UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

EDUARDO AUGUSTO CASTELLI ASTRATH

Orientador (a): Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Co-orintador (a): Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas

Maringá
Dezembro, de 2020.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Desenvolvimento, síntese e caracterização (estrutural, elétrica e fotovoltaica) de filmes finos da solução sólida *(0,6)$BiFeO_3$ – (0,4)$PbTiO_3$*

Defesa de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física - UEM, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador (a): Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Co-orintador (a): Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas

Maringá
Dezembro, de 2020.

“Keep your eyes on the Stars, and you feet on the Ground”.

Theodore Roosevelt

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

A859d

Astrath, Eduardo Augusto Castelli

Desenvolvimento, síntese e caracterização (estrutural, elétrica e fotovoltaica) de filmes finos da solução sólida *(0,6)BiFeO3 – (0,4)PbTiO3* / Eduardo Augusto Castelli Astrath. -- Maringá, PR, 2020.

183 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Coorientador: Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.

1. Filmes finos. 2. Multiferroico. 3. Perovskita. 4. Pechini. 5. Efeito fotovoltaico. I. Santos, Ivair Aparecido dos , orient. II. Freitas, Valdirlei Fernandes , coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530

Marinalva Aparecida Spolon Almeida - 9/1094

EDUARDO AUGUSTO CASTELLI ASTRATH

Desenvolvimento, síntese e caracterização (estrutural, elétrica e fotovoltaica) de filmes finos da solução sólida (0,6)BiFeO $BiFeO_3$-(0,4)PbTiO $PbTiO_3$

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em: Maringá, 17 de dezembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá – UEM

_____
Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP

_____
Prof. Dr. José de los Santos Guerra
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

_____
Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas
Universidade Estadual do Centro-Oeste – Unicentro
Programa de Pós-Graduação em Física – PFI/UEM

_____
Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá – UEM

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, Nosso Senhor Jesus Cristo e a Nossa Senhora Aparecida, por todas as benção recebida.
- À minha mãe, Irondina Astrath, pela enorme ajuda nas mais diversas situações, bem como a minha esposa, Juliana, por sempre estar ao meu lado me incentivando e ajudando, principalmente cuidando do nosso filho Arthur.
- Ao meu pai, Luiz Astrath, pois foi ele quem praticamente executou a construção das partes experimentais deste trabalho, sempre com muita boa vontade e dedicação. Assim meu enorme agradecimento a você meu pai.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos por todo apoio durante esse tempo de doutorado, pelas conversas sempre positivas e incentivadoras, bem como pela amizade que foi sendo construinda com o passar dos anos. Enfim, só tenho a agradecer pela força e também pelo voto de confiança.
- Ao Prof. Dr. Valdirlei Freitas pela força, incentivo e ajuda desde o início deste trabalho, bem como pela amizade e caráter, que lhe é peculiar desde sempre.
- Aos doutorandos Adriel Santana e Rafael Barbosa, pela imensa ajuda na construção e aperfeiçoamento eletrônico do aparato experimental de “dip-coating”, e pela grandiosa amizade criada neste tempo, que espero levar para a vida toda.
- Ao doutorando Eduardo Volnistem, que talvez merecesse um anexo de agradecimento pelas incontáveis vezes em que se dispôs a ajudar-me, sempre com boa vontade e muita qualidade. Obrigado pelo companheirismo.
- Ao doutorando Roger de Oliveira pelas ajudas que se deram desde o início deste trabalho, e se estenderam até os dias finais, também sempre disposto e atencioso.
- Ao Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias, que tenho como amigo desde a época de graduação e tive a felicidade de compartilhar alguns conhecimentos durante este trabalho.
- Aos amigos que fiz na eterna “salinha” e que espero levar para vida toda: Adriane, Arthur, Baiano, Berg, Danilo, Gabriel, Gustavo, Trauten, Vinícius, João (café), João (JV). Obrigado pelos incontáveis cafés e pelas conversas sempre positivas.
- Ao meu amigo Daniel de Matos Silva, pela ajuda nas medidas elétricas, bem como pela força no início deste trabalho.
- Ao Márcio da oficina do Departamento de Física da UEM, por sempre estar à disposição para nos ajudar e auxiliar em nossas ideias experimentais.

- A direção do Instituto Federal do Paraná, campus Paranavaí, pelo apoio desde o início do doutorado e principalmente por oferecer o afastamento para que esse doutorado pudesse ser realizado. Deixo aqui o meu muito obrigado.
- Ao Departamento de Física (DFI) e ao Programa de Pós-Graduação em Física (PFI) da UEM, por toda ajuda.
- Às agências de fomento CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho filmes finos e ultrafinos do composto multiferróico (0,6)$BiFeO_3$-(0,4)$PbTiO_3$ (BFPT) foram sintetizados e caracterizados. Uma resina polimérica contendo a solução sólida (0,6)$BiFeO_3$-(0,4)$PbTiO_3$ foi produzida via rota Pechini e os filmes foram depositados em substratos de Pt/TiO_2/SiO_2/Si (Pt) e ITO por "dip-coating". Devido às características reológicas da resina produzida, que apresentou um comportamento tipicamente newtoniano, cada camada depositada apresentou uma espessura média de 20 nm, independentemente do substrato utilizado para a deposição dos filmes. O filme fino depositado em substrato de ITO (330 nm de espessura) revelou tamanho médio de cristalito de 14,3 ± 0,2 nm e microstrain de 1,36%, e foi cristalizado na simetria romboédrica (*R*3*m*). Já o filme depositado em substrato de Pt (90 nm de espessura) apresentou um tamanho médio de cristalito de 12,4 ± 0,2 nm e microstrain de 1,55%, e também a simetria romboédrica (*R*3*m*). Ambos os filmes apresentaram morfologias homogêneas e uniformes com rugosidade média de 1,1 ± 0,1 nm e 4,2 ± 0,1 nm para os filmes depositados em substratos de ITO e Pt, respectivamente. As caracterizações elétricas revelaram um comportamento tipicamente dielétrico com uma relaxação tipo Debye. As análises de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado indicaram que ambos os filmes apresentam um comportamento ôhmico para campos elétricos baixos (E < 60 kV/cm). Contudo, eles tendem a mudar o comportamento ôhmico para tipo SCLC ou tunelamento de Fowler-Nordheim, indicado pelo comportamento linear do gráfico ln (J/E^2) x 1/E para valores elevados de campos elétricos (E > 240 kV/cm). A curva de histerese ferroelétrica obtida para o filme fino depositado em substrato de ITO indica um filme com fortes características condutivas para campos elétricos negativos, fato também evidenciado na curva C-V obtida para voltagens negativas. O potencial de 100 mV gerado pela incidência luminosa de uma lâmpada de xenônio de 300 W de potência, na faixa do visível, revelou o potencial do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO para aplicações fotovoltaicas.

Palavras-chave*: (0,6)$BiFeO_3$ – (0,4)$PbTiO_3$, Pechini, Célula solar, Filme fino, Multiferroico.*

Maringá
Dezembro, 2020.

ABSTRACT

In this work, thin and ultra-thin films of the (0.6)$BiFeO_3$-(0.4)$PbTiO_3$ (BFPT) multiferroic compound were synthesized and characterized. A polymeric resin containing the (0.6)$BiFeO_3$-(0.4)$PbTiO_3$ solid solution was produced via Pechini route and the films were deposited on Pt/TiO_2/SiO_2/Si (Pt) and ITO substrates by "dip-coating". Due to the rheological characteristics of the resin, which presented a typical Newtonian behavior, each deposited layer produced an average thickness of 20 nm, regardless of the substrate used for the deposition of the films. The thin film deposited on ITO substrate (330 nm thick) showed an average crystallite size of 14.3 ± 0,2 nm and a micro strain of 1.36%, and was crystallized in a rhombohedral symmetry (*R*3*m*). The ultra-thin film deposited on Pt substrate (90 nm thick) had an average crystallite size of 12.4 ± 0,2 nm and a micro strain of 1.55%, as well as a rhombohedral symmetry (*R*3*m*). Both films had homogeneous and uniform morphologies with an average roughness of 1.1 ± 0,1 nm and 4.2 ± 0,1 nm nm for the films deposited on ITO and Pt substrates, respectively. The electrical characterizations revealed a typically dielectric behavior with a Debye-type relaxation. The analysis of current density as a function of the applied electric field indicated that both films have an ohmic behavior for low electric fields (E < 60 kV/cm) and that with the increase of the field they tend to change their ohmic regime to SCLC or Fowler-Nordheim tunneling, indicated by the linear behavior of the graph ln (J/E^2) x 1/E, in of high electric fields (E > 240 kV/cm). The ferroelectric hysteresis loop obtained for the thin film deposited on ITO substrate indicates a film with strong conductive characteristics for negative electric fields, fact also evidenced by the C-V curve, obtained for negative voltages. The potential of 100 mV generated by the luminous incidence of a 300 W xenon lamp, in the visible range, revealed the potential of the (0.6)$BiFeO_3$-(0.4)$PbTiO_3$ thin film of deposited on ITO substrate for photovoltaic applications.
.

Keywords: *(0,6)$BiFeO_3$ – (0,4)$PbTiO_3$, Pechini, Solar Cell, Thin Film, Multiferroic.*

Maringá
2020, December.

Sumário

RESUMO ..... **VIII**
ABSTRACT ..... **IX**
INTRODUÇÃO **19**
1. OBJETIVOS **21**
2. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO **22**
2.1. Materiais Multiferroicos ***23***
2.2. Materiais Cerâmicos e Estrutura Perovskita ***27***
2.3. Solução Sólida de Ferrita de Bismuto-Titanato de Chumbo (BFPT) ***30***
2.4. Caracterização Elétrica ***34***
2.4.1. Propriedades Dielétricas *34*
2.4.2. Ferroeletricidade *38*
2.5. Energia Fotovoltaica ***42***
2.5.1. Radiação Solar *43*
2.5.2. Célula Solar e Semicondutores *45*
2.5.3. Efeito Fotovoltaico e Fotoelétrico *51*
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - FILMES FINOS DE BFPT **56**
3.1. Filmes Finos ***56***
3.2. Filmes Finos de BFPT ***58***
4. MÉTODO DE SÍNTESE E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS **71**
4.1. Sol-Gel ***71***
4.2. Rota Pechini ***76***
4.3. Dip-Coating ***77***
4.4. Difração de raios X ***81***
4.4.1. Método Scherrer *84*
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura ***85***
4.6. Microscopia de Força Atômica ***87***
4.6.1. Microscopia de Força Kelvin *89*
4.7. Caracterizações Dielétrica e Ferroelétrica ***90***
4.7.1. Dielétrica *90*
4.7.2. Ferroelétrica *91*
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS **94**
5.1. Preparação do composto (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$ – BFPT ***94***

5.2. Limpeza e deposição dos filmes via Dip-coating ***97***

5.3. Difração de raio X (DRX) ***101***

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ***101***

5.5. Microscopia de Força Atômica (AFM) ***101***

5.6. Caracterizações Elétricas ***102***

5.6.1. Espectroscopia Dielétrica *104*

5.6.2. Histerese Ferroelétrica *104*

5.6.3. Caracterização Fotovoltaica *105*

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO **107**

6.1. Difração de Raios X ***107***

6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura ***119***

6.3. Microscopia de Força Atômica ***129***

6.4. Caracterizações Elétricas ***131***

6.4.1. Filme de BFPT depositado sobre ITO *132*

6.4.2. Filme de BFPT depositado sobre Platina *149*

6.5. Caracterizações Fotovoltaicas ***159***

6.6. Discussão Geral dos Resultados ***164***

7. CONCLUSÕES **166**

8. BIBLIOGRAFIA **169**

9. APÊNDICE **178**

APÊNDICE A - *Estudo de Propriedades Reológicas das Resinas Poliméricas de BFPT* ***178***

Índice de Figura

Figura 2.1 - Diagrama representativo dos ordenamentos ferroicos que combinados dão origem a um material multiferroico. O campo elétrico E controla a polarização P, o campo magnético H controla a magnetização M e a tensão σ (comumente chamada de stress) controla o strain (contração ou compactação) ε [2]. 24
Figura 2.2 - Parâmetros de ordem e seus acoplamentos em um material multiferroico magnetoelétrico. Adaptado de [19]. 25
Figura 2.3 - Representação perovskita tipo ABO_3 (a) para uma célula unitária, e (b) visualizada a partir dos octaedros [24]. 28
Figura 2.4 - Simetrias de rede no qual a estrutura perovskita pode ser encontrada [27]. 29
Figura 2.5 - Representação da estrutura cúbica sem polarização (a), e estruturas polarizadas (b). 30
Figura 2.6 – Diagrama de fases estruturais do composto $(1-x)BiFeO_3$ - $(x)PbTiO_3$. (a) Fedulov 1964, sendo a região I Tetragonal, II Tetragonal + Romboédrica e III Romboédrica. (b) Zhu 2008 [33] 31
Figura 2.7 - Diagrama de fases das soluções sólidas de (1-x)BiFeO3-(x)PbTiO3. R e T são as simetrias romboédricas e tetragonal, respectivamente; PM e AFM indicam paramagnético e antiferromagnético respectivamente e TC é a temperatura de Curie e TN-r, TN-o, TN-t1, e TN-t2 são as temperaturas de Néel referentes as transições de cada simetria [38]. 32
Figura 2.8 - Representação esquemática da polarização de um átomo quando submetido a um campo elétrico externo. Sem a presença do campo (a) o centro de carga positiva coincide com o centro negativo; (b) Com aplicação do campo, esse equilíbrio deixa de existir; (c) e gera um dipolo elétrico. 35
Figura 2.9 - Ciclo de histerese ferroelétrica reportado por Joseph Valasek [55] 38
Figura 2.10 - Célula unitária do Titanato de Bário, em uma perspectiva isométrica, e com vista lateral de uma das faces, para demonstrar o deslocamento do centro da face [57]. 39
Figura 2.11 - Representação dos domínios ferroelétricos, (a) quando dispostos de maneira aleatória da ausência de um campo elétrico externo; (b) orientados em uma mesma direção devido a atuação de um campo elétrico externo; (c) orientação permanente dos dipolos após a retirada do campo elétrico. Adaptada de [56]. 40
Figura 2.12 - Curvas de Histereses de diferentes cerâmicas ferroelétrica: (a) Dielétrico; (b) Ferroelétrico (c) Ferroelétrico Relaxor; (d) Material antiferroelétrico [58] 41
Figura 2.13 - Diagrama esquemático de Histerese Ferroelétrica. Adaptado da referência [52] 41
Figura 2.14 – Espectro da radiação solar. 44
Figura 2.15 - Exemplificação das bandas de energia em um sólido, esquematizando a transformação de níveis discretos de energia dos átomos isolados (E_1 e E_2), em bandas de energia formado pela aproximação de n átomos e resultando em n estados em cada banda de energia. 47
Figura 2.16 - Representação das bandas proibidas (gap) entre os materiais sólidos: condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c). 48
Figura 2.17 - Representação esquemática da movimentação de elétrons e lacunas, quando o material é sujeito a um campo elétrico externo. Em "A" existe uma lacuna na região 1, que é posteriormente preenchida por um elétrons. Assim essa lacuna se "desloca" para o ponto 2 em "B", e novamente é preenchida por outro elétrons. Isso ocorre de maneira sucessiva, surgindo então uma corrente elétrica. 49
Figura 2.18 - Representação da rede Silício dopado com Fósforo [72]. 50
Figura 2.19 - Representação da rede de Silício dopado com Boro [72]. 51

Figura 2.20 - Representação do efeito Fotoelétrico em uma superfície metálica. Energia solar incidindo por meio de fótons, que interagem com o material metálico, arrancando elétrons (e) de sus superfície. Adaptada de [72]. 52
Figura 2.21 - Representação esquemática da Junção pn: (a) sem a incidência da luz, e (b) com a incidência da luz solar e consequentemente o surgimento da corrente elétrica indicada no amperímetro A [72]. 54
Figura 2.22 - Representação da corrente elétrica em função do potencial elétrico em uma célula fotovoltaica. I_{SC} corresponde a corrente elétrica de curto-circuito, V_{OC} a tensão de circuito aberto, P_{MP} a potência máxima e I_{MP} e V_{MP} são, respectivamente, a corrente e a tensão de potência máxima [75]. 54
Figura 3.1 - Representação de alguns dos métodos de fabricação e deposição dos filmes finos. Adaptada de [80] e [81]. 57
Figura 3.2 - Relação entre o número de trabalhos reportados na literatura e a porcentagem de $BiFeO_3$ na solução sólida de $BiFeO_3$-$PbTiO_3$. A região do MPB onde a porcentagem de $BiFeO_3$ fica em torno dos 70 % (0,7) (Data Web of Science). 59
Figura 4.1 - Alguns dos possíveis materiais formados pelo método Sol-Gel [122]. 72
Figura 4.2 - Representação esquemática de cátions metálicos sendo solvatados pela água. 73
Figura 4.3 - Representação dos processos ocorridos durante a gelatinização [125]. ... 75
Figura 4.4 - Representação da reação de complexação e da esterificação [131]. 77
Figura 4.5 - Representação das etapas envolvidas no processo de dip-coating. As setas em azul indicam o arraste da solução devido a imersão e emersão do substrato[adaptado [134]. 78
Figura 4.6 - Representação dos fluxos ascendentes de descendentes. Adaptado [135]. 79
Figura 4.7 - Distinção das regiões na formação de filme fino por imersão [132]. 80
Figura 4.8 - Representação estado estacionário dip-coating. Em destaque a pressão capilar (P_c). Adaptada de [135]. 80
Figura 4.9 - Processo de Difração de raios X por um cristal. Adaptado de [136]. 82
Figura 4.10 - Princípio de funcionamento de um equipamento de difração de raios X, que usa a amostra fixa e tanto a fonte como o detector em movimento [137]. 83
Figura 4.11 - Esquema de um difratograma 84
Figura 4.12 - Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura [140]. 86
Figura 4.13 - Sinais provocados pela interação do feixe de elétrons e a amostra no microscópio eletrônico de varredura. Adaptada [137]. 86
Figura 4.14 - Ilustração esquemática do funcionamento básico de um microcópio de força atômica – AFM. Adaptado de [142]. 88
Figura 4.15 - O princípio do método PUND: primeiro pulso para orientação dos dipolos e, em seguida, duas séries de picos duplos positivos (P e U) seguidos pelos picos negativos (N e D). Entre eles o tempo de relaxamento t_{relax} entre pulsos positivos e negativos. Adaptado de [148]. 92
Figura 4.16 - Representação esquemática das duas partes do loop de histerese a partir da subtração dos pulsos positivos (P – U) e negativos (N – D). Adaptado de [146]. 93
Figura 5.1 - Fluxograma das comuns etapas de síntese da solução sólida de BFPT, nos dois processos utilizados. 95
Figura 5.2 - Fluxograma das etapas seguidas em cada um dos passos realizados na síntese do BFPT. 96
Figura 5.3 - Esquema ilustrativo do aparato experimental "dip-coating" desenvolvido para este trabalho.(a) Descrição dos elementos, (b) ilustração do aparato com a caixa protetora de acrílico. 98
Figura 5.4 - Foto da garra que prende o substrato que será mergulhado na solução... 99

Figura 5.5 - Representação das características do dip-coating A lâmpada expondo o funcionamento do forno (a), visor que mostra o procedimento dos ciclos (b) e controlador Dimmer (c). 100
Figura 5.6 - Visão geral do aparato experimental feito para suportar a seringa que contém mercúrio para ser utilizado como eletrodo. 102
Figura 5.7 - Representação esquemática da seringa de mercúrio usada como eletrodo do filme fino, e também do eletrodo metálico usado para o substrato. 103
Figura 5.8 - Representação esquemática para as medidas da permissividade elétrica no intervalo de frequência 20 Hz até 2 MHz à temperatura ambiente. Ponte RLC (Precision LCR-Meter Agilent E4980A), (2) Aparato experimental com gota de mercúrio e (3) computador para a leitura e registro dos dados. 104
Figura 5.9 - Representação esquemática da aparato experimental utilizado para aferição da histerese ferroelétrica. 105
Figura 5.10 - Representação esquemática da aparato experimental para aferição da resposta fotovoltaica. 106
Figura 6.1 - Padrões de difração de raios X obtidos em um pó de BFPT na composição (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$ feito via rota Pechini e calcinado à 400 °C. 108
Figura 6.2 - Padrões de difração de raios X obtidos em um pó de BFPT na composição (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$ feito via rota Pechini e calcinado à 500 °C. 108
Figura 6.3 - Padrões de difração de raios X obtidos em um pó de BFPT na composição (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$ feito via rota Pechini e calcinado à 600 °C. 110
Figura 6.4 - Padrões de difração de raios X obtidos em um pó de BFPT na composição (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$ feito via rota Pechini e calcinado à 700 °C. 110
Figura 6.5 - Imagens obtidas via microscopia de transmissão (TEM) para os pós de BFPT calcinados à 700 °C, juntamente com o histograma de tamanhos médios de partículas. 112
Figura 6.6 - Padrão de difração de raios X obtidos para o substrato de ITO, à temperatura ambiente. 113
Figura 6.7 - Padrão de difração de raios X obtidos para o substrato de Platina ($Pt/TiO_2/SiO_2/Si$), à temperatura ambiente. 113
Figura 6.8 - Padrão de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, para o filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C e depositado sobre substrato de ITO. 114
Figura 6.9 - Comparação entre os padrões de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, para o filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C com o do substrato ITO. . 115
Figura 6.10 - Comparação entre os padrões de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, para o filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C, substrato de ITO e BFPT em pó, calcinado à 700 °C. 115
Figura 6.11 - Padrão de difração de raios X, obtido à temperatura ambiente, do filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C e depositado sobre substrato de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$. 117
Figura 6.12 - Comparação entre os padrões de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, do filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C com o do substrato de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$. 118
Figura 6.13 - Comparação entre os padrões de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, do filme fino de BFPT cristalizados à 700 °C, substrato de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ e BFPT em pó sinterizado à 700 °C. 118
Figura 6.14 - Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de BFPT depositado sobre substrato de ITO, identificando a espessura do filme (a), e com pigmentação diferenciada para compreensão das divisões entre filme, ITO e vidro (b). 120

Figura 6.15 - Variadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO, em diferentes posições do filme..... 121
Figura 6.16 - Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de BFPT depositado sobre substrato de Platina, em diferentes posições do filme..... 123
Figura 6.17 - Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de BFPT depositado sobre substrato de Platina, em diferentes posições do filme, com pigmentação diferenciada de cada composto presente na imagem. 124
Figura 6.18 - Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de BFPT depositado sobre substrato de Platina, feitas por meio do modo de detecção de elétrons retroespalhados (a, b), análise de EDS (Espectroscopia de energia dispersiva) (c)..... 126
Figura 6.19 - Mapemaneto obtido por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do filme fino de BFPT sobre o susbtrato de paltina. Em destaque a comparação da posição do mapeamento da Platina com os precursores Bismuto (a), Ferro (b), Chumbo (c), Titânio (d) e comparação apenas entre os precursores (e)..... 128
Figura 6.20 - Imagens de microscoia de força atômica para o filme de BFPT depositado sobre substrato de ITO em visão 2D (a), com verificação da rugosidade presente no meio da superficie (linha 1) (b) e por fim análise em 3D (c)..... 129
Figura 6.21 - Imagens de microscoia de força atômica para o filme de BFPT depositado sobre substrato de Platina em visão 2D (a), com verificação da rugosidade presente no meio da superficie (linha 1) (b) e por fim análise em 3D (c). 131
Figura 6.22 - Constante dielétrica real, ε´, em função da frequência à temperatura ambiente, obtida em análises efetuadas em três pontos distintos do filme fino (figura inserida) depositado em substrato de ITO. 132
Figura 6.23 - Constante dielétrica imaginária, ε´´, em função da frequência à temperatura ambiente, obtida em análises efetuadas em três pontos distintos do filme fino (figura inserida) depositado em substrato de ITO. 133
Figura 6.24 - Tangente de perda em função da frequência à temperatura ambiente, obtida em análises efetuadas em três pontos distintos do filme fino (figura inserida) depositado em substrato de ITO..... 133
Figura 6.25 - Constante dielétrica real e tangente de perda em função da frequência no intervalo de 10 Hz à 40 kHz à temperatura ambiente, obtidas nos três pontos distintos do filme fino (figura inserida) depositado em substrato de ITO. 135
Figura 6.26 - Comportamento em função da frequência da constante dielétrica real (ε´) e imaginária (ε´´), à temperatura ambiente, obtidas nos três pontos distintos do filme fino depositado em substrato de ITO..... 136
Figura 6.27 - Diagrama de Argand para o filme fino de BFPT depositado sobre ITO.137
Figura 6.28 - Ilustração esquemática da barreira de potencial na interface metal-semicondutor. Os portadores podem transpor essa barreira por cima (efeito Schottky) ou por meio de tunelamento (Tunelamento de Fowler-Noerdheim) 139
Figura 6.29 - Diagrama esquemático do modelo de condução de Poole-Frenkel. 140
Figura 6.30 - Gráfico de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) em (a), com aplicação da escala dilog (b) e com destaque para o ajuste linear para as regiões 1, 2 e 3 (c), depositado em substrato de ITO para o filme fino de BFPT..... 142
Figura 6.31 - Ajuste linear para o gráfico ln (J) x $E^{1/2}$, com objetivo de verificar o possível mecanismo da Emissão Schottky para corrente de fuga no filme fino de BFPT depositado sobre substrato de ITO. 144

Figura 6.32 - Ajuste linear (α_1 e α_2) para o gráfico ln (J/E) x $E^{1/2}$, com objetivo de verificar o possível mecanismo da emissão Poole-Frenkle para corrente de fuga do filme fio de BFPT depositado em substrato de ITO. 145
Figura 6.33 - Gráfico ln (J/E^2) x 1/E, com objetivo de verificar o possível mecanismo de tunelamento de Fowler-Nordheim para corrente de fuga do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO. Destaque para a região linear (figura inserida no gráfico) em elevado campo elétrico (100 kV/cm). 146
Figura 6.34 - Gráfico que ilustra o comportamento das curvas C-V obtidas para o filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO, à frequência de 100 kHz. 147
Figura 6.35 – Curva de histerese ferroelétrica à temperatura ambiente do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO à frequência de 700 Hz. 147
Figura 6.36 - Comportamento da constante dielétrica real ε´ em função da frequência para medidas feitas à temperatura ambiente, em todos os seis pontos de aferição no filme fino (figura inserida no gráfico) depositado em substrato de Platina. 149
Figura 6.37 - Comportamento da constante dielétrica imaginária ε´´ em função da temperatura para medidas feitas à temperatura ambiente, em todos os seis pontos de aferição no filme fino (figura inserida no gráfico) depositado em substrato de Platina. 150
Figura 6.38 - Comportamento da tangente de perda em função da frequência para aferições feitas à temperatura ambiente, em todos os seis pontos de aferição no filme fino (figura inserida no gráfico) depositado sobre substrato de Platina. 150
Figura 6.39 - Diagrama de Argand para o filme fino de BFPT depositado em Platina. 152
Figura 6.40 - Gráfico de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) em (a), com aplicação da escala dilog (b) e com destaque para o ajuste linear para as regiões 1, 2 e 3 (c), depositado em substrato de Platina para o filme fino de BFPT. 154
Figura 6.41 - Ajuste linear para o gráfico ln (J) x $E^{1/2}$, com objetivo de verificar o possível mecanismo do efeito Schottky para corrente de fuga filme fino de BFPT depositado em substarto de Platina. 156
Figura 6.42 - Ajuste linear para o gráfico ln (J/E) x $E^{1/2}$, com objetivo de verificar o possível mecanismo da Emissão Poole-Frenkle para corrente de fuga do filme fino de BFPT depositado em substarto de Platina. 156
Figura 6.43 - Gráfico ln (J/E^2) x 1/E, com objetivo de verificar o possível mecanismo de tunelamento de Fowler-Nordheim para corrente de fuga do filme fino de BFPT depositado em substarto de Platina. Destaque para a região linear (figura inserida no gráfico) em elevado campo elétrico (240 kV/cm). 157
Figura 6.44 - Gráfico que ilustra o comportamento das curvas C-V obtidas para os filmes finos de BFPT depositado em substrato de Platina, na frequência de 100 kHz. 158
Figura 6.45 - Comportamento da transmitância e absorbância em relação ao comprimento de onda, para o filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO.... 159
Figura 6.46 - Extrapolação do método de Tauc para o cálculo da energia de gap direto (E^d_g) do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO. Esquematização do gap direto (Figura inserida no gráfico). 160
Figura 6.47 - Extrapolação do método de Tauc para o cálculo da energia de gap indireto (E^i_g) do filme fino de BFPT depositado em ITO. Esquematização do gap indireto (Figura inserida no gráfico). 161
Figura 6.48 - Resposta fotovoltaica em ciructo aberto (V_{oc}) para filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO, sob iluminação de uma lâmpada com potência de 300W. 162
Figura 6.49 – Superfície do filme fino de BFPT depositado sobre substrato de ITO e sujeito a medida de p-KFM. (a) análise em 2D e em (b) 3D para o filme sem qialquer

iluminação, bem como (c) análise em 2D e (d) 3D com efeito da ilumnação de uma lâmpada de 300W. *163*
*Figura A1 - Representação da tensão de cisalhamento **F**, aplicada sobre um fluído (a), com destaque para a o gradiente de velocidade (b). Adaptada de [3]* *178*
Figura A2 - Curvas da relação entre a tensão de cisalhamento pela taxa de deformação (também conhecida como curva de fluxo) (a), e da viscosidade (b) de fluídos Newtonianos. Adaptada de [3]..... *180*
Figura A3 - Classificação dos fluídos não-Newtonianos. Adaptada de [4]. *181*
Figura A4 - Reômetro Haake Mars II utilizado nos ensaios reológicos na configuração cone-placa (a). Ilustração de um spindle cônico (b) [2]..... *182*
***Figura A5** - Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as resinas poliméricas de (0,6)$BiFeO_3$–(0,4)$PbTiO_3$ obtidas via rota Pechini*..... *183*

Lista de tabelas

Tabela 1. Dados experimentais retirados de artigos sobre filmes finos de BFPT. As linhas coloridas destacam os valores de máxima polarização (linhas azuis) e de mínima polarização (linhas verdes). Campo elétrico coercitivo (E_c), Polarização remanescente (P_R), Constante dielétrica (ε), Densidade de corrente (J) aferida em campo elétrico de 100 kV/cm, Magnetização de saturação (M_{SAT}) e Rugosidade média da superfície (RMS).....58

Tabela 2. Descrição dos precursores utilizados para a calcinação e sinterização da solução sólida BFPT, com suas respectivas purezas e fornecedores.....91

Tabela 3. Tamanho médio de cristalito e strain dos pós de BFPT em variadas temperaturas de calcinação.....107

Tabela 4. Valores da constante dielétrica real e da tagente de perda nos pontos A, B e C em variadas frequências. Em destaque (linha com coloração vermelha) a frequência em que ocorre a queda abrupta da constante dielétrica real.....131

Tabela 5. Valores da constante dielétrica real e da tagente de perda nos pontos A, B e C em frequências distintas.....148

INTRODUÇÃO

Atualmente, a sociedade moderna experimenta um grande e veloz crescimento em diversos aspectos, que vão desde a expansão na quantidade de pessoas que habitam o planeta até a incessante procura por novas tecnologias que possam suprir a necessidade diária de pessoas e indústrias.

A busca por materiais que possam ser integrados e usados em novas tecnologias em diversos campos (como segurança, comunicação, transporte, processamento de dados, energia fotovoltaica, etc), tem movido a comunidade científica nos últimos anos à busca por melhorias de desempenho, miniaturização dos compostos e fabricação de baixo custo [1]. Essa procura levou ao desenvolvimento de materiais multifuncionais, e em especial aos multifuncionais multiferroicos, que fazem parte da linha de frente da pesquisa em materiais [2]. Isso se deu pelo fato de que os multiferroicos apresentam duas ou mais ordens ferroicas na mesma fase (ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade), bem como têm a capacidade de compartilhar duas ou mais dessas propriedades ferroicas. Dentre as combinações existentes nos ordenamentos ferroicos, a mais cobiçada é a que ocorre entre a ferroeletricidade e o ferromagnetismo, gerando o chamado multiferroico magnetoelétrico. Por apresentar um potencial de impacto ímpar, a comunidade científica tem se interessado cada vez mais pelos multiferroicos magnetoeletricos, em especial na melhoria de propriedades ferroicas relacionadas com efeitos de dimensões (filmes finos, nanopartículas, etc).

Do mesmo modo, o aumento da população mundial faz com que a demanda de energia se torne cada vez maior, levando a uma procura intensificada por novas matrizes de energia, principalmente no que se refere às fontes de energias renováveis (tais como

solar, eólica, etc) [3]. Como as fontes não renováveis (hidroelétrica, térmica, nuclear, etc) podem sucumbir ao extremo e intensificado uso de energia pela população mundial e também pelas indústrias, que são cada vez mais dependentes de máquinas que usufruem da energia elétrica, há a necessidade crescente de buscar-se outras soluções para compor e diversificar a matriz energética mundial, principalmente naqueles países que buscam uma alternativa para diminuir a emissão de gases poluentes na atmosfera e a redução do aquecimento global (conforme acordo firmado no encontro de Paris em Dezembro de 2016 na 21° *COP21)* [4]. No entanto, o principal desafio é tornar as atuais tecnologias de produção de energia renovável competitivas no mercado energético de tal forma que as mesmas ganhem espaço como matrizes energéticas de uso efetivo. Dentro desse cenário, que busca a proteção do meio ambiente, a energia proveniente do sol vem ganhando uma maior força em seu desenvolvimento e aperfeiçoamento, principalmente no que se refere à energia fotovoltaica, já que seu campo econômico tem sido ampliado nos últimos anos, com olhares acadêmicos intensificados por todo o planeta [4].

Assim, a procura por novos materiais que se integrem à novas tecnologias e a necessidade de expansão na produção de energia por fontes renováveis, e em particular energia proveniente do sol, convergem para o estudo e desenvolvimento de filmes finos aplicados em células solares. A tecnologia de filmes finos é simultaneamente umas das mais antigas e uma das mais novas ciências do mundo [5], que desde a década de 70, quando aplicada na fabricação de dispositivos fotovoltaicos, fotossensíveis e fotoluminescentes, vem ganhando cada vez mais espaço em diferentes áreas de aplicação [6]. No contexto tecnológico atual, sua aplicabilidade no desenvolvimento e aperfeiçoamento de células solares tem feito dos filmes finos um importante e procurado meio de pesquisa.

Neste contexto, composições da solução sólida $(0,6)BiFeO_3$-$(0,4)PbTiO_3$ são candidatas promissoras para tais aplicações, uma vez que figuram como materiais multiferroicos magnetoelétricos (ME) que possuem propriedades ferroelétricas, magnéticas e piezelétricas que, por sua vez, lhes conferem um caráter impar para aplicações práticas [7].

Diante dos fatos expostos acima, este trabalho de doutorado reporta a síntese da solução sólida $(0,6)BiFeO_3$-$(0,4)PbTiO_3$ (BFPT) via rota Pechini, com objetivo de depositá-la sobre um substrato semicondutor por meio da técnica de "*dip-coating*", e posteriormente caracterizá-la de forma estrutural, morfológica, elétrica e fotovoltaica.

Perante as ideias expostas, este trabalho está estruturado da seguinte forma: O capítulo 2 apresenta o embasamento teórico sobre os principais tópicos que serão abordados durante o desenvolvimento do trabalho, assim como, uma breve revisão bibliográfica sobre filmes finos da solução sólida de BFPT contida no capítulo 3. No capítulo 4 ocorre a descrição da base teórica por trás das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, seguido por um detalhamento dos procedimentos experimentais utilizados em cada técnica no capítulo 5. O capítulo 6 apresenta os resultados e discussões, tendo como fechamento uma breve abordagem interligando e resumindo as discussões, para facilitar a leitura e ajudar no entendimento das ideias discutidas. Por fim, as conclusões finais serão apresentadas no capítulo 7.

1. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são sucintamente descritos como segue:

- Produção da solução sólida ferrita de bismuto - titanato de chumbo, na estequiometria (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$ (BFPT) via rota Pechini, para posterior deposição em substratos semicondutores de Pt/TiO_2/SiO_2/Si e ITO.
- Construção e automatização de um aparato experimental para deposição dos filmes finos por imersão (*"dip-coating"*).
- Construção de um aparato experimental à base de mercúrio, para caracterizações elétricas e ópticas de filmes ultra finos.
- Estudo e análise das propriedades elétricas, ópticas e fotovoltaicas dos filmes finos de BFPT.
- Caracterização estrutural e microestrutural dos filmes finos de BFPT por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

2. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

A ciência de materiais é atualmente uma das principais fontes de avanços tecnológicos na sociedade moderna, levando a uma contínua e crescente busca por dispositivos eletroeletrônicos tecnologicamente avançados, versáteis, com alto desempenho e que apresentem capacidade de integrar duas ou mais propriedades físicas de interesse tecnológico [1]. A busca por essa versatilidade tem enfatizado ainda mais o interesse no desenvolvimento de novas técnicas que tragam uma maior aplicabilidade de dispositivos que apresentem melhores desempenhos no que diz respeito a processamento de dados, comunicação, memórias de maior capacidade, melhor desempenho em conversão de energia entre outros, o que os deixa com uma maior multifuncionalidade, além de serem desenvolvidos de forma miniaturizadas na busca por uma redução de gastos no processo de fabricação [8].

De fato, essa demanda por materiais que apresentam simultaneamente diferentes propriedades físicas, sejam elas elétricas, magnéticas, piezelétricas, semicondutoras entre outras, leva à busca dos chamados materiais multifuncionais [9]. Assim, os materiais multiferroicos ganham destaque por serem caracterizados como multifuncionais por excelência, apresentando ao menos dois ordenamentos ferroicos [9].

Com variadas características, os multiferroicos contribuem para o desenvolvimento e avanço na área tecnológica por serem aplicados de um modo geral como memórias ferroelétricas e magnéticas (memórias de múltiplos estados), de maneira a serem gravados e/ou lidos tanto com polarização elétrica como também pela magnética, o que possibilita um maior e mais rápido processo de armazenamento, bem como aplicação no desenvolvimento de filmes finos magnetoelétricos, que possam ser incorporados a

dispositivos que atuem em variadas áreas da tecnologia, como por exemplo, transistor, dispositivos de semicondutores e células solares [2,10,11].

Neste contexto, o desenvolvimento deste trabalho visa a confecção e utilização da solução sólida de ferrita de bismuto-titanato de chumbo (BFPT) na composição (0,6)$BiFeO_3$-(0,4)$PbTiO_3$, uma vez que a mesma apresenta um elevado potencial em suas características ferroelétricas e pizoelétricas, o que a torna um promissor candidato para aplicações práticas nos mais variados campos de aplicações tecnológicas. Logo, o desenvolvimento teórico sobre as imponentes características dos materiais multifuncionais multiferróicos, bem como, da solução sólida de BFPT se faz necessário.

2.1. Materiais Multiferroicos

Os materiais multiferroicos fazem parte de um conjunto especial de compostos no estado sólido que apresentam a combinação de pelo menos duas das ordens ferroicas primárias. O ferromagnetismo, ferroeletricidade e a ferroelasticidade constituem estes ordenamentos primários, sendo que cada um deles dispõem de uma ou mais regiões com orientações de estados, conhecidas como domínios [12]. Um esquema das ordens ferroicas primárias e suas possíveis combinações são descritas pela figura 2.1.

O diagrama da figura 2.1 demonstra que com a coexistência de dois ou mais ordenamentos ferroicos, interações adicionais são geradas. O efeito *piezelétrico*, por exemplo, é uma dessas interações adicionais, sendo este, um processo de interação linear entre forças mecânicas e campo elétrico, com efeito reversível[1]. No efeito *piezomagnético*, a relação entre as propriedades magnéticas e mecânicas também é linear e o processo também é dito reversível. Logo, uma deformação mecânica ocorre perante a aplicação de um campo magnético, e a aplicação de um campo magnético gera uma deformação mecânica. Outros efeitos como *eletrostrição* e *magnetostrição,* são fenômenos que envolvem os mesmos acontecimentos como nos efeitos *piezelétrico e piezomagnético* respectivamente, porém a relação entre as propriedades envolvidas em cada um deles e o campo aplicado passa a ser de ordem quadrática [13].

[1] *Materiais exibem efeito piezelétrico direto (geração de um campo elétrico decorrente da aplicação de uma deformação relativa (strain)) e reverso, (quando o material sofre uma deformação relativa (strain) em sua estrutura devido à aplicação de um campo elétrico)* [13].

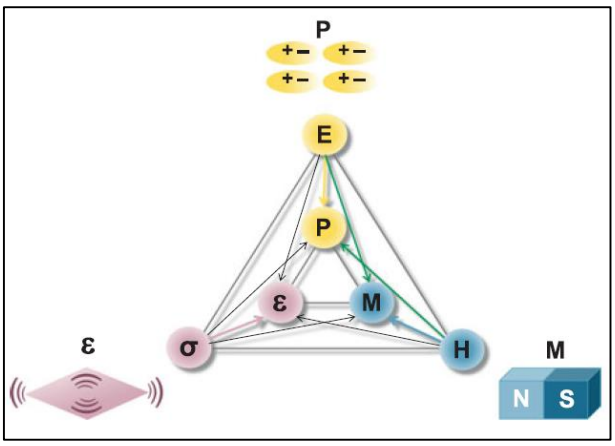


Figura 2.1 - Diagrama representativo dos ordenamentos ferroicos que combinados dão origem a um material multiferroico. O campo elétrico E controla a polarização P, o campo magnético H controla a magnetização M e a tensão σ (comumente chamada de stress) controla o strain (contração ou compactação) ε [2].

Apesar de toda sua aplicabilidade, o estudo sobre materiais multiferroicos teve um grande salto apenas no final de 1950 [10,14] com trabalhos teóricos que previam um fraco acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas (que mais tarde foi chamado de efeito magnetoelétrico) no óxido de Cromo (Cr_2O_3) e posteriormente foi demonstrado experimentalmente por Rado e Folen [15]. Em um primeiro momento, a pesquisa sobre multiferroicos se limitou aos poucos materiais que apresentavam as características multiferroicas, o que levou a um desinteresse por parte da comunidade científica. Somente na década de 2000, com os trabalhos de Hill [12], demonstrando propriedades multiferroicas em óxidos de perovskita, foi que se renovou o interesse por tal estudo, o que desencadeou mais de mil publicações somente nesta década [10,13,16].

Em meio aos materiais multiferróicos intrínsecos, a ferrita de bismuto (ABO_3-$BiFeO_3$) é de grande destaque devido a sua potencialidade em aplicações tecnológicas, que surge devido sua elevada temperatura de Curie ferroelétrica (T_c ~ 830 ^oC) e temperatura de transição antiferromagnética, temperatura de Néel (T_n ~ 370 ^oC), o que acarreta uma ampla faixa de temperaturas com a coexistência das fases ferroelétrica e antiferromagnética [17].

Dentre as combinações existentes nos ordenamentos ferroicos, a combinação mais cobiçada é a que ocorre entre a ferroeletricidade e o ferromagnetismo, gerando o chamado multiferroico magnetoelétrico (Figura 2.2) [7]. Tais materiais apresentam respostas cruzadas, ou seja, um campo elétrico (**E**) gera uma magnetização (**M**) e um campo magnético (**H**) gera uma polarização (**P**) [15,18].

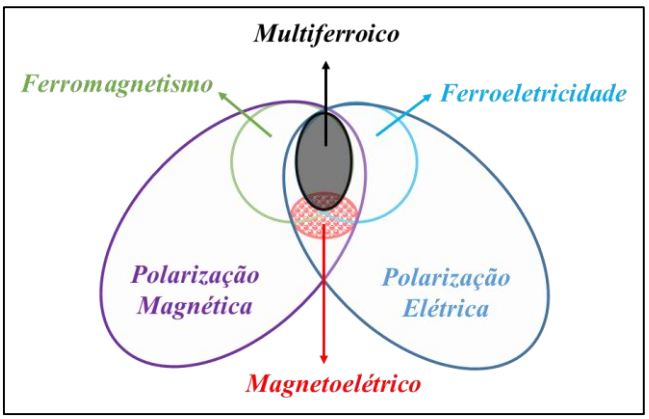


Figura 2.2 - Parâmetros de ordem e seus acoplamentos em um material multiferroico magnetoelétrico. Adaptado de [19].

Logo, o efeito magnetoelétrico refere-se ao acoplamento entre campos elétricos e magnéticos em um meio material, de forma a ser descrito pela teoria de Landau, que por sua vez descreve a energia livre do sistema (F_0) em termos do campo elétrico (**E**) e do campo magnético (**H**), na forma [13,20].

$$F(\vec{E},\vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j - \alpha_{ij}E_iH_j - \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k - \frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k - \ldots \quad \textbf{(1)}$$

com ε_0 e μ_0 senso as respectivas permissividade elétrica e permeabilidade magnética do vácuo, $\boldsymbol{P}_i^S$ e $\boldsymbol{M}_i^S$ correspondem à polarização e magnetização espontâneas respectivamente, e ε_{ij} e μ_{ij} são as respectivas permissividade elétrica e permeabilidade magnética do material [12,13,20]. O tensor α_{ij} representa a susceptibilidade magnetoelétrica e descreve o efeito magnetoelétrico linear, ou seja, o acoplamento que ocorre na indução da polarização por meio da aplicação de um campo magnético, ou na indução da magnetização induzida por um campo elétrico. Os tensores β_{ijk} e γ_{ijk} representam os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico quadrático.

Diferenciando a equação 1, os termos de polarização e magnetização são encontrados, na forma [12,13,20].

$$P_i(\vec{E},\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_j + \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \gamma_{ijk}E_jE_k + \ldots \quad \textbf{(2)}$$

$$M_i(\vec{E},\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0\mu_{ij}H_j + \alpha_{ij}E_i + \beta_{ijk}E_iH_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \ldots \quad \textbf{(3)}$$

A resposta magnetoelétrica é limitada pela relação.

$$\alpha_{ij}^2 < \varepsilon_{ii}\mu_{jj} \qquad \textbf{(4)}$$

ou, de forma mais rigorosa, por.

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_{ii}^e \chi_{jj}^m \qquad \textbf{(5)}$$

sendo χ_{ii}^e e χ_{jj}^m as susceptibilidade elétrica e magnética do meio. Isso implica que o efeito magnetoelétrico só pode ser elevado em materiais que sejam ferroelétricos e ferromagnéticos, simultaneamente [12,13,20].

Entretanto, combinar em uma mesma fase a ferroeletricidade com o ferromagnetismo não é uma tarefa das mais fáceis do ponto de vista experimental, posto que cada um desses ordenamentos tem suas peculiaridades, sejam elas físicas, estruturais e/ou eletrônicas. Dentre os fatores que mais contribuem para essa dificuldade, são de destaque: simetria, propriedades elétricas e químicas [7,12,13].

Em termos de simetria de rede, existem 31 grupos pontuais que apresentam polarização elétrica, e outros 31 que apresentam polarização magnética, sendo que dos 62 totais somente 13 grupos[2] apresentam a combinação de ambas as polarizações, o que aumenta a dificuldade da existência desse acoplamento [12,13,20].

No que diz respeito às propriedades elétricas, tem-se que materiais em que a polarização espontânea é evidenciada se apresentam como isolantes, para que não haja a indução de uma corrente interna. Já materiais ferromagnéticos são geralmente metais, o que os leva a um regime de condução elétrica do tipo “condutor”. Para contornar essa incompatibilidade, materiais que apresentam ordens magnéticas do tipo ferrimagnético e antiferromagnético, e que por sua vez apresentam ferromagnetismo fraco (*weak-ferromagnestism*), se tornam alternativas plausíveis, uma vez que materiais com essas ordens magnéticas podem ser encontrados como semi-isolantes [7,12].

No entanto, o fator mais restringente para a obtenção do acoplamento magnetoelétrico é a configuração eletrônica da subcamada d^n do sítio B. A ferroeletricidade comumente ocorre quando a configuração eletrônica da subcamada *d* dos cátions do sítio B está vazia (óxidos com estrutura perovskita), ou seja, configuração d^0.

---

[2] *Os 13 grupos são: 1, 2, 2´, m, m´, 3, 3m´,4, 4m´m´, m´m2´, m´m´2´, 6 e 6m´m´.*

Isso se torna um fator limitante para que ocorra o acoplamento magnetoelétrico uma vez que sem elétrons para criarem momentos magnéticos localizados, nenhuma ordem magnética ocorrerá [7,12]. Algumas ideias para contornar esse problema foram sugeridas, dentre elas, a de Smolenskii *et al* [9] que sugere substituir parte dos cátions magnéticos d^0 por metais de transição d^n, o que acarretaria uma baixa temperatura de transição magnética e um fraco acoplamento magnético [7,12,20].

De forma geral, existem dois grandes grupos de multiferroicos, que são denominados por "tipo I" e "tipo II" [10]. Os chamados tipo I, ou primeira classe, são aqueles em que a ferroeletricidade e o magnetismo surgem de diferentes fontes e independentemente um do outro, podendo existir algum acoplamento entre eles, porém de forma fraca. A perovskita de maior destaque e que pertencente a este grupo é o $BiFeO_3$. Já os multiferroicos do tipo II, são aqueles em que o magnetismo causa a ferroeletricidade e vice-versa, implicando em um forte acoplamento (geralmente causado pelo spin-orbita) entre tais parâmetros. Exemplo deste materiais são o $TbMnO_3$, $TbMn_2O_5$ e $Ni_3V_2O_3$ [21].

2.2. Materiais Cerâmicos e Estrutura Perovskita

O termo cerâmica tem sua origem fundada na palavra grega *Keramos* que no vocabulário de origem grega significa "material queimado". Isso implica que para algumas das propriedades desejadas no material cerâmico possam ser exploradas, o material deve passar por um processo de tratamento térmico em altas temperaturas [22].

As cerâmicas geralmente estão associadas a uma mistura de ligações iônicas, covalentes e metálicas, podendo ser classificadas em dois tipos: tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais são compostas por argila e silício, enquanto as avançadas são conhecidas por serem compostas de materiais óxidos, nitretos, carbonetos, boretos e silicatos, o que as torna altamente essencial para o crescimento e prosperidade da indústria e humanidade [22]. Entre as cerâmicas avançadas encontram-se as cerâmicas de óxidos tipo perovskita, que devido à sua valência mista proporcionam uma gama de propriedades físicas e químicas, com destaque para as elétricas, dielétricas, magnéticas, piezelétricas, supercondutoras e ópticas [8].

A estrutura perovskita é conhecida desde a descoberta do mineral $CaTiO_3$ pelo Geólogo *Gustav Rouse***,** em 1839, que mais tarde foi batizada com esse nome em homenagem ao mineralogista russo *Lev A. Perovski* [23]. Desde então, a família de materiais que apresentam a estrutura do tipo ABX_3 (Fig. 2.3), no qual A e B são cátions

metálicos de diferentes tamanhos, coordenados por um octaedro de ânions não metálicos do sítio X (Oxigênio ou Flúor), destaca-se na engenharia de materiais devido à sua diversidade nas propriedades físicas, tais como, comportamento multiferroico, ferroeletricidade, ferromagnetismo, piezoeletricidade, entre outros, principalmente a possibilidade de substituições química nos sítios A e B [23].

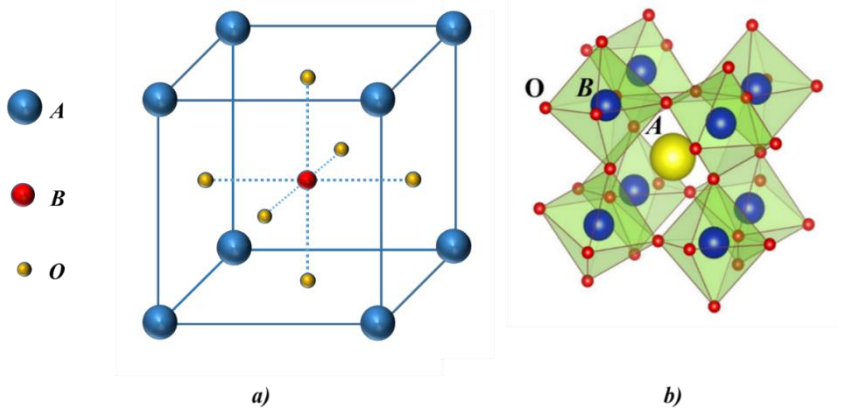


Figura 2.3 - Representação perovskita tipo ABO_3 (a) para uma célula unitária, e (b) visualizada a partir dos octaedros [24].

A perovskita ideal apresenta estrutura cristalina cúbica, pertencente ao grupo espacial *Pm3m*, sendo A geralmente cátion de maior raio iônico e B um metal de transição. O cátion A, tem número de coordenação 12, enquanto o cátion que se situa no sítio B, tem raio iônico menor, e número de coordenação 6, ocorrendo assim ligações que podem ser fortemente iônicas, covalentes ou fortemente hibridizadas [25,26].

Essas ligações acarretam distorções na estrutura cúbica, ocasionando a formação de compostos com estruturas ortorrômbica, romboédricas, tetragonais, monoclínicas (Fig. 2.4) sendo as três últimas mais difíceis de serem formadas [17,25]. As forças que causam as distorções e deslocamentos para que ocorram mudanças na simetria da rede são muito complexas, uma vez que envolvem a interação de múltiplos corpos, tornando quase impossível uma descrição analítica. De forma geral, é sabido que essas forças competem entre si para estabilizar uma dada simetria que, para atingir a menor energia, existe a necessidade de que ocorra um delicado balanço entre as mesmas.

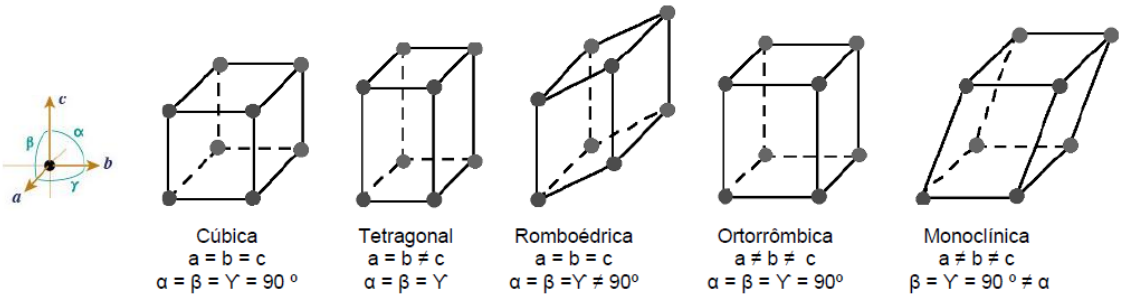


Figura 2.4 - Simetrias de rede no qual a estrutura perovskita pode ser encontrada [27].

De fato, para que a estabilidade da estrutura perovskita seja alcançada, se torna necessário obedecer os seguintes pré-requisitos: existência de um arranjo BX_6 estável e, o cátion A com tamanho adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros [27]. Dessa forma, existe um limite tolerável no tamanho dos cátions, para que se forme uma estrutura perovskita. Esse tamanho é definido pelo fator de tolerância de Goldschimidt[3] [26,28].

Distorções da estrutura cúbica ideal, para simetrias menores, ocorrem devido à variação da temperatura para que a estrutura atinja a estabilidade. Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância para ferroeletricidade, já que justamente são essas distorções que provocam o desequilíbrio de cargas que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade em grande parte dos materiais ferroelétricos

A estrutura cúbica de uma perovskita ferroelétrica é observada acima da chamada temperatura de Curie[4], com o centro de cargas positivas (cátions A e B) e negativas (ânions de O) sendo coincidentes, levando a uma ausência de polarização (Fig. 2.5a) e consequentemente um material não ferroelétrico. No entanto, em temperaturas abaixo da temperatura de Curire, ocorrem distorções na estrutura cúbica e, em função de deslocamentos do cátion B em relação ao eixo do octaedro de oxigênio (Fig. 2.5b), uma série de fases de baixa simetria é formada (tetragonal, romboédrica, monoclínica e ortorrômbica, por exemplo), que podem por sua vez, se apresentarem como fases ferroelétricas [17,28].

---

[3] $t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$, *sendo R_A, R_B e R_O os raios iônicos dos respectivos átomos. No caso da perovskita este valor fia entre 0,8 e 1,1. Com o fator de tolerância extrapolado além deste valor, a estrutura deixa de ser perovskita e passa a ser, por exemplo, ilmenita, calcita e aragonita* [28].

[4] *Temperatura na qual o ordenamento elétrico muda de ferroelétrico para paraelétrico, associado a mudança de simetria de rede de uma menos simétrica para a simetria cúbica.*

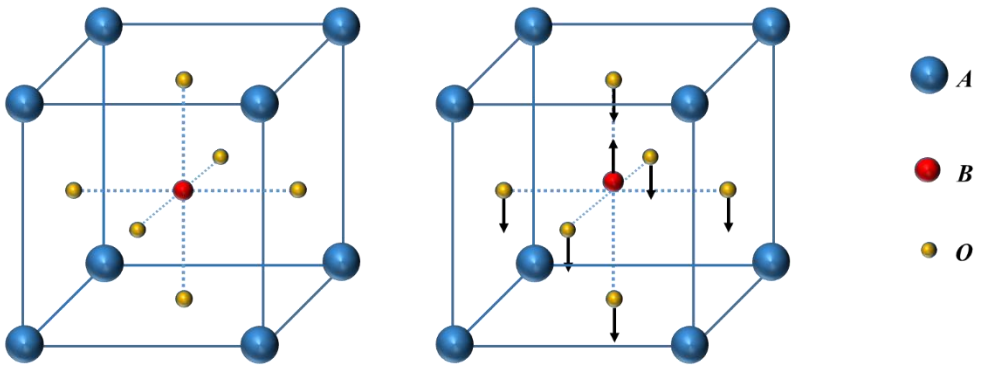


Figura 2.5 - Representação da estrutura cúbica sem polarização (a), e estruturas polarizadas (b).

Uma das teorias que englobam essa mudança nas posições atômicas diz que quando uma perovskita é sintetizadas acima da temperatura de Curie, surge uma simetria cúbica devido ao fato de que a posição média dos cátions é equivalente a posição média dos ânions [12], acarretando em uma estrutura eletricamente neutra, ou seja, estado paraelétrico. Essa equivalência é explicada pelos chamados fônons de modo suave ("soft-mode" phonon), considerados como vibrações particulares da rede cristalina que tendem a igualar as forças e manter os átomos em suas posições quando acima da temperatura de Curie [12]. Conforme ocorre uma diminuição na temperatura, acontece um "congelamento" dos modos vibracionais até que eles cheguem a zero na temperatura de Curie. Neste momento, cessa a força devido aos fônos e os íons começam a se mover de forma espontânea, mudando da simetria cúbica para uma de menor energia.

Assim, as simetrias das estruturas perovskitas se diferem uma das outras por meio das posições de seus átomos, que podem ser diferenciadas tanto através do deslocamento de íons ao longo dos eixos deformados, como também pela variação dos ângulos entre cada um dos eixos da estrutura perovskita [27].

2.3. *Solução Sólida de Ferrita de Bismuto-Titanato de Chumbo (BFPT)*

A solução sólida ferrita de bismuto-titanato de chumbo, descrita como (1-x)$BiFeO_3$-(x)$PbTiO_3$, foi reportada pela primeira vez na década de 60 por Venevtsev [29], e idealizada por meio da mistura dos precursores ferrita de bismuto (*$BiFeO_3$* - BFO*)* e titanato de chumbo *($PbTiO_3$ - PT)* em variadas estequiometrias (variação do valor de x). Nesta tese, apenas para efeito de simplificação, a solução sólida (1-x)$BiFeO_3$-(x)$PbTiO_3$ será apresentada como BFPT.

Desde que Fedulov e colaboradores montaram o primeiro diagrama de fases estrutural, magnético e ferroelétrico da solução sólida de BFPT (Fig. 2.6(a)) [30], o estudo de materiais cerâmicos se expandiu buscando decifrar suas características e aplicabilidades. Contudo, somente no início do século XXI, ocorreu uma nova gama de interesses acadêmicos pelas promissoras aplicações dos multiferroicos, alavancado principalmente pelos trabalhos de Hill e seus colaboradores [12,31,32]. Esse novo interesse criado pelos multiferroicos, ajudou a impulsionar um novo viés para o estudo das soluções sólidas de BFPT. Por exibirem propriedades elétricas, magnéticas e piezelétricas oriunda de seus precursores, além de inúmeras e variadas aplicações, as soluções sólidas de BFPT continuam em tempos atuais a despertar o interesse da comunidade científica, principalmente pelo fato de que sua aplicabilidade vai desde produtos que apresentem apenas umas das suas referidas propriedades, como também aqueles que possam apresentar a combinação de mais de umas delas, os chamados materiais multifuncionais.

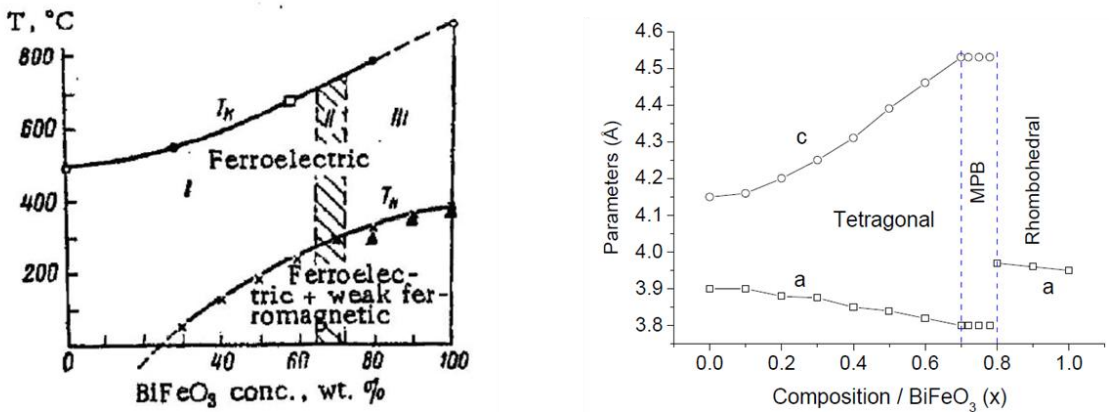


Figura 2.6 – Diagrama de fases estruturais do composto (1-x)$BiFeO_3$ - (x)$PbTiO_3$. *(a) Fedulov 1964, sendo a região* I *Tetragonal,* II *Tetragonal + Romboédrica e* III *Romboédrica. (b) Zhu 2008* [33].

A síntese do BFPT ocorre a partir da ferrita de bismuto (BFO), conhecida como um material multiferróico magnetoelétrico que apresenta uma estrutura perovskita de simetria romboédrica do grupo espacial *R*3*c*, e que tem alta temperatura de transição antiferromagnética-paramagnética (Temperatura de Néel - T_N ~ 370 °C) e transição ferroelétrica-paraelétrica (Temperatura de Curie - T_C ~ 830 °C) [34,35]. Já o composto titanato de chumbo (PT), é descrito como um material ferroelétrico/piezelétrico que também possui uma estrutura perovskita de simetria tetragonal do grupo espacial *P*4*mm*,

e que também apresenta alta temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica (Temperatura de Curie - T_C ~ 490°C) [36].

Dessa forma, as soluções sólidas de BFPT apresentam uma estrutura perovskita do tipo ABO_3, trazendo propriedades magnetoelétricas, ferroelétrica e piezelétricas devido a seus precursores, e estes por apresentarem diferença em suas estruturas, implicam em diferentes simetrias estruturais nas soluções sólidas de BFPT. Tais simetrias vão desde a romboédrica (composições ricas em BFO e consequentemente com acentuado caráter magnético) para uma tetragonal (composições ricas em PT e um consequente aumento em suas propriedades ferroelétricas e piezelétricas), além de poderem apresentar a coexistência de ambas as simetrias em uma região denominada Contorno de Fases Morfotrópico ("Morphotropic Phase Boundary" - MPB) [37], conforme esquematizado na figura 2.7.

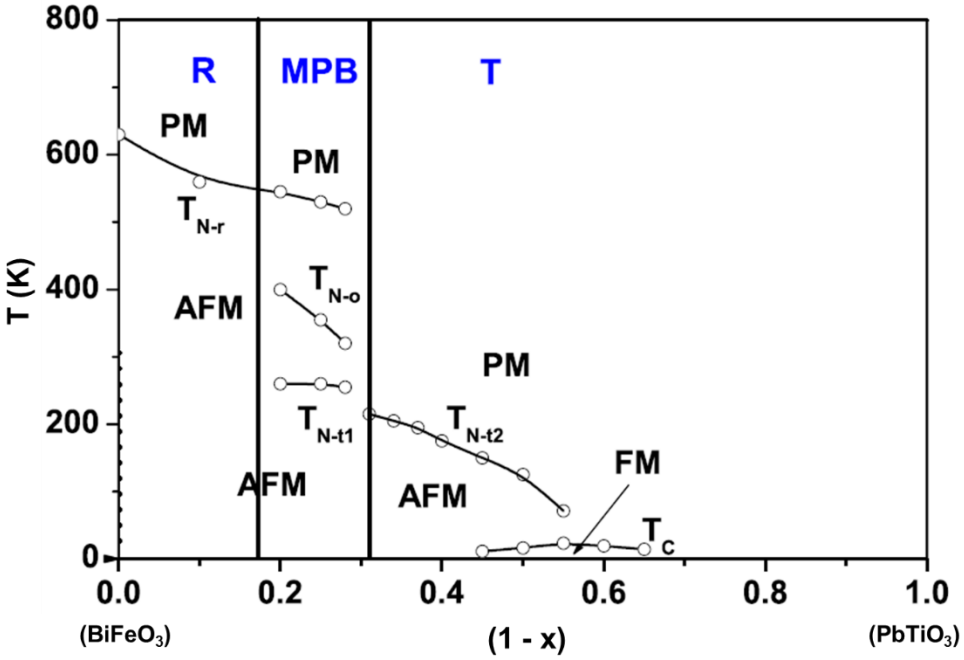


Figura 2.7 - Diagrama de fases das soluções sólidas de (1-x)$BiFeO_3$-(x)$PbTiO_3$. R e T são as simetrias romboédricas e tetragonal, respectivamente; PM e AFM indicam paramagnético e antiferromagnético respectivamente e T_C é a temperatura de Curie e T_{N-r}, T_{N-o}, T_{N-t1}, e T_{N-t2} são as temperaturas de Néel referentes as transições de cada simetria [38].

Assim, quando a sintetização da solução sólida de BFPT ocorre em altas temperaturas, normalmente acima da temperatura de Curie, surge uma simetria cúbica com característica paraelétrica (discutido na seção 2.2). Já quando calcinada abaixo da temperatura de Curie, além de adquirir um caráter ferroelétrico, sua simetria pode variar

entre a romboédrica ou tetragonal, bem como a coexistência de ambas as simetrias (MPB), isso a depender da concentração de PT.

Contudo, a região MPB da solução sólida de BFPT traz algumas discussões sobre temas como a discrepância dos valores estequiométricos no qual a mesma é encontrada, bem como sobre as simetrias que a compõe. A discussão sobre a variação na estequiometria é entendida como uma soma de fatores, com destaque para os diferentes tipos de processamento e preparação das amostras, que por sua vez podem influenciar e distorcer os padrões de difração de raios X, o que leva a um leve deslocamento na localização da região MPB [38-42]. Já em relação às simetrias que integram a região MPB, além das já conhecidas romboédrica e tetragonal, existem estudos que apontam a existência da simetria ortorrômbia [38] e também de uma moniclínica [43]. A ortorrômbica estaria presente dentro da região MPB existindo simultaneamente com a romboédrica e tetragonal, fato este averiguado por meio de dispositivo de interferência quântica supercondutora ou SQUID [38]. Já a simetria monoclínica, atuaria como mediadora na interface das simetrias romboédrica e tetragonal [43,44].

Mesmo com a discussão em torno do intervalo estequiométrico que envolve a MPB, é de senso comum reconhecer as características da solução sólida de BFPT quando sintetizadas com estequiometrias próximas a essa região. Dentre estas, sabe-se que ocorre um aumento da tetragonalidade[5] conforme ocorre um aumento no percentual do composto BFO, atingindo seu maior valor para x ~ 0,3 (c/a = 1,187). Também nessa região de x ~ 0,3, ocorre um aumento na condutividade elétrica. Por outro lado, quando ocorre um aumento na porcentagem de PT, a introdução dos íons diamagnéticos de Ti^{4+} traria uma primeira ideia de que a momento magnético iria diminuir. Porém, essa inserção de Ti^{4+} leva a uma mudança na cicloide dos íons Fe^{3+} do composto BFO, e isso faz com que seja alterada a orientação e consequentemente a distância entre os íons de ferro, o que faz surgir um aumento no momento magnético do BFPT. Importante salientar que este aumento ocorre principalmente na região MPB, pois ao continuar acrescentando PT ao sistema, a introdução excessiva de Ti^{4+} tende a “diluir” a concentração de íons Fe^{3+}, diminuindo o momento magnético do BFPT [38, 45-47].

Por outro lado, alguns estudos têm mostrado que a dopagem do composto BFPT com elementos como manganês *(Mn)*, gálio *(Ga)* e lantânio *(La)*, tendem a interferir em algumas das características presentes no BFPT, como por exemplo, aumento da resistividade elétrica e a rigidez dielétrica do composto, entre outros [48].

[5] A tetragonalidade é o valor aferido pela razão entra os parâmetros de rede c/a

No caso da dopagem feita com *La*, resultados relataram que conforme ocorre um acréscimo do mesmo, uma diminuição da tetragonalidade e aumento nos sinais das propriedades ferroelétricas e piezoelétricas aparecem, do mesmo modo que a relação tetragonal *c/a* diminui drasticamente, com valores que podem variar de *1,10 - 1,01* para concentrações de Lantânio que variam de 0 - 30% mol [48,49].

Mais adiante, na seção de filmes finos, serão discutidas algumas das características apresentadas pelas solução sólidas de BFPT quando sintetizadas em forma de filmes finos.

2.4. Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica de um material traz inúmeras informações sobre seu comportamento quando submetido à aplicação de um campo elétrico (**E**), sendo que uma completa caracterização passa pelas mais diversas análises, tais como espectroscopia de impedância e sua variáveis (constante dielétrica, curva C-V, etc), histerese ferroelétrica, efeito fotovoltaico entre outras. De forma geral, essas informações fazem um completo mapa do material, conhecendo seu comportamento e então as possíveis aplicabilidades às quais ele pode estar sujeito.

2.4.1. Propriedades Dielétricas

As propriedades dielétricas trazem as mais variadas informações sobre a estrutura dos materiais, resistividade, polarização, densidade de corrente, curva C-V, entre outros aspectos que, por exemplo, são de extrema importância para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos cada vez mais eficazes e de menor tamanho. A classificação de um material como sendo isolante (dielétrico), semicondutor ou condutor, implica em diferentes resultados experimentais quando sujeitos a um campo elétrico externo, seja ele intenso ou não, de maneira que os diferentes fenômenos que ocorrem em sua estrutura interna, levam os materiais a diferentes tipos de aplicabilidade.

Quando um campo elétrico (**E**) é aplicado em um metal, as cargas elétricas que se encontram livres no interior do material tendem a se movimentar para a superfície do mesmo, seguindo a direção do campo elétrico, de maneira que um acúmulo de cargas elétricas em sua superfície é presenciado. Diferentemente a este processo, quando um material dielétrico é submetido a ação de um campo elétrico uniforme ou variável, as cargas em seu interior que agora não mais se encontram livres, apenas se deslocam

internamente, ocorrendo assim um rearranjo em sua organização, e então formando diversos dipolos elétricos (Figura 2.8) [50].

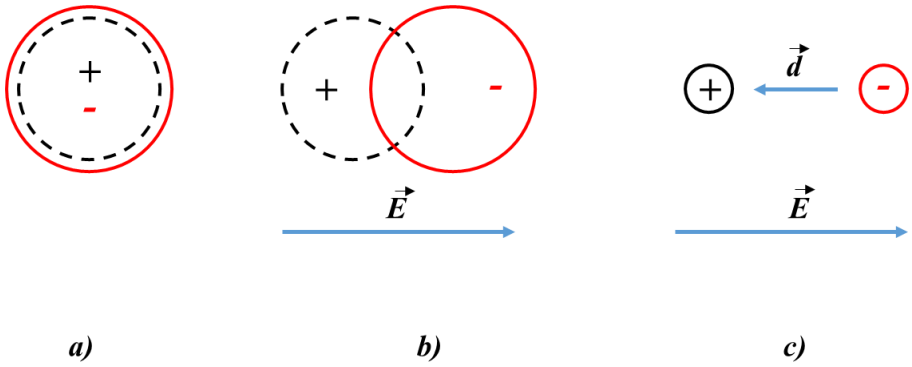


Figura 2.8 - Representação esquemática da polarização de um átomo quando submetido a um campo elétrico externo. Sem a presença do campo (a) o centro de carga positiva coincide com o centro negativo; (b) Com aplicação do campo, esse equilíbrio deixa de existir; (c) e gera um dipolo elétrico.

Cada um desses dipolos elétricos, representam um momento de dipolo ***p,*** dado por [51].

$$\vec{p} = q\vec{d} \tag{6}$$

sendo q a intensidade de cargas elétricas (positiva ou negativa) e **d** o vetor distância entre as cargas. Para o caso de uma distribuição qualquer de cargas ρ(**r**), o momento de dipolo é dado por [51].

$$\vec{p} = \int_V \vec{r}\,\rho(\vec{r})d^3(\vec{r}) \tag{7}$$

Essa separação de cargas é conhecida como polarização elétrica (**P**), que macroscopicamente é interpretada como sendo a somatória dos momentos de dipolos em um certo volume V, ou seja [51].

$$\vec{P} = \frac{1}{V}\sum \vec{p}_i \tag{8}$$

Assim, quando não há campo externo sendo aplicado a um material dielétrico, seus momento de dipolos elétricos ficam orientados de forma aleatória, resultando em uma

polarização nula. Já quando o material é submetido a um campo elétrico externo ocorre o surgimento de uma polarização devido a orientação dos momentos de dipolo elétrico no sentido oposto ao do campo elétrico [51,52]. Essa polarização, por sua vez, faz com que surja um campo elétrico no interior do material, composto por duas componentes: uma referente à densidade volumétrica de cargas de polarização e a outra ligada à densidade superficial de cargas de polarização. Tendo a mesma direção, porém sentido oposto ao campo externo, o campo elétrico interno criado pela polarização dos dipolos, implica em uma diminuição no valor do campo elétrico macroscópico no interior do dielétrico. Alguns dielétricos quando desligados do campo elétrico externo, têm sua polarização tendendo a zero, classificando estes como dielétricos lineares [51,52]. Já outros dielétricos, permanecem polarizados quando não mais expostos a campos elétricos externos, esses são conhecidos como ferroelétricos (assunto da próxima sessão).

Uma importante grandeza ligada a polarização elétrica, é o chamado deslocamento elétrico (**D**), que traz informações de como o material responde quando sujeito a aplicação de um campo elétrico externo. Esse deslocamento é dado por [51].

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}_a + \vec{P} \qquad \textbf{(9)}$$

sendo **D** o deslocamento elétrico, ε_0 a permissividade elétrica do vácuo e $\mathbf{E_a}$ o campo elétrico aplicado, o que deixa claro que a polarização surge devido ao campo elétrico. De fato, uma relação mais estreita entre a polarização e o campo elétrico, vem da equação 10 [51].

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \qquad \textbf{(10)}$$

com χ_e sendo a constante de proporcionalidade chamada de susceptibilidade elétrica do meio. Tal constante de proporcionalidade traz informações sobre parâmetros como temperatura, pressão entre outros e efeitos ocasionados na estrutura atômica do material. É importante salientar que agora o campo elétrico **E**, é o campo total, ou seja, com todas suas contribuições presentes [50,52]. Quando as equações 9 e 10 são combinadas, a relação entre χ_e, ε_0 e ε fica da seguinte forma [51].

$$\chi_e = \varepsilon - \varepsilon_0 \qquad \textbf{(11)}$$

Existem mecanismos responsáveis pelo surgimento dos dipolos elétricos nos materiais e, consequentemente das polarizações elétricas quando o material está sujeito a campos externos de baixa intensidade, são eles [53]:

- Polarização Eletrônica: Devido ao deslocamento das nuvens negativamente carregadas em relação ao núcleo.
- Polarização Atômica ou iônica: Envolve o deslocamento em sentidos opostos de íons positivos e negativos quando sujeitos a ação de um campo elétrico aplicado.
- Polarização Dipolar ou orientacional: Devido a orientação de dipolos permanentes na direção e sentido do campo elétrico.
- Polarização Interfacial: A polarização iônica também ocorre quando as cargas livres do dielétrico são atraídas pelos eletrodos polarizados.

Quando o campo elétrico externo aplicado ao material é variável no tempo, os mecanismos de polarização continuam válidos. Uma mudança ocorre na constante dielétrica que agora se torna uma grandeza complexa, dada por [51,53].

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \qquad \textbf{(12)}$$

Sendo ε' a permissividade dielétrica relativa e ε'' o fator de perda dielétrica, que está relacionado à dissipação de energia que ocorre durante a orientação dos dipolos. Geralmente o fator de perda dielétrica é determinada por um parâmetro conhecido com tangente de perda, dada por [51,53].

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad \textbf{(13)}$$

sendo δ o ângulo de perda.

O tempo em que ocorrem os processos de polarização e despolarização, ajuda a determinar as propriedades dielétricas do material. Por exemplo, a polarização eletrônica e atômica, associadas às vibrações dos elétrons e dos átomos, ocorrem em intervalos de tempos muito curtos (~10^{-15} s), e pertencem a um regime de ressonância, uma vez que quando a frequência do campo aplicado se aproximar da frequência natural de oscilação do sistema, ocorrerá uma ressonância. Já a polarização e despolarização orientacional de

cargas espaciais ocorrem em tempos mais longos e dependem do meio dielétrico. Tais processos são chamados de relaxação [52,53].

2.4.2. Ferroeletricidade

Como dito anteriormente, alguns materiais dielétricos quando submetidos a ação de um campo elétrico externo ficam polarizados durante o tempo de atuação deste campo. Com a ação do campo finalizada, a polarização também é desfeita. Porém, existem alguns outros materiais dielétricos que, após o campo elétrico externo não atuar mais sobre ele, continuam apresentando uma polarização, conhecida como polarização remanescente, e esta por sua vez tem seu sentido alterado conforme a orientação do campo elétrico aplicado. Esse fenômeno é conhecido como ferroeletricidade e está presente nos materiais chamados materiais ferroelétricos.

O estudo da ferroeletricidade teve início em 1920 com Joseph Valasek, quando ao estudar as propriedades dielétricas do sal de Rochelle *($NaKC_4H_4O_6 4H_2O$)* verificou que a polarização espontânea apresentada pelo sal era capaz de sofrer uma inversão quando sujeita à ação de um campo elétrico externo. Porém, o termo ferroeletricidade só foi adotado na década de 40, pelo fato de que os ciclos de histereses ferroelétrica (Fig. 2.9) apresentado por Valasek eram semelhantes aos ciclos de histerese ferromagnética [54].

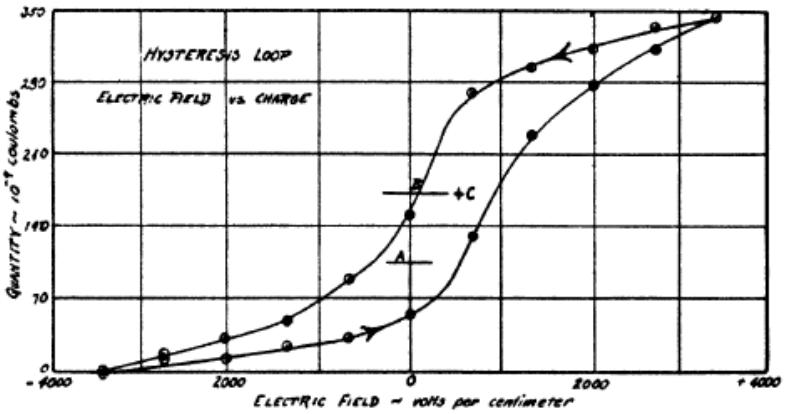


Figura 2.9 - *Ciclo de histerese ferroelétrica reportado por Joseph Valasek* [55].

De início os materiais ferroelétricos não despertaram muito interesse devido à falta de interpretação teórica e a aplicabilidade tecnológica. Somente na década de 40, com a descoberta de propriedades ferroelétricas do titanato de bário ($BaTiO_3$), é que as pesquisas sobre o assunto começaram a se alavancar novamente [56]. Atualmente, materiais que possuem essa característica ferroelétrica ajudam a ampliar a evolução tecnológica em

dispositivos como transdutores, sensores, acopladores e atuadores, condensadores, memórias não voláteis, entre outros.

Assim, os materiais ferroelétricos além de serem dielétricos não lineares apresentam uma polarização espontânea que ocorre devido à distorção da célula unitária, e que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Vale ressaltar que, de modo geral, o comportamento de um material ferroelétrico é alterado de acordo com a temperatura de Curie (T_c). Quando os materiais se encontram em temperaturas superiores, os mesmos assumem um caráter não polar e sua ordem ferroelétrica é destruída. Já à temperaturas inferiores a T_c, eles assumem uma fase polar (variadas simetrias), agora com propriedades ferroelétricas [57].

Considere a célula unitária do titanato de bário (Fig. 2.10) onde, devido aos deslocamentos relativos entre os íons O^{2-} e Ti^{4+}, surge uma assimetria na rede cristalina, gerando um momento de dipolo iônico permanente associado a cada célula unitária e, consequentemente, uma polarização espontânea [57].

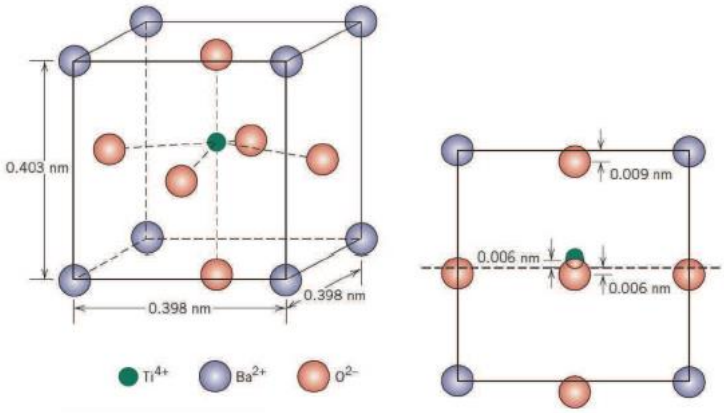


Figura 2.10 - *Célula unitária do Titanato de Bário, em uma perspectiva isométrica, e com vista lateral de uma das faces, para demonstrar o deslocamento do centro da face* [57].

Em materiais ferroelétricos, é possível observar determinadas regiões que possuem momentos de dipolos orientados de maneira uniforme. No entanto, ao olhar o ferroelétrico como um todo, ele é formado por um aglomerado dessas regiões, com cada uma delas tendo orientação própria (Fig. 2.11 (a)). Tais regiões, são chamadas de domínios ferroelétricos. Na ausência de campo elétrico externo, a polarização macroscópica do material é nula. Já com a aplicação de um campo elétrico externo, as distintas orientações se reorganizam de maneira a se orientarem na mesma direção do campo elétrico, ocasionando assim uma polarização no material (Fig. 2.11 (b)). Com a retirada do campo

elétrico, o material continua polarizado, com a chamada polarização remanescente (Fig. 2.11 (c)) [56].

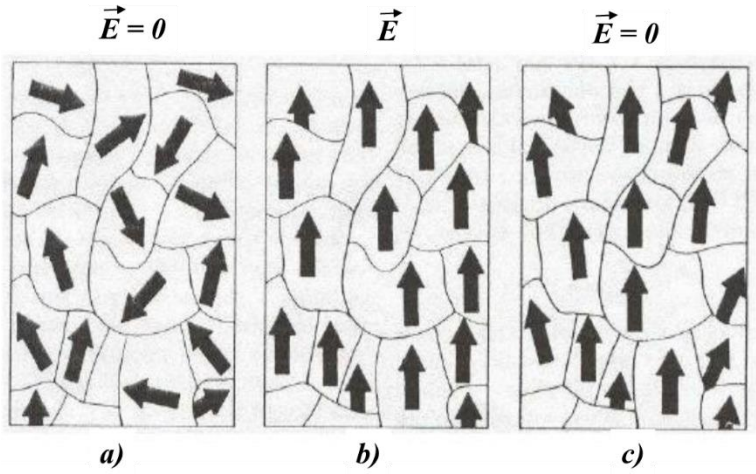


Figura 2.11 - *Representação dos domínios ferroelétricos, (a) quando dispostos de maneira aleatória da ausência de um campo elétrico externo; (b) orientados em uma mesma direção devido a atuação de um campo elétrico externo; (c) orientação permanente dos dipolos após a retirada do campo elétrico. Adaptada de* [56].

Um fator de grande importância nos materiais ferroelétricos, é que a relação entre a polarização e o campo elétrico aplicado em temperaturas abaixo de T_c é não-linear, gerando assim uma curva de histerese ferroelétrica. A curva de histerese é uma da mais importantes medidas a serem realizadas nos materiais ferroelétricos, buscando caracterizar seu comportamento elétrico. A figura 2.12 apresenta os tipos de histerese que podem ser encontradas, sendo que cada uma delas deixa claro o comportamento do material em estudo [58]. Assim, a figura 2.12 (a), mostra um comportamento linear típico de um material dielétrico, em contraste com a curva não-linear característico de um material ferroelétrico em (b). Já as curvas (c) e (d) mostram ciclos de histerese de materiais que se comportam como ferroelétrico relaxor[6] e antiferroelétrico[7], respectivamente.

[6] *Diferente dos ferroelétricos clássicos que apresentam um temperatura de transição ferroelétrica-paraelétrica bem definida, o ferroelétrico relaxor apresenta um faixa de temperatura onde pode ocorre essa transição.*
[7] *Não apresenta o fenômeno de histerese abaixo da temperatura de transição.*

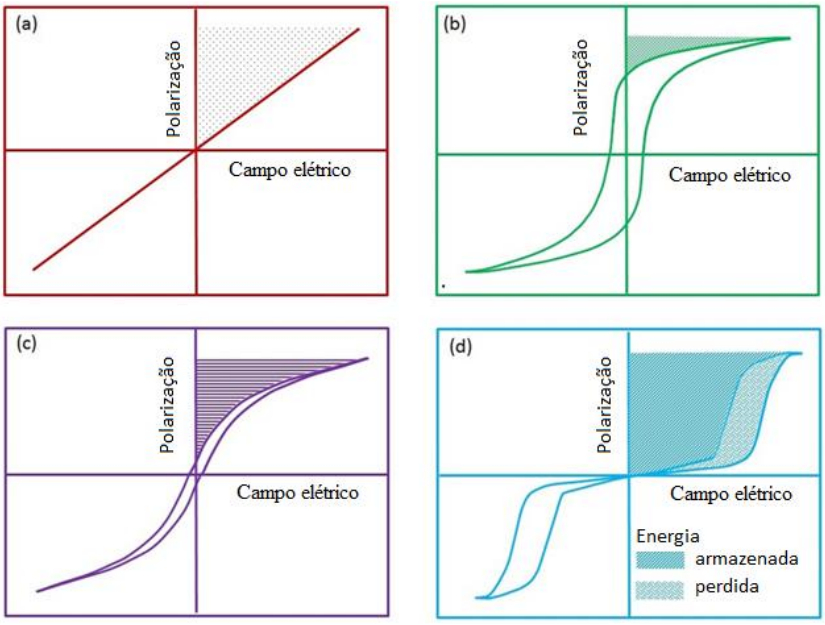


Figura 2.12 - *Curvas de Histereses de diferentes cerâmicas ferroelétrica: (a) Dielétrico; (b) Ferroelétrico (c) Ferroelétrico Relaxor; (d) Material antiferroelétrico* [58]

Assim, o ciclo de histerese típico de um material ferroelétrico é esquematizado e detalhado pela figura 2.13.

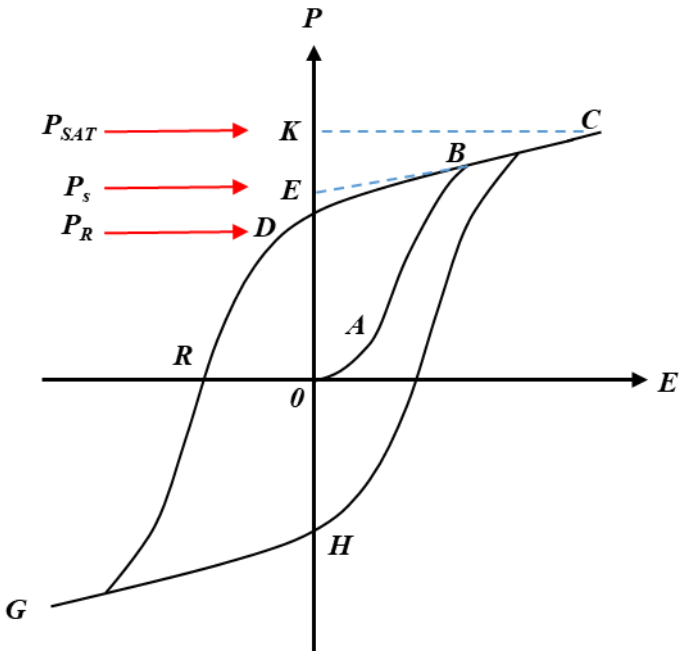


Figura 2.13 - *Diagrama esquemático de Histerese Ferroelétrica. Adaptado da referência* [52]

Para campos elétricos externos de baixo valor, a polarização cresce linearmente com este campo (curva 0A). Para valores elevados, a relação passa a ser não-linear e os

domínios começam a se orientar (curva AB), até que a polarização atinge um seu estado de saturação, valor de P_{SAT}, onde a maioria dos domínios estão alinhados (curva BC). Conforme o campo externo é retirado, a polarização tende a cair (curva CBD). Ao extrapolar a curva CB, o eixo da polarização é interceptado em Ps, que representa a polarização espontânea. A pequena diferença que existe entre P_{SAT} e Ps é devido a contribuição dos dipolos induzidos pelo campo externo, que geralmente pode ser desprezada pelo seu baixo valor. Já a polarização remanescente é dada pelo ponto P_R. Este valor é menor do que Ps, uma vez que ao retirar o campo externo, os domínios tendem a perder o paralelismo de sua orientação, diminuindo a contribuição para a polarização total. Quando o campo externo é aplicado em sentido oposto à polarização espontânea, a mesma tende a ir a zero (curva DR). O campo requerido para este acontecimento é chamado de campo coercitivo, sendo dependente da temperatura, frequência e do tipo de onda que está sendo aplicada. Para campos mais elevados do que o campo coercitivo, a direção da polarização é novamente invertida, indicando que os domínios ferroelétricos existem mesmo antes da aplicação de um campo externo, e a movimentação das paredes de domínio que provocam a inversão da polarização. A área do ciclo (CBDRGHC) representa a energia dissipada por todos os mecanismos possíveis no interior do material durante cada ciclo de oscilação do campo externo [52,59]

De forma geral, a existência ou não da ferroeletricidade ocorre devido a um complicado equilíbrio entre as forças de curto alcance e considerações adicionais que envolvem as ligações químicas no material que estabilizam as distorções necessárias para que a fase ferroelétrica ocorra [52].

2.5. Energia Fotovoltaica

O conceito de energia sempre esteve presente no cotidiano da humanidade, que vai desde a procura por alimentos feita pelos homens primitivos para poder suprir sua alimentação diária, passando pela idade média (1400 d.C), quando o homem começou a fazer uso de fontes de energia como quedas de água, carvão mineral e energia proveniente dos ventos. Já a partir da revolução industrial de 1875, o desenvolvimento da máquina a vapor ampliou a capacidade industrial e, mais tarde já no século XX, o aprimoramento da máquina a vapor levou ao desenvolvimento de motores a combustão interna com derivados do petróleo, deixando a humanidade cada vez mais dependente do petróleo [3].

Atualmente, a eletricidade é a principal fonte de luz, calor e força que a sociedade moderna tem a sua disposição, de maneira que tudo a sua volta se resume no uso de eletricidade. Isso fez com que a preocupação com a manutenção e preservação do meio ambiente e a intensa procura pela diversificação das matrizes energéticas ganha-se um olhar mais cuidadoso, principalmente pelos países que procuram uma maneira de diminuir a emissão de gases poluentes na atmosfera, causados principalmente pelas fontes de carvão, como também diminuir o aquecimento global, conforme acordo firmado no acordo de Paris em Dezembro de 2016 na 21° *COP21* [4]. Hoje em dia, tanto no Brasil como por todo o mundo, existe uma gama de matrizes para a geração de energia elétrica, sendo as de maior destaque usinas hidroelétricas, termoelétricas e nucleares, bem como, de maneira menos intensa, as produzidas por meio de energia eólica, biomassa, solar entre outras. Dentro desse cenário de busca por melhorias em termos de poluição e proteção ao meio ambiente, a energia proveniente do Sol, que pode ser ramificada em diversos processos, vem ganhando cada vez mais um destaque em seu desenvolvimento e aperfeiçoamento, principalmente no que se remete à geração de energia fotovoltaica[8], uma vez que seu campo econômico tem sido ampliado nos últimos anos e os olhares acadêmicos têm se intensificado cada vez mais.

2.5.1. Radiação Solar

A energia proveniente da radiação solar é classificada como uma fonte de energia renovável, ou seja, uma forma de geração de energia que não afeta o meio ambiente e o clima da Terra uma vez que não libera gases poluentes que ajudam a ampliar o efeito estufa. De fato, o Sol é a fonte de energia natural da Terra, sendo ele responsável pela circulação das correntes globais dos ventos e dos oceanos, pelo ciclo de evaporação e condensação da água, que por sua vez, cria rios e lagos, como também é responsável pelos ciclos da vida, ciclos biológicos e da fotossíntese [60].

A energia vinda do Sol é gerada por meio do processo de fusão nuclear que ocorre devido à combinação de dois átomos de hidrogênio formando um átomo de hélio[9]. Durante esse processo, parte da massa é “perdida”, liberando uma gigantesca quantidade de energia que é transmitida para a Terra em forma de ondas eletromagnéticas (radiação solar) [61]. Todo este processo de fusão no interior do Sol ocorre em elevadas temperaturas e com diferentes faixas espectrais de acordo com o tipo de interação com a matéria, de maneira

[8] *Energia gerada através da conversão direta de radiação solar em eletricidade.*
[9] *Esse processo de fusão é conhecido como reação das cadeias pp (próton-próton).*

que a faixa espectral dessa radiação se encontra em diferentes regiões (Figura 2.14). Por outro lado, a radiação emitida pelo Sol também depende de sua temperatura, o que é chamado de radiação térmica. Isso faz com que de alguma parte, a radiação emitida dependa de algum modo de sua composição. Assim, de forma geral, quando a temperatura do Sol é estimada pela lei de deslocamento de Wien devido a seu espectro de emissão, o mesmo se assemelha à radiação de um corpo negro[10] à temperatura de ~5800K (considerada temperatura da fotosfera) [62].

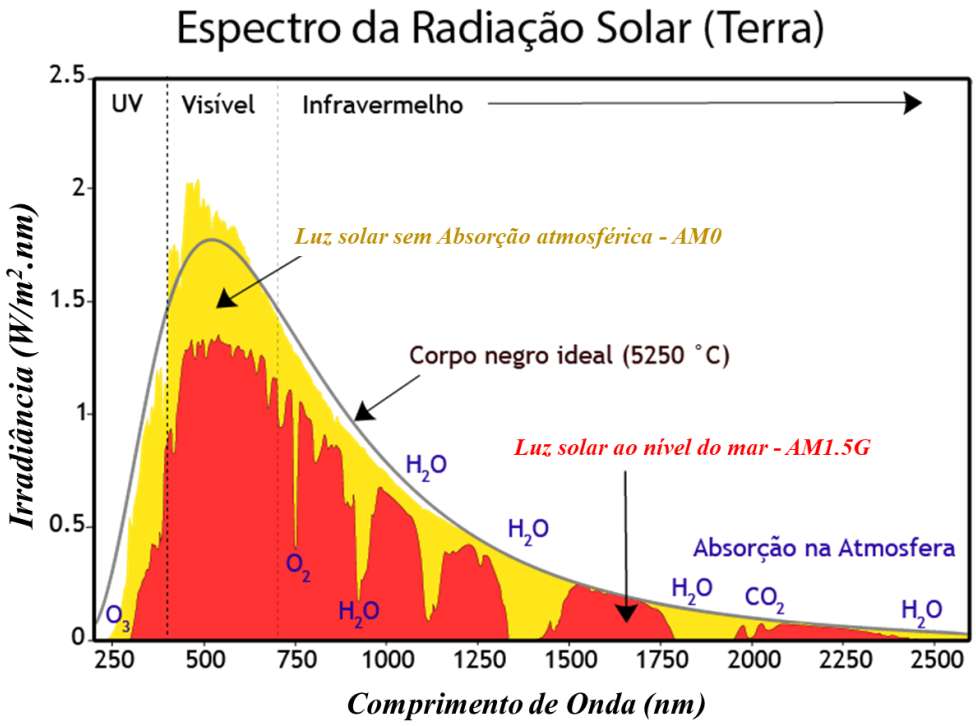


Figura 2.14 – *Espectro da radiação solar.*

Logo, por meio da Lei de Stefan-Boltzmann (Eq. 14) que traz a relação direta entre temperatura e energia emitida por um corpo, é possível quantificar a chamada Irradiância Solar Total (*Total Solar Irradiance* - TSI) do Sol. Com essa lei, é de fácil análise que corpos de maior temperatura apresentem maior emissão por unidade de área, quando comparado a corpos de menor temperatura [63].

$$P = \sigma . T^4 . A \qquad \textbf{(14)}$$

[10] *Corpo Negro é aquele que emite toda radiação por ele recebida, sendo sua radiação determinada pela sua temperatura e pelo comprimento de onda, conforme descritos pela Lei de Planck.*

sendo, P a Irradiância Solar Total à temperatura de $T = 5800\ K$, σ a constante de Stefan-Bolztmann $(\sigma = 5{,}67 \text{ x } 10^{-8}\ \text{Wm}^{-2}\text{T}^{-4})$, e A a área da superfície $(A = 4\pi R^2)$. No caso do Sol, é necessário usar a razão entre o raio da Superfície do Sol, $R_s = 6{,}95700 \text{ x } 10^8\ m$, e o raio de uma esfera de $R_e = 1\ UA = 1{,}496 \text{ x } 10^{11}\ m$, que é a distância entre o Sol e a Terra. Logo, a equação se torna a seguinte [63].

$$A = 4\pi \left(\frac{R_s}{\mathrm{R_e}} \right)^2 \qquad \textbf{(15)}$$

Assim, a Irradiância que atinge a Terra é da ordem de P ~ 1,367 Wm^{-2}. Esse valor pode variar em até 1,5 % de acordo com o método usado para aferição (balão meteorológico, aviões e até mesmo naves espaciais). Mesmo que aproximadamente 30% da energia solar atinja a Terra devido aos processos de reflexão, refração entre outros, dados de 2017 mostram que a energia que o Sol produz em uma hora, equivale a toda energia produzida (desperdiçada e consumida) pelo mundo neste mesmo ano [4,62].

Em meio a toda essa abundância de energia proveniente do Sol, aprimoramentos em matrizes de energia vindas do sol, ganham cada vez mais espaço. Dentre elas, a geração de eletricidade por meio do efeito fotovoltaico em células solares (painéis solares), vem ganhando maior destaque nos últimos anos.

2.5.2. Célula Solar e Semicondutores

Desde que a tecnologia fotovoltaica foi descoberta pelo físico francês Edmond Becquerel em 1839, que ao analisar placas metálicas formadas por Platina ou prata mergulhadas em um eletrólito, ocorria o surgimento de uma pequena diferença de potencial quando as placas eram expostas a luz solar, o efeito fotovoltaico vem sendo utilizado em variadas práticas experimentais que transformam energia solar em energia elétrica [6]. Os estudos que envolvem o aperfeiçoamento e desenvolvimento das células solares vêm se aperfeiçoando desde que Adams e Day, em 1876, produziram a primeira célula solar fotovoltaica composta por Selênio, com rendimento estimado em 1% [64]. Vários foram os estudos em torno desse efeito, buscando sempre melhorias e materiais que apresentassem melhor rendimento.

Em 1905, com a explicação do efeito fotoelétrico dada por Albert Einstein e sua comprovação experimental em 1926 por Millikan, intensificaram-se as contribuições teóricas para a continuidade do estudo fotovoltaico. Em 1918 Czochralski desenvolveu

um processo de crescimento de Silício através de um único cristal [64], porém somente em 1954, com os cientistas D. M. Chapin, C. S. Fuller, e G. L. Pearson do *Bell Telephone Laboratories* em New Jersey, que a aplicação fotovoltaica atingiu sua era moderna, quando os mesmos fabricaram uma célula solar de Silício de junção *pn (p → positivo, n → negativo)* que atingiu uma eficiência de 5% a 6%. Atualmente o Silício (monocristalino, policristalino e amorfo) ainda atua como o material mais usado [65].

Na chamada *"corrida espacial"* os painéis solares tiveram um grande impulso, principalmente por parte do programa espacial dos Estados Unidos (USA) e a antiga URSS, sendo utilizados para o fornecimento de energia que alimentava os satélites lançados ao espaço. Porém, seu elevado custo fez com que a fabricação e aplicação terrestre não fossem feitas em larga escala. Mais tarde, na década de 70, com a escassez do petróleo, houve um pensamento de que a energia solar poderia contribuir de modo significativo na produção de energia mundial, porém devido ao curto tempo de crise do petróleo o desenvolvimento da energia fotovoltaica mais uma vez ficou emperrado. De forma geral, a energia fotovoltaica começou a ter seu verdadeiro reconhecimento no momento em que países como Alemanha e Japão perceberam que para que houvesse um maior desenvolvimento, era necessário que ocorre-se não apenas uma evolução tecnológica, mas também um incentivo no sentido de criar críticas ao mercado, o que cravou de vez a energia fotovoltaica não só como um experimento de laboratório, mas também uma atividade industrial [64].

Logo, a busca por dispositivos que convertam luz solar em energia elétrica (célula solar) de maneira confiável e rentável passa por diversos caminhos, sendo que a combinação ideal para esses dispositivos, seria a baixa quantidade de material com alta eficiência, para poder competir com as células solares convencionais de silício (também chamadas de Primeira Geração) que representa até 90% do mercado [66]. Deste modo, a tecnologia de células solares feitas com filmes finos tem ganhado cada vez mais espaço nas pesquisas, com o intuito de futuramente poder competir com as tradicionais, tanto em rentabilidade como em eficiência. Tais células são formadas por materiais fotossensíveis, depositados sobre materiais de baixo custo, como polímeros, vidros, plásticos ou metais condutores, e revestidas por acrílico ou vidro [67]. Os materiais mais usados para a fabricação de filmes finos fotovoltaicos têm sido o silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe) e disseleneto de cobre-índio-gálio (CIGS), cada um deles com suas particularidades. Por outro lado, células solares produzidas com compostos ferroelétricos vêm ganhando cada vez mais espaço, tendo como destaque, a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$)

devido ao controle de sua deposição camada por camada pelas mais variadas técnicas, e principalmente pelo seu baixo *bandgap*, como também as chamadas perovskitas híbridas de halogeneto orgânico-inorgânico, destacando $CH_3NH_3PbI_3$ (MAPI) pelo potencial de rendimento (acima dos 20 %) [68-70].

Assim, o efeito fotovoltaico, base de funcionamento de uma célula solar, é melhor compreendido ao analisar as propriedades básicas de um material semicondutor, assim como por meio das teorias que descrevem o efeito fotoelétrico. O grande interesse no desenvolvimento de materiais semicondutores está relacionado, principalmente, às suas propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas, o que permite uma gama de aplicações que vão desde transistores, sensores e fotocatalisadores, até células fotovoltaicas entre outras.

As propriedades de um semicondutor ou de um metal são explicadas pela teoria de bandas, que descreve os níveis de energia que os elétrons podem ocupar em um sólido, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli[11]. As chamadas bandas surgem do conceito de interação entre os átomos, ou seja, considera-se dois átomos próximos e em um mesmo nível de energia. Isso faz com que o nível de energia de cada átomo seja influenciado pelo outro átomo, tendo como consequência uma divisão ligeiramente distinta em dois níveis de energia. Assim, a junção de um grande números de átomos, gera diversos níveis de energia praticamente contínuo (n), que por sua vez formam as chamadas bandas de energia, que ficam separadas por lacunas (Banda proibida) onde não existem elétrons (Figura 2.15) [71].

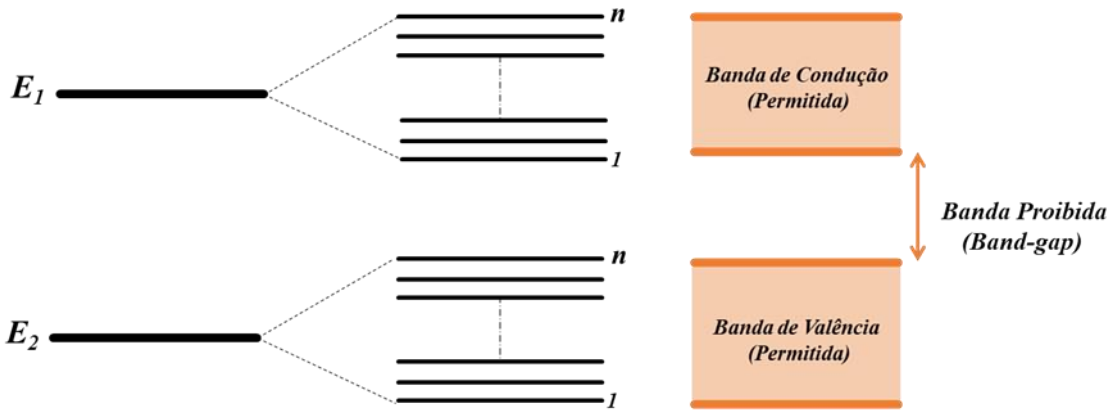


Figura 2.15 - *Exemplificação das bandas de energia em um sólido, esquematizando a transformação de níveis discretos de energia dos átomos isolados (E_1 e E_2), em bandas de energia formado pela aproximação de n átomos e resultando em n estados em cada banda de energia.*

[11] *No máximo dois elétrons podem ocupar um nível de energia bem definidos.*

Tais bandas de energia se encontram acima e abaixo da chamada banda proibida (Fig. 2.15), também chamada de níveis de energia de Fermi (*bandgap*), tal que a relação entre os níveis de energia e a ocupação dos estados é feita pela estatística de Fermi-Dirac que leva em conta o princípio de exclusão de Pauli [61]. Elas são chamadas respectivamente de bandas de condução, com energia E_c, e bandas de valência, com energia E_v [61]. Uma representação das bandas proibidas de energia entre os materiais sólidos condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c), em termos do *bandgap* é evidenciado na Figura 2.16. Os semicondutores, à temperatura de 0K, apresentam uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução totalmente vazia separadas por um *bandgap* de menor largura, quando comparado com os materiais isolantes. Desta forma, por terem um menor *band gap* (por volta de *1* eV), quando expostos a temperaturas ambiente ou superiores, alguns elétrons podem ser excitados termicamente e deslocados para a banda de condução, formando então dois portadores de carga, uma lacuna e um elétron.

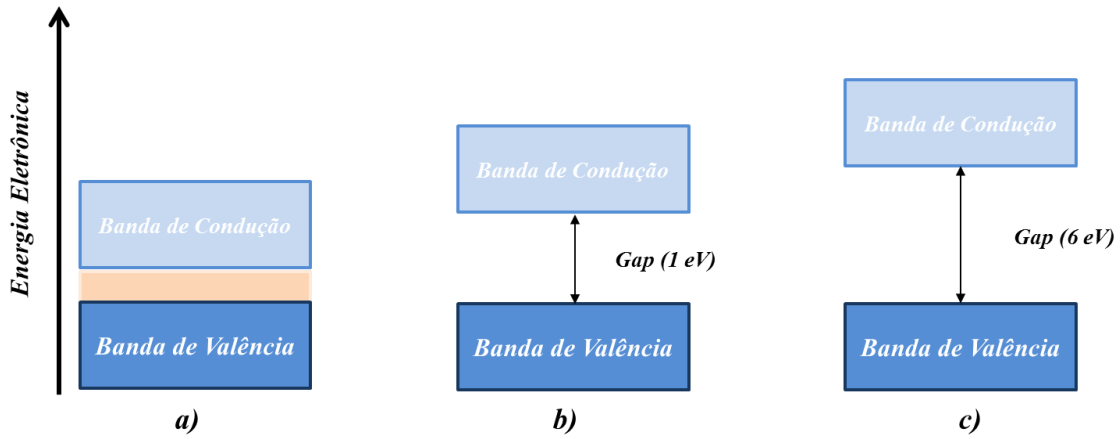


Figura 2.16 - Representação das bandas proibidas (gap) entre os materiais sólidos: condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c).

A energia mínima necessária para que um elétron possa romper a região de *bandgap* é dada pela equação 16 [71].

$$E_g = E_c - E_v \qquad \textbf{(16)}$$

Os semicondutores são materiais que apresentam uma característica bastante importante relacionada a sua condutividade. Tal característica, ocorre porque os mesmos

são sensíveis a impurezas inseridas em sua estrutura (processo de dopagem), o que leva os materiais semicondutores a serem classificados de duas maneiras diferentes: intrínsecos e extrínsecos.

Os semicondutores intrínsecos ou semicondutores puros, são aqueles em que a concentração de elétrons livres na banda de condução é a mesma que a de buracos na banda de valência, de maneira que suas propriedades intrínsecas (próprias) são responsáveis pela condutividade elétrica, bem como, a lacuna de energia entre as bandas de valência e condução é muito pequena. No silício e no germânio, semicondutores intrínsecos típicos, essa lacuna é de apenas 1 eV [71]. No caso do cristal de silício ser submetido a uma temperatura de aproximadamente 20 °C, a energia térmica fornecida é suficiente para excitar um elétron que se encontra na banda de valência e fazê-lo saltar até a banda de condução. Quando isso ocorre, o mesmo deixa um "buraco" ou lacuna na banda de valência. Assim são criados dois transportadores de carga, sendo um o elétron carregado com carga negativa e o outro a lacuna carregada positivamente, de forma que na presença de um campo elétrico externo, ocorre o surgimento de uma corrente elétrica por meio do par lacuna-elétron (Figura 2.17) [71].

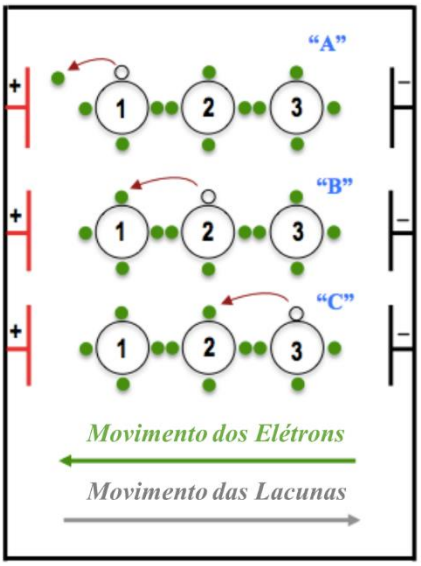


Figura 2.17 - Representação esquemática da movimentação de elétrons e lacunas, quando o material é sujeito a um campo elétrico externo. Em "A" existe uma lacuna na região 1, que é posteriormente preenchida por um elétrons. Assim essa lacuna se "desloca" para o ponto 2 em "B", e novamente é preenchida por outro elétrons. Isso ocorre de maneira sucessiva, surgindo então uma corrente elétrica.

Já semicondutores extrínsecos ou semicondutores dopados, são aqueles em que ocorre uma adição controlada de impurezas (introdução de átomos de outros materiais)

em sua estrutura cristalina, com o objetivo de modular suas propriedades elétricas, ópticas e estruturais. Este processo é conhecido como dopagem.

Por exemplo, a dopagem do silício pode ser feita por dois elementos, fósforo (P) e boro (B). A figura 2.18, ilustra esquematicamente a dopagem do silício com átomos de fósforo, havendo assim um excesso de um elétron, uma vez que o silício apresenta apenas quatro elétrons em sua camada de valência e o fosforo cinco elétrons. Esse elétron extra fica fracamente ligado ao núcleo dos átomos de fósforo, de modo que quando submetido a uma pequena quantidade de energia externa (por exemplo, a luz solar) tem a possibilidade de ficar livre para movimentar-se na estrutura e consequentemente conduzir corrente elétrica. Como houve uma doação de elétrons pelo átomo de fósforo, o material é classificado como semicondutor extrínseco do tipo n (tipo negativa) [72].

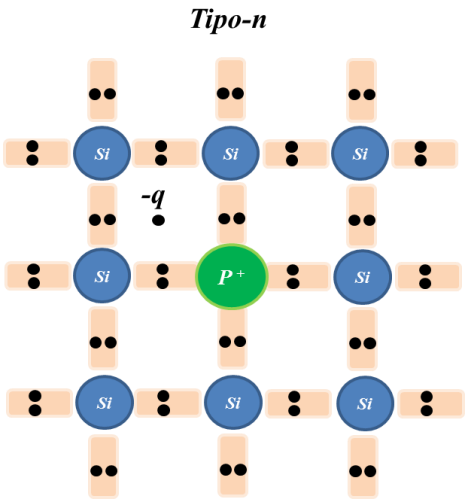


Figura 2.18 - *Representação da rede Silício dopado com Fósforo* [72].

Já quando o Silício é dopado com boro (figura 2.19), que por ser vez é um elemento trivalente, o mesmo fará com que apareça uma lacuna (“buraco”) na estrutura cristalina. Nessas condições, quando submetido a uma pequena quantidade de energia pode ocorrer o deslocamento de um elétron de um dos átomos de silício vizinho, ocorrendo então um preenchimento da lacuna do átomo de Boro. Logo, o material fica configurado como uma semicondutor extrínseco do tipo p.

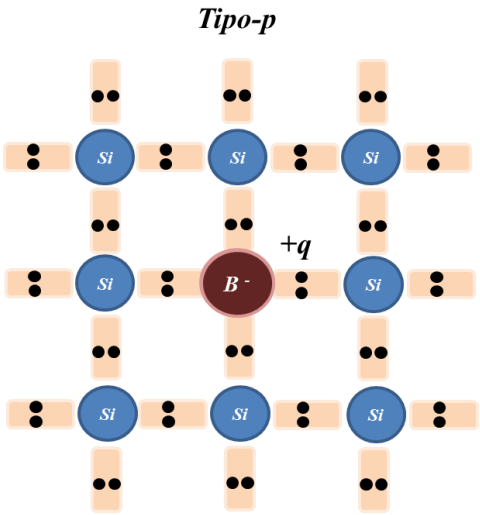


Figura 2.19 - Representação da rede de Silício dopado com Boro [72].

Dessa forma, os semicondutores do tipo *p* e do tipo *n* são mais eficientes, em termos de condutividade, quando comparados com o silício puro. Porém, separados não acrescentam em nada no que tange sua aplicação no desenvolvimento de células solares. No entanto, quando estes dois tipos de semicondutores são colocados em contato, eles formam as chamadas junção *pn*, que por sua vez, quando submetidas a incidência da luz solar, acarretam em uma movimentação de elétrons-buracos, produzindo assim o efeito fotovoltaico [72].

2.5.3. Efeito Fotovoltaico e Fotoelétrico

O funcionamento da junção *pn* quando submetida à incidência solar, é melhor compreendida ao analisar o que ocorre no efeito fotoelétrico proposto por Albert Einstein em 1905, e que lhe rendeu o prêmio Nobel, ao comprovar o comportamento corpuscular da luz. Einstein mostrou que quando um feixe de luz com uma determinada frequência ***f*** atinge uma superfície metálica, ocorre uma interação entre os fótons que compõe a luz e os elétrons da superfície (Figura 2.20) [71,73].

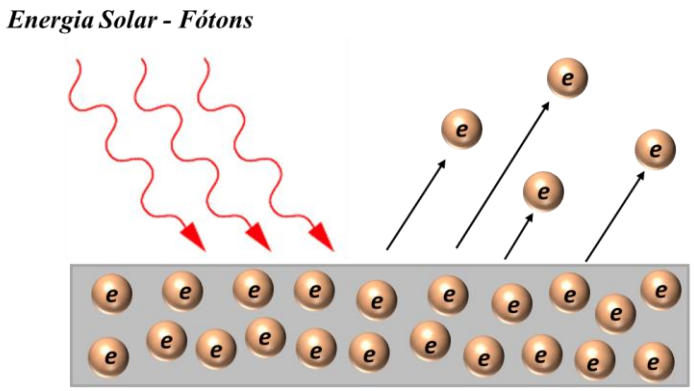


Figura 2.20 - Representação do efeito Fotoelétrico em uma superfície metálica. Energia solar incidindo por meio de fótons, que interagem com o material metálico, arrancando elétrons (e) de sus superfície. Adaptada de [72].

Em seu estudo, Einstein comprovou que a energia cinética E_c adquirida pelos elétrons quando expelidos do metal era independente da intensidade da luz que incidia sobre a superfície, algo que perante a mecânica clássica não seria possível. Para ele, a energia luminosa transportada pela luz (ondas eletromagnéticas) incidente no metal era quantizada em pequenas porções ao qual ele nomeou de Fótons, e cada elétron só poderia absorver a energia vinda de um único fóton, que por sua vez, desapareceria após o feito. A energia do fóton transferida é calculada da seguinte da maneira [74].

$$E = h.f \qquad \textbf{(17)}$$

sendo *f* a frequência com que os fótons atingem a superfície e *h* a constante de Planck[12] (h = 6,626 x 10^{-34} J.s). Assim, o elétron atingido por um fóton, absorve a energia proveniente do mesmo, adquirindo uma energia cinética (E_c) que obedece a seguinte equação.

$$E_c = h.f - w \qquad \textbf{(18)}$$

sendo *w* a função trabalho, uma característica específica do material que compõe a superfície metálica e indica a dificuldade que o elétron enfrentará para ser expelido do

[12] *Max Planck, físico alemão que introduziu a constante h para explicar a discrepância entre as curvas teóricas e dados experimentais no espectro de radiação de corpo negro*

material. Se o valor desta energia for maior que o *bandgap*, ou maior que a função trabalho o elétron então é expelido do material [74].

Com base neste raciocínio, quando ocorre a incidência de luz em um semicondutor de junção *pn*, certa quantidade de energia é transferida para essa junção por meio dos fótons que compõem a luz. Se essa energia for superior a energia de *bandgap*, ocorre uma fotogeração de pares elétrons-buraco devido à "promoção" dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, dando origem a um campo elétrico que orienta a movimentação dos elétrons no sentido da junção *n* para a junção *p*, ocasionado uma diferença de potencial V. Para que a célula fotovoltaica fique completa, é necessário que haja um contato metálico, tanto na região da junção *n* como também na região na junção *p*, para que possa haver uma circulação dos elétrons (Fig. 2.21(a)), e consequentemente uma corrente elétrica *I* (Fig. 2.21(b)). Tal corrente é descrita pela equação 19 e vem da derivação da Equação de Schockley[13], do diodo ideal [75] [76].

$$I = I_L - I_0\left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right] \qquad \textbf{(19)}$$

I_L representa a corrente gerada pela incidência luminosa (fotogerada), I_0[14] a corrente de saturação reversa do diodo e *n* o fator de idealidade do diodo (adimensional entre 1 e 2) obtido por ajuste de dados experimentais, k_B constante de Boltzmann e *T* a temperatura absoluta (K). Quando a célula não é iluminada, I_L é nula e, então a equação 19 fica igual a de um diodo.

[13] *William B. Schockley (1910 – 1989), norte-americano ganhador do prêmio Nobel de Física em 1956.*

[14] *Pode ser calculada de forma experimental aplicando uma tensão de circuito aberta V_0 na célula não iluminada ou através da equação:* $I_0 = q.A.n_i^2.\left(\frac{D_p}{L_p.N_d} + \frac{D_n}{L_n.N_a}\right)$ [75,76].

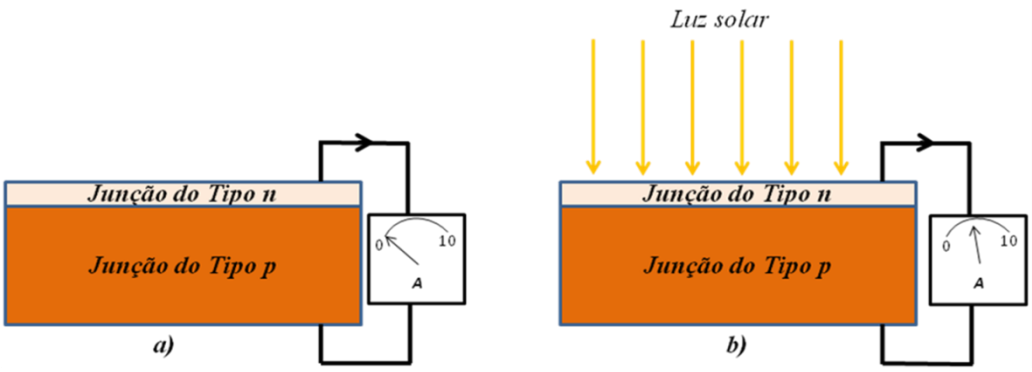


Figura 2.21 - *Representação esquemática da Junção pn: (a) sem a incidência da luz, e (b) com a incidência da luz solar e consequentemente o surgimento da corrente elétrica indicada no amperímetro A* [72].

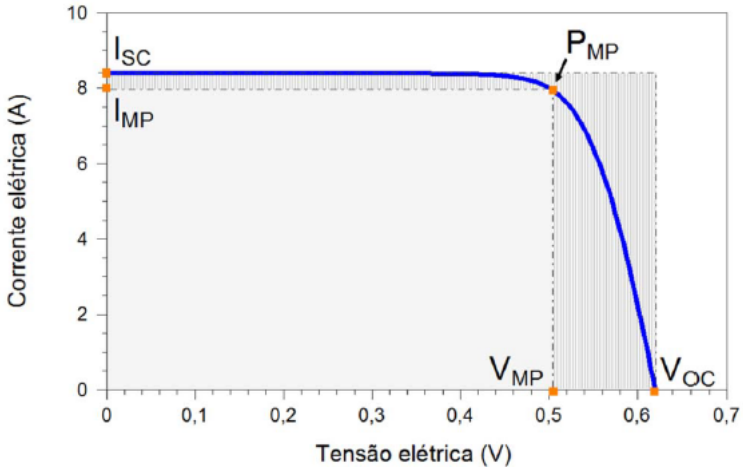


Figura 2.22 - *Representação da corrente elétrica em função do potencial elétrico em uma célula fotovoltaica.* I_{SC} *corresponde a corrente elétrica de curto-circuito,* V_{OC} *a tensão de circuito aberto,* P_{MP} *a potência máxima e* I_{MP} *e* V_{MP} *são, respectivamente, a corrente e a tensão de potência máxima* [75].

A eficiência (η) de uma célula solar é dada por um parâmetro que define o quão efetivo é o processo de conversão de energia solar em energia elétrica, ou de uma forma quantitativa, a razão entre a potência produzida pela célula fotovoltaica e a potência da energia solar incidente na célula (Eq. 20). Assim, para as células solares presentes na Terra, as medições das curvas *I-V* (Fig. 2.22) são feitas por meios de valores padrões, sendo o espectro solar como AM1.5[15] (Figura 2.14) e temperatura de 25 °C.

[15] *O AM1.5G, é conhecido como o espectro solar encontrado na superfície da Terra, após o AM0 ter atravessado a atmosfera.*

$$\eta = \frac{I_{SC}.V_{OC}.FF}{A.G}.100\% = \frac{P_{MP}}{A.G}.100\% \qquad \textbf{(20)}$$

sendo A a área (m^2) da célula e G a irradiância (W/m^2) solar incidente e FF[16] a razão entre a máxima potência da célula e o produto da corrente de curto circuito com a tensão de circuito aberto [75,76].

[16] *FF – Fator de forma, calculado por:* $FF = \frac{V_{MP} I_{MP}}{V_{OC} I_{SC}}$ [75][76]

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - FILMES FINOS DE BFPT

3.1. Filmes Finos

O termo filmes finos representa um termo genérico usado para descrever a matéria condensada com pequena espessura (tendendo a 2D), que é depositada sobre um substrato. O substrato deve ser composto por material que de preferência não interfira nas características intrínsecas do filme depositado, porém isso não é tomado como uma regra na deposição de filmes finos [77].

Historicamente, os filmes finos têm sido usados há mais de meio século nas mais variadas situações, que vão desde dispositivos ópticos e eletrônicos até peças decorativas. Na década de 1960, Paul K. Weimer [5] fabricou transistores de filmes finos orgânicos e inorgânicos (*TFTs*) compostos por semicondutores de sulfeto de cadmio, CdS. Já nos anos 70 diversas áreas científicas, como óptica e acústica, propuseram a utilização de filmes finos na composição de alguns instrumentos. No entanto, somente quando Spear *et al.* conseguiram introduzir, à baixas temperaturas, impurezas em dispositivos de silício amorfo (a-Si), sugerindo então a possibilidade de sua aplicabilidade em dispositivos como as células solares, foi que se deu um maior destaque à aplicação de filmes finos [78].

A partir da tecnologia proposta por Spear *et al.* células solares de silício amorfo começaram a ser produzidas para uso em calculadoras, com uma eficiência relativamente baixa, variando entre 5 a 7%. Também na década de 70, a crise energética mundial e uma consequente necessidade de reduzir custos na produção de energia fez com que a fabricação de dispositivos fotovoltaicos, fotossensíveis e fotoluminescente se tornasse uma alternativa viável para a produção em larga escala, o que por sua vez elevou o conceito de filmes finos a um outro patamar para aquela época [64].

De uma forma geral, a tecnologia de filmes finos pode ser considerada velha, porém atual, uma vez que suas aplicações no desenvolvimento da indústria mundial possibilitou o avanço tecnológico em variados campos como telecomunicações, óptica, eletrônica (transistores, mídias de gravação, circuitos integrados, etc.), geração de energia entre outros, e atualmente é a chave para o desenvolvimento tecnológico do século XXI. As tecnologias propostas com o uso de filmes finos podem levar a uma melhora em propriedades na superfície de sólidos, como por exemplo, transmissão, reflexão, dureza, resistência à corrosão e comportamento elétrico [79].

Outras peculiaridades dos filmes finos estão ligadas ao fato desses terem um custo relativamente baixo de produção, decorrente das pequenas quantidades de materiais que são envolvidos em seu processo de fabricação, como também o fato de utilizarem alguns substratos compostos por materiais de baixo custo. Em termos de aplicações fotovoltaicas, além das características citadas acima, a leveza e flexibilidade de instalação em telhados, fachadas e coberturas, permitem aos filmes finos uma fácil inserção em projetos arquitetônicos [77].

A deposição dos filmes finos pode ser feita por variadas técnicas, sendo que cada uma delas apresenta suas características em termos de funcionamento, como também em termos financeiros, fazendo com que haja um leque de opções. A figura 3.1, exemplifica alguns desses métodos usados na deposição de filmes finos.

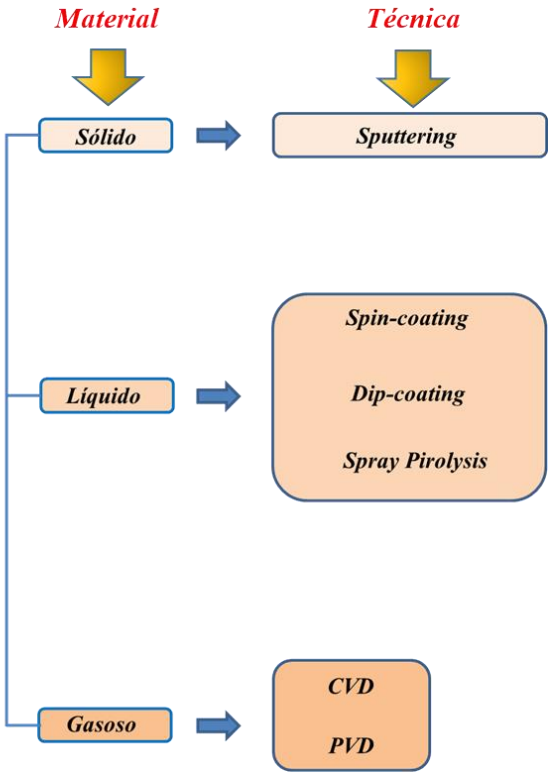


Figura 3.1 - Representação de alguns dos métodos de fabricação e deposição dos filmes finos. Adaptada de [80] *e* [81].

A técnica denominada *sputtering*, por exemplo, é uma das mais utilizadas tanto na pesquisa como na indústria. Ela é usada para a deposição de materiais que se encontram na fase sólida, possibilitando a obtenção de filmes com excelente uniformidade da espessura, ótima adesão ao substrato e boa qualidade de deposição e controle de composição em ligas ou isolantes [82,83].

As técnicas que utilizam os precursores em sua fase líquida trazem algumas vantagens em relação às demais, tais como um grande número de precursores que podem ser utilizados, estruturas mais complexas que podem ser diluídas e posteriormente depositadas em substrato, assim como equipamentos mais simples e baratos que quando comparadas às técnicas de deposição em vapor, como CVD (*Chemical Vapor Deposition)* e PVD (*Physical Vapor Deposition*). Por outro lado, aspectos como necessidade de um substrato liso e plano, gradiente na espessura e taxa de revestimento relativamente baixa podem ser consideradas desvantagens desses métodos [84].

Para este trabalho, a deposição dos filmes finos em substrato foi feita a partir de uma solução líquida, de maneira que o método de deposição usado fosse um dos mais simples e viáveis financeiramente. A partir desses aspectos, as alternativas viáveis para este trabalho foram as técnicas de "*spin-coating*" e "*dip-coating*" devido às suas características de ofertarem filmes finos com ótimas qualidades (deposição, atmosfera, espessura entre outras) e também por serem de fácil acesso financeiro. Logo, a escolha teve como principal destaque o fato de que o aparato experimental para *"dip-coating"* oferece uma maior flexibilidade para automatização na deposição dos filmes finos, com extensão para compósitos com mais de um tipo de resina. Todas as características relacionadas ao processo de *dip-coating* serão abordadas com maior destaque na seção 4.3.

3.2. Filmes Finos de BFPT

Como já citado anteriormente, as soluções sólidas de BFPT apresentam características peculiares que as destacam devido à sua diversidade e aplicabilidade. Porém, em algumas de suas aplicações é preferível que a mesma seja usada em formato de filme fino. Assim, se faz necessário conhecer algumas das informações citadas até o presente momento na literatura sobre os filmes finos de BFPT, para que possamos fazer análises comparativas dos dados apresentados neste trabalho com aqueles reportados na literatura.

Nas últimas duas décadas, filmes finos de BFPT têm sido preparados nas mais variadas estequiometrias e com diferentes propósitos de estudo, que buscam compreender suas características e analisar os melhores campos para sua aplicação. É notório que a maioria dos estudos buscam preparar filmes de BFPT na região do MPB (destaque da figura 3.2), uma vez que os resultados de estudos apresentados de BFPT na forma volumétrica ("*monólitos*"), revelam que composições nessa região apresentam propriedades ferroelétricas e magnéticas intensificadas.

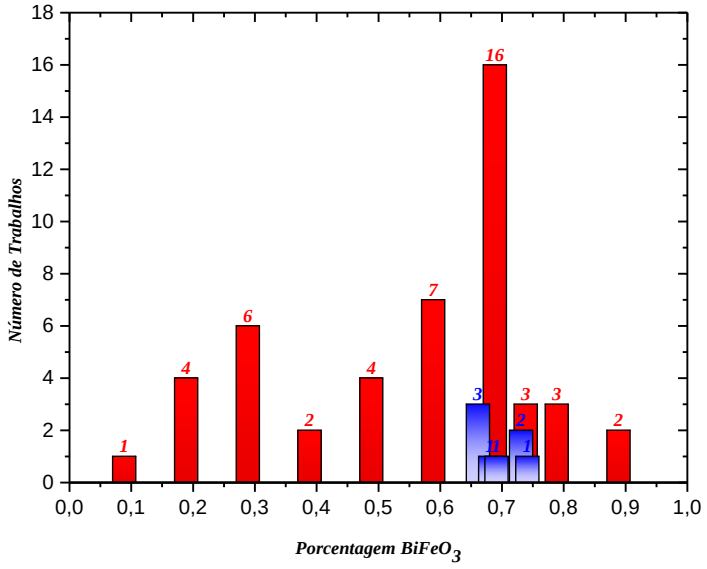


Figura 3.2 - Relação entre o número de trabalhos reportados na literatura e a porcentagem de $BiFeO_3$ na solução sólida de $BiFeO_3$-$PbTiO_3$. A região do MPB onde a porcentagem de $BiFeO_3$ fica em torno dos 70 % (0,7) (Data Web of Science).

Contudo, preparar filmes finos de BFPT próximos à região do MPB e com a estrutura desejada não tem sido algo fácil de se efetuar, uma vez que esses filmes tendem a apresentar uma elevada corrente de fuga à temperatura ambiente, frequentemente atribuída à presença de impurezas e flutuações na valência do ferro [85-90], que influenciam diretamente nas características ferroelétricas do filme fino. Assim, a tentativa de fabricar filmes finos de BFPT de alta qualidade, principalmente à temperatura ambiente, levam os pesquisadores a diversificarem os métodos de preparação e deposição utilizados, que vão desde monólitos para utilização em processos de deposição por laser pulsado (Pulsed Laser Deposition-PLD) [87, 91-94], processamento de transferência a laser (Laser Transfer Processing – LTP) [95], processamento por solução química (Chemical Solution Processing – CSD) com deposição via "spin-coating" [90,96-99] e "sputtering" [100].

Diferenças no processo de fabricação, como por exemplo, substratos de diferentes materiais, uso ou não de uma camada tampão[17], variadas espessuras, diferentes temperaturas de sinterização, deposição alternada dos precursores, variação na pressão atmosférica durante o processo de deposição, diferentes temperaturas nas medidas

[17] *A camada tampão é quando antes da deposição do filme de BFPT, ocorre a deposição de uma fina camada do precursor $PbTiO_3$, ou até mesmo do $BiFeO_3$ para tentar minimizar a corrente de fuga na interface filme eletrodo.*

ferroelétricas e dopagens com diferentes materiais, tornam um tanto quanto complexa a compreensão de possíveis padrões em resultados apresentados e relacionados à características elétricas, magnéticas e morfológicas dos filmes finos de BFPT. Todos esses fatores, juntamente com a quantidade relativamente pequena de artigos sobre filmes finos de BFPT levam a resultados quase sempre divergentes em termos quantitativos, porém com explicações qualitativas equivalentes para certos resultados experimentais.

De fato, resultados de difração de raios X (DRX) reportam fases tetragonais [88,91,94,101-103], romboédricas [100,104,105], pseudocúbicas [106,107], monoclínicas [85,94,108], cúbica [86] ou até mesmo uma mescla de algumas delas, como por exemplo a monoclínica e a tetragonal [94]. Porém, diversos resultados apenas apresentam a ideia de que houve a formação de uma estrutura de perovskita pura [98,109,110], levando a compreender que não houve uma confirmação ou identificação confiável da fase devido a fatores como largura de pico, entre outros. Isso deixa claro que quando se olha para os resultados de DRX obtidos em monólitos de BFPT, principalmente nas vizinhanças da região do MPB, e esses são comparados com os resultados obtidos em filmes finos, nem sempre ocorre uma convergência de resultados. Tais incongruências podem estar ligadas à fatores como a incompatibilidade na interface substrato-filme, a diferença no coeficiente de expansão, entre outros [94].

Em termos de medidas elétricas, principalmente no que se refere à histereses ferroelétricas, as principais diferenças entre as diversas medidas realizadas por diferentes autores advêm da temperatura usada para a realização da medida. Porém, os resultados referentes a medidas realizadas à temperaturas abaixo de 0 °C, mesmo apresentando visíveis melhoras em termos de valores da polarização remanescente, não se apresentam viáveis quanto a aplicabilidade desses filmes finos, deixando claro a importância em desenvolver-se filmes finos com propriedades ferroelétricas de boa qualidade, à temperatura ambiente. Já resultados que levam em conta a constante dielétrica mostram uma discreta relação entre o aumento da porcentagem de titanato de chumbo ($PbTiO_3$) no composto BFPT com uma diminuição do valor da constante dielétrica. A tabela 1 detalha os resultados de análises elétricas, morfológicas, estruturais, magnéticas entre outras, de variados trabalhos sobre o desenvolvimento de filmes finos da solução sólida de BFPT presentes na literatura. Logo, uma discussão mais detalhada e aprofundada se faz necessário para compreender esses resultados, bem como as explicações dadas por seus autores.

Tabela 1. Dados experimentais retirados de artigos sobre filmes finos de BFPT. As linhas coloridas destacam os valores de máxima polarização (linhas azuis) e de mínima polarização (linhas verdes). Campo elétrico coercitivo (E_c), Polarização remanescente (P_R), Constante dielétrica (ε), Densidade de corrente (J) aferida em campo elétrico de 100 kV/cm, Magnetização de saturação (M_{SAT}) e Rugosidade média da superfície (RMS).

Estequiometria em (%) BFPT	Substrato	Técnica de Deposição	Espessura (nm)	Simetria	Temp. Sint.	E_c (kV/cm)	Pr (μC/cm²)	Temp. Aferição P_r	ε				J (A/cm²)	M_s (emu/cm³)	Tamanho médio de grãos	RMS	Ref.
									1kHz	10kHz	100kHz	1MHz					
1090	Pt/Si	PLD	~ 400	Tetragonal	600 °C	132	30	- 10°C	??	364	??	??	??	??	??	??	[114]
2080	Pt/Si	PLD	~ 480	Tetragonal	600 °C	118	22,5	- 10 °C	??	444	??	??	??	??	??	??	[86]
2080	Pt/Si	PLD	~ 400	Tetragonal	600 °C	118	22,5	??	??	444	??	??	??	??	??	??	[102]
2080	Pt/Si	PLD	~ 400	Tetragonal	600 °C	118	22,5	- 10 °C	??	444	??	??	??	??	??	??	[114]
2080	Pt/Si	Spin-coating	300-500	Monoclínica	700 °C	??	??	??	??	??	??	??	~10^{-6} (Amb.)	??	??	??	[107]
3070	Pt/Ti/SiO_2/Si	RF-magnetron Sputerring	~ 1000	Romboedral	875 °C	83	12,9	Amb.	??	??	??	??	??	0,097	??	??	[98]
3070	Pt/TiO_x/SiO_2/ Si	Spin-coating	~ 250	Perovskita	700°C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[98]
3070	Pt/Si	PLD	~ 480	Tetragonal	600 °C	118	26	- 10 °C	??	1055	??	??	??	??	??	??	[86]
3070	Pt/Si	PLD	~ 400	Tetragonal	600 °C	118	26	??	??	1055	??	??	??	??	??	??	[102]
3070	Pt/Si	PLD	~ 400	Tetragonal	600 °C	118	27	- 10 °C	??	1055	??	??	??	??	??	??	[114]
3070	Pt/Si	Spin-coating	300-500	Moniclínica	700 °C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[107]
4060	Pt/Si	Spin-coating	~ 500	??	700 °C	??	18	Amb.	??	??	??	??	~10^{-6} (Amb)	~0,13 μ_B/f.u	200 nm	??	[89]
4060	Pt/Si	Spin-coating	300-500	Moniclínica	700 °C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[107]
4555+Sc	Pt/TiO_x/SiO_2/ Si	Spin-coating	600	??	700 °C	??	33	Amb.	??	??	??	??	~10^{-5}	??	60-80 nm	??	[96]
5050	Pt/TiO_x/SiO_2/ Si	Spin-coating	250	??	600-700	??	??	??	??	??	??	??	~10^{-3} (Amb)	??	??	4,5 nm	[108]
5050	Pt/Si	PLD	~470	??	600 °C	??	??	- 10 °C	460	??	435	??	~10^{-3}	??	??	??	[101]
5050	Pt/TiO_x/SiO_2/ Si	Spin-coating	~500	??	600 °C	??	< 40	- 190 °C	??	??	??	??	~10^{-5}	??	??	2,6 nm	[115]
5050	Pt/Si	PLD	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[88]
5050-Sc	Pt/Ti_2/SiO_2/Si	PLD	~250	Romboedral+Tetragonal	550 °C	250	40	Amb.	??	??	??	??	~10^{-1} (Amb)	12	??	??	[91]
6040	Pt/TiO_x/SiO_2/ Si	PLD	300	??	600 °C	??	32	Amb.	??	??	??	??	~ 10^{-4}	??	??	??	[112]
6040	Pt/Si	PLD	480	Tetragonal	600 °C	??	50	- 10 °C	??	933	??	??	~10^{-2} (Amb.)	??	??	??	[113]
6040	Pt/Si	PLD	480	Tetragonal	600 °C	??	50	- 10 °C	??	933	??	??	~10^{-3} (- 10°C)	??	??	??	[113]
6040	Pt/Si	PLD	~470	??	600 °C	230	50	- 10 °C	800	??	750	??	~10^{-2}	??	??	??	[87]

Estequiometria em (%) BFPT	Substrato	Técnica de Deposição	Espessura (nm)	Simetria	Temp. Sint.	E_c (kV/cm)	Pr (μC/cm²)	Temp. Aferição P_r	ε				J (A/cm²)	M_s (emu/cm³)	Tamanho médio de grãos	RMS	Ref.
									1kHz	10kHz	100kHz	1MHz					
6040	Pt/Si	PLD	~470	??	600 °C	230	50	- 10 °C	800	??	750	??	$\sim10^{-3}$ (-10°C)	??	??	??	[87]
6040	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	~500	??	600 °C	??	< 40	- 190 °C	??	??	??	??	$\sim10^{-4}$	??	??	2,5 nm	[89]
6040	Pt/Si	PLD	~470	??	600 °C	??	??	??	??	??	??	??	$\sim10^{-2}$ (Amb.)	??	??	??	[88]
6040	Pt/Si	PLD	~470	??	600 °C	??	??	??	??	??	??	??	$\sim10^{-3}$ (-10°C)	??	??	??	[88]
6040	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	PLD	110-1360	??	600 °C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[113]
6040	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	PLD	110-1360	??	600 °C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[116]
6535	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	~750	Romboedral	??	??	??	??	200/128	75/40	??	??	??	??	??	??	[105]
6535	Pt/Si	CSD	~300	Monoclínica	700 °C	??	55	Amb.	400	??	??	??	??	??	??	??	[85]
6535	$Pt/Ti/SiO_2/Si$	PLD	~230	Moniclínica+Tetragonal	650 °C	110	12	Amb.	275	265	250	220	$\sim10^{-5}$	??	??	??	[94]
6733	Pt/Si	Spin-coating	300-500	Monoclínica	700 °C	??	19,5	??	??	??	??	??	$\sim10^{-2}$	??	??	??	[108]
6832	SiO_2/Si	Spin-coating	~860	??	600 °C	260	70	Amb.	??	??	??	??	??	??	??	??	[104]
7030	$LaNiO_3/SiO_2/Si$	Spin-coating	470	Cúbica	500 °C	??	2,05	Amb.	~960	??	~180	~30	??	21,98	??	??	[86]
7030	Pt/Si	PLD	~ 300	Tetragonal	650 °C	Amb.	??	??	??	??	??	??	??	??	~120 nm	??	[101]
7030	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	250	??	700 °C	150	50	- 190 °C	800	??	??	??	$\sim10^{-6}$ (Amb)	??	??	4,3 nm	[109]
7030	Pt/Si	PLD	480	Tetragonal	600 °C	205	35	- 10 °C	??	561	??	??	$\sim10^{-2}$	??	??	??	[114]
7030	Pt/Si	PLD	~ 470	??	600 °C	??	??	- 10 °C	530	??	475	??	$\sim10^{-1}$	??	228 nm	??	[87]
7030	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	~500	??	600 °C	230	60	- 190 °C	??	??			$\sim10^{-3}$			3,5	[89]
7030	$Pt/Ti/SiO_2/Si$	LTP	20	Romboédrica	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[95]
7030	Pt/Si	PLD	??	??	?	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[88]
7030+Mn	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	??	Pseudocubica	600 °C	??	??	??	??	??	??	??	$\sim10^{-5}$	??	??	??	[106]
7030	SiO2/Si	Spin-coating	??	??	700 °C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	104 nm	6,5 nm	[96]
7030	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	PLD	110-1360	??	600 °C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[113]
7030-Mn	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	~ 250	Pseudocubica	700 °C	250	55	Amb.	??	??	??	??	??	??	??	??	[107]
7030	Pt/Si	PLD	460	Tetragonal+Romboedral	700 °C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[93]
7030	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	PLD	110-1360	??	600 °C	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	??	[116]

Estequiometria em (%) BFPT	Substrato	Técnica de Deposição	Espessura (nm)	Simetria	Temp. Sint.	E_c (kV/cm)	Pr (μC/cm²)	Temp. Aferição P_r	ε				J (A/cm²)	M_s (emu/cm³)	Tamanho médio de grãos	RMS	Ref.
									1kHz	10kHz	100kHz	1MHz					
7030	Pt/Si	CSD	~ 300	Monoclínica	700 °C		~57	Amb.	880	??	??	??	??	??	??	??	[85]
7030	$LaNiO_3/SiO_2/Si$	Spin-coating	720/230	??	700 °C	110	33	Amb.	542	??	??	??	??	??	??	??	[111]
7030/alternada	$LaNiO_3/SiO_2/Si$	Spin-coating	720/230	??	700 °C	110	66	Amb.	492	??	??	??	$\sim 10^{-2}$	??	??	??	[111]
7030/alternada	$LaNiO_3/SiO_2/Si$	Spin-coating	720/230	??	700 °C	110	70	Amb.	426	??	??	??	$\sim 10^{-2}$	??	??	??	[111]
7030/alternada	$LaNiO_3/SiO_2/Si$	Spin-coating	720/230	??	700 °C	110	75	Amb.	434	??	??	??	$\sim 10^{-2}$	??	??	??	[111]
7030+La	Pt/Si	Spin-coating	600	??	600 °C	??	~10	Amb.	~480	~460	~450	~420	$\sim 10^{-3}$	??	50 nm	??	[110]
7030	$LaNiO_3/SiO_2/Si$	Spin-coating	755	??	700 °C	90	30	Amb.	??	??	??	??	$\sim 10^{-4}$	??	??	??	[98]
7030+La+Mn	Pt/Si	Spin-coating	600	??	600 °C	??	~ 40	Amb.	??	??	??	??	$\sim 10^{-3}$	??	??	??	[99]
7030	$Pt/Ti/SiO_2/Si$	PLD	~ 230	Moniclínica+Tetragonal	650 °C	135	21,5	Amb.	580	550	520	475	$\sim 10^{-5}$	??	??	??	[94]
7228	$Pt/Ti_2/SiO_2/Si$	PLD	~ 480	Tetragonal		??	1,64	Amb.	385	330	290	265	$\sim 10^{-4}$ (Amb)	??	150 nm	??	[91]
7228-Ti	$Pt/Ti_2/SiO_2/Si$	PLD	~ 480	Tetragonal	700 °C	127	45	Amb.	385	530	290	265	$\sim 10^{-5}$ (Amb)	??	150 nm	??	[91]
7228	$Pt/Ti/SiO_2/Si$	PLD	380-470	Tetragonal	700 °C	120	40	Amb.	??	??	??	??	??	??	150 (2Pa)	??	[103]
7228	$Pt/Ti/SiO_2/Si$	PLD	380-470	Tetragonal	700 °C	120	40	Amb.	??	??	??	??	??	??	500 nm (15 Pa)	??	[103]
7327	Pt/Si	Spin-coating	300-500	Monoclínica	700 °C	??	??	-73 °C	??	??	??	??	$\sim 10^{-2}$	15	??	??	[108]
7525	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	~750	Romboedral	700°C	??	??	??	150	25	??	??	??	??	??	87,49 nm	[105]
7525	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	~750	Romboedral	750 °C	??	??	??	743	110	??	??	??	??	??	49,08 nm	[105]
7525	Pt/Si	CSD	~300	Monoclínica	700 °C	??	80	Amb.	1000	??	??	??	??	??	50-200 nm	??	[85]
7525	$Pt/Ti/SiO_2/Si$	PLD	~230	Monoclínica	650 °C	170	~ 41	Amb.	920	880	815	765	$\sim 10^{-3}$	??	??	??	[94]
8020	$LaNiO_3/SiO_2/Si$	Spin-coating	??	Cúbica	500 °C	??	1,7	Amb.	~780	??	~600	~160	??	26,4	??	??	[86]
8020	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	~500	??	600 °C	??	< 40	- 190 °C	??	??	??	??	$\sim 10^{-2}$	??	??	2,8	[89]
8020	$Pt/Ti/SiO_2/Si$	PLD	~230	Monoclínica	650 °C	120	~ 8	Amb.	685	660	620	550	$\sim 10^{-1}$	??	60-80 nm	6-9 nm	[94]
8020 (Tampão)	$Pt/Ti/SiO_2/Si$	PLD	~230	Monoclínica	650 °C	120	30	Amb.	685	660	620	550	$\sim 10^{-4}$	??	60-80 nm	6-9 nm	[94]
9010	$LaNiO_3/SiO_2/Si$	Spin-coating	??	Cúbica	500 °C	??	1	Amb.	~400	??	~350	~50	??	25,79	??	??	[96]
9010	$Pt/TiO_x/SiO_2/Si$	Spin-coating	250	??	600-700	??	??	??	??	??	??	??	$\sim 10^{-4}$	??	??	5 nm	[109]

Ao comparar os valores de polarização elétrica, nota-se uma grande variação nos resultados. Por exemplo, Hongri *et al.* [86] reportaram polarizações remanescentes de 1 $\mu C/cm^2$, 1,7 $\mu C/cm^2$ e 2,05 $\mu C/cm^2$ para filmes finos de BFPT na estequiometria 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente, sinterizados a 500 °C e com espessura de 470 nm, e caracterizações realizadas à temperatura ambiente. No trabalho de Chen *et al.* [91] a polarização remanescente encontrada foi de 1,64 $\mu C/cm^2$ para um filme de BFPT 72/28 sinterizado a 700 °C e com espessura 480 nm para caracterizações também feitas à temperatura ambiente. Ambos os autores ligaram os baixos valores de polarização (entre 1 $\mu C/cm^2$ e 2,05 $\mu C/cm^2$) ao elevado escoamento de cargas superficiais originado pelas vacâncias de oxigênio, que por sua vez dificulta a movimentação dos domínios (fenômeno conhecido como *domain pinning*), o que torna mais complicada a tarefa de polarização por haver a necessidade de aplicação de altos campos elétricos para a caracterização dos filmes.

Alguns autores encontraram valores de polarização elétrica remanescente mais elevados por meio de diferentes caminhos para a deposição do filme fino, bem como, temperaturas alternativas (abaixo de 0 °C) na realização das medidas de polarização elétrica. Os diferentes caminhos de deposição foram: deposição direta da solução sólida de BFPT sobre o substrato condutor, deposição de uma camada tampão primária sobre o substrato com posterior deposição da solução sólida de BFPT e, por fim, o processo de deposição alternada dos precursores da solução sólida de BFPT, ou seja, deposição de PT alternada com a deposição de BFO.

Assim, Liang *et al.* [104] relatam uma polarização elétrica de 70 $\mu C/cm^2$ à temperatura ambiente para filmes finos de BFPT 68/32, com 860 nm de espessura, fazendo o uso da deposição direta da solução sólida de BFPT sobre o substrato de Pt. Já Li *et al.* [111] verificaram uma polarização elétrica remanescente de 33 $\mu C/cm^2$, à temperatura ambiente, para filmes de BFPT 70/30 com espessura de 720 nm, com a utilização do mesmo tipo de deposição.

Li *et al.* [111], agora fazendo uso da deposição alternada dos precursores, reportaram valores de polarização elétrica remanescente de 66 $\mu C/cm^2$, 70 $\mu C/cm^2$ e 75 $\mu C/cm^2$, à temperatura ambiente, para filmes de BFPT 70/30 com espessura de 230 nm. Primeiramente ocorre a deposição e secagem de uma camada de PT, seguida pela deposição e secagem da camada de BFO. Esse processo é repetido algumas vezes até que se atinja a espessura desejada. Esses autores ligam esses melhores resultados de polarização a fatores como, por exemplo, a pouca variação na valência dos íons de Fe

(Fe^{3+}/Fe^{2+}) no precursor PT, que acarreta a uma menor formação de vacâncias de oxigênio e, consequentemente, uma melhor adesão ao substrato.

Katoch *et al.* [85] relataram uma polarização remanescente de 80 $\mu C/cm^2$ para filmes finos de BFPT 75/25 caracterizados à temperatura ambiente e com espessura de 300 nm. Esses autores fizeram uso de uma camada tampão. Isso significa que, antes da deposição da solução sólida de BFPT, uma primeira camada de PT foi depositada sobre o substrato. Para Katoch *et al*. essa fina camada tampão atuou como um isolante que colaborou para a diminuição da elevada corrente de fuga, implicando em uma melhora tanto no comportamento como nos valores da histerese ferroelétrica. Yu *et al.* [112] e Bygrave *et al.* [113], também depositaram uma camada tampão, porém fazendo uso de outros materiais, tais como o óxido de zinco (ZnO) e o rutanato de estrôncio (SRO), respectivamente. Mesmo assim, seus resultados também apresentaram melhorias de isolamento no filme de BFPT. Porém, apenas Yu *et al*. apresentaram valores de polarização elétrica, que ficou na faixa de 30 $\mu C/cm^2$.

Por outro lado, Klan *et al.* [87,88,102], Sakamoto *et al.* [89,109] e Gupta *et al.* [108] buscaram métodos alternativos para suavizar o elevado escoamento de cargas da superfície dos filmes finos, por meio de medidas realizadas à temperaturas de -10 °C, - 73 °C e -190 °C. Sakamoto *et al.* reportaram uma polarização elétrica de 60 $\mu C/cm^2$, para filmes de BFPT 70/30 de 230 nm. Os demais autores reportaram uma polarização elétrica entre 23 $\mu C/cm^2$ e 50 $\mu C/cm^2$. Tais resultados sugerem uma diminuição do escoamento de cargas na superfície, uma vez que a diminuição da temperatura tende a congelar os defeitos de superfície o que leva a valores mais elevados da polarização elétrica. Por outro lado, o fato das análises terem sido feitas à temperaturas abaixo de 0 °C, dificulta uma análise a respeito da aplicabilidade dos filmes, uma vez que a utilização destes filmes finos, deveria ser feita em ambientes de temperatura controlada, principalmente a -190 °C.

Vale ressaltar aqui que, na tentativa de utilização de processos de deposição diferentes, bem como variadas temperaturas de medidas de polarização elétrica, Li *et al.*, Katoch *et al.* e Sakamoto *et al*. reportaram valores de polarização remanescente muito próximos uma das outras, variando entre 60 $\mu C/cm^2$ e 80 $\mu C/cm^2$ para filmes finos de BFPT próximos a região MPB (70/30), com espessuras próximas a 250 nm.

A busca por melhorias nas propriedades ferroelétricas e magnéticas de filmes finos de BFPT, leva alguns autores à utilização de dopagem com elementos como, manganês (Mn), titânio (Ti), escândio (Sc) e o lantânio (La).

Sakamoto *et al.*[89,106], Tublotsev *et al.* [107] e Chen *et al.* [99] doparam filmes finos de BFPT com manganês (Mn), relatando uma melhora nas propriedades ferroelétricas, ocasionada pela diminuição das vacâncias de oxigênio e uma consequente diminuição no escoamento de cargas superficiais. Tais autores associaram as melhoras a presença dos íons Mn^{2+}, que atuaram como aceitadores de carga que tendem a evitar a transferência dos elétrons dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+}, diminuindo assim o escoamento e melhorando as propriedades dielétricas para níveis aceitáveis em aplicações práticas. Esses autores ainda concluíram que quando a dopagem passa de 3% de Mn, observa-se um comportamento resistivo ôhmico e não mais uma emissão de Schottky, conforme verificado em filmes finos de BFPT sem dopagem.

Chen *et al.* [99,110] estudaram o processo de dopagem de filme fino de BFPT com lantânio (La). Esses autores, constataram que a substituição de La^{+3} por Bi^{+3} reduz de forma eficaz as vacâncias de Bismuto que são acompanhadas por vacâncias de oxigênio e, portanto, diminuem a condutividade elétrica do filme. A redução das vacâncias de oxigênio diminui a possibilidade de *pinning* dos domínios, promovendo de forma mais eficaz uma polarização ferroelétrica. O La pode ainda ajudar a estabilizar o estado de valência dos íons de ferro, suprimindo o salto dos elétrons dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+}, ajudando novamente a diminuir as vacância de oxigênio.

Já Chen *et al.* [91] indicam que uma das melhoras criadas pela dopagem com titânio é a substituição iônica de Ti^{4+} por Fe^{3+}, que atua como um mecanismo que ajuda a evitar a criação de vacâncias de oxigênio, uma vez que podem compensar as cargas negativas oriundas dos íons Fe^{2+}.

De forma geral, os resultados referentes às melhorias observadas nas propriedades histerese ferroelétricas com consequente melhoras nas propriedades dielétricas, passam por diferentes métodos de síntese e protocolos de medidas. Porém, é fato que os melhores resultados observados para a polarização remanescente ocorrem em amostras com composições na região do MPB, ou seja, próximo a 70/30, assim como havia sido reportado em monólitos.

No contexto do comportamento da constante dielétrica, Hongri *et al.* [86] reportam que a constante dielétrica, até a frequência de 100 kHz, aumenta com o aumento da porcentagem de PT, e que após essa frequência, todos os valores em todas as porcentagens diminuem com um aumento drástico da tangente de perda. De maneira específica, o filme fino da solução sólida de BFPT 70/30 sofre uma dispersão dielétrica já em 10 kHz, indicando a presença de uma relaxação semelhante à de Debye. Para Hongri *et al.* a perda

dielétrica ocorre devido a cargas espaciais oriundas das substituições aliovalentes de Pb^{2+} e Ti^{4+} e às polarizações interfaciais e dipolares.

Khan *et al.* [87,102,114,115] compartilharam da mesma ideia sobre a relação da constante dielétrica e a porcentagem de PT. Ou seja, conforme ocorre um aumento da concentração de PT, aumenta-se a constante dielétrica. Para esses autores esse fenômeno se deve à concentrações diferentes de vacâncias de oxigênio como resultado da mudança na pressão de oxigênio durante o processamento. É importante salientar que o filme fino de BFPT 20/80 foge à ideia de que o aumento da concentração de PT aumenta a constante dielétrica nos resultados apresentados por Khan, porém tais autores não expuseram nenhuma explicação sobre tal advento.

Já Katoch *et al.* [85] apresentaram resultados contrários aos de Khan *et al.* e Hongri *et al.*, uma vez que reportaram que a constante dielétrica diminui com o aumento da porcentagem de PT. Para Katoch *et al.* esses resultados ocorrem devido à diminuição do tamanho médio de grão que se dá com o aumento da concentração de PT, bem como pode estar relacionado à presença de uma fase tetragonal *P*4*mm* de baixa tetragonalidade, o que torna o movimento das paredes de domínios facilitada. Porém, em concordância com explicações de Hongri *et al*. a tangente de perda apresenta um relaxação do tipo Debye acima de 100 MHz, que nesse caso, foi atribuída ao movimento dos elétrons dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+}.

Na mesma linha de resultados Sahoo *et al.* [94] reportaram que a filmes finos com maior concentração de PT apresentam menor dispersão da resposta dielétrica, sugerindo que esse aumento na concentração de PT reduz a densidade dos defeitos, convergindo para um menor escoamento de cargas e coercividade da histerese ferroelétrica. Já a perda dielétrica se origina principalmente de mecanismos como perda resistiva e perda por relaxação. A perda resistiva emana da contribuição de escoamento de cargas e defeitos, enquanto a perda de relaxação está associada a combinação de defeitos de dipolos. A perda dielétrica máxima é vista em frequências mais altas ($\sim 10^6$ Hz) e é possivelmente devido ao processo de relaxação semelhante a Debye e dos dipolos formado pelos defeitos associado a esse mecanismo de relaxação, que podem consistir em íons Fe^{2+}, bem como por vacâncias de oxigênio.

Por outro lado, Li *et al.* [111] já haviam mostrado que a deposição dos filmes finos de BFPT feitas de forma alternada melhora as propriedades ferroelétricas, como a polarização e a densidade de corrente. Porém os resultados referentes a constante dielétrica

demonstraram que as deposições feitas de forma alternada resultaram numa constante dielétrica mais baixa que o filme depositado de maneira padrão.

Garg *et al.* [105] observaram o comportamento dielétrico de filmes finos obtidos em diferentes temperaturas de cristalização, 700 °C e 750 °C. Eles relataram que o filme fino de BFPT 75/25 sinterizados à temperatura de 750 °C apresenta uma maior constante dielétrica, que provavelmente está ligado a uma melhor cristalinidade, microestrutura e ausência de fases secundárias, quando compara com o filme sinterizado a 700 °C. Porém, não houve mudança nos valores da tangente de perda.

Chen *et al.* [110] fizeram uso de dopagem com Lantânio para analisar possíveis melhoras na resposta dielétrica, quando comparada com filme de BFPT puro. Assim como nos demais estudos que utilizaram a dopagem, esses autores relatam aumento nos valores da constante dielétrica conforme ocorre aumento na concentração de La, quando comparada com resultados de filmes finos de BFPT puro. Porém, a tangente de perda não apresenta o mesmo comportamento, ou seja, eles relataram um aumento aparente da tangente de perda, conforme ocorre o aumento na concentração de La, principalmente à concentração de 10% de PT. Para Che *et al.* esse aumento na tangente de perda em altas frequências indica que portadores de carga nos filmes falham em seguir o campo elétrico externo, bem como pode estar associado a cargas espaciais e a defeitos na interface.

Diferentemente do grande número de resultados elétricos listados na tabela 1, estudos sobre propriedades magnéticas de filmes finos de BFPT se restringem a apenas alguns poucos trabalhos sobre medidas de magnetização à temperaturas abaixo de 0 °C ou ambiente.

Kang *et al.* [100] fizeram estudo da magnetização em filmes de 1µm e 1,5 µm em temperaturas de aproximadamente -265 °C e 25 °C, em um campo de 1000 Oe. Esses autores relataram a polarização no filme de 1 µm maior do que no filme de 1,5 µm em ambas as temperaturas de medida, sendo a polarização magnética do filme de 1 µm igual a 0,097 e 0,078 emu/cm^3 para as temperaturas -265 °C e 25 °C respectivamente. Kang *et al.* relatam que a observação de um weak-ferromagnetismo pode ter sido ocasionada pela inclinação dos spins Fe-O-Fe, que deixam de ser colineares na fase romboédrica.

O trabalho Hongri *et al.* [86] completa as informações de Kang *et al*, pois demonstraram que a ocupação de sítio B por Ti^{4+} pode levar a destruição da cicloide de spins que tende a aumentar a magnetização, e também a uma diminuição de μ_B total que por sua vez diminui a magnetização para o mesmo valor de campo aplicado. Outro importante fator apontado por Hongri *et al.*, vem da concentração de PT aplicada ao filme.

Quando o filme é composto por uma concentração de 10% de PT, uma pequena magnetização de saturação é observada. Porém conforme a concentração de PT passa a 20% ocorre um aumento da magnetização que, para esses autores, surge devido a substituição do Pb no sítio A, o que diminui os parâmetros de rede e, consequentemente, leva ao que eles chamam de contração da estrutura da rede cristalina, que por sua vez, aumenta a inclinação do spin contribuindo para a magnetização. Já quando a porcentagem passa a ser de 30% de PT, a substituição de Ti no sítio B tende a neutralizar o aumento da magnetização devido a inclinação dos spins, e portanto, diminui novamente a magnetização.

Yan *et al.* [92] estudaram a magnetização em filmes finos de BFPT dopados com Escândio (Sc) e atribuíram o aumento da magnetização à substituição de íons de Sc no sítio de Fe, aumento o estado de ligação das ligações Fe(Ti)-O aos octaedros Fe(Ti)-O(FeO_6) reduzindo assim a simetria dos cristais. A introdução de Sc também leva à uma destruição do período de modulação da cicloide de spins, liberando assim a magnetização.

Estudos relativos a morfologia dos filmes finos de BFPT deixa um tanto mais complexa a tarefa de encontrar padrões para os resultados, uma vez que os autores se utilizam de diferentes métodos de deposição e diferentes temperaturas de cristalização, de forma que esses fatores tendem a influenciar nas propriedades como rugosidade e distribuição de tamanhos de grãos.

Sakamoto *et al.* [89,106,109] ligaram o crescimento exagerado de grãos à formação de fases secundárias como $Bi_2Fe_4O_{49}$, acompanhada pela volatização de Bi e Pb, principalmente em composições com alta porcentagem de BFO, que implica em baixa estabilidade estrutural. Já os valores de rugosidade média (RMS) não são afetados pela porcentagem de PT usada no filme de BFPT para faixa usada por Sakamoto *et al*., que ficou entre 20 e 50% de PT. Esses autores também fizeram uso da dopagem com Manganês (Mn) e em diferentes fluxos de gás, relatando um aumento no tamanho de grãos com as atmosferas de N_2 e O_2 e O_3/O_2. Já a maior rugosidade foi encontrada em filmes feitos em atmosfera de N_2, que pode estar ligado ao crescimento exagerado dos grãos devido à presença de vacâncias de oxigênio, acompanhadas da volatização de Bi e Pb.

Chen *et al.* [110] fizeram uso da dopagem com Lantânio, relatando uma tendência no aumento do tamanho médio de grãos conforme ocorre a incorporação do Lantânio. Esses autores acreditam que esse seja um dos fatores que levam a obtenção de uma histerese ferroelétrica comportada e com redução da corrente de fuga.

Garg *et al.* [105] demonstraram que a temperatura de cristalização mais elevada (em seu trabalho, 700 e 750 °C) culminou em um filme fino mais compacto e sem a presença de fissuras, poros ou fases secundárias, bem como houve uma diminuição acentuada na RMS à temperatura de 750 °C (49 nm), quando comparada com 700 °C (87,5 nm).

Li *et al.* [96] buscaram verificar a influência da taxa de aquecimento na cristalização para a formação dos filmes finos de BFPT 70/30. Os resultados levaram a conclusão de que ao aplicar-se uma taxa de aquecimento de 1 °C/s os filmes apresentam melhor densidade e menor porosidade, acompanhadas da formação de pequenos grãos, quando comparados às taxas de aquecimento de 2, 5, 10, 15 e 20 °C/s que, por sua vez, demonstraram porosidade e fissuras mais elevadas além de tamanho de grãos maiores.

Bygrave *et al.* [113] e Esat *et al.* [116] relataram a variação das propriedades morfológicas com o aumento da espessura dos filmes finos de BFPT 70/30 e 60/40. Com espessuras variadas as análises indicaram que o tamanho médio de grãos aumenta com a espessura e que os filmes se tornam mais resistivos acima da espessura de 290 nm, uma vez que a tendência é que filmes mais finos apresentem defeitos que podem levar a um curto-circuito. Porém, Bygrave *et al.* deixaram claro que em nenhum de seus filmes houve a formação/observação de ciclos de histerese ferroelétrica.

4. MÉTODO DE SÍNTESE E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, as técnicas necessárias para completo desenvolvimento da fabricação da solução sólida de BFPT, sua deposição em forma de filme fino e as técnicas experimentais utilizadas para análises estruturais, elétricas, morfológicas entre outras, serão apresentadas.

4.1. Sol-Gel

O método de síntese de compostos conhecido como sol-gel[18] faz parte dos chamados processos de *Soft Chemistry* ou *Chimie Douce* que, entre outras vantagens, destaca-se o fato de permitir a produção de filmes finos homogêneos, monofásicos e com melhor controle morfológico, controle de espessura e baixo custo financeiro. O fato de ser uma rota de síntese feita em temperatura relativamente baixa, permite a utilização de substratos que não suportam elevadas temperaturas durante o processo de deposição dos filmes finos, bem como, ajuda em perdas de componentes mais voláteis [117]. Em 1846, Ebelmen deu início a utilização do método sol-gel na preparação de um metal alcoóxido *(tetraetóxido de sílicio)* a partir de $SiCl_4$ e álcool [118]. Na década de 30, o método serviu como uma solução alternativa e barata para o recobrimento de vidros com filmes de óxidos [119]. Os primeiros produtos feitos via sol-gel, surgiram no mercado em 1953, mas somente no início em 1959 a produção feita em larga escala começou a evoluir, partindo com TiO_2 e SiO_2 para espelhos retrovisores automotivos, revestimentos antirreflexo em 1964 e dando continuidade com janelas de proteção solar em 1969 também com base de TiO_2 [119,120]. Dessa forma, a partir de 1971, era sabido que qualquer tipo de óxido multicomponente poderia ser sintetizado usando os alcóxidos de diferentes elementos via processo sol-gel [118]. Essa descoberta levou ao desenvolvimento de sensores, condutores, biossensores, catalisadores e cerâmicas magnéticas [117,121].

Por ser um processo químico, o sol-gel favorece a obtenção de certos materiais (vidros, vitrocerâmicos, filmes finos, entre outros (Fig. 4.1)) que apresentam melhor homogeneidade e pureza, dimensões nanométricas e que podem ser processados à temperaturas relativamente mais baixas (quando comparado com cerâmicas), reduzindo

[18] *A palavra **Sol** é referente a dispersão de partículas coloidais em um líquido usualmente entre 1 nm e 1000 nm. Já a palavra **Gel** indica um sólido poroso formado via polimerização e condensação das partículas sólidas* [121].

assim o risco de contaminação e a perda de materiais mais voláteis, como o bismuto e o chumbo no caso de filmes finos de BFPT.

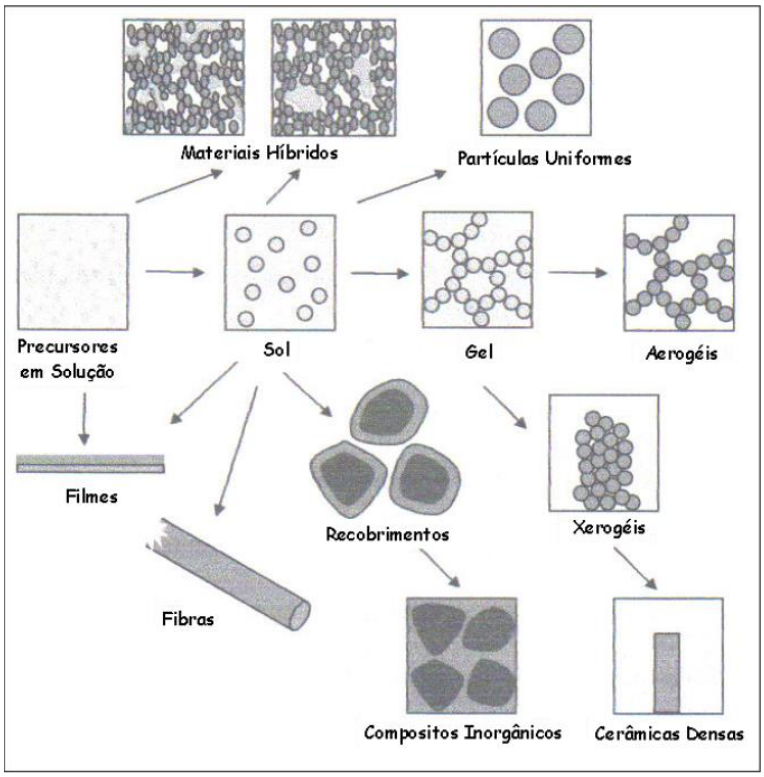


Figura 4.1 - Alguns dos possíveis materiais formados pelo método Sol-Gel [122].

Logo, o processo sol-gel basicamente descreve a transição de um composto líquido para um composto sólido por intermédio de um processo químico que prepara suspensões coloidais[19] a partir de soluções de precursores metálicos, tais como solução aquosa de sais inorgânicos (nitratos, sulfetos, cloretos, etc) ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Os materiais mais utilizados neste processo são os alcóxidos (compostos metalorgânicos)[20], porém como o estudo deste trabalho se remete a sais inorgânicos, não será feita a abordagem sobre os alcóxidos. Assim, seja para os alcóxidos ou sais inorgânicos, o processo sol-gel se resume a três reações; *hidrólise, condensação e gelatinização* [120].

[19] *Um colóide é uma suspensão em que a fase dispersa é tão pequena que as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, como de Van der Walls e cargas superficiais.*

[20] *Representados normalmente pela fórmula* ***M-(OR)z****, com* ***M*** *sendo um metal ou semimetal,* ***O*** *o oxigênio,* ***R*** *um radical orgânico e* ***z*** *a valência do metal.*

No caso de dos sais inorgânicos, os cátions metálicos M^{n+} são solvatados[21] por moléculas de água quando dissolvidos na mesma, formando complexos de acordo com a seguinte reação:

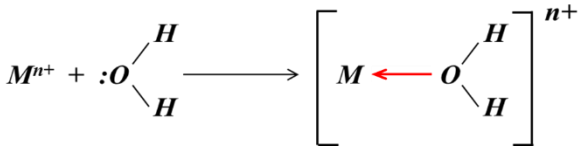


Figura 4.2 - Representação esquemática de cátions metálicos sendo solvatados pela água.

Essa solvatação conduz à formação de uma ligação parcialmente covalente (representado pela seta vermelha na fig. 4.2) para cátions de metais de transição. Assim, uma transferência de cargas (elétrons) ocorre dos orbitais ligantes preenchidos das moléculas de água para orbitais *d* vazios do metal de transição, causando um aumento da carga positiva do átomo hidrogênio, tornando a molécula de água mais ácida. Dependendo da magnitude da transferência de elétrons, ocorre a seguinte reação (hidrólise) [123].

$$[M(OH_2)]^{Z+} \leftrightarrow [M-OH]^{(Z-1)} + H^+ \leftrightarrow [M=O]^{(Z-2)^+} + 2H^+ \qquad \textbf{(21)}$$

A reação acima resulta em três diferentes tipos de ligantes: aquo ($M(OH_2)$), hidroxo (M-OH) e oxo (M = O). J. Livage *et al.* [123] desenvolveram um modelo (Eq. 22) para prever se a hidrólise será favorecida em meio ácido, básico ou neutro, e qual a natureza dos ligantes que irão predominar, algo de muita importância no que se refere à precisão do comportamento químico das espécies frente à hidrólise e condensação.

$$[MO_N H_{2N-h}]^{(Z-h)^+} \qquad \textbf{(22)}$$

sendo h definido como a razão molar de hidrólise. Logo, quando h = 0, o precursor é um aquo [M (OH_2)], para h = 2N, a predominância é oxo [M = O], e se 0 < h < 2N, o precursor pode ser um hidroxo (M-OH) [123]. Como a hidrólise depende de fatores como o número de coordenação, valência (z), eletronegatividade do metal e do pH da solução, a mesma fica facilitada quando ocorre um aumento da densidade de carga do metal, do número de

[21] *Fenômeno químico que acontece quando um composto iônico ou polar é dissolvido em uma substância polar sem que haja a formação de uma nova substância.*

ligações entre o metal e o ligante hidroxo ou ligante oxo e do número de hidrogênios do ligante. Já quando o número de ligantes hidroxo na coordenação do metal aumenta, a hidrólise é inibida [123].

Já as reações de condensação podem ocorrer por meio de dois mecanismos distintos, a olação e a oxolação. A condensação via olação engloba a reação de hidroxo (M-OH) e corresponde a uma substituição nucleofílica (S_N)[22], na qual M-OH é o nucleofílo e o precursor aquo é retirado (Eq. 23) [124].

$$M-OH+H_2\overset{+}{O}-M \quad \rightarrow \quad M-H\overset{+}{O}-M+H_2O \qquad \textbf{(23)}$$

A oxolação é a reação de condensação em que ligações do grupo oxo (M = O) entre dois metais são formadas. Quando um metal possui ligações coordenadas que ainda não foram feitas, o processo de oxolação ocorre via adição nucleofílica (A_N)[23]. Assim os grupos ligantes não são removidos (Eq. 24) e a reação ocorre com velocidade relativamente rápida (>10^5 mol/s) [124].

$$M-OH+HO-M \quad \rightarrow \quad M-O-M+H_2O \qquad \textbf{(24)}$$

A partir das etapas de hidrolise-condensação, tende a ocorrer a transição Sol-Gel, ou gelatinização, fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em um gel a partir de ligações entre partículas ou espécies moleculares, levando a uma formação de uma rede tridimensional que faz com que o sistema incialmente viscoso adquira um caráter elástico. A figura 4.3 apresenta os aspectos envolvidos durante a transição sol-gel em uma abordagem fenomenológica.

---

[22] *Substituição nucleofílica ocorre quando o par de elétrons não compartilhado se liga diretamente ao átomo positivo formando uma nova ligação e a ligação com aquele átomo de menor eletronegatividade é desfeita liberando um grupo retirante (nucleófugos).*

[23] *Adição nucléofila ocorre com um mecanismo é similar ao da substituição, entretanto sem a presença de um grupo retirante, usando o par de elétrons para formar um anova ligação sem a eliminação de um grupo ou molécula.*

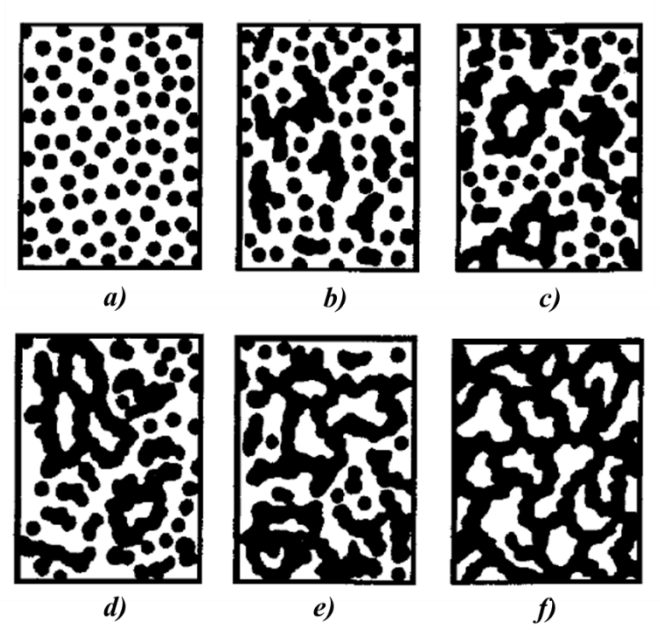


Figura 4.3 - Representação dos processos ocorridos durante a gelatinização [125].

No início (a) o sistema é composto por partículas coloidais dispersas (sol) devido a polimerização do monômetro. Tais partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais denominadas microgel (b,c), que tendem a crescer até atingir aproximadamente metade do volume total, situação em que o sistema passa a apresentar um comportamento elástico. Ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d), o que implica em cadeias que passam a crescer conjuntamente, culminando na formação de uma rede continua que ocupa todo o volume do sistema (e, f) [125].

Por fim, a secagem pode ocorrer de duas maneiras diferentes. Quando feita por meio de uma evaporação lenta do solvente líquido intersticial, é formado o que se chama de Xerogel. Neste processo ocorre um encolhimento progressivo concomitantemente a uma densificação da solução e, consequentemente, o desenvolvimento de tensão, que ocorre não somente pelos coeficientes de expansão (consequência na variação na quantidade da água), mas também pela ação de forças capilares que ocorrem quando os poros começam a esvaziar e uma interface líquido-gel é desenvolvida em forma de mecanismo dentro dos poros. Por fim, uma fragmentação é observada devido ao encolhimento não uniforme do gel [126]. Caso a secagem seja feita acima da pressão crítica, ocorre o surgimento de um gel de baixa densidade, chamado de Aerogel [126].

4.2. Rota Pechini

A rota Pechini, ou também chamado de método dos *Precursores Poliméricos*, foi desenvolvido em 1967 por Maggio P. Pechini em um trabalho referente à fabricação de dielétricos de alta pureza para a utilização em filmes finos e capacitores preparados com titanato de chumbo, bário, zirconatos e niobatos [127]. O método Pechini é geralmente considerado como um tipo particular do procedimento sol-gel, sendo suas principais vantagens: controle estequiométrico, envolvimento de solução aquosa sem a necessidade de um controle da atmosfera de síntese, estabilidade da solução, síntese de óxidos multicomponentes homogêneos e monofásicos com forma e tamanho uniformes, pequenas partículas e área superficial alta (que pode ser alcançada devido ao crescimento de grãos que ocorre de maneira lenta e em baixas temperaturas), além de pequenas quantidades de precursores que tendem a um custo financeiro relativamente baixo [128,129].

O método consiste na habilidade que certos ácidos fracos *α-hidroxicarboxílicos* (ácido cítrico-AC, por exemplo) têm para formar quelatos[24] com um complexo de cátions metálicos quando dissolvidos em solução aquosa [129,130] (etapa 1, Fig. 4.4). Tais quelatos são aquecidos sob agitação constante, geralmente entre 70 °C a 110 °C, juntamente com a adição de um álcool-polihidroxilado (*Etilenoglicol-EG, por exemplo*), até que haja uma poliesterificação completa de todos os componentes, vindo a gerar uma solução translúcida (etapa 2, Fig 4.4). Após essa poliesterificação, ocorre um aquecimento posterior que leva o álcool a esterificar as moléculas do ácido carboxílico, gerando um éster e água, que por sua vez é removida por evaporação. Assim, como o ácido carboxílico e o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de poliesterificação entre ácido cítrico (agente quelante) e o etilenoglicol (agente polimerizante), produzindo uma resina formada pela polimerização dos quelatos, distribuídos atomicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Essa distribuição atômica dos cátions é uma das grandes vantagens do processo, uma vez que garante a homogeneidade do polímero [129,130].

[24]*Quelato é um composto químico formado por um íon que é ligado a um agente quelante (refere-se a uma forma pelo qual os íons metálicos são aprisionados no composto) por meio de várias ligações covalentes.*

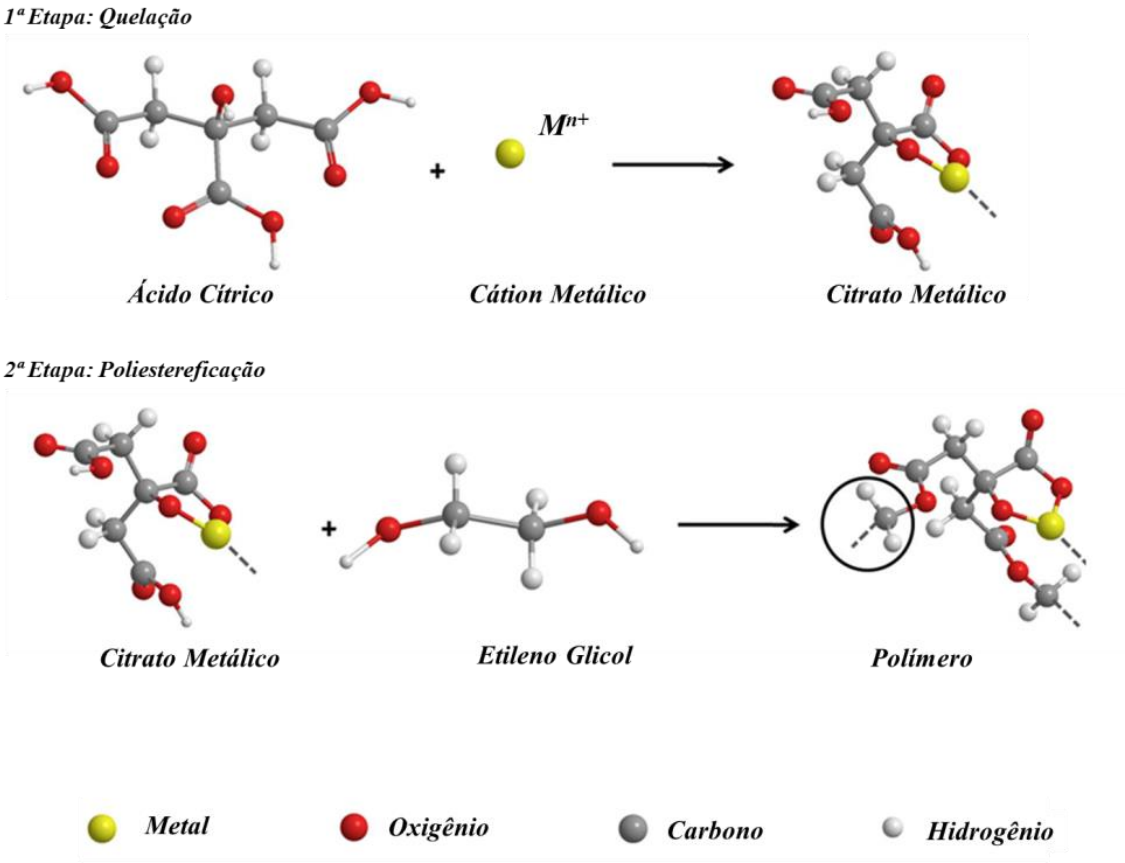


Figura 4.4 - Representação da reação de complexação e da esterificação [131].

Dessa forma, o polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e com um tratamento térmico adequado em ar atmosférico ou em outros gases, pode ocorrer à eliminação da parte orgânica, resultando na obtenção da fase inorgânica desejada com material bem homogêneo.

4.3. Dip-Coating

Um processo antigo e amplamente usado para a deposição de filmes finos a partir de soluções líquidas com posterior solidificação em substrato, é a técnica de deposição por imersão, também chamada de "*dip-coating*" [132]. Por ter um funcionamento experimental simples e de fácil adaptação para a deposição de um grande número de precursores (tais como orgânicos, polímeros, entre outros), essa é uma técnica ainda hoje muito utilizada no meio científico, não somente para a produção de filmes finos, como também em diversos tipos de produções científicas e industriais [132].

A utilização da técnica de *dip-coating*, permite o ajuste de parâmetros experimentais de extrema importância para o processo imersão (velocidade de mergulho e imersão, por exemplo) por meio de uma automatização mais simples e financeiramente mais accessível.

Do mesmo modo que aspectos relacionados aos filmes finos produzidos, tais como, limpeza do substrato que será utilizado no processo, ajuste dos precursores por meio dos gradientes físicos e químicos e controle de espessura, são de fácil manuseio, porém com extrema importância para que o processo ocorra de maneira perfeita [133].

A deposição via dip-coating pode ser feita por duas formas distintas: contínua[25] ou por bateladas. A figura 4.5 representa os passos que ocorrem no processo por bateladas; ***imersão (a), emersão ou start-up (b), deposição e drenagem (c), evaporação e drenagem (d).***

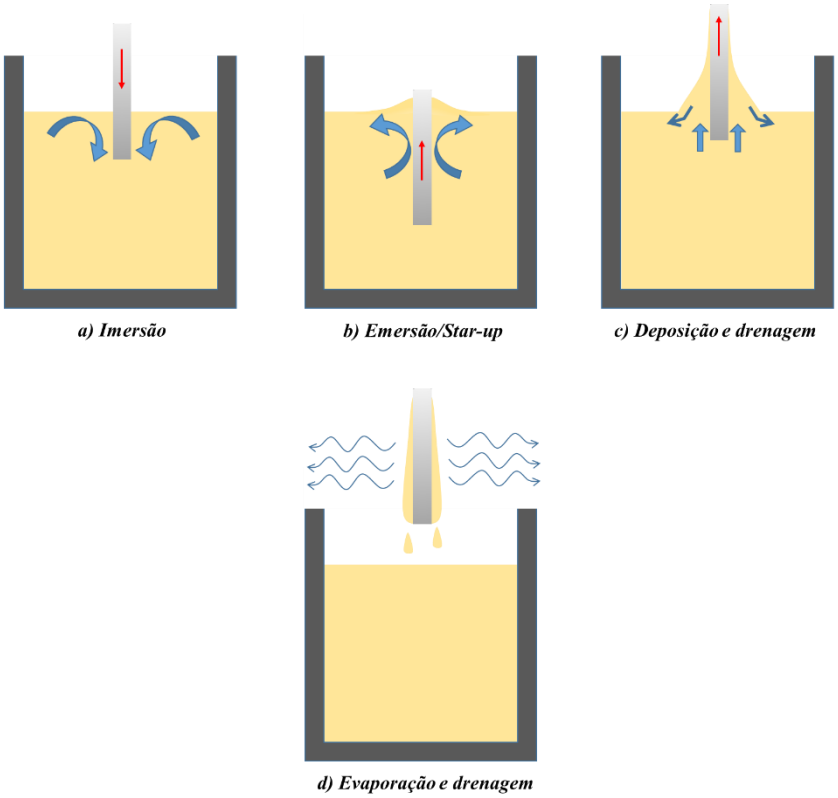


Figura 4.5 - Representação das etapas envolvidas no processo de dip-coating. As setas em azul indicam o arraste da solução devido a imersão e emersão do substrato[adaptado [134].

De início, o substrato é imerso verticalmente em uma solução líquida (processo chamado de banho) com velocidade constante para que ocorra a deposição inicial do filme sobre o mesmo (Fig. 4.5a). Na sequência é necessário que o substrato permaneça submerso por um determinado intervalo de tempo, para que haja uma melhor interação entre solução e substrato. Posteriormente a esse período de imersão, ocorre a emersão ou start-up, no qual o filme continua a ser depositado com seu excesso sendo drenado pela atuação da

[25] *Para este trabalho foi escolhido o processo de bateladas, por ser um processo que necessita de um aparato mais simples. Melhores especificações sobre o processo contínuo é detalhado na referência* [118].

força da gravidade (Fig. 4.5b, c). À medida que o substrato é suspenso, a solução líquida é arrastada sobre o substrato, carregando parte desse líquido de maneira a aumentar a área de secagem em contato com atmosfera, o que torna o efeito da evaporação mais eficaz (Fig. 4.5d).

Todo esse processo de deposição do filme é regido pela combinação e competição de um conjunto de forças que atuam no sistema, que pode ser classificado apenas em forças de drenagem e forças de arrastamento [132]. No momento em que o substrato é puxado para cima, as forças de drenagem trabalham de forma a puxar o líquido de volta para o banho, enquanto que as forças de arrastamento trabalham para reter o líquido no substrato (região destacada pelo ponto S na figura 4.6, que divide o menisco estático com o menisco dinâmico). Essa "competição" entre assas forças é que determina a espessura do filme úmido que ficará depositado no substrato.

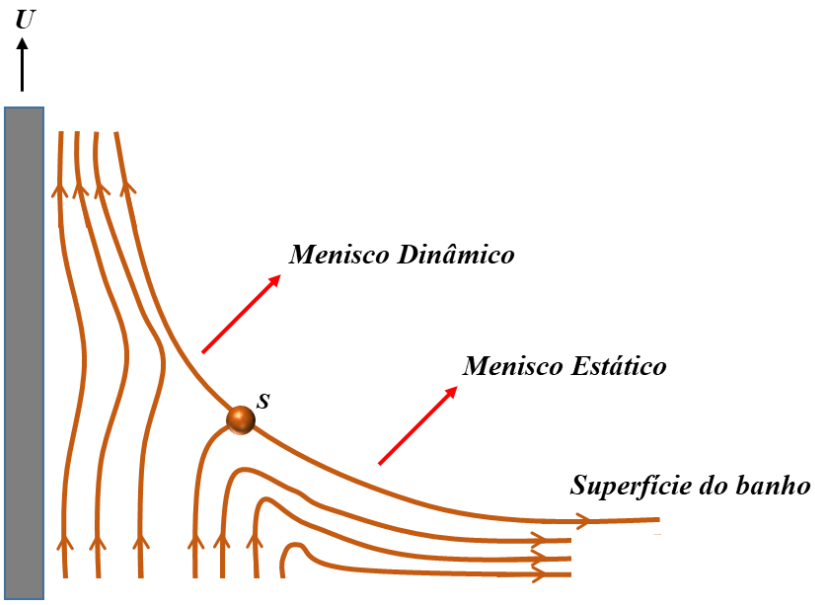


Figura 4.6 - Representação dos fluxos ascendentes de descendentes. Adaptado [135].

Ainda durante o processo de retirada, três regiões podem ser destacas (figura 4.7): Na região 1, mais distante da superfície do líquido, é onde a espessura torna-se constante (h_0), e apenas as forças gravitacionais e forças de viscosidade estão envolvidas. Na região 2, definida como a região do menisco dinâmico, a espessura (h(x)) do filme tende a variar conforme a variação da altura do substrato em relação a superfície do líquido. Nessa região, viscosidade, gravidade e forças de tensões superficiais devem ser levadas em consideração. Já a região 3, apenas as tensões superficiais deve ser consideradas [132].

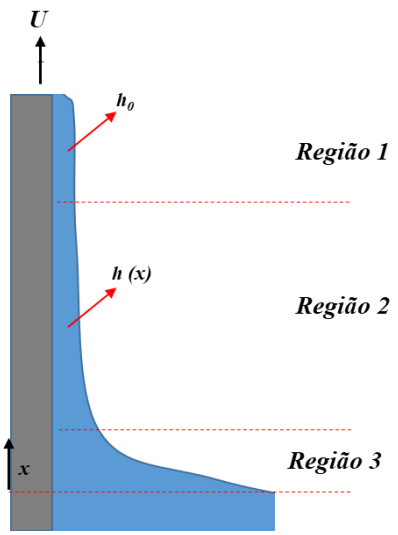


Figura 4.7 - Distinção das regiões na formação de filme fino por imersão [132].

A figura 4.8 traz maiores detalhes sobre os aspectos da deposição do filme no estado estacionário. Observa-se que no início, a solução sofre um arraste devido ao banho, que por sua vez, está diretamente ligado a sua viscosidade. Na sequência, uma agregação, gelatificação e concentração da solução ocorre graças a evaporação do solvente e também ao escoamento gravitacional. Por fim, um colapso do filme e a consequente formação de um revestimento com espessura constante [135].

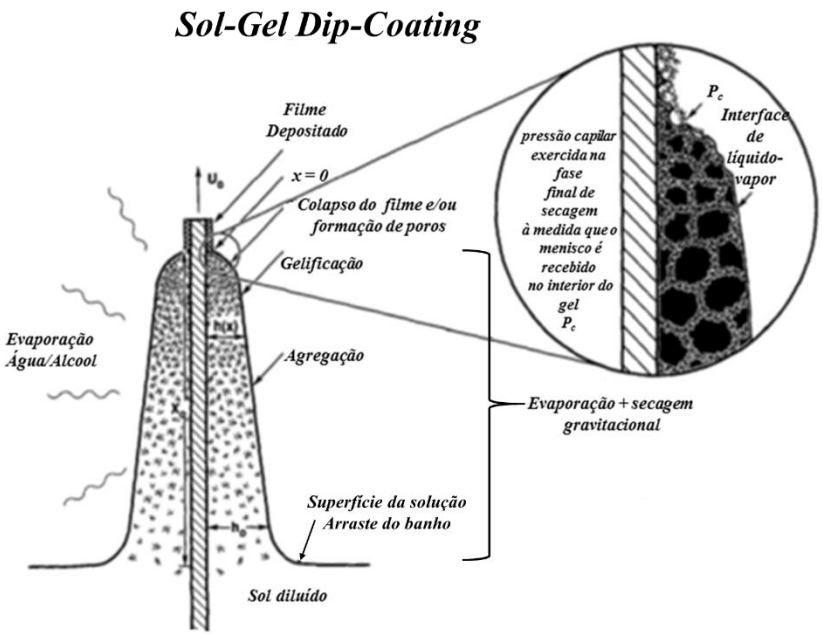


Figura 4.8 - Representação estado estacionário dip-coating. Em destaque a pressão capilar (P_c). Adaptada de [135].

Quando a viscosidade *(η)* da solução e a velocidade de remoção *(U_0)* do substrato são suficientemente altas para diminuir a curvatura do menisco, então a espessura *(h)* do filme depositado é quem equilibra a viscosidade de arraste *($\propto \eta U_0/h$)* e a força gravitacional *(ρgh)* conforme a equação 25 [135].

$$h = C_1(\eta U_0 / \rho g)^{1/2} \qquad (25)$$

Para o caso de líquidos considerados Newtonianos, a constante de proporcionalidade C_1 é aproximadamente 0,8, sendo ρ a densidade e ***g*** a aceleração da gravidade.

No entanto, quando a velocidade de remoção do substrato e a viscosidade não são elevadas o suficiente, o balanço é modulado pela taxa de viscosidade de arraste e a tensão superficial líquido-vapor *(γ_{LV})* de acordo com a relação estabelecida por Landau-Levich, na forma [135].

$$h = 0,94(\eta U_0 / \gamma_{LV})^{1/6}(\eta U_0 / \rho g)^{1/2} \qquad (26)$$

onde, h é a espessura do revestimento (filme), η a viscosidade, U_0 a velocidade de remoção, ρ a densidade e ***g*** a aceleração da gravidade.

A equação 26 é válida até velocidades de retirada muito baixas, porém quando a velocidade é reduzida abaixo de 0,1 mm/s aproximadamente, ocorre um novo regime de revestimento, conhecido como regime capilar. Neste regime, a dinâmica da secagem na qual ocorre a processo, é extremamente importante para a compreensão do regime capilar [135].

4.4. Difração de raios X

A difratometria de raios X (DRX), é uma das mais importantes técnicas utilizadas na análise estrutural de compostos cristalinos, o que permite a identificação e caracterização do material. Ela também é de total importância para a análise da formação de fases cristalinas, obtenção de informações tais como, tamanho, orientação e imperfeições dos cristais que compões o material, como também ajuda a desvendar parâmetros estruturais inerentes a cada material ou fase [136].

A técnica de difração de raios X consiste basicamente no espalhamento elástico de feixes de raios X que ocorre devido a interação com a estrutura cristalina do material em análise. Esses espalhamentos podem ser do tipo coerente[26] ou incoerente[27], sendo que apenas os raios X espalhados coerentemente podem se intensificar por meio das interferência construtivas ou se cancelarem por meio das interferências destrutivas, a depender das direções de espalhamentos. A lei de Bragg descreve a condição necessária para que ocorra essa interferência construtiva [136] .

Assim, quando um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda $\boldsymbol{\lambda}$ incide sobre uma amostra cristalina de espaçamento interplanar $\boldsymbol{d}$ com ângulo de incidência $\boldsymbol{\theta}$, (Figura 3.9), se faz necessário que a diferença do caminho óptico percorrido entre os feixes espalhados por diferentes planos atômicos (trecho **PO + OQ** da figura 3.9), seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe incidente.

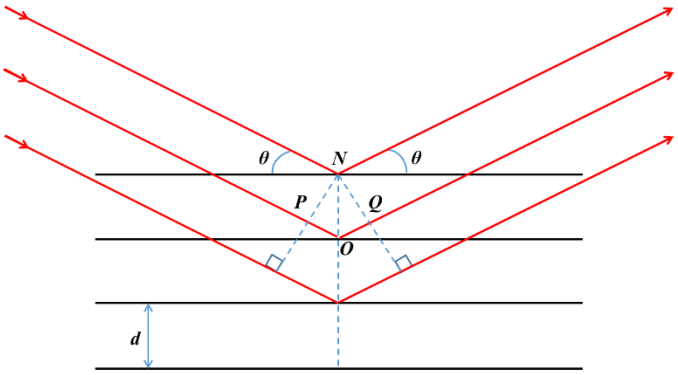


Figura 4.9 - Processo de Difração de raios X por um cristal. Adaptado de [136].

Essa condição, mais comumente conhecida como Lei de Bragg, é matematicamente descrita pela equação 27.

$$PO + OQ = n\lambda = 2d.sen(\theta_B) \qquad \Rightarrow \qquad n = 1, 2, 3, 4, .. \qquad \textbf{(27)}$$

Os ângulos θ para os quais ocorre a difração são chamados de ângulos de Bragg.

Uma das maneiras experimentais mais utilizadas na análise de materiais policristalinos consiste em submeter a amostra a um feixe de raios X monocromático,

[26] *Não ocorre perda de energia no processo, e radiação emitida pelo elétron terá o mesmo comprimento de onda do raio X incidente* [173].
[27] *Também conhecido como espalhamento Compton, as partículas envolvidas no espalhamento tem seu momento e energia alterados após o processo* [173].

variando tanto o ângulo de incidência (fonte de raios X) como também o ângulo de reflexão (detector) simultaneamente. A figura 3.10 mostra o tipo de equipamento para este método de análise.

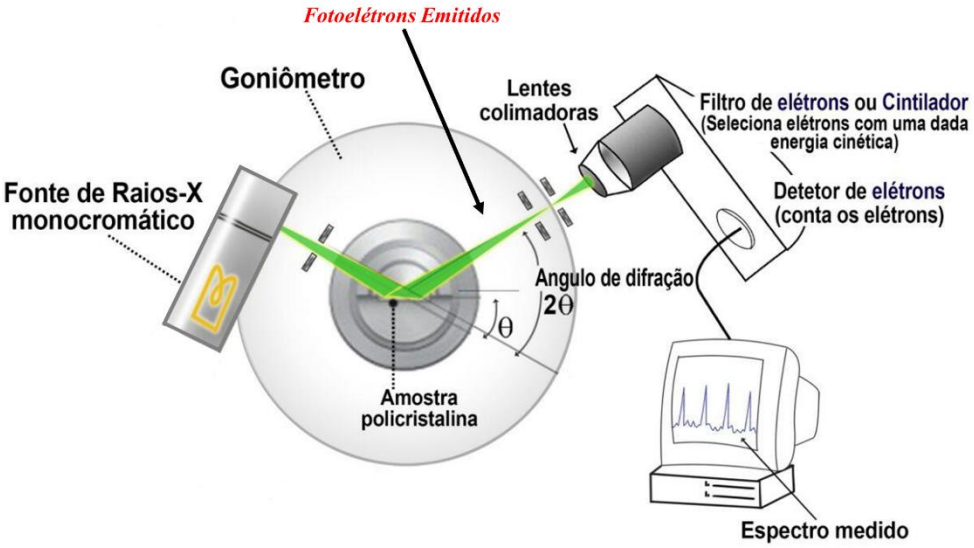


Figura 4.10 - Princípio de funcionamento de um equipamento de difração de raios X, que usa a amostra fixa e tanto a fonte como o detector em movimento [137].

Na técnica de DRX, um feixe de raios X é gerado por uma fonte de raios X monocromático, passando por um colimador até atingir a amostra policristalina com ângulo de incidência θ. O feixe difratado na amostra, passa pelas lentes colimadoras antes de incidir sobre o detector. Tanto a fonte como também o detector se encontram sobre um goniômetro para garantir que o ângulo de incidência seja o mesmo do ângulo de reflexão, e que ambos tenham o valor igual a metade do ângulo de difração 2θ. Assim, um computador ligado ao detector registra a intensidade dos feixes difratados em função do ângulo de difração, o que resulta em um padrão de picos ao qual é denominado de difratograma (Fig. 4.11).

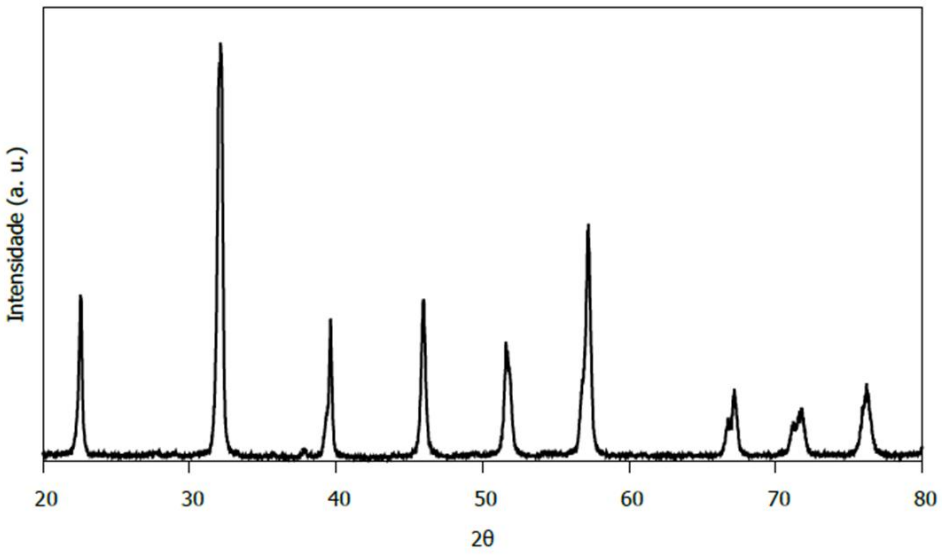


Figura 4.11 - Esquema de um difratograma

Cada posição angular representada no difratograma fornece informações relacionadas às distâncias interatômicas de acordo com a Lei de Bragg (equação 27). A intensidade relativa entre os picos traz informações referentes às posições atômicas dos átomos que constituem o material em análise. Várias outras informações podem ser retiradas de análises feitas por meio de um difratograma, utilizando outros métodos como refinamento estrutural Rietveld e método de Scherrer, por exemplo.

4.4.1. Método Scherrer

O método Scherrer, é um modo relativamente simples que determina de maneira indireta o tamanho de cristalino de um material, ao analisar a largura a meia altura de um dos picos presentes no difratograma, levando em consideração o fato de que as larguras dos picos variam de maneira inversamente proporcional ao tamanho desses cristalitos. Três são os fatores que influenciam na largura dos picos: efeitos instrumentais, tamanho de cristalito e tensões da rede (*strain*). Para corrigir a questão instrumental, uma medição padrão é feita com a utilização do LaB_6 (Hexaboreto de Lantânio), de maneira a ajustar a largura meia altura com a função de cagliot (Eq. 28), no qual o parâmetro W traz a largura instrumental [138].

$$H = (U.tg^2\theta + V.tg\theta + W)^{1/2} \qquad \textbf{(28)}$$

Já a parte por *strain*, no caso do método de Scherrer é geralmente desprezada, de maneira que toda a contribuição fique apenas pelo tamanho de cristalito. Logo, a equação que descreve tal método é escrita como.

$$B_{crist.} = \frac{k.\lambda}{L.\cos\theta} \qquad \textbf{(29)}$$

sendo, λ o comprimento de onda do raio X, k o fator de forma (geralmente usa-se 0,8 para partículas preferencialmente esféricas), θ o ângulo de incidência, L o tamanho do cristalito e B_{crist} a largura à meia altura.

Mesmo que geralmente desprezada a contribuição do *strain*, é possível calcular seu valor através utilizando uma modificação para a equação de Scherrer. Tal modificação consiste na utilização da função de Cauchy para o ajuste do pico ao invés do uso de uma gaussiana. Com isso o cálculo do *strain* pode ser feito pela equação 30 na forma [138].

$$\eta = \frac{\beta_n}{4.tg\theta} \qquad \textbf{(30)}$$

sendo, β_n a largura à meia altura do ajuste com a função de Cauchy e θ o ângulo de difração.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante técnica na análise microestrutural de materiais de diversas naturezas, sendo amplamente empregada em diversas áreas do conhecimento, indústria e ciência em geral. No estudo de materiais é possível identificar características como a distribuição de tamanhos de grão, morfologia, defeitos, porosidade, composição e formação de fases secundárias. Nessa técnica, um feixe de elétrons geralmente gerado por um filamento de tungstênio, é acelerado por tensões que variam de 1 a 30 kV através de lentes eletromagnéticas em uma coluna mantida em alto vácuo. Essas lentes eletromagnéticas e fendas são responsáveis por concentrar os elétrons em um feixe extremamente colimado (cerca de 50 Å de diâmetro) e direcioná-lo sobre a amostra e promover a varredura. A figura 4.12 mostra um esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura [139].

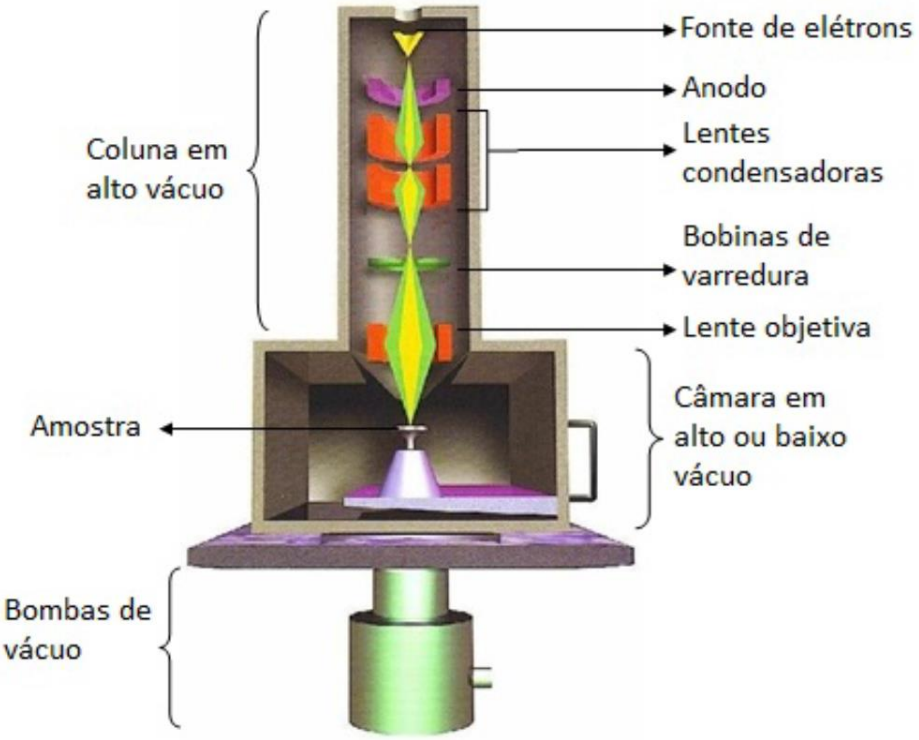


Figura 4.12 - Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura [140].

Ao atingir a superfície da amostra, o feixe interage com os átomos presentes na superfície e produz diferentes sinais, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X característicos e luz visível, conforme descrito pela figura 4.13.

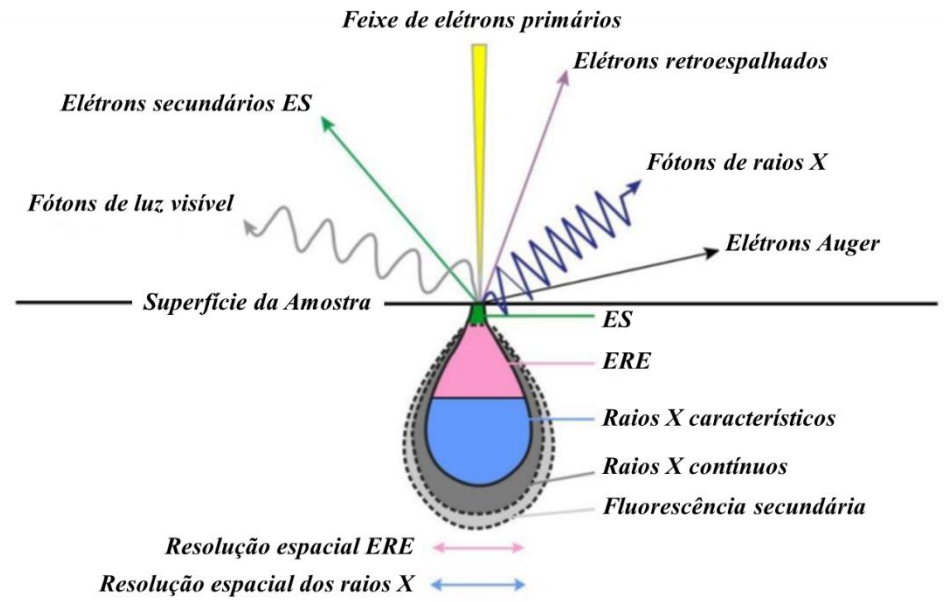


Figura 4.13 - Sinais provocados pela interação do feixe de elétrons e a amostra no microscópio eletrônico de varredura. Adaptada [137]

Em um microscópio eletrônico de varredura, são gerados basicamente dois tipos de espalhamentos devido à interação do feixe de elétrons com a amostra, que são usados para a formação das imagens: espalhamento inelástico e elástico. Do espalhamento inelástico, resultam os elétrons secundários, cuja emissão depende da topografia da superfície da amostra, o que gera imagens com alta profundidade de foco. Já o espalhamento elástico resulta na emissão dos elétrons retroespalhados, que dependem diretamente do número atômico dos átomos encontrados na superfície. Essa dependência permite a distinção de fases por meio de contraste de tons de cinza em função do número atômico médio (Z) da região analisada [139].

A formação das imagens é com o uso de dois detectores compostos por cintiladores, cada um deles para uma fonte diferente de sinal, que quando captado por um software, constrói as imagens. Uma vertente utilizada pelo microscópio eletrônico de varredura, é a análise composicional da amostra, realizada a partir do sinal de raios X característicos da amostra durante a interação com o feixe de elétrons. Para tanto, se faz necessário a utilização de um detector de energia dispersiva de raios X (EDS), o que permite uma análise qualitativa e semi-quantitativa da composição da amostra em estudo. [139]

4.6. Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (do inglês, *Atomic Force Microscopy*-AFM), faz parte das chamadas técnicas de microscopia de varredura por sonda (do inglês S*canning Probe Microscopy*-SPM) que fazem uso de uma sonda mecânica para varrer a superfície da amostra em análise, e detectar as interações que ocorrem entre a ponta da sonda e os átomos que compõem a superfície da amostra. Quando comparada com outras técnicas de microscopia, tais como microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução, o AFM permite que se façam caraterizações das amostras de maneira mais simples, uma vez que não há a necessidade de preparação específica das amostras, recobrimento condutivo em material isolante, assim como é possível a análise de amostras em meios líquidos, resolução em três dimensões, entre outras vantagens.

A figura 4.14 exemplifica uma esquematização simples do aparato experimental de um AFM. Nele um sistema piezoelétrico é responsável pela movimentação da amostra nas direções x e y, ao mesmo tempo em que uma sonda (ponta também chamada de *tip*) fixa em uma haste flexível, escaneia a superfície da amostra. Um laser é direcionado na parte superior da ponta da sonda, ajustado de maneira a ser refletido para um fotodetector. As variações da haste *(cantilever)* da sonda podem ocorrer tanto na vertical, devido às

interações ponta-superfície, ou ainda na horizontal, provocadas por pequenas torções da haste. Assim, os dados de deflexão da haste são enviados para o software, o qual é responsável pela aquisição de dados, construção e processamento da imagens [141].

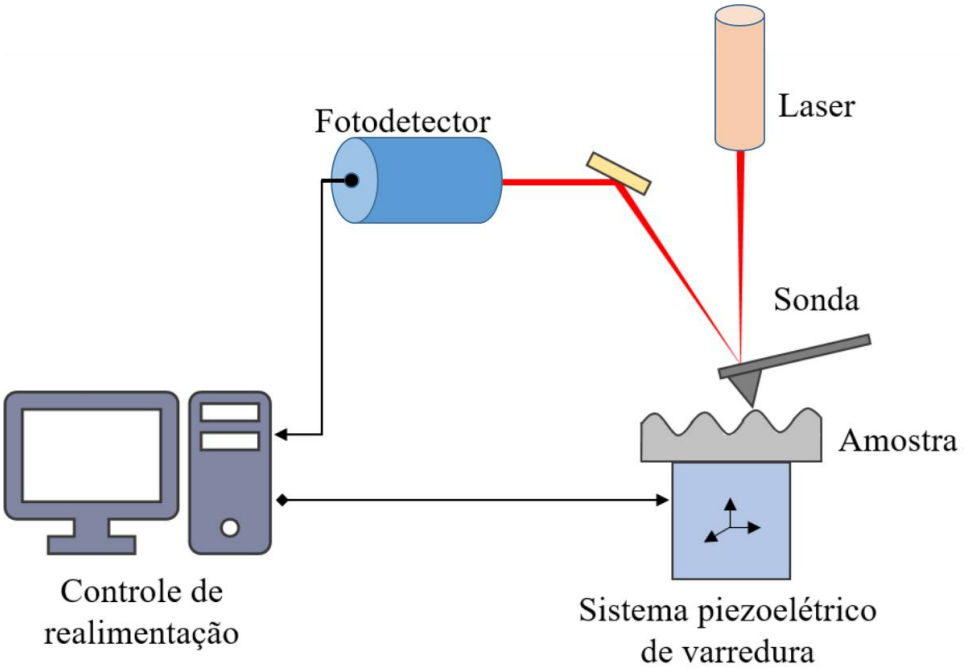


Figura 4.14 - Ilustração esquemática do funcionamento básico de um microcópio de força atômica – AFM. Adaptado de [142].

A construção das imagens ocorre por meio da aferição das forças de atração e repulsão que atuam entre a ponta e a superfície amostra. Uma interação atômica entre a ponta e a superfície da amostra ocorre no momento em que a sonda se aproxima da amostra, resultando em interações repulsivas ou atrativas, a depender da distância entre a ponta e a amostra. Quando os átomos estão relativamente afastados, forças do tipo atrativas são predominantes e provavelmente oriundas de forças como Van der Waals, eletroestáticas, químicas ou capilares. Já quando a distância entre os átomos da ponta da sonda e da superfície da amostra se tornam da ordem da distância de ligações químicas, ocorre uma repulsão em decorrência do Princípio de Exclusão de Pauli, o que provoca o surgimento de forças repulsivas [141, 143].

Dessa forma, para a construção das imagens via AFM, três modos de operação podem ser usados: modo contato, modo não contato (dinâmico) e modo *tapping*.

Como o próprio nome indica, o modo contato é aquele em que a ponta da sonda fica em contato físico e contínuo com a amostra, sofrendo a ação de forças repulsivas. O deslocamento da ponta é provocado mecanicamente pela própria superfície da amostra,

de maneira que se faz necessário grande cuidado para a ponta não ser danificada e também não danificar a superfície da amostra. Neste modo, a força de repulsão da ponta é calculada pela lei de Hooke, multiplicando a deflexão da haste pela constante da mola. No modo não contato (dinâmico), a haste fica submetida a uma oscilação e é posicionada próxima a superfície da amostra, sendo que somente as forças atrativas atuam entre ponta e a amostra. Esse afastamento (não contato) reduz ao máximo possíveis estragos tanto na amostra como na ponta. Por outro lado, a resolução da imagem também é reduzida. Por fim, o modo *tapping* tem a mesma base de funcionamento do modo não contato, sendo que nesse modo a haste é submetida a uma oscilação próxima à sua frequência de ressonância de forma que seu deslocamento fica sujeito as forças repulsivas e atrativas. Assim, a haste toca a amostra de maneira suave e por um curto intervalo de tempo [141,143].

Diversos outros modos para análise de propriedades microscópicas dos materiais surgiram a partir da técnica de AFM, tais como microscopia de força magnética (MFM, do inglês *Magnetic Force Microscopy*), a microscopia de força piezoelétrica (PFM, do inglês *Piezoresponse Force Microscopy*) e a microscopia de força Kelvin (KPFM, do inglês *Kelvin Probe Force Microscopy*) que apresentaremos a seguir.

4.6.1. Microscopia de Força Kelvin

A microscopia de força Kelvin (do inglês Kelvin Probe Force Microscopy-KPFM) se dá no modo de não contato do AFM e permite a determinação da diferença de potencial entre a ponta da sonda e a superfície da amostra por meio da função trabalho das mesmas. Essa diferença é denominada de potencial de superfície (V_s) e dada pela equação 31 [144].

$$V_s = \frac{(\phi_p - \phi_a)}{-e} \qquad \textbf{(31)}$$

sendo $\boldsymbol{\phi_p}$ e $\boldsymbol{\phi_a}$ as funções trabalho da ponta e da amostra e $\boldsymbol{e}$ a carga eletrônica. Ao se aproximar da amostra, uma força elétrica atua sobre a ponta por haver uma diferença entre os níveis de Fermi (E_f) da ponta e da amostra, que com a aplicação de um potencial externo (V_{dc}) é removida. Dessa forma, ao igualar o nível de Fermi, o potencial externo se iguala a diferença das funções trabalho (ϕ_p - ϕ_a) da ponta e da amostra. Assim, tendo conhecimento da função trabalho da ponta, é possível calcular a função trabalho da amostra e consequentemente obter o mapa do potencial elétrico da superfície [144].

Outras características podem ser analisadas por este método, desde fluxo de cargas ao aplicar um campo elétrico no porta-amostras, como também iluminação da amostra para verificação de sua resposta fotovoltaica devido a mudança de cargas na superfície, com uma consequente mudança no potencial dessa superfície.

4.7. Caracterizações Dielétrica e Ferroelétrica

4.7.1. Dielétrica

A caracterização dielétrica de um material, seja ele monólito ou filme fino, é de extrema importância para conhecer seu comportamento quando estimulado por um sinal de frequência variada em um certo intervalo de tempo. A espectroscopia de impedância é uma das técnicas bem sucedidas utilizadas para este tipo de análise. Assim, para que as análises sejam feitas, se faz necessário a fixação de eletrodos na amostra que será analisada para que a mesma possa ser submetida a uma diferença de potencial externo alternado, na forma [145].

$$V^*(t) = V_0 e^{i\omega t} \qquad \textbf{(32)}$$

Por sua vez, a amostra fornece como resposta uma corrente do tipo.

$$I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \qquad \textbf{(33)}$$

ω é a frequência angular (ω=2.π.f) e ϕ a diferença de fase entre a diferença de potencial e a corrente. Resultados referentes a propriedades dielétricas, efeitos de polarização, microestrutura, condutividade em sólidos e defeitos podem ser analisados por meio de formalismos complexos como a impedância Z* e a permissividade elétrica ε*[145].

No caso da impedância complexa Z*, é levado em consideração a defasagem entre o estímulo externo dado a amostra e a sua resposta, de maneira que matematicamente temos [140].

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{i\phi} \qquad \Rightarrow \qquad |Z| = \frac{V_0}{I_0} \qquad \textbf{(34)}$$

Já a permissividade elétrica complexa ε* traz a quantificação da defasagem entre o campo oscilante e a reorientação dos dipolos elétricos do material (que causam uma dissipação de energia). Esse efeito é chamado de relaxação dielétrica, e que é expresso por.

$$\varepsilon^* = \varepsilon^{'}(\omega) + i\varepsilon^{''}(\omega) \qquad (35)$$

A equação 35 mostra a permissividade real ε' e a parte imaginária ε'' que indica a dissipação elétrica do material em análise.

A partir da equação 35 e utilizando $Z^* = Z' + iZ''$ é possível separar a parte real da imaginária, conforme as equações 36 e 37 [140].

$$\varepsilon' = \frac{dZ''}{\omega\varepsilon_0 S\left|Z^*\right|^2} \qquad (36)$$

$$\varepsilon'' = \frac{dZ'}{\omega\varepsilon_0 S\left|Z^*\right|^2} \qquad (37)$$

Dessa forma, a dissipação de energia, também conhecida como fator de perda em uma medida dielétrica, pode ser calculada como segue.

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad (38)$$

4.7.2. Ferroelétrica

Para o caso das medidas ferroelétricas, existem diferentes procedimentos a depender do tipo de amostra a ser analisada, monolíto ou filme fino. Como este trabalho é todo desenvolvido com filmes finos, as medidas ferroelétricas foram feitas por meio do procedimento chamado de PUND (Positive-UP Negative-Down) [146-148].

A técnica PUND consiste em aplicar uma sequência de pulsos para obter características da polarização da amostra em análise, ao invés de um sinal de excitação contínuo, conforme esquematizado na figura 4.15.

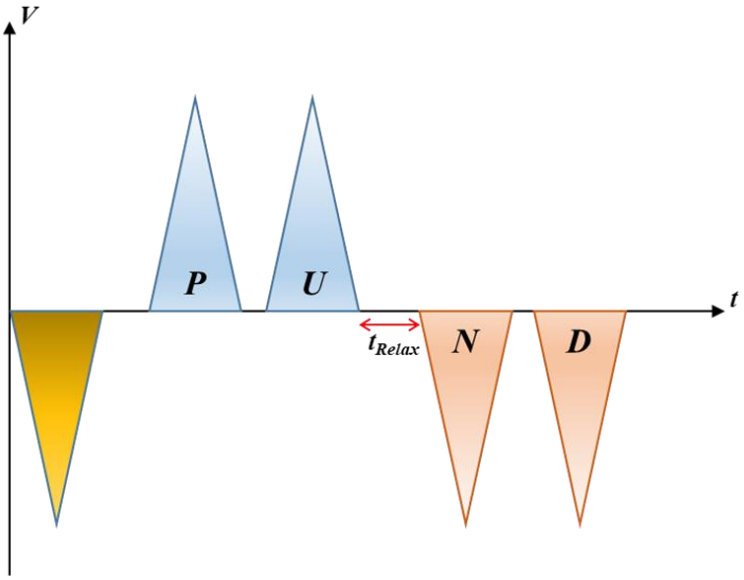


Figura 4.15 - O princípio do método PUND: primeiro pulso para orientação dos dipolos e, em seguida, duas séries de picos duplos positivos (P e U) seguidos pelos picos negativos (N e D). Entre eles o tempo de relaxamento t_{relax} entre pulsos positivos e negativos. Adaptado de [148].

Observa-se a presença de cinco pulsos na figura 4.15. O primeiro pulso tem como função, forçar ao máximo todos os dipolos a se orientarem na mesma direção, configurando assim um estado de polarização inicial. Esse pulso é seguido de dois pulsos positivos e dois pulsos negativos, e a resposta da corrente gerada na amostra é registrada. Cada um dos pulsos aplicados tem um importante significado. O pulso P, contém informações sobre a quantidade total de carga comutada positiva, permanente e transitória, como também a resposta dielétrica do material. Já o pulso U contém a polarização transitória positiva e a resposta dielétrica. Seus resultados são obtidos integrando a densidade de corrente, conforme equações 39 e 40, sendo J_P a densidade de corrente medida pelo pulso P e J_U a densidade medida pelo pulso U [147].

$$P = \int J_P dt \qquad \textbf{(39)}$$

$$U = \int J_U dt \qquad \textbf{(40)}$$

Os pulsos negativos N e D, trazem as mesmas ideias de informações, porém sobre a carga negativa, de maneira que podem ser calculadas por meio das equações 41 e 42, sendo

J_N a densidade de corrente medida do pulso N e J_D é a densidade de corrente medida do pulso D [147].

$$N = \int J_N dt \tag{41}$$

$$D = \int J_D dt \tag{42}$$

As duas curvas originadas pela aferição da polaridade positiva (P e U) são subtraídas uma da outra para produzir um meio loop com E > 0, e que representa a variação da polarização ferroelétrica pura, devido à mudança da direção negativa para a positiva dos domínios. O mesmo processo ocorre para os dois pulsos negativos (N e D), para que o loop de histerese fechado seja obtido [146].

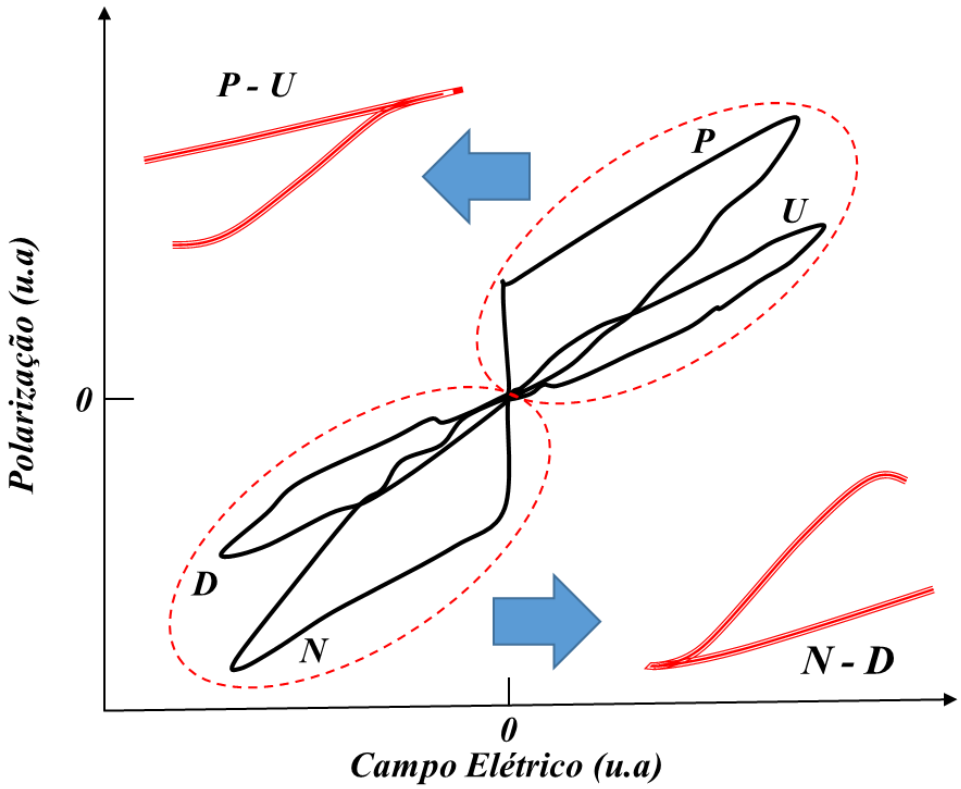


Figura 4.16 - Representação esquemática das duas partes do loop de histerese a partir da subtração dos pulsos positivos (P – U) e negativos (N – D). Adaptado de [146].

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Até o início deste capítulo, o desenvolvimento teórico que engloba as ideias envolvidas neste trabalho foram apresentados, afim de se ter uma base teórica e conceitual para as análises dos resultados adquiridos pelos mais variados processos experimentais. Desta forma, este capítulo apresenta toda a descrição experimental utilizada para a preparação, calcinação, sinterização, deposição (filme fino) e caracterização de amostras da solução sólida *(0,6)*$BiFeO_3$ - *(0,4)*$PbTiO_3$. Os precursores utilizados e suas respectivas purezas são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Descrição dos precursores utilizados para a calcinação e sinterização da solução sólida BFPT, com suas respectivas purezas e fornecedores.

Composto	***Fórmula Molecular***	***Pureza (%)***	***Fornecedor***
Nitrato de Chumbo	$Pb(NO_3)_2$	***99***	***Sigma Aldrich***
Nitrato de Bismuto	$Bi(NO_3)_3\,5H_2O$	***98***	***Sigma Aldrich***
Nitrato de Ferro	$Fe(NO_3)_3\,9H_2O$	***98***	***Sigma Aldrich***
n-Butóxido de Titânio	$Ti(OC_4H_9)_4$	***98***	***Alfa Aesar***
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	***99,5***	***Vetec***
Etileno Glicol	$C_2O_2H_6$	***99***	***Nuclear***
Ácido Nítrico	HNO_3	***65***	***Fmaia***

5.1. Preparação do composto (0,6)$BiFeO_3$ *- (0,4)*$PbTiO_3$ *– BFPT*

Para a síntese do BFPT na estequiometria (0,6) $BiFeO_3$ - (0,4) $PbTiO_3$, foram dois os caminhos experimentais a serem seguidos. Em ambos os processos a rota utilizada para preparação foi a rota Pechini, sendo que no primeiro, o BFPT em seu formato de gel, foi calcinado à 400 °C para ser transformado em pó. Na sequência, o pó obtido foi sinterizado à 700 °C via *fastfiring* para análises estruturais. Um segundo caminho constitui em preparar o BFPT em solução líquida (seu formato de sol) para posterior deposição em substrato condutor via "*dip-coating*", e então a formação de filmes finos. O fluxograma da figura 5.1 descreve as etapas comuns para ambas as rotas experimentais seguidas.

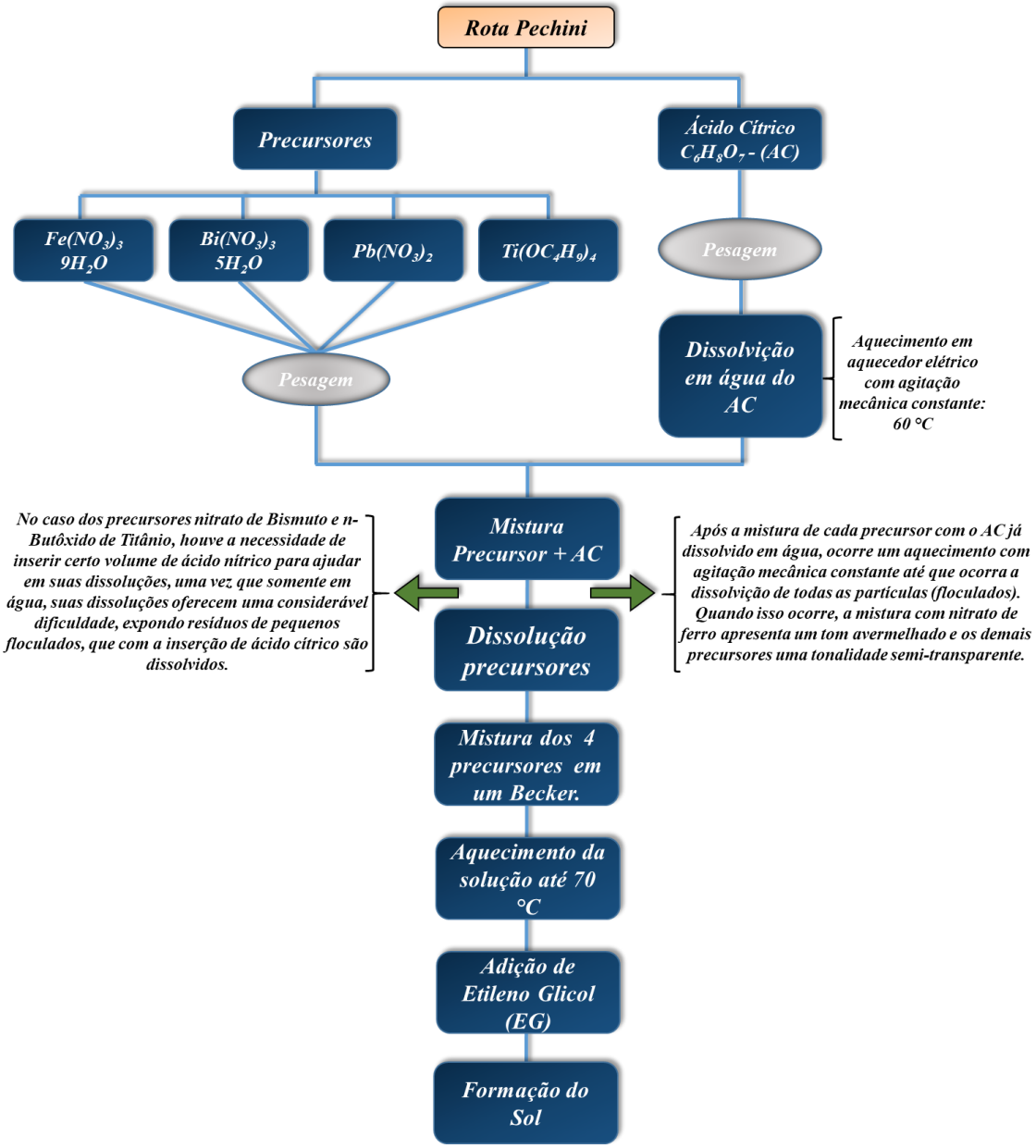


Figura 5.1 - Fluxograma das comuns etapas de síntese da solução sólida de BFPT, nos dois processos utilizados.

Figura 5.2 - Fluxograma das etapas seguidas em cada um dos passos realizados na síntese do BFPT.

A figura 5.2 descreve os passos seguidos na primeira e segunda etapa, que levaram à formação tanto do pó de BFPT, como também do filme fino de BFPT. O desenvolvimento da primeira etapa (formação do pó), ocorreu para averiguarmos se a rota

Pechini levaria à formação da fase de BFPT em temperaturas inferiores às usadas, por exemplo, na preparação de cerâmicas [48]. Isso se fez necessário pois os substratos utilizados para deposição do filme, não suportam temperaturas superiores a 700 °C sem que suas propriedades físicas sejam alteradas. Dessa forma, após a calcinação, o pó foi homogeneizado com um almofariz de ágata e, sequencialmente, conformado na forma de disco em uma prensa hidráulica uniaxial. Os discos de BFPT, então, foram levados ao processo de sinterização rápida (*fasfiring*), à temperaturas de 500, 600 e 700 °C, em um forno do tipo mufla. Neste processo o filme fino depositado em substrato fica por 1 minuto na temperatura desejada e então é retirado rapidamente do forno e na sequência ocorre um choque térmico à temperatura ambiente. Após o processo de sinterização rápida, cada uma das amostras foi novamente macerada e transformadas em pó para possibilitar o processo de caracterização por meio da difração de raios X e respectivas análises estruturais.

Na segunda etapa (Fluxograma da figura 5.2), após passar por todo processo comum à primeira (Fluxograma da figura 5.1), ocorre o resfriamento da resina de BFPT com posterior repouso da mesma, que se mantém por alguns dias retida dentro de um recipiente fechado e à temperatura ambiente, com o objetivo de presenciar possíveis processos de decantação de algum material presente na solução. Após um tempo mínimo de 7 dias, ao não apresentar sinais de decantação, a resina é considerada apta para deposição em substrato condutor via processo experimental de "*dip-coating*".

5.2. Limpeza e deposição dos filmes via Dip-coating

Antes dos filmes serem depositados em substratos condutores de ITO e $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ (apenas para simplificação, a partir de agora este substrato será chamado apenas de substrato de Platina), ambos os substratos passaram por um processo de limpeza para que houvesse uma boa e homogênea adesão. Assim, inicialmente foram limpos com algodão e Benzima, seguido por um enxágue com água deionizada. Na sequência, eles passaram por processo ultrassônico de limpeza, dentro de um Becker que contém acetona, por um tempo de 15 minutos. Após esse banho, foram colocados em um outro Becker que agora contém álcool isopropílico, para novamente serem submetidos a um banho ultrassônico por mais 15 minutos. Por fim, são retirados e secos via jato de argônio, estando assim prontos para serem utilizados nos processos de deposição por "*dip-coating"*.

A deposição foi realizada em um aparato experimental *"dip-coating"*, (Fig. 5.3) que foi totalmente construído e automatizado especificadamente para esse trabalho, como

parte dos objetivos, porém com total liberdade para ser empregado na construção de filmes finos a base de qualquer solução sólida feita a base da rota Pechini.

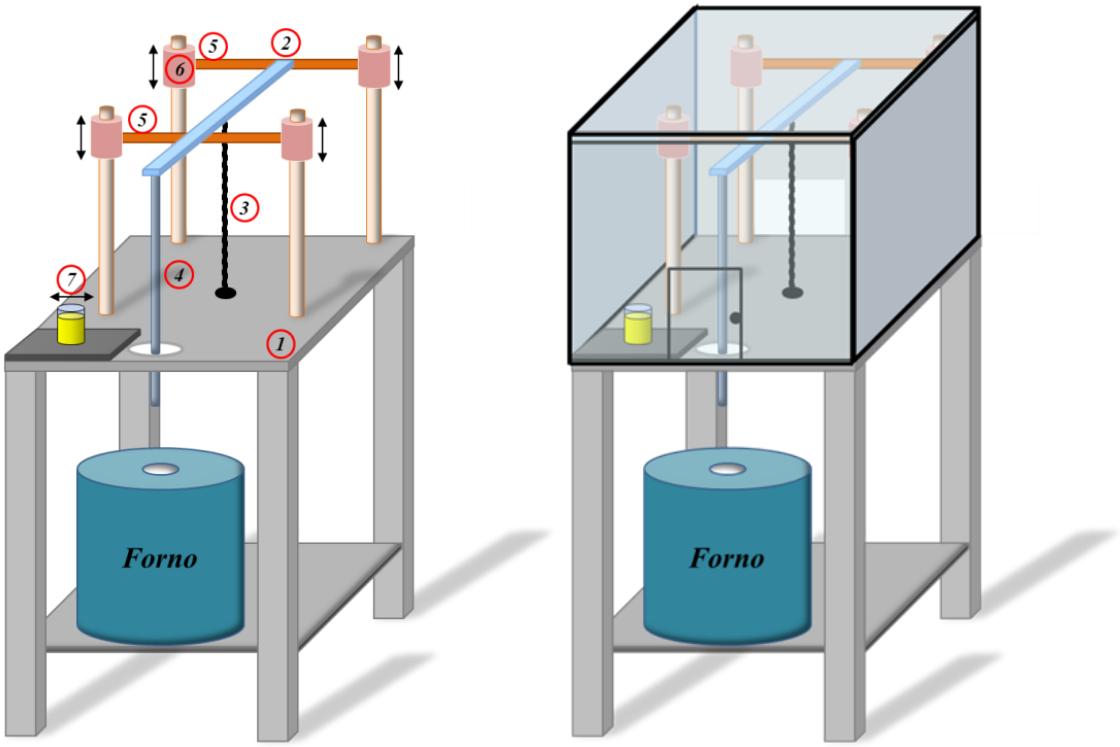


Figura 5.3 - Esquema ilustrativo do aparato experimental "dip-coating" desenvolvido para este trabalho.(a) Descrição dos elementos, (b) ilustração do aparato com a caixa protetora de acrílico.

O aparato experimental consiste em uma base retangular de madeira (1) na qual toda a parte estrutural de funcionamento, que faz o trabalho de mergulho do substrato em solução de BFPT, foi montada. Uma haste de alumínio (2) é conectada a uma barra roscada (3) que está diretamente ligada a um motor de passo (*este é fixado sob a base de madeira*) que controla a velocidade de descida e subida do substrato. Essa haste de alumínio está fixada sobre duas outras barras horizontais, também de alumínio (5), que são ligadas a rolamentos lineares (6) que permitem uma livre movimentação para cima e para baixo. O substrato é preso a uma garra (Fig. 4.4) que está parafusada a uma barra de inox (4), que por sua vez está conectada à ponta de uma haste de alumínio horizontal (2).

A solução de BFPT é colocada em um Becker (7) fixo a uma plataforma que automaticamente se posiciona abaixo do substrato para o mergulho. Após a imersão do substrato o Becker é deslocado para a esquerda, deixando o caminho livre para que a haste de inox, juntamente com o substrato, seja baixada através de uma abertura na plataforma de madeira, até chegar ao centro do forno resistivo usado na remoção da parte orgânica à 250 °C.

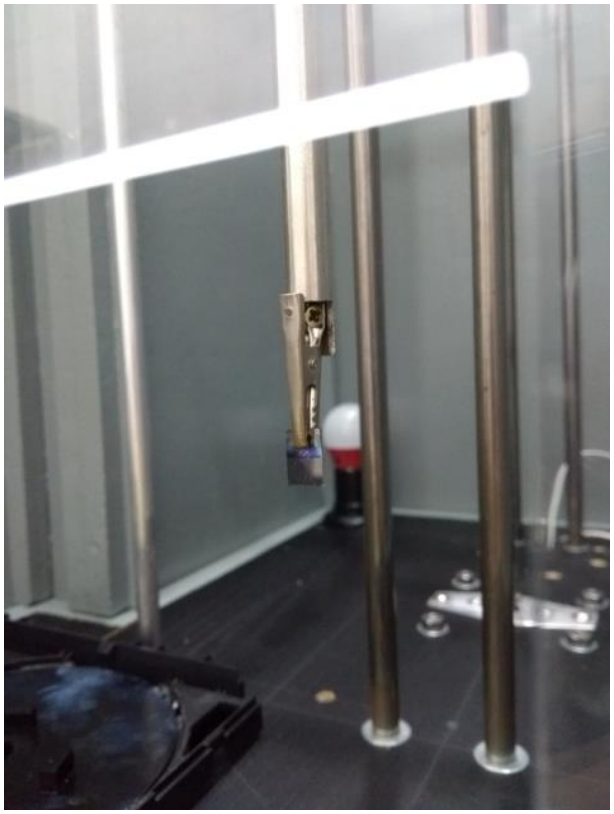


Figura 5.4 - Foto da garra que prende o substrato que será mergulhado na solução.

Para uma melhor proteção do substrato no momento do mergulho, toda a base de madeira foi fechada por uma caixa feita parcialmente de madeira e de acrílico, com uma pequena porta na posição frontal da caixa deixando espaço para manuseio e troca do substrato (Fig. 5.3b).

O funcionamento mecânico do "*dip-coating*" ocorre de maneira simples, sendo o seu acionamento de partida feito via comunicação bluetooth ou diretamente pelo computador. Toda a parte eletrônica envolvendo o controle do motor e do forno é feita por meio de um controlador "Arduino". De início, são pré-fixadas algumas definições prévias como: a quantidade de mergulhos (número de camadas) em que o substrato será submetido, o tempo em que o substrato ficará imerso na solução e também o tempo de permanência interna do substrato (já com o filme depositado) no forno para secagem de cada camada depositada. Neste trabalho, os tempos de imersão e secagem foram 1 minuto e 10 minutos, respectivamente.

O mergulho e a emersão do substrato na solução são feitos com velocidades controladas e constantes (0,41 cm/s), já que esse controle implica na formação homogênea de cada camada do filme. A descida do substrato ao forno para secagem também é controlada e feita com velocidade constante (0,66 cm/s). Esse controle é realizado para

que o líquido depositado no substrato não sofra com a desaceleração de chegada ao forno, e por inércia acabe se aglomerando em uma só região ou mesmo acabe sendo expelido do substrato.

O forno de secagem da camada depositada é do tipo resistivo, com potência de aproximadamente 900 W e rampa de aquecimento controlada também via “Arduino”. Um regulador de tensão (Fig. 5.5c) foi ligado ao forno para ajudar no controle da voltagem e, consequentemente, proporcionar um controle de temperaturas mais preciso (a temperatura é aferida por meio de um termopar inserido no interior do forno). Neste trabalho, a secagem foi realizada a 250 °C. Assim, com a secagem finalizada, o substrato é levado a sua posição inicial, fechando o ciclo. Para novas camadas, todo o processo é repetido.

Para a verificação do funcionamento do forno, uma lâmpada (Fig. 5.5a) é ligada paralelamente ao forno e fixada na parte de trás da base de madeira, ficando acessa quando o forno está com o circuito fechado e liberando potência. Essa lâmpada desliga quando o forno está em circuito aberto. O controle do número de ciclos também é feito via “Arduino” e é visualizado em um visor de cristal líquido (Fig. 5.5b) que encontra-se na frente da caixa de acrílico que fecha o aparato, e fornece informações do andamento do processo.

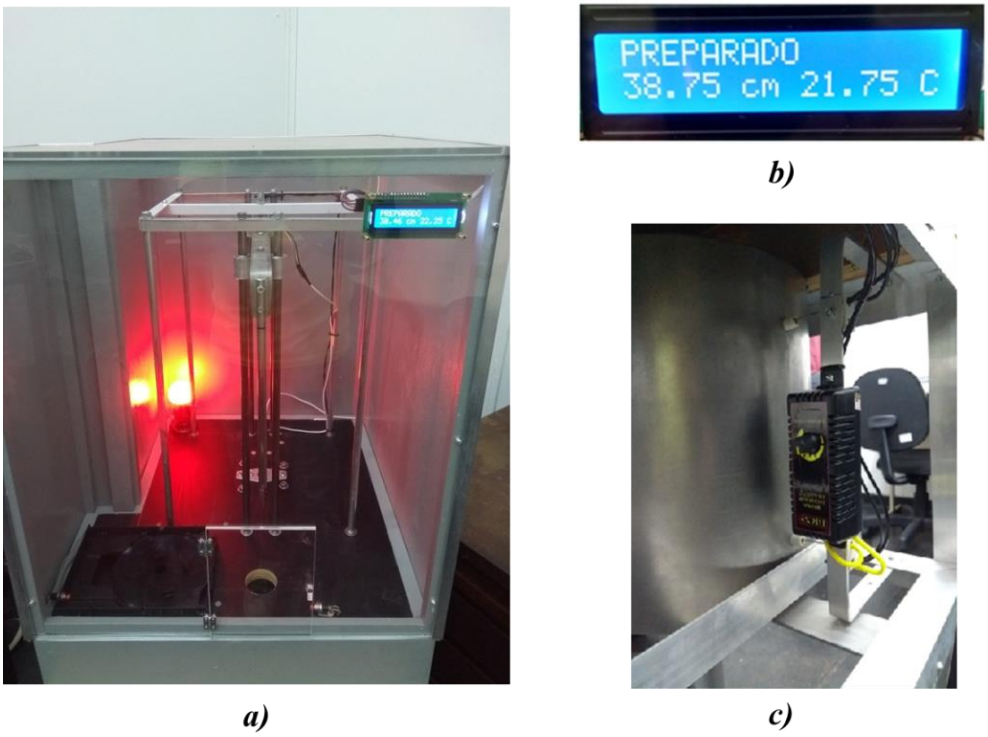


Figura 5.5 - Representação das características do dip-coating A lâmpada expondo o funcionamento do forno (a), visor que mostra o procedimento dos ciclos (b) e controlador Dimmer (c).

5.3. Difração de raio X (DRX)

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram feitas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação de Cu K_α (λ = 1,54439 Å), pertencente ao Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM) e também em difratômetro Bruker modelo D8 Advance com radiação Cu K_α (λ = 1,54439 Å), pertencente ao Complexo Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM).

As medidas nas amostras em pó e na forma de filmes finos foram feitas à temperatura ambiente no modo contínuo com a varredura feita com 0,3°/min, no intervalo 2θ de 20° a 60°, todos com fenda de 0,6 mm.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microestruturais dos filmes finos de BFPT foram realizadas em um microscópio de feixe de íons focalizados FEI (Scios) disponível no Complexo Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM). Sobre os filmes finos foi depositada uma fina camada de ouro via *"sputtering"* com o intuito de evitar o acúmulo de cargas na superfície dos mesmos, e permitir a obtenção de imagens com melhor resolução, bem como diminuir o "*drifting*" para análises de EDS.

5.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica Shimadzu (SPM-9700) disponível no Complexo Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM) com ponteira de sílica recoberta com uma camada de Pt-Ir, com constante de mola de 0,5 - 9,5 N/m e frequência de ressonância de 4,5 - 9,5 kHz, no modo não contato. A técnica consiste no uso de uma sonda mecânica que têm como propósito fazer uma varredura na superfície da amostra, obtendo a topografia da mesma por meio das forças de interação de Van der Waals entre a ponta da sonda e os átomos presentes na superfície da amostra. Não houve a necessidade de nenhuma preparação das amostras antes das medidas.

As medidas de microscopia de força Kelvin (KFM) também foram feitas no microscópio de força atômica Shimadzu (SPM-9700). Neste caso, os filmes finos foram colocados dentro do AFM e cobertos por uma caixa para que ficassem totalmente no

escuro 24 horas antes da medida. Assim, no dia da medida, a superfície é escaneada ainda com a amostra no escuro, para obtenção de dados sem qualquer influência de alguma fonte luminosa. Na sequência, a amostra fica sujeita a ação de uma fonte luminosa por um tempo de 15 minutos, para que então ocorra uma nova varredura na superfície, agora iluminada.

5.6. *Caracterizações Elétricas*

Para as medidas de caracterizações elétricas houve a necessidade da fabricação de um aparato experimental que pudesse servir como o eletrodo a ser usado sobre o filme fino de maneira a não danificá-lo. Assim, a ideia de se utilizar uma gota de mercúrio como eletrodo foi desenvolvida. As figuras 5.6 e 5.7 mostram os detalhes de tal aparato.

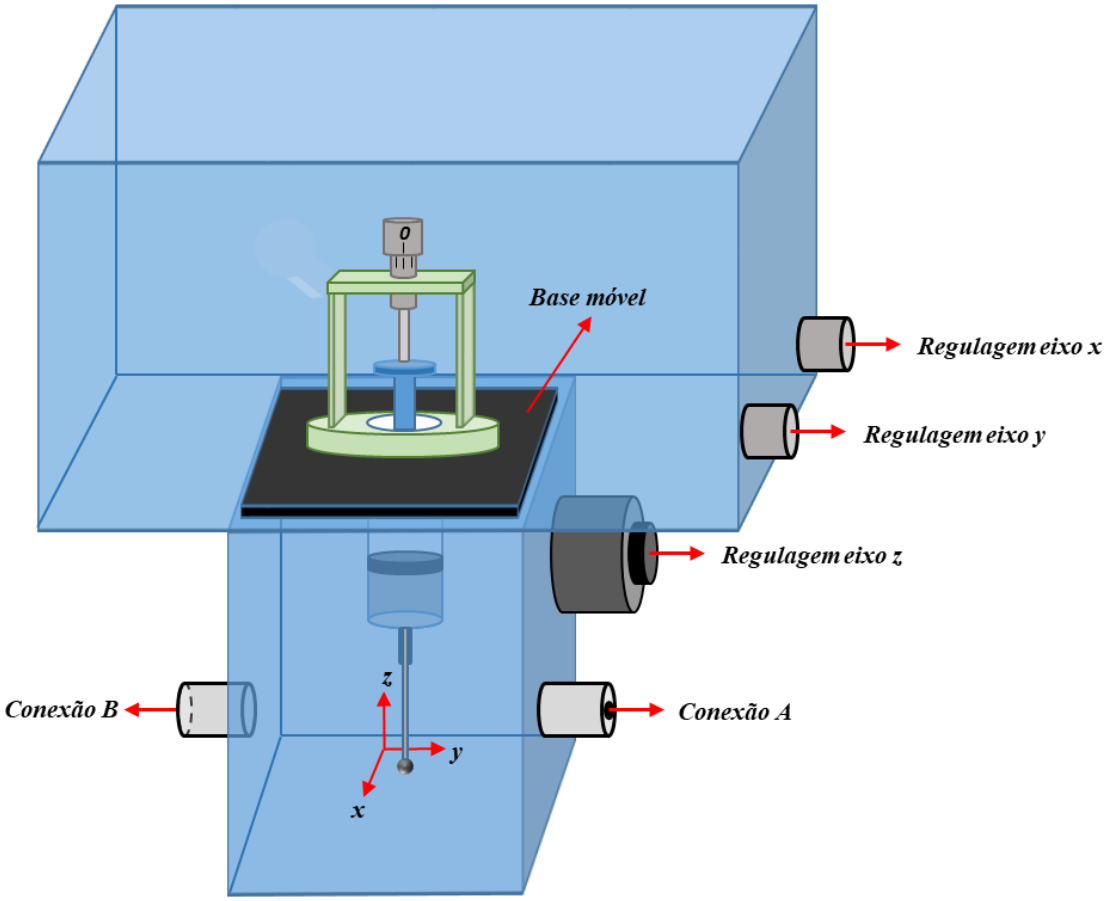


Figura 5.6 - Visão geral do aparato experimental feito para suportar a seringa que contém mercúrio para ser utilizado como eletrodo.

A figura 5.6 traz a visão geral do aparato experimental onde o filme fino e substrato são colocados em contato com seus respectivos eletrodos. Uma caixa metálica (parte azul) foi usada pra blindar a parte interna de qualquer interação eletromagnética externa. Dentro

da mesma, uma seringa (Especificada na figura 5.7) é fixada a uma base móvel, que se desloca nos eixos x, y e z. Assim, é possível obter uma regulagem com precisão para o contato da gota de mercúrio sobre o filme, principalmente no eixo z, que contém as regulagens grossa e fina para um melhor ajuste para promover o contato com o filme fino.

A seringa fixa a base móvel (Figura 5.7), contém mercúrio (Hg metálico) em seu interior, que faz o papel do eletrodo. Para que possa ocorrer a formação de uma pequena gota, em uma das pontas da seringa existe um micrômetro que fica em contato com o braço do êmbolo interno, e tem como fundamental objetivo ajudar na quantificação de pressão exercida sobre o interior da seringa, que torna o processo de formação da gota mais adaptável. No outro lado da seringa existe um capilar por onde o mercúrio desce, formando uma gota em sua ponta. Um pequeno fio é conectado ao mercúrio e à conexão externa A.

Do outro lado, existe um conector metálico fixo em uma segunda base, que também é comportada por um micrômetro para ajudar a obter um contato mais suave entre o conector e o substrato. Esse conector é ligado a conexão B por um fio. O substrato com o filme é colocado sobre uma base de acrílico para melhor isolamento, e então inserido dentro da caixa metálica para a realização de medidas de natureza elétrica.

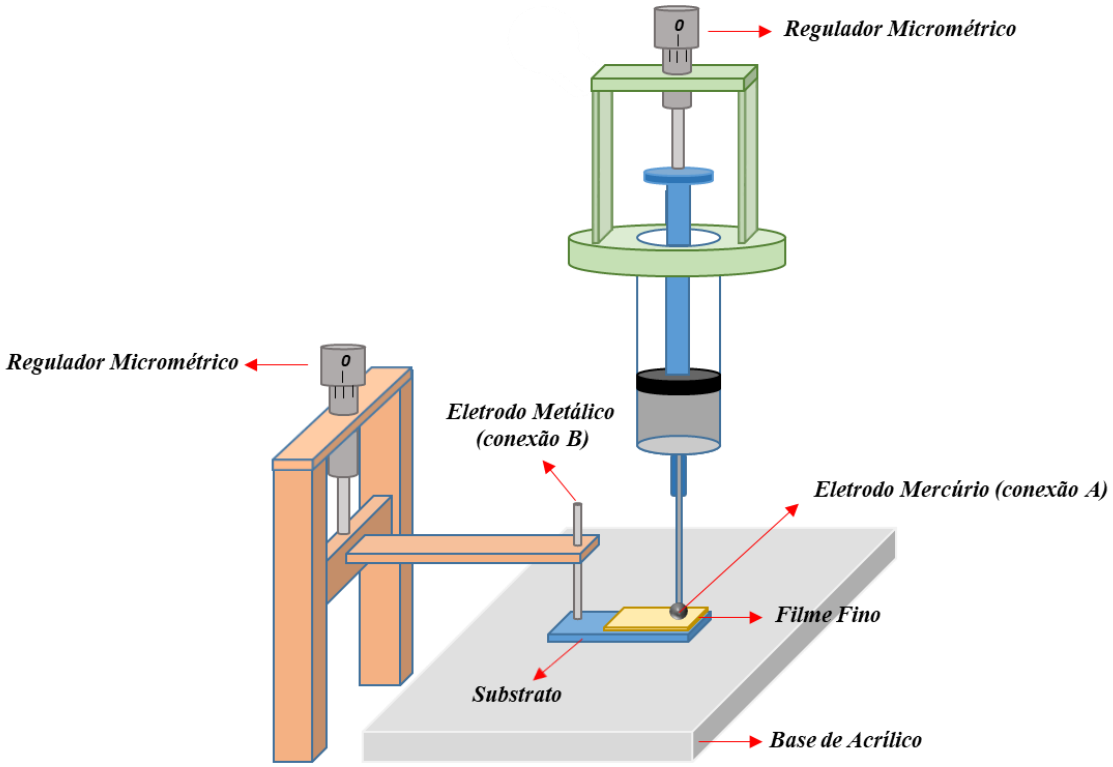


Figura 5.7 - Representação esquemática da seringa de mercúrio usada como eletrodo do filme fino, e também do eletrodo metálico usado para o substrato.

5.6.1. *Espectroscopia Dielétrica*

As medidas de espectroscopia dielétrica foram realizadas com o auxílio de uma ponte RLC (Precision LCR - Meter Agilent E4980A) em um intervalo de frequência 20Hz à 2MHz à temperatura ambiente. O esquema da montagem experimental é ilustrado na figura 5.8.

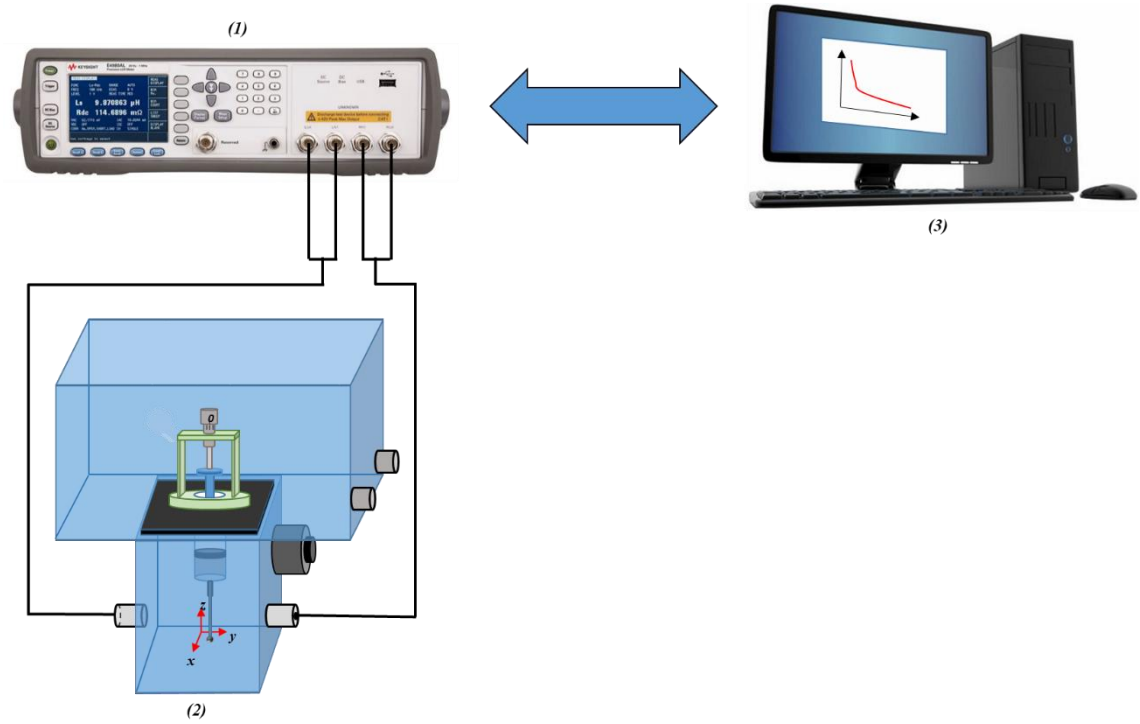


Figura 5.8 - Representação esquemática para as medidas da permissividade elétrica no intervalo de frequência 20 Hz até 2 MHz à temperatura ambiente. Ponte RLC (Precision LCR-Meter Agilent E4980A), (2) Aparato experimental com gota de mercúrio e (3) computador para a leitura e registro dos dados.

5.6.2. *Histerese Ferroelétrica*

Para realizar a medida de histerese ferroelétrica foi utilizado um aparato experimental como ilustrado na figura 5.9. Ele é composto por um gerador de funções Agilent 33220A que alimenta o sistema com um sinal elétrico de frequência e amplitude controlada, sendo este amplificado por meio de uma fonte amplificadora de tensão TRek 610E. A aquisição dos dados foi feita por um multímetro gráfico de bancada $7^{1/2}$ dígitos (Keithley-DMM 7510). As medidas foram realizadas em 700 Hz e o campo elétrico máximo aplicado variou conforme a necessidade de cada amostra.

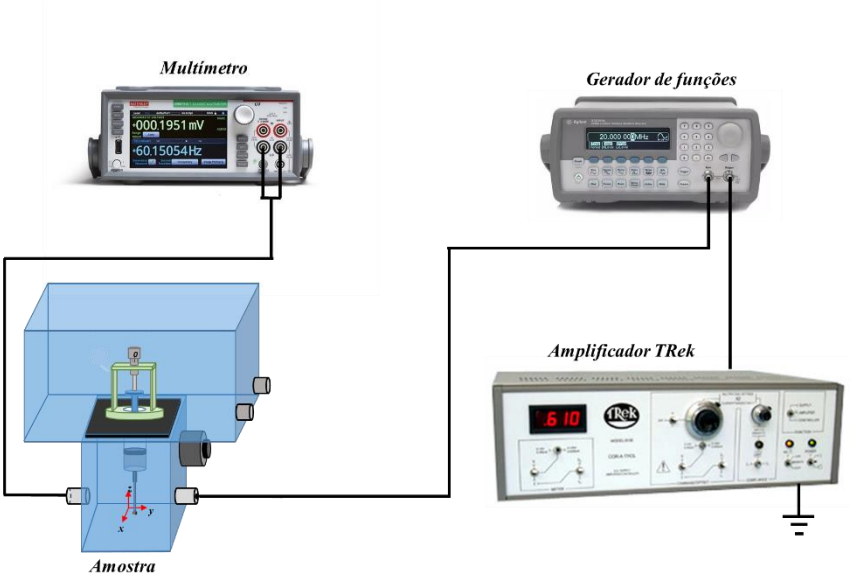


Figura 5.9 - Representação esquemática da aparato experimental utilizado para aferição da histerese ferroelétrica.

5.6.3. Caracterização Fotovoltaica

A análise de resposta fotovoltaica foi feita com a ajuda do aparato experimental esquematizado na figura 5.10. A amostra (filme fino) é presa a um suporte com regulagem micrométrica, para que possa ser deslocada de forma precisa até a gota de mercúrio. A gota se encontra sobre um pequeno cilindro oco, por onde é feito o contato interno (a parte externa é isolante) entre a gota e um fio que faz o papel de um dos eletrodos. O outro eletrodo é colocado em contato direto com o substrato. O filme é iluminado por uma fonte de luz de 300 W (gás Xe) e seus eletrodos são conectados a um multímetro gráfico de bancada $7^{1/2}$ dígitos (Keithley-DMM 7510). A fonte é ligada e desligada a cada 20 segundos, com a aquisição dos dados sendo feita por computador.

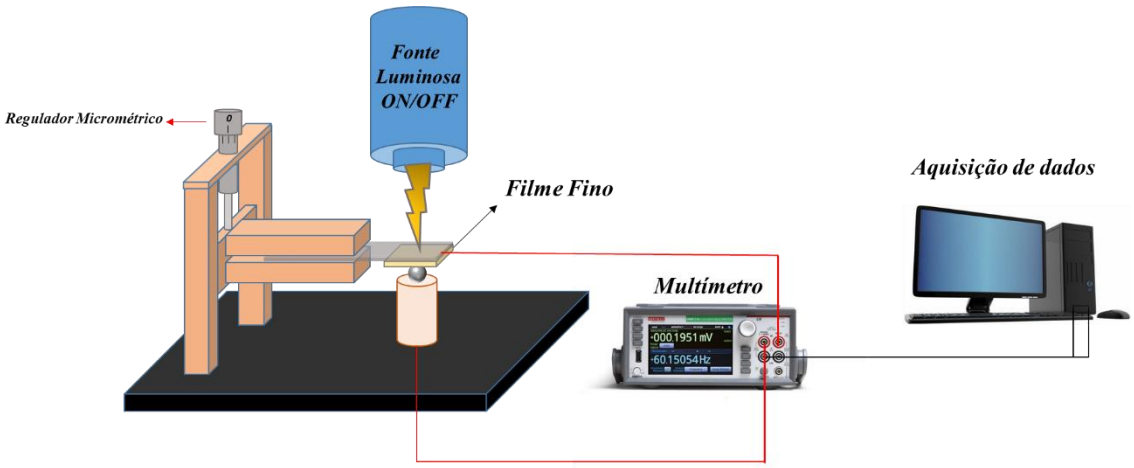


Figura 5.10 - Representação esquemática da aparato experimental para aferição da resposta fotovoltaica.

Por fim, as análises de transmitância e absorbância foram conduzidas em um espectrofotômetro T90+ UV/VIS da BioSan com resolução de 0,01 nm.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem por finalidade apresentar todos os resultados das caracterizações estruturais, morfológicas, elétricas, ópticas e fotovoltaicas efetuadas nos filmes finos da solução solida de BFPT na estequiometria (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$, quando depositados em substratos condutores de ITO (óxido de índio dopado com estanho) e Platina, via "dip-coating". Por fim, um último capítulo trará as discussões finais entrelaçando todos os resultados a fim de obter-se uma completa compreensão dos resultados deste trabalho.

6.1. Difração de Raios X

De início, houve uma análise dos pós de BFPT processados via método Pechini, com intuito de confirmar tanto a eficiência do método Pechini e a estequiometria aplicada, como também a formação da fase em temperaturas inferiores àquelas utilizadas em estudos de síntese BFPT na forma de monólito, uma vez que os substratos utilizados suportam a temperatura máxima de 700 °C. Assim, os pós foram analisados conforme a evolução da temperatura de calcinação que ocorreu desde 400 °C até 700 °C.

As figuras 6.1 e 6.2 ilustram os resultados de difratometria de raios X para os pós calcinados à 400 e 500 °C. Ambos os resultados trazem padrões de difração de raios X típicos de uma estrutura perovskita com simetria romboédrica *R*3*c* (ICSD: 164783) para o sistema BFPT, evidenciada principalmente pelo pico característico na posição 2θ ~ 37,5°. Importante salientar que padrões de raios X presentes em pesquisas realizadas em monólitos, na mesma estequiometria deste trabalho, trazem uma típica fase tetragonal (*P*4*mm*) [38] ou uma combinação entre tetragonal e romboédrica (*R*3*c*) [149] para BFPT puro (sem qualquer tipo de dopagem), e até mesmo romboédrica *R*3*m* quando dopado com óxido de Lantânio [150]. No entanto, é possível observar que os picos dos difratogramas apresentados nas figuras 6.1 e 6.2 são mais largos que aqueles apresentados em monólitos, sendo esse aumento na largura um comportamento característico de cristalitos de tamanho nanométricos, evidenciadas pelo tamanho médio de cristalito calculado via método Scherrer, que indica 9 nm e 11 nm respectivamente, para as temperaturas de 400 °C e 500 °C. Assim, essa diferença estrutural, quando comparada com resultados em monólitos, pode estar relacionada a forte diminuição no tamanho de cristalitos. Também é possível observar picos de fases espúrias, que se encaixam as características do óxido de chumbo

(PbO - *P4/mmm*), provavelmente pelo fato desse precursor ainda não ter reagido completamente devido à baixa temperatura de calcinação.

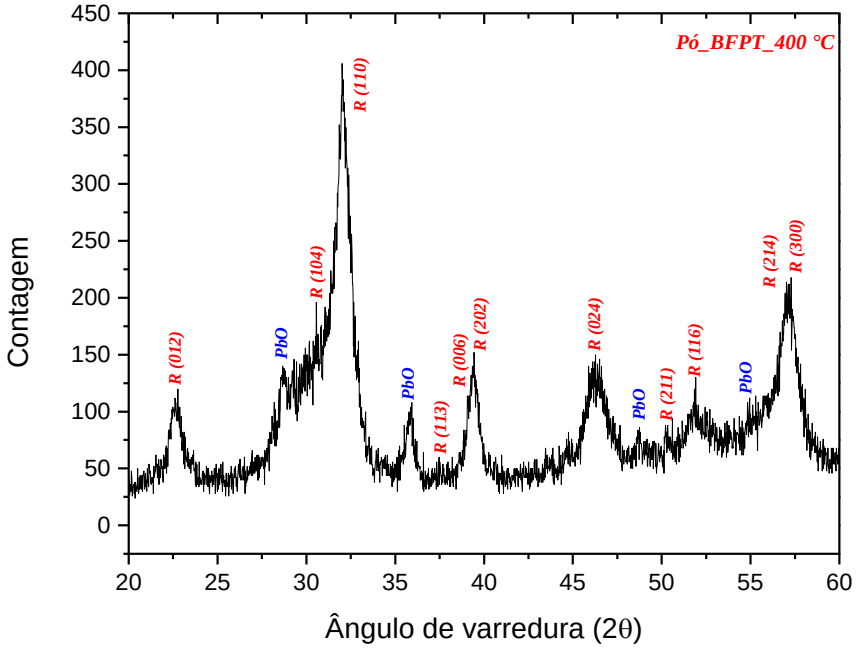


Figura 6.1 - Padrões de difração de raios X obtidos em um pó de BFPT na composição (0,6)BiFeO$_3$ - (0,4)PbTiO$_3$ feito via rota Pechini e calcinado à 400 °C.

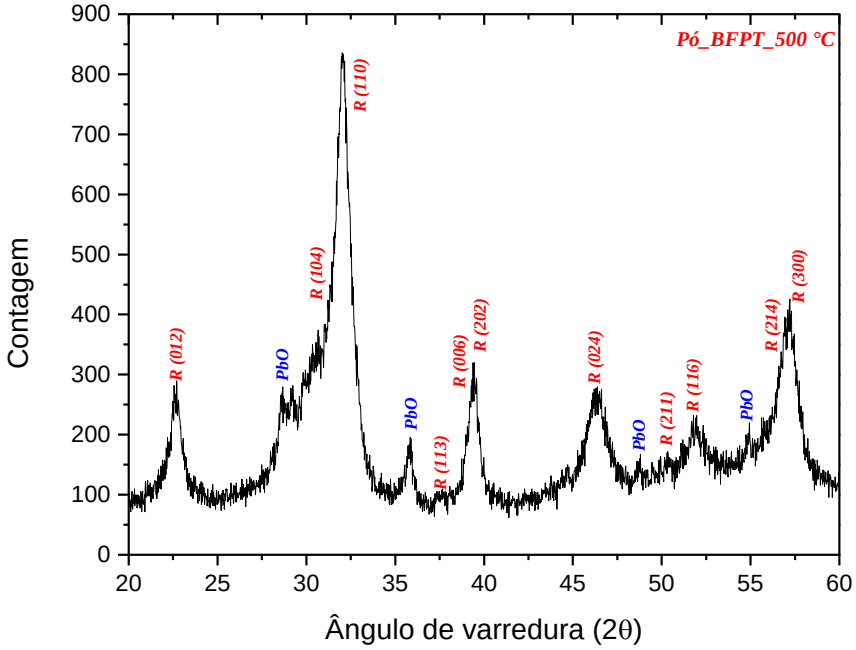


Figura 6.2 - Padrões de difração de raios X obtidos em um pó de BFPT na composição (0,6)BiFeO$_3$ - (0,4)PbTiO$_3$ feito via rota Pechini e calcinado à 500 °C.

Já as figuras 6.3 e 6.4 ilustram as análises de difratometria de raios X realizadas nos pós calcinados à 600 °C e 700 °C. Novamente, picos mais largos são evidenciados, com tamanho médio de cristalitos de 11 nm e 14 nm, respectivamente, para calcinação efetuada à 600 °C e 700 °C. Já em 600 °C, é possível observar uma diminuição das fases espúrias, com seu total desaparecimento em 700 °C, indicando a formação de uma fase pura. Porém quando calcinada já a partir de 600 °C, é visto uma mudança inusitada da simetria romboédrica *R*3*c* para a simetria romboédrica *R*3*m* (ICSD 028626). Perante o diagrama de fases da solução sólida BFPT (Fig. 2.7), seria natural observar a formação de uma simetria tetragonal para a composição 60/40. Porém, a mudança de simetria pode estar vinculada a diminuição do tamanho de grãos devido ao processo Pechini, e que conforme ocorre um aumento no tamanho destes grãos devido ao aumento da temperatura de calcinação, observa-se a mudança da simetria romboédrica para simetria tetragonal, conforme analisado em estudos realizados na formação do BFPT à partir do método Pechini [174]. Outro aspecto que tende a confirmar a presença da simetria romboédrica, é que não houve a formação de fases espúrias para o pó calcinado a 700 °C, ou seja, caso houve-se um desvio na estequiometria, haveria o aparecimento de fases espúrias, uma vez que haveria excesso ou falta dos precursores.

No entanto, mesmo que existam trabalhos que também reportem essa fase em pós de BFPT produzidos por rota Pechini [151-153], a falta de técnicas para definir com exatidão as estruturas de nanopartículas faz com que uma resposta satisfatória para o advento de tal mudança se torne algo difícil. Talvez a combinação de técnicas como difração de elétrons associada à microscopia de transmissão de alta resolução leve a uma melhor elucidação desta questão, bem como uma análise Termogravimétrica (TG) para uma verificação prévia da quantidade de água presente nos precursores utilizados.

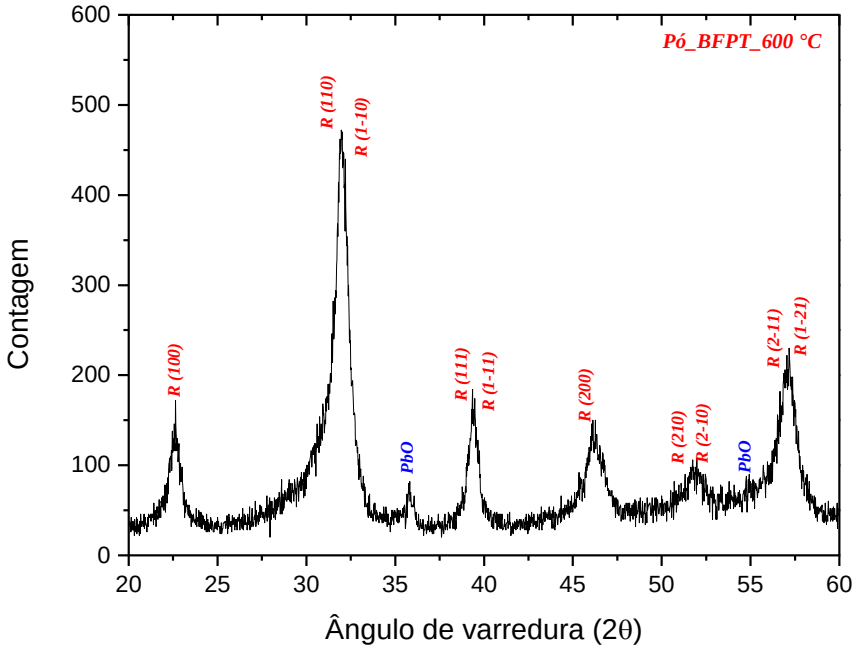


Figura 6.3 - Padrões de difração de raios X obtidos em um pó de BFPT na composição (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$ feito via rota Pechini e calcinado à 600 °C.

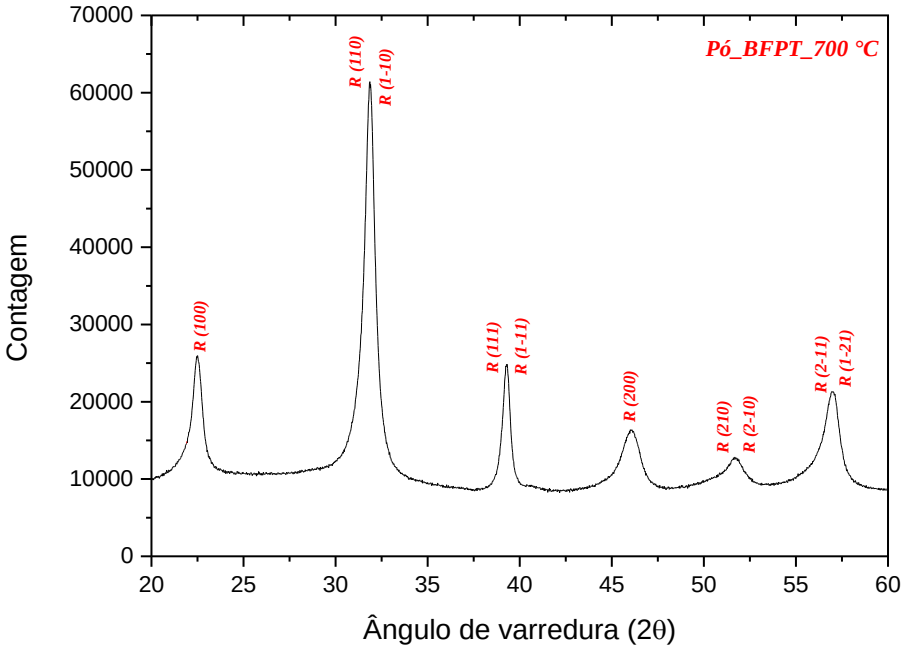


Figura 6.4 - Padrões de difração de raios X obtidos em um pó de BFPT na composição (0,6)$BiFeO_3$ - (0,4)$PbTiO_3$ feito via rota Pechini e calcinado à 700 °C.

Cálculos efetuados por meio do método de Scherrer mostram uma diminuição no *strain* com o aumento de temperatura, partindo de 1,93 % à 400 °C e diminuindo até 1,38 % à 700 °C (tabela 3), o que indica um possível relaxamento dos defeitos conforme ocorre um aumento na temperatura de calcinação, bem como um aumento do grau de cristalinidade do pó com o aumento da temperatura, juntamente com um aumento do tamanho médio de cristalito.

Tabela 3 – Tamanho médio de cristalito e strain dos pós de BFPT em variadas temperaturas de calcinação.

Temperatura de calcinação (°C)	***Tamanho médio de cristalito (nm)***	***Strain (%)***
400	***9***	***1,93***
500	***11***	***1,73***
600	***11***	***1,66***
700	***14***	***1,38***

Esses resultados de DRX indicam a formação de BFPT monofásico à temperatura de 700 °C com simetria romboédrica (*R*3*m)* para o composto de BFPT, assim como a formação de nanopartículas (fig. 6.5), o que deixa claro a eficiência do método Pechini para a formação de uma solução sólida de BFPT em temperaturas inferiores às usadas na sinterização de monólitos. Na figura 6.5 as imagens obtidas via microscopia de transmissão (TEM) para os pós de BFPT calcinados à 700 °C, juntamente com o histograma de tamanho médio de partículas (fitado por meio de uma distribuição log-normal), deixam evidente a formação de nanoparticulas.

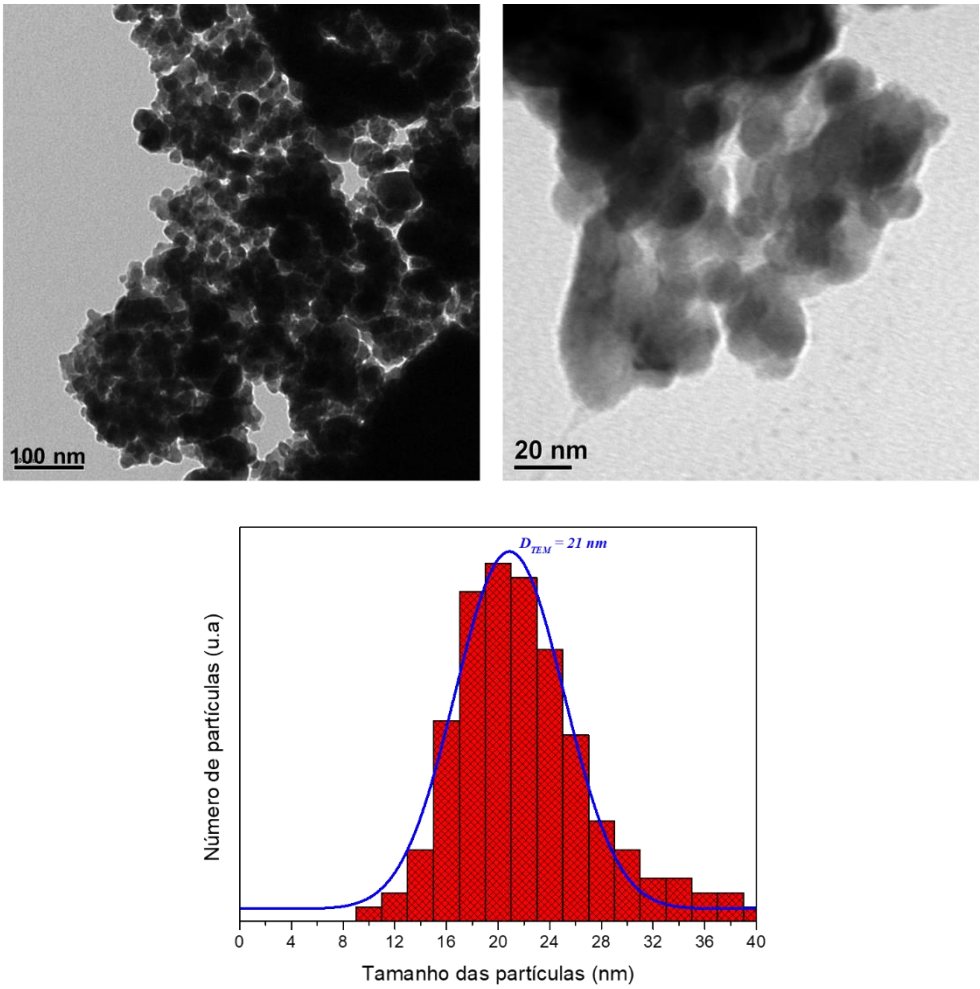


Figura 6.5 - Imagens obtidas via microscopia de transmissão (TEM) para os pós de BFPT calcinados à 700 °C, juntamente com o histograma de tamanhos médios de partículas.

Para que as análises de DRX nos filmes finos de BFPT pudessem ser feitas de maneira correta, houve o cuidado de se fazer uma primeira análise apenas dos substratos de ITO e Platina para que seus picos característicos pudessem ser bem definidos na ausência de qualquer composto depositado sobre eles. Isso ocorreu pois, devido à pequena espessura dos filmes finos, o feixe de raios X incidente os atravessam, interagindo de modo conjunto com o substrato que se encontra sob eles. Logo, o difratograma tende a apresentar a mescla de picos de BFPT com picos oriundos dos substratos. Assim, com essa análise prévia dos substratos, seus picos ficaram definidos de forma separada, podendo mais tarde ser facilmente identificados.

As figuras 6.6 e 6.7 trazem, respectivamente, os padrões de difração de raios X dos substratos de ITO e Platina.

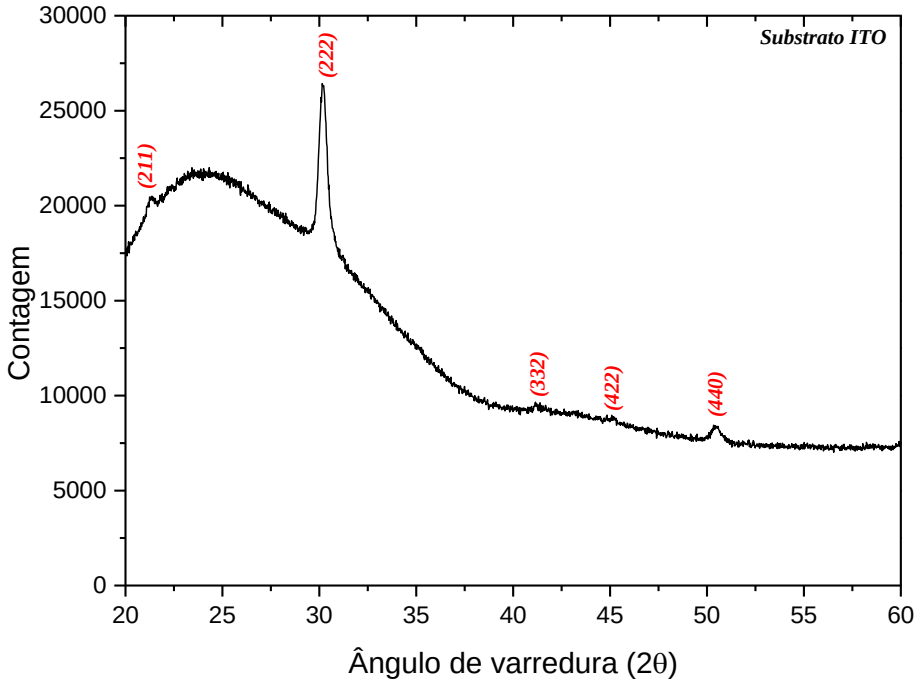


Figura 6.6 - Padrão de difração de raios X obtidos para o substrato de ITO, à temperatura ambiente.

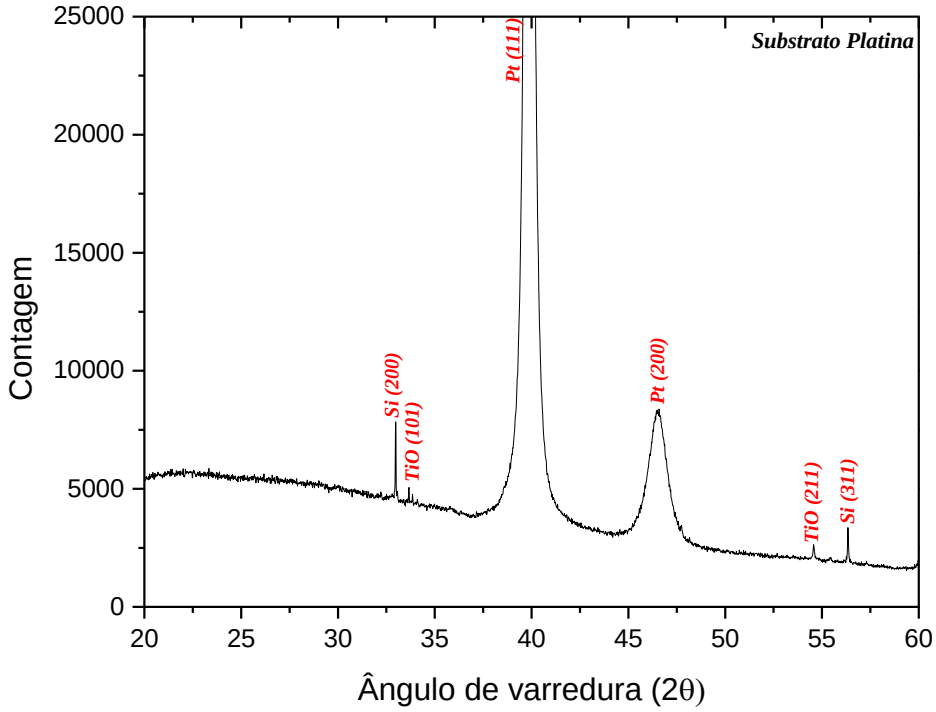


Figura 6.7 - Padrão de difração de raios X obtidos para o substrato de Platina ($Pt/TiO_2/SiO_2/Si$), à temperatura ambiente.

O difratograma do substrato de ITO (Fig. 6.6) evidencia a presença de um elevado *"background"*, uma vez que o ITO é depositado sobre uma camada e vidro. Mesmo com esse *background*, todos picos presentes foram indexados com a ficha cristalográfica do óxido de índio dopado com estanho (ICSD 050848), conforme esperado. Já o difratograma do substrato de Platina, por ser composto por diferentes elementos com baixas espessuras, apresenta picos referentes a todos esses elementos, ou seja: platina, silício e titânio. Isso ocorre pois o feixe de raios X tende a interagir não apenas com a Platina presente na superfície, como também com as camadas inferiores do substrato, que nesse caso são compostas por TiO_2 e SiO_2. Logo, picos de Platina foram indexados a ficha cristalográfica ISCD 064923, os referentes ao silício indexados à ICSD 016955 e os de titânio à ISCD 039171.

Com os picos dos substratos definidos e identificados, filmes finos de BFPT foram depositados sobre ambos os substratos e sujeitos a análise de difratometria de raios X à temperatura ambiente. Para melhor organização, a discussão é feita primeiramente em relação aos filmes depositados em substrato de ITO, cujos difratogramas estão ilustrados nas figuras 6.8, 6.9 e 6.10.

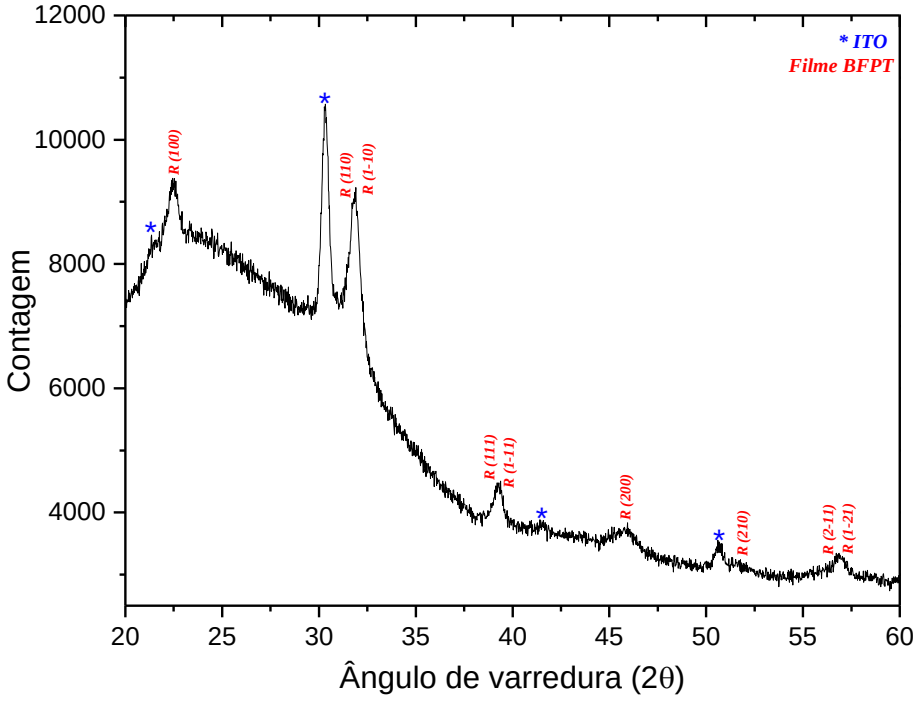


Figura 6.8 - Padrão de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, para o filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C e depositado sobre substrato de ITO.

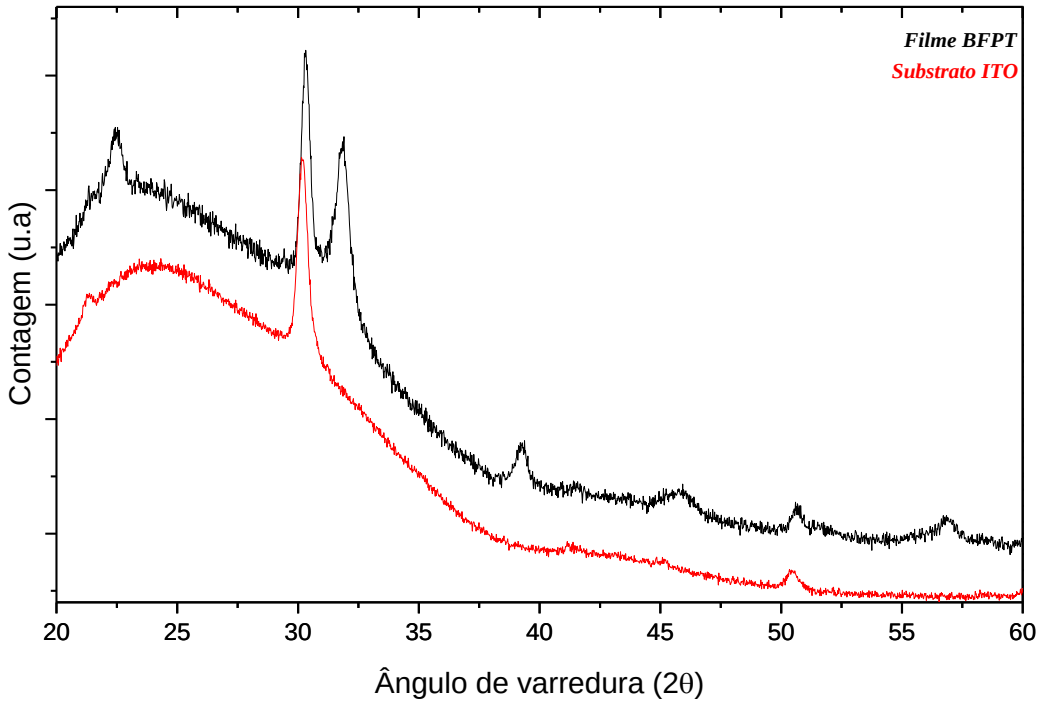


Figura 6.9 - Comparação entre os padrões de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, para o filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C com o do substrato ITO.

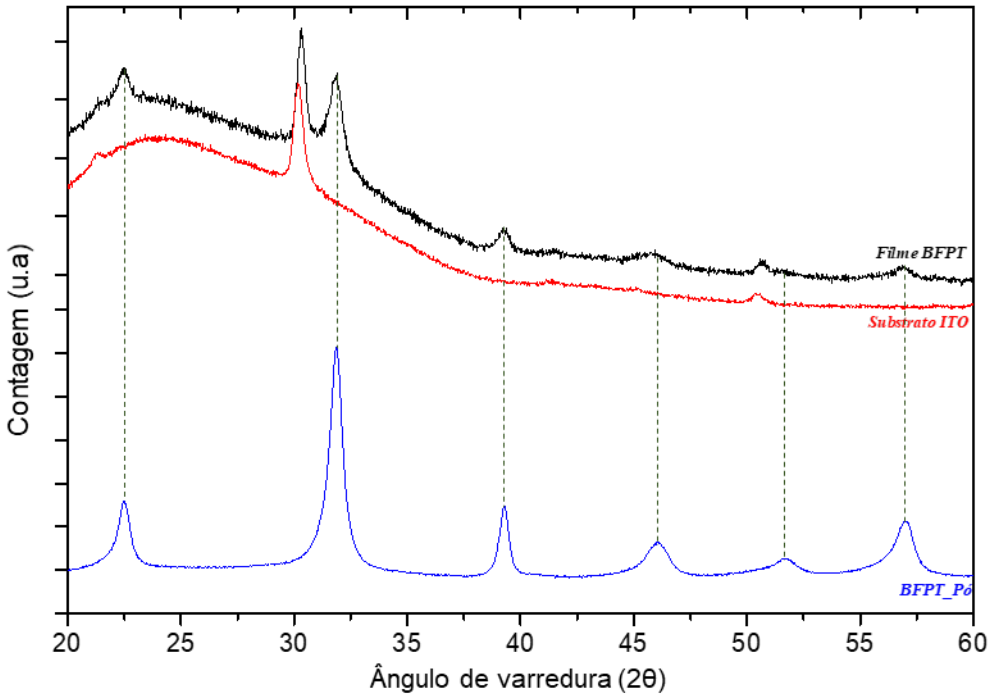


Figura 6.10 - Comparação entre os padrões de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, para o filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C, substrato de ITO e BFPT em pó, calcinado à 700 °C.

A figura 6.8 deixa evidente que todos os picos presentes no difratograma foram identificados como pertencentes ao filme fino de BFPT com simetria romboédrica *R*3*m* (ICSD 028626), ou como pertencentes ao substrato de ITO, não ocorrendo assim a formação de fases espúrias considerando-se os limites de detecção da técnica de difratometria de raios X. Os cálculos de tamanho de cristalito e *strain* feitos pelo método Scherrer e correspondem a 14,3 nm e 1,36%, respectivamente. As figuras 6.9 e 6.10, trazem uma comparação entre o difratograma do filme fino de BFPT com os do substrato de ITO e do pó de BFPT feito via rota Pechini. Assim, é possível fazer uma análise comparativa entre os picos de cada composto, o que deixa claro que não houve nenhum tipo de interferência do substrato em relação ao processo de sinterização do filme fino, uma vez que os picos referentes ao filme fino continuam em suas posições específicas.

Quando esse resultado é comparado com aqueles apresentados para monólitos ou expostos no diagrama de fases da solução sólida de BFPT (Fig. 2.7), mais uma vez seria natural que o resultado convergisse para uma fase tetragonal, uma vez que quando a estequiometria estudada contém uma porcentagem de $BiFeO_3$ abaixo dos 70% em mol, ou seja à frente da região MPB, tende a esse resultado. Porém como visto tanto para o pó via rota Pechini como para o filme fino, os picos foram indexados a simetria romboédrica do grupo espacial *R*3*m*. Essa discrepância está presente em muitos trabalhos na literatura, que trazem resultados de filmes finos de BFPT com porcentagens de BFO abaixo de 70% indexados com fases como a cúbica (pseudocúbica) [86,89], monoclínica [85,94,108], romboédrica [100,104,105] e até mesmo a uma mescla entre duas dessas fases [85,101]. Isso deixa claro que a compreensão com exatidão da fase apresentada pelo filme requer análises mais aprofundadas, que podem ser feitas via mescla de variadas técnicas (difratometria de raios X com ângulo rasante, difração de elétrons, microscopia de transmissão de alta resolução entre outras).

Dessa forma, fichas cristalográficas das fases cúbicas (pseudocubicas) e também monoclínicas se encaixam de forma adequada aos picos do filme de BFPT presentes na figura 6.8, ou até mesmo uma mescla de romboédrica com monoclínica. Porém, tomando como base o difratograma referente ao pó, bem como as análises observadas na referência [174], acredita-se que a simetria romboédrica (*R*3*m*) continua sendo válida para o filme fino de BFPT, uma vez que as posições dos picos (Fig. 6.10) se encaixam perfeitamente às do pó.

Esses resultados evidenciam que a síntese por rota Pechini foi exitosa na formação do filme fino monofásico da solução sólida de BFPT com simetria romboédrica em

substrato transparente, algo até aqui segundo nossos levantamentos, ainda não reportado na literatura.

Na sequência as figuras 6.11, 6.12 e 6.13 trazem os difratogramas obtidos para os filmes finos de BFPT depositados sobre o substrato de Platina.

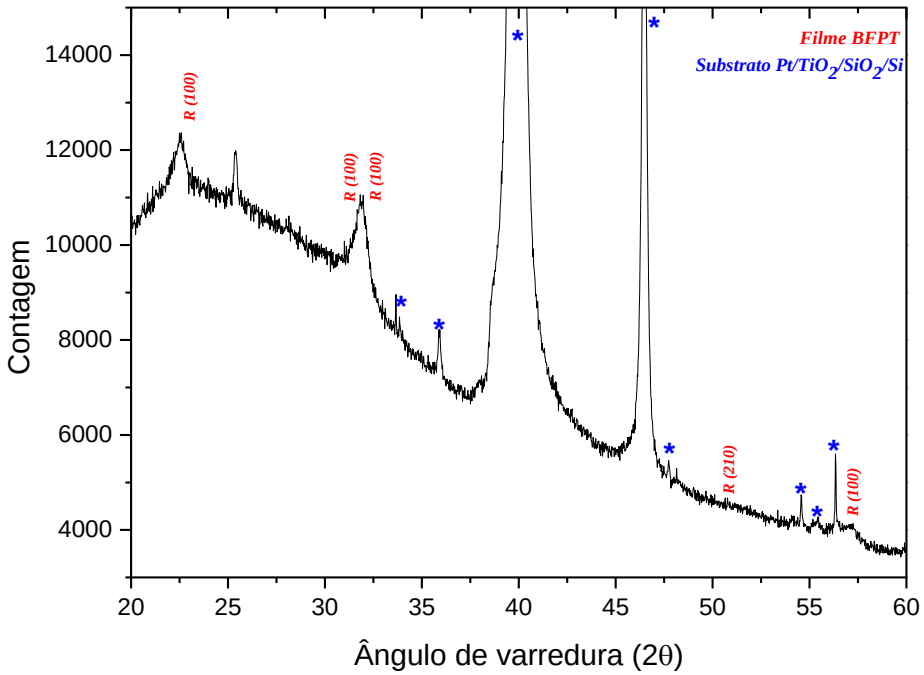


Figura 6.11 - Padrão de difração de raios X, obtido à temperatura ambiente, do filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C e depositado sobre substrato de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$.

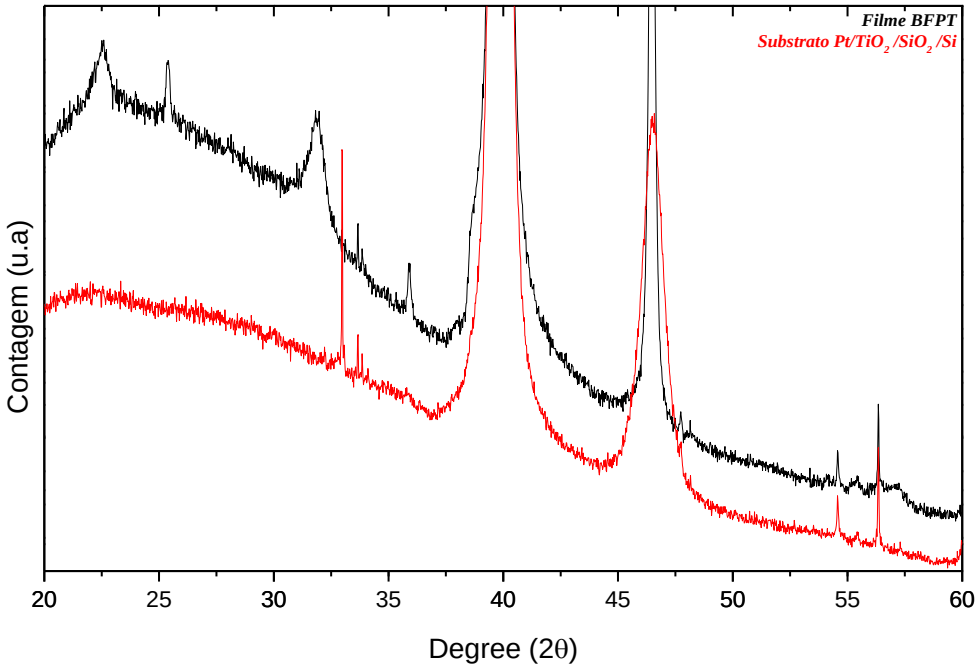


Figura 6.12 - Comparação entre os padrões de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, do filme fino de BFPT cristalizado à 700 °C com o do substrato de Pt/TiO_2/SiO_2/Si.

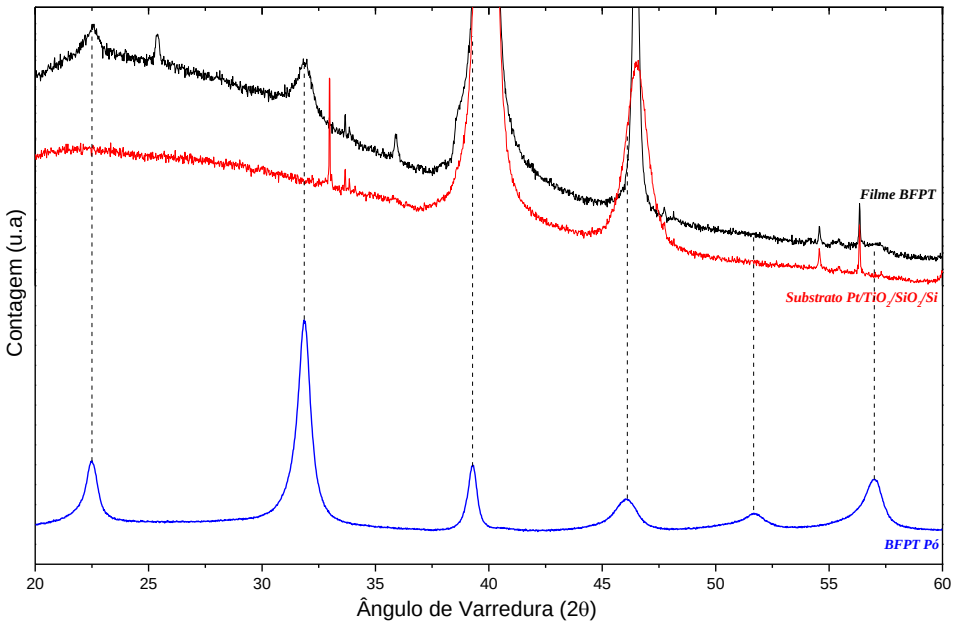


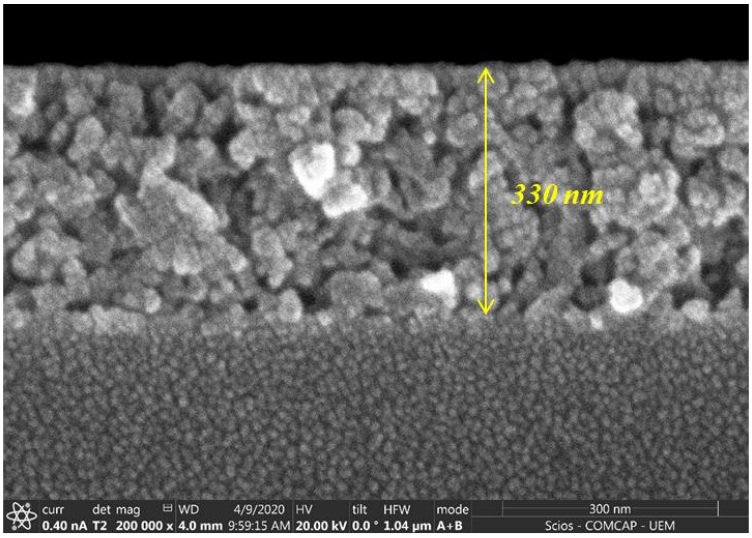
Figura 6.13 - Comparação entre os padrões de difração de raios X, obtidos à temperatura ambiente, do filme fino de BFPT cristalizados à 700 °C, substrato de Pt/TiO_2/SiO_2/Si e BFPT em pó sinterizado à 700 °C.

O difratograma do filme fino de BFPT depositado sobre substrato de Platina apresentado na figura 6.11 traz algumas diferenças daquele obtido para o filme depositado sobre o ITO. Na posição 2θ ~ 25,4° ocorre o surgimento de um pico que incialmente não aparece no difratograma do substrato. Porém, o mesmo pode ser indexado como sendo óxido de titânio ((101), ICSD 015409) e vai ao encontro de resultados apesentados em trabalhos da literatura [154]. Os demais picos se encaixam a fase romboédrica *R*3*m* (ICSD 028626), o que mais uma vez demonstra a formação do filme fino de BFPT monofásico. Cálculos feitos pelo método de Scherrer revelam cristalitos com tamanho médio de 13 nm e *strain* de 1,55% para os filmes finos depositados em Platina. Ao comparar esses resultados com os do filme depositado em ITO e com o pó de BFPT fica claro que praticamente não houve mudança no tamanho de cristalito, uma vez que no pó em no filme em ITO o tamanho ficou em 14 nm, indicando que o substrato não está influenciando na cristalização do BFPT. Já o *strain*, mostrou-se um pouco mais elevado quando comparado ao pó e ao filme depositado em ITO (ambos com *strain* da ordem de 1,36%).

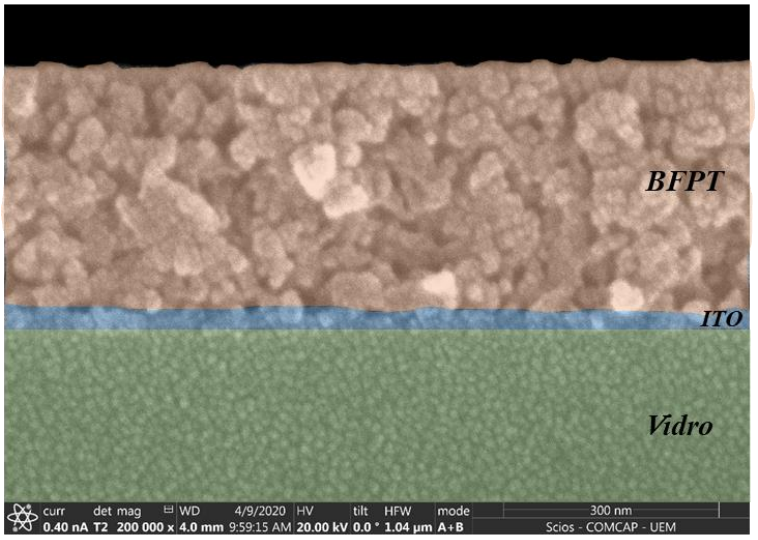
De forma geral, a solução polimérica obtida por Pechini, quando depositada em ambos os substratos (ITO e Platina), proporcionou a cristalização de filmes de BFPT monofásicos na fase romboédrica *R*3*m*.

6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os filmes finos de BFPT sobre os substratos de ITO e Platina foram coletadas em um seção transversal para obtenção da espessura dos filmes finos, como também na superfície para a identificação de possíveis fissuras e verificação do grau de homogeneidade dos filmes. As figuras 6.14 e 6.15, trazem os resultados referentes ao filme fino depositado em substrato de ITO, e cristalizado à 700 °C.



a)



b)

Figura 6.14 - Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de BFPT depositado sobre substrato de ITO, identificando a espessura do filme (a), e com pigmentação diferenciada para compreensão das divisões entre filme, ITO e vidro (b).

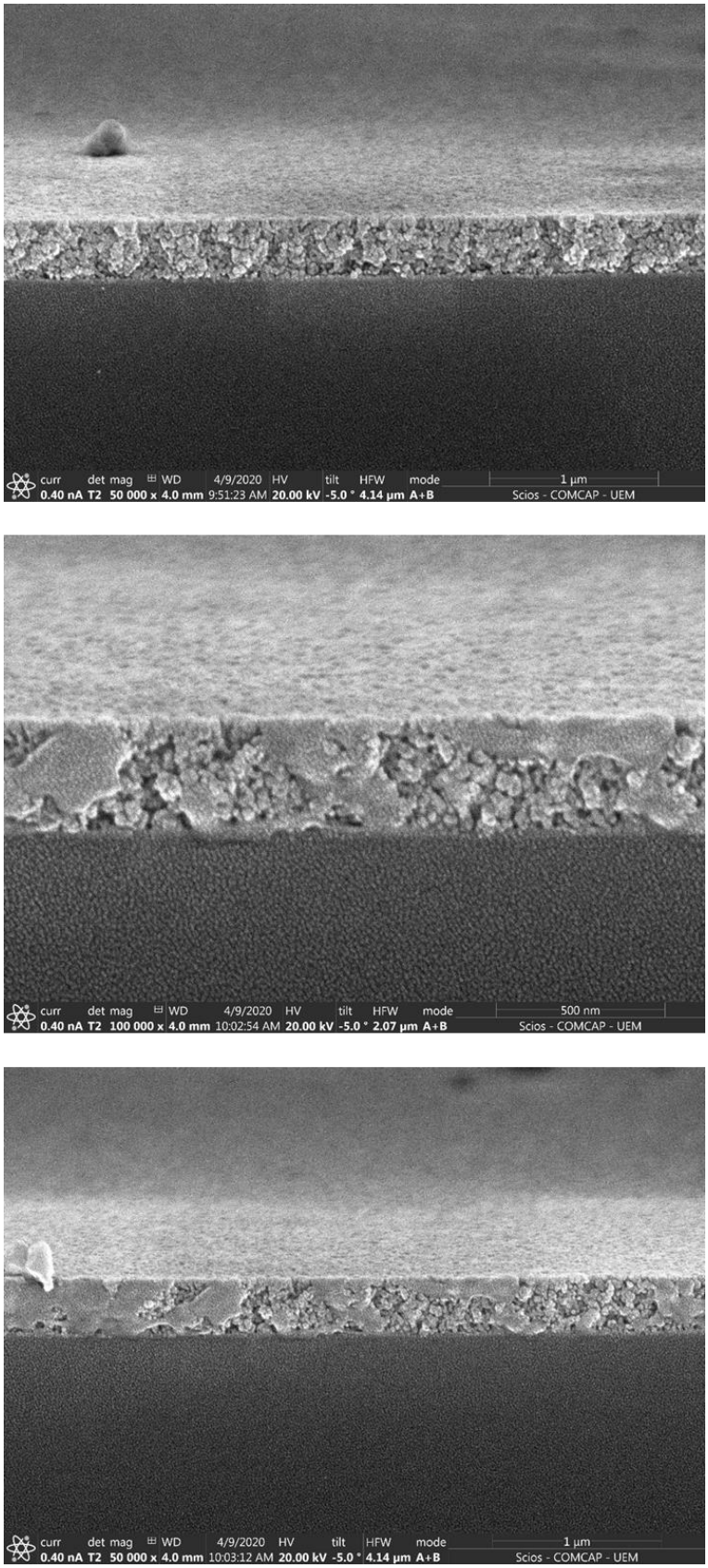


Figura 6.15 - Variadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO, em diferentes posições do filme.

A figura 6.14 (a) evidencia a formação do filme de BFPT de forma homogênea sobre o substrato de ITO (em destaque na coloração azul da figura 6.14 (b)), uma vez que não há indícios de divisões entre as camadas depositadas durante o processo de *dip-coating*. Para o substrato de ITO, o filme apresenta uma espessura de aproximadamente 330 nm, com superfície homogênea o que deixa claro a eficiência do processo de *dip-coating*. Para uma melhor compreensão dos resultados, tentativas de análise de EDS de linha (Espectroscopia de Energia Dispersiva) foram feitas. Porém, devido ao fato de que o substrato é composto por uma base de vidro (destacado em verde na figura 6.14 (b)), houve um acúmulo de cargas na superfície que levou a um mau escoamento das cargas e um consequente aumento do *drift*[28] no aparelho, resultando em imprecisões nas análises de EDS.

Já as análises por microscopia feitas no filme fino de BFPT depositado em substrato de Platina e também cristalizado à 700 °C são apresentadas nas figuras 6.16 e 6.17.

[28] *O drift é a movimentação da imagem durante a medida, causada pelo acúmulo de cargas na superfície do material, que por sua vez leva a uma aferição equivocada em relação a posição inicial da medida.*

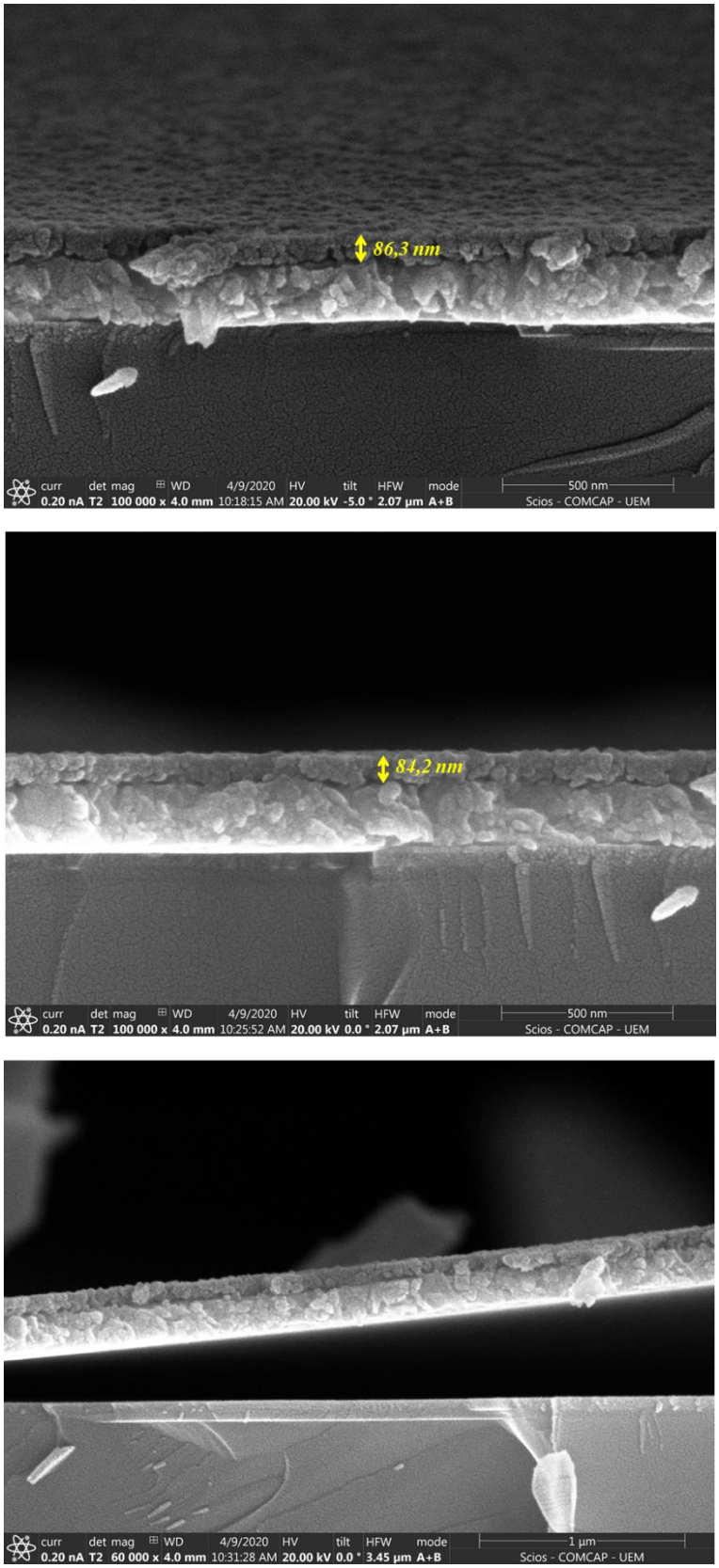


Figura 6.16 - Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de BFPT depositado sobre substrato de Platina, em diferentes posições do filme.

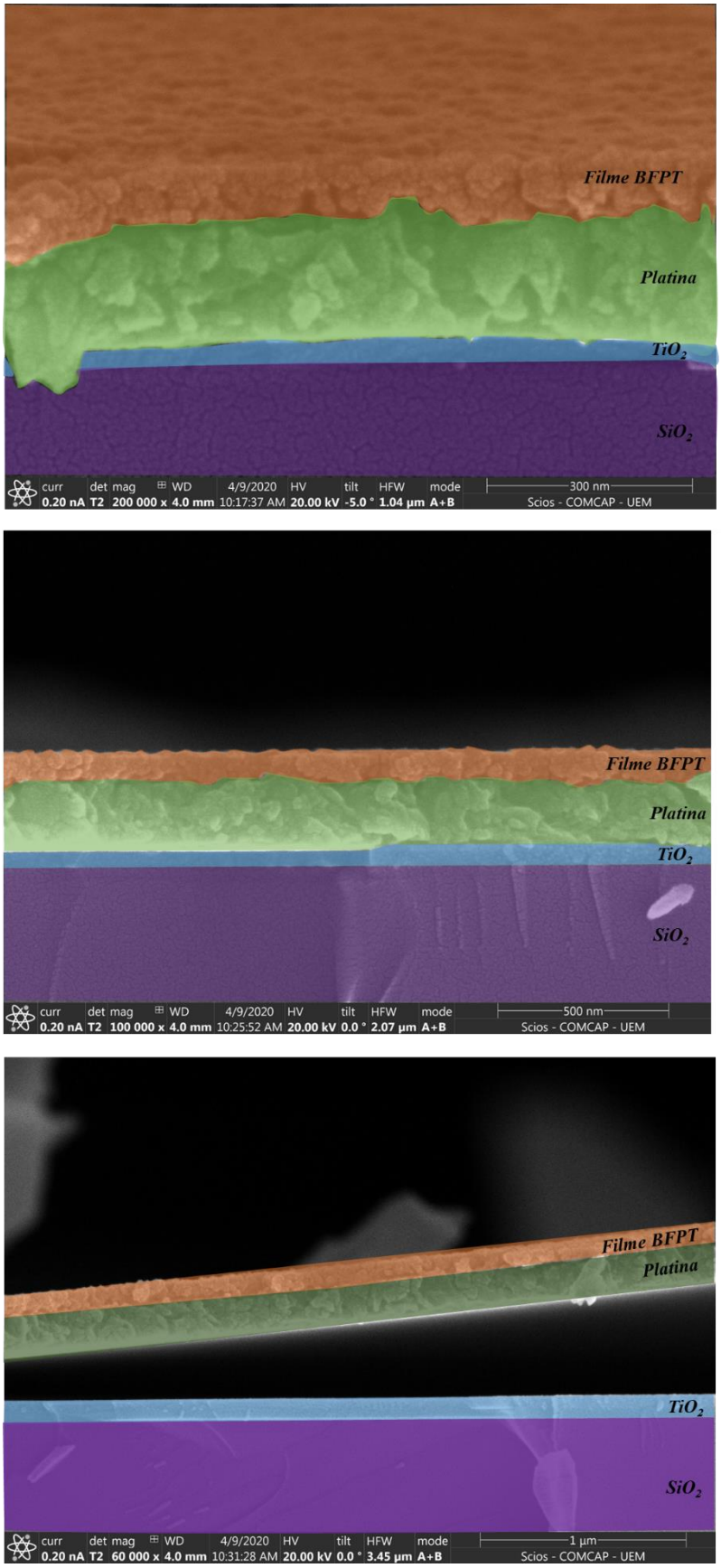


Figura 6.17 - Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de BFPT depositado sobre substrato de Platina, em diferentes posições do filme, com pigmentação diferenciada de cada composto presente na imagem.

Diferentemente do substrato de ITO, que apresenta apenas a camada do próprio filme e uma do substrato, a Platina apresenta um substrato com 4 camadas, sendo três (Platina, óxido de titânio e óxido de silício) visíveis nas imagens da figura 6.16, com destaque de coloração na figura 6.17. A quarta camada (silício) por encontrar-se em uma região mais abaixo não ficou visível nas imagens apresentadas. O filme apresenta espessuras que variam entre 86 nm e 89 nm (Fig. 6.18) com boa homogeneidade tanto na morfologia como também na superfície. Vale ressaltar que durante a preparação do filme para a análise de MEV houve o deslocamento da Platina com o óxido de Titânio, porém não houve qualquer indício de descolamento do filme fino de BFPT, bem como algum tipo de defeito causado por esse descolamento. Isso deixa evidente a ótima adesão do filme fino de BFPT ao substrato de Platina.

Por apresentar uma espessura muito pequena, foram feitas imagens por detecção de elétrons retroespalhados para poder identificar uma diferença no contraste devido a diferença do número atômico das composições, e confirmar a presença do filme sobre o substrato de Platina. Da mesma forma, análises de EDS foram feitas para comprovar que a diferenciação ocorrida no contraste era devido ao filme de BFPT. A figura 6.18 ilustra esses resultados.

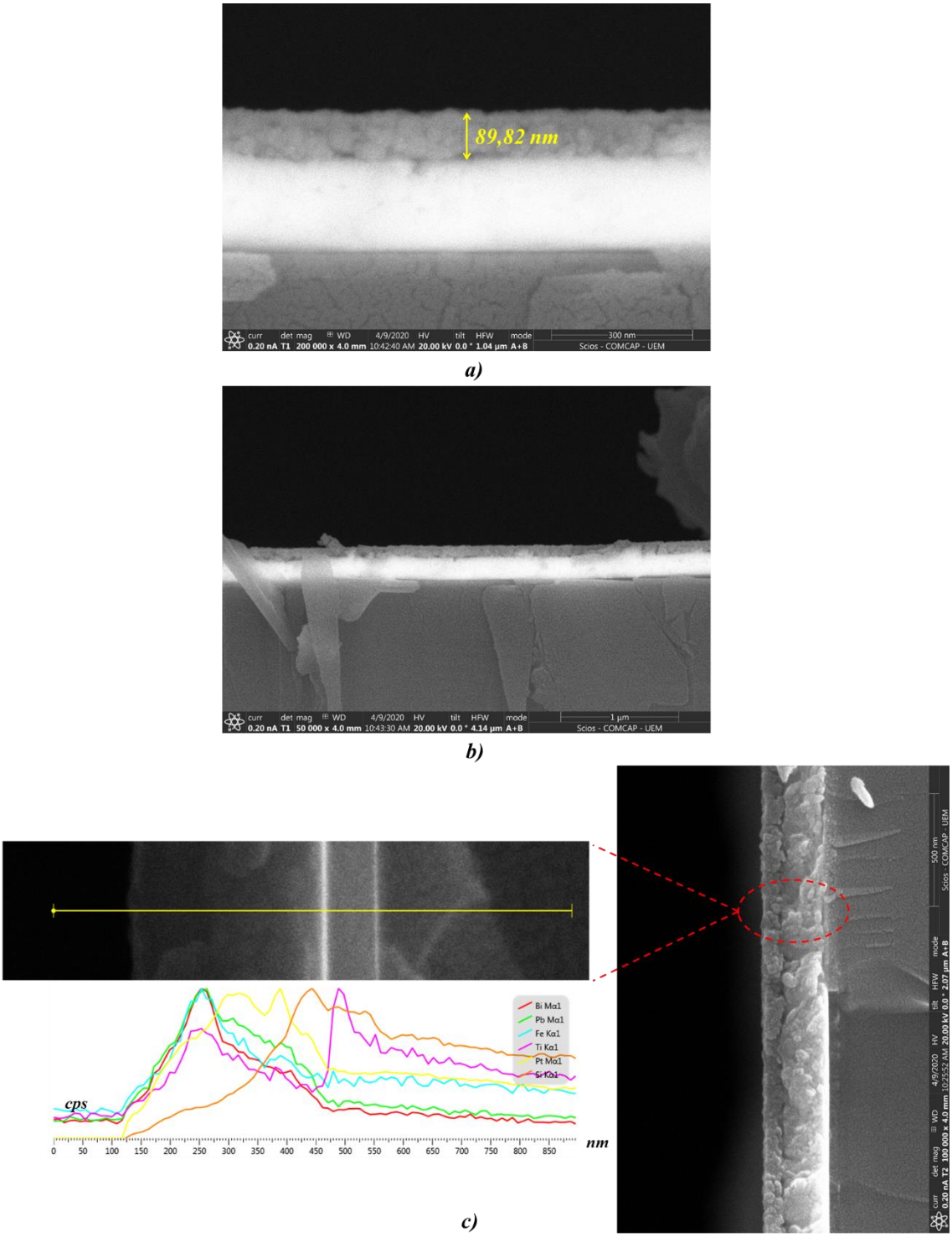


Figura 6.18 - Imagem obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do filme de BFPT depositado sobre substrato de Platina, feitas por meio do modo de detecção de elétrons retroespalhados (a, b), análise de EDS (Espectroscopia de energia dispersiva) (c).

A análise de EDS (Fig. 6.18 c) deixa claro o aumento na concentração dos elementos bismuto, ferro, chumbo e titânio na região logo acima do substrato de Platina, o que indica a presença do filme, uma vez que uma diminuição na concentração dos precursores ocorre

exatamente na região em que a concentração de Platina aumenta. Também fica evidente uma região rica em silício e titânio logo abaixo da Platina, o que complementa os elementos presentes no substrato. A figura 6.19 traz a imagem do mapeamento de EDS[29] feito sobre o filme e substrato de Platina, sendo viável a identificação de todos os precursores que compõe o filme, com maior destaque para o titânio (Fig. 6.19 (d)) que aparece tanto na região que o filme é depositado como também na região do substrato, corroborando os resultados a de EDS de linha.

[29] *Mapeamento de EDS atribui diferente pigmentação para composição química de cada composto.*

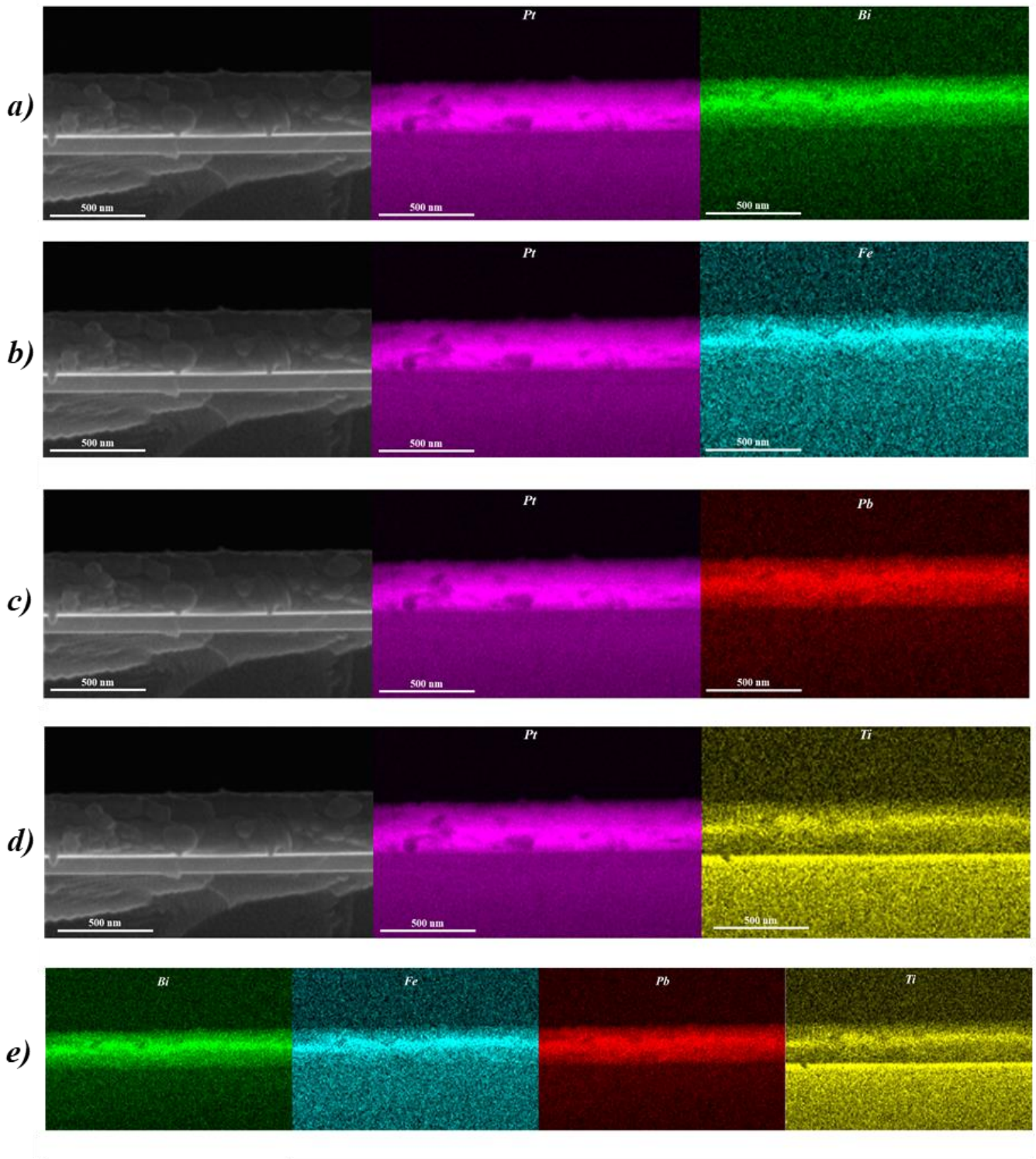


Figura 6.19 - Mapemaneto obtido por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do filme fino de BFPT sobre o susbtrato de paltina. Em destaque a comparação da posição do mapeamento da Platina com os precursores Bismuto (a), Ferro (b), Chumbo (c), Titânio (d) e comparação apenas entre os precursores (e).

Assim, a junção dos resultados obtidos por DRX, MEV e EDS deixam claro a formação de um filme fino de BFPT monofásico depositado em substrato de Platina com espessura inferior 90 nm.

6.3. *Microscopia de Força Atômica*

A complementação das análises de morfologia dos filmes finos foram realizadas via microscopia de força atômica a fim de verificar a rugosidade média da superfície do filme (RMS), como também verificar a presença ou não de fissuras e mudanças ocorridas devido a diferenças de espessura. Assim, os resultados referentes ao filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO é apresentado na figura 6.20, enquanto o referente à Platina na figura 6.21.

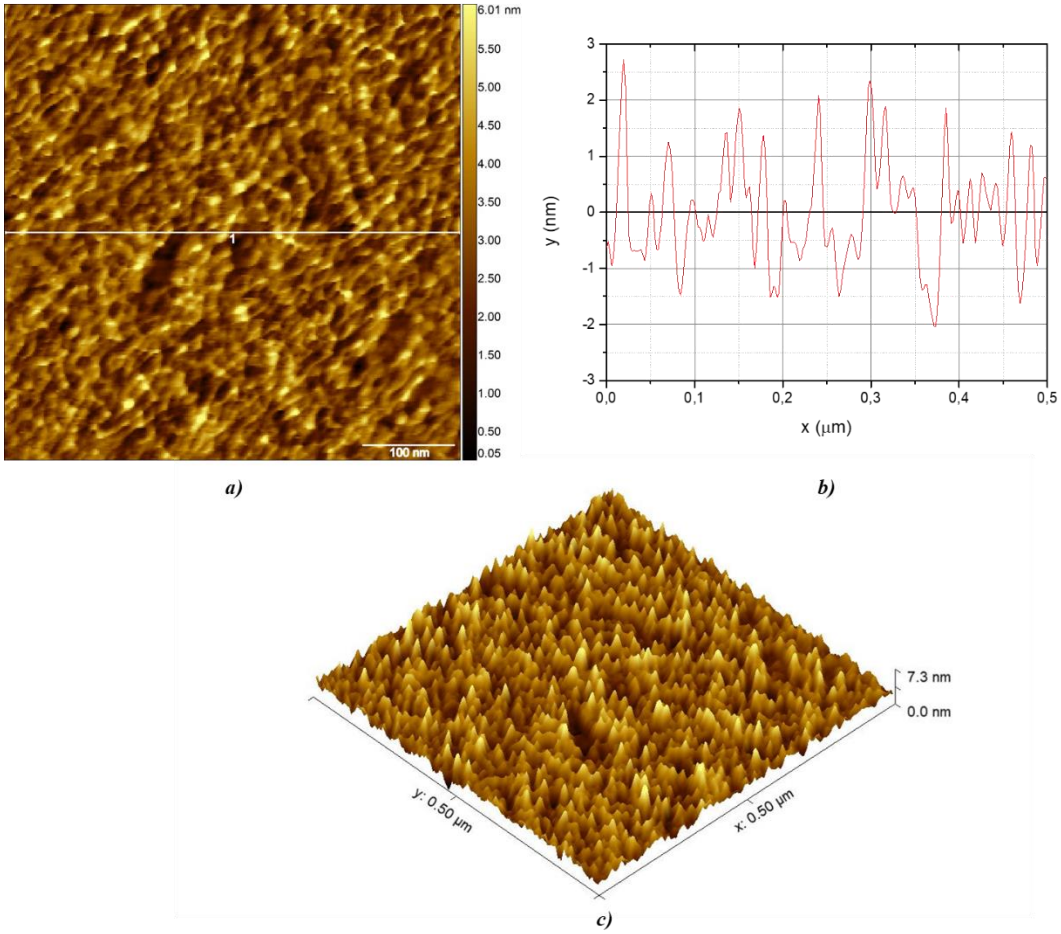


Figura 6.20 - Imagens de microscoia de força atômica para o filme de BFPT depositado sobre substrato de ITO em visão 2D (a), com verificação da rugosidade presente no meio da superficie (linha 1) (b) e por fim análise em 3D (c).

O filme depositado sobre a superfície de ITO apresenta uma rugosidade média no valor de 1,1 nm, com grãos em formato esférico, que indicam uma formação homogênea e de grãos muito pequenos no filme fino de BFPT. Já a rugosidade média do filme depositado sobre substrato de Platina fica em torno de 4,2 nm, com grãos também em formato esférico e homogeneidade morfológica de mesmo aspecto que ao filme em substrato de ITO. Essa pequena diferença na rugosidade dos filmes finos de BFPT pode ser interpretada pelo fato de que a rugosidade média da superfície do substrato de ITO e de Platina ficaram em torno de 0,3 nm e 0,8 nm respectivamente, e também pelo maior número de camadas depositadas (15 camadas) sobre o substrato de ITO quando comparada com a deposição feita sobre substrato de Platina (5 camadas).

Ao comparar o perfil de superfície e morfologia de ambos os filmes fica claro que a superfície do filme depositado em ITO se apresenta com aglomerados de grãos menores e mais homogêneos em comparação com os depositados em Platina. Fica também evidente que as distâncias entre os picos e vales do filme em substrato de ITO (Fig. 6.20 (b)) são menores do que em substrato de Platina (Fig. 6.21(b) e 6.22(b)). Isso pode ser explicado devido ao fato de que filmes que se apresentam com espessuras maiores, tendem a ter os orifícios deixados por cada camada depositada cada vez mais preenchidos pelas camadas seguintes [113,116]. Como a espessura do filme em ITO (330 nm) é superior ao em Platina (~90 nm), esse processo ocorre deixando a superfície do filme depositado em ITO menos rugoso. É importante ressaltar que esses orifícios não representam fissuras (rachaduras) nos filmes, mas sim camadas muito finas (vales) que vão se incorporando conforme aumenta-se o número de deposições.

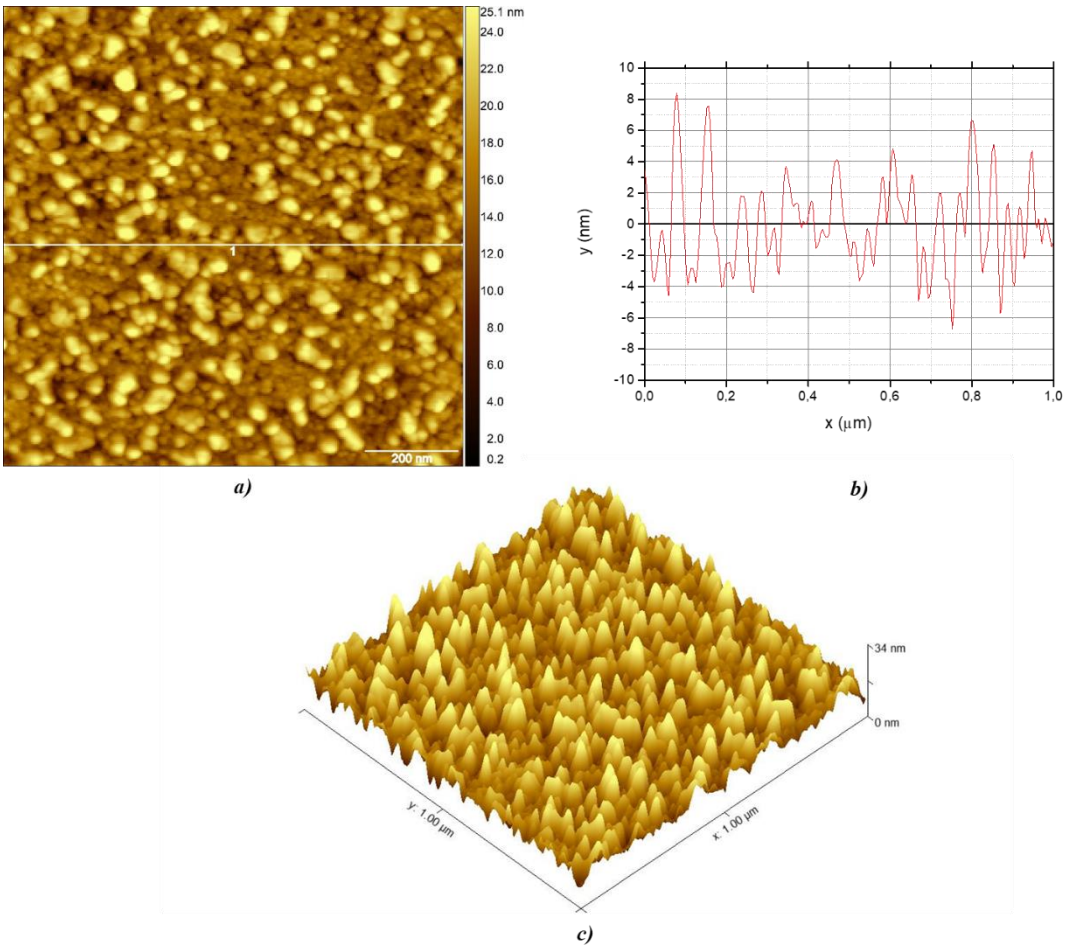


Figura 6.21 - Imagens de microscoia de força atômica para o filme de BFPT depositado sobre substrato de Platina em visão 2D (a), com verificação da rugosidade presente no meio da superficie (linha 1) (b) e por fim análise em 3D (c).

Independentemente da diferença de rugosidade causada pela variação da espessura, ambos os filmes apresentam resultados com a mesmas características de trabalhos que utilizaram deposição via PLD [94,116] ou spin-coating [89,96], sendo a rugosidade aqui apresentada, menor que as encontradas por autores na literatura, que reportam valores que variam entre 2,5 nm e 33 nm (ver Tabela 1), o que comprova mais uma vez a eficiência do método de deposição utilizado neste trabalho.

6.4. Caracterizações Elétricas

Para que seja feita uma discussão sequencial acerca dos resultados elétricos, esta seção decorrerá de forma individual em relação aos filmes finos, ou seja, primeiramente toda discussão sobre as caracterizações elétricas do filme fino depositado em substrato de ITO, e na sequência, em substrato de Platina.

6.4.1. *Filme de BFPT depositado sobre ITO*

Tendo como objetivo o estudo da resposta dielétrica do filme fino de BFPT depositado sobre o substrato de ITO, as medidas das constantes dielétrica real (ε´) e imaginária (ε´´), bem como a tangente de perdas dielétricas (tg δ), foram realizadas em função da frequência, na faixa de 100 Hz à 1 MHz, à temperatura ambiente. Os resultados estão expostos nas figuras 6.22, 6.23 e 6.24. Houve a preocupação de se fazer aferições dielétricas em posições distintas sobre o filme fino para uma análise indireta sobre sua homogeneidade morfológica.

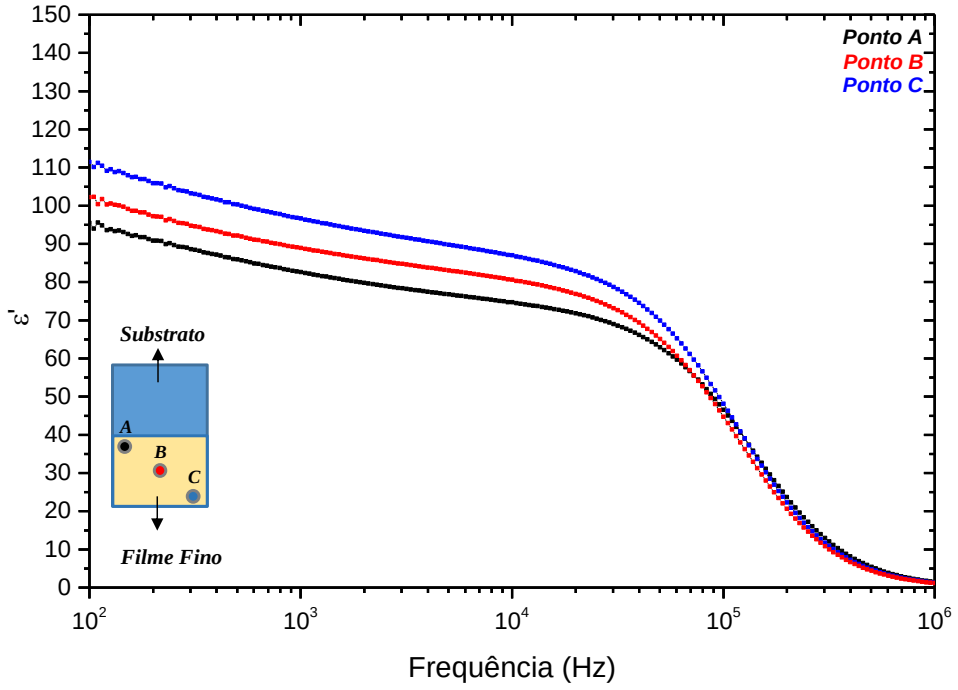


Figura 6.22 - Constante dielétrica real, ε´, em função da frequência à temperatura ambiente, obtida em análises efetuadas em três pontos distintos do filme fino (figura inserida) depositado em substrato de ITO.

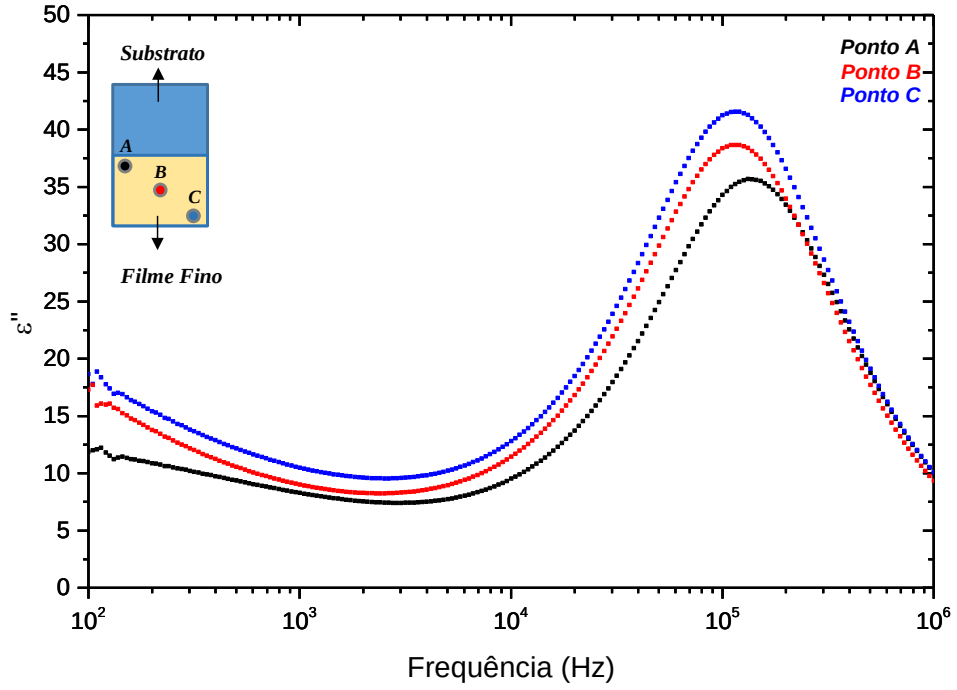


Figura 6.23 - Constante dielétrica imaginária, ε´´, em função da frequência à temperatura ambiente, obtida em análises efetuadas em três pontos distintos do filme fino (figura inserida) depositado em substrato de ITO.

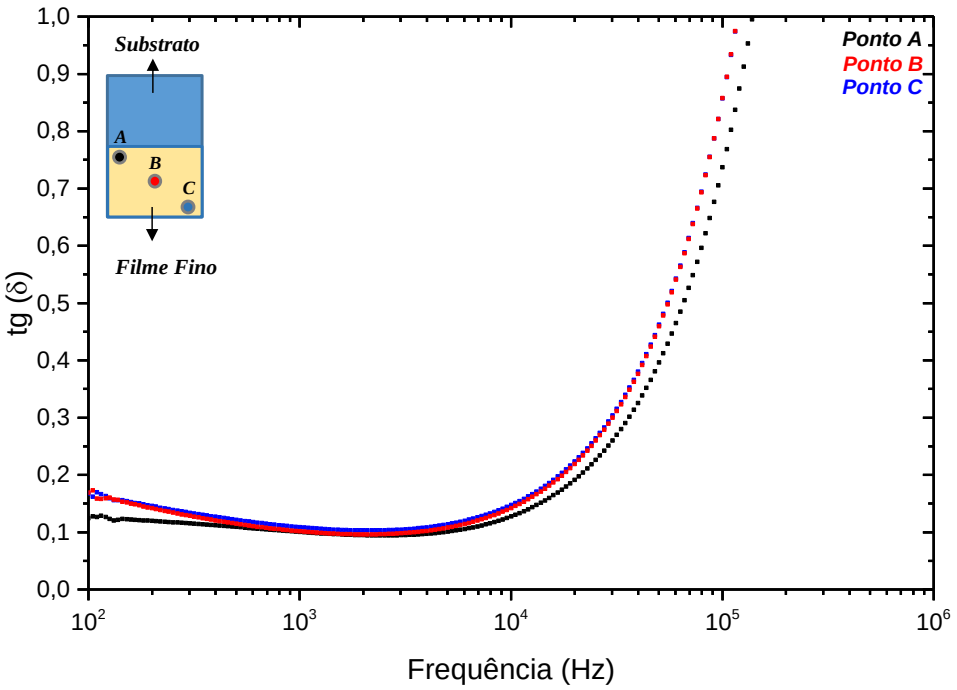


Figura 6.24 - Tangente de perda em função da frequência à temperatura ambiente, obtida em análises efetuadas em três pontos distintos do filme fino (figura inserida) depositado em substrato de ITO.

Assim, para o filme fino de BFPT depositado em ITO, três pontos (*inset* figura 6.22) em diferentes posições foram analisados de maneira a se observar possíveis variações da constante dielétrica do início ao fim do filme. Os valores da constante dielétrica real e tangente de perda em frequências específicas entre 100 Hz a 1 MHz estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4. Valores da constante dielétrica real e da tagente de perda nos pontos A, B e C em variadas frequências. Em destaque (linha com coloração vermelha) a frequência em que ocorre a queda abrupta da constante dielétrica real.

Frequência (Hz)	ε'_A	ε'_B	ε'_C	$tg\ (\delta)_A$ (%)	$tg\ (\delta)_B$ (%)	$tg\ (\delta)_C$ (%)
100	*95*	*101*	*110*	*12*	*16*	*16*
1k	*82*	*88*	*96*	*10*	*10*	*11*
2k	*79*	*86*	*93*	*9*	*9*	*10*
10k	*74*	*80*	*86*	*12*	*14*	*14*
40 k	*65*	*69*	*74*	*33*	*38*	*38*
100k	*46*	*44*	*48*	*--//--*	*--//--*	*--//--*
1M	*1,4*	*1,1*	*1,2*	*--//--*	*--//--*	*--//--*

Os resultados mostram que a diferença entre os valores da constante dielétrica real (ε´) entre os pontos A, B e C, atinge uma variação máxima de 14,5% para frequência de 100 Hz, mantendo-se neste patamar para todas as demais frequências. Isso indica que houve apenas uma pequena variação na espessura do filme, ou seja, há indícios da formação de um filme bem homogêneo, corroborando os resultados anteriores de AFM e MEV.

A análise qualitativa sobre cada um dos pontos revela um comportamento inicial com leve dispersão dielétrica seguido de uma queda abrupta. Dessa forma, a curva da constante dielétrica real (Fig. 6.22) foi analisada de forma parcial (divido em duas regiões de frequência, até 40 kHz e após 40 kHz) na busca de uma melhor compreensão da evolução de seu comportamento em relação a frequência de varredura. Em baixas frequências ocorre uma leve dispersão dielétrica que implica em uma diminuição lenta e gradativa na constante dielétrica real, ε´, acompanhada pelo mesmo comportamento tanto para a constante dielétrica imaginária, ε´´ (Fig. 6.23), quanto para tangente de perda (Fig. 6.24), em todos os três pontos de aferição. Vale destacar que a curva da tangente de perda mostra uma pequena queda no início, com um aumento gradativo e elevado próximo aos

40 kHz, com um salto abrupto após este valor (Fig. 6.24/Tabela 4), que por sua vez pode mascarar o resultado real da medida, uma vez que está relacionado as dissipações de energia do sistema. Porém, o valor da tangente de perda se manteve em valores consideravelmente baixos para baixas frequências, quando comparados com trabalhos sobre filme fino de BFPT, que reportam valores na faixa de 6 à 11% para a frequência de 10 kHz [85,86,91,94,105,110,111].

A figura 6.25, traz com maiores detalhes o comportamento da constante dielétrica real e da perda dielétrica para o intervalo de frequência de 100 Hz à 40 kHz.

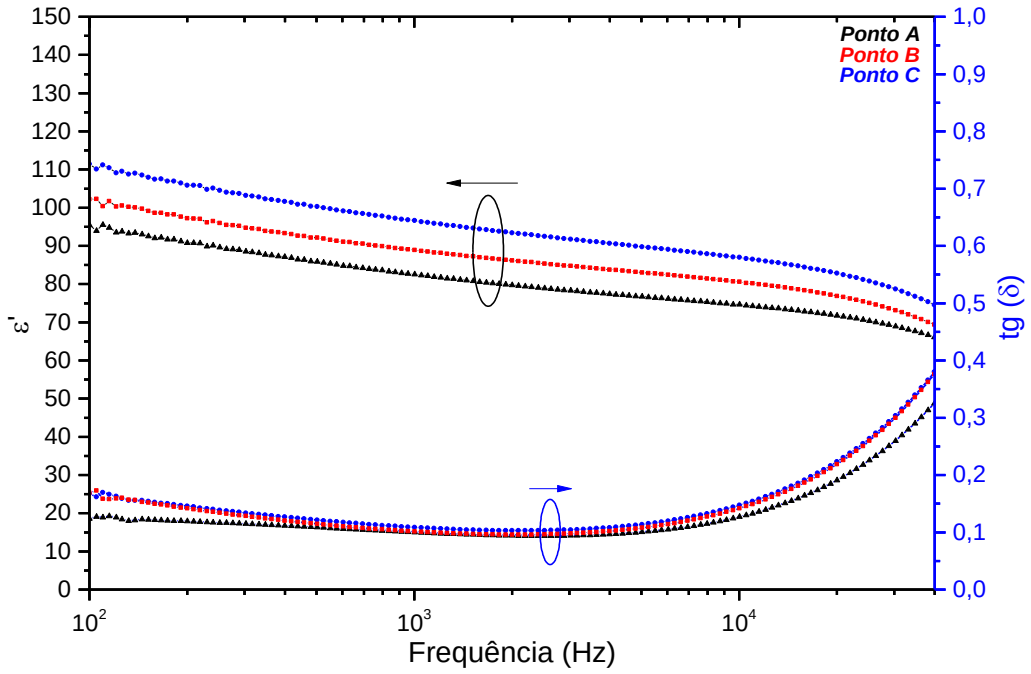


Figura 6.25 - Constante dielétrica real e tangente de perda em função da frequência no intervalo de 10 Hz à 40 kHz à temperatura ambiente, obtidas nos três pontos distintos do filme fino (figura inserida) depositado em substrato de ITO.

Contudo, conforme aumenta-se a frequência do campo elétrico aplicado (principalmente acima de 40 kHz), percebe-se um aumento da constante dielétrica imaginária (Fig. 6.23), juntamente com um elevado e repentino aumento da tangente de perda, associada a uma acentuada queda da constante dielétrica real. Essa diminuição da constante dielétrica real desde as frequências iniciais, com uma repentina queda em torno de 40 kHz, pode ser explicada pelo chamado relaxamento orientacional (relaxação), isto é, quando um dielétrico fica sujeito a aplicação de um campo elétrico alternado os dipolos presentes no material se reorientam de acordo com a direção imposta pelo campo elétrico.

No entanto, o tempo para que ocorra essa reorientação é finito e diferente para cada dielétrico de maneira que há um tempo mínimo para que o dipolo possa se reorientar, conhecido como tempo de relaxação[30], que está ligado a uma frequência de reorientação, chamada de frequência de relaxação [51]. Assim, quando a frequência do campo elétrico atuante sobre o material excede o valor desta frequência de relaxação, o dipolo não mais consegue se reorientar a tempo, e isso faz com que ele deixe de contribuir para a constante dielétrica, o que ocasiona uma queda (suave ou abrupta) na curva dielétrica real com um concomitante aumento na curva da constante dielétrica imaginária [51]. Dessa forma, tais comportamentos revelam claras evidências de mecanismos de relaxação dielétrica típica dipolar [51]. Essa relaxação dielétrica é dependente de heterogeneidades intrínsecas ou extrínsecas devido a fatores como tratamentos térmicos especiais (*fast firing*, recozimento, etc), substituições iônicas, cargas espaciais, tamanhos de grão e natureza do contorno de grão, defeitos, configurações de domínios entre outras [51]. Para melhor compreender a relação entre ambas as curvas da constante dielétrica real e imaginária, a figura 6.26 mostra seus comportamentos em todo intervalo de frequência.

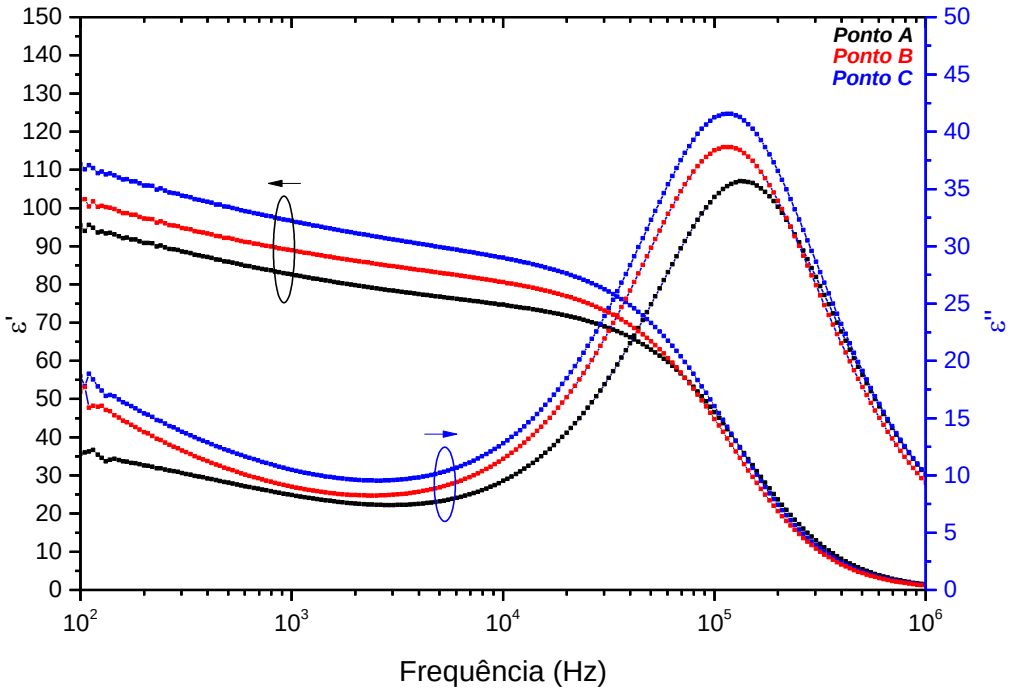


Figura 6.26 - Comportamento em função da frequência da constante dielétrica real (ε´) e imaginária (ε´´), à temperatura ambiente, obtidas nos três pontos distintos do filme fino depositado em substrato de ITO.

[30] *O tempo de relação (τ) e a frequência de relaxação (ω) estão relacionados conforme a equação:* $\omega.\tau = 1$ [51]

O diagrama de Argand para o filme fino depositado em substrato de ITO realizado até a frequência de 1 MHz (Fig. 6.27), revela um comportamento condutivo para baixas frequências que pode estar relacionado a defeitos na interface filme-eletrodo. Já para altas frequências, o digrama revela um comportamento resistivo.

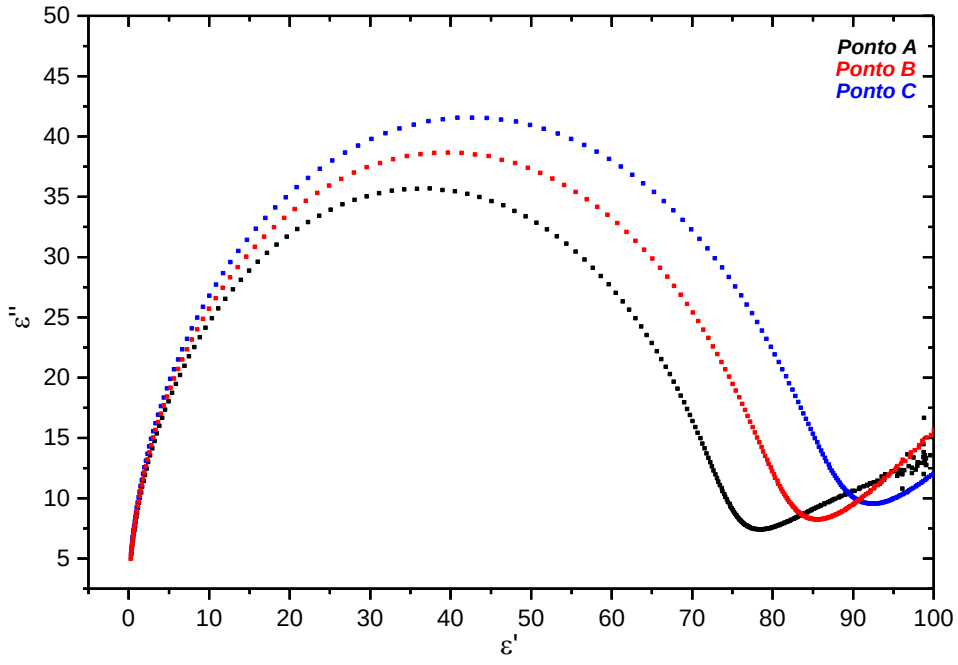


Figura 6.27 - Diagrama de Argand para o filme fino de BFPT depositado sobre ITO.

De forma geral, quando se olha para resultados presentes na literatura (tabela 1) os mesmos trazem uma ampla variação nos valores da constante dielétrica real como também nos valores da tangente de perda, influenciados basicamente pelas diferentes formas de deposição, variadas estequiometrias e múltiplas espessuras analisadas. Isso faz com que a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com os presentes na literatura se torne um tanto quanto ineficaz em termos quantitativos, uma vez que para a estequiometria utilizada neste trabalho existem poucas referências com resultados quantitativos em se tratando do comportamento dielétrico. Contudo, outro fator a se considerar é o tipo de substrato utilizado, uma vez que não há comparativos em termos do ITO, já que não foram encontradas referências que apresentem a deposição de BFPT sobre o ITO.

É sabido que aprofundamentos de análises dielétricas para conhecer de forma mais detalhada das propriedades dielétricas dos filmes finos, necessitam da implementação de medidas realizadas em função da temperatura como também, uma cuidadosa verificação de ajustes oriundos de modelos teóricos como de Debye ou Cole-Cole.

Outra importante análise em termos de perspectivas de aplicabilidade a ser feita nos filmes finos de BFPT provêm das curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado (E), que podem revelar os possíveis mecanismos de corrente de fuga presentes nos filmes finos. Tais mecanismos podem ser divididos em duas categorias distintas: A primeira compreende a condução limitada pelas características geométricas do dielétrico, e ocorre quando o mecanismo de condução depende predominantemente do próprio dielétrico. Deste grupo fazem parte a emissão de Poole-Frenkel [155-158], a condução Ôhmica [158-161] e a condução limitada pela carga espacial (*SCLC – Space Charge Limited Conduction*) [157,158,160,161]. Já a segunda categoria compreende o tunelamento de Fowler-Nordheim [155,158,160,161] e a emissão de Schottky [155-158], que fazem parte dos mecanismos de condução que são limitados pelo eletrodo, ou seja, as propriedades elétricas dependem do contato elétrico entre o eletrodo e o material dielétrico.

Para melhor compreender os resultados, uma breve descrição sobre tais mecanismos se faz necessária.

➢ ***Condução Ôhmica***: Quando a mobilidade dos portadores de carga presentes no material é independente do campo elétrico aplicado[31], a condutividade elétrica σ é constante e a corrente elétrica está relacionada com o potencial elétrico de forma direta, o que torna o comportamento da densidade de corrente linear com o campo elétrico aplicado. Então, o material é dito como sendo ôhmico. Isso pode ser expresso pela equação 43 [159,160].

$$J = \sigma . E^{n} \qquad \textbf{(43)}$$

A relação entre ln (J) x n.ln (E) trará uma relação linear, sendo n a inclinação da reta e podendo ter um valor de aproximadamente 1 [159,160].

➢ ***SCLC*** *(Space Charge Limited Conduction)*: Na SCLC, a injeção de cargas, devido a um alto campo elétrico faz com que a capacidade de dreno do material seja superada, resultando no acúmulo de cargas espaciais por toda superfície do material. Entretanto, com a continuação da injeção de cargas através do eletrodo, um campo elétrico não uniforme é gerado no material, que tende a reduzir a injeção de cargas, até que um equilíbrio seja formado. Com esse equilíbrio, a corrente que passa pelo material é

[31] *A corrente é principalmente impulsionada pelos portadores de cargas móveis que estão presentes no material.*

constante. Porém, agora a relação densidade de corrente-potencial elétrico se torna quadrática, ou seja [157,160,161].

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon\varepsilon_0\mu\frac{V^2}{d^3} \qquad \textbf{(44)}$$

Nesse caso, a corrente fica limitada pelas cargas espaciais, livres de armadilhas. Para que se tenha certeza do regime SCLC, a relação entre ln (J) x ln (E^2) deve apresentar um comportamento linear [159,160].

➢ ***Modelo de Schottky-Mott:*** A barreira Schottky, ocorre quando o contato entre metal e dielétrico gera a movimentação de cargas de um lado para outro, principalmente pela diferença entre a função trabalho do metal e do dielétrico, de modo a igualar os níveis de Fermi e promover um equilíbrio, o que por sua vez cria uma região de depleção. Devido a essa transferência de cargas, surge dos dois lados da junção uma camada de cargas que resulta em uma barreira de potencial, conhecida como barreira Schottky [156,157], que impede os portadores de carga de fluírem para o dielétrico (Fig. 6.28).

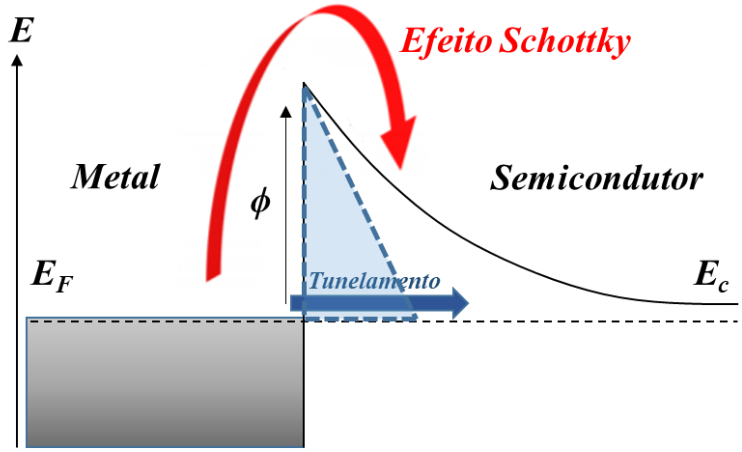


Figura 6.28 - Ilustração esquemática da barreira de potencial na interface metal-semicondutor. Os portadores podem transpor essa barreira por cima (efeito Schottky) ou por meio de tunelamento (Tunelamento de Fowler-Noerdheim)

Assim, o efeito Schottky (ou emissão termiônica) ocorre quando os portadores de cargas injetados por um campo elétrico, conseguem vencer a barreira de potencial (barreira Schottky) formada na interface metal-semicondutor. A densidade de corrente para tais portadores de carga pode ser descrita usando a fórmula de corrente de Schottky, na forma [155].

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi - \sqrt{\frac{q^3 E}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon}}}{kT} \right) \quad (45)$$

sendo A uma constante, ***E*** é o campo elétrico aplicado, ϕ é altura da barreira de potencial, q é a carga do elétron, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ε é a permissividade dielétrica óptica do filme fino. Assim, as relação ln (J) x $E^{1/2}$ ou ln (J/T^2) x $E^{1/2}$ tem que ser linear para que esteja presente o efeito Schottky.

➢ ***Emissão Poole-Frenkel (PF):*** Diferentemente do efeito Schottky onde as cargas se encontram livres para se moverem, na emissão Poole-Frenkel (PF) as cargas se encontram presas em armadilhas presentes no material (Fig. 6.29). A aplicação de um campo elétrico resulta em uma redução da barreira de potencial ao redor do centro da armadilha, de forma a aumentar a probabilidade de que os elétrons sejam termicamente excitados do centro de armadilhamento para a banda de condução. Isso resulta em um tunelamento dos elétrons pelos centros de armadilhas presentes nas bandas do semicondutor [155,156].

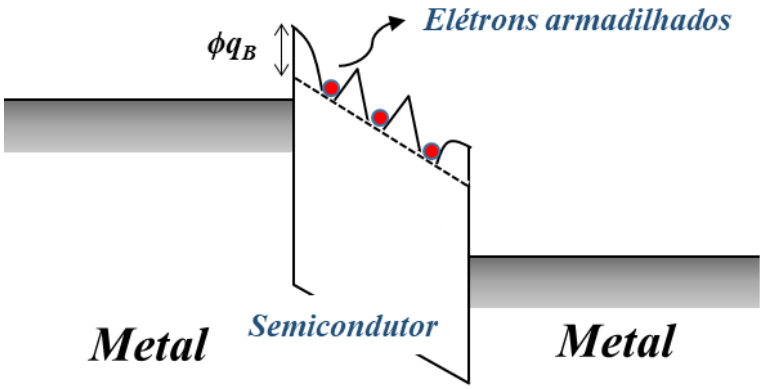


Figura 6.29 - Diagrama esquemático do modelo de condução de Poole-Frenkel.

Assim, para que a emissão de Poole-Frenkel seja válida, é necessário que por meio dos dados retirados das medidas de densidade de corrente, um gráfico de ln(J) x $E^{1/2}$ seja gerado, e que este tenha um comportamento linear, segundo a equação 46 [155].

$$J = CE\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T} + \frac{q}{k_B T}\sqrt{\frac{qE}{\pi\varepsilon_0\varepsilon}}\right) \quad \textbf{(46)}$$

com C sendo uma constante, ***E*** é o campo elétrico aplicado, q é a carga do elétron, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ε é a permissividade dielétrica óptica do filme fino [155].

➢ ***Tunelamento de Fowler-Noerdheim (FN)***: Para o caso em que o dielétrico fica sujeito a um campo elétrico suficientemente alto, a barreira de potencial é vista como triangular (menos espessa) pelos elétrons, de maneira que pode ocorrer o tunelamento das cargas (Fig. 6.28). A equação que descreve este tunelamento é dada pela equação 47 [155].

$$J = AE^2\exp\left(-\frac{B\varphi_1^{-3/2}}{E}\right) \quad \textbf{(47)}$$

sendo A e B constantes, ***E*** o campo elétrico aplicado e φ_1 a altura da barreira de potencial. Assim como os demais efeitos, a curva da relação ln (J/E^2) x 1/E tem que apresentar um caráter linear, principalmente em campos mais elevados, para que o tunelamento FN seja verificado [155].

A partir dos dados de densidade de corrente dos filmes finos de BFPT depositados em ITO e Platina, análises foram feitas com base nas teorias aplicadas para a descrição e identificação dos mecanismos de corrente de fuga. A figura 6.30 traz o comportamento do gráfico de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para o filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO.

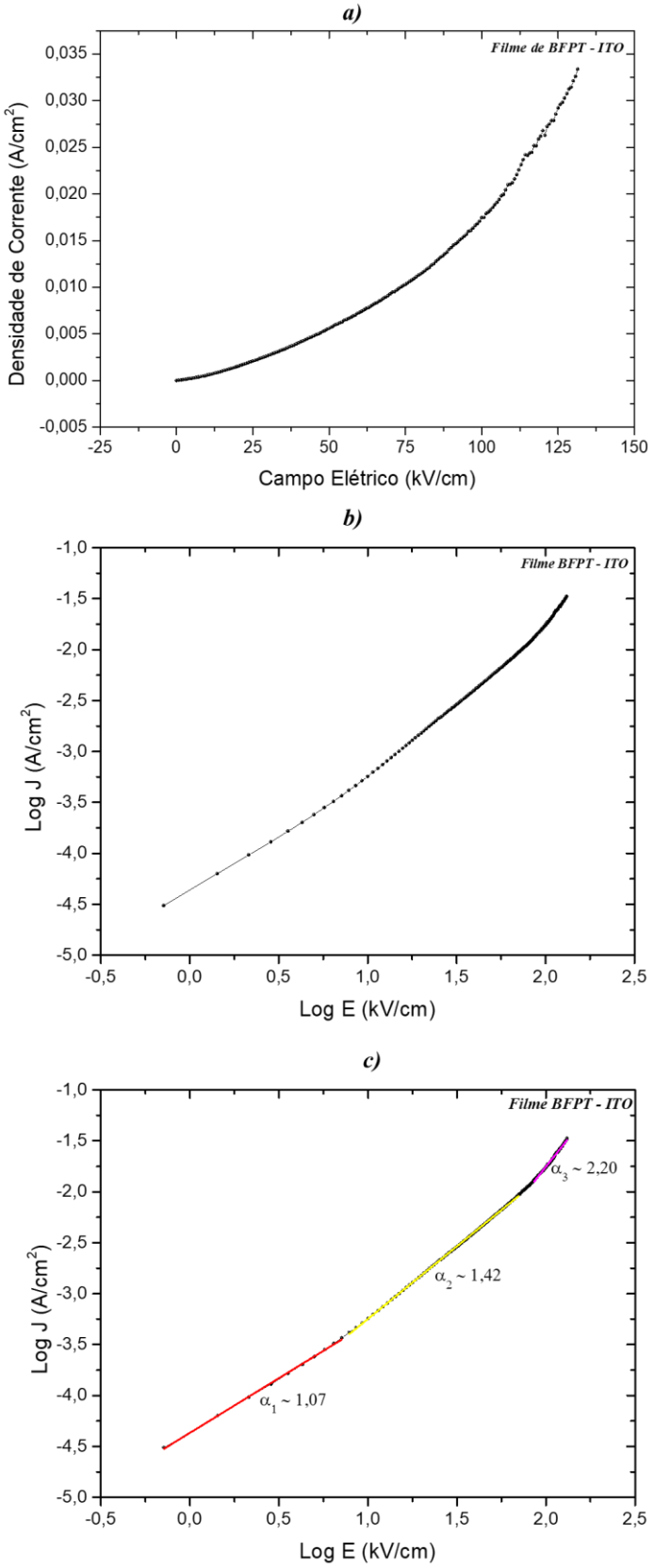


Figura 6.30 - Gráfico de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) em (a), com aplicação da escala dilog (b) e com destaque para o ajuste linear para as regiões 1, 2 e 3 (c), depositado em substrato de ITO para o filme fino de BFPT.

O gráfico da figura 6.30 (b) mostra a relação entre log (J) x log (E), e indica um comportamento com características lineares por toda extensão de valores do campo elétrico, com três pequenas e diferentes inclinações (Fig. 6.30 (c)). É possível verificar que conforme aumenta-se o campo elétrico aplicado, ocorre um considerado aumento na densidade de corrente, partindo de 5,7 x 10^{-4} A/cm^2 em 10 kV/cm para 17,4 x 10^{-3} A/cm^2 em 100 kV/cm (Fig. 6.30 (a)).

As inclinações variam conforme ocorre mudança no campo elétrico, sendo que para baixos valores de campo elétrico a inclinação (Fig. 6.30 (b)) apresenta um valor de 1,07, mudando para 1,42 em campos intermediários. Esses valores correspondem a um comportamento inicialmente ôhmico para a corrente de fuga no filme fino de BFPT sobre ITO [89,99,110], que pode ser expresso pela equação 43. Esse comportamento ôhmico estende até campos intermediários, havendo uma possível superposição do mecanismo SCLC para a inclinação para a região de campo em que a inclinação apresentada foi de 1,42. Já para valores de campo elétrico mais elevados (a partir de 70 kV/cm), a inclinação muda para 2,20 e indica uma relação de lei de potência $J \propto E^n$ (com $1,5 \leq n \geq 3$) [88,97], característico do mecanismo de condução limitada por carga espacial (SCLC). Essa mudança ocorre devido ao número de portadores injetados no filme através dos eletrodos (n_i). Portanto, quando o número de portadores intrínsecos no volume da amostra (n_v) é maior que os injetados ($n_v > n_i$) o mecanismo predominante é o ôhmico. Assim, conforme aumenta-se o campo elétrico, ocorre um aumento de portadores injetados ($n_i > n_v$) de forma que o mecanismo predominante agora se torna dependente da carga espacial, ou seja, o SCLC.

Tais resultados mostram que tanto em comportamento quanto em valores a densidade de corrente do filme fino de BFPT em substrato de ITO se equivale aos resultados reportados na literatura [88,89,91,92,97-99,108-114,162], em que uma variação entre 10^{-2} à 10^{-6} é observada para a densidade de corrente à 100 kV/cm, sendo que os melhores resultados partem dos filmes que utilizaram a camada tampão ou nos quais a densidade de corrente foi analisada em temperaturas abaixo de 0 °C.

Mesmo havendo a indicação de que em campos elevados o mecanismo predominante foi o SCLC, se faz necessário uma análise mais detalhada para que os demais mecanismos possam ser descartados de maneira confiável. Assim, os gráficos 6.31, 6.32 e 6.33, trazem os comportamentos das curvas referentes aos mecanismos Schottky, Poole-Frenkle e Fowler-Nordheim, respectivamente.

Para que seja verificada a presença do mecanismo da emissão Schottky ou Poole-Frenkle, é necessário que seus gráficos apresentem um comportamento linear, e que por meio da inclinação da reta seja feito o cálculo da constante dielétrica óptica do filme (ε). Logo, utilizando-se das equações 45 e 46, pode-se calcular o coeficiente angular para os dois mecanismos por meio da equação 48.

$$\alpha = \sqrt{\frac{q^3}{(kT)^2 \pi \varepsilon_0 \varepsilon}} \qquad \textbf{(48)}$$

Sendo α a inclinação da reta e ε a constante dielétrica óptica do filme, sendo essa última calculada por meio do índice de refração do material, ou seja, $\varepsilon = n^2$ [88,97]. O índice de refração do BFO é igual a 2,5 [88,97] e do PTO fica em torno de 2,51 à 2,67 [88,97], o que torna o valor da permissividade dielétrica óptica do filme de BFPT, algo em torno de 6,25 à 7,13 [88,97]. As inclinações das retas presentes na parte linear dos gráficos 6.31 e 6.32, alcança 5,65 x 10^{-5} para o efeito Schottky, com 0,033 e 0,016 para Poole-Frenkle. Como vemos, todos esses valores estão muito distantes do valor teórico, o que indica a inexistência desses mecanismos de corrente de fuga do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO.

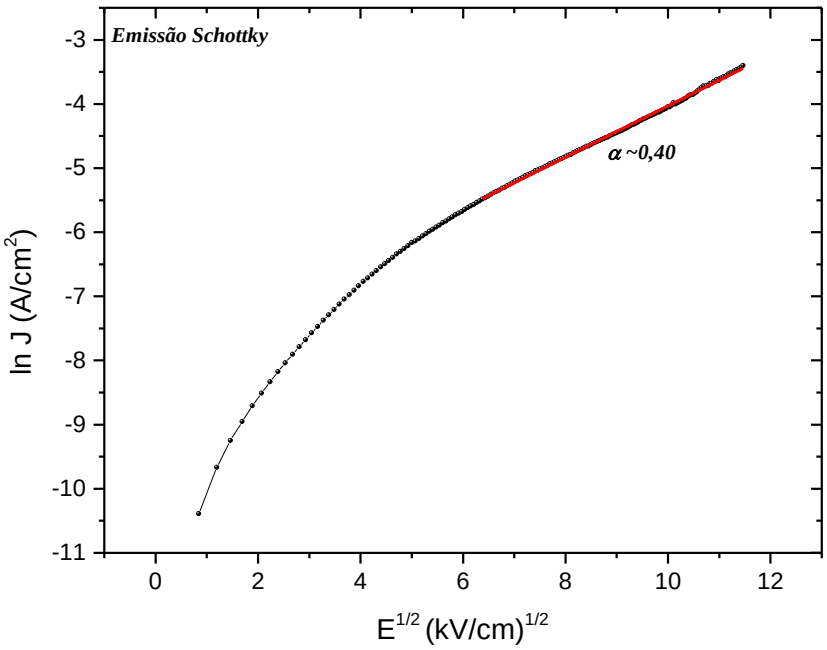


Figura 6.31 - Ajuste linear para o gráfico ln (J) x $E^{1/2}$, com objetivo de verificar o possível mecanismo da Emissão Schottky para corrente de fuga no filme fino de BFPT depositado sobre substrato de ITO.

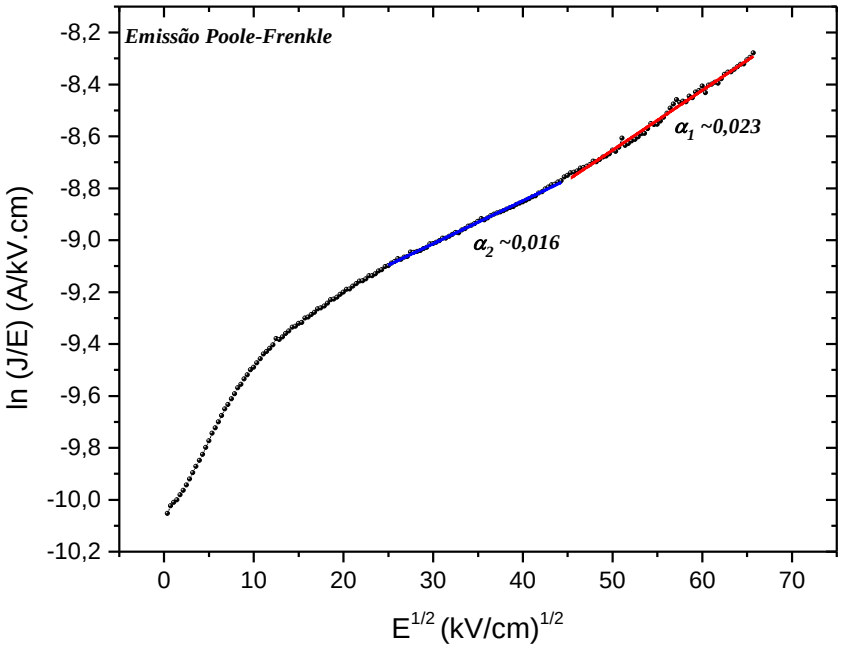


Figura 6.32 - Ajuste linear (α_1 e α_2) para o gráfico ln (J/E) x $E^{1/2}$, com objetivo de verificar o possível mecanismo da emissão Poole-Frenkle para corrente de fuga do filme fio de BFPT depositado em substrato de ITO.

Já o gráfico 6.33 mostra o comportamento do mecanismo de tunelamento de Fowler-Nordheim, e revela um ligeiro comportamento linear com inclinação negativa na região de campo elétrico elevado (em torno de 100 kV/cm), indicando que esse mecanismo também pode estar presente nesses filmes [88,91,92,99,110]. Isso implica que parte da injeção dos portadores de cargas através dos eletrodos ocorreu pelo processo de tunelamento, apenas no momento em que o campo atingiu um valor suficientemente elevado, para ceder energia a ponto de ocorrer o tunelamento. Vale ressaltar que o mecanismo SCLC surge a partir de 70 kV/cm e que conforme o campo aumentou para 100 kV/cm, houve também a injeção por meio do tunelamento de Fowler-Nordheim.

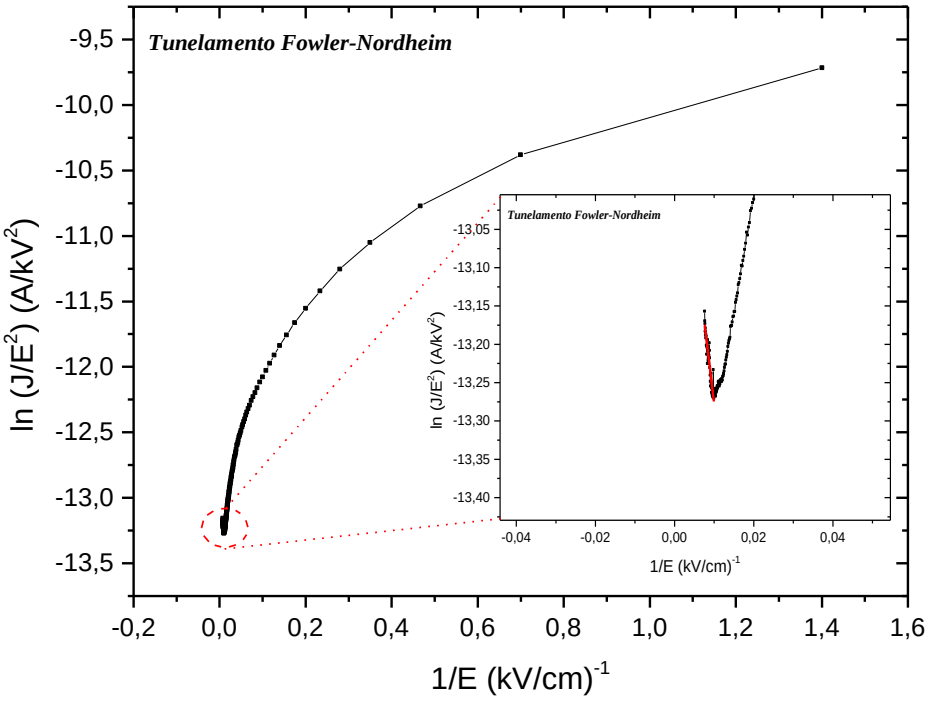


Figura 6.33 - Gráfico ln (J/E^2) x 1/E, com objetivo de verificar o possível mecanismo de tunelamento de Fowler-Nordheim para corrente de fuga do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO. Destaque para a região linear (figura inserida no gráfico) em elevado campo elétrico (100 kV/cm).

Para finalizar as caracterizações elétricas, os gráficos 6.34 e 6.35 reportam as medidas da curva C-V, bem como a medida de histerese ferroelétrica à temperatura ambiente para o filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO.

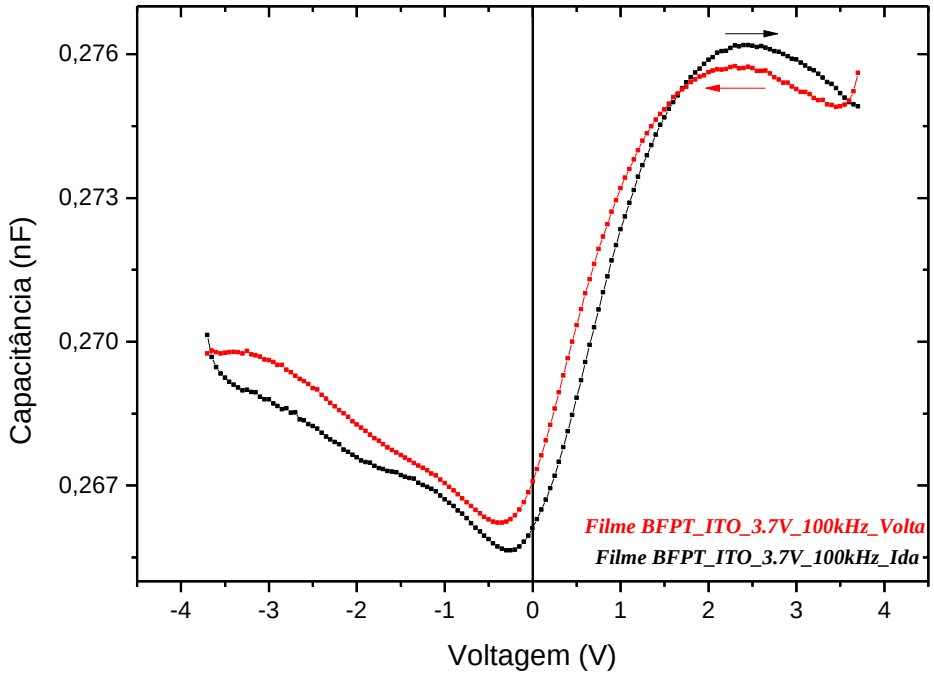


Figura 6.34 - Gráfico que ilustra o comportamento das curvas C-V obtidas para o filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO, à frequência de 100 kHz.

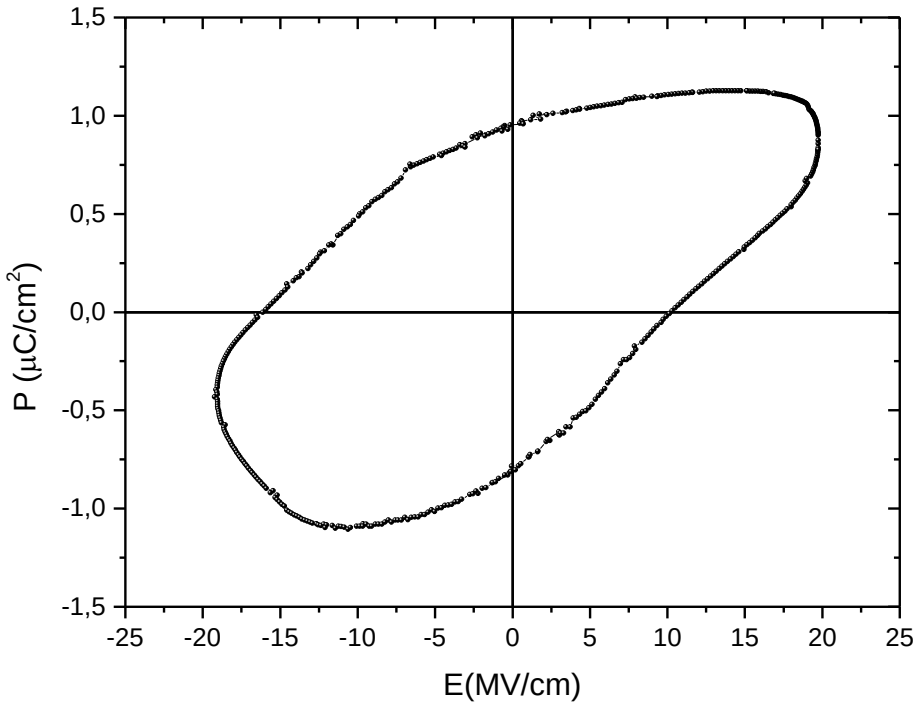


Figura 6.35 – Curva de histerese ferroelétrica à temperatura ambiente do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO à frequência de 700 Hz.

O gráfico da figura 6.34 traz a curva C-V para o filme fino de BFPT depositado sobre ITO em uma frequência de 100 kHz. É possível verificar uma assimetria nos valores de máximo de capacitância, que podem ser conectados aos mecanismos de reversão dos domínios ferroelétricos e também ao fato de que foram utilizados eletrodos de diferentes materiais, que implica em diferentes funções trabalho. Outra importante verificação vêm do fato de que em voltagens positivas a curva apresenta um comportamento capacitivo o que condiz com as propriedades dielétricas do filme. Porém, a região de voltagens negativas traz um comportamento condutivo, o que pode indicar a presença de cargas aprisionadas na interface eletrodo-filme, ou seja, a tendência de uma interface defeituosa, que leva a uma alta densidade de corrente de fuga.

Isso fica ainda mais bem caracterizado, quando analisamos a curva de histerese ferroelétrica (Fig. 6.35), à temperatura ambiente, do filme fino e questão. O ciclo de histerese se apresenta com formato pontiagudo e arredondado, com baixa qualidade e sem qualquer saturação, o que indica uma contribuição dominante da corrente de fuga sobre a corrente de comutação ferroelétrica. Esse comportamento fica mais evidenciado ao olhar-se para o lado negativo do campo elétrico, que apresenta uma curva mais arredondada, característica de um corpo condutivo, algo já indicado pela curva C-V. O elevado campo para se obter o ciclo de histerese, pode ser explicado pelo fato de que filmes finos quando depositados sobre substratos condutores, apresentam um fenômeno de fixação (*domain pinning*), que torna mais complexa a reorientação dos domínios e consequentemente se faz necessário a aplicação de um elevado campo elétrico.

Mesmo não apresentando um ciclo de histerese bem definido, tal resultado mostra um comportamento próximo a alguns filmes presentes na literatura [91,94,103,104], principalmente pelo fato de que não houve o uso de algumas melhorias, tais como o uso de uma camada tampão [85,94,97] que atua como uma barreira Schottky e ajuda no isolamento e consequentemente na diminuição da corrente de fuga, medidas realizadas em temperaturas negativas [109,114,115], alterações na atmosfera de medida [98,106], bem como as dopagens que tornam os filmes menos condutivos.

6.4.2. *Filme de BFPT depositado sobre Platina*

Tendo como objetivo o estudo da resposta dielétrica do filme fino de BFPT depositado sobre o substrato de Platina, medidas de constante dielétrica real (ε´) e imaginária (ε´´), bem como de perda dielétrica (tg δ), foram realizadas em função da frequência, na faixa de 100 Hz à 1 MHz, à temperatura ambiente. Esses resultados estão ilustrados nas figuras 6.36, 6.37 e 6.38.

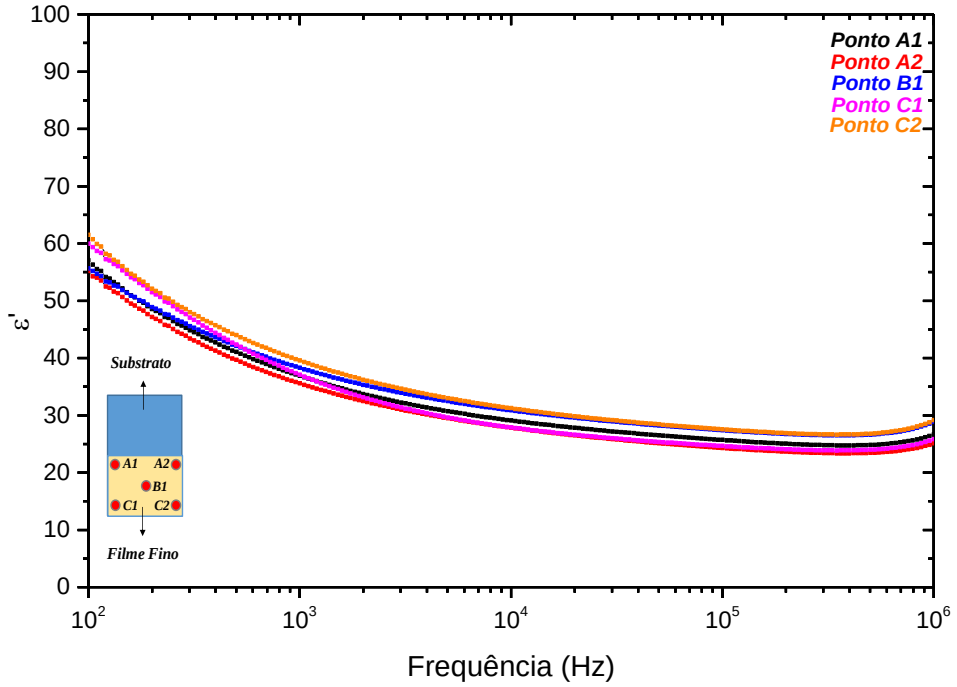


Figura 6.36 - Comportamento da constante dielétrica real ε´ em função da frequência para medidas feitas à temperatura ambiente, em todos os seis pontos de aferição no filme fino (figura inserida no gráfico) depositado em substrato de Platina.

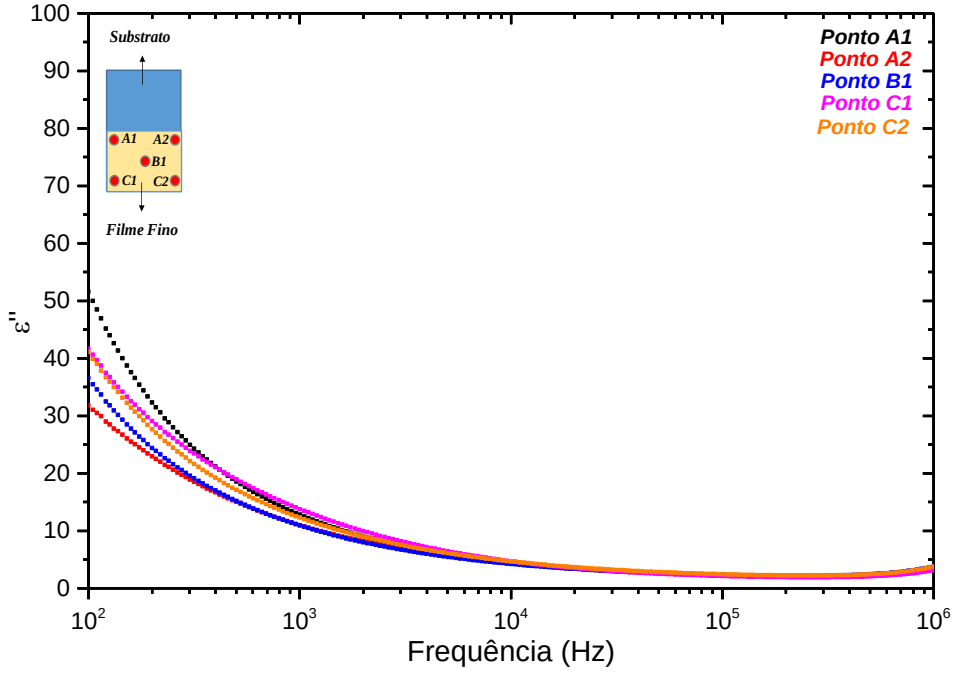


Figura 6.37 - Comportamento da constante dielétrica imaginária ε´´ em função da temperatura para medidas feitas à temperatura ambiente, em todos os seis pontos de aferição no filme fino (figura inserida no gráfico) depositado em substrato de Platina.

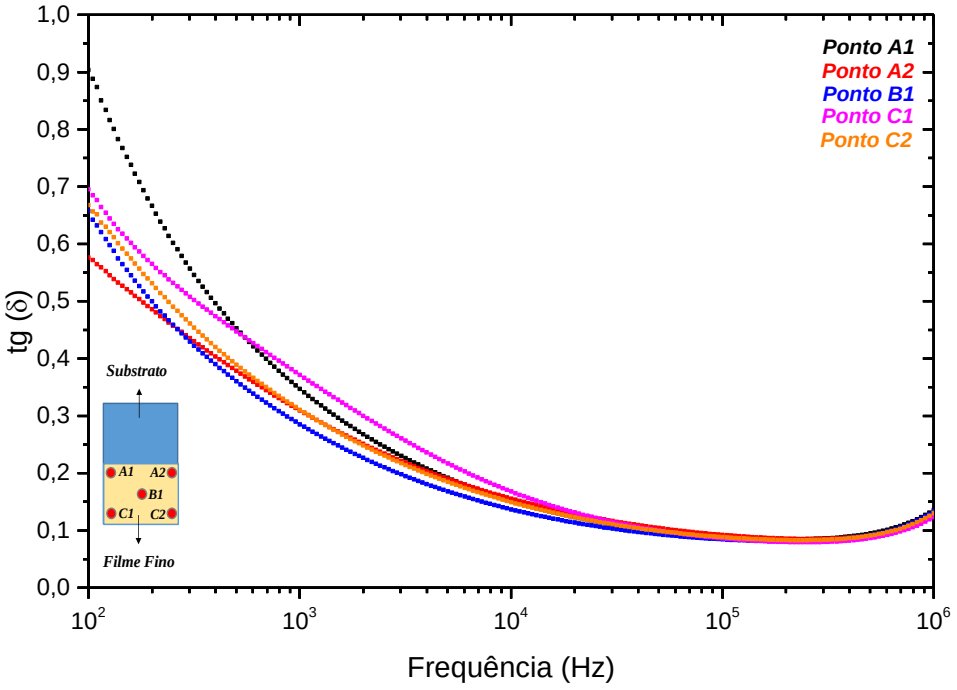


Figura 6.38 - Comportamento da tangente de perda em função da frequência para aferições feitas à temperatura ambiente, em todos os seis pontos de aferição no filme fino (figura inserida no gráfico) depositado sobre substrato de Platina.

As figuras 6.36, 6.37 e 6.38 revelam uma diminuição de ε´, ε´´ e tg (δ) à medida que a frequência aumenta, que pode ser compreendida como uma resposta do relaxamento orientacional dos domínios ferroelétricos, uma vez que nas altas frequência os dipolos tendem a não acompanhar a frequência de vibração do campo aplicado. Porém, ao atingir frequências elevadas (em torno de 1 MHz), as curvas de ε´, ε´´ e tg (δ) sofrem um pequeno aumento que pode estar ligado à efeitos tanto extrínsecos como também intrínsecos, assim como, em materiais dielétricos os portadores de cargas tendem a "saltar" das regiões de menor condutividade (grãos) para regiões de maior condutividade (contorno de grãos).

Valores da constante dielétrica, ε´, e da tangente de perda, tg(δ), para o intervalo de frequências de 100 Hz à 1 MHz estão dispostos na tabela 5. Mais uma vez a diferença entre os valores de ε´ para cada um dos pontos aferidos na mesma frequência, trazem diferenças que variam entre 8% e 14%, o que novamente revela a elevada homogeneidade do filme. O alto valor da tangente de perda à frequência de 100 Hz pode ser atribuído ao fato de que nesta frequência os dipolos não se orientam muito bem no sentido do campo aplicado devido a elevada condução em baixa frequências, o que torna os valores de ε´ não muito representativos. Porém, conforme a frequência aumenta, ocorre uma melhor orientação dos dipolos, bem como uma diminuição da tangente da perda dielétrica.

Tabela 5. Valores da constante dielétrica real e da tagente de perda nos pontos A, B e C em frequências distintas.

Frequência (Hz)	ε'_{A1}	ε'_{A2}	ε'_{B1}	ε'_{C1}	ε'_{C2}	tg (%) A1	tg (%) A2	tg (%) B1	tg (%) C1	tg (%) C2
100	56	55	55	59	61	90	57	65	69	66
1k	36	35	38	37	38	34	30	28	37	31
2k	33	32	35	33	34	26	25	22	29	24
10k	28	27	30	27	30	15	15	13	16	14
100k	25	24	27	24	27	8	9	8	8	8
1M	26	25	28	25	29	13	12	13	12	12

Esses resultados deixam claro que mesmo fazendo o uso de técnicas mais acessíveis financeiramente para a síntese de filmes finos de BFPT, os resultados tendem a ser satisfatórios, mesmo quando comparados à técnicas mais vistosas como o PLD e Sputtering.

A figura 6.39, ilustra o diagrama de Argand para o filme fino de BFPT depositado em substrato de Pt. Seu comportamento traz uma mudança em relação ao filme depositado

em ITO (Fig. 6.27), pois apresenta um comportamento condutivo por toda a faixa de frequências analisada. Este comportamento condutivo pode estar relacionado ao fato de que a constante dielétrica imaginária, ε´´, está diretamente relacionada a condutividade[32], e como exposto no gráfico da figura 6.37, houve uma diminuição na constante dielétrica imaginária, o que consequentemente torna o filme mais resistivo para altas frequências. Porém, a janela de frequências utilizadas não foi suficiente para poder analisar a presença de um possível segundo semicírculo, o que por sua vez viria a comprovar tal advento. Dessa forma, futuras análises em faixas de frequências mais elevadas se faz necessário.

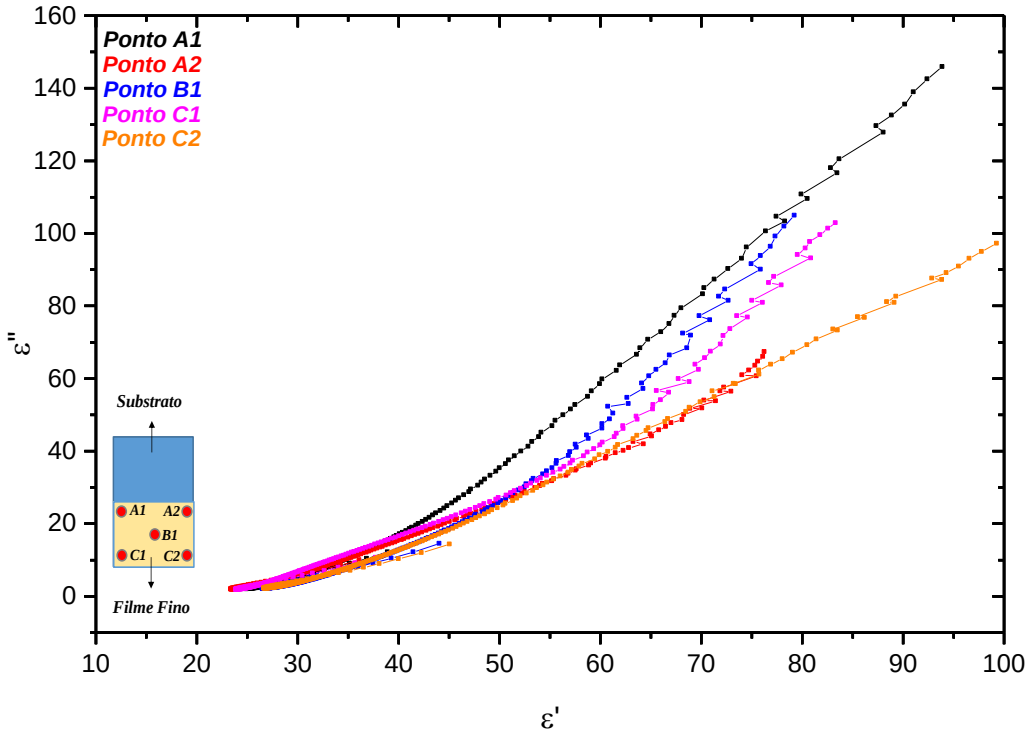


Figura 6.39 - Diagrama de Argand para o filme fino de BFPT depositado em Platina.

De forma geral, o comportamento da constante dielétrica para o filme fino de BFPT em substrato de Platina está muito próximo ao encontrado na literatura [91,94,103,111]. Além disso, os baixos valores da tangente de perda indicam que os valores obtidos para ε´ devem ser os mais próximos do valor real dessa grandeza para o filme fino de BFPT na fase *R*3*m*. Porém, o contexto geral dos resultados mostra que a resposta do filme fino feito por meio de uma técnica muito mais acessível financeiramente e com espessura próxima a filmes ultrafinos (90 nm) não apresenta nenhuma divergência considerável em relação

32 A constante dielétrica imaginária ε´´ está relacionada com a condutividade por: $\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$

as demais técnicas de síntese. Novamente, aprofundamentos das análises dielétricas, para conhecer de forma mais detalhada das propriedades dielétricas dos filmes finos são necessários, e a implementação de medidas realizadas em função da temperatura, assim como, uma cuidadosa verificação de ajustes oriundos de modelos teóricos como de Debye ou Cole-Cole.

Seguindo a mesma linha de raciocínio usada na caracterização dos filmes finos de BFPT depositados em substrato de ITO, as análises da densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) foram realizados no intuito de compreender quais mecanismos de corrente de fuga poderiam estar presentes nos filmes finos depositados sobre Pt. Assim, a figura 6.40 traz o comportamento da densidade de corrente do filme fino de BFPT depositado em substrato de Pt.

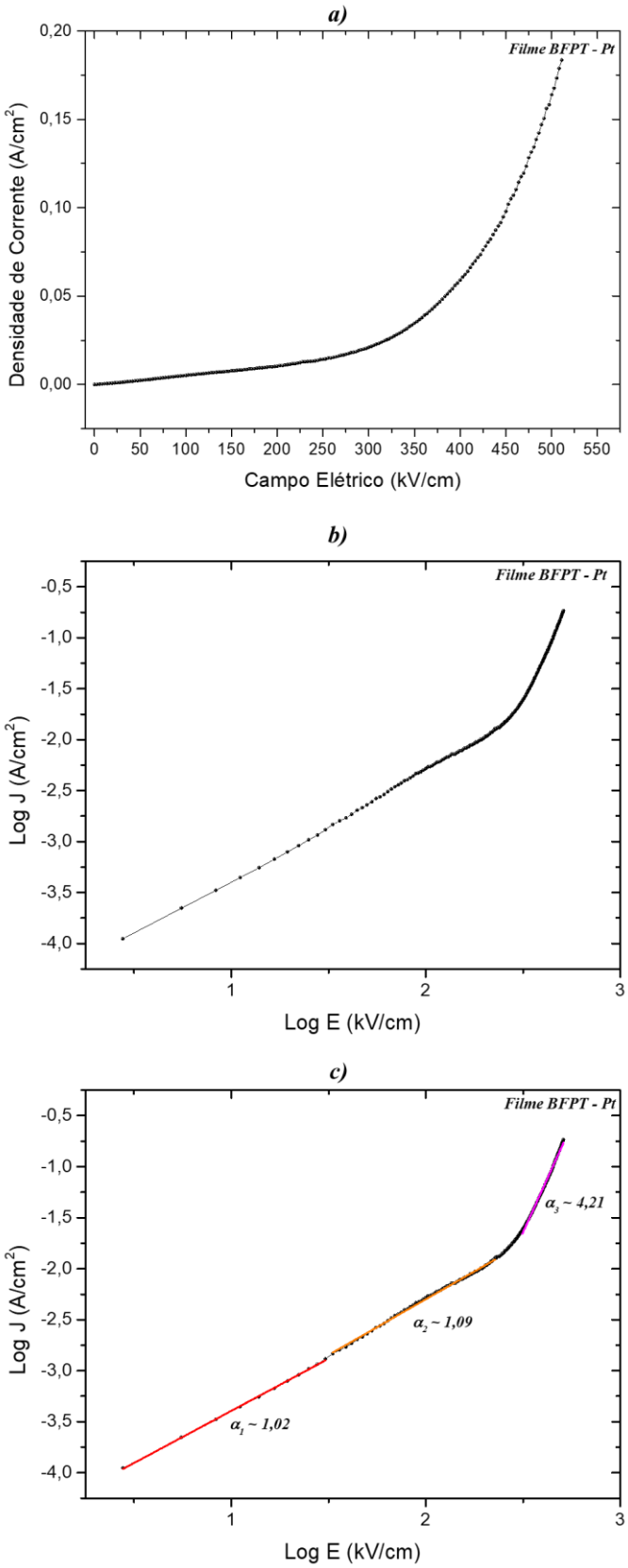


Figura 6.40 - Gráfico de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) em (a), com aplicação da escala dilog (b) e com destaque para o ajuste linear para as regiões 1, 2 e 3 (c), depositado em substrato de Platina para o filme fino de BFPT.

O gráfico da figura 6.40 (b) traz a relação log (J) x log (E), e indica um comportamento com características lineares, com duas inclinações, até o campo elétrico atingir 240 kV/cm. As inclinações apresentam valores de 1,02 e 1,09 (Fig. 6.38(b)) e correspondem a um comportamento tipicamente ôhmico. A densidade de corrente variou entre 4,42 x 10^{-4} A/cm^2 para 10 kV/cm, alcançando 5,17 x 10^{-3} A/cm^2 em 100 kV/cm e 13,3 x 10^{-3} A/cm^2 em 240 kV/cm (Fig. 6.40 (a)). Após este comportamento ôhmico, observa-se um aumento abrupto da condutividade, de maneira que a inclinação salta para 4,21 em elevados campos elétricos. Esse aumento abrupto ocorre porque o fluxo de corrente aumenta conforme aumenta-se o campo elétrico de maneira que os portadores de carga injetados pelos eletrodos não são mais aprisionados, o que leva a um aumento na corrente de fuga. O campo elétrico (ou tensão) no qual isso ocorre, é chamado de tensão limite do preenchimento de armadilhas (TFL – *Trap-filled Limited Voltage*). Neste caso a densidade corrente é proporcional a E^n com $n > 2$ [163].

Assim, fica claro que para campos elétricos acima da região de comportamento ôhmico (~240 kV/cm), algum outro tipo de mecanismo para a corrente de fuga, que não seja o SCLC, é atuante. Logo, com o mesmo procedimento feito para análise em substrato de ITO, as figuras 6.41 e 6.42 trazem as curvas de tentativas de identificação dos demais mecanismos, para uma análise de sua inclinação e consequente cálculo da constante dielétrica óptica do filme fino (Eq. 48).

As inclinações das retas presentes na parte linear dos gráficos 6.41 e 6.42, obtém-se os valores de 5,11 x 10^{-5} para efeito Schottky e 0,038 para a emissão Poole-Frenkle. Mais uma vez fica claro que os valores estão muito distantes do valor teórico da constante dielétrica óptica (6,25 - 7,13), provando a inexistência desses mecanismos da corrente de fuga no filme fino de BFPT depositado sobre Platina.

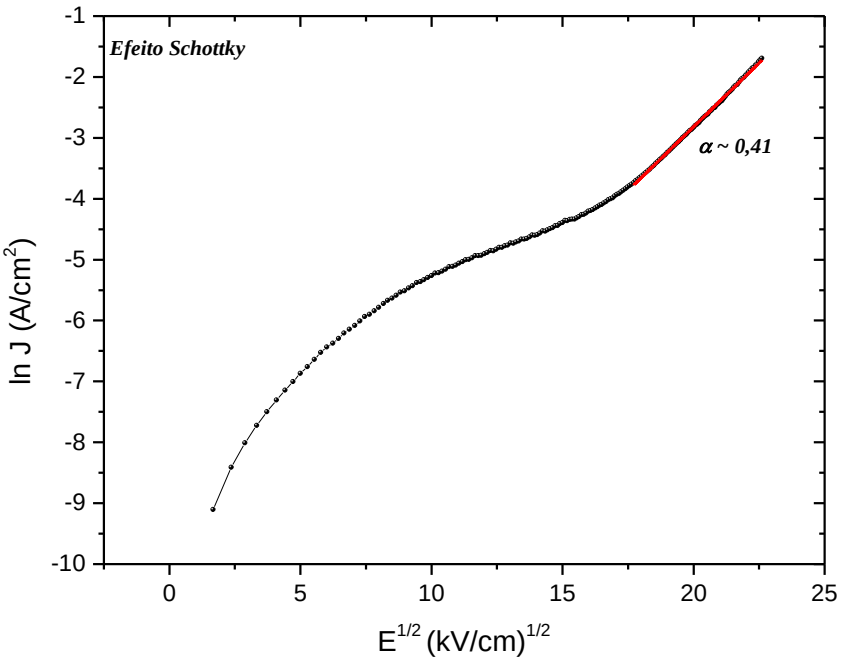


Figura 6.41 - Ajuste linear para o gráfico ln (J) x $E^{1/2}$, com objetivo de verificar o possível mecanismo do efeito Schottky para corrente de fuga filme fino de BFPT depositado em substarto de Platina.

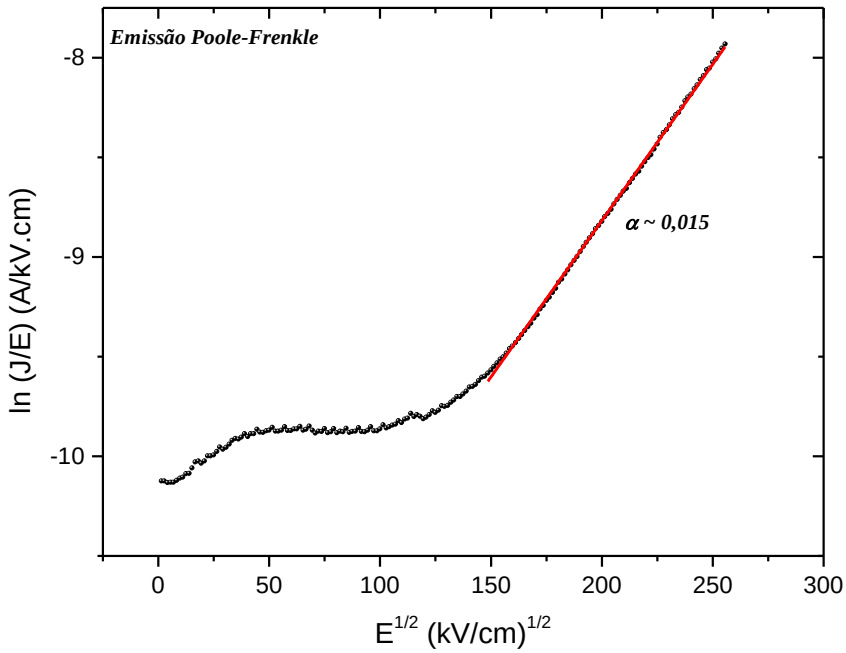


Figura 6.42 - Ajuste linear para o gráfico ln (J/E) x $E^{1/2}$, com objetivo de verificar o possível mecanismo da Emissão Poole-Frenkle para corrente de fuga do filme fino de BFPT depositado em substarto de Platina.

O gráfico do mecanismo de tunelamento de Fowler-Nordheim é montado e analisado (Fig. 6.43), e demonstra mais uma vez um ligeiro comportamento linear com inclinação negativa na região de campo elétrico elevado (a partir de 240 kV/cm), o que indica sua presença. Mais uma vez, a injeção dos portadores de cargas através dos eletrodos ocorreu pelo processo de tunelamento apenas no momento em que o campo atingiu um elevado valor (E > 240 kV/cm). Porém, no caso da Platina, o valor de campo elétrico em que ocorre o tunelamento é bem superior aos do ITO, o que pode indicar uma interface bem menos defeituosa nesses filmes.

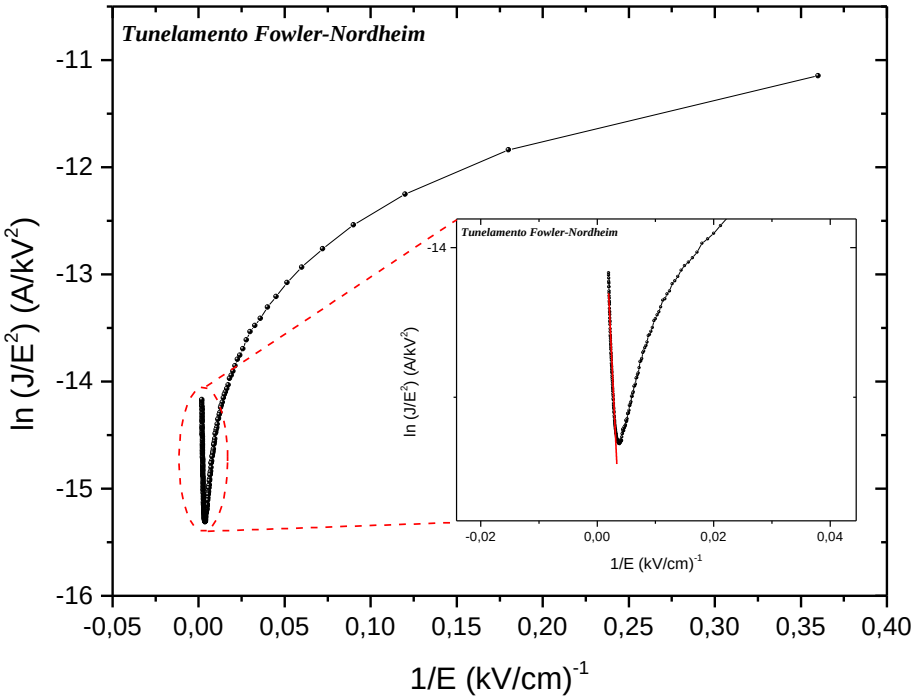


Figura 6.43 - Gráfico ln (J/E^2) x 1/E, com objetivo de verificar o possível mecanismo de tunelamento de Fowler-Nordheim para corrente de fuga do filme fino de BFPT depositado em substarto de Platina. Destaque para a região linear (figura inserida no gráfico) em elevado campo elétrico (240 kV/cm).

Os resultados apresentados para filme fino de BFPT depositado em substrato de Platina concordam muito bem com os apresentados na literatura, tanto em comportamento quanto em resultados quantitativos, o que demonstra mais uma vez a alta qualidade de nosso filme, com o diferencial de ser bem mais fino que aqueles apresentados nos trabalhos listados na tabela 2.

Da mesma forma que o filme depositado em ITO, foi realizada a medida de curva C-V e histerese ferroelétrica para o filme depositado em Platina. Porém, infelizmente não

houve êxito nas medidas de histerese ferroelétrica, uma vez que aplicamos o máximo de campo elétrico que nosso aparato experimental suportava e não houve qualquer indício de orientação dos domínios. A não observação do ciclo de histerese pode estar associado ao fato de que nosso filme de BFPT depositado em Platina é muito fino (90 nm), o que torna a orientação de seus domínios muito mais complexa, principalmente devido ao fenômeno da fixação (*domain pinning*) entre filme e substrato.

Já a curva C-V do filme de BFPT depositado em Platina está exposta no gráfico 6.44.

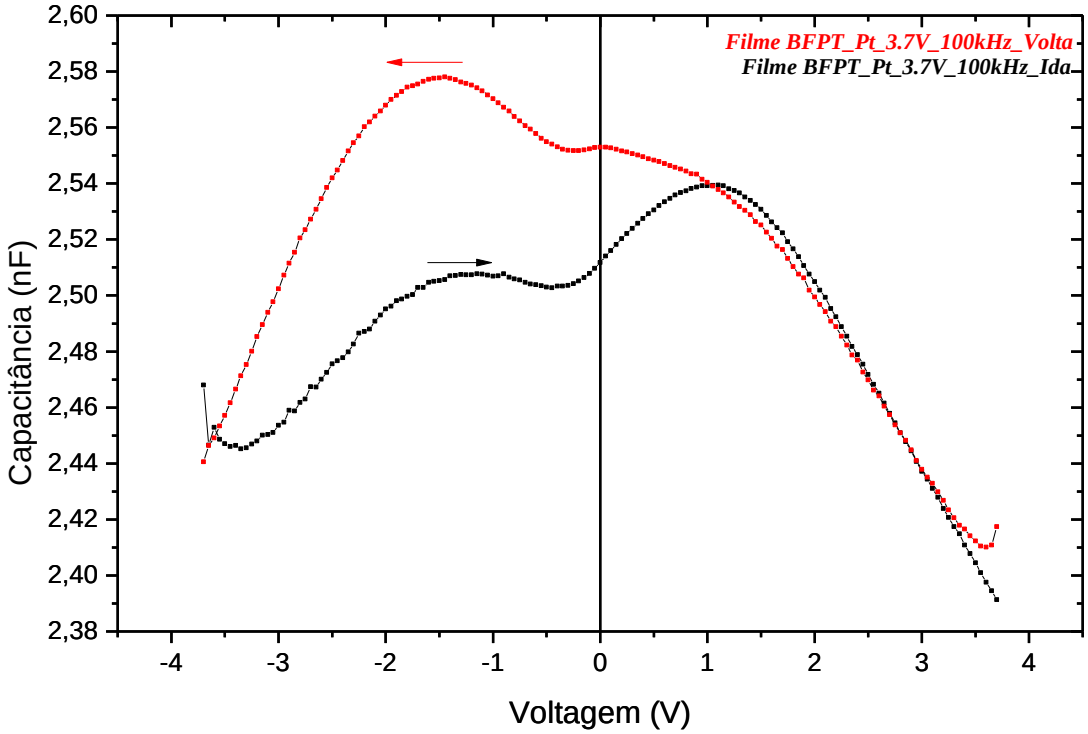


Figura 6.44 - Gráfico que ilustra o comportamento das curvas C-V obtidas para os filmes finos de BFPT depositado em substrato de Platina, na frequência de 100 kHz.

É possível verificar um comportamento capacitivo em tensões elétrica positivas e negativas, o que pode indicar uma melhor interface entre filme e eletrodo quando comparado com o ITO. Isso vem a confirmar o fato de que o tunelamento Fowler-Nordheim observado no filme depositado na Platina, surgiu em um campo elétrico bem superior ao observado no ITO (figuras 6.43 e 6.33 respectivamente), o que indica a formação de interface filme-eletrodo mais bem organizada no filme de BFPT depositado em substrato de Platina. Novamente, é verificado uma assimetria nos valores de máximo

de capacitância, que podem ser relacionado as diferentes funções trabalho dos eletrodos utilizados (Pt e Hg).

6.5. *Caracterizações Fotovoltaicas*

Tomando como ponto de partida a crescente aplicabilidade de materiais ferroelétricos no campo da geração de energia fotovoltaica, e tendo como principal argumento a evolução dos resultados obtidos em filmes de BFO nos últimos anos [164] [165], análises direcionadas à caracterização fotovoltaica, bem como a resposta fotovoltaica revelada por meio de uma fotovoltagem, foram efetuadas nos filmes finos de BFPT depositados sobre substrato de ITO, na faixa de frequências para a radiação luminosa na região do visível.

O gráfico 6.45 traz os espectros de transmitância e absorbância do filme fino de BFPT depositado sobre o ITO, no intervalo de frequências que vai desde ultravioleta (UV) até o infravermelho, adquiridos via espectroscopia UV-Vis.

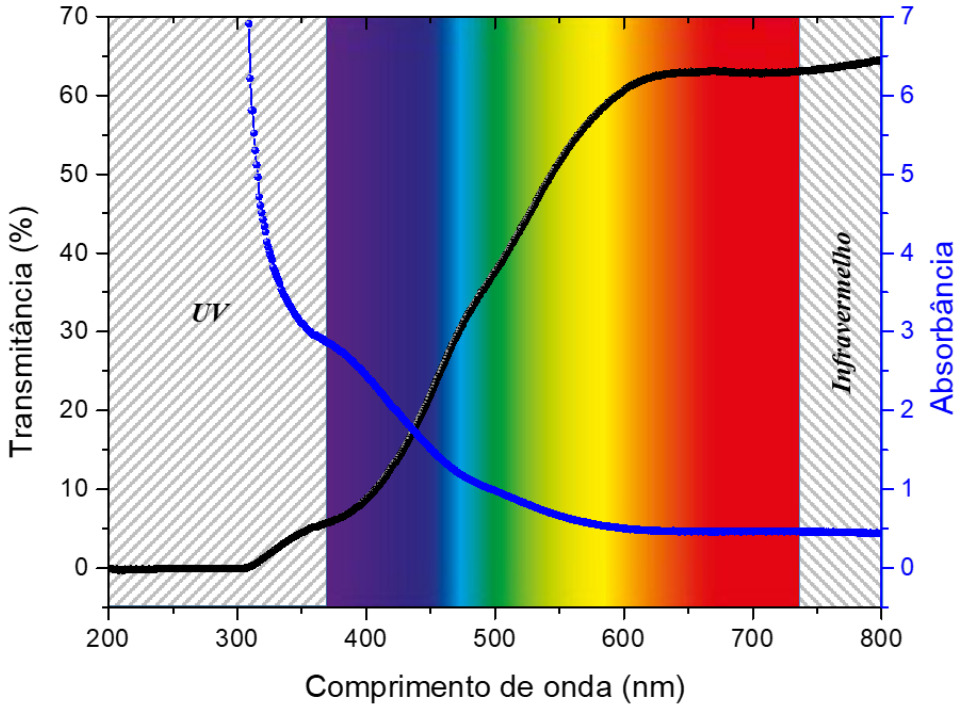


Figura 6.45 - Comportamento da transmitância e absorbância em relação ao comprimento de onda, para o filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO.

Observar-se uma faixa razoável de absorção de luz que se estende do laranja (λ ~ 625 nm) ao violeta (λ ~ 400 nm), com a transmitância passando de 8% para 62% respectivamente. Usando o método de Tauc [166,167], foram calculados os *gaps* direto[33] e indireto[34] do filme fino, conforme dispostos pelas figuras 6.46 e 6.47, respectivamente. As extrapolações, indicam um *band gap* direto de 3,94 eV, e um *band gap* indireto de 2,49 eV. Tais resultados se assemelham à dispositivos fotovoltaicos que utilizam múltiplas junções (Tandem), com materiais de gaps diferentes, com o objetivo de ampliar o espectro de absorção de luz e, consequentemente, aumentar a eficiência fotovoltaica [168]. Nota-se que os *band gap* direto e indireto coincidem com os gaps do BFO (entre 2,2 e 2,8 eV) [169] e do PT (~ 3,9 eV) [170], o que por sua vez leva a crer que as aferições estão de acordo com os materiais utilizados para a formação do filme fino de BFPT.

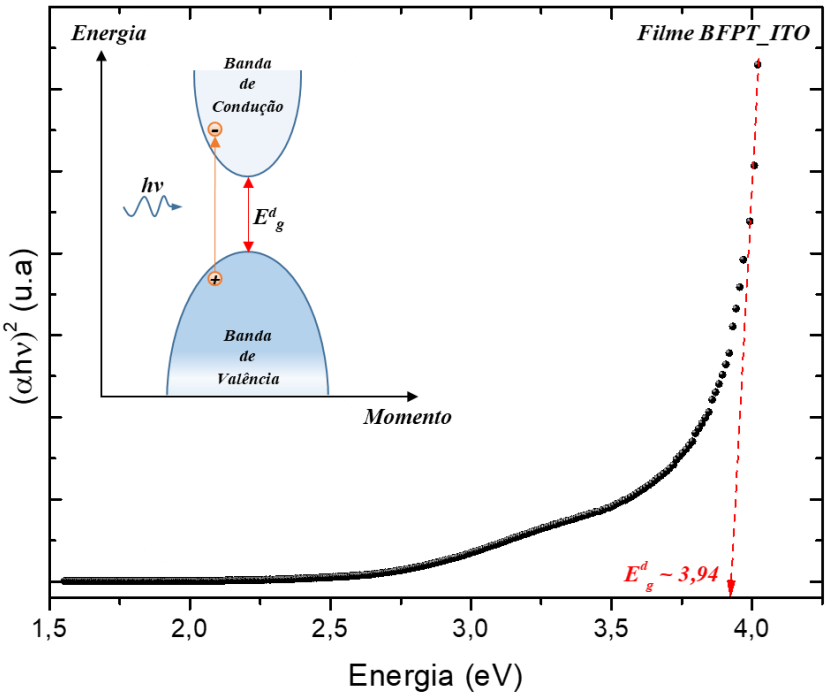


Figura 6.46 - Extrapolação do método de Tauc para o cálculo da energia de gap direto (E^d_g) do filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO. Esquematização do gap direto (Figura inserida no gráfico).

[33] *Quando a parte mais baixa da banda de condução está localizada no mesmo ponto e momento do topo da banda de valência, a transição eletrônica é dita direta (inset fig. 6.46).*
[34] *Para materiais onde a parte mais baixa da banda de condução se encontra deslocada do topo da banda de valência, a transição direta é proibida, de maneira que a transição só poderá ocorrer se for intermediada por absorção ou emissão de fônons (inset fig. 6.47).*

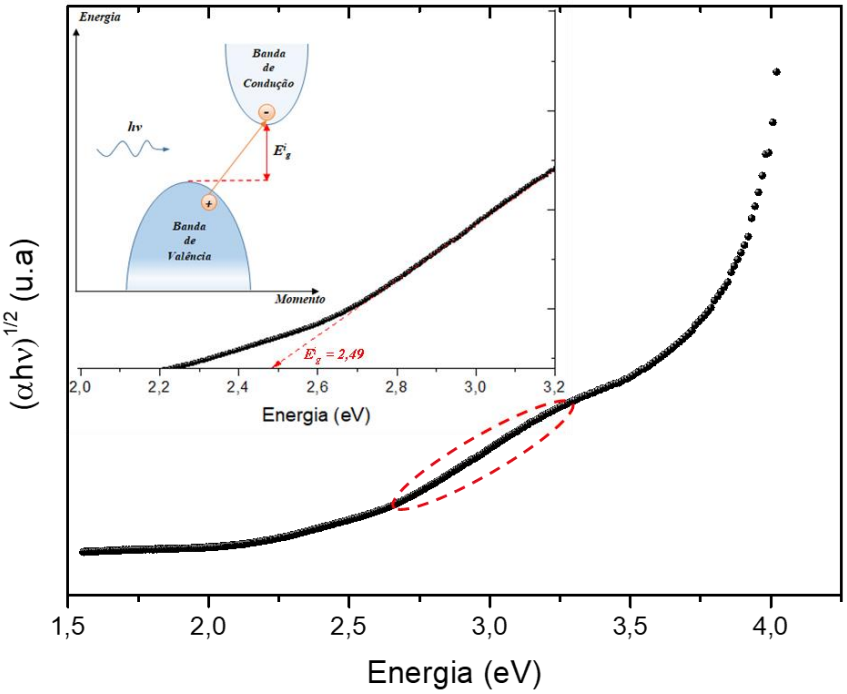


Figura 6.47 - Extrapolação do método de Tauc para o cálculo da energia de gap indireto (E^i_g) do filme fino de BFPT depositado em ITO. Esquematização do gap indireto (Figura inserida no gráfico).

Por fim, duas análises de respostas fotovoltaicas foram obtidas. Em um primeiro momento, o filme foi submetido a exposição periódica da luz (*on/off*) de maneira a conhecer a reposta fotovoltaica em circuito aberto. O gráfico da figura 6.48, traz esse resultado.

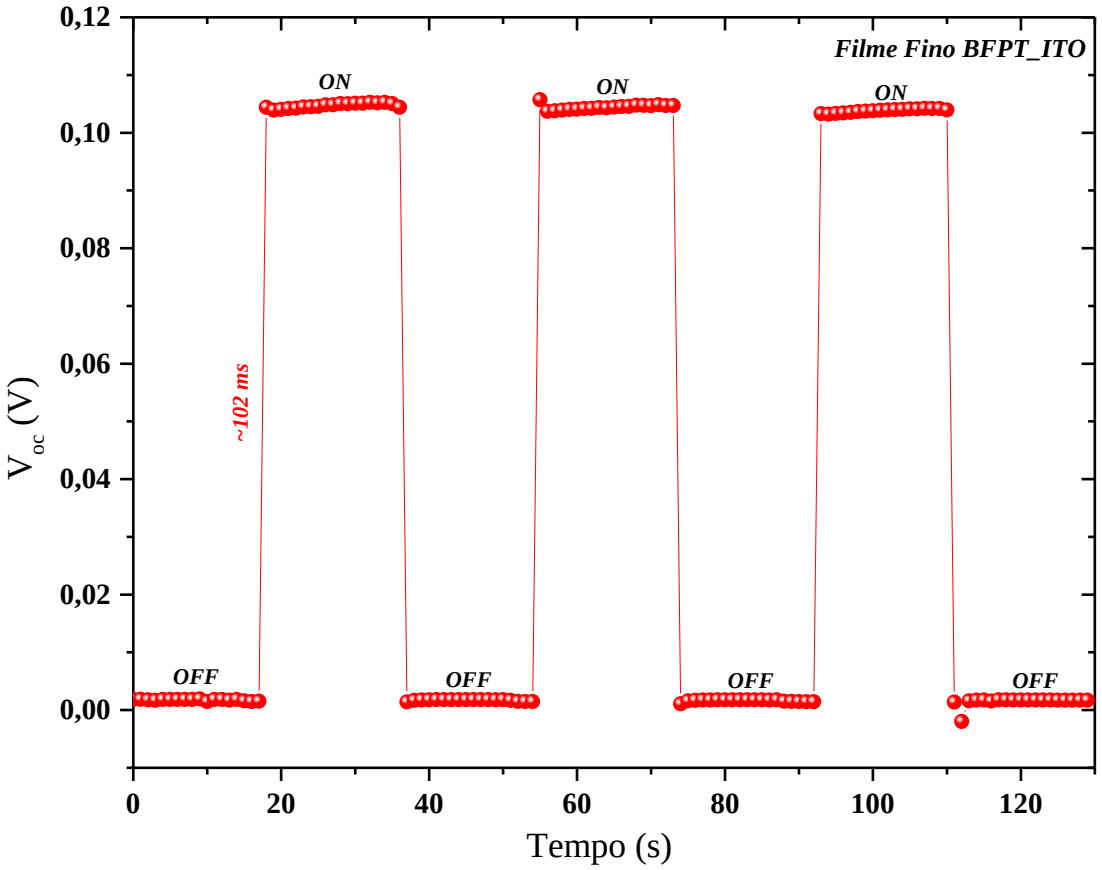


Figura 6.48 - Resposta fotovoltaica em ciructo aberto (V_{oc}) para filme fino de BFPT depositado em substrato de ITO, sob iluminação de uma lâmpada com potência de 300W.

A reposta obtida revela uma fotovoltagem de um pouco mais 100 mV quando o filme é submetido a iluminação a cada 20 segundos, o que comprova a existência de um efeito fotovoltaico intrínseco da camada do filme fino de BFPT, dentro do espectro visível. Também fica claro que a resposta fotovoltaica ocorre de forma rápida, próximo a 102 ms. Esse resultado se assemelha aos processos de carga e descarga de capacitores presentes em circuitos RC, o que atesta o comportamento capacitivo do filme. Esse resultado também torna plausível considerar que um dos fatores que contribuem para essa resposta fotovoltaica alta, vem do campo de polarização que surge em materiais ferroelétricos devido aos domínios ferroelétricos que aparecem para diminuir as tensões estruturais em compostos como o BFPT, por exemplo. Assim eles ajudam a impedir que os pares elétron-buraco gerados devido ao efeito fotovoltaico se recombinem [171,172].

Logo, a recombinação desses pares elétron-buraco ocorrem por meio de uma ligação "externa" do material, ou seja, passagem dos elétrons por um dispositivo a ser energizado (lâmpada, por exemplo), conforme esquematizado na figura 2.21 (b), demonstrando que

seu funcionamento ocorreu via fotovoltagem, de maneira a comprovar o efeito fotovoltaico.

A figura 6.49 ilustra o resultado da aplicação da técnica de p-KFM sobre a superfície do filme fino de BFPT depositado sobre substrato de ITO, com e sem incidência de luz.

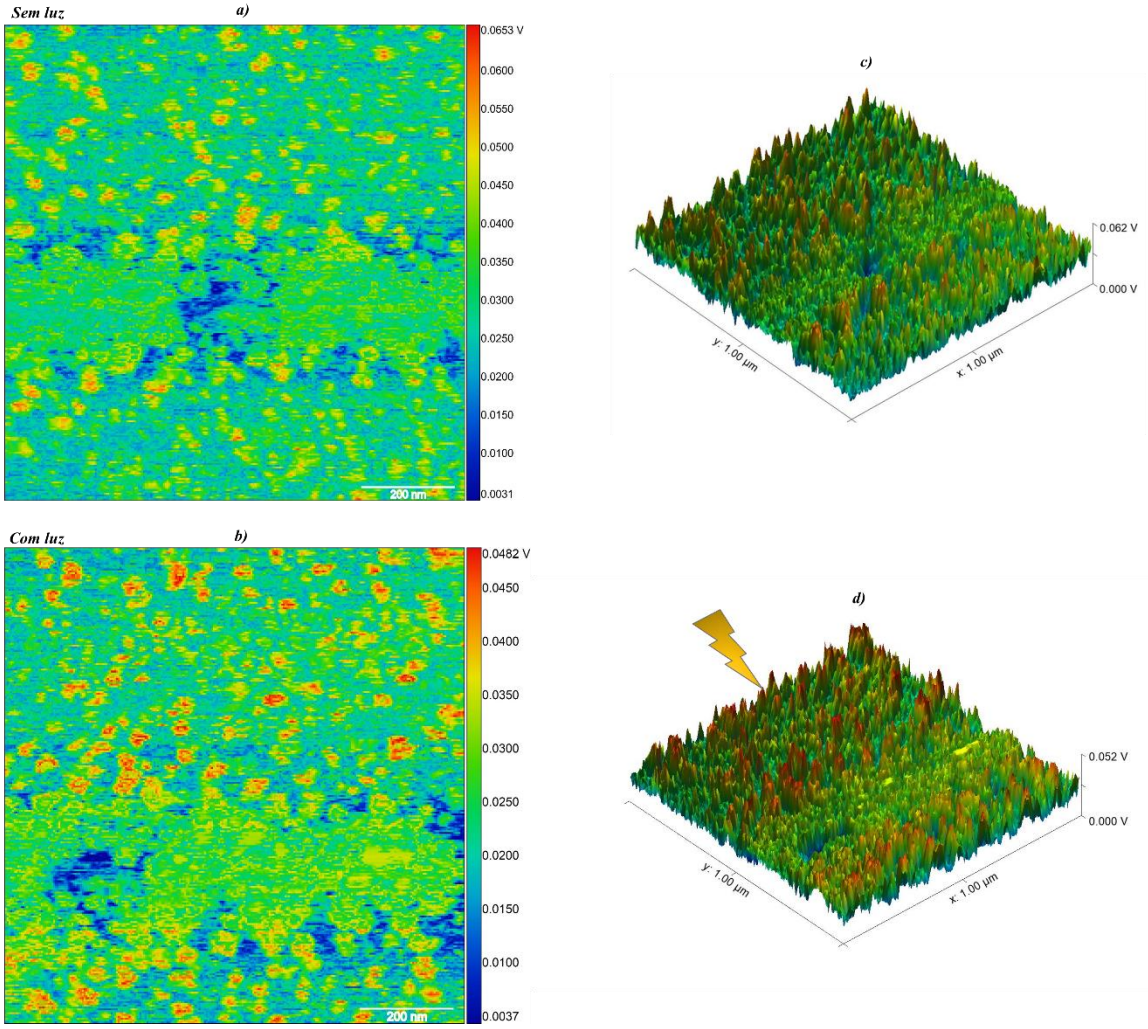


Figura 6.49 – Superfície do filme fino de BFPT depositado sobre substrato de ITO e sujeito a medida de p-KFM. (a) análise em 2D e em (b) 3D para o filme sem qialquer iluminação, bem como (c) análise em 2D e (d) 3D com efeito da ilumnação de uma lâmpada de 300W.

A imagens da figura 6.49, ilustra as análises da mudança de potencial na superfície do filme fino de BFPT depositado sobre substrato de ITO, quando livre de qualquer incidência luminosa (2D(a) e 3D(c)), e quando submetido a 15 minutos de iluminação (2D (b) e 3D(d)). Nessa análise, basicamente, é analisado a diferença de potencial de contato (V_s) entre a ponta *(tip)* e a amostra em análise. Assim, o mapa de potencial exposto na figura 6.49, traz uma diminuição de 0,0653 V para 0,0482 V na diferença de potencial do

filme, quando exposto a luz. Isso sugere que cargas (elétrons) foram induzidas para superfície do filme (superfície com tom mais avermelhado) quando comparadas com a aferição no escuro, revelando assim o caráter fotovoltaico do filme. A convicção de que essas cargas surgem devido ao efeito fotovoltaico vêm do fato de que as medidas realizadas pela técnica p-KFM envolvem apenas forças de atração e repulsão, ou seja, não existe a aplicação de nenhuma voltagem externa, o que leva a crer que a energia recebida pelos elétrons para que eles pudessem se movimentar à superfície se originou dos fótons vindos da luz incidente.

Também é importante salientar que essas caracterizações fotovoltaicas não foram feitas no filme fino de BFPT depositado em substrato de Platina. Isso se deve ao fato de que as caracterizações de transmitância e *band gap*, não foram possíveis devido a seu caráter opaco, bem como, o aparato experimental utilizado para aferição da fotovoltagem necessita de um material transparente, uma vez que a medida foi feita sem a deposição de qualquer contato elétrico permanente sobre o filme para que não houvesse qualquer quebra de sua superfície e uma consequente inutilização do mesmo.

6.6. Discussão Geral dos Resultados

Análises estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes finos da solução sólida de (0,6)$BiFeO_3$ – (0,4)$PbTiO_3$, bem como análises estruturais do pó de BFPT processado via método Pechini, foram realizadas neste trabalho de tese de doutorado. O resultado das análises de DRX dos pós de BFPT, mostrou uma mudança estrutural da fase romboédrica *R*3*c* para romboédrica *R*3*m*, à temperatura de 700 °C. Essa mudança ficou evidenciada pelo desaparecimento do pico satélite referente ao plano (113) da simetria *R*3*c*. Os picos observados para o pó de BFPT via rota Pechini apresentaram maior largura à meia altura que aqueles presentes em monólitos, indicando a presença de cristalitos de tamanho nanométricos, posteriormente confirmados pelos resultados de microscopia eletrônica de transmissão. Do mesmo modo, os resultados das análises de DRX dos nos filmes finos da solução sólida de BFPT depositados em ambos os substratos (ITO e Pt) usados neste trabalho, revelaram a formação da fase romboédrica *R*3*m*, sem a presença de fases espúrias no limite de detecção da técnica de DRX. Constatou-se que não houve qualquer tipo de interferência dos substratos, como por exemplo, surgimento de uma orientação preferencial.

As análises de MEV deixam claro a formação de filmes finos com espessuras inferiores a 330 nm, principalmente no filme depositados sobre Pt, que apresentou-se com espessura em torno de 90 nm. Ambos os filmes apresentaram alta homogeneidade microestrutural e baixa rugosidade, bem como o não aparecimento de fissuras em suas superfícies, evidenciando uma boa aderência dos filmes finos nos substratos utilizados. Mapeamentos por EDS suportam as conclusões relativas à formação do filme fino de BFPT, uma vez que a presença dos elementos químicos da fase BFPT ficou bem caracterizada, tanto na varredura de linha como também no mapeamento de área.

As caracterizações elétricas de ambos os filmes evidenciam um comportamento tipicamente dielétrico, bem como uma dispersão que sugere a presença de uma relaxação tipo dipolar, com baixa tangente de perda. As análises de densidade de corrente revelaram um comportamento ôhmico para ambos os filmes finos em faixas diferentes de campo elétrico aplicado, sendo que o filme depositado sobre ITO é ôhmico para uma faixa de campos elétricos mais baixos ($E \leq 65$ kV/cm), enquanto o depositado sobre Pt é ôhmico em uma faixa de campos mais elevados ($E \leq 220$ kV/cm). Nota-se que com aumento da intensidade do campo elétrico aplicado surge uma considerável corrente de fuga gerada tanto pelo mecanismo SCLC quanto pelo tunelamento de Fowler-Nordheim.

Por fim, o filme fino de BFPT depositado sobre ITO apresentou uma resposta fotovoltaica rápida (102 ms) e eficaz (100 mV) quando exposto à iluminação (na faixa do visível), indicando sua potencialidade a aplicações fotovoltaicas.

7. CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos para este trabalho de tese, e tomando como base as análises realizadas tanto nos pós como também nos filmes finos da solução sólida (0,6)$BiFeO_3$-(0,4)$PbTiO_3$, foi possível chegar a algumas conclusões em termos estruturais e sobre algumas propriedades elétricas dos sistemas estudados.

A técnica experimental de *"dip-coating"*, construída com o propósito de fabricar filmes finos de BFPT, mostrou-se ser totalmente eficiente, pois nos proporcionou obter filmes homogêneos e de espessura controlada, além de permitir um controle automatizado dos parâmetros experimentais, tais como velocidade de mergulho, número de camadas e temperatura de secagem dos filmes pré-cristalização. Do mesmo modo, os aparatos experimentais desenvolvidos para a realização das medidas elétricas e fotovoltaicas, fundamentado no uso de uma gota de mercúrio, cumpriram de maneira adequada seus objetivos, fazendo com que os filmes não fossem danificados e consequentemente inutilizados durante as caracterizações experimentais. Isso contribuiu de maneira positiva, pois o mesmo filme pôde passar por variadas e repetidas análises em diferentes processos de caracterizações elétricas e fotovoltaicas, sem sofrer qualquer dano.

Os resultados de difratometria de raios X revelaram, tanto no pó como nos filmes finos de BFPT depositados sobre os substratos de ITO e Pt, a formação de uma estrutura perovskita pura com simetria romboédrica, grupo espacial *R*3*m*, a temperaturas inferiores às utilizadas em monólitos. O conjunto de resultados de DRX, MEV, TEM e AFM confirmam a formação de uma filme com espessura nanométricas, bem como tamanho médio de cristalito em torno de 14 nm e rugosidade inferior a 5 nm, evidenciando a produção de um filme com características previstas pelo método Pechini, ou seja, com padrões nanométricos. Como os filmes apresentaram espessuras de 90 nm e 330 nm, para deposições de 5 (Pt) e 15 (ITO) camadas, respectivamente, conclui-se que cada camada depositada no processo de *"dip-coating"* produz uma espessura entre 18 e 20 nm, e que o protocolo de deposição leva à produção de camadas uniformes. Esses resultados revelam ainda, que o protocolo de síntese da resina de BFPT resultou em uma resina quimicamente estável.

As caracterizações elétricas revelaram que os filmes finos apresentam um típico comportamento dielétrico, com a presença de um mecanismo de relaxação tipo dipolar. Uma corrente de fuga, de valor considerável, é observada em ambos os filmes finos, porém tais valores estão de acordo com os resultados reportados na literatura. O filme fino

depositado em substrato de ITO mostrou um comportamento resistivo em elevadas frequências, diferentemente do depositado em Pt, que apresenta um comportamento condutivo em toda faixa de frequências analisadas. Tais comportamentos ficam mais evidentes quando analisa-se os resultados de densidade de corrente, que mostram a necessidade de um campo mais elevado para que ocorra o tunelamento Fowler-Nordheim no filme em Pt do que em ITO.

Resultados oriundos das caracterizações fotovoltaicas, levaram a conclusão que o filme fino de BFPT apresenta boa potencialidade para a aplicações fotovoltaicas, uma vez que apresentou uma resposta rápida (102 ms) ao ser exposto a iluminação na faixa do visível. Esse comportamento fotovoltaico ficou ainda mais evidente com a confirmação de uma movimentação de elétrons para a superfície do filme, quando este também ficou exposto a iluminação durante à caracterização por p-KFM.

De forma geral, a construção dos aparatos experimentais para fabricação e caracterização dos filmes finos por meio de técnicas mais acessíveis financeiramente, se mostra perfeitamente adequada para a produção de filmes finos de boa qualidade, bem como os filmes apresentaram características estruturais, morfológicas e elétricas próximas ou até melhores do que aquelas reportadas pela literatura, deixando claro que os objetivos iniciais deste trabalho foram cumpridos de forma integral e satisfatória.

Perspectivas

Várias são as perspectivas de trabalhos futuros em face aos resultados obtidos. Perspectivas que vão desde a continuação e aperfeiçoamento das caracterizações elétricas, principalmente em medidas realizadas em função da temperatura e em diferentes faixas de frequências, para melhor compreender os conceitos de densidade de corrente e os mecanismos presentes na corrente de fuga, bem como compreender melhor o comportamento dielétrico dos filmes finos. Outra análise importante, vem com a implementação da microscopia de força de piezoresposta (PFM), que ajudaria a revelar ainda melhor, propriedades ferroelétricas dos filmes finos processados.

A montagem completa de uma célula solar com o filme fino da solução sólida de BFPT, combinando-o com outros semicondutores em junções do tipo *pn* (variadas camadas no formato de *waffer*,) tende a ajudar na compreensão do real potencial de aplicação fotovoltaica do BFPT.

Por fim, a implementação das caracterizações magnéticas dos filmes finos de BFPT se faz necessário para que se possa compreender suas propriedades magnéticas posto que o BFPT é um multiferroico magnetoelétrico e com elevado acoplamento magnetoleétrico.

8. BIBLIOGRAFIA

[1] C. B. Carter, e M. G. Norton, "Ceramic materials: Science and engineering," *Ceram. Mater. Sci. Eng.*, pp. 1-766, 2013.

[2] N. A. Spaldin, "Multiferroics: Past, present, and future," *MRS Bull.*, vol. 42, no. 5, pp. 385-389, 2017.

[3] O. Lucon, e J. Goldemberg, "Energias renováveis: um futuro sustentável," *Rev. USP*, vol. 72, pp. 6-15, 2007. [Online] Available: http://www.periodicos.usp.br/revusp/article/viewFile/13564/15382.

[4] C. Breyer, *et al.*, "Solar photovoltaics demand for the global energy transition in the power sector," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 26, no. 8, pp. 505-523, 2018.

[5] P. K. Weimer, "The TFT A New Thin-Film Transistor," *Proc. IRE*, vol. 50, no. 6, pp. 1462-1469, 1962.

[6] R. Ruther, "Edifícios Solares Fotovoltaicos," 2004.

[7] N. A. Spaldin e R. Ramesh, "Advances in magnetoelectric multiferroics," *Nat. Mater.*, vol. 18, no. 3, pp. 203-212, 2019.

[8] J. F. V. Masteghin, "Síntese e propriedades de filmes finos multiferróicos de $BiFeO_3$," Universidade estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, 2017.

[9] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier e M. Trassin, "The evolution of multiferroics," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 8, 2016.

[10] R. Thomas, J. F. Scott, D. N. Bose e R. S. Katiyar, "Multiferroic thin-film integration onto semiconductor devices," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 22, no. 42, 2010.

[11] M. M. Vopson, "Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 40, no. 4, pp. 223-250, 2015.

[12] N. A. Hill, "Why are there so few magnetic ferroelectrics?," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 29, pp. 6694-6709, 2000.

[13] L. W. Martin *et al.*, "Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 43, 2008.

[14] D. I. Khomskii, "Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 306, no. 1, pp. 1-8, 2006.

[15] V. J. Folen, G. T. Rado, e E. W. Stalder, "Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr_20_3," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 6, no. 11, 1961.

[16] M. Liu e Z. Zhou, "Integrated Multiferroic Heterostructures and Applications," Wiley-VCH, 2019.

[17] G. Catalan and J. F. Scott, "Physics and applications of bismuth ferrite," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 2463-2485, 2009.

[18] F. J. Gaiotto, "Desenvolvimento de Sensores Magnetoelétricos Multifuncionais e sua Integração em Dipositivos Inteligentes: Detecção de Correntes Elétricas e Campos Magnéticos," Universidade Estadual de Maringá, 2017.

[19] M. S. Bernardo, "Synthesis, microstructure and properties of $BiFeO_3$-based multiferroic materials: A review," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 53, no. 1, pp. 1-14, 2014.

[20] Y. M. Camejo, "Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em Ferrita de Bismuto"., 2017. Available: https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/19799/1/EstudosPropriedadesFisicas.pdf.

[21] M. Kenzelmann *et al.*, "Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO3," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 8, pp. 27-30, 2005.

[22] W. D. Callister, e D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering An*

Introduction, 9th edition. Wiley, 2013.

[23] T. Wolfram, e S. Ellialtioglu, *Electronic and Optical Properties of D-band Perovskites*. Cambridge University Press, 2006.

[24] J. M. Santos "Síntese, caracterização estrutural e magnética das perovskitas complexas $La_{0.9}Tr_{0.1}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$," Universidade Estadual de Sergipe, 2016.

[25] M. A. Peña, e J. L. G. Fierro, "Chemical structures and performance of perovskite oxides," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 7, pp. 1981-2017, 2001.

[26] J. B. M. Wanderley, F. M. M. Borges, J. P. Ribeiro, P. M. Pimentel, e D. M. A. Melo, "Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo $La_{0,8}Ca_{0,2}MO_3$ (M = Co ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva," *Ceramica*, vol. 59, no. 349, pp. 156-159, 2013.

[27] R. A. M. Gotardo, "Mecanismos de Ferroeletricidade em Materiais Multiferróicos Magnetoelétricos," Universidade Estadual de Maringá, 2011.

[28] Q. Chen *et al.*, "Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications," *Nano Today*, vol. 10, no. 3, pp. 355-396, 2015.

[29] Y. N. Venevtsev, G. S. Zhdanov, S. P. Solov'ev, E. V. Bezus, V. V. Ivanova, S. A. Fedulov, e A. G. KapyshevY. *Sov. Phys. - Crystallogr.*, vol. 5, p. 594, 1960.

[30] S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinski, I. L. Pyatigorskaya, et al. "Complete phase diagram of the $PbTiO_3$–$BiFeO_3$ system," *Sov. Phys. Cryst.* vol. 6, p. 375–378, 1964.

[31] J. Wang *et al.*, "Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures," *Science* vol. 299, no. 5613, pp. 1719-1722, 2003.

[32] N. A. Spaldin, e M. Fiebig., "The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics," *Science*, vol. 309, no. July, pp. 391-392, 2005.

[33] T. J. Stevenson, "Magnetic and eletric properties of bismuth ferrite lead titanate ceramics," University of Leeds, 2010.

[34] J. Kaczkowski, M. Pugaczowa-Michalska, and A. Jezierski, "Electronic structure of $BiFeO_3$ in different crystal phases," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 127, no. 2, pp. 266-268, 2015.

[35] G. H. Perin, "Estudos ab initio e de Estrutura Eletrônica do Sistema Multiferróico $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$" Universidade Estadual de Maringá, 2017.

[36] E. K. Akdogan, C. J. Rawn, W. D. Porter, E. A. Payzant, e A. Safari, "Size effects in $PbTiO_3$ nanocrystals: Effect of particle size on spontaneous polarization and strains," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 8, pp. 084305, 2005.

[37] F. F. Valdirlei, "O Composto $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ Dopado com La: Relações propriedade/estrutura," Universidade Estadual de Maringá, 2011.

[38] W. M. Zhu, H. Y. Guo, and Z. G. Ye, "Structural and magnetic characterization of multiferroic $(BiFeO_3)_{1-x}$ $(PbTiO_3)_x$ solid solutions," *Phys. Rev. B.*, vol. 78, no. 1, pp. 014401, 2008.

[39] D. I. Woodward, I. M. Reaney, R. E. Eitel, and C. A. Randall, "Crystal and domain structure of the $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ solid solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 5, pp. 3313-3318, 2003.

[40] S. Bhattacharjee, S. Tripathi, and D. Pandey, "Morphotropic phase boundary in (1-x) $BiFeO_3$-$xPbTiO_3$: Phase coexistence region and unusually large tetragonality," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 4, pp. 042903, 2007.

[41] A. J. Bell, A. X. Levander, S. L. Turner, and T. P. Comyn, "Internal stress and phase coexistence in bismuth ferrite-lead titanate ceramics," *IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, pp. 406–409, 2007.

[42] T. E. Hooper and A. J. Bell, "Landau-Devonshire derived phase diagram of the $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ solid solution," *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 10, pp. 104102, 2020.

[43] S. Bhattacharjee, V. Pandey, R. K. Kotnala, and D. Pandey, "Unambiguous evidence for magnetoelectric coupling of multiferroic origin in $0.73BiFeO_3$-

0.27$PbTiO_3$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 1, pp. 1-4, 2009.
[44] V. F. Freitas *et al.*, "Structural phase relations in perovskite-structured BiFeO3-based multiferroic compounds," *J. Adv. Ceram.*, vol. 2, no. 2, pp. 103-111, 2013.
[45] W. Zhu, "Studied by Piezoresponse Force Microscopy," vol. 56, no. 8, pp. 1569–1573, 2009.
[46] V. V. S. S. S. Sunder, A. Halliyal, and A. M. Umarji, "Investigation of tetragonal distortion in the $PbTiO_3$-$BiFeO_3$ system by high-temperature x-ray diffraction," *J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 5, pp. 1301-1306, 1995.
[47] W. M. Zhu and Z. G. Ye, "Effects of chemical modification on the electrical properties of 0.67$BiFeO_3$-0.33$PbTiO_3$ ferroelectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1435-1442, 2004.
[48] V. F. Freitas, "Mecanosíntese e caracterizações ferróicas de cerâmicas de (1-x)$BiFeO_3$-(x)$PbTiO_3$," Universidade Estadual de Maringá, 2009.
[49] L. F. Cótica *et al.*, "Ferroic states in la doped $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ multiferroic compounds," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 11, 2012.
[50] M. F. R. Gontijo, "Investigação das Propriedades Elétricas de Magnéticas no Composto $BaNb_XFe_{2-X}O_4$," pp. 1-127, 2007.
[51] K. C. Kao., *Dielectric Phenomena in Solids*. Academic Press, 2004.
[52] L. G. D. Silveira, "Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmicas multiferroicas por meio de espectroscopia dielétrica," Universidade Estadual de Maringá, 2015.
[53] Y. Feldman, A. Puzenko, and Y. Ryabov, "Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems: Advances in Chemical Physics," vol. 133, 2006.
[54] J. Valasek, "Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt," *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 4, pp. 475-481, 1921.
[55] M. E. B. Guarín, "Estudo das Propriedades estruturais e magnéticas em composto do tipo $Yb_{1-x}Tb_xMnO_3$ (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1)," Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
[56] M. F. S. Alves, "Cerâmicas nanoestruturadas de $BaTiO_3$: Síntese e proprieades estruturais e ferróicas," Universidade Estadual de Maringá, 2012.
[57] R. B. Z. Gerbasi, "Propriedades ferróicas de soluções sólidas $NaNbO_3$-$BaTiO_3$," Universidade Estadual de Maringá, 2010.
[58] Chauhan, A., Patel, S., Vaish, R., e Bowen, C. R. "Anti-ferroelectric ceramics for high energy density capacitors", *Materials.*, vol. 8, no 12, 8009-8031, 2015.
[59] A. Mesquita, "Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$." Universidade de São Paulo, 2007.
[60] A. Firmino, M., Sousa, "Energia Solar," 2015, [Online]. Available: http://www.periodicos.usp.br/revusp/article/viewFile/13564/15382.
[61] M. J. G. Ferreira, "Inserção da Energia Solar Fotovoltaica no Brasil." 1993.
[62] A. K. Kaushika, N. D., Kishra, A., Rai, *Solar Photovoltaics*, vol. 194. 2018.
[63] F. Carlesso e L. E. Vieira, "A irradiância solar: conceitos básicos," vol. 40, 2018.
[64] L. Isabel e P. De Gomes, "Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro/Nanocristalino," 2009.
[65] D. M. Chapin, C. S. Fuller, e G. L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," *J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 5, pp. 676-677, 1954.
[66] T. D. Lee, e A. U. Ebong, "A review of thin film solar cell technologies and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, pp. 1286-1297, 2017.
[67] R. B. Heideier, "Metodologia para avaliar o emprego de técnicas de seleção e conversão da radiação solar sobre a produção de energia elétrica de células fotovoltaicas," Universidade de São Paulo, 2017.

[68] K. T. Butler, J. M. Frost, e A. Walsh, “Ferroelectric materials for solar energy conversion: Photoferroics revisited,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 838-848, 2015.
[69] S. T.S, e K. C.R, “New Materials for Thin Film Solar Cells,” *Coatings Thin-Film Technol.*, 2019.
[70] K. L. Chopra, P. D. Paulson, e V. Dutta, “Thin-film solar cells: an overview,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 23, pp. 69-92, 2004.
[71] P. A. Tipler, G. Mosca, *Física para Engenheiros e Cientistas, Vol. 3*, LTC, 2006.
[72] E. A. C. Astrath, “Princípios de uma Usina Fotovoltaica: uma aplicação ao ensino médio,” Universidade Estadual de Maringá, 2015.
[73] O. M. Morales, “Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe,” Universidade Estadual Paulista, 2012.
[74] S. A. R. Cabral, “Efeito Fotoelétrico: Uma Abordagem a Partir Do Estudo De Circuitos elétricos,” Universidade Federal de Lavras, 2015.
[75] M. A. Pinho, e J. T., Galdino, “Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos,” 2014.
[76] M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, e R. N. Bhattacharya, *Semiconductor materials for solar photovoltaic cells*. 2015.
[77] K. Wasa, M. Kitabatake e H. Adachi, *Thin Film Materials Technology*, Springer, 2013.
[78] P. G. Le Comber, A. Madan, e W. E. Spear, “Electronic transport and state distribution in amorphous Si films,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 11, no. 3, pp. 219-234, 1972.
[79] H. Frey, e H. R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*, Springer, 2015.
[80] A. R. M. Oliveira, e A. J. G. Zarbin, “Um procedimento simples e barato para a contrução de um equipamento ‘dip-coating’ para deposição de filmes finos em laboratório.,” *Quim. Nova*, vol. 28, no. 1, pp. 141-144, 2004.
[81] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2th edition, Academic Press, 2013.
[82] A. C. R. Faria, “Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de Polieletrólitos/TiO_2/CdSe Para Aplicação na Geração de Hidrogênio a Partir da Fotocatálise da Água Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de Polieletrólitos/TiO_2/CdSe,” Universidade de Caxias do Sul, 2016.
[83] O. O. Abegunde, E. T. Akinlabi, O. P. Oladijo, S. Akinlabi, e A. U. Ude, “Overview of thin film deposition techniques,” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 174-199, 2019.
[84] M. Biswas, e P. C. Su, “Chemical Solution Deposition Technique of Thin-Film Ceramic Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells,” *Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings*, 2017.
[85] R. Katoch, R. Gupta, e A. Garg, “Large ferroelectric polarization of chemical solution processed $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films,” *Solid State Commun.*, vol. 177, pp. 103-107, 2014.
[86] L. Hongri, L. Zuli, L. Qing, e Y. Kailun, “Electric and magnetic properties of multiferroic $(BiFeO_3)_{1-x}$-$(PbTiO_3)_x$ films prepared by the sol-gel process,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 6, pp. 1022-1027, 2006.
[87] M. A. Khan, T. P. Comyn, e A. J. Bell, “Large remanent polarization in ferroelectric $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films on Pt/Si substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 3, pp. 2005-2008, 2007.
[88] M. A. Khan, T. P. Comyn, e A. J. Bell, “Leakage mechanisms in bismuth ferrite-lead titanate thin films on Pt/Si substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 7, pp. 072908, 2008.
[89] W. Sakamoto, A. Iwata, e T. Yogo, “Ferroelectric properties of chemically

synthesized perovskite $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 10, 2008.

[90] S. Gupta, A. Garg, D. C. Agrawal, S. Bhattacharjee, e D. Pandey, "Structural changes and ferroelectric properties of $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films grown via a chemical multilayer deposition method," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 1, 2009.

[91] L. Chen *et al.*, "Improved dielectric and ferroelectric properties in Ti-doped $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 6, pp. 1637-1640, 2010.

[92] F. Yan *et al.*, "Multiferroic properties and temperature-dependent leakage mechanism of Sc-substituted bismuth ferrite-lead titanate thin films," *Scr. Mater.*, vol. 64, no. 5, pp. 458-461, 2011.

[93] F. Bygrave, T. P. Comyn, e A. J. Bell, "The effect of post deposition anneal temperature on the structure of $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 524, pp. 26-29, 2012.

[94] K. K. Sahoo, R. Katoch, K. Brajesh, A. Garg, e R. Gupta, "Improved ferroelectric response of pulsed laser deposited $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films around morphotropic phase boundary with interfacial $PbTiO_3$ buffer layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 6, 2020.

[95] T. P. Comyn, T. Chakraborty, R. E. Miles, e S. J. Milne, "Characterization of laser-transferred bismuth ferrite lead titanate ferroelectric thick films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 5, pp. 91-94, 2008.

[96] H. Li *et al.*, "Influence of heating rate on the crystalline properties of $0.7BiFeO_3$ - $0.3PbTiO_3$ thin films prepared by sol-gel process," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 5, pp. 1407-1412, 2010.

[97] C. Zhong, Z. Lu, X. Wang, e L. Li, "Structure and electrical properties of (100)-oriented $BiSc_{1/2}Fe_{1/2}O_3$–$PbTiO_3$ thin films with different thickness via sol–gel method," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 9, pp. 7146-7152, 2015.

[98] H. Li, C. Qiu, J. Zhu, M. Huai, e Q. Yang, "Effect of different annealing atmosphere on ferroelectric properties of $0.7BiFeO_3$-$0.3PbTiO_3$ thin films," *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 45, no. 6, pp. 1449-1454, 2016.

[99] D. Chen e J. Cheng, "Ferroelectric behavior of La and Mn co-doped $BiFeO_3$–$PbTiO_3$ thin films prepared by sol–gel method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 85, no. 2, pp. 431- 435, 2018.

[100] S. H. Kang, C. W. Ahn, H. J. Lee, e I. W. Kim, "Magnetic and Electric Properies of $0.3BiFeO_3$-$0.7PbTiO_3$ Thin Films Prepared by RF-Magnetron Sputtering," vol. 49, pp. 612–615, 2006.

[101] M. A. Khan, A. Garg, e A. J. Bell, "Pulsed laser deposition and characterization of $0.7(BiFeO_3)$-$0.3(PbTiO_3)$ thin films," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 26, no. 1, pp. 288-291, 2006.

[102] M. A. Khan, T. P. Comyn, e A. J. Bell, "Preparation and properties of tetragonal bismuth ferrite lead titanate thin films using pulsed laser deposition," *IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, pp. 370-371, 2007.

[103] L. Chen *et al.*, "Structural, dielectric and ferroelectric properties of Ti-Modified $0.72BiFeO_3$-$0.28PbTiO_3$ multiferroic thin films prepared by pulsed laser deposition," *Ferroelectrics*, vol. 410, no. 1, pp. 42-49, 2011.

[104] J. E. Liang *et al.*, "Crystalline and ferroelectric properties of $0.68BiFeO_3$-$0.32PbTiO_3$ multiferroic thin film prepared by sol-gel method," *IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, pp. 383-385, 2007.

[105] D. C. A. A. Garg, A. Kar, A. Dixit, "Sol-Gel Synthesis and Characterization of $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ Thin Films," vol. 997, pp. 2-6, 2007.

[106] W. Sakamoto, A. Iwata, M. Moriya, e T. Yogo, "Electrical and magnetic properties

of Mn-doped $0.7BiFeO_3$-$0.3PbTiO_3$ thin films prepared under various heating atmospheres," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 2-3, pp. 536-541, 2009.

[107] V. Tuboltsev, A. Savin, W. Sakamoto, A. Hieno, T. Yogo, and J. Räisänen, "Nanomagnetism in nanocrystalline multiferroic bismuth ferrite lead titanate films," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 11, pp. 5603-5613, 2011.

[108] S. Gupta *et al.*, "Absence of morphotropic phase boundary effects in $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films grown via a chemical multilayer deposition method," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 104, no. 1, pp. 395-400, 2011.

[109] W. Sakamoto, H. Yamazaki, A. Iwata, T. Shimura, e T. Yogo, "Synthesis and characterization of $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin films through metalorganic precursor solution," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 45, no. 9 B, pp. 7315-7320, 2006.

[110] D. Chen, S. Huang, J. Chen, e J. Cheng, "Investigation of electrical properties in La-doped $BiFeO_3$–$PbTiO_3$ thin films prepared by sol–gel method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 76, no. 1, pp. 220-226, 2015.

[111] H. Li, J. Zhu, J. Zhuang, Y. Hu, M. Huai, e Q. Yang, "Enhanced ferroelectric and dielectric properties of $BiFeO_3$–$PbTiO_3$ thin films grown via a sol–gel multilayer deposition method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 75, no. 2, pp. 353-359, 2015.

[112] S. Yu, R. Chen, G. Zhang, J. Cheng, e Z. Meng, "Ferroelectric enhancement in heterostructured ZnO/$BiFeO_3$- $PbTiO_3$ film," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 21, pp. 3-6, 2006.

[113] F. Bygrave, T. P. Comyn, e A. J. Bell, "Influence of the thickness on structural, magnetic and electrical properties of $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ thin film prepared by pulsed laser deposition," *Proc. 2010 IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr. ISAF 2010, Co-located with 10th Eur. Conf. Appl. Polar Dielectr. ECAPD 2010*, pp. 1-4, 2010.

[114] M. A. Khan, T. P. Comyn, e A. J. Bell, "Ferroelectric $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ Thin Films on Pt/Si Substrates," vol. 54, no. 12, 2007.

[115] M. A. Khan, T. P. Comyn, e A. J. Bell, "Growth and characterization of tetragonal bismuth ferrite-lead titanate thin films," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 9, pp. 2110-2118, 2008.

[116] F. Esat, T. P. Comyn, e A. J. Bell, "Microstructure development of $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ films deposited by pulsed laser deposition on platinum substrates," *Acta Mater.*, vol. 66, pp. 44-53, 2014.

[117] C. A. O. Avelianeda, "Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb_2O_5," Universidade de São Paulo, 1995.

[118] E. A. V. Ferri, "Óxidos magnetoelétricos de Bi^{3+} E Fe^{3+} preparados pelo método Sol-Gel" Universidade Estadual de Maringá, 2007.

[119] S. Sakka, "Sol-Gel Process and Applications," *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop. Second Ed.*, pp. 883-910, 2013.

[120] L. O. Melo, "Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb_2O_5 dopados com Li+ visando possível aplicação em arquitetura". Universidade de São Paulo, 2001.

[121] H. Dislich e P. Hinz, "History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 48, no. 1, pp. 11-16, 1982.

[122] R. B. D. S. Filho e P. D. F. M. Vichi, "Estudo de caracterização de rotas de síntese de Dióxido de Titânio," *Inst. Química*, vol. Mestrado, p. 100, 2007.

[123] C. S. J. Livage, M. Henry, "Sol-Gel chemistry of transition metal oxides," *Prog. Solid St. Che.*, vol. 18, pp. 259-341, 1988.

[124] M. Gardênnia e C. Airoldi, "Híbridos inorgânicos-orgânicos derivados da reação de filossocatos com organossilanos," *Quim. Nova*, vol. 26, no. 5, pp. 699-707, 2003.

[125] S. H. P. R. S. Hiratsuka (in memoriam), C. V. SAntili, “O processo sol-gel uma visão fisico-quimica,” *Quim. Nova*, vol. 18, no. 2, 1995.
[126] A. A. S. Alfaya e L. T. Kubota, “A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 5, pp. 835-841, 2002.
[127] M. P. Pechini, “Method od preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor,” 1967.
[128] O. A. Al-Hartomy, M. Ubaidullah, S. Khatoon, J. H. Madani, e T. Ahmad, “Synthesis, characterization, and dielectric properties of nanocrystalline $Ba_{1-x}Pb_xZrO_3$ ($0 \leq x \leq 0.75$) by polymeric citrate precursor route,” *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 19, pp. 2479-2488, 2012.
[129] L. Dimesso, “Handbook of Sol-Gel Science and Technology,” *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2017.
[130] N. L. V. Carreno, E. R. Leite, L. S. Santos, P. N. Lisboa-filho, E. Longo, G. C. L. Araújo, A. Barison, A. G. Ferreira, A. V. Valentini e L. F. D Probst. “Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO_2.,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 6, pp. 935-942, 2002.
[131] T. E. De Souza *et al.*, “Structural and magnetic properties of dilute magnetic oxide based on nanostructured Co-doped anatase TiO_2 ($Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 25, pp. 13252-13260, 2013.
[132] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, e W. L. Wilkinson, “Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 29, no. 2, pp. 389-396, 1974.
[133] A. J. H. C. J. Brinker, “Fundamentals os Sol-Gel dip-coating,” *J. Phys. III Fr.*, vol. 4, pp. 1231-1242, 1994.
[134] L. E. Scriven, “Physics and Apllications of Dip Coating and Spin Coating,” *MRS Proc.*, vol. 121, May, pp. 717-729, 1988.
[135] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, S. N. Laboratories, e I. Introduction, “Fundamentals of Sol-GEl Dip Coating,” vol. 201, pp. 97-108, 1991.
[136] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray DIffraction*.
[137] R. S. Bonatti, “Caracterização microestrutural e mecânica de compósito Al/Si com aplicações nas indústrias aeronáutica e automobilística,” Universidade Estadual de campinas, 2018.
[138] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Aplication*, 2th edition, Wiley, 2014.
[139] A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. 2000.
[140] R. C. Oliveira, “Estudo de cerâmicas de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ sintetizadas sob condições extremas,” Universidade Estadual de Maringá, 2019.
[141] P. S. P. Herrmann *et al.*, “Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros,” *Polímeros*, vol. 7, no. 4, pp. 51-61, 1997.
[142] A. B. D. Fonseca, “Caracterização por microscopia de varredura por sonda de aços HP modificados.,” p. 62, 2018.
[143] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 949-983, 2003.
[144] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, e S. Lee, “Kelvin probe force microscopy and its application,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 1, pp. 1-27, 2011.
[145] V. B. dos Santos, “Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Bi_4Ti_3O_{12}$ contendo Lantânio e Érbio,” Universidade de São Paulo, 2009.
[146] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, N. J. Phys, e I. P. Address, “Determination of the intrinsic ferroelectric polarization in orthorhombic $HoMnO_3$,” vol. 12, 2010.

[147] P. D. Lomenzo, “Ferroelectric and antiferroelectric properties of HfO_2-Based thin films,” University of Florida, 2016.
[148] S. Martin, N. Baboux, D. Albertini, e B. Gautier, “A new technique based on current measurement for nanoscale ferroelectricity assessment: Nano-positive up negative down,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 88, no. 2, 2017.
[149] V. F. Freitas, L. F. Cótica, I. A. Santos, D. Garcia, e J. A. Eiras, “Synthesis and multiferroism in mechanically processed $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 15, pp. 2965-2973, 2011.
[150] V. F. Freitas, I. A. Santos, É. Botero, B. M. Fraygola, D. Garcia, and J. A. Eiras, “Piezoelectric characterization of (0.6)$BiFeO_3$-(0.4)$PbTiO_3$ multiferroic ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 3, pp. 754-758, 2011.
[151] V. F. Freitas *et al.*, “Processamento e caracterizações estruturais, microestruturais e ferroelétricas do composto magnetoelétrico $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ obtido pelo método de Pechini,” *Ceramica*, vol. 62, no. 362, pp. 115-120, 2016.
[152] V. F. Freitas *et al.*, “Structural and magnetic properties of $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ polycrystals,” *Ferroelectrics*, vol. 534, no. 1, pp. 121-128, 2018.
[153] V. F. Freitas *et al.*, “On the superparamagnetic behavior of $BiFeO_3$-$PbTiO_3$ nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 126, no. 8, 2019.
[154] W. Lee *et al.*, “Resistance switching behavior of atomic layer deposited $SrTiO_3$ film through possible formation of $Sr_2Ti_6O_{13}$ or $Sr_1Ti_{11}O_{20}$ phases,” *Sci. Rep.*, vol. 6, February, pp. 1-16, 2016.
[155] J. Xu, Z. Jia, N. Zhang, e T. Ren, “Influence of la and Mn dopants on the current-voltage characteristics of $BiFeO_3$/ZnO heterojunction,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, 2012.
[156] Z. Chen *et al.*, “The conduction mechanism of large on/off ferroelectric diode currents in epitaxial (111) $BiFeO_3$ thin film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 18, 2013.
[157] S. Y. Wang *et al.*, “Electrical reliability and leakage mechanisms in highly resistive multiferroic $La_{0.1}Bi_{0.9}FeO_3$ ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 15, pp. 2009-2012, 2011.
[158] G. W. Pabst, L. W. Martin, Y. H. Chu, e R. Ramesh, “Leakage mechanisms in $BiFeO_3$ thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 7, pp. 10-13, 2007.
[159] W. Cai, C. Fu, R. Gao, W. Jiang, X. Deng, e G. Chen, “Photovoltaic enhancement based on improvement of ferroelectric property and band gap in Ti-doped bismuth ferrite thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 617, pp. 240-246, 2014.
[160] Y. Xie, X. Wu, e Y. Zhang, “The structural, ferroelectric and optical properties of (Gd, Cr) co-substituted BiFeO3 thin films,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 22, pp. 19155-19163, 2018.
[161] D. H. Kuang, P. Tang, S. H. Yang, e Y. L. Zhang, “Effect of annealing temperatures on the structure and leakage mechanisms of $BiFeO_3$ thin films prepared by the sol–gel method,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 73, no. 2, pp. 410-416, 2014.
[162] L. Hongri, S. Yuxia, e W. Xiuzhang, “Study of the electric properties of $PbTiO_3$-$BiFeO_3$ multilayer film structure,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 9, 2008.
[163] K. F. Seidel, “Efeitos do preenchimento de armadilhas de portadores de cargas em transistores orgânicos de efeito de campo,” Universidade Estadual do Paraná, 2008.
[164] C. S. Tu *et al.*, “Polarization-modulated photovoltaic conversion in polycrystalline bismuth ferrite,” *Acta Mater.*, vol. 176, pp. 1-10, 2019.
[165] T. Yang, J. Wei, Y. Guo, Z. Lv, Z. Xu, e Z. Cheng, “Manipulation of Oxygen Vacancy for High Photovoltaic Output in Bismuth Ferrite Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 26, pp. 23372-23381, 2019.
[166] P. R. Jubu, F. K. Yam, V. M. Igba, e K. P. Beh, “Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV-vis-NIR data - A case study of β-Ga_2O_3,” *J.*

Solid State Chem., vol. 290, p. 121576, 2020.

[167] E. A. Volnistem *et al.*, "Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of $BiFeO_3/Fe_3O_4$ nanointerfaces," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 11, pp. 18768-18777, 2020.

[168] G. Dennler, N. S. Sariciftci, C. J. Brabec, and V. E. Annamalai, "Organic Tandem Solar Cells," *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, no. 1990, pp. 8-12, 2016.

[169] S. Sharma, M. Tomar, A. Kumar, N. K. Puri, e V. Gupta, "Photovoltaic effect in $BiFeO_3/BaTiO_3$ multilayer structure fabricated by chemical solution deposition technique," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 93, pp. 63-67, 2016.

[170] V. Železný *et al.*, "The variation of $PbTiO_3$ bandgap at ferroelectric phase transition," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, nº. 2, 2016.

[171] F.Z. Li, et al., "Photovoltaic enhancement by Au surface-plasmon effect for La doped $BiFeO_3$ films," vol. 5, no. 40, pp. 10615-10623, 2017.

[172] Q. Yao *et al.*, "Enhanced Adjustable Photovoltaic Response in Multilayer $BiFeO_3$ Films," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, pp. 12439-12446, 2019.

[173] E. M. Boldo, "Estudo de Filmes Finos e Multicamadas Metálicas por Difratometria de Raios-X," Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

[174] V. F. Freitas, et al. "Structural and magnetic properties of BiFeO3-PbTiO3 polycrystals, " *Ferroelectrics*, vol. 534 no. 1, pp.121-128, 2018.

APÊNDICE A – *Estudo de Propriedades Reológicas das Resinas Poliméricas de BFPT*

O estudo das propriedades reológicas consiste em descrever o comportamento do fluxo e da deformação da matéria que encontra-se sob a influência de forças mecânicas impostas. Trata-se de uma ciência amplamente utilizada na caracterização de diversos materiais da indústria alimentícia, química, construção, assim como na concepção de equipamentos como bombas, tubulações, etc [1-3]. A classificação reológica dos fluidos passa por uma análise da relação entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento (τ), de maneira que, a depender dos resultados, os fluidos podem ser classificados como Newtonianos ou não-Newtonianos [2]. A razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento traz informações sobre uma das propriedades dos fluídos, conhecida como viscosidade (η), que por sua vez contém informações sobre a qualidade de fluidez da matéria, bem como informações sobre as variações estruturais que podem ocorrer durante a aplicação de uma tensão ou deformação [2]. A viscosidade também é definida como sendo a resistência à fluidez do material, e pode ser compreendida matematicamente por meio da experiência realizada por Newton em que um fluido é compreendido entre duas placas paralelas de área A, separadas por uma distância y, conforme ilustra a figura A1.

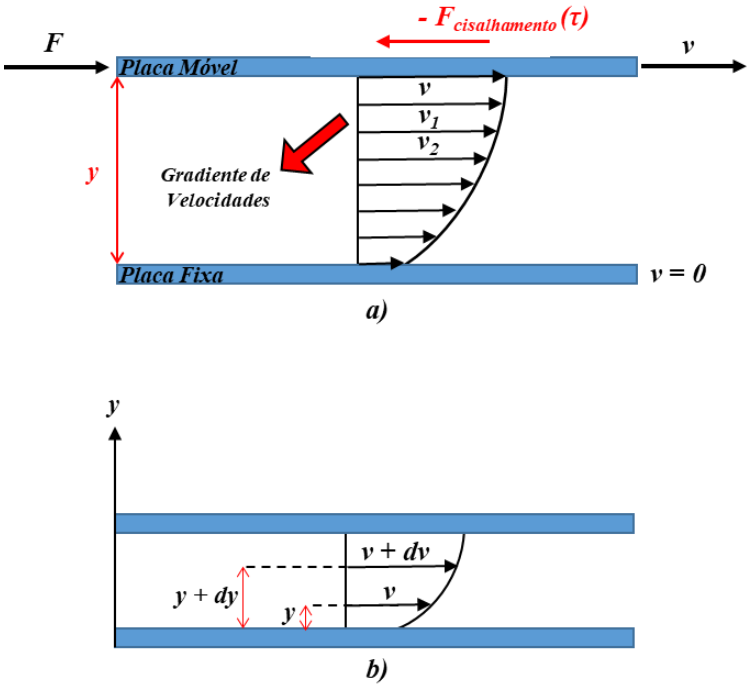


*Figura A1 - Representação da tensão de cisalhamento **F**, aplicada sobre um fluído (a), com destaque para a o gradiente de velocidade (b). Adaptada de [3]*

Uma força **F** qualquer é aplicada sobre a placa superior de maneira que a mesma adquira uma velocidade **v** constante em relação a placa inferior, que se mantém fixa (**v** = 0). Isso origina uma força contrária de mesma intensidade denominada de tensão de cisalhamento, **τ**. Essa força surge devido as forças de coesão entre o fluído e as paredes da placa e também entre as camadas infinitesimais do fluído. O cálculo da tensão de cisalhamento é dado pela razão entre a força e a área da placa em contato com o fluido, ou seja [2,3]:

$$\tau = \frac{F}{A} \qquad \textbf{(Eq. A1)}$$

sendo **F** a força aplicada sobre a placa de área A. A unidade de **τ** no S.I é Pascal (N/m^2).

Essa tensão de cisalhamento faz surgir um gradiente de velocidade ($d\mathbf{v}_z/dy$) (Fig. A1 (b)) entre camadas infinitesimais do fluído. Esse gradiente é chamado de taxa de deformação e descrito pela equação A2 [2,3]:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \qquad \textbf{(Eq. A2)}$$

sendo d**v** a variação da velocidade entre as camadas do fluído e dy a distância entre as camadas. A unidade da taxa de deformação é o s^{-1}.

Dessa forma, a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é denominada como sendo o coeficiente de viscosidade ou a viscosidade dinâmica do fluído, dada na forma [2,3]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \textbf{(Eq. A3)}$$

Logo, quando conhecido o comportamento da viscosidade de um fluído em relação a uma forma **F** qualquer aplicada sobre ele, pode-se classificá-lo como newtoniano ou não-newtoniano.

Fluido Newtoniano: Os fluídos considerados Newtonianos são aqueles que sua viscosidade é afetada por fenômenos como temperatura e pressão, entretanto sua viscosidade se mantém constante independente da variação da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento aplicada. Assim, eles apresentam uma relação linear entre a tensão

de cisalhamento e a taxa de deformação, sendo a constante de proporcionalidade a viscosidade do fluído, conforme figura A2 [2,3].

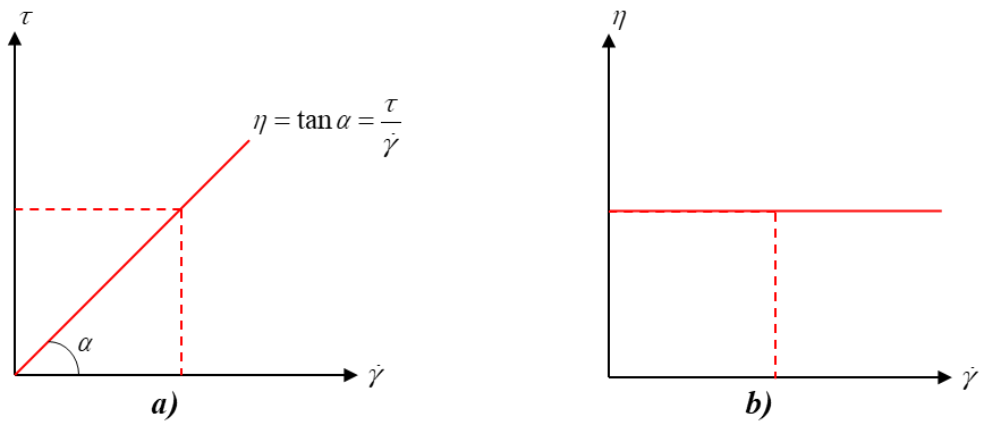


Figura A2 - Curvas da relação entre a tensão de cisalhamento pela taxa de deformação (também conhecida como curva de fluxo) (a), e da viscosidade (b) de fluídos Newtonianos. Adaptada de [3].

Portanto, a viscosidade pode ser definida pela equação A4, ou seja:

$$\eta = \tan\alpha = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \textbf{(Eq. A4)}$$

Fluido não-Newtoniano: As moléculas presente nos fluídos não-Newtonianos apresentam forças de atração entre si, permitindo que elas mantenham-se unidas. Isso faz com que o fluidez de um fluido não-Newtoniano seja mais complexa que o fluxo de fluidos Newtonianos. Isso implica que a relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação deixa de ser constante, mesmo quando o fluído é submetido a condições de temperatura e pressão constantes. Dessa forma, a viscosidade do fluído é dependente do tempo e/ou da taxa de cisalhamento com que o fluido é submetido, de maneira que seu comportamento não mais corresponde a uma reta. Logo, qualquer fluido não-Newtoniano terá sua viscosidade chamada de viscosidade aparente (η_A), sendo expressa pela equação A5 [2,3].

$$\eta_A = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \textbf{(Eq. A5)}$$

Os fluidos não-Newtonianos ainda podem ser classificados como sendo dependentes do tempo, independentes do tempo e viscoelásticos, sendo cada uma dessas três classes subclassificadas em outros demais tipos, conforme a figura A3.

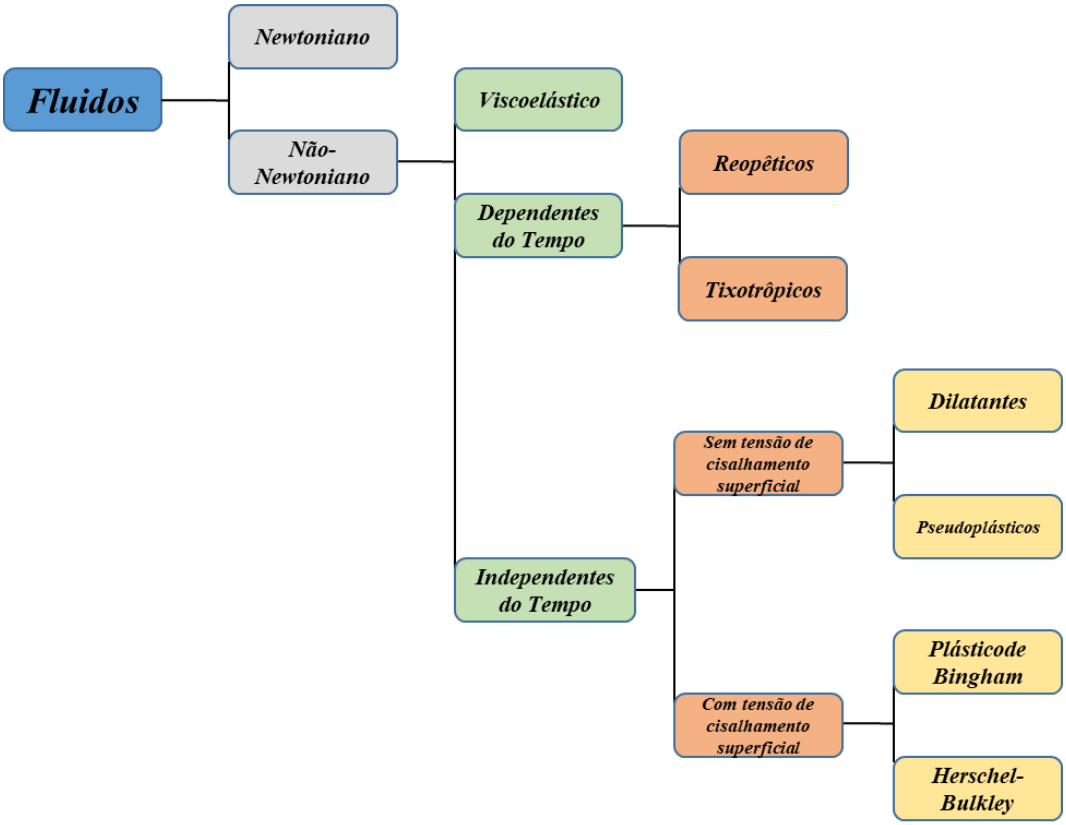


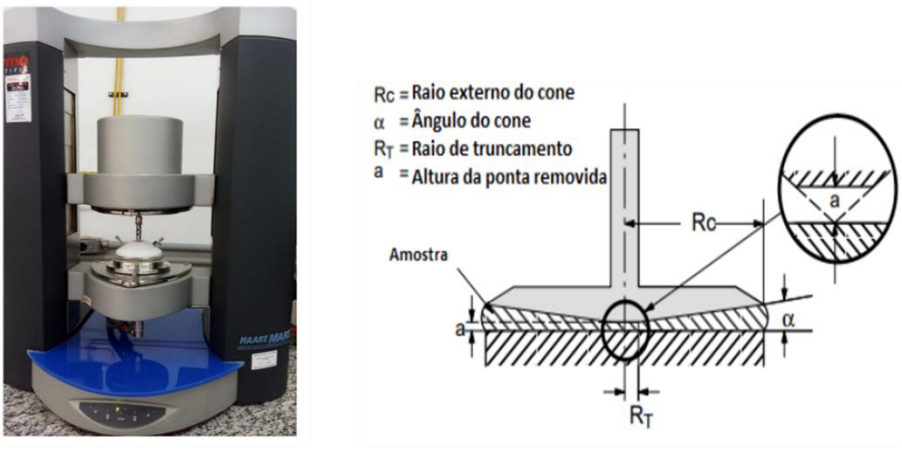
Figura A3 - Classificação dos fluídos não-Newtonianos. Adaptada de [4].

Por não fazer dos objetivos deste trabalho, uma explicação sobre o comportamento dos demais grupos de fluídos expresso na figura A3, não será realizada neste trabalho, mas pode ser encontrado na referência [3].

Procedimento Experimental

Diferentes resinas poliméricas de BFPT foram produzidas via rota Pechini, tendo como principal objetivo a variação no volume de água utilizado para o processo de dissolvição dos precursores, no intuito de proporcionar diferentes viscosidades para as resinas. Assim, além do volume de água necessário para a dissolvição do ácido cítrico (já pré-calculado pelo seu coeficiente de solubilidade), foram adicionados volumes extras de água nos valores de 20 mL, 30 mL, 50 mL e 100 mL, sendo essas resinas identificadas como A, B, C e D respectivamente.

As resinas foram deixadas em repouso por sete dias para que pudesse observar uma possível decantação e consequente inutilização das resinas. Como as mesmas não apresentaram qualquer indícios de decantação, cada uma das resinas foi submetida a uma análise reológica. Os dados foram obtidos em uma reômetro *Thermo Scientific* modelo *Haake Mars II* que se encontra instalado no Complexo Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM) (Fig. A4).



a) *b)*

Figura A4 - Reômetro Haake Mars II utilizado nos ensaios reológicos na configuração cone-placa (a). Ilustração de um spindle cônico (b) [2].

O reômetro mede a relação entre a tensão ou a taxa de deformação para diferentes fluidos, de maneira que esses resultados possam ajudar a determinar diversos outros parâmetros do material. Certos ensaios reológicos demandam um longo tempo de cisalhamento, de maneira que determinar a viscosidade como proposto por Newton em seu experimento haveria a necessidade de placas muito longas, o que por sua vez tornaria inviável a realização de tais análises. Uma variação inteligente do método de Newton foi encontrada nos chamados reômetros rotacionais. Nele, com a geometria cone-placa, uma certa quantidade de amostra é acomodada sobre um prato fixo é então cisalhada por um sensor de cisalhamento rotativo (*spindle*) com o formato de um cone, conforme ilustra a figura A4 (b). Nesta configuração a amostra flui de forma contínua sujeita à ação de uma tensão de cisalhamento que é proporcional ao torque do *spindle*. As linhas de escoamento ao qual o fluido estará sujeito serão circulares e concêntricas. Por ser um movimento rotacional, o ângulo do cone (ângulo α na figura A4 (b)) deve ser escolhido de forma que cada ponto sobre o *spindle* tenha uma taxa de cisalhamento constante [2].

Resultados Experimentais

A figura A5 traz o gráfico que mostra o comportamento das resinas poliméricas A, B, C e D quando submetidas às análises reológicas. A viscosidade (η) das resinas foi obtida a partir da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento e ajustadas de acordo com a equação A3, de maneira que as viscosidades obtidas para cada umas das resinas estão listadas na tabela 1.

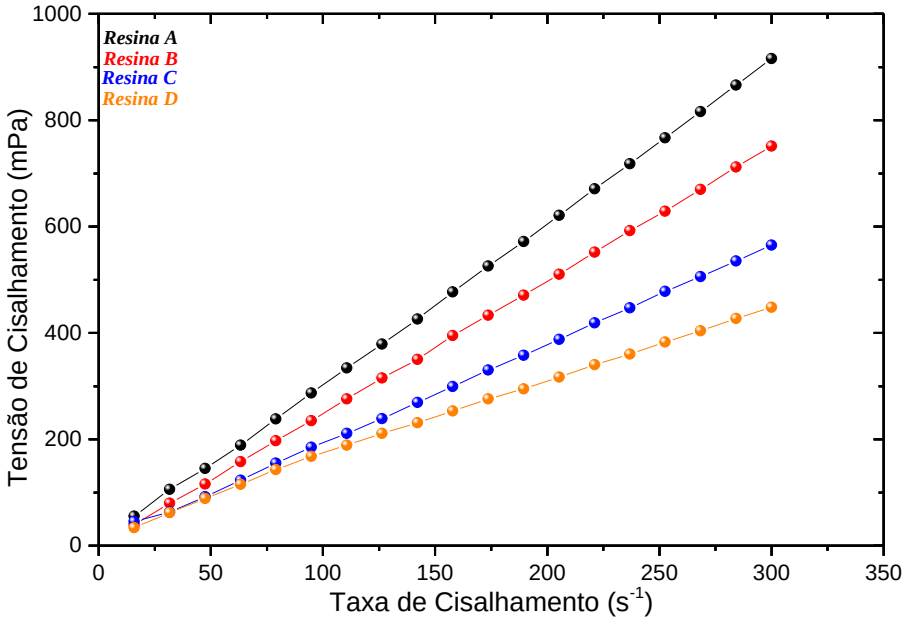


Figura A5 *- Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as resinas poliméricas de (0,6)$BiFeO_3$–(0,4)$PbTiO_3$ obtidas via rota Pechini.*

Tabela 3 *- Viscosidade das Resinas produzidas a partir dos dados do gráfico da figura A5*

Resina	***Volume de água adicionado (ml)***	***η ± δ (mPa.s)***
A	*20*	*3,006 ± 0,007*
B	*30*	*2,501 ± 0,004*
C	*50*	*1,857 ± 0,007*
D	*100*	*--//--*

As resinas A, B e C apresentam um comportamento reológico tipicamente Newtoniano, evidenciado pelo relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. O resultado dos valores de suas viscosidades obtidas via ajuste linear pela equação A3 mostram que com o aumento do volume de água adicionado a resina ocorre uma diminuição da viscosidade. Isso deixa claro que umas das maneiras mais simples para controlar a viscosidade está diretamente ligado ao volume de água adicionado para a dissolvição dos precursores.

Já a resina D mostra um comportamento reológico fracamente não-Newtoniano, indicando que sua viscosidade aparente apresenta um certo grau de dependência com o tempo. Assim, o valor de sua viscosidade não foi indicado na tabela, uma vez que a mesma deve apresentar variação para cada tensão de cisalhamento aplicada. Por se classificado como não-Newtoniano, sua completa classificação passaria por uma série de outras medidas para identificar de maneira correta o tipo de fluído (Fig. A3) que seu comportamento corresponde. Entretanto, esse tipo de análise não faz parte dos objetivos deste trabalho.

De forma geral, ficou claro que um bom controle no que se refere à viscosidade das resinas poliméricas passa por um controle na quantidade de água a ser colocada na resina.

Por fim, depois de alguns testes de deposição, a resina A (20 mL), que é a mais viscosa, foi escolhida como sendo a resina depositada sobre os substratos condutores para a formação dos filmes finos da solução sólida BFPT. Essa resina nos proporcionou depositar uma camada de ~ 20 nm de espessura por imersão no processo de *dip-coating*, resultando em um controle adequado da espessura final do filme, com excelente reprodutibilidade.

BIBLIOGRAFIA

[1] H. Chen, Y. Ding, e C. Tan. “Rheological behaviour of nanofluids”. *New journal of physics*, vol. 9, no. 10, pp. 367, 2007.

[2] W. A. dos Santos. “A influência do comprimento da cadeia alquila de álcoois no comportamento reológico da fase nemática calamítica liotrópica,” Universidade Estadual de Maringá, 2020.

[3] G. Schramm. “A practical approach to rheology and rheometry,” 2nd edition, Karlsruhe: Haake, 1994.

[4] I. C. Bicalho. “ Estudo experimental e de simulação por CFD de escoamentos em seções anulares com excentricidade variável e obstrução parcial da coluna,” Universidade Estadual de Uberlândia, 2015.