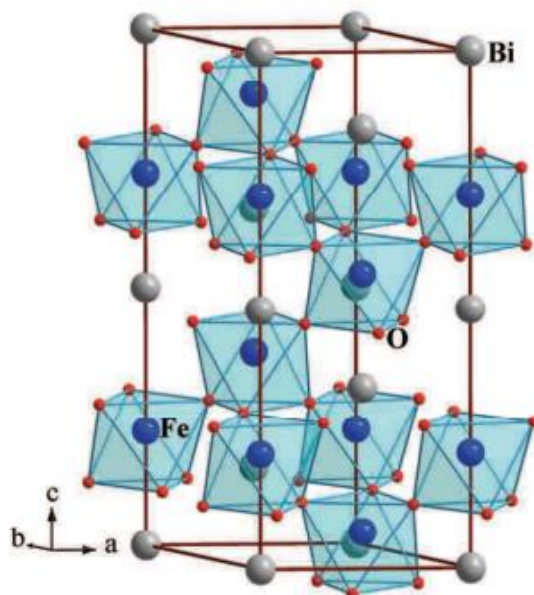


Fig. 10: Estrutura romboédrica *R3c* do BiFeO₃⁵²

Esse material tem atraído muita atenção devida a sua alta temperatura de Curie ($T_C \sim 1103$ K), à alta temperatura de Neel ($T_N \sim 643$ K) e polarização remanescente em filmes finos de $\sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, fazendo dele um candidato em potencial para várias aplicações, tais como armazenadores de informação tanto nos estados de polarização quanto nos estados de magnetização espontânea^{3,5,15}.

A célula unitária do BiFeO₃ é do tipo perovskita óxida (ABO₃). O sítio A é ocupado por íons Bi³⁺, enquanto o centro (sítio B) é ocupado por íons Fe³⁺, deslocados ao longo do eixo [111] e com um deslocamento angular de $0,135^\circ$. Percebe-se também

que os íons de oxigênio ocupam os vértices do octaedro. A estrutura romboédrica é constituída por dois blocos de perovskita, conforme ilustra a Fig. 11.

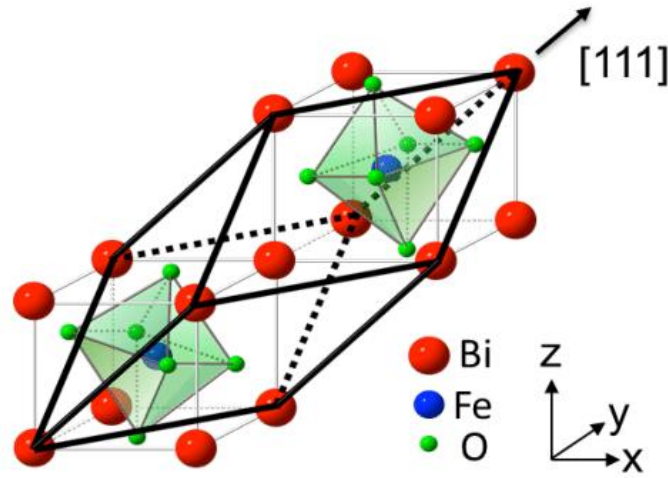


Fig. 11: Representação da estrutura BiFeO_3 . Duas células perovskitas para a formação de uma estrutura romboédrica ($R3c$)⁵³.

A célula unitária do BiFeO_3 pode ser descrita por um pseudo-cubo, romboédrico ou hexagonal, onde $[111]_{pc} \parallel [111]_{rh} \parallel e [001]_{hex}$. Assim, as constantes de rede determinadas são $a_{pc} = 3.965\text{\AA}$ e $\alpha_{pc} = 89.35^\circ$ para uma célula unitária pseudo-cúbica, $a_{rh} = 5.6343\text{\AA}$, $\alpha_{rh} = 59.348^\circ$ para a romboédrica contendo duas células para sua formação e $a_{hex} = 5.578\text{\AA}$ e $c_{hex} = 13.868\text{\AA}$ para a célula unitária hexagonal⁵. Outro importante parâmetro estrutural é o ângulo de rotação do oxigênio octaédrico, relacionado ao fator de tolerância de Goldschmid para perovskitas (t). Para o BiFeO_3 , o fator de tolerância t encontrado é $0,88$ ⁵⁴.

Nesse material, dois elétrons na camada de valência são gerados pelos íons Bi^{3+} . E justamente esse par de elétrons isolados (*lone-pair*) geram uma alta polarizabilidade desses íons, causando, assim, uma distorção do centro de simetria favorecendo a fase ferroelétrica^{2,5}. A ferroeletricidade não é gerada pelo deslocamento de íons do sítio B da estrutura perovskita como acontece com a maioria dos ferroelétricos clássicos semelhantes em estrutura⁵⁵. Nele, a presença do íon Bi^{3+} no sítio A favorece a estabilidade da estrutura ferroelétrica, e o sítio B é ocupado pelo íon magnético Fe^{3+} . Dessa forma, a ferroeletricidade e o magnetismo se originam de diferentes posições¹¹.

Sendo assim, admite-se que a ferroeletricidade no BiFeO_3 é originada pelo orbital estereoquimicamente ativo de íons de bismuto ($6s^2$), que está sendo amplamente

deslocado em relação ao octaedro de FeO_6 , gerando uma polarização espontânea ao longo do eixo $[111]$ da célula unitária romboédrica^{11,39}.

Em relação as propriedades magnéticas, o composto BiFeO_3 apresenta ordenamento antiferromagnético tipo G^{5,56}, como apresentado na Fig. 12(a). Ele consiste em um spin rodeado de spins antiparalelos situados nos eixos, com uma modulação cicloidal dos spins que não é comensurável com a rede cujo comprimento de onda da modulação é de $\lambda = 620 \text{ \AA}$ como apresentado na Fig. 12(b). Como se vê, o vetor de propagação dessa modulação está na direção do eixo $[110]$ e está no plano de rotação de spin $(1-10)$.

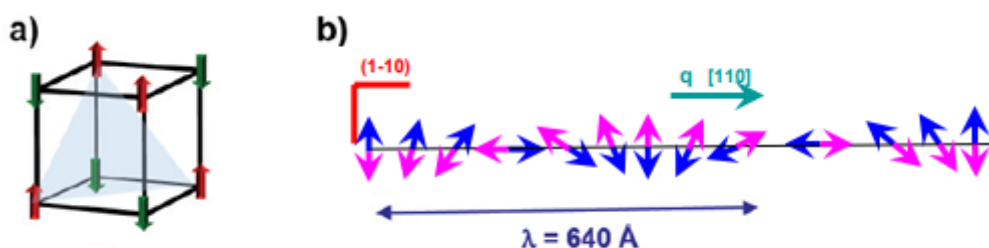


Fig. 12: Estrutura magnética do BiFeO_3 : a) origem do antiferromagnetismo do tipo-G e b) estrutura do cicloide dos spins. (Adaptada de 57)

O magnetismo presente ocorre devido aos íons Fe^{+3} com orbitais parcialmente preenchidos e localizados. Portanto, o ordenamento tipo G é o único possível, pois o princípio de exclusão de Pauli permite a transferência de um elétron para o íon vizinho acoplado antiparalelamente⁵.

Embora as pesquisas em BiFeO_3 apresente suas excelentes propriedades, problemas são regularmente encontrados e restringem as aplicações tecnológicas desse material. São eles, a alta densidade de corrente de fuga^{7,9,10}, resultado da flutuação de valência dos íons Fe (Fe^{3+} para Fe^{2+}) com consequente criação de vacâncias de oxigênio; a existência de fases secundárias e elevado campo coercitivo causado pelo grande número de parede de domínios que restringe a reversão da polarização^{5,13}.

2.4.2. Corrente de fuga e vacâncias de oxigênio

Em 2005, em um artigo publicado pela Science, Spaldin *et al*², demonstraram que correntes de fuga em materiais ferroelétricos são consideradas um problema sério. No entanto, os autores evidenciaram que elas podem ser uma vantagem para aplicações do

tipo diodo, uma vez que a direção da polarização ferroelétrica pode influenciar a magnitude da condução elétrica. Ao considerar isso, constata-se que os cristais de BiFeO_3 exibem condução significativa devido ao seu pequeno *bandgap* óptico e, possivelmente, à presença de vacâncias de oxigênio. Logo, o resultado disso é uma forte correlação entre a direção de polarização e a condução eletrônica, que pode produzir fluxo de corrente unidirecional semelhante a um diodo.

Na busca por soluções para reduzir a corrente de fuga em BiFeO_3 , há pesquisas exploratórias que envolvem a preparação de soluções sólidas com outros materiais de estrutura perovskita como BaTiO_3 e $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ⁵⁸ e adição dopantes aos filmes finos de BiFeO_3 como por exemplo Cr ⁵⁹ e La ⁶⁰.

Vários pesquisadores^{13,15,17,53} constataram que as correntes de fuga e a presença de defeitos em filmes finos de BiFeO_3 têm relação direta com síntese de preparação, e esses defeitos, [como, por exemplo, impurezas ricas em bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) ou deficientes em bismuto ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$)] interferem diretamente nas propriedades elétricas do material. Em primeira instância, a possível volatilização de Bi_2O_3 durante o tratamento térmico pode resultar em perda de estequiometria, e isso dá origem à formação de fases ricas em Fe ou aparecimento de vacâncias de bismuto e oxigênio na estrutura⁴⁶.

Além disso, a presença de vacâncias de bismuto pode resultar na ocupação dos sítios A vazios por cátions de ferro, levando a amostras não estequiométricas com composição $(\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{FeO}_3$ proposta por Morozov *et al*⁵⁰. Ademais, tem sido também proposto que, como consequência do tratamento térmico, os cátions Fe^{3+} podem reduzir seu estado de oxidação de III para II⁶¹. Isso resultaria em íons Fe^{2+} nos sítios B da estrutura perovskita e levaria as vacâncias de oxigênio a fim de alcançar a neutralidade de carga.

A presença de íons Fe^{2+} em BiFeO_3 tem sido amplamente estudada, considerando que exercem um papel fundamental nas propriedades eletromagnéticas^{62,63}. Nesse sentido, embora as análises em filmes desse material por espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS) tenham detectado apenas ferro no estado de oxidação 3+⁶⁴, estudos, através da espectroscopia Mössbauer⁶⁵, apontam a presença de uma pequena quantidade de Fe^{2+} em configuração de baixo spin em pós cerâmicos.

Ederer e Spaldin⁵⁶ destacaram que, a dificuldade em se conseguir experimentalmente a polarização espontânea P_s em filmes de BiFeO_3 , se deve a alta corrente de fuga. Para eles, a alta estabilidade da configuração ferroelétrica apresenta uma relação entre polarização elétrica e a concentração de vacância de oxigênio. Em contraste, evidenciaram que a magnetização do BiFeO_3 é afetada pela presença de vacâncias de

oxigênio. Considerando que as vacâncias de oxigênio têm facilidade de migrar por meio dos eletrodos, constata-se uma degradação na polarização elétrica dos filmes finos⁶⁶. Nesse cenário, a espectroscopia de impedância tem se mostrado como uma técnica eficaz para o estudo do comportamento das vacâncias de oxigênio, pois possibilita a identificação dos mecanismos da condução elétrica⁶⁷.

3. Fundamentos de espectroscopia de impedância e condutividade

A medida de condutividade elétrica constitui o meio mais eficaz na caracterização de defeitos e mecanismos de mobilidade em sólidos⁶⁷. Uma técnica alternativa para avaliação de propriedades elétricas/dielétricas é a espectroscopia de impedância^{68,69,70}. Nessa técnica, as medidas de impedância são realizadas sobre uma ampla faixa de frequências, e as diferentes regiões do material dielétrico são caracterizadas de acordo com seus tempos de relaxação ou constantes de tempo^{71,72}.

3.1. A permissividade dielétrica

O fenômeno físico que descreve como um campo elétrico é afetado por um meio é conhecido como permissividade⁷⁷(ϵ). Pode se dizer que a permissividade mede a capacidade de um material dielétrico polarizar-se em resposta a um campo elétrico aplicado e, dessa forma, cancelar o campo elétrico dentro do material. A interação fundamental dos campos com a matéria se manifesta mediante a polarização, induzida ou permanente, dos momentos de dipolos atômicos ou moleculares quando um corpo é submetido a um campo externo⁶⁸.

Para se referir às propriedades dielétricas de um material, comumente utiliza-se a permissividade relativa, definida como $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, com $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} C^2/Nm^2$.

A permissividade para um material dielétrico linear pode ser definida como a razão entre o deslocamento dielétrico (D) e o campo elétrico (E), conforme a equação 1 a seguir:

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad (2)$$

Sendo a densidade de carga $D = Q/A$ (Q é carga e A é a área) e $E = V/d$ (V o potencial e d distância entre placas), a permissividade pode ser expressa de acordo com a equação 2.

$$\epsilon = \frac{D}{E} = \frac{\frac{Q}{A}}{\frac{V}{d}} \Rightarrow \epsilon = \frac{Cd}{A} \quad (3)$$

A avaliação do comportamento da permissividade é muito importante para a compreensão das propriedades elétricas e avanços nas aplicações práticas de materiais dielétricos⁷². Outro aspecto importante dessa avaliação é o estudo da dependência do valor da

permissividade com a frequência (ω). Quando um dielétrico é polarizado por meio de uma aplicação de um campo alternado (AC), os dipolos elétricos não acompanham instantaneamente a oscilação do campo. A reorientação dos dipolos e o campo oscilante ficam defasados, originando uma perda de energia. Esse efeito de atraso é chamado *relaxação dielétrica*. Ela pode ser quantificada pela permissividade complexa, representada pela equação 4:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (4)$$

onde a parte real ε' é a permissividade do material sem perdas, e a parte imaginária ε'' representa as perdas no material devido à relaxação térmica associada ao movimento dos dipolos num campo AC.

A permissividade elétrica relativa ε' de determinado material representa sua capacidade de armazenar parte da energia do campo elétrico, ao passo que o fator de perda dielétrica ε'' está associado à quantidade de energia dissipada pelo dielétrico quando submetido a um circuito AC. A relação que denota quantitativamente a dissipação da energia elétrica devido a diferentes processos físicos é a tangente de perda, representado por:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (5)$$

A permissividade dielétrica complexa do material está relacionada a uma variedade de fenômenos físicos que contribuem para a polarização do material dielétrico. A variação da permissividade na faixa de micro-ondas é causada, principalmente, por relaxação dipolar e picos de absorção na região do infravermelho. Acima disso, são provocadas, na maioria das vezes, por conta das polarizações atômicas e eletrônicas^{73,74}.

3.2. Espectroscopia de Impedância e módulo elétrico

A espectroscopia de impedância analisa a resposta de um material à aplicação de um campo externo variável no tempo⁶⁸. Trata-se de uma técnica que fornece informações a respeito das propriedades condutivas e capacitivas do sistema de condução, como, por exemplo, processos de injeção de cargas do eletrodo para o material; transporte de cargas através do volume; transferência de cargas nas interfaces; assim como, o aprisionamento de cargas em defeitos (estados localizados) de um material⁷⁰. Pode-se investigar as propriedades dielétricas do material a partir das funções obtidas pela espectroscopia de impedância. São elas a impedância, o módulo elétrico, a admitância e a permissividade⁶⁸.

A técnica consiste em inserir o material a ser estudado entre duas placas condutoras, criando um capacitor; em seguida, aplicar uma tensão alternada e obter informações acerca da permissividade, da condutividade, dentre outras propriedades elétricas^{68,70}. Ela permite correlacionar as características estruturais e elétricas em uma ampla faixa de frequência e temperatura⁷². Essa técnica pode ser útil para descrever os processos elétricos inerentes de materiais, possibilitando a separação das contribuições dos efeitos de grão e de contornos de grão⁷⁴.

O estímulo elétrico mais usado nessa técnica é a tensão alternada do tipo senoidal medindo-se, como resposta a esse estímulo, as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência^{72,75}. A parte real está associada a elementos condutivos do circuito, isto é, à dissipação de energia na forma de energia térmica, ao passo que a parte imaginária está associada a elementos capacitivos, isto é, ao armazenamento de energia⁷⁵. Pode-se expressar os dados obtidos através do diagrama de Argand-Gauss, tal que na abscissa tem-se a parte real (Z'), e na ordenada, tem-se a representação da parte imaginária (Z''), conforme se vê na Fig. 13.

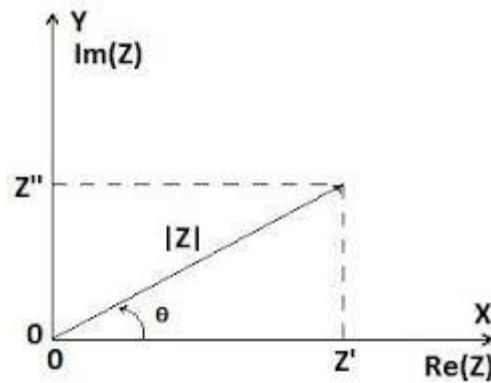


Fig. 13: Representação da impedância no plano complexo. Fonte: autoria própria

Obviamente essas duas definições devem ser consistentes entre si. Define-se a impedância complexa, denotada por Z^* , como sendo a razão entre a tensão máxima e a corrente máxima no circuito.

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} \quad (6)$$

Quando estimulados eletricamente, inúmeros processos relacionados à condução de portadores de cargas são iniciados, e a partir da tensão ou corrente obtida, pode-se calcular a impedância complexa da amostra, de acordo com a equação.

$$Z^* = Z' - i \cdot Z'' \quad (7)$$

Onde a parte real representa o comportamento resistivo da amostra e, a parte imaginária representa o comportamento capacitivo da amostra. O uso do formalismo Z^* permite, mais diretamente, a separação de fenômenos do interior da amostra dos fenômenos de eletrodo, além da determinação da resistência do interior do material.

Os resultados do estudo das propriedades dielétricas pela técnica de espectroscopia de impedância geralmente são apresentados através da permissividade complexa, que é obtida a partir da capacitância na forma complexa. Assim, considerando uma tensão dada por $V^*(t) = V_0 e^{i\omega t}$, pode-se calcular a capacitância complexa da amostra pela equação

$$Q^*(t) = C^* V^*(t):$$

$$\frac{dQ^*(t)}{dt} = C^* \cdot \frac{dV^*(t)}{dt} \Rightarrow I^*(t) = C^* i\omega V^*(t) \Rightarrow C^* = \frac{1}{i\omega Z^*} \Rightarrow C^* = \frac{-i}{\omega(Z' + i \cdot Z'')}$$

Multiplicando o numerador e o denominador pelo complexo conjugado da impedância tem-se:

$$C^* = \frac{Z''}{\omega \sqrt{Z'^2 + i \cdot Z' Z''}} - i \frac{Z'}{\omega \sqrt{Z'^2 + i \cdot Z' Z''}} \quad (8)$$

Escrevendo $C^* = C' - iC''$ tem-se que $C' = \frac{Z''}{\omega \sqrt{Z'^2 + i \cdot Z' Z''}}$ e $C'' = \frac{Z'}{\omega \sqrt{Z'^2 + i \cdot Z' Z''}}$.

A partir dessas informações, há a definição da permissividade elétrica da amostra. Note que, para capacitores de placas paralelas pode-se escrever $C^* = \frac{\varepsilon^* A}{d}$, onde A é a área das placas e d a distância entre elas. Dessa forma pode-se escrever a permissividade relativa complexa por:

$$\varepsilon_r^* = \frac{\overbrace{C' d}^{\varepsilon'}}{\omega \varepsilon_0 A} - i \frac{\overbrace{C'' d}^{\varepsilon''}}{\omega \varepsilon_0 A} \quad (9)$$

Combinando as equações da impedância e da capacitância complexas, chega-se à relação:

$$Z^* = i\omega C \quad (10)$$

$$Z^* = i\omega C_0 \varepsilon^* \quad (11)$$

Onde, $C_0 = \frac{A}{d} \varepsilon_0$ é a capacitância do espaço livre.

Uma vez apresentadas a impedância e a permissividade complexas, é interessante definir outros dois formalismos em impedância: o módulo elétrico e a admitância. Essas duas grandezas estão relacionadas as já discutidas. Entretanto, existem propriedades que são mais facilmente percebidas em um determinado formalismo do que em outro. Por

exemplo, se duas regiões da amostra apresentarem propriedades resistivas muito diferentes, a impedância não permitirá distingui-las; porém, poderá ser percebida no módulo elétrico, se as permissividades não forem distintas.

A admitância Y é definida como o inverso da impedância complexa.

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} \quad (12)$$

Escrevendo-a nas suas partes real e imaginária, tem-se:

$$Y = G + i \cdot B \quad (13)$$

onde G é a condutância, e B é a susceptância. São determinadas em função de Z' e Z'' .

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z' + Z''2} = G + i \cdot B &\Rightarrow \frac{Z'}{Z'^2 + Z''2} - i \cdot \frac{Z''}{Z'^2 + Z''2} \Rightarrow \\ G &= \frac{Z'}{Z'^2 + Z''2} \end{aligned} \quad (14)$$

e

$$B = \frac{Z''}{Z'^2 + Z''2} \quad (15)$$

Outra função importante para estudar a dependência dos processos de relaxação do material com a temperatura e com a frequência é o módulo elétrico complexo (M^*), pode ser obtido pelas seguintes relações envolvendo a permissividade complexa:

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad (16)$$

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''2} \quad (17)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''2} \quad (18)$$

Como a permissividade também é definida como o inverso do módulo elétrico, pode-se relacioná-la à impedância por meio da expressão a seguir

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{\omega \varepsilon_0 A} = \frac{1}{\omega \varepsilon_0 A} \left[\frac{Z''}{|Z^*|^2} - j \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right] \quad (19)$$

Assim, pode-se minimizar dificuldades comuns que escondem relaxações na representação da permissividade complexa de natureza dos eletrodos e de contato, injeção de carga espacial ou condução devido a impurezas⁷⁶.

A influência da polarização do eletrodo é suprimida para dados do módulo elétrico. A região de frequências acima do pico de M'' representa a faixa de frequências na qual os portadores de carga estão confinados espacialmente em barreiras de potencial e podem se mover dentro dessas barreiras⁷⁰. A região abaixo do pico de relaxação do M'' representa a faixa onde os portadores podem se mover em longas distâncias. No entanto,

o fato de se observar um pico de relaxação no M'' não dá garantias de que esta seja devido à condução de longo alcance ou devido à condução de estados localizados (*hopping*)⁸¹.

Em geral, as propriedades elétricas são obtidas a partir das medidas de impedância complexa em um intervalo de frequências. Já os dados experimentais são analisados por meio de quatro formalismos complexos. São eles: impedância, Z^* ; módulo elétrico, M^* ; admitância, Y^* e permissividade, ε^* . A tabela 1 apresenta uma relação dos quatros formalismos⁷⁰.

Tabela 1: Relação entre os quatro formalismos de impedância

	M	Z	Y	ε
M	M	$j\omega C_0 Z$	$\frac{j\omega C_0}{Y}$	$\frac{1}{\varepsilon}$
Z	$\frac{M}{j\omega C_0}$	Z	$\frac{1}{Y}$	$\frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon}$
Y	$\frac{j\omega C_0}{M}$	$\frac{1}{Z}$	Y	$j\omega C_0 \varepsilon$
ε	$\frac{1}{M}$	$\frac{1}{j\omega C_0 Z}$	$\frac{Y}{j\omega C_0}$	ε

C_0 é a capacitância no vácuo

Uma forma de compreender esses processos de relaxação mencionados é observar a frequência de relaxação em M'' e em Z'' . Para um processo de condução de longo alcance, a condutividade DC, a frequência de relaxação nessas duas funções será a mesma^{74,75}.

Os formalismos da impedância (Z^*) e módulo elétrico (M^*) auxiliam na melhor identificação da condutividade DC, na separação de fenômenos de interface e de *bulk*. Além disso, eles determinam se a resposta do interior do material é devida à condutividade de longo alcance ou relaxação local⁶.

3.3. A condutividade elétrica

A descrição e a interpretação macroscópica do processo de condução elétrica, como fluxo de cargas, é geralmente interpretada em termos da equação 20

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j C_j Z_j e \mu_j \quad (20)$$

onde j é o tipo de portador (elétrons, buracos, cátions e ânions); C_j é a concentração de portadores tipo j ; e , a carga do elétron; Z_j , e carga do elétron e μ_j é a mobilidade da espécie j .

A condutividade total de um material é dada pela soma das contribuições da condutividade eletrônica e iônica. Ela é um indicativo da facilidade com que um material é capaz de conduzir cargas elétricas (elétrons ou íons) de uma posição para outra⁷⁷.

Condutividade AC é um dos estudos feitos sobre sólidos para caracterizar a resistência do volume de uma amostra cristalina. Medidas da condutividade AC podem ser feitas por diferentes técnicas. A técnica utilizada atualmente é a espectroscopia de impedância complexa.

A medida de espectroscopia de impedância complexa de condutividade AC é baseada em estudos feitos na célula em um intervalo de temperaturas e frequências, e analisando-os no plano de impedância complexa⁷⁰.

A relação entre impedância e admitância é a mesma entre a resistência e a condutância real. Dessa forma, pode-se definir a condutividade complexa a partir da admitância, da mesma forma que se define a permissividade complexa a partir da capacitância complexa.

Sabe-se que para um circuito puramente resistivo, a condutividade é dada por $\sigma = \frac{d}{A \cdot R}$. Como a impedância complexa é análoga à resistência, define-se: $\sigma^* = \frac{d}{A \cdot Z^*}$. Portanto:

$$\sigma^* = \frac{d}{A} \cdot Y^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (21)$$

$$\sigma' = \frac{d}{A} \cdot G \quad (22)$$

e

$$\sigma'' = \frac{d}{A} \cdot B \quad (23)$$

Assim como nas discussões precedentes, em um circuito puramente resistivo apenas a parte real da condutividade complexa aparece e, a parte imaginária da condutividade indica propriedades capacitivas da amostra.

Em geral, a condutividade iônica depende da energia de ativação para sua difusão. Com uma tensão aplicada adequadamente, o salto sobre a barreira de energia também pode ser aprimorado. A relação da condutividade iônica (σ) em função da temperatura segue um comportamento do tipo Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (24)$$

Onde σ é a condutividade iônica, σ_0 é um fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A condutividade iônica envolve uma migração de longo alcance de íons conduzidos sob aplicação de um campo elétrico. Ela é um processo termicamente ativado e a energia de ativação E_a descrita nessa seção está relacionada à energia necessária para ativar processos condutivos, ou seja, processos de longo alcance. Os resultados experimentais podem ser expressos em termos gráficos $\log(\sigma)$ versus $\frac{1}{T}$, e a inclinação da reta será proporcional a energia de ativação.

3.3.1. Mecanismos de condução

Uma importante análise em se tratando de perspectivas de aplicações de filmes finos de BiFeO₃ advêm das curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado (E), que podem apresentar os possíveis mecanismos de corrente de fuga. Há dois tipos de mecanismos de condução em filmes dielétricos: o mecanismo que depende das propriedades elétricas na interface eletrodo-dielétrico, e mecanismo de condução limitado pelo *bulk*. Com base no tipo de mecanismo de condução, as propriedades físicas da altura da barreira na interface e a massa efetiva dos portadores de condução podem ser extraídas⁷⁸.

O que é encontrado na literatura sobre possíveis mecanismos de corrente de fuga para BiFeO₃ e outros óxidos de perovskita ferroelétricos semelhantes, discute um grande número de mecanismos possíveis^{79,80,81}. De todos os mecanismos possíveis, essa pesquisa considerou os quatro mais comuns em óxidos de perovskita.

i) Emissão Schottky

A emissão Schottky é um mecanismo de condução que, se os elétrons do metal absorverem energia suficiente fornecida pela ativação térmica, eles superarão a barreira de energia na interface do metal/semicondutor para ir para o semicondutor^{78,79,80}. A formação da barreira Schottky tem origem na diferença entre a função trabalho do metal e o nível mais energético da banda de valência do material semicondutor. A Fig. 14 ilustra o diagrama da banda de energia metal/isolante/semicondutor quando o eletrodo de metal está sob polarização negativa em relação ao semicondutor e ao substrato semicondutor. A altura da barreira de energia no metal/semicondutor a interface pode ser reduzida pela

carga imagem. O fenômeno que leva em conta o abaixamento da barreira devido à combinação da aplicação de um campo elétrico e o efeito da carga imagem é chamado de efeito Schottky⁷⁸. Esse mecanismo de condução, devido à emissão de elétrons do metal para o dielétrico, é chamado de emissão termiônica ou emissão de Schottky⁷⁸.

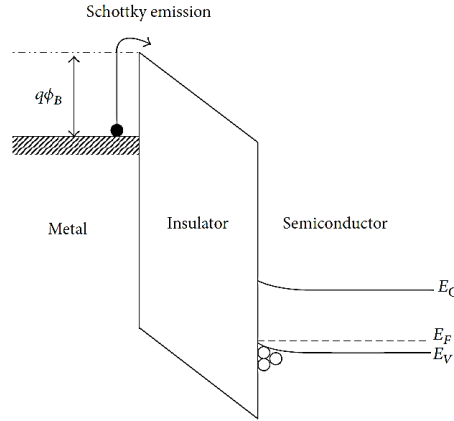


Fig. 14: Esquema do Diagrama de bandas de energia da emissão Schottky⁷⁸.

A emissão dos elétrons, segundo o modelo de Schottky, é dada através da barreira de potencial que se forma nos contornos de grãos sob a ação da temperatura e do campo elétrico. O modelo é representado por:

$$J_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{SB} - \alpha \sqrt{E}}{k_B T}\right), \quad (25)$$

$$A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3,$$

e

$$\alpha = \sqrt{q^3 / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty}$$

Onde J é a densidade de corrente; A^* , é a constante de Richardson; m^* , a massa efetiva do elétron; T , a temperatura absoluta; q , a carga do elétron; Φ_{SB} , a altura da barreira; E , o campo elétrico; k , a constante de Boltzmann; h , a constante de Plank; ϵ_0 , a permissividade no vácuo e ϵ_∞ , a permissividade óptica^{78,88}.

ii) Corrente Limitada por cargas espaciais (SCLC)

O transporte de carga em sistemas de baixa mobilidade é frequentemente limitado pela formação de carga espacial⁸². Isso ocorre quando o eletrodo de injeção no estado estacionário, pode fornecer mais carga do que pode ser drenado pelo material. Logo, resultado líquido é o acúmulo de carga no interior do material. Essa carga acumulada gera

um campo elétrico que reduz a taxa de injeção até que um equilíbrio seja alcançado com uma corrente uniforme e um campo elétrico não uniforme dentro do material. Esse tipo de corrente é chamada de *corrente limitada por carga espacial* (SCLC - *Space Charge Limited Current*)⁸³.

Fazendo uma analogia do sistema com um capacitor de placas paralelas, considera-se que o sistema eletrodo/semicondutor/eletrodo acrescidos de elétrons injetados, apresenta uma capacitância. Dessa forma, a carga injetada no interior do semicondutor cresce proporcionalmente ao potencial aplicado entre os eletrodos. Mas o tempo em que estas cargas permanecem no semicondutor também diminui proporcionalmente a velocidade V^{-1} , pois a velocidade aumenta com o campo elétrico. Sendo a corrente que flui pelo sistema igual ao quociente entre as cargas injetadas pelo tempo em que elas levam para atravessar o semicondutor, percebe-se, claramente, que a corrente deve crescer com o quadrado da tensão. Formalmente, a densidade de corrente no regime SCLC é proporcional ao quadrado da tensão aplicada e é dada pela Lei de Mott-Gurney⁸⁴:

$$J_{sclc} = \frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r}{8} \frac{V^2}{\delta^3} = \left(\frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r}{8L} \right) E^2 \quad (26)$$

Onde μ é a mobilidade de carga; ϵ_0 , a permissividade do vácuo; ϵ_r , a permissividade relativa, e L é a espessura da amostra. Plotando J_{sclc} e E em escala de logaritmo natural, tem-se que:

$$\ln(J_{sclc}) = \ln\left(\frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r}{8L}\right) + 2\ln E \quad (27)$$

Se a inclinação da reta for igual a 1, isto mostra que a condução é ôhmica e se a inclinação for 2, a condução é SCLC.

iii) Condução ôhmica

A condução ôhmica em materiais semicondutores é causada pelo movimento de elétrons livres na banda de condução e buracos na banda de valência. Nesse mecanismo, existe uma relação linear entre a densidade de corrente e o campo elétrico. A Fig. 15 ilustra o esquema da banda de energia da condução ôhmica devido aos elétrons.

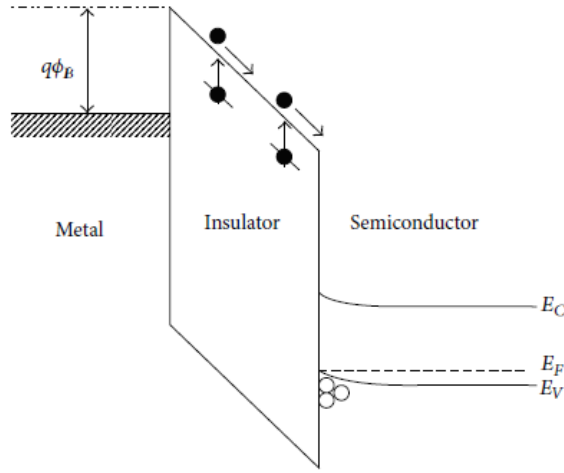


Fig. 15: Esquema de banda de energia da condução ôhmica⁷⁸.

Esse mecanismo ocorre quando há uma estrutura metal/semicondutor/metal sem armadilhas para os portadores de carga, elétrons e buracos^{75,78}. Embora o *gap* de energia dos dielétricos é, por definição, $> 3\text{eV}$; ainda haverá um pequeno número de portadores que podem ser gerados devido à excitação térmica⁷⁵. Um exemplo: os elétrons podem ser excitados para a banda de condução, seja da banda de valência ou do nível de impureza. A densidade de corrente de condução ôhmica pode ser expressa como:

$$J = \sigma E = nq\mu E, \quad n = N_C \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right] \quad (28)$$

Onde σ é a condutividade elétrica; n , o número de elétrons na banda de condução; μ , a mobilidade dos elétrons e N_C , a densidade efetiva de estados na banda de condução.

Como o *gap* de energia de um dielétrico é muito grande, pode-se assumir que o nível de Fermi E_F está próximo ao meio do *bandgap* de energia; ou seja, $E_C - E_F \sim E_g/2$. Nesse caso, a corrente de condução ôhmica é $J = q\mu E N_C \exp(-\frac{E_g}{2kT})$. Este mecanismo atual pode ser observado se não houver contribuição significativa de outros mecanismos de condução de corrente em dielétricos⁸⁵.

A corrente de condução ôhmica devido a mobilidade de elétrons na banda de condução ou buracos semelhantes na banda de valência é linearmente dependente do campo elétrico⁷⁵.

iv) Emissão Poole-Frenkel

Emissão Poole-Frenkel envolve um mecanismo que é muito semelhante à emissão de Schottky^{78,80} a saber, a excitação térmica permite a emissão de elétrons que estão confinados nas armadilhas para a banda de condução do dielétrico. Portanto, essa emissão

é algumas vezes chamada de emissão Schottky interna. Considerando um elétron em um centro de aprisionamento, a energia potencial coulombiana do elétron pode ser reduzida por um campo elétrico aplicado ao longo do filme dielétrico. A redução da energia potencial pode aumentar a probabilidade de um elétron ser excitado termicamente para fora da armadilha, conduzindo-o à banda de condução do dielétrico⁸⁶. Um esquema do diagrama de banda energia da emissão Poole-Frenkel é mostrado na Fig. 16.

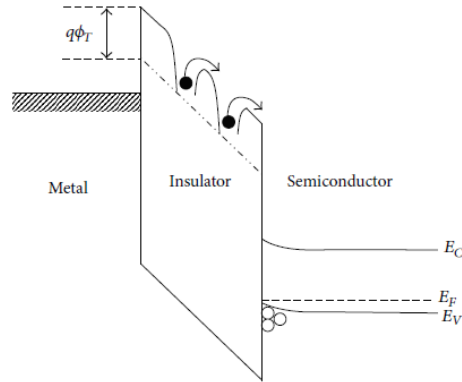


Fig. 16: Esquema de banda de energia da emissão Poole-Frenkel⁷⁸.

Esse modelo consiste na distorção do potencial eletrostático gerado pela aplicação de um campo, que leva a uma redução efetiva da altura da barreira. A largura dessa barreira também é diminuída com o aumento do campo. Além disso, a energia vibracional da rede pode ser adquirida, através de interações elétron-fônon, pelo portador aprisionado, causando uma clara diminuição tanto na altura como na largura da barreira, sendo esse efeito chamado de tunelamento auxiliado por fônons⁸⁷.

A emissão de Poole-Frenkel envolve o salto de carga entre os centros de detecção de defeitos. Ela pode ser pensada como excitação térmica aprimorada por campo de elétrons aprisionados e a densidade de corrente é atribuída a uma condutividade intrínseca do material gerada pela dissociação de pares doadores-elétrons em centros distribuídos no volume do material⁸⁸.

A equação de Poole-Frenkel assume a formação de receptores eletrônicos, controlados pelo fenômeno da difusão através da barreira de potencial das cargas, devido a um potencial coulombiano gerado no contorno de grão. O modelo é representado por:

$$J_{PF} = BE \exp \left(- \frac{E_I - \beta_t \sqrt{E}}{k_B T} \right) \quad (29)$$

$$\text{e } \beta_t = \sqrt{q^3 / \pi \epsilon_0 \epsilon_\infty}$$

Onde J é a densidade de corrente; B , uma constante; T , a temperatura absoluta; q , a carga do elétron; E_I a energia de ionização da armadilha (em eV); E , o campo elétrico; k , a constante de Boltzmann; ϵ_0 , a permissividade no vácuo e ϵ_∞ , é a permissividade dielétrica da frequência óptica.

O gráfico de $\ln(J)$ versus $\sqrt{E}$ deve ser uma linha reta e a constante dielétrica pode ser obtida a partir da inclinação de reta pela equação representada a seguir.

$$\ln\left(\frac{J}{E}\right) = \ln(\sigma) = \left(\ln(cE) - \frac{\Phi_t}{k_B T}\right) + \frac{\beta_t}{k_B T} \sqrt{E} \quad (30)$$

Onde c é uma constante e Φ_t é a altura da barreira de potencial. Tendo em vista que o mecanismo de condução é devido à ativação térmica sob um campo elétrico, este é frequentemente observado em altas temperaturas e altos valores de campo elétrico⁸⁶⁻⁸⁸.

4. Objetivos

4.1. Objetivo geral

Considerando o estado da arte sobre a engenharia de defeitos em filmes finos de BiFeO_3 , esta tese tem como objetivo estudar as propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, elétricas e fotovoltaicas de filmes finos de BiFeO_3 em termos do crescimento da razão entre Bi/Fe.

4.2. Objetivos específicos

Obter filmes finos de BiFeO_3 sem fase secundária, sintetizar e caracterizar as propriedades dielétricas, morfológicas e estruturais das amostras de filmes finos; identificar os mecanismos responsáveis pela condutividade; e avaliar a resposta fotovoltaica com as propriedades estruturais e elétricas.

5. Procedimentos experimentais

5.1. Preparação dos filmes de BiFeO_3

Para a realização das sínteses de óxidos tipo perovskita (ABO_3), muitas pesquisas empenham-se no desenvolvimento de novas rotas, a fim de ter um controle da morfologia do filme e da pureza da fase desejada. As perovskitas são materiais de interesse mundial, em virtude de suas propriedades, tais como as ferroelétricas, magnéticas, eletrônicas, ópticas, dentre outras⁸⁹.

Neste trabalho, na preparação dos filmes finos de BiFeO_3 (BFO), utilizou-se a rota do ácido acético, método bastante similar ao sol-gel, utilizado na síntese de óxidos para a obtenção de materiais inorgânicos, a qual possibilita a transição do sistema sol para um sistema gel. Para obtenção de uma resina polimérica de BiFeO_3 , foram utilizados como precursores o nitrato de bismuto penta-hidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich $\geq 98\%$) e o nitrato de ferro nono-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich $\geq 98\%$), dissolvidos em ácido acético glacial (Sigma-Aldrich 99,9%).

Na preparação da solução precursora, inicialmente, dissolve-se a massa do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 9 mL de ácido acético à temperatura de 57 °C. Agita-se por 10 minutos e, na sequência, é adicionada a massa do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Então eleva-se a temperatura para 80 °C e mantém o sistema em agitação por ~30 minutos. Decorrido esse tempo, suspende-se o aquecimento, adiciona 3 ml de ácido acético e a mantém sob agitação até que a resina atinja a temperatura ambiente. Espera-se que o volume final da resina polimérica seja de ~ 7,0 ml. A Fig. 17 ilustra o procedimento de preparação da solução precursora.

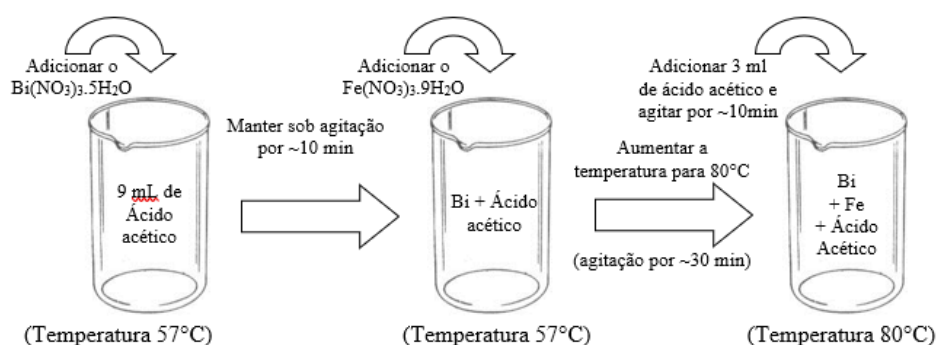


Fig. 17: Ilustração das principais etapas para a preparação das soluções químicas utilizadas para a deposição dos filmes finos de BiFeO_3 estudados.

É de suma importância ressaltar que um grande desafio enfrentado na preparação de filmes de BiFeO_3 está na alta higroscopicidade dos precursores o que impõe à pesquisa um controle rigoroso do ambiente de seu armazenamento.

Para obtenção dos filmes de BiFeO_3 , as resinas poliméricas foram depositadas sobre os substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ pela técnica *spin-coating* a 5000 rpm por 30 segundos. A preparação de cada amostra de filme fino seguiu três etapas, as quais são descritas da seguinte forma:

Primeira etapa: uma série de 4 deposições (com pirólise de $250\text{ }^\circ\text{C}$ com intervalos de 5 min entre uma e outra) e cristalização a $600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min.

Segunda etapa: 3 deposições com pirólise de $250\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 min entre as deposições e segunda cristalização a $600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min.

Terceira etapa: 3 deposições com pirólise de $250\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 min entre as deposições e, por fim, a terceira cristalização a $600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min.

Durante a etapa de prospecção inicial neste trabalho, inúmeras amostras foram preparadas, um total de 92 filmes finos de BiFeO_3 . No entanto, apenas 6 amostras não apresentaram fase secundária e essas foram selecionadas para o estudo proposto. A Tabela 2 resume as condições de preparação utilizadas para o conjunto de filmes finos de BiFeO_3 selecionados, bem como as composições nominais utilizadas e os códigos das amostras estudadas.

Tabela 2: Resumo das condições utilizadas para a preparação filmes finos de BiFeO_3 .

Amostra	Pirólise	Cristalização	Composição Nominal
S1	$250\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 min	$600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min	$\text{Bi}_{0.80}\text{FeO}_3$
S2	$250\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 min	$600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min	$\text{Bi}_{0.82}\text{FeO}_3$
S3	$250\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 min	$600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min	$\text{Bi}_{0.85}\text{FeO}_3$
S4	$250\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 min	$600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min	BiFeO_3
S5	$250\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 min	$600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min	$\text{Bi}_{1.02}\text{FeO}_3$
S6	$250\text{ }^\circ\text{C}$ / 5 min	$600\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min	$\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3$

5.2. Caracterização experimental

5.2.1. Difração de raios X e refinamento de estrutura

Difração de raios X (DRX) é uma técnica muito útil para estudos de materiais cristalinos e é essencial para o avanço em pesquisas em Ciência de Materiais^{90,91}. Ela tem sido usada para investigar as propriedades estruturais de materiais⁹⁰. Bem como determinar e identificar as fases cristalinas e os parâmetros de rede da célula unitária usando o método Rietveld^{90,91,92}. Isso é possível, porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X⁹³.

O refinamento de estrutura Rietveld é um método de que avalia o difratograma sistematicamente usando um padrão de uma estrutura conhecida como um ponto inicial com base no método dos mínimos quadrados. Também, é possível, obter informações estruturais sobre os padrões de DRX, como o tamanho do cristalito, o microstrain e outros defeitos na estrutura cristalina usando a análise de Williamson-Hall(WH)⁹⁴.

O refinamento chega ao fim, quando o padrão de difração calculado é o mais próximo do observado. Nessa condição, como em qualquer processo que utilize o método dos mínimos quadrados, a soma do quadrado das diferenças entre os pontos calculados e os experimentais é mínima⁹¹. Para calcular a qualidade do refinamento, alguns parâmetros estatísticos são avaliados, como R_{Bragg} e χ^2 . O parâmetro R_{Bragg} é dado por $100 \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum |I_{obs}|$ mede a qualidade de um modelo estrutural refinado, em que $I_{obs,n}$ e $I_{calc,n}$ são as intensidades observadas e calculadas relacionadas ao n -ésimo ponto. O χ^2 é dado por (R_{wp}/R_{exp}) em que R_{exp} é o fator do perfil estatisticamente esperado e R_{wp} é o fator do perfil ponderado.

Neste trabalho, a técnica de difração de raios X foi utilizada para investigar as propriedades estruturais dos filmes de BiFeO₃ à temperatura ambiente. As medidas de difração de raios X foram realizadas com um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, localizado no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP), utilizando-se radiação k_{α} do cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), na tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As condições de varredura foram no modo “step-scan”, sendo o passo de 0.02° com tempo de 4 s por passo. A configuração usada foi de $\theta - 2\theta$, com 2θ variando de 20° a 60° .

A partir dos difratogramas de raios X coletados, foram realizados estudos de refinamento de estrutura cristalina pelo método Rietveld, para a determinação dos parâmetros de rede, do tamanho médio cristalito, do microstrain. A determinação do tamanho desses dois últimos foi realizada com base na análise de Williamson-Hall (WH), considerando a dependência de Γ com o $\sin(\theta)$ no padrão de difração seja

$[\Gamma \cos(\theta)]/\lambda = (1/D) + [(4\Delta d/d)/\lambda] \sin(\theta)$, onde Γ é a largura à meia altura do pico; d , é o espaçamento da rede; λ , o comprimento de onda; θ , o ângulo de Bragg; D , o tamanho médio do cristalito e $\Delta d/d$ o microstrain⁹⁴.

Para a análise de Rietveld, o software usado para o refinamento da estrutura cristalina das amostras foi o *General Structure Analysis System* (GSAS) com código de refinamento via interface EXPGUI. Os perfis dos picos foram ajustados considerando uma função pseudo Voigt, conforme descrito por Thompson⁹⁵, enquanto um polinômio de sexta ordem foi usado para ajustar o *background*. Uma fase trigonal (romboédrica) com grupo espacial *R3c* foi considerada nos refinamentos, também os parâmetros refinados incluíram *background*, fator de escala, correção do zero, largura do pico, parâmetros de rede, coordenada dos átomos e parâmetros térmicos.

5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural, feita por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Ela é capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução^{96,97}. No MEV, os elétrons são “gerados” a partir do aquecimento de um filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB₆), por efeito termiônico⁹⁶. O feixe de elétrons é acelerado, aplicando-se alta voltagem, semelhante ao que ocorre num tubo de raios X convencional. Esse feixe passa por lentes condensadoras, as quais reduzem o seu diâmetro. Em seguida, ele passa por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Então, o feixe de elétrons interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 mm a 6 mm, dependendo da natureza da mesma^{96,97}.

É na região de incidência que serão gerados os sinais (elétrons e/ou ondas eletromagnéticas produzidas), os quais são detectados e utilizados para a formação da imagem e para a microanálise⁹⁸. Os tipos de sinais obtidos variam e podem incluir elétrons secundários, raios X característicos e elétrons retroespalhados. Elétrons são refletidos, retroespalhados, coletados por um detector, e por fim, exibidos a uma certa taxa de varredura, em um tubo de raios catódicos, o qual tem a finalidade de gerar a imagem.

O princípio de funcionamento de uma medida feita por um MEV está relacionado à interação entre elétrons e a matéria. Os raios X característicos são emitidos quando o feixe de elétrons primário incide na amostra causando a ejeção deles, e são também usados para determinar a composição química aproximada da amostra, uma vez que cada

átomo constituinte do material analisado irá emitir raios X em um determinado comprimento de onda^{96,97,98}. Os elétrons retroespalhados emitidos pela amostra podem ser usados sozinhos para formar uma imagem ou em conjunto com os raios X característicos para se obter informações da composição da amostra^{97,98}.

5.2.3. Espectroscopia de energia dispersiva

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos^{97,99}. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos^{98,99,100}. Ao retornarem para sua posição inicial, esses elétrons liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raio x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos estão presentes nele e assim identificar em instantes, que composição está sendo observada. Dessa forma, é possível traçar um histograma da sua energia, em elétron volt (eV) em função do número de fótons recebidos por segundo⁹⁷⁻¹⁰⁰.

Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite imediata identificação composicional⁹⁹. Além disso, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais dos elementos ali encontrados. As imagens da microestrutura das amostras de BiFeO₃ foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO LS15, localizado no Departamento de Física e Química (FEIS-UNESP), com um feixe de tungstênio, operando na faixa de tensão entre 10 e 20 kV, por análise de elétrons secundários, o modo SE.

5.2.4. Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica de análise que consiste na varredura da superfície de uma amostra com uma sonda (agulha) com o intuito de obter sua imagem topográfica com resolução em escala atômica, além de mapear certas propriedades mecânicas dos materiais que a compõem. O princípio de funcionamento do

AFM está baseado na interação que ocorre, ao longo da varredura, entre os átomos que compõem a sua ponta e os que compõem a amostra¹⁰¹.

As imagens são geradas por meio da medida das forças de atração (como as de Van der Waals, por exemplo) ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda que a varre. Uma sonda é localizada na extremidade de uma haste delgada, espelhada e flexível (cantiléver) sobre a qual é incidido um feixe de laser, e refletido sobre sensores óticos que estabelecem uma posição de referência¹⁰². A sonda e o cantiléver são os elementos sensores dos microscópios de varredura por força. O cantiléver mede a força de interação entre a amostra e a sonda. Além disso, o sistema de varredura faz uso de uma base confeccionada em cerâmica piezoelétrica, sobre a qual é posicionada a amostra.

Essa varredura é feita por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento nas posições x, y e z, o que se dá através da variação da tensão aplicada entre seus eletrodos. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação, cuja função é manter a força e/ou altura constante^{101,102}. A Fig. 18 ilustra o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.

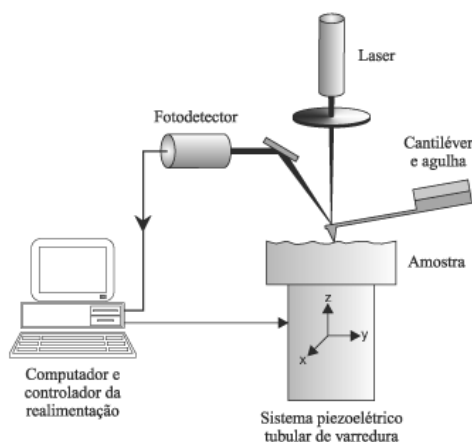


Fig. 18: Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de varredura por força¹⁰³.

A deflexão no cantiléver causada pela interação da sonda com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determina o quanto o cantiléver sofre deflexão (vertical) quanto torção (horizontal) devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão e da torção do cantiléver nos eixos x, y e z, reconstrói-se a imagem por intermédio de software específico que transforma o sinal obtido em um mapa topográfico atribuindo uma escala de cores em relação à altura da amostra. Percebe-

se assim, cores mais claras para regiões mais altas, e cores mais escuras para regiões mais baixas¹⁰⁴.

Para a geração de imagens topográficas em AFM, existem três modos de operação: o modo contato, o contato intermitente (*tapping*) e o não contato.

No modo contato, forças repulsivas causam uma pequena deflexão na microhaste, e a profundidade da imagem é construída pelo deslocamento do scanner na direção do eixo Z, mantendo a força ou a altura constante e avalia-se a mudança no sinal do fotodetector¹⁰².

No modo contato intermitente (*tapping*) a haste oscila quase na frequência de ressonância, com alta amplitude, mantendo com a amostra, tocando a superfície da amostra periodicamente. Dessa forma, dependendo da distância média entre a ponta e a amostra, a amplitude de oscilação é reduzida. Nesse modo, as forças de atrito da ponta sobre a amostra são desprezíveis¹⁰⁵.

E, por fim, o modo não contato, o cantiléver oscila na frequência de ressonância com baixa amplitude; assim, a amostra não é tocada. Esse modo atua na região de forças atrativas, e exige que a haste seja rígida.

Para as medidas de microscopia atômica de varredura para as amostras de BiFeO₃ desse trabalho foi utilizado um microscópio de força atômica (Bruker Multimode com controle Nanoscope IIIA), equipado com um amplificador lock-in externo (Stanford Research, SR-830) e um gerador de funções (Yocogawa FG120). A ponta condutora do aparelho foi colocada em contato com a superfície das amostras de BiFeO₃, com uma amplitude de campo alternado de 7.5 V sobreposto a um campo DC com valores -30 V e 30 V.

5.2.5. Caracterização da permissividade dielétrica

A permissividade elétrica dos filmes de BiFeO₃ foi obtida a partir das medidas de espectroscopia de impedância. As amostras dos filmes foram preparadas para as caracterizações elétricas da seguinte forma: utilizou-se o equipamento Scancoat Boc Edwards, com corrente mantida em 20 mA, tensão de 30 kV e vácuo da ordem de 10 mtorr. Também foi feita a pulverização catódica (*sputtering*) na parte superior dos filmes para obtenção de eletrodos circulares de ouro (0.3 mm de diâmetro), e gerou-se uma matriz de 10 x 10 eletrodos sobre o filme cristalizado.

Para o estudo das propriedades dielétricas dos filmes de BiFeO₃, a permissividade dielétrica foi medida em função da frequência usando um Impedancímetro E4991A Agilent, interfaceado a um computador, para aplicar uma tensão tipo senoidal, com tensão de pico de 300 mV. Foram coletados 17 pontos de frequência no intervalo de 300 Hz a 1MHz, com medidas na faixa de temperaturas entre 300 K e 515 K. O controle da temperatura foi feito em um sistema fechado, com vácuo na ordem de 5 mtorr, com o uso do aparelho Displex ARS CSW-202, com taxa de 0,3 K / min.

Considerou-se cada eletrodo como um capacitor de placas paralelas. Dentre todos os eletrodos produzidos, foram escolhidos aqueles representativos com base em testes de medidas de perda dielétrica e de capacitância, ambos a 100 kHz na temperatura ambiente.

Para cada uma das 17 frequências estudadas, medidas de condutância (G) e susceptância (B) foram fornecidas pelo impedancímetro. E, a partir dos valores de G e B , para as temperaturas e frequências estudadas, os demais formalismos foram encontrados. A permissividade elétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') respectivamente, se relacionam com as medias de G e B de acordo com as equações a seguir:

$$\epsilon' = \frac{Bd}{\omega A} \quad (31)$$

$$\epsilon'' = \frac{Gd}{\omega A} \quad (32)$$

onde G é a condutância; B , a susceptância; d , a espessura da amostra; ω , a frequência e A é a área da amostra.

5.2.6. Espectroscopia de impedância e módulo elétrico

As propriedades elétricas foram obtidas a partir das medidas de impedância complexa (Z^*) em um intervalo de frequências (ω), por meio da técnica espectroscopia de impedância. Através dela, os dados experimentais podem ser estudados a partir de quatro formalismos complexos, conforme apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Formalismos da Espectroscopia de impedância

Formalismo	Representação complexa
Admitância	$Y^* = G + jB$
Impedância	$Z^* = Z' - jZ''$
Módulo elétrico	$M^* = M' + jM''$
Permissividade	$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$

O impedancímetro forneceu medidas de condutância e susceptância para cada uma das 17 frequências na faixa estudada. Então, os valores de cada formalismo, para as diferentes temperaturas e frequências, foram convertidos a partir dessas medidas de G e B referente ao eletrodo escolhido. Os valores de impedância e módulo elétrico foram obtidos por meio das equações usadas para conversões de G e B . A Tabela 4 apresenta as equações utilizadas para encontrar os formalismos (parte real e imaginária).

Tabela 4: Equações para conversão da impedância e do módulo elétrico a partir das medidas de G e B . C_0 é a capacitância do vácuo ($C_0 = \epsilon_0 A/d$), em que d é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo.

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

Fonte: Adaptada¹⁰⁶.

Para descrever e compreender os dados das medidas de impedância, foi proposto um circuito equivalente composto por resistores, capacitores ideais e um elemento CPE (do inglês, *constant phase element*). Esse último é responsável por atribuir efeitos relacionados ao contorno de grão ou efeitos na superfície, que refletem uma distribuição de tempos de relaxação dielétrica⁷⁰.

Para Barsouky e *et al*⁷⁰, para a interpretação dos resultados obtidos, deve-se considerar modelos que se baseiam em circuitos equivalentes, formados por resistores e capacitores ideais, capazes de descrever os dados experimentais. Em geral, nesses circuitos, as resistências representam caminhos para a condução, e os capacitores estarão associados à polarização de cargas espaciais. Os pesquisadores Abouzari, M.S e *et al*¹⁰⁷ consideram que os circuitos equivalentes, muitas vezes, precisam de um elemento que represente a distribuição dos tempos de relaxação (CPE).

Nas análises dos filmes de BiFeO₃ desse trabalho, utilizou-se o modelo proposto na pesquisa de doutorado do aluno do Grupo de Ferroelétricos, Saulo Porte dos Reis¹⁰⁸. O circuito equivalente proposto para o BiFeO₃ é dado na Fig. 19.

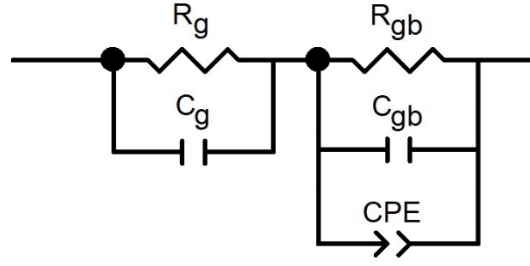


Fig. 19: Representação do circuito equivalente proposto para análise elétrica do BiFeO₃. R_g é a resistência do grão, C_g a capacitância do grão, R_{gb} a resistência do contorno de grão, C_{gb} a capacitância do contorno de grão¹⁰⁸.

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

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR} \quad (33)$$

onde σ_{dc} é a condutividade; d , é a espessura da amostra; S , é área do eletrodo e R é a resistência calculada. Tem-se que a σ_{dc} e R dependem da temperatura e da região de análise. Pode-se, a partir da equação 33, inferir que a condutividade do grão e do contorno de grão podem ser expressas:

$$\sigma_g = \frac{d}{R_g S} \quad (34)$$

e

$$\sigma_{gb} = \frac{d}{R_{gb} S} \quad (35)$$

A partir delas, traça-se curvas da condutividade DC, para o grão e para o contorno de grão, em função da temperatura. Para obtenção das respectivas energias de ativação, considera-se que a condutividade elétrica via transporte de íons é do tipo Arrhenius,

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \quad (36)$$

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

Em relação aos efeitos capacitivos, as permissividades do grão e do contorno de grão, foram determinadas por:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (37)$$

Onde ε representa a permissividade, C_0 a capacitância no vácuo e C a capacitância calculada. Tem-se que ε depende da região (grão e contorno de grão) e, possivelmente da temperatura.

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

Iniciaram-se, primeiramente, os ajustes na parte imaginária do módulo. Após os parâmetros obtidos, fizeram-se os ajustes para a parte real do módulo e para impedâncias real e imaginária. Ajustes da condutividade pela fórmula de Jonscher¹⁰⁹ também foram realizados para confirmar os resultados. A boa qualidade dos ajustes pode ser comprovada pelo fato dos valores do coeficiente de determinação (χ^2) estar próximo de ($\sim 1 - 10^{-4}$). A seguir estão apresentadas as equações utilizadas nos ajustes.

$$Z' = \frac{R_{gb} \left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]}{\left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{R_g}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2} \quad (38)$$

$$Z'' = \frac{R_{gb} \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{R_g \left(\frac{f}{f_g}\right)}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2} \quad (39)$$

$$M' = \frac{(2\pi C_0) R_{gb} \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{(2\pi C_0) R_g \left(\frac{f^2}{f_g}\right)}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2} \quad (40)$$

$$M'' = \frac{(2\pi C_0) R_{gb} \left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2}{\left[1 + R_{gb} A (2\pi f)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(2\pi f) R_{gb} C_{gb} + R_{gb} A (2\pi f)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right]^2} + \frac{(2\pi C_0) R_g}{1 + \left(\frac{f}{f_g}\right)^2} \quad (41)$$

5.2.7. Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico

As características da densidade de corrente e campo elétrico ($J - E$) foram medidas com um Eletrômetro (Keithley 6571b) automatizado com programa implementado em

LabVIEW e por meio de sinal *staircase*. O potencial aplicado esteve compreendido entre -3 V a +3 V, com uma velocidade de variação do campo de 0.02 V e um tempo entre medidas de 1s. As medições foram feitas no modo escuro e claro. Para a medição em modo iluminado, foi utilizado laser verde com comprimentos de onda $\lambda = 532$ nm. A Fig. 20 ilustra a configuração experimental da medida ($J - E$).

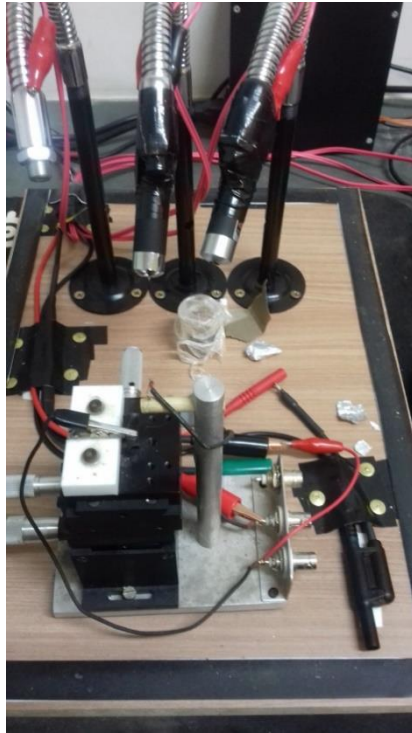


Fig. 20: Configuração experimental para medições I-V

Para realizar as medições, tanto no modo escuro quanto no modo iluminado, a seguinte sequência foi estabelecida:

- 1-A partir do campo elétrico zero, o valor do campo aplicado foi aumentado, com a taxa de variação fixada, até o valor máximo do campo positivo.
 - 2-Depois o campo elétrico foi diminuído para zero, e um valor igual ao campo máximo foi atingido, mas negativo (medição down)
 - 3-A sequência de medição ascendente foi iniciada medindo a partir do valor de campo negativo máximo até o valor positivo máximo (medição up)
- Os passos 2 e 3 foram repetidos até que medidas de corrente estáveis fossem obtidas. Em todas as medições para cada valor de campo elétrico aplicado, foi registrado o valor médio da corrente.

5.2.8. Caracterização fotovoltaica

O objetivo das medições fotovoltaicas é registrar uma corrente, a partir da iluminação de uma amostra com um determinado comprimento de onda. Para a realização dessas medições, as amostras foram iluminadas com um laser verde ($\lambda = 532$ nm) na temperatura ambiente com o auxílio de um eletrômetro automatizado Keithley 6517B. Com programa implementado em LabVIEW, foram registradas as medições das correntes fotovoltaicas.

Para a realização das medições, a medição da corrente foi iniciada no modo escuro por 20 segundos, em seguida o laser foi ligado por 20 segundos e a sequência foi repetida por um tempo para verificar a estabilidade da medição. Em todas as medições, o valor médio da corrente foi registrado.

6. Resultados e discussão

Os principais resultados obtidos no período sobre filmes finos de BiFeO_3 preparados com variações composicionais em torno da composição estequiometria serão apresentados nesta seção. Os detalhes sobre a preparação do conjunto de filmes em questão e as caracterizações iniciais sobre a estrutura cristalina foram detalhados e apresentados na Seção 5.1.

6.1. Caracterização da estequiometria

A caracterização da estequiometria dos filmes de BiFeO_3 estudados foi realizada considerando resultados obtidos pela técnica espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura. As análises de EDS foram realizadas em seis regiões diferentes em cada filme de BiFeO_3 estudado. Não houve variações significativas nos dados de EDS das áreas analisadas tal que os valores médios dos resultados e os respectivos desvios médios absolutos foram considerados para efeito de quantificação.

A Fig. 21 apresenta as imagens dos espectros EDS dos filmes finos de BiFeO_3 estudados e as respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas da região analisada em cada filme. Com base nos espectros de EDS apresentados nesta figura, as composições elementares dos filmes de BiFeO_3 estudados foram quantificadas. As porcentagens atômicas finais dos elementos e as respectivas razões molares Bi/Fe, O/Bi e O/Fe foram resumidas na Tabela 5 e quantificados em átomo percentual na Tabela 6 para os diferentes filmes de BiFeO_3 estudados. Os valores em peso percentual resumidos na Tabela 5 representam as médias dos seis conjuntos de medidas realizadas. A quantificação dos átomos de Bi, Fe e O e das razões Bi/Fe, O/Bi e O/Fe resumida na Tabela 6 resulta de um tratamento do erro das medidas com base nos desvios médios absolutos dos dados de EDS apresentados na Tabela 5.

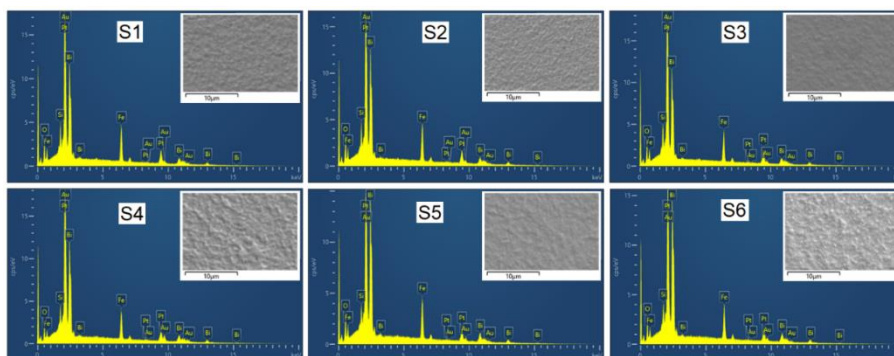


Fig. 21: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados. As respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram inseridas nas figuras.

Tabela 5: Quantificação dos átomos de *Bi*, *Fe* e *O* dos filmes de BiFeO_3 estudados, expressos em porcentagem do peso (wt%), com base nos resultados originais de EDS.

Amostra	Bi (w%)	Fe (w%)	O (w%)
S1	36,83	12,28	13,74
S2	35,46	11,60	14,33
S3	35,91	11,37	13,97
S4	48,23	12,37	11,52
S5	44,63	11,44	13,53
S6	42,31	10,84	13,47

Tabela 6: Quantificação dos átomos de Bi, Fe e O e das razões Bi/Fe, O/Bi e O/Fe nos filmes de BiFeO_3 estudados, considerando o tratamento dos dados de EDS apresentados na Tabela 5.

Amostra	Bi (atm%)	Fe (atm%)	O (atm%)	Bi/Fe	O/Bi	O/Fe
S1	14,0	17,5	68,4	$0,80 \pm 0,01$	$4,9 \pm 0,1$	$3,91 \pm 0,07$
S2	13,3	16,3	70,4	$0,8 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,7$	$4,3 \pm 0,2$
S3	13,8	16,3	69,9	$0,84 \pm 0,07$	$5,1 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,2$
S4	19,7	18,9	61,4	$1,04 \pm 0,05$	$3,1 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$
S5	16,9	16,2	66,9	$1,04 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$
S6	16,3	15,7	68,0	$1,05 \pm 0,06$	$4,2 \pm 0,5$	$4,3 \pm 0,4$

O resumo da quantificação dos elementos apresentados na Tabela 5 e Tabela 6 indica uma boa concordância entre as composições medidas e as composições nominais dos filmes de BiFeO_3 . Considerando erro experimental, as razões $\text{Bi/Fe} = 1,04 \pm 0,05$ e $\text{O/Bi} \cong \text{O/Fe} \sim 3$ indicam que a composição do filme S4 é muito próxima da

estequiometria nominal do filme. Para as amostras S1, S2 e S3, os resultados da quantificação indicam uma deficiência entre 16 e 20 % de átomos de bismuto em relação aos átomos de ferro, e um excesso de oxigênio em relação aos átomos de bismuto e ferro, enquanto as amostras S5 e S6 apresentam praticamente as proporções respectivas de ~ 4 % e ~ 5 % excesso de átomos de bismuto em relação aos átomos de ferro, e um excesso de oxigênio em relação aos átomos de bismuto e ferro. Considerando os desvios das medidas na Tabela 6 e a boa concordância desses dados as composições nominais apresentadas na Tabela 2, as composições nominais serão assumidas ao longo do texto para efeito de análise e discussão dos resultados.

6.2. Estrutura dos filmes finos de BiFeO₃

A Fig. 22 apresenta os difratogramas de DRX obtidos para os filmes de BiFeO₃, bem como as curvas teóricas obtidas por refinamento Rietveld e a diferença entre as curvas observadas e calculadas. Os planos (*hkl*) indicados na figura referem-se à fase romboédrica do BiFeO₃ com grupo espacial R3c. A Tabela 7 resume os principais parâmetros obtidos do refinamento Rietveld das estruturas. No limite de resolução do equipamento de DRX, nenhuma fase secundária foi observada nos filmes finos de BiFeO₃ estudados. Na Fig. 22, a posição dos principais picos (012), (104) e (110) observados para a fase romboédrica do BiFeO₃ para 2 θ em torno de 22,52°, 31,82° e 32,12° estão em boa concordância com a literatura. Os picos (111) e (200) referem-se a fase cúbica do substrato de platina com grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Observa-se na Fig. 22, que a razão entre as intensidades dos principais picos é (012)/(110) > 1 para os filmes S1, S2 e S3 (com deficiência de bismuto), (012)/(110) ~ 1 para o filme S4 (estequiométrico) e (012)/(110) < 1 para os filmes S5 e S6 (excesso de bismuto). A mudança observada nas intensidades (012)/(110) se deve provavelmente a mudanças no fator de ocupação do bismuto na estrutura do BiFeO₃, apesar dos valores obtidos pelos refinamentos das estruturas, conforme resumido na Tabela 7, não ofereçam uma prova inequívoca da dependência observada.

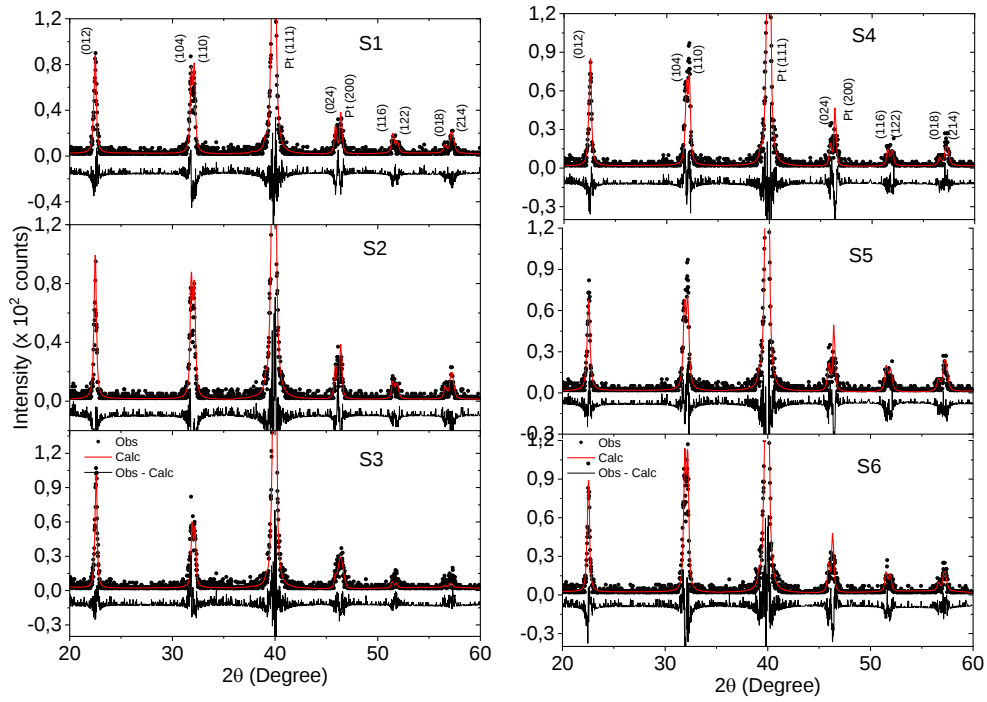


Fig. 22: Padrões de DRX observado (pontos) e calculado (linhas vermelhas) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados. Os planos (hkl) indexados na figura referem-se à fase romboédrica do BiFeO_3 .

Aqui, é importante salientar sobre a qualidade dos refinamentos realizados e sobre os parâmetros utilizados. Na Tabela 7, os valores $\chi^2 \sim 1$ são indicativos de bons refinamentos para todos os filmes. No entanto, do ponto de vista de uma análise numérica para julgar a qualidade dos refinamentos, os índices R_p e R_{wp} também devem ser avaliados. R_p quantifica a diferença entre os dados observados e calculados enquanto R_{wp} dá peso os resíduos, tal que os pontos com maior intensidade são mais representativos, têm maior peso, do que os pontos de baixa intensidade. Assim, R_{wp} pode ser desfavorável em situações nas quais as informações importantes estão contidas nos picos de baixa intensidade. Esta situação não é o caso no presente estudo. Para refinamentos Rietveld usando dados de monocristais ou corpos cerâmicos, espera-se que os índices R_p e R_{wp} apresentem valores menores do que 10 %. Todavia, picos com largura de linha mais largas e difratogramas de raios X com alto ruído para filmes finos, como observado na Fig. 22, são fatores que resultam em valores de R_p e R_{wp} maiores, sem necessariamente comprometer os valores de χ^2 . Assim, embora os índices R_p e R_{wp} apresentem valores consideravelmente maiores do que o usualmente esperado, os valores $\chi^2 \sim 1$ e a boa concordância entre os dados observados e calculados, são indicativos de bons refinamentos para os propósitos do presente estudo. Dessa forma, os parâmetros

estruturais apresentados na Tabela 7 são valores representativos para os filmes estudados nesta pesquisa.

Tabela 7: Resumo dos principais resultados obtidos a partir dos refinamentos Rietveld dos filmes finos de BiFeO₃ estudados. Na tabela estão indicadas as posições atômicas, os parâmetros de rede, os fatores de ocupação e os parâmetros dos refinamentos.

Amostra	Íon	x	y	z	Parâmetros de rede	Fator de ocupação	Parâmetros de refinamento
S1	Bi ³⁺	0.000	0.000	0.000	$a = 5,563 \text{ \AA}$	0,862	$R_{wp} = 36,65\%$
	Fe ³⁺	0.000	0.000	0.219	$c = 13,831 \text{ \AA}$	0,564	$R_p = 27,02\%$
	O ²⁻	0.445	0.018	0.950	$V = 428,084 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,84$
S2	Bi ³⁺	0.000	0.000	0.000	$a = 5,567 \text{ \AA}$	1,000	$R_{wp} = 35,07\%$
	Fe ³⁺	0.000	0.000	0.242	$c = 13,823 \text{ \AA}$	0,543	$R_p = 20,20\%$
	O ²⁻	0.445	0.018	0.950	$V = 428,428 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,93$
S3	Bi ³⁺	0.000	0.000	0.000	$a = 5,590 \text{ \AA}$	0,911	$R_{wp} = 26,67\%$
	Fe ³⁺	0.000	0.000	0.221	$c = 13,876 \text{ \AA}$	0,560	$R_p = 20,54\%$
	O ²⁻	0.445	0.018	0.950	$V = 433,640 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,09$
S4	Bi ³⁺	0.000	0.000	0.000	$a = 5,570 \text{ \AA}$	0,875	$R_{wp} = 34,1\%$
	Fe ³⁺	0.000	0.000	0.272	$c = 13,821 \text{ \AA}$	1,042	$R_p = 21,17\%$
	O ²⁻	0.445	0.018	0.950	$V = 428,849 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,73$
S5	Bi ³⁺	0.000	0.000	0.000	$a = 5,567$	1,000	$R_{wp} = 31,10\%$
	Fe ³⁺	0.000	0.000	0.231	$c = 13,838 \text{ \AA}$	0,546	$R_p = 26,03\%$
	O ²⁻	0.445	0.018	0.950	$V = 428,900 (\text{\AA})^3$	1,000	$\chi^2 = 1,35$
S6	Bi ³⁺	0.000	0.000	0.000	$a = 5,567 \text{ \AA}$	1,000	$R_{wp} = 37,40\%$
	Fe ³⁺	0.000	0.000	0.223	$c = 13,829 \text{ \AA}$	0,592	$R_p = 22,94\%$
	O ²⁻	0.445	0.018	0.950	$V = 428,507 (\text{\AA})^3$	0,900	$\chi^2 = 1,93$

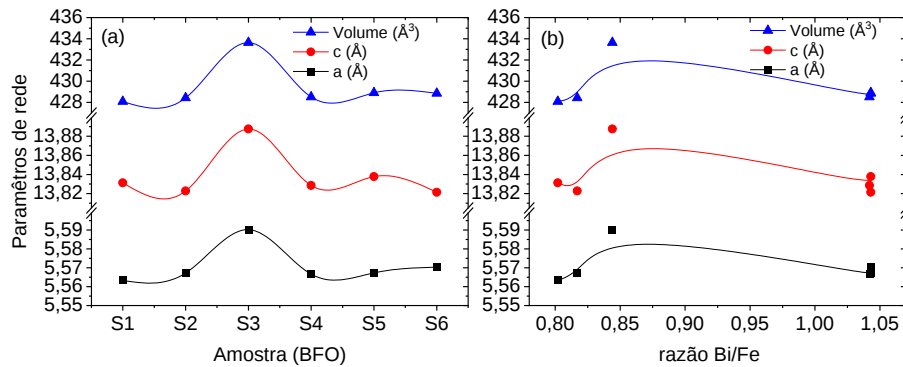


Fig. 23: Comportamento dos parâmetros de rede a e c , e do Volume da célula unitária em função (a) do número da amostra e (b) da razão Bi/Fe dos filmes finos BiFeO₃.

A Fig. 23 resume o comportamento dos parâmetros de rede a e c , e do volume da célula unitária em função do número da amostra (Fig. 23-a) e em função da razão Bi/Fe (Fig. 23-b). Observa-se um máximo nos parâmetros de rede a e c , e do volume da célula unitária para a amostra S3 (deficiência de 15 % de bismuto).

6.3. Caracterização da topografia e microestrutura

Os resultados das caracterizações da topografia e da microestrutura dos filmes de $BiFeO_3$ são apresentados nesta seção. A Fig. 24 apresenta as imagens da topografia dos filmes de $BiFeO_3$ obtidas por microscopia de força atômica (AFM) com uma resolução de $3\mu m \times 3\mu m$. Nesta figura, observa-se uma topografia aproximadamente regular e similar para os diferentes filmes de $BiFeO_3$, exceto para o filme S4 (estequiométrico) que apresenta uma topografia mais irregular do que os demais filmes. A Fig. 25 apresenta os histogramas de distribuição de altura da superfície nas imagens de AFM e informações sobre a rugosidade RMS nos gráficos dos respectivos filmes. Os histogramas das distribuições de altura são ligeiramente assimétricos, mas com perfis similares a uma distribuição gaussiana, exceto os filmes S4 e S6, que apresentam histogramas muito assimétricos que destoam da distribuição gaussiana. Os picos das distribuições de altura variam entre 48 nm e 110 nm, sendo o maior para o filme S2 e o menor para o filme S5. Além disso, as rugosidades médias dos filmes variam entre 19 nm e 30 nm, sendo que o filme S4 apresenta a maior rugosidade e o filme S5 a menor rugosidade.

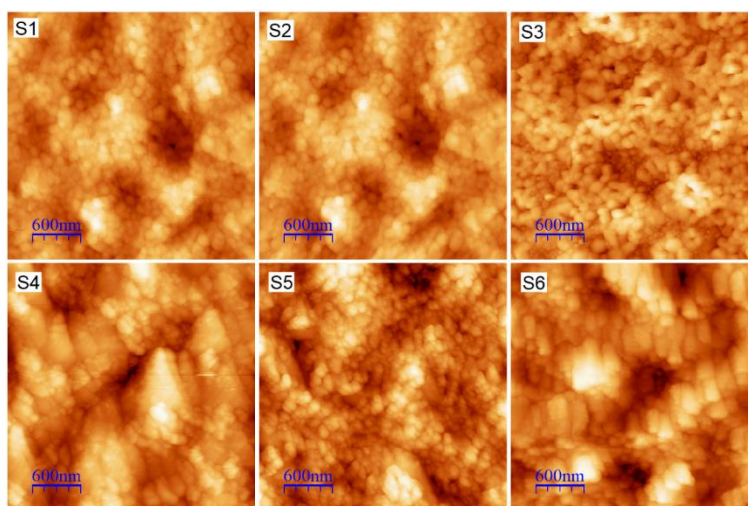


Fig. 24: Imagens da topografia dos filmes finos de $BiFeO_3$ obtidas por microscopia de força atômica (AFM).

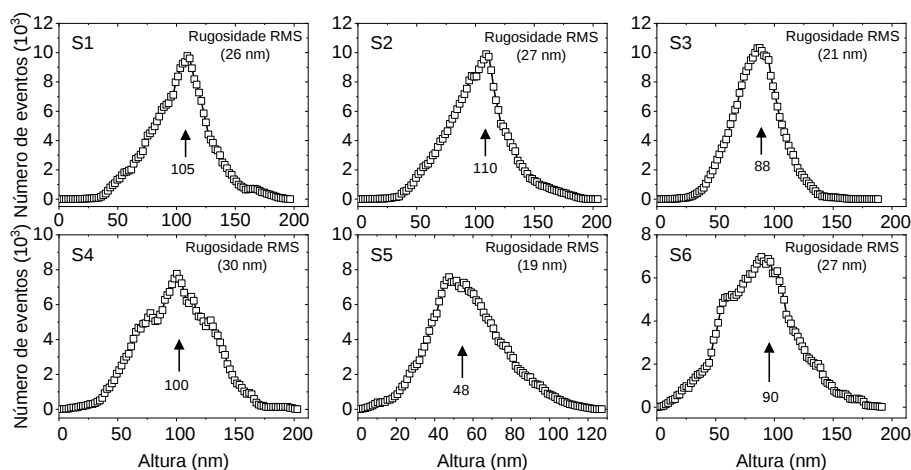


Fig. 25: Histograma da distribuição da altura da superfície das topografias de AFM dos filmes finos de BiFeO_3 .

A Fig. 26 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de BiFeO_3 estudados. Os filmes apresentam microestruturas homogêneas, livres de trincas e com superfície com alguma porosidade. Embora sejam similares as microestruturas dos filmes, as amostras S2 e S3 apresentam microestruturas irregulares e comparação aos demais. A partir de uma análise das imagens de MEV, observa-se que o tamanho médio de grão é aproximadamente 140 nm e a espessura média dos filmes é de 500 nm, valores que estão de acordo com aqueles reportados na literatura para filmes de BiFeO_3 preparados pelo método sol-gel¹¹⁰.

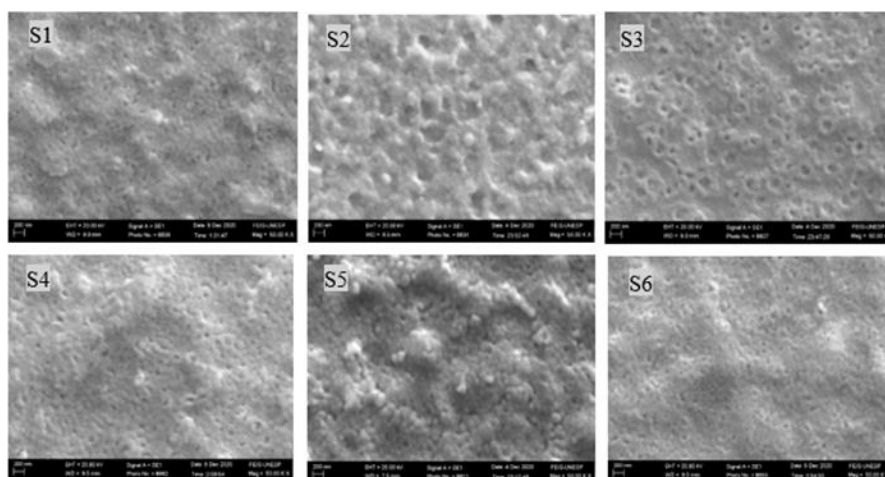


Fig. 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de BiFeO_3 estudados.

6.4. Caracterização das propriedades dielétricas

As caracterizações dielétricas e da condutividade AC dos filmes de BiFeO₃ foram inicialmente estudadas em função da frequência (100 Hz - 1 MHz), na temperatura ambiente. As permissividades dielétricas real (ϵ') e imaginária (ϵ'') dos filmes de BiFeO₃ em função da frequência são apresentadas na Fig. 27(a) e Fig. 27(b), respectivamente, à temperatura ambiente. Na Fig. 27(a), os valores das permissividades ϵ' apresentam baixa dispersão com a frequência, na faixa estudada, para todos os filmes. Para a frequência de 1 MHz nesta figura, observa-se a menor permissividade ($\epsilon' \sim 69$) para o filme S2 e o maior valor ($\epsilon' \sim 169$) para a amostra S6. A redução da permissividade ϵ' com o aumento da frequência pode ser compreendida considerando-se que os portadores, em materiais dielétricos, migram de regiões com alta condutividade (grãos) para regiões de baixa condutividade (contorno de grão)¹¹¹. Os valores de permissividade dos filmes estudados neste trabalho são similares aos valores reportados na literatura para filmes finos de BiFeO₃ preparados por rotas químicas ou físicas¹¹².

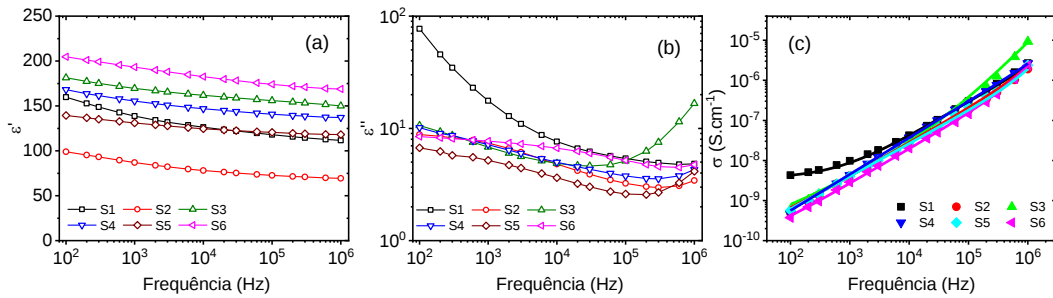


Fig. 27: (a) Permissividade dielétrica real (ϵ'), (b) Permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') e (c) Condutividade elétrica AC dos filmes finos de BiFeO₃ em função da frequência. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente.

Na Fig. 27(b), o maior efeito da corrente de fuga devido a ϵ'' é observado para a amostra S1 no intervalo de frequências de 10² a 10⁵ Hz, entre os filmes estudados. A contribuição da corrente de fuga devido à permissividade dielétrica imaginária ϵ'' pode ser descrita por $\epsilon''_{dc} = \sigma_{dc}/(\omega\epsilon_0)$, onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e σ_{dc} é a condutividade elétrica associada à corrente de fuga¹¹³. Possivelmente, a dispersão observada em baixa frequência para o filme S1 (20% deficiente de bismuto) sugere que a corrente de fuga pode estar associada a vacâncias de oxigênio existentes nesta amostra, enquanto ϵ'' menos dispersivo a baixas frequências para os demais filmes sugere um número menor de vacâncias de oxigênio em comparação com a amostra S1.

O comportamento da condutividade AC em função da frequência, dos filmes de BiFeO₃ estudados à temperatura ambiente, é apresentado na Fig. 27(c). A condutividade AC dos filmes apresentou essencialmente o mesmo comportamento no intervalo de frequência estudado, exceto para o filme S1, que apresentou um desvio da linearidade no gráfico logaritmo de $\sigma(\omega)$ e uma tendência à formação de um patamar para frequências abaixo de 10⁴ Hz. A condutividade AC pode ser descrita por um modelo teórico proposto por Jonscher¹¹⁴ em termos de uma função potência $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, onde n e o coeficiente A são parâmetros dependentes da temperatura e do material, e $A\omega^n$ representa a dispersão dielétrica. Considerando o modelo de Jonscher e ajustes teóricos dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados, representados pelas linhas na Fig. 27 (c), as condutividades DC (σ_{dc}) obtidas para os filmes S1, S2, S3, S4 S5 e S6 foram iguais a $\sigma_{S1} = 3,58 \times 10^{-9}$ S.cm⁻¹, $\sigma_{S2} = 7,54 \times 10^{-12}$ S.cm⁻¹, $\sigma_{S3} = 1,55 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹, $\sigma_{S4} = 1,10 \times 10^{-11}$ S.cm⁻¹, $\sigma_{S5} = 1,14 \times 10^{-10}$ S.cm⁻¹ e $\sigma_{S6} = 5,91 \times 10^{-11}$ S.cm⁻¹, respectivamente. Os valores de condutividade DC obtidos no presente trabalho concordam com resultados reportados na literatura para filmes finos de BiFeO₃ obtidos a partir de *rf-sputtering*¹¹⁵ e por solução química¹¹⁶; pois apresentam condutividade da mesma ordem de grandeza dos valores observados no presente trabalho.

A dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a frequência são apresentados nas Fig. 28 e Fig. 29, respectivamente, para diferentes temperaturas no intervalo entre 395 K e 510 K. Em baixas frequências, observa-se na Fig. 28, um aumento da permissividade ϵ' para todas amostras dentro da faixa de frequência estudada. Por outro lado, a dispersão com a temperatura é quase imperceptível para a amostra S4 (composição nominal estequiométrica), mas uma clara dispersão com a temperatura é observada para os filmes com deficiência e excesso de bismuto. Em baixas frequências (100 Hz), os valores mais altos da permissividade dielétrica foram observados para os filmes S1 ($\epsilon' \sim 600$) e S3 ($\epsilon' \sim 550$), contra $\epsilon' \sim 375$ para as demais amostras. Em altas frequências (1 MHz), os filmes apresentam valores similares $\epsilon' \sim 150$, exceto a amostra S3 (com deficiência de 15% de Bi), que apresenta um valor ligeiramente maior ($\epsilon' \sim 200$). Apesar das diferenças apontadas, os valores observados no presente estudo concordam relativamente bem com vários resultados reportados na literatura para filmes finos de BiFeO₃ preparados a partir de rotas químicas ou físicas^{112,117}.

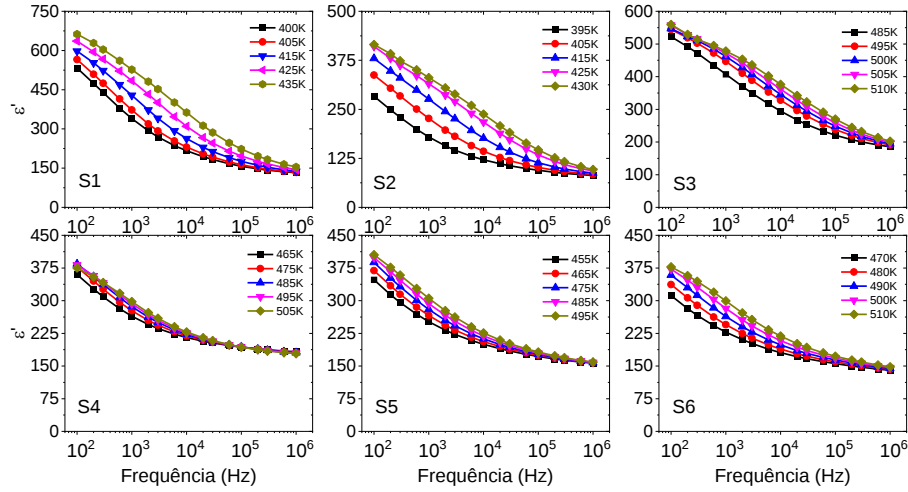


Fig. 28: Permissividade dielétrica real (ϵ') dos filmes finos de BiFeO_3 em função da frequência e para temperaturas selecionadas.

Na Fig. 29, observa-se uma dispersão na permissividade imaginária ϵ'' com o aumento da temperatura para todas as amostras, no intervalo de frequência estudado. Também para todas as amostras, observa-se um aumento de ϵ'' com o decréscimo da frequência, aumento esse de até quatro ordens de grandeza entre 1 MHz e 100 Hz. O caráter dispersivo observado com o aumento na permissividade ϵ'' em baixas frequências sugere uma relaxação dielétrica de baixa frequência nas amostras estudadas. Caso exista a relaxação, o pico característico $\epsilon''(\omega)$ estará localizado a frequências abaixo de 100 Hz.

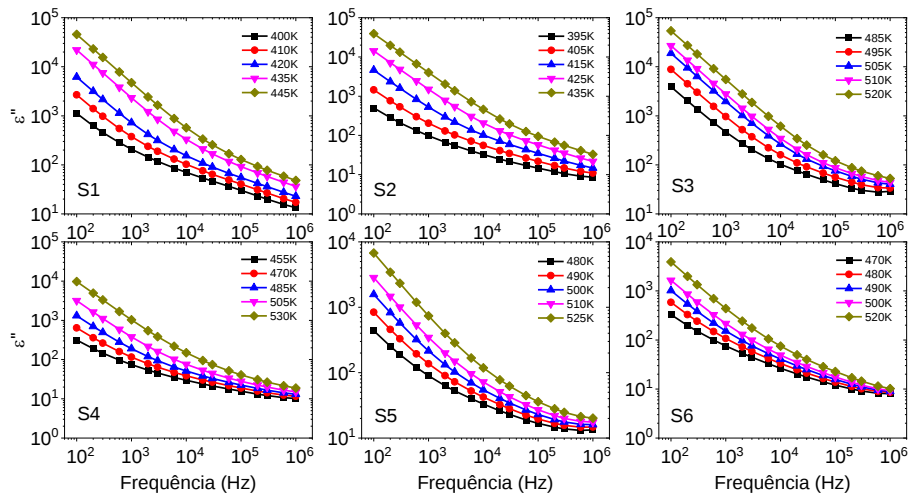


Fig. 29: Permissividade dielétrica imaginária (ϵ'') em função da frequência e temperaturas selecionadas dos filmes finos de BiFeO_3 .

O decréscimo de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ com o aumento da frequência pode ser entendido considerando os portadores no material dielétrico saltando de grãos altamente condutores para contornos de grão com menor condutividade tal que $R_{gb} > R_g$, em analogia com o modelo heterogêneo da estrutura policristalina dado por Koops¹¹⁸. Isso significa que ao aumentar a frequência do campo aplicado, a probabilidade de os portadores alcançarem os contornos de grãos diminui. Consequentemente, a polarização produzida pelas espécies migratórias acumuladas nos contornos de grãos diminui. Assim, os comportamentos observados para $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ nas Fig. 28 e Fig. 29 podem ser compreendidos sob a perspectiva do modelo. Como a diminuição de ε'' reflete a redução da contribuição condutiva na amostra, valores mais baixos de ε'' indicam filmes finos com menores condutividades.

O comportamento $\varepsilon'(T)$ e $\varepsilon''(T)$ também acrescenta, alternativamente, informações importantes na análise das propriedades dielétricas. As Fig. 30 e Fig. 31 apresentam a parte real e a parte imaginária da permissividade dielétrica, respectivamente, em função da temperatura dos filmes de BiFeO₃ estudados, para frequências selecionadas entre 100 Hz e 1 MHz.

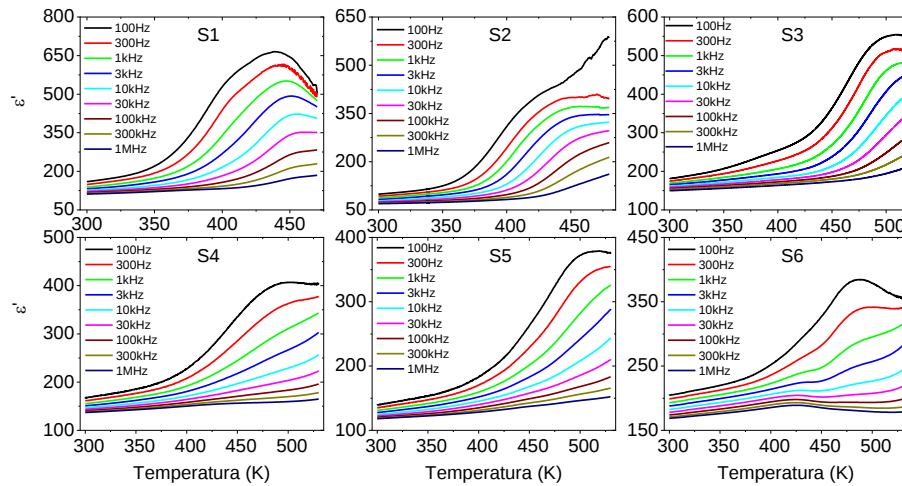


Fig. 30: Dependência da permissividade dielétrica real (ε') com a temperatura dos filmes de BiFeO₃, para frequências selecionadas.

Como se vê na Fig. 30, a parte real da permissividade dielétrica real $\varepsilon'(T, \omega)$ exibe um pico $\varepsilon'_{max} \sim 650$ em $T_{max} = 430$ K na frequência de 100 Hz, para a amostra S1, que depende da frequência e da temperatura tal que a magnitude da permissividade dielétrica diminui com o aumento da frequência enquanto o máximo observado ε'_{max}

desloca para temperaturas mais altas e tende a desaparecer em altas frequências (1 MHz). Uma dispersão similar de $\varepsilon'(T, \omega)$ também pode ser observada para as demais amostras.

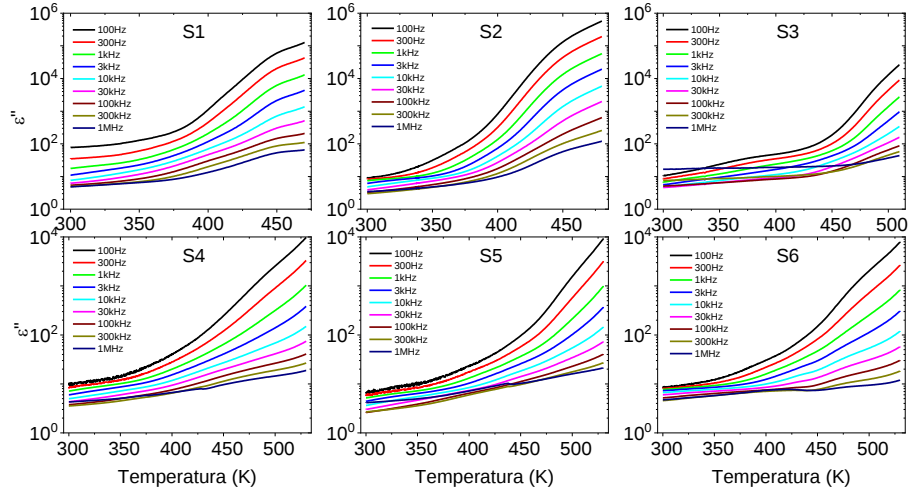


Fig. 31: Dependência da permissividade dielétrica imaginária (ε'') com a temperatura dos filmes de BiFeO_3 , para diferentes frequências.

Em geral, materiais ferroelétricos para os quais a parte real da permissividade dielétrica $\varepsilon'(T, \omega)$ apresenta um pico largo em torno de uma temperatura T_{max} e uma dispersão com a frequência e temperatura são classificados como relaxores¹¹⁹. Nos ferroelétricos relaxores, o pico na permissividade dielétrica real $\varepsilon'(T, \omega)$ é acompanhado por um pico semelhante na parte imaginária da permissividade dielétrica $\varepsilon''(T, \omega)$. Uma dispersão análoga com a frequência e a temperatura indica uma transição de fase difusa em relaxores canônicos como $Pb\left(Mg_{\frac{1}{3}}Nb_{\frac{2}{3}}\right)O_3$ (PMN). Além disso, tal comportamento na permissividade dielétrica tem sido frequentemente associado a uma transição de fase, assim como observado em outros sistemas relaxores clássicos. No entanto, a transição de fase ferroelétrico-paraelétrico no sistema BiFeO_3 ocorre em torno de 830 °C ($T_C \sim 1130\text{K}$), muito acima das temperaturas T_{max} observadas na Fig. 30.

Além dessas informações, a permissividade dielétrica imaginária $\varepsilon''(T, \omega)$ apresenta um crescimento de aproximadamente três ordens de grandeza no intervalo de temperatura e frequências estudado e nenhum pico foi observado na Fig. 31. A ausência

de picos em $\varepsilon''(T, \omega)$ indica uma possível correlação não intrínseca com ε' , podendo-se descartar uma correlação com um comportamento relaxor.

Frequentemente, materiais dielétricos, óxidos semicondutores, heteroestruturas ferroelétricas, entre outros, exibem dispersões na permissividade dielétrica semelhantes a ferroelétricos relaxores. Entretanto, essas dispersões tem sido explicadas principalmente pela relaxação de cargas espaciais^{120,121} ou em termos de efeitos induzidos por eletrodos¹²². Na maioria dos casos, essa dispersão tipo relaxor (*relaxor-like*) é acompanhada por um aumento significativo na parte real da permissividade dielétrica, possivelmente relacionada à polarização de carga espacial devido às cargas acumuladas nas interfaces entre o grão e os contornos de grão dos materiais não homogêneos. Assim, considerando a falta de correlação entre os picos em $\varepsilon'(T, \omega)$ e as curvas $\varepsilon''(T, \omega)$ e dos possíveis efeitos reportados na literatura, é improvável que os picos observados em $\varepsilon'(T, \omega)$ neste trabalho sejam associados a efeitos intrínsecos de um relaxor nos filmes de BiFeO₃ estudados, mas possivelmente sejam associados a artefatos devidos a efeitos de relaxação de carga espacial e/ou efeitos interfaciais.

Levando-se em consideração os efeitos do grão e do contorno de grão, atribui-se o comportamento da permissividade real à polarização interfacial, uma vez que a existência dessas duas regiões leva a esse fenômeno. Segundo Fleig e Maier¹²³, amostras cerâmicas possuem contornos de grãos mais resistivos do que os grãos e a permissividade do grão é mais alta que a permissividade dos contornos de grãos. O comportamento da permissividade dielétrica resultante pode ser avaliado considerando a permissividade em altas frequências (ε'_∞) em termos das contribuições dos grãos e dos contornos de grãos tal que $\varepsilon'_\infty \approx (\varepsilon_{gb}^{-1} + \varepsilon_g^{-1})^{-1}$, onde ε_g e ε_{gb} são as permissividades associadas aos grãos e contornos de grãos. Logo, para altas frequências, a permissividade ε_g é dominante em relação a ε_{gb} e a permissividade resultante diminui. Assim, a diminuição de ε' em altas frequências está possivelmente associada ao fato de as amostras possuírem grãos com alta condutividade separados por contorno de grãos com menor condutividade⁶. Nesse contexto, a dispersão da permissividade com a frequência e temperatura observado na Fig. 30 pode ser atribuída a polarização interfacial de Maxwell-Wagner¹²⁴, que leva em consideração o deslocamento de cargas elétricas ao longo da amostra.

6.5. Espectroscopia de impedância e módulo elétrico

As técnicas de espectroscopia de impedância e espectroscopia de módulo elétrico foram usadas neste trabalho como ferramentas para estudar os processos de relaxação dielétrica nos filmes de BiFeO₃. As Fig. 32 e Fig. 33 apresentam respectivamente o comportamento da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância em função da frequência e para temperaturas selecionadas, das diferentes amostras estudadas. As linhas nesta figura referem-se a ajustes teóricos dos dados experimentais considerando o modelo descrito na Seção 5.2.6. O máximo na impedância imaginária acompanhado por um ponto de inflexão na curva de impedância real, como observado Fig. 32 e Fig. 33, é uma representação típica de uma relaxação dielétrica. Apenas um único pico do tipo Debye com frequência máxima (f_{max}) característica foi observado na Fig. 32, sugerindo um processo de relaxação bem definido no intervalo de frequência e temperatura estudado.

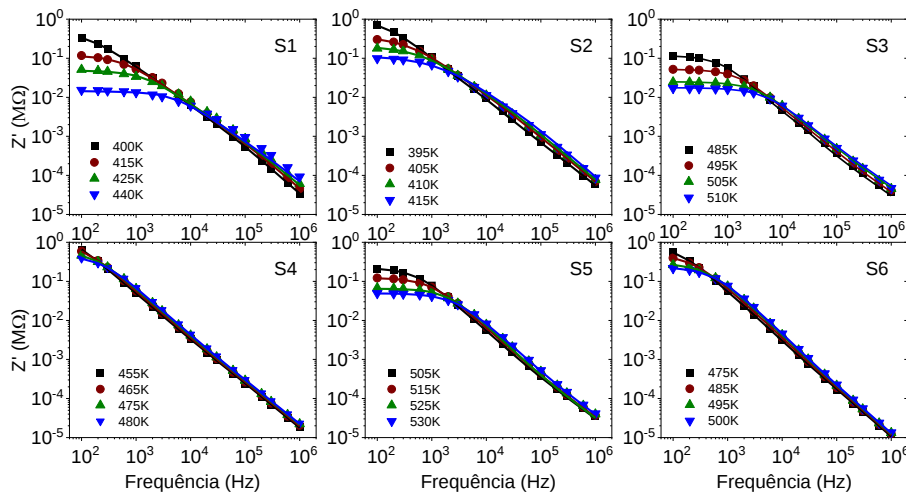


Fig. 32: Comportamento da parte real da impedância (Z') em função da frequência dos filmes de BiFeO₃, para temperaturas selecionadas. As linhas são ajustes teóricos dos dados experimentais.

Na Fig. 32 os valores de f_{max} deslocam-se para altas frequências com o aumento da temperatura e, para uma dada temperatura, apresentam valores diferentes para os filmes estudados. Para efeito de comparação, considerando a temperatura 490 K, as frequências máximas observadas para as amostras S1, S2, S3, S4, S5 e S6 foram respectivamente $f_{max}(S1) \sim 57,9$ kHz, $f_{max}(S2) \sim 412,2$ kHz, $f_{max}(S3) \sim 1,4$ kHz, $f_{max}(S4) \sim 533,8$ Hz, $f_{max}(S5) \sim 450,4$ Hz e $f_{max}(S6) \sim 215,1$ Hz. Assim, vê-se que os tempos de relaxação ($\tau = 1/(2\pi f_{max})$) obtidos sugerem uma relação de

proporcionalidade entre a razão Bi/Fe e o tempo de relaxação (τ) para os filmes estudados tal que $\tau_{S6} > \tau_{S5} > \tau_{S4} > \tau_{S3} > \tau_{S1} > \tau_{S2}$, exceto pela as amostras S1 e S2, para as quais esta relação parece se inverter.

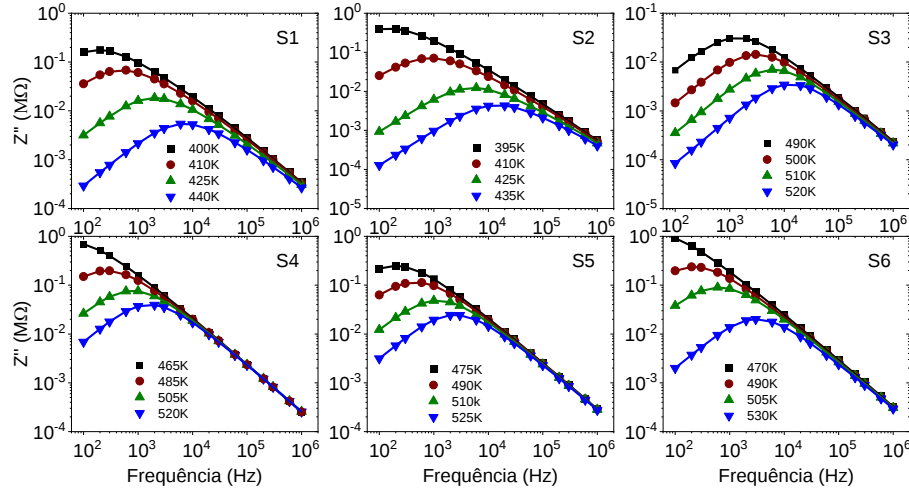


Fig. 33: Comportamento a parte imaginária da impedância (Z'') em função da frequência dos filmes de $BiFeO_3$, para temperaturas selecionadas. As linhas são ajustes teóricos dos dados experimentais.

Como informação complementar, as Fig. 34 e Fig. 35 apresentam o comportamento da parte real (M') e imaginária (M'') do módulo elétrico, respectivamente, em função da frequência estudados e para temperaturas selecionadas, dos filmes de $BiFeO_3$. As linhas nestas figuras ilustram a excelente concordância entre os dados experimentais e os ajustes teóricos. Tal qual observado na impedância, os picos deslocando-se para altas frequências com o aumento da temperatura confirmam uma relaxação dielétrica termicamente ativada. Na Fig. 35, a assimetria observada nas curvas $M''(\omega)$ das amostras S1, S2 e S3, em relação a curvas mais simétricas para os filmes S4, S5 e S6, indica que os processos condutivos devidos aos grãos e contornos de grãos são mais bem definidos no primeiro conjunto de amostras em relação ao segundo conjunto. Considerando inúmeros resultados reportados na literatura^{67,72,116}, pode-se inferir que o mecanismo de salto dos portadores de carga (*hopping*) predomina nos filmes estudados, tal que para frequências abaixo dos picos de relaxação M'' o portador de carga pode se mover por longas distâncias, enquanto em frequências acima do pico, o movimento dos portadores de carga é confinado a curtas distâncias¹¹⁶.

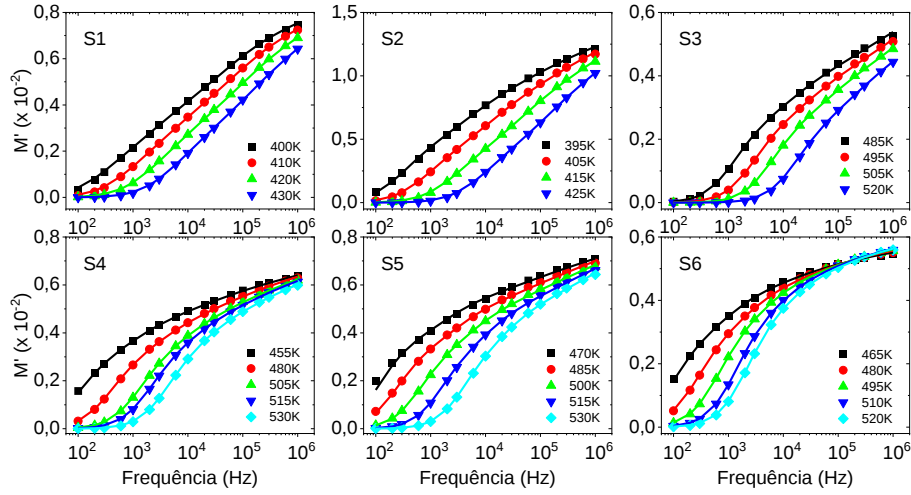


Fig. 34: Comportamento da parte real (M') do módulo elétrico dos filmes de BiFeO_3 em função da frequência e para temperaturas selecionadas. As linhas são ajustes teóricos.

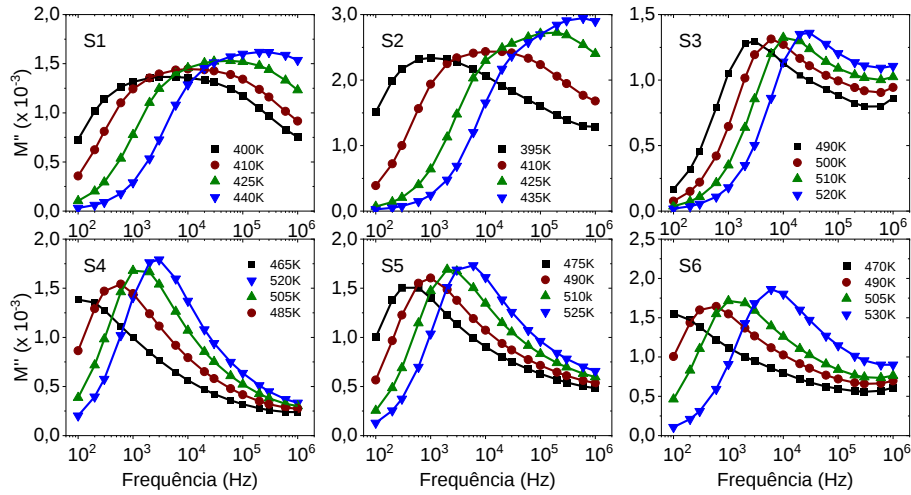


Fig. 35: Comportamento da parte imaginária (M'') do módulo elétrico dos filmes de BiFeO_3 em função da frequência e para temperaturas selecionadas. As linhas são ajustes teóricos.

Alternativamente, o efeito da temperatura nas propriedades elétricas de filmes de BiFeO_3 também foi estudado considerando os diagramas de Nyquist da impedância (Z'' versus Z') e do módulo elétrico (M'' versus M'), conforme apresentado nas Fig. 36 e Fig. 37, respectivamente, para temperaturas selecionadas. Os símbolos nestas figuras são dados experimentais enquanto as linhas são ajustes teóricos, conforme apresentado na Seção 5.2.6. A boa concordância entre os dados experimentais e os valores teóricos, conforme ilustram os gráficos inseridos de Z'' versus Z' em escala logarítmica inseridos nas Fig. 36 e Fig. 37, indica que o modelo teórico considerado descreve bem os resultados

experimentais para as diferentes amostras estudadas. Em geral, nos diagramas de Nyquist, dois arcos de semicírculo distintos de tamanhos comparáveis devem aparecer quando $R_{gb} \sim R_g$, mas apenas um semicírculo é observado quando a resposta da impedância é dominada pela resistência do grão (g) ou pelo contorno de grão (gb)¹²⁵. Entretanto, na Fig. 36 não foi possível distinguir entre os efeitos do grão e contorno de grãos nas curvas Z'' versus Z' porque os semicírculos foram apenas parcialmente definidos dentro do intervalo de frequências estudado (100 Hz - 1 MHz).

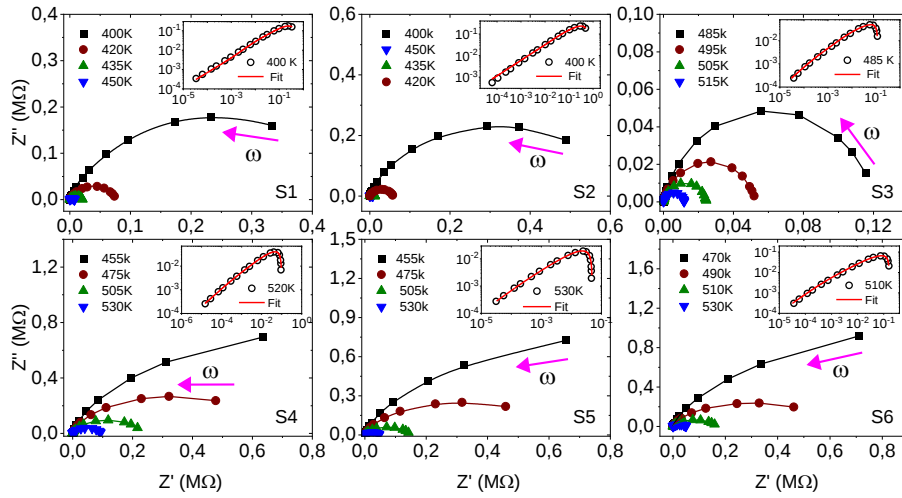


Fig. 36: Diagramas de Nyquist da impedância (Z'' versus Z') para temperaturas selecionadas dos filmes de BiFeO_3 . Os símbolos são dados experimentais e as linhas os ajustes teóricos. Os gráficos inseridos representam ajustes de dados experimentais em escala logarítmica para temperaturas específicas.

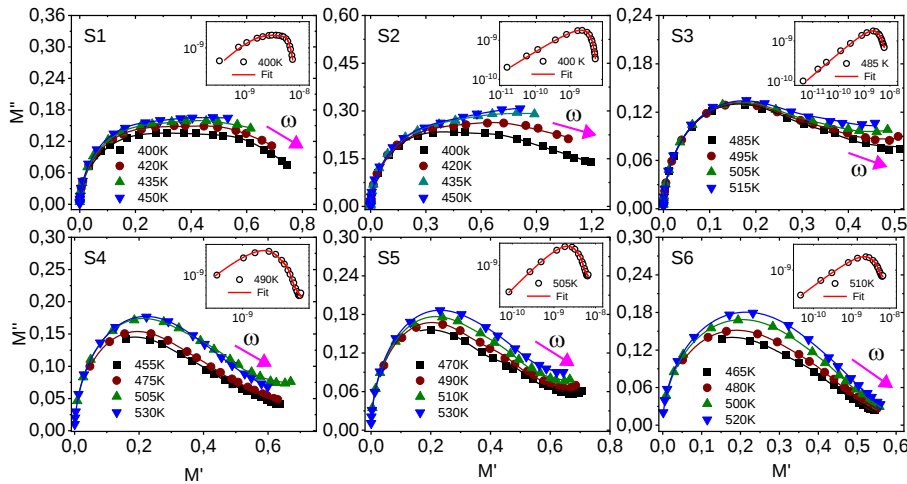


Fig. 37: Diagramas de Nyquist do módulo elétrico (M'' versus M') dos filmes de BiFeO_3 para temperaturas selecionadas. Os símbolos representam dados experimentais e as linhas

representam ajustes teóricos. Os gráficos inseridos representam ajustes de dados experimentais em escala logarítmica para temperaturas específicas.

Na Fig. 37, as curvas assimétricas observadas nos diagramas de Nyquist do módulo elétrico (M'' versus M') sugerem a presença de dois arcos semicirculares, associados a efeitos dos contornos de grãos (em baixas frequências) e dos grãos (em altas frequências), confirmando a presença de um tipo de relaxação não-Debye nas amostras estudadas. Os gráficos de M'' versus M' inseridos em escala logarítmica, para temperaturas selecionadas, também confirmam a boa concordância entre os dados experimentais e os ajustes teóricos dentro da faixa de frequência estudada. Na Fig. 37, as semelhanças observadas no padrão das curvas M'' versus M' dos filmes S1, S2 e S3 (com deficiência de bismuto) e dos filmes S4, S5 e S6 (com excesso de bismuto) sugerem uma inter-relação entre os processos condutivos com as variações na estequiometria dos filmes. Os semicírculos mais alargados no primeiro conjunto de filmes sugerem que os mecanismos de condução devidos aos grãos e contornos de grãos nessas amostras estão mais evidentes do que no segundo conjunto de filmes.

6.6. Estudo da condutividade elétrica

Considerando as Eq. 34 e 35, os ajustes teóricos dos tempos de relaxação ($\tau = RC$) e dos parâmetros R_g , C_g , R_{gb} e C_{gb} nas curvas de impedância $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ nas Fig. 32 e Fig. 33, e nas curvas do módulo elétrico $M'(\omega)$ e $M''(\omega)$ nas Fig. 34 e Fig. 35, a condutividade DC pode ser determinada em função da temperatura. A partir dos valores de R_g e R_{gb} obtidos, as condutividades DC (σ_{dc}) associadas ao grão e contorno de grão foram obtidas considerando a relação $\sigma_{dc} = l(RA)^{-1}$, onde l (espessura dos filmes) e A (área dos eletrodos) são parâmetros geométricos. Assim, a Fig. 38 resume o comportamento da condutividade DC dos grãos e contornos de grãos dos filmes finos de BiFeO₃ estudados em função da temperatura recíproca (T^{-1}). Além disso, a Fig. 39 apresenta o comportamento dos tempos de relaxação (τ) em função do recíproco da temperatura (T^{-1}) para os filmes de BiFeO₃ estudados, discriminando as contribuições

dos grãos e contornos de grãos.

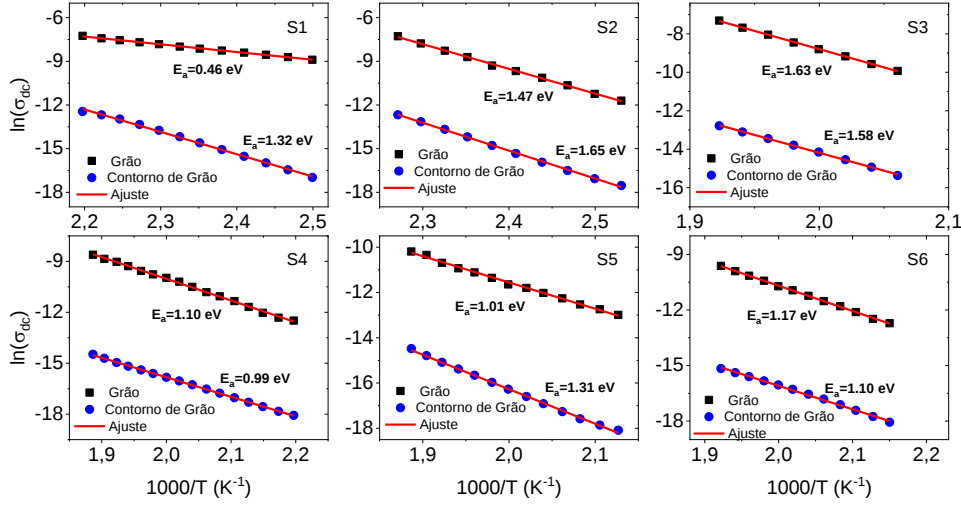


Fig. 38: Condutividade DC em função da temperatura recíproca (T^{-1}) dos filmes finos de BiFeO₃ estudados. As linhas são ajustes lineares.

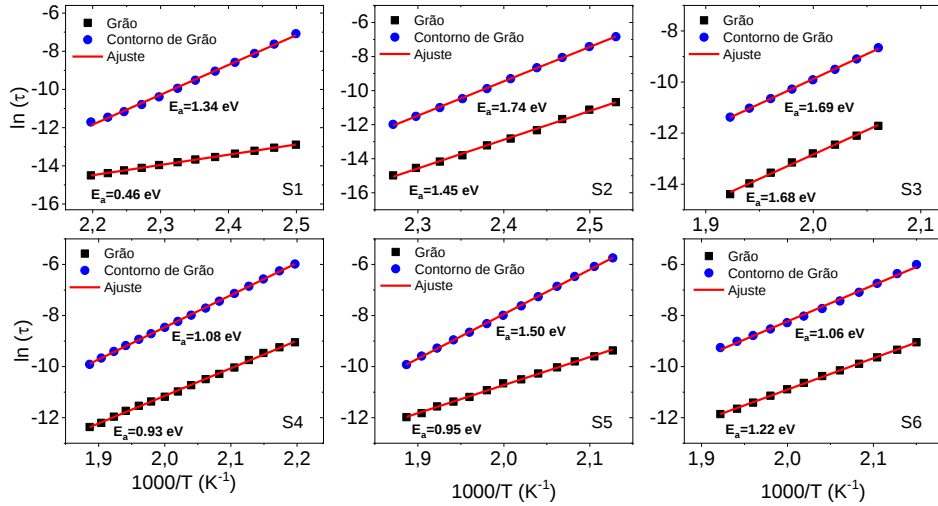


Fig. 39: Tempo de relaxação (τ) em função da temperatura recíproca (T^{-1}) dos filmes finos de BiFeO₃ estudados. As linhas são ajustes lineares.

Considerando as Fig. 38 e Fig. 39, as energias de ativação dos filmes de BiFeO₃ estudados foram determinadas considerando as relações de Arrhenius para o tempo de relaxação e a condutividade DC, $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$ e $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/k_B T)$, respectivamente, onde τ_0 e σ_0 são fatores pré-exponenciais, k_B é a constante de Boltzmann e E a energia de ativação. A partir dos ajustes lineares indicados nas figuras, as energias de ativação dos grãos e contornos de grãos obtidas a partir da condutividade DC e dos tempos de relaxação apresentaram essencialmente os mesmos valores,

indicando que o mesmo portador de carga é responsável pela relaxação dielétrica e pela condução elétrica nos filmes de BiFeO₃ estudados. As energias de ativação obtidas da condutividade DC nas Fig. 38 e Fig. 39 foram resumidas na Tabela 8 para os grãos e contornos de grãos.

Além dos estudos apresentados acima, a condutividade AC dos filmes de BiFeO₃ estudados também foi caracterizada para diferentes temperaturas. A Fig. 40 apresenta a dependência da condutividade AC em função da frequência dos filmes finos de BiFeO₃ estudados para diferentes temperaturas. Nesta figura, os símbolos são dados experimentais, enquanto as linhas são ajustes teóricos descritos pelo modelo de Jonscher, dado pela relação $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, onde σ_{dc} é a condutividade DC, o expoente n e o coeficiente A são parâmetros dependentes da temperatura e do material, e $A\omega^n$ representa a dispersão dielétrica¹²⁶.

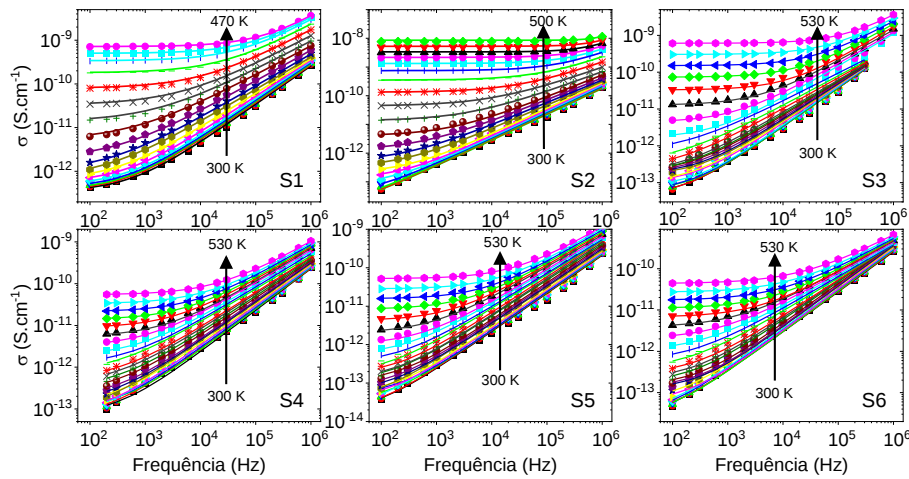


Fig. 40: Dependência da condutividade AC em função da frequência dos filmes finos de BiFeO₃ estudados para diferentes temperaturas. Os símbolos são dados experimentais, enquanto as linhas são ajustes teóricos considerando o modelo de Jonscher.

A partir das curvas $\sigma(\omega)$ na Fig. 40, observa-se que os filmes estudados apresentam diferentes condutividades e diferentes respostas para diferentes frequências e temperaturas. Essas diferenças em suas condutividades elétricas podem ser uma influência direta de variações na estequiometria e defeitos na estrutura cristalina, incluindo vacâncias de oxigênio e vacâncias de bismuto. Assim, o aumento da condutividade com o aumento da temperatura provavelmente reflete o aumento da mobilidade das vacâncias de oxigênio ou outros defeitos estruturais nos filmes. A partir dos ajustes teóricos das curvas $\sigma(\omega)$ na Fig. 40, as condutividades DC (σ_{dc}) foram obtidas para diferentes temperaturas. Logo, a Fig. 41 apresenta o comportamento da

condutividade DC em função do recíproco da temperatura (T^{-1}) dos filmes estudados. As energias de ativação obtidas (modelo de Jonscher) a partir dos ajustes lineares indicados na Fig. 41 foram também resumidas na Tabela 8.

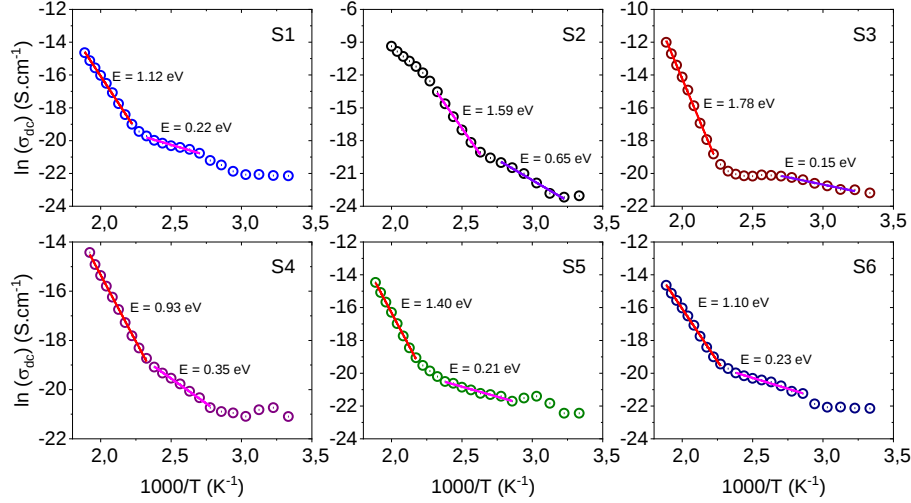


Fig. 41: Condutividade DC em função do recíproco da temperatura (T^{-1}) dos filmes finos de BiFeO₃ estudados. As condutividades DC foram obtidas a partir de ajustes teóricos usando o modelo de Jonscher na Fig. 40.

Comparando as energias de ativação na Tabela 8, obtidas a partir de diferentes dados experimentais, vê-se que aquelas obtidas a partir da condutividade DC e do tempo de relaxação para os grãos, $E_g^{\sigma_{dc}}$ e E_g^{τ} , apresentam essencialmente os mesmos valores para as diferentes amostras estudadas. No que diz respeito aos contornos de grãos, as energias $E_{gb}^{\sigma_{dc}}$ e E_{gb}^{τ} obtidas também apresentam os mesmos valores para os diferentes filmes. Além disso, a similaridade entre esses valores de energias de ativação para os contornos de grãos e os valores obtidos a partir do modelo de Jonscher indica que a condutividade elétrica apresentada na Fig. 40 não discrimina grãos e contornos de grãos, mas reflete essencialmente a condutividade dos contornos de grãos.

Diferentes energias de ativação indicam que diferentes mecanismos de condução são esperados para as amostras estudadas. Para cerâmicas de SrTiO₃, energias de ativação reportadas entre 0,13 e 0,28 eV têm sido associadas à primeira ionização das vacâncias de oxigênio que dão origem a elétrons condutores, enquanto energias de ativação entre 0,70 eV e 1,40 eV indicam que os portadores de condução são elétrons da segunda ionização de vacâncias de oxigênio¹²⁷. Independente dos grãos ou contornos de grãos, as

energias de ativação para os filmes de BiFeO₃ estudados sugerem que o mecanismo de condução está essencialmente associado à segunda ionização das vacâncias de oxigênio.

Tabela 8: Resumo das energias de ativação obtidas de diferentes para os filmes de BiFeO₃ estudados. As energias dos grãos e contornos de grãos ($E_g^{\sigma_{dc}}$ e $E_{gb}^{\sigma_{dc}}$) foram obtidas a partir dos ajustes de condutividade na Fig. 38, enquanto E_g^{τ} e E_{gb}^{τ} foram obtidos a partir do tempo de relaxação na Fig. 39. As energias de ativação $E_J^{\sigma_{dc}}$ foram obtidas a partir dos ajustes lineares na Fig. 41 (condutividades DC obtidas a partir do modelo de Jonscher).

Amostras	$E_g^{\sigma_{dc}}$ (eV)	$E_{gb}^{\sigma_{dc}}$ (eV)	E_g^{τ} (eV)	E_{gb}^{τ} (eV)	$E_J^{\sigma_{dc}}$ (eV)
S1	0,46	1,32	0,46	1,34	1,12
S2	1,47	1,65	1,45	1,74	1,59
S3	1,63	1,58	1,68	1,69	1,78
S4	1,10	0,99	0,93	1,08	0,93
S5	1,01	1,31	0,95	1,50	1,40
S6	1,17	1,10	1,22	1,06	1,10

Além das informações discutidas nos parágrafos anteriores, uma análise dos parâmetros n e A no modelo de Jonscher pode acrescentar informações importantes sobre os filmes de BiFeO₃ estudados. Os parâmetros n e A foram obtidos a partir das curvas de condutividade $\sigma(\omega)$ na Fig. 40 para diferentes temperaturas usando a lei de potência de Jonscher. As Fig. 42 e Fig. 43 apresentam o comportamento dos parâmetros A e n obtidos, respectivamente, em função da temperatura para os filmes estudados. Na Fig. 42, picos bem definidos foram observados nas curvas do coeficiente A nas temperaturas 428, 429 e 439 K para os filmes S1, S2 e S3, respectivamente, enquanto ombros indicando a presença de picos foram observados em 460, 499 e 478 K, para as amostras S4, S5 e S6, respectivamente. Na Fig. 43, os valores observados dos expoentes n foram $0,65 \leq n \leq 1,05$ dentro da faixa de temperatura estudada. Mínimos locais nas curvas dos expoentes n foram observados com picos e ombros de temperatura correspondentes aos coeficientes A , conforme apresentado na Fig. 42.

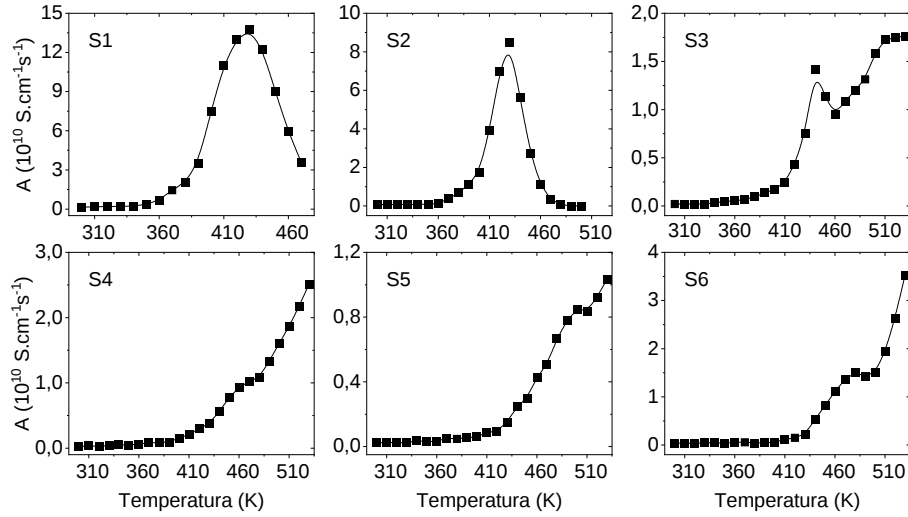


Fig. 42: Comportamento do parâmetro A em função da temperatura, obtido dos ajustes dos dados de condutividade AC na Fig. 40 usando o modelo de Jonscher. As linhas sólidas são apenas um guia para os olhos.

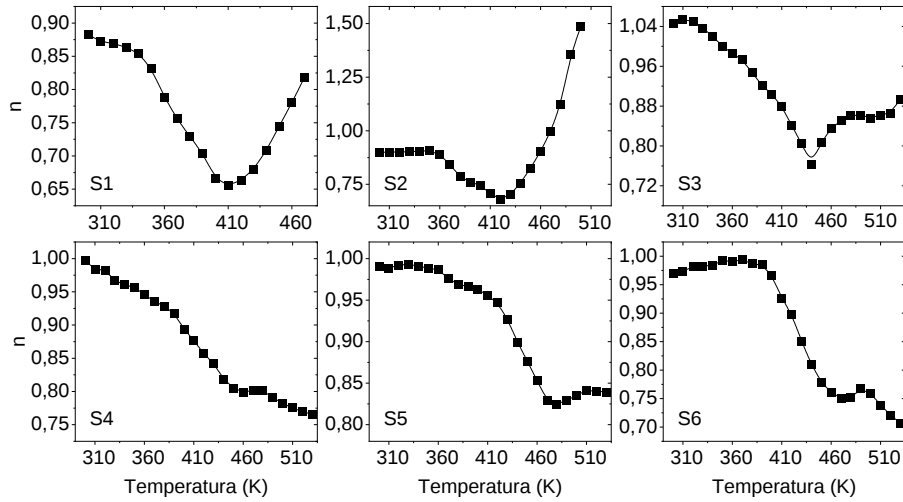


Fig. 43: Comportamento do parâmetro n em função da temperatura, obtido dos ajustes dos dados de condutividade AC na Fig. 40 usando o modelo de Jonscher. As linhas sólidas são apenas um guia para os olhos.

Embora diferentes valores e comportamentos tenham sido relatados na literatura para o expoente n , há um consenso que os seus valores estão associados a translação de portadores de carga ou portadores localizados¹²⁸. Diferentes trabalhos na literatura têm demonstrado que n exibe um máximo ou um mínimo em diferentes temperaturas, de modo que movimentos de translação estão associados a valores de $n < 1$, enquanto movimentos localizados com $n > 1$. Na literatura, medidas de condutividade em materiais ferroelétricos e ferrimagnéticos policristalinos demonstraram que n aumenta

com a temperatura e exibe um máximo em torno da temperatura das transições de fase ferroelétrica-paraelétrica e ferromagnético-paramagnética nesses materiais¹²⁸. Um comportamento semelhante para n foi observado em filmes finos ferroelétrico-ferromagnéticos de multicamadas¹²⁹, mas neste caso nenhuma transição de fase foi observada em torno de n máximo. Por outro lado, estudos recentes em cerâmicas de BiFeO₃ demonstraram que n diminui com o aumento da temperatura e exibe um mínimo em torno da temperatura de Néel da amostra estudada¹³⁰. Apesar dos resultados em diferentes materiais, a natureza do n máximo ou mínimo tem sido discutida em termos de diferentes mecanismos de salto (*hopping*).

6.7. Propriedades da corrente de fuga

A análise dos diferentes mecanismos de condução pode oferecer informações importantes sobre a condutividade de materiais ferroelétricos e multiferroicos. Para a análise das propriedades da corrente de fuga dos filmes de BiFeO₃ estudados, os mecanismos²⁴ frequentemente reportados na literatura foram considerados, incluindo o mecanismo ôhmico, o mecanismo de corrente limitada por carga espacial (SCLC), emissão Schottky (SC) e emissão Poole-Frenkel (PF). O mecanismo ôhmico é dado pela relação linear $J = \sigma E$, onde σ é a condutividade elétrica, geralmente restrita ao regime de baixos campos elétricos. O mecanismo SCLC é dado pela relação $J = [(9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu)/(8L)]E^2$, onde μ é a mobilidade de carga, ε_0 a permissividade do vácuo, ε_r a permissividade dielétrica relativa de baixa frequência e L a espessura da amostra¹³¹. Os mecanismos SC e PF são respectivamente dados pelas expressões $J_{SC} = AT^2 \exp[-(\Phi - \alpha E^{1/2})/k_B T]$ e $J_{PF} = BE \exp[-(E_I - \beta E^{1/2})/k_B T]$, onde A e B são constantes, Φ é a altura da barreira Schottky, E_I é a energia de ionização da armadilha, e as funções α e β da carga do elétron q , tal que $\alpha = \sqrt{q^3/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty)}$ e $\beta = 2\alpha$, onde ε_∞ é a permissividade dielétrica óptica e k_B é a constante de Boltzmann¹³². Além desses, o mecanismo de tunelamento Fowler-Nordheim (FN) tem sido relatado como dominante em altos campos elétricos e pode ser descrito pela seguinte equação $J_{FN} = CE^2 \exp[-D^2 \varphi^{3/2}/E]$, onde C e D são constantes e φ é a altura da barreira de potencial. Entre os mecanismos citados, SCLC e PF são mecanismos de condução limitados pelo volume, enquanto FN e SC como mecanismos limitados por interfaces¹³³.

As Fig. 44 e Fig. 45 ilustram características típicas da densidade de corrente de fuga em função do campo elétrico (J-E) dos filmes finos de BiFeO₃ medidas no escuro e

sob iluminação de luz verde monocromática ($\lambda = 532 \text{ nm}$), respectivamente, e à temperatura ambiente para polarizações negativas e positivas na faixa de campos elétricos $\pm 30 \text{ kV/cm}$. As densidades de corrente de fuga medidas no presente trabalho estão na mesma ordem de grandeza daquelas reportadas na literatura para filmes de BiFeO_3 preparados por métodos químicos¹⁷. As curvas J-E apresentam formas semelhantes na Fig. 44, com aumento de 4 ordens de grandeza da densidade de corrente e ramificações positivas e negativas simétricas para os filmes estudados, exceto a amostra S5 que apresenta os ramos positivo e negativo ligeiramente assimétricos. Os resultados obtidos sob iluminação (Fig. 45) foram similares aos resultados obtidos no escuro (Fig. 44), incluindo a assimetria nas ramificações positivas e negativas da amostra S5, aparentemente sugerindo que a iluminação não tem efeito direto sobre a corrente de fuga dos filmes estudados, exceto para as amostras S4 e S5, que, após uma observação detalhada, se observa uma pequena histerese no ramo positivo das curvas J-E. Comparando-se as curvas de densidade corrente de fuga (J-E) dos filmes de BiFeO_3 obtidas no escuro e sob iluminação de luz verde monocromática ($\lambda = 532 \text{ nm}$), resumidas na Fig. 46, observa-se claramente a diferença entre as curvas para as amostras S4 e S5, enquanto as curvas obtidas para as demais amostras são essencialmente as mesmas.

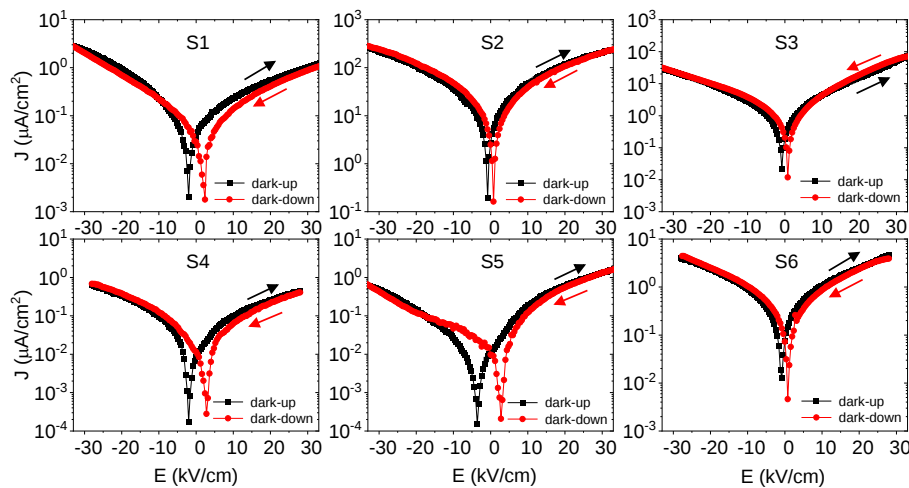


Fig. 44: Curvas de densidade de corrente de fuga (J-E) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados no escuro. As curvas foram obtidas do campo elétrico negativo para o positivo (*dark-up*) e do campo elétrico positivo para o negativo (*dark-down*) à temperatura ambiente.

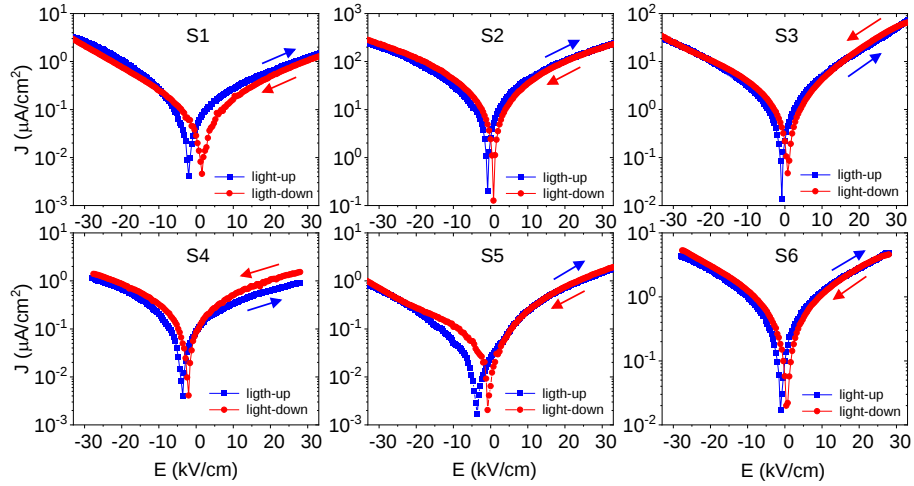


Fig. 45: Curvas de densidade corrente de fuga (J - E) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados sob iluminação de luz verde monocromática ($\lambda = 532 \text{ nm}$). As curvas foram obtidas do campo elétrico negativo para o positivo (*light-up*) e do campo elétrico positivo para o negativo (*light-down*) à temperatura ambiente.

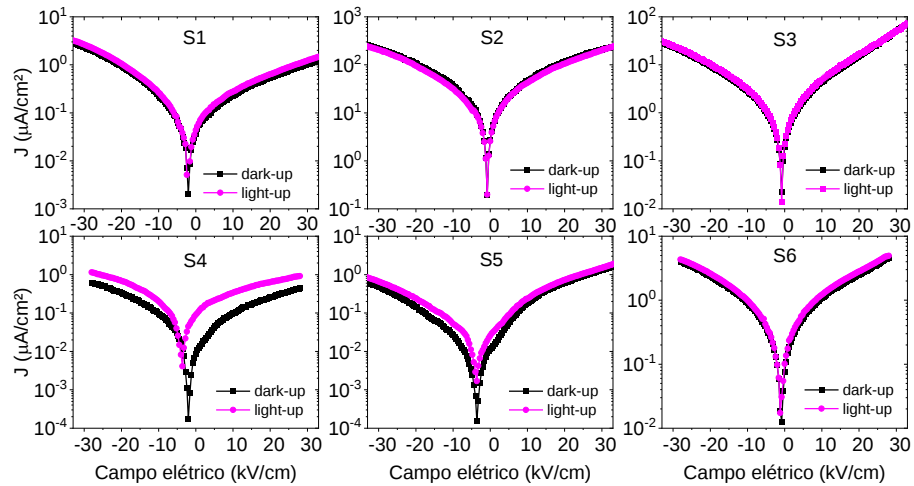


Fig. 46: Comparação das curvas de densidade corrente de fuga (J - E) dos filmes finos de BiFeO_3 estudados no escuro e sob iluminação de luz verde monocromática ($\lambda = 532 \text{ nm}$). As curvas foram obtidas do campo elétrico negativo para o positivo (*light-up*) à temperatura ambiente.

Finalmente, para compreender sobre os possíveis mecanismos de condução, o ramo positivo das curvas de densidade de corrente de fuga (J - E) dos filmes de BiFeO_3 obtidas no escuro e à temperatura ambiente (300 K) foram apresentadas na Fig. 47(a) em gráficos log-log para inferir sobre o mecanismo ôhmico, em gráficos de $\ln(J/T^2)$ em função de $E^{1/2}$ na Fig. 47(b) para extrair informações sobre o mecanismo Schottky, em

gráficos de $\ln(J/E)$ em função de $E^{1/2}$ na Fig. 47(c) para verificar a possibilidade do mecanismo Poole-Frenkel, e finalmente na Fig. 47(d) os gráficos de (J/E^2) em função do campo elétrico recíproco (E^{-1}) para extrair informações sobre a possibilidade da dominância do mecanismo Fowler-Nordheim (FN) em altos campos elétricos.

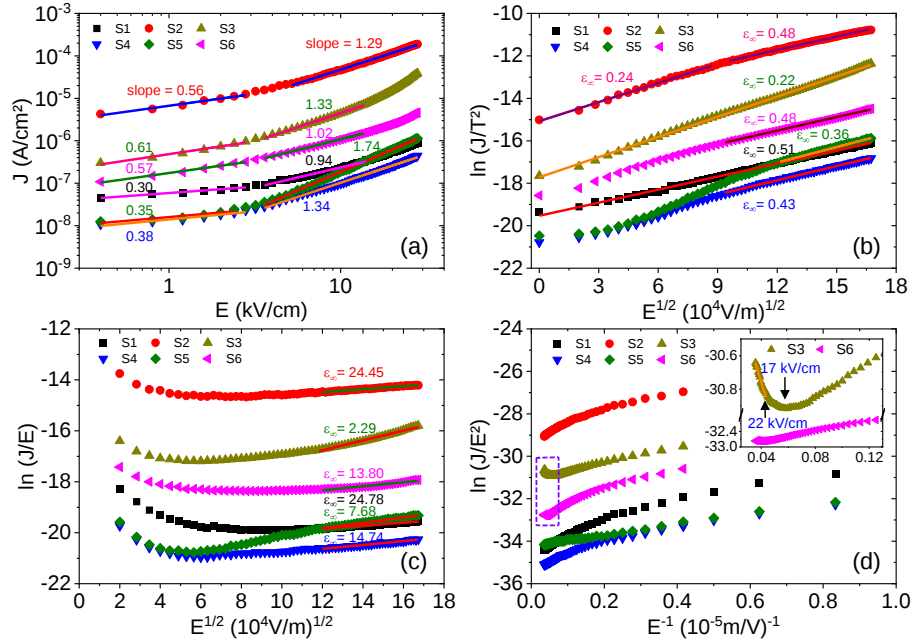


Fig. 47: (a) Curvas de densidade de corrente de fuga (J - E) obtidas no escuro dos filmes finos de BiFeO_3 estudados, em um diagrama log-log para o ramo positivo à temperatura ambiente (300 K). (b) Gráficos de $\ln(J/T^2)$ versus $E^{1/2}$ for para o mecanismo Schottky. (c) Gráficos de $\ln(J/E)$ versus $E^{1/2}$ para o mecanismo Poole-Frenkel. (d) Gráficos de (J/E^2) em função do campo elétrico recíproco (E^{-1}) para os filmes finos de BiFeO_3 estudados. O gráfico inserido é um zoom no retângulo pontilhado ao redor das curvas S3 e S6.

Na Fig. 47(a), observa-se que os filmes estudados apresentam diferentes correntes de fuga, tal que o filme S2 (deficiência de 18% de Bi) apresenta a maior corrente de fuga e o filme S4 (estequiométrico) a menor corrente de fuga no intervalo de campo elétrico estudado. Para campos elétricos menores do que 4 kV/cm as amostras S4 e S5 apresentam essencialmente a mesma corrente de fuga, mas para campos maiores do que esse valor a corrente de fuga da amostra S5 é maior do que da amostra S4 e é igual à corrente de fuga da amostra S1 (deficiência de 20% de Bi).

A alta corrente de fuga em filmes finos de BiFeO_3 tem sido frequentemente atribuída à alta concentração de vacâncias de oxigênio¹⁷. Em geral, estudos reportados na literatura têm mostrado que a redução da concentração de vacâncias de oxigênio minimiza a corrente de fuga em filmes finos ferroelétricos. Vacâncias de bismuto, ferro e oxigênio são os defeitos primários no sistema BiFeO_3 , com o Bi e o Fe assumindo vacâncias de cátions para estados de carga 3^- , 2^- , 1^- , 0 , enquanto vacâncias de oxigênio aparecem totalmente ionizadas (V_O^{2+}), parcialmente ionizadas (V_O^{1+}) ou neutras (V_O). Além desses defeitos, buracos e elétrons livres liberados de defeitos ionizados também podem ser produzidos¹³⁴. Vacâncias de Bi introduzem três buracos no sistema, enquanto a ionização de vacâncias de oxigênio justifica a presença de elétrons livres. Estudos teóricos demonstram que as vacâncias de Bi e Fe são defeitos dominantes em condições oxidantes enquanto as vacâncias Bi e O são dominantes em condições redutoras, o que leva o material a apresentar uma condutividade tipo-p ou tipo-n respectivamente¹³⁵. A presença de vacâncias de oxigênio leva à formação de íons Fe^{2+} de tal forma que ambos podem contribuir para a alta corrente de fuga. Além das vacâncias de oxigênio, bismuto, ferro e cátions, o desvio estequiométrico pode alterar a valência dos íons Fe de Fe^{3+} para Fe^{2+} resultando em amostras de alta condutividade. Em princípio, a seguinte equação $2\text{Bi}^{3+} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow 2V_{\text{Bi}}^{3-} + 3V_{\text{O}}^{2+} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ descreve a origem das vacâncias de bismuto e a consequente formação do óxido de bismuto III (Bi_2O_3)¹³⁶. Devido a possibilidade da presença desses defeitos complexos e diante da dificuldade de controlá-los, é compreensível que diferentes propriedades físicas sejam frequentemente reportadas na literatura para o sistema BiFeO_3 .

Na Fig. 47(a), os coeficientes angulares iguais a 0.35 e 0.61, indicados na figura, para campos elétricos menores do que 3,0 kV/cm, indicam que o mecanismo de condução neste intervalo de campo elétrico não é ôhmico ou SCLC. Por outro lado, os coeficientes angulares iguais a 0,94 e 1,02 para os filmes S1 e S6, respectivamente, indicam condução ôhmica para esses filmes para campos elétricos maiores do que 4,0 kV/cm e menores do que 30,0 kV/cm, enquanto o coeficiente angular igual a 1,74 para o filme S5 sugere possivelmente o mecanismo SCLC para esta amostra no mesmo intervalo de campo elétrico. Finalmente, com coeficientes angulares iguais a 1,29, 1,33 e 1,34 obtidos para as amostras S2, S3 e S4, respectivamente, não permitem atribuir o mecanismo SCLC para essas amostras para campos elétricos entre 4,0 kV/cm e 30,0 kV/cm.

A avaliação direta dos coeficientes angulares dos seguimentos lineares, uma análise similar à realizada na Fig. 47(a), sugere que os mecanismos Schottky e Poole-

Frenkel possivelmente controlam a corrente de fuga na Fig. 47(b) e Fig. 47(c). Entretanto, apesar dos excelentes ajustes teóricos apresentados na Fig. 47(b), os valores obtidos para a permissividade dielétrica óptica ($\epsilon_{\infty} < 1$) são fisicamente inaceitáveis para todos os filmes dentro da faixa de campo elétrico estudada. Dada a relação clássica entre permissividade dielétrica e coeficientes ópticos ($\epsilon_{\infty} = n^2$), a permissividade dielétrica é independente de frequência em frequências ópticas¹³³, e considerando os valores reportados na literatura para o índice de refração $n = 2,5$ em frequências ópticas ($\epsilon_{\infty} = 6,25$) para filmes finos de BiFeO₃ preparados via deposição de solução química¹³⁷, os valores irreais obtidos para ϵ_{∞} na Fig. 47(b) excluem o mecanismo de Schottky nos filmes de BiFeO₃ estudados. A permissividade dielétrica óptica (ϵ_{∞}) obtidas pelos ajustes lineares na Fig. 47(c) para altos campos elétricos, entre 2,29 e 24,78, entretanto, são mais realistas e fisicamente aceitáveis. Embora o valor $\epsilon_{\infty} = 7,68$ obtido para o filme S5 concorde com os resultados reportados na literatura para filmes finos de BiFeO₃ ($\epsilon_{\infty} = 6,25$), os valores obtidos para os demais filmes divergem, mas estão dentro da mesma ordem de grandeza. Finalmente, o ponto mínimo observado na curva do filme S3, em torno de 17 kV/cm, indica a dominância do mecanismo Fowler-Nordheim (FN) em altos campos elétricos, enquanto os demais filmes não apresentaram a mesma característica no intervalo de campo elétrico estudado.

6.8. Propriedades fotovoltaicas

A Fig. 48 apresenta os resultados de medidas das densidades de fotocorrente fotovoltaica (J_{SC}) dos filmes de BiFeO₃ estudados. As densidades de fotocorrente fotovoltaica (J_{SC}) foram medidas em condições de curto-circuito e sob iluminação com luz monocromática verde ($\lambda = 532$ nm) ligado (on) e desligado (off). A fonte de luz foi ligada e desligada alternadamente por 2 s e repetida quatro vezes. Sob iluminação, todos os filmes BiFeO₃ estudados apresentam uma resposta fotovoltaica clara e distinta, conforme observado na Fig. 48. A maior densidade de fotocorrente ($J_{SC} \sim 4,14 \mu A/cm^2$) foi observada para o filme S3, e o valor dessa fotocorrente é cerca de 18,8 vezes maior que a menor fotocorrente observada para os filmes S1 e S5 ($J_{SC} \sim 0,22 \mu A/cm^2$), que apresentam essencialmente a mesma fotocorrente. Os demais filmes apresentaram valores de fotocorrentes intermediários tal que $J_{SC} \sim 1,31 \mu A/cm^2$ para o filme S2, $J_{SC} \sim 0,64 \mu A/cm^2$ para o filme S4 e $J_{SC} \sim 1,08 \mu A/cm^2$ para o filme S6. Os resultados obtidos indicam uma relação significativa entre as características dos filmes e suas

respostas fotovoltaicas. Os valores absolutos de fotocorrente obtidos no presente trabalho concordam com os valores reportados na literatura para filmes de BiFeO₃ preparados por deposição de solução química¹³⁸ em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) mas foram ligeiramente menores do que os observados para filmes finos de BiFeO₃ preparados por solução química em substrato Pt/Ti/SiO₂/Si ($J_{SC} \sim 20,3 \mu A/cm^2$)¹³⁹ ou em substrato FTO ($J_{SC} \sim 10.96 \mu A/cm^2$)¹⁷. Em contraste com as propriedades fotovoltaicas do presente trabalho, as medidas da fotocorrente de filmes BiFeO₃ reportados na literatura foram, em geral, obtidas sob iluminação ultravioleta ($\lambda = 405 \text{ nm}$) ou iluminação de um simulador solar. Como a resposta fotovoltaica de filmes finos de BiFeO₃ depende significativamente do comprimento de onda da luz, intensidade de iluminação, eletrodos e espessura da amostra¹⁴⁰, as menores respostas fotovoltaicas obtidas para os filmes de BiFeO₃ no presente trabalho são compreensíveis, considerando que essas medidas foram obtidas usando iluminação de luz verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Neste caso, a energia do fóton emitido do laser usado ($\sim 2,33 \text{ eV}$) é da mesma ordem que o *bandgap* de energia do BiFeO₃ ($\sim 2,2 - 2,8 \text{ eV}$). No entanto, o foco nas diferentes respostas fotovoltaicas na Fig. 48 justifica, uma vez que todos os filmes de BiFeO₃ foram testados nas mesmas condições.

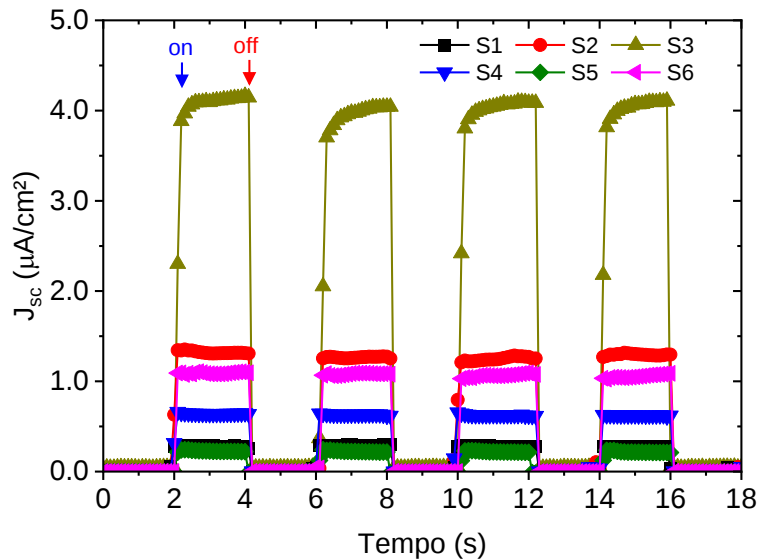


Fig. 48: Densidade de fotocorrente (J_{SC}) dos filmes finos de BiFeO₃ estudados medidos em polarização zero sob iluminação com luz monocromática verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) ligado (*on*) e desligado (*off*). As linhas são apenas um guia para os olhos.

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar o efeito fotovoltaico em materiais ferroelétricos. No sistema BiFeO₃, a sua origem tem sido atribuída aos efeitos

de interface¹⁴¹, domínios ferroelétricos¹⁴², polarização de spin¹⁴³, efeitos no volume¹⁴⁴, e recentemente ao efeito induzido por autopolarização¹⁴⁵. Além disso, a influência dos defeitos na corrente de fuga e nos mecanismos de condução de filmes finos de BiFeO₃ não estequiométricos tem sido frequentemente estudada^{146,147}. Mais recentemente, Yang et al¹⁷ relataram estudos sobre filmes finos de BiFeO₃ com diferentes percentuais de Bi na estequiometria com foco na relação entre corrente de fuga e resposta fotovoltaica. No trabalho de Yang, os autores observaram uma densidade de corrente de curto-circuito seis vezes maior para um filme rico em Bi (5% de Bi em excesso) e um desempenho fotovoltaico degradado para um filme deficiente em Bi (5% de Bi deficiente) se comparado ao filme estequiométrico. Os autores assumiram que os filmes de BiFeO₃ deficientes em Bi têm uma maior concentração de vacâncias de oxigênio do que os filmes ricos em Bi, concluindo que esses defeitos químicos foram responsáveis pela degradação da resposta fotovoltaica em seus filmes¹⁷. Neste caso, as vacâncias de oxigênio atuaram como centros de armadilhas que influenciaram significativamente a recombinação de portadores gerados pela resposta fotovoltaica.

Em geral, há um consenso de que a alta concentração de vacâncias de oxigênio degrada a fotocorrente em filmes finos de BiFeO₃ sugerindo uma relação de proporcionalidade entre o excesso de Bi e o recíproco da concentração de vacâncias de oxigênio ($Bi \propto 1/V_O$). Neste caso, uma conexão direta entre a corrente de fuga maior e a corrente fotovoltaica degradada pode ser estabelecida tal que filmes com corrente de fuga menores devem apresentar respostas fotovoltaicas maiores do que filmes com corrente de fuga maiores. Na Fig. 47(a), observa-se que o filme S2 (18% deficiente em Bi) apresenta a maior corrente de fuga e o filme S4 (estequiométrico) a menor corrente de fuga e, portanto, o filme estequiométrico deveria apresentar a maior resposta fotovoltaica. Entretanto, na Fig. 48 observa-se que o filme S3 (15% de deficiência de Bi) possui a maior resposta fotovoltaica e os filmes S1 (20% deficiente em Bi) e S5 (2% em excesso de Bi) possuem as menores respostas fotovoltaicas. Este resultado, indicando não haver uma relação direta entre corrente de fuga e fotocorrente nos filmes de BiFeO₃ estudados, sugere que a fotocorrente nesses filmes é provavelmente dominada por uma combinação de defeitos, tais como vacâncias de oxigênio, vacâncias de Bi e buracos, e que uma resposta fotovoltaica eficiente depende de um delicado equilíbrio desses e outros defeitos nos filmes estudados.

7. Conclusões

A preparação das amostras e a interpretação dos resultados obtidos através da difração de raios X revelaram, para os filmes finos de BiFeO_3 com variações composicionais em torno da estequiometria depositados sobre os substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, a formação de uma estrutura perovskita com simetria romboédrica, grupo espacial $R3c$. Observou-se também, no difratograma, uma variação na razão entre as intensidades dos principais picos do BiFeO_3 que se deve, provavelmente, às mudanças no fator de ocupação do bismuto na estrutura. O conjunto de resultados de AFM, MEV e EDS revelaram filmes homogêneos e sem trincas, bem como tamanho médio de grão em torno de 140 nm e rugosidade média entre 19 nm e 30 nm.

As caracterizações elétricas pela técnica da EI, através do estudo da impedância e do módulo elétrico, revelaram uma relaxação dielétrica termicamente ativada com os picos deslocando-se para altas frequências com o aumento da temperatura, e que o mecanismo de salto de portadores de carga (*hopping*) predomina nos filmes estudados. O fato das energias de ativação obtidas para o tempo de relaxação e para a condução serem valores muito próximos indica que os mesmos portadores são responsáveis tanto pela condução quanto pela relaxação dielétrica. As energias de ativação encontradas nesse trabalho foram atribuídas à segunda ionização das vacâncias de oxigênio.

Em relação aos resultados das curvas $J - E$ obtidos sob iluminação, notou-se que foram idênticos aos resultados obtidos no escuro, indicando que a iluminação não gerou alteração na corrente de fuga, exceto para o filme S4 (estequiométrico) e para o filme S5 (2% de excesso de bismuto). Os resultados da corrente de fuga dos filmes apresentaram diferentes valores, mas que estão de acordo com os resultados encontrados na literatura. Já os mecanismos responsáveis pela corrente de fuga mais presentes nos filmes estudados foram condução ôhmica, corrente limitada por carga espacial (SCLC) e Fowler-Nordheim (FN).

A resposta fotovoltaica para os filmes de BiFeO_3 foi clara e distinta. Entretanto, não foi possível verificar uma relação direta entre os resultados da fotocorrente e os resultados da corrente de fuga com as variações composicionais em torno da estequiometria. Provavelmente, a resposta fotovoltaica desses filmes seja dominada por uma combinação de defeitos primários do BiFeO_3 como os buracos, as vacâncias de oxigênio e as vacâncias de bismuto.

8. Impacto e relevância econômica e social

Os filmes finos de ferrita de bismuto e seus dispositivos despontam como uma alternativa barata e de fácil síntese e processamento em aplicações na microeletrônica e na nanotecnologia, mas o potencial dele é, ainda, limitado pela alta corrente de fuga frente a tecnologias mais consolidadas. Nesse sentido, essa pesquisa tem como objetivo a demonstração de diferentes visões dentro da engenharia de defeitos, através de variações em torno da estequiometria dos filmes finos que visa a minimizar o reconhecido problema da corrente de fuga nesses materiais. Além da formação de recursos humanos especializados, espera-se que estudos como o aqui realizado colaborem com a consolidação de uma base científica para que as tecnologias de filmes finos de BiFeO_3 atinjam um mercado comercialmente viável e com perspectiva de uso de seus dispositivos por longos tempos, minimizando o descarte e os impactos no meio ambiente desses materiais. Isso deve baratear, por exemplo, a produção de energia solar fotovoltaica e trazer economia para seus usuários. Considerando a ampla investigação dos filmes finos de BiFeO_3 atualmente em vigência em todo o mundo, espera-se também que essas tecnologias se firmem e promovam geração de empregos em indústrias e serviços especializados na área.

9. Referências

-
- ¹ Kittel, C. (2006). Física do Estado Sólido—8ª Edição. LTC, Rio de Janeiro.
 - ² Spaldin, N. A., & Fiebig, M. (2005). The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 309(5733), 391-392.
 - ³ Zhang, Y., Wang, Y., Qi, J., Tian, Y., Sun, M., Zhang, J., & Yang, J. (2018). Enhanced magnetic properties of BiFeO₃ thin films by doping: analysis of structure and morphology. *Nanomaterials*, 8(9), 711.
 - ⁴ Pan, X., Yang, M. Q., & Xu, Y. J. (2014). Morphology control, defect engineering and photoactivity tuning of ZnO crystals by graphene oxide—a unique 2D macromolecular surfactant. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(12), 5589-5599.
 - ⁵ Catalan, G., & Scott, J. F. (2009). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced materials*, 21(24), 2463-2485.
 - ⁶ Reis, S. P., & Araujo, E. B. (2020). Impact of defects on the electrical properties of BiFeO₃ thin films. *Ferroelectrics*, 556(1), 70-78.
 - ⁷ Wang, W., Liu, F., Man Lau, C., Wang, L., Yang, G., Zheng, D., & Li, Z. (2014). Field-effect BaTiO₃-Si solar cells. *Applied Physics Letters*, 104(12), 123901.
 - ⁸ Matsukura, F., Tokura, Y., & Ohno, H. (2015). Control of magnetism by electric fields. *Nature nanotechnology*, 10(3), 209-220.
 - ⁹ Bibes M, Barthélémy A: Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nat Mater.* 2008; 7: 425-426.
 - ¹⁰ Ederer, C., & Spaldin, N. A. (2005). Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B*, 71(22), 224103.
 - ¹¹ Spaldin, N. A., Cheong, S. W., & Ramesh, R. (2010). Multiferroics: Past, present, and future. *Phys. Today*, 63(10), 38-43.
 - ¹² Khomskii, D. (2009). Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2, 20.
 - ¹³ Seyfouri, M. M., & Wang, D. (2020). Recent progress in bismuth ferrite-based thin films as a promising photovoltaic material. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1-26.
 - ¹⁴ Smolenskii GA, Isupov VA, Agranovskaya AI. New Ferroelectrics of complex composition of the type A22+ (BI3+ BII5+) O-6. 1. *Soviet Physics-Solid State*. 1959 Jan 1;1(1):150-1.

- ¹⁵ Wang, J. B. N. J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., ... & Spaldin, N. A. (2003). Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *science*, 299(5613), 1719-1722.
- ¹⁶ Baek SH, Folkman CM, Park JW, Lee S, Bark CW, Tybell T, Eom CB: The nature of polarization fatigue in BiFeO₃. *Adv Mater.* 2011; 23: 1621-1625.
- ¹⁷ Yang, T., Wei, J., Guo, Y., Lv, Z., Xu, Z., & Cheng, Z. (2019). Manipulation of oxygen vacancy for high photovoltaic output in bismuth ferrite films. *ACS applied materials & interfaces*, 11(26), 23372-23381.
- ¹⁸ Pabst, G. W., Martin, L. W., Chu, Y. H., & Ramesh, R. (2007). Leakage mechanisms in BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 90(7), 072902.
- ¹⁹ T. Gao, Z. Chen, F. Niu, D. Zhou, Q. Huang, Y. Zhu, L. Qin, X. Sun, Y. Huang, Shape-controlled preparation of bismuth ferrite by hydrothermal method and their visible-light degradation properties, *Journal of Alloys and Compounds* **648**, 564 (2015).
- ²⁰ Jiang, A. Q., Wang, C., Jin, K. J., Liu, X. B., Scott, J. F., Hwang, C. S., ... & Yang, G. Z. (2011). A Resistive Memory in Semiconducting BiFeO₃ Thin-Film Capacitors. *Advanced Materials*, 23(10), 1277-1281.
- ²¹ Moniz, S. J., Quesada-Cabrera, R., Blackman, C. S., Tang, J., Southern, P., Weaver, P. M., & Carmalt, C. J. (2014). A simple, low-cost CVD route to thin films of BiFeO₃ for efficient water photo-oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(9), 2922-2927.
- ²² Ternon, C., Thery, J., Baron, T., Ducros, C., Sanchette, F., & Kreisel, J. (2006). Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO₃ target. *Thin Solid Films*, 515(2), 481-484.
- ²³ Xu, J. H., Ke, H., Jia, D. C., Wang, W., & Zhou, Y. (2009). Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanopowders via a sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1-2), 473-477.
- ²⁴ Golovina, I. S., Falmbigl, M., Plokhikh, A. V., Parker, T. C., Johnson, C., & Spanier, J. E. (2018). Effect of annealing conditions on the electrical properties of ALD-grown polycrystalline BiFeO₃ films. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(20), 5462-5472.
- ²⁵ Quan, Z., Liu, W., Hu, H., Xu, S., Sebo, B., Fang, G., & Zhao, X. (2008). Microstructure, electrical and magnetic properties of Ce-doped BiFeO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 104(8), 084106.

- ²⁶ Seyfour, M. M., & Wang, D. (2020). Recent progress in bismuth ferrite-based thin films as a promising photovoltaic material. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1-26.
- ²⁷ Giorgi, G., & Yamashita, K. (2015). Organic–inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 8981-8991.
- ²⁸ Jaffe, H. (1958). Piezoelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(11), 494-498.
- ²⁹ Johnsson, M., & Lemmens, P. (2007). Crystallography and chemistry of perovskites. *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*.
- ³⁰ Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485.
- ³¹ Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics*, 8(7), 506-514.
- ³² Guarany, C. A. (2004). Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho.
- ³³ Garcia Perez, O. A. (2000). Estudos estruturais a baixas temperaturas em compostos com estrutura Perovskita.
- ³⁴ Lines, M. E., & Glass, A. M. (2001). *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford university press.
- ³⁵ Merchant, S. (2014). *Ferroelectrics: principles, structure and applications*. Nova Science Publishers.
- ³⁶ Chiang, Y. M., Birnie, D. P., & Kingery, W. D. (1997). *Physical ceramics* (Vol. 14). New York: J. Wiley.
- ³⁷ Jalaja, M. A., & Dutta, S. (2015). Ferroelectrics and multiferroics for next generation photovoltaics. *Advanced Materials Letters*, 6(7), 568-584.
- ³⁸ Hu, J. M., Nan, T., Sun, N. X., & Chen, L. Q. (2015). Multiferroic magnetoelectric nanostructures for novel device applications. *MRS Bulletin*, 40(9), 728-735.
- ³⁹ Yuan, Y., Xiao, Z., Yang, B., & Huang, J. (2014). Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *Journal of Materials chemistry A*, 2(17), 6027-6041.
- ⁴⁰ Fridkin, V. M. (2001). Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric crystals. *Crystallography Reports*, 46(4), 654-658.
- ⁴¹ Butler, K. T., Frost, J. M., & Walsh, A. (2015). Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 838-848.

- ⁴² Fridkin, V. M., & Popov, B. (1978). Anomalous photovoltaic effect in ferroelectrics. *Soviet Physics Uspekhi*, 21(12), 981.
- ⁴³ Mukai, K. N. (2022). Síntese e caracterização de homojunções pn baseadas em filmes finos de aerogéis de ZnO-Na/ZnO-Al.
- ⁴⁴ Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics* Holt. Rinehart and Winston, New York, USA.
- ⁴⁵ Speranskaya, E. I., Skorikov, V. M., Rode, E. Y., & Terekhova, V. A. (1965). The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 14(5), 873-874.
- ⁴⁶ Safi, R., & Shokrollahi, H. (2012). Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material. *Progress in Solid State Chemistry*, 40(1-2).
- ⁴⁷ Heifets, E., Kotomin, E. A., Bagaturyants, A. A., & Maier, J. (2015). Ab initio study of BiFeO₃: thermodynamic stability conditions. *The journal of physical chemistry letters*, 6(14), 2847-2851.
- ⁴⁸ Selbach, S. M., Einarsrud, M. A., & Grande, T. (2009). On the thermodynamic stability of BiFeO₃. *Chemistry of Materials*, 21(1), 169-173.
- ⁴⁹ Levin, E. M., & Roth, R. S. (1964). Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi₂O₃. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, 68(2), 197.
- ⁵⁰ Morozov, M. I., Lomanova, N. A., & Gusarov, V. V. (2003). Specific features of BiFeO₃ formation in a mixture of bismuth (III) and iron (III) oxides. *Russian journal of general chemistry*, 73(11), 1676-1680.
- ⁵¹ Koizumi, H., Niizeki, N., & Ikeda, T. (1964). An X-ray study on Bi₂O₃-Fe₂O₃ system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 3(8), 495.
- ⁵² Ravindran, P., Vidya, R., Kjekshus, A., Fjellvåg, H., & Eriksson, O. (2006). Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃. *Physical Review B*, 74(22), 224412.
- ⁵³ Naganuma, H. (2011). Multifunctional Characteristics of B-site Substituted BiFeO₃ Films. *Ferroelectrics-Physical Effects*.

- ⁵⁴ Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
- ⁵⁵ Chen, Z. X., Chen, Y., & Jiang, Y. S. (2001). DFT study on ferroelectricity of BaTiO₃. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(24), 5766-5771.
- ⁵⁶ Ederer, C., & Spaldin, N. A. (2005). Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. *Physical Review B*, 71(22), 224103.
- ⁵⁷ Bernardo, M. S. (2014). Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃. *Boletín de la Sociedad Española de*, 1.
- ⁵⁸ Li, Y. W., Sun, J. L., Chen, J., Meng, X. J., & Chu, J. H. (2005). Structural, ferroelectric, dielectric, and magnetic properties of BiFeO₃/Pb (Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃ multilayer films derived by chemical solution deposition. *Applied Physics Letters*, 87(18), 182902.
- ⁵⁹ Kim, J. K., Kim, S. S., Kim, W. J., Bhalla, A. S., & Guo, R. (2006). Enhanced ferroelectric properties of Cr-doped BiFeO₃ thin films grown by chemical solution deposition. *Applied physics letters*, 88(13), 132901.
- ⁶⁰ Lee, D., Kim, M. G., Ryu, S., Jang, H. M., & Lee, S. G. (2005). Epitaxially grown La-modified BiFeO₃ magnetoferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 86(22), 222903.
- ⁶¹ Wang, Y. P., Zhou, L., Zhang, M. F., Chen, X. Y., Liu, J. M., & Liu, Z. G. (2004). Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Applied Physics Letters*, 84(10), 1731-1733.
- ⁶² Dai, Z. H., & Akishige, Y. (2012). BiFeO₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 38, S403-S406.
- ⁶³ Liu, H., Pu, Y., Shi, X., & Yuan, Q. (2013). Dielectric and ferroelectric properties of BiFeO₃ ceramics sintered in different atmospheres. *Ceramics International*, 39, S217-S220.
- ⁶⁴ Kozakov, A. T., Kochur, A. G., Googlev, K. A., Nikolsky, A. V., Raevski, I. P., Smotrakov, V. G., & Yermkin, V. V. (2011). X-ray photoelectron study of the valence state of iron in iron-containing single-crystal (BiFeO₃, PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃), and ceramic (BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃) multiferroics. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184(1-2), 16-23.
- ⁶⁵ Prado-Gonjal, J., Ávila, D., Villafuerte-Castrejón, M. E., González-García, F., Fuentes, L., Gómez, R. W., ... & Morán, E. (2011). Structural, microstructural and Mössbauer

- study of BiFeO₃ synthesized at low temperature by a microwave-hydrothermal method. *Solid state sciences*, 13(11), 2030-2036.
- ⁶⁶ Wu, J., & Wang, J. (2009). Orientation dependence of ferroelectric behavior of BiFeO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 106(10), 104111.
- ⁶⁷ Wu, J., Wang, J., Xiao, D., & Zhu, J. (2011). Impedance spectroscopy of bilayered bismuth ferrite thin films. *Journal of Applied Physics*, 110(6), 064104.
- ⁶⁸ McDonald, J. R. (1987). Impedance spectroscopy. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 1, 11.
- ⁶⁹ Huang, Y., Wu, K., Xing, Z., Zhang, C., Hu, X., Guo, P., ... & Li, J. (2019). Understanding the validity of impedance and modulus spectroscopy on exploring electrical heterogeneity in dielectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 125(8), 084103.
- ⁷⁰ Macdonald, J. R., & Barsoukov, E. (2005). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. *History*, 1(8), 1-13.
- ⁷¹ West, A. R., Sinclair, D. C., & Hirose, N. (1997). Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy. *Journal of electroceramics*, 1(1), 65-71.
- ⁷² Schmidt, R., Eerenstein, W., Winiecki, T., Morrison, F. D., & Midgley, P. A. (2007). Impedance spectroscopy of epitaxial multiferroic thin films. *Physical Review B*, 75(24), 245111.
- ⁷³ Macdonald, J. R. (1987). *Impedance spectroscopy* (Vol. 346). Wiley, New York.
- ⁷⁴ Behera, A. K., Mohanty, N. K., Behera, B., & Nayak, P. (2013). Impedance properties of 0.7 (BiFeO₃)-0.3 (PbTiO₃) composite. *Adv. Mat. Lett*, 4(2), 141-145.
- ⁷⁵ Wang, J. (2008). Electrical conductivity of double stranded DNA measured with ac impedance spectroscopy. *Physical Review B*, 78(24), 245304.
- ⁷⁶ Miranda, J. R. S. D. (2015). Estudo das propriedades dielétricas da hexaferrita Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ (Co₂Y) com adição de óxido de vanádio (V₂O₅).
- ⁷⁷ Van Vlack, L. H. (1970). *Princípios de ciência dos materiais*. Editora Blucher.
- ⁷⁸ Chiu, F. C. (2014). A review on conduction mechanisms in dielectric films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- ⁷⁹ Qi, X., Dho, J., Tomov, R., Blamire, M. G., & MacManus-Driscoll, J. L. (2005). Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 86(6), 062903.

- ⁸⁰ Hu, G. D., Fan, S. H., Yang, C. H., & Wu, W. B. (2008). Low leakage current and enhanced ferroelectric properties of Ti and Zn codoped BiFeO₃ thin film. *Applied Physics Letters*, 92(19), 192905.
- ⁸¹ Wang, Y., & Wang, J. (2009). Modulated charged defects and conduction behaviour in doped BiFeO₃ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(16), 162001.
- ⁸² Städele, M., Sacconi, F., Di Carlo, A., & Lugli, P. (2003). Enhancement of the effective tunnel mass in ultrathin silicon dioxide layers. *Journal of applied physics*, 93(5), 2681-2690.
- ⁸³ Lal, H. B., & Gaur, K. (1988). Electrical conduction in non-metallic rare-earth solids. *Journal of materials science*, 23(3), 919-923.
- ⁸⁴ Mott, N. F. (1940). RW Gurney Electronic Processes in Ionic Crystals Oxford University Press. New York.
- ⁸⁵ Lee, J. Y. M., Chiu, F. C., & Juan, P. C. (2009). The application of high-dielectric-constant and ferroelectric thin films in integrated circuit technology. *Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices*, 4, 159.
- ⁸⁶ Chiu, F. C., Lee, C. Y., & Pan, T. M. (2009). Current conduction mechanisms in Pr₂O₃/oxynitride laminated gate dielectrics. *Journal of applied physics*, 105(7), 074103.
- ⁸⁷ Ganichev, S. D., Ziemann, E., Prettl, W., Yassievich, I. N., Istratov, A. A., & Weber, E. R. (2000). Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors. *Physical Review B*, 61(15), 10361.
- ⁸⁸ Kao, K. C. (1981). Electrical transport in solids with particular reference to organic semiconductors. *International series in the science of the Solid State*.
- ⁸⁹ Vaia, R. A., Ishii, H., & Giannelis, E. P. (1993). Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 5(12), 1694-1696.
- ⁹⁰ Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing.
- ⁹¹ Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1), 151-152.
- ⁹² Sakata, M. T., & Cooper, M. J. (1979). An analysis of the Rietveld refinement method. *Journal of Applied Crystallography*, 12(6), 554-563.
- ⁹³ Albers, A. P. F., Melchades, F. G., Machado, R., Baldo, J. B., & Boschi, A. O. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, 48(305), 34-37.

- ⁹⁴ Zhao, Y., & Zhang, J. (2008). Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of high-pressure thermomechanics. *Journal of applied Crystallography*, 41(6), 1095-1108.
- ⁹⁵ Thompson, P., Cox, D. E., & Hastings, J. B. (1987). Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography*, 20(2), 79-83.
- ⁹⁶ Reed, S. J. B. (2005). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge university press.
- ⁹⁷ Reimer, L. (2000). Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis.
- ⁹⁸ Wilkinson, A. J., & Hirsch, P. B. (1997). Electron diffraction based techniques in scanning electron microscopy of bulk materials. *Micron*, 28(4), 279-308.
- ⁹⁹ d’Alfonso, A. J., Freitag, B., Klenov, D., & Allen, L. J. (2010). Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy. *Physical Review B*, 81(10), 100101.
- ¹⁰⁰ Frankel, R. S., & Aitken, D. W. (1970). Energy-dispersive x-ray emission spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 24(6), 557-566.
- ¹⁰¹ Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9), 930.
- ¹⁰² Maghsoudy-Louyeh, S., Kropf, M., & Tittmann, B. R. (2018). Review of progress in atomic force microscopy. *The Open Neuroimaging Journal*, 12(1).
- ¹⁰³ Herrmann, P. S., da Silva, M. A., Bernardes F^o, R., Job, A. E., Colnago, L. A., Frommer, J. E., & Mattoso, L. H. (1997). Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. *Polímeros*, 7(4), 51-61.
- ¹⁰⁴ Gonçalves, A. M. (2013). Visualização de estrutura de domínios em cerâmicas e nanoestruturas ferroelétricas via microscopia de piezoresposta.
- ¹⁰⁵ Pinto, E. P., Ramos, G. Q., & da Fonseca Filho, H. D. (2015). O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. *Estação Científica (UNIFAP)*, 3(2), 41-50.
- ¹⁰⁶ Minussi, F. B. (2019). Síntese e propriedades elétricas de perovskitas de iodeto de chumbo e metilamônio.
- ¹⁰⁷ Abouzari, M. S., Berkemeier, F., Schmitz, G., & Wilmer, D. (2009). On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ionics*, 180(14-16), 922-927.

- ¹⁰⁸ Reis, S. P. D. (2020). Um estudo da influência de defeitos sobre a relaxação dielétrica e outras propriedades físicas relacionadas de filmes finos de BiFeO₃.
- ¹⁰⁹ Jonscher, A. K. (1999). Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(14), R57.
- ¹¹⁰ Verma, K. C. (2020). Synthesis and Characterization of Multiferroic BiFeO₃ for Data Storage. In *Bismuth-Fundamentals and Optoelectronic Applications*. IntechOpen.
- ¹¹¹ Koops, C. G. (1951). On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. *Physical review*, 83(1), 121.
- ¹¹² Mukherjee S, Srivastava A, Gupta R, Garg A: Suppression of grain boundary relaxation in Zr-doped BiFeO₃ thin films. *J Appl Phys*. 2014; 115: 204102.
- ¹¹³ Li YW, Hu ZG, Yue FY, Yang PX, Qian YN, Cheng WJ, Ma XM, Chu JH: Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in BiFeO₃ films grown by pulsed laser deposition. *J Phys D: Appl. Phys*. 2008; 41: 215403.
- ¹¹⁴ Jonscher AK: Dielectric relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics, 1983.
- ¹¹⁵ J. Wu, J. Wang, Ferroelectric and impedance behavior of La- and Ti-codoped BiFeO₃ thin films, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2795-2803.
- ¹¹⁶ A. Srivastava, A. Garg, F.D. Morrison, Impedance spectroscopy studies on polycrystalline BiFeO₃ thin films on Pt/Si substrates, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 054103.
- ¹¹⁷ Y.W. Li, Z.G. Hu, F.Y. Yue, P.X. Yang, Y.N. Qian, W.J. Cheng, X.M. Ma, J.H. Chu, Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in BiFeO₃ films grown by pulsed laser deposition, *J. Phys. D Appl. Phys.* 41 (2008) 215403.
- ¹¹⁸ C. Koops, On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies, *Phys. Rev.* 83 (1951) 121-124.
- ¹¹⁹ C. W. Ahn, C. H. Hong, B. Y. Choi, H. P. Kim, H. S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J. F. Li, J. S. Lee, I. W. Kim, A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors, *J. Korean Phys. Soc.* 68 (2016) 1481-1494. <https://doi.org/10.3938/jkps.68.1481>
- ¹²⁰ G. Catalan, D. O'Neill, R. M. Bowman, J. M. Gregg. Relaxor features in ferroelectric superlattices: A Maxwell-Wagner approach, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3078-3080. <https://doi.org/10.1063/1.1324729>

- ¹²¹ T. Wang, J. Hu, H. Yang, L. Jin, X. Wei, C. Li, F. Yan, Y. Lin, Dielectric relaxation and Maxwell-Wagner interface polarization in Nb₂O₅ doped 0.65BiFeO₃–0.35BaTiO₃ ceramics, *J. App. Phys.* 121 (2017), 084103. <https://doi.org/10.1063/1.4977107>
- ¹²² M. Li, A. Feteira, and D. C. Sinclair, “Relaxor ferroelectric-like high effective permittivity in leaky dielectrics/oxide semiconductors induced by electrode effects: A case study of CuO ceramics,” *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 114109. <https://doi.org/10.1063/1.3143014>
- ¹²³ Fleig, J., & Maier, J. (1999). The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(6-7), 693-696.
- ¹²⁴ Mark, P., & Kallmann, H. P. (1962). Ac impedance measurements of photoconductors containing blocking layers analysed by the Maxwell-Wagner theory. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23(8), 1067-1078.
- ¹²⁵ D.C. Sinclair, A.R. West, Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 3850-3856.
- ¹²⁶ A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids* (London: Chelsea Dielectrics Press, 1983).
- ¹²⁷ C. Ang, Z. Yu, and L. E. Cross, “Oxygen-Vacancy-Related Low-Frequency Dielectric Relaxation and Electrical Conduction in Bi: SrTiO₃,” *Phys. Rev. B*, **62**, 228 (2000). DOI:10.1103/PhysRevB.62.228.
- ¹²⁸ A. Pelaiz-Barranco, M. P. Gutierrez-Amador, A. Huanosta, R. Valenzuela. *Appl. Phys. Letters* 73, 2039 (1998).
- ¹²⁹ N. Ortega, Ashok Kumar, P. Bhattacharya, S. B. Majumder, R. S. Katiyar. *Phys. Rev. B* 77, 014111 (2008).
- ¹³⁰ S. Kumari, N. Ortega, A. Kumar, S. P. Pavunny, J. W. Hubbard, C. Rinaldi, G. Srinivasan, J. F. Scott, R. S. Katiyar. *J. Appl. Phys.* 117, 114102 (2015).
- ¹³¹ H. Yang, M. Jain, N. A. Suvorova, H. Zhou, H. M. Luo, D. M. Feldmann, P. C. Dowden, R. F. DePaula, S. R. Foltyn, and Q. X. Jia. Temperature-dependent leakage mechanisms of Pt/BiFeO₃/SrRuO₃ thin film capacitors. *Appl. Phys. Lett.* 91, 072911, 2007.

- ¹³² G. W. Pabst, L. W. Martin, Y. H. Chu and R. Ramesh. Appl. Phys. Lett. 90 072902 (2007).
- ¹³³ Fu-Chien Chiu. A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. Adv. Mater. Sci. Eng. 2014, 578168, 2014.
- ¹³⁴ G. Geneste, C. Paillard, B. Dkhil. Polarons, vacancies, vacancy associations, and defect states in multiferroic BiFeO₃. Phys. Rev. B 99, 024104 (2019).
- ¹³⁵ T. R. Paudel, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal. Intrinsic defects in multiferroic BiFeO₃ and their effect on magnetism. Phys. Rev. B 85, 104409 (2012).
- ¹³⁶ S. Gupta, M. Tomar, A. R. James, and V. Gupta. Ce-doped bismuth ferrite thin films with improved electrical and functional properties. J Mater Sci 49, 5355-5364 (2014).
- ¹³⁷ S. Iakovlev, C.-H. Solterbeck, M. Kuhnke, and M. Es-Souni. Multiferroic BiFeO₃ thin films processed via chemical solution deposition: Structural and electrical characterization. J. Appl. Phys. 97, 094901 (2005).
- ¹³⁸ P. P. Biswas, Ch. Thirumal, S. Pal, and P. Murugavel. Dipole pinning effect on photovoltaic characteristics of ferroelectric BiFeO₃ films. J. Appl. Phys. 123, 024101 (2018).
- ¹³⁹ Z. Lin, W. Cai, W. Jiang, C. Fu, C. Li, Y. Song. Effects of annealing temperature on the microstructure, optical, ferroelectric and photovoltaic properties of BiFeO₃ thin films prepared by sol-gel method. Ceram. Int. 39, 8729-8736 (2013).
- ¹⁴⁰ C-S Tu, C-M Hung, V H Schmidt, R R Chien, M-D Jiang and J Anthoninappen. The origin of photovoltaic responses in BiFeO₃ multiferroic ceramic. J. Phys. Condens. Matter 24, 495902 (2012).
- ¹⁴¹ B. A. Gregg. Excitonic solar cells. The Journal of Physical Chemistry B 107, 4688 (2003).
- ¹⁴² M. M. Yang, A. Bhatnagar, Z. D. Luo, M. Alexe. Enhancement of local photovoltaic current at ferroelectric domain walls in BiFeO₃. Sci. Rep. 7, 43070 (2017).
- ¹⁴³ S. D. Ganichev, W. Prettl. Spin photocurrents in quantum wells. J. Phys. Cond. Matter 15, R935 (2003).
- ¹⁴⁴ S. R. Basu, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. C. Rai, X. Xu, J. L. Musfeldt. Photoconductivity in BiFeO₃ thin films. Appl. Phys. Lett. 92, 091905 (2008).
- ¹⁴⁵ Z. Li, Y Zhao, W. L. Li, R. Song, W. Zhao, Z. Wang, Y. Peng, and W. D. Fei. Photovoltaic effect induced by self-polarization in BiFeO₃ films. J. Phys. Chem. C 125, 9411-9418 (2021).

- ¹⁴⁶ A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni. Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films. *Solid State Ionics* 202, 1-5 (2011).
- ¹⁴⁷ L. R. Dedon, S. Saremi, Z. Chen, A. R. Damodaran, B. A. Apgar, R. Gao, and L. W. Martin. Non-stoichiometry, structure, and properties of BiFeO₃ films. *Chem. Mater.* 28, 5952-5961 (2016).