

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

ANA CAROLINA FERREIRA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS

Maringá 2025

ANA CAROLINA FERREIRA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS

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

Orientador(a): Ivair Aparecido dos Santos Coorientador(a): Eduardo Augusto Castelli Astrath

Maringá 2025 Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

г

F383o	Ferreira, Ana Carolina Obtenção e caracterização de filmes ultrafinos para aplicações fotovoltaicas / Ana Carolina Ferreira Maringá, PR, 2025. 124 f. : il. color., figs., tabs.	
	Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos. Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Augusto Castelli Astrath. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2025.	
	1. Método pechini. 2. Célula solar. 3. <i>Spin coating.</i> 4. Filme fino. I. Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II. Astrath, Eduardo Augusto Castelli, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.	
	CDD 23.ed. 621.312	

Ademir Henrique dos Santos - CRB-9/1065

ANA CAROLINA FERREIRA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS

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

Aprovado em: Maringá, 11 de dezembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos - Orientador Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Eduardo Augusto Castelli Astrath - Coorientador Instituto Federal do Paraná

> Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas Universidade Estadual do Centro Oeste

Prof. Dr. Alexandre Urbano Universidade Estadual de Londrina

AGRADECIMENTOS

Ao final deste trabalho gostaria de expressar os meus agradecimentos a todas as pessoas que me apoiaram. A minha família, ao meu companheiro Adalto P. Junior por tornar meus dias melhores e aos amigos que fiz durante a trajetória até aqui.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pela oportunidade de realizar mais um trabalho sob sua orientação. Agradeço pelos conselhos, conhecimento compartilhado, puxões de orelha, oportunidades e todo o seu apoio e incentivo durante esses anos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Augusto Castelli Astrath, além dos conhecimentos técnicos/experimentais transmitidos gostaria de agradecer todo ajuda, correções, conversas e por ter acolhido minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias, pelos ensinamentos, explicações e todo amparo na pós-graduação sempre que solicitado.

Aos amigos do programa da pós-graduação e aos membros do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) que compartilharam dos desafios dessa caminhada. Em especial agradeço a Dra. Adriane Nascimento Volnistem, Dr. Bento Pereira C. Júnior, Dr. Eduardo Azzolini Volnistem e Ms. Henrique dos Santos pelo auxílio nas medidas, ideias para o trabalho e pelos cafés no laboratório.

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Medina e Prof. Dr. Vitor Zanuto pelo auxílio nas medidas e apontamentos que fizeram para este trabalho, e ao Prof. Dr. Alexandre Urbano pela disponibilidade em realizar as medidas de difratometria.

Agradeço ao Grupo de Física Aplicada em Materiais (GFAMa - Unicentro) pela colaboração na realização das caracterizações microestruturais e fotovoltaicas. Agradeço em especial ao Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas, Ms. Luciano Cardoso, Fernanda Barbieri e Maurício Mazur pela parceria e amparo durante a realização deste trabalho, vocês foram essenciais.

Agradeço também ao Programa de Pós-graduação em Física (PFI) e aos docentes que colaboraram para o meu crescimento.

Meus agradecimentos ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM (COMCAP/UEM) e às agências de fomento Capes, CNPq, Fundação Araucária e Finep pelo suporte financeiro. A Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo espaço e estrutura de pesquisa que possibilitaram a realização deste trabalho.

A todos os que de alguma forma me apoiaram no decorrer do trabalho, o meu obrigada.

"Never be cruel, never be cowardly and never ever eat pears! Remember, hate is always foolish, and love is always wise. Laugh hard, run fast, be kind."

Twelfth Doctor.

RESUMO

A gestão de recursos naturais, impulsionada pela crescente demanda por fontes renováveis, especialmente no setor energético, promove o estudo de novos materiais com propriedades multifuncionais. Entre esses materiais, os multiferroicos, como o (Bi,La)FeO₃ (BLFO), utilizados na produção de filmes finos, têm se destacado por suas propriedades ópticas, elétricas e fotovoltaicas, que os tornam promissores para aplicações em dispositivos de produção/coleta de energia sustentável. No entanto, a produção otimizada desses materiais e o controle de suas propriedades estruturais e ópticas ainda representam desafios significativos. Este trabalho investiga o impacto das condições de tratamento térmico e do número de camadas no processo de síntese e nas propriedades físicas de filmes finos de BLFO, obtidos por meio do método Pechini modificado, seguido de deposição por spin coating em substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO/vidro). As amostras produzidas, variando de uma a dez camadas depositadas, foram caracterizadas quanto às propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotovoltaicas usando técnicas como difratometria de Raios X, espectroscopia UV-Vis e elipsometria espectroscópica, microscopia de força atômica e caracterização da resposta fotovoltaica. Os resultados indicaram que o aumento no número de camadas promoveu maior heterogeneidade em decorrência da dispersão desigual da resina sobre o substrato, além de maior sensibilidade à máxima temperatura de tratamento térmico utilizada, resultando em uma alteração na morfologia da superfície. As análises ópticas revelaram bandas de absorção entre 368 e 430 nm, um band gap entre 2,8 e 3,0 eV, e índices de refração consistentes com a literatura. Os testes de caracterização de resposta fotovoltaica demonstraram tensões de circuito aberto de até 0,13 mV e saturação entre 0,16 e 0,26 mV, evidenciando a resposta dos filmes finos à variação de iluminação periódica e constante. Os resultados obtidos contribuem para o entendimento dos processos de produção de filmes finos multiferroicos e sua possível aplicação em sistemas fotovoltaicos à base de BiFeO3.

Palavras-chave: Pechini, spin coating, filme fino, célula solar.

ABSTRACT

The management of natural resources, driven by the growing demand for renewable energy sources, especially in the energy sector, has promoted the study of new materials with multifunctional properties. Among these materials, multiferroics, such as (Bi,La)FeO₃ (BLFO), used in the production of thin films, have gained prominence due to their optical, electrical, and photovoltaic properties, making them promising candidates for sustainable energy harvesting and generation devices. However, achieving optimized production and controlling their structural and optical properties remain significant challenges. This study investigates the impact of the thermal treatment conditions and the number of layers on the synthesis and physical properties of BLFO thin films, obtained by the modified Pechini method, followed by spin-coating deposition on fluorine-doped tin oxide (FTO/glass) substrates. The produced samples, ranging from one to ten deposited layers, were characterized in terms of their structural, morphological, optical, and photovoltaic properties using techniques such as X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, atomic force microscopy, and determination of the photovoltaic response. The results indicated that increasing the number of layers led to greater heterogeneity due to the uneven dispersion of the resin on the substrate, along with greater sensitivity to the highest thermal treatment temperature, resulting in modifications in the surface morphology. Optical analyses revealed absorption bands between 368 and 430 nm, a band gap ranging from 2.8 to 3.0 eV, and refractive index values consistent with the literature. Tests to determine the photovoltaic response revealed open-circuit voltages of up to 0.13 mV and saturation between 0.16 and 0.26 mV, highlighting the thin films' response to both periodic and continuous illumination variations. The obtained results contribute to a better understanding of the production processes of multiferroic thin films and their potential application in BiFeO₃-based photovoltaic systems.

Keywords: Pechini, spin-coating, thin film, solar cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação do Ciclo de histerese ferroelétrica. Pr: polarização remanescente;
Ps: polarização de saturação e Ec: campo elétrico coercitivo
Figura 2.2 - Estrutura cúbica do BaTiO ₃ a) fase polar e b) fase não polar23
Figura 2.3 - Valores de Polarização espontânea (Pes) e temperatura de Curie (Tc)24
Figura 2.4 - Representação do comportamento dos domínios ferroelétricos (a) ausência de
campo elétrico, (b) sob aplicação de um campo elétrico externo e (c) após a retirada do campo
elétrico. E: campo elétrico e P: polarização25
Figura 2.5 - Propriedades elétricas-elásticas-magnéticas de acoplamento em estruturas
multiferroicas, sendo os parâmetros de ordem em azul - ferromagnetismo, ferroeletricidade e
ferroelasticidade (M), (P) e (ɛ) e campos conjugados em vermelho - campo elétrico (E),
magnético (M) ou uma tensão mecânica (σ)26
Figura 2.6 - Exemplos de grupos de multiferroicos apresentados por Fiebig <i>et al.</i> 27
Figura 2.7 - Publicações por ano segundo o Web of Science com a palavra-chave
'magnetoelétrico'
Figura 2.8 - Representação da perovskita tipo ABO3 para uma célula unitária cúbica (observada
acima da temperatura de Curie). *Indica exemplos de cátions que podem ocupar os sítios A e B
Figura 2.9 - Simetrias da célula unitária
Figura 2.10 – Gráfico extraído da página do NREL destacando a eficiência de células solares
emergentes
Figura 2.11- a) Célula unitária Romboedral da perovskita BiFeO ₃ (distorção dos ângulos $\alpha = \beta$
$= \gamma = \sim 89.4^{\circ}$)
Figura 2.12- Publicações por ano com o tópico 'BiFeO3' até 25 de Setembro de 2024 (Web of
Science)
Figura 2.13- Raio iônico dos íons do BiFeO3 e exemplos de íons utilizados para dopagem ou
substituição
Figura 2.14 - a) Representação da junção p-n e (b) camada de depleção
Figura 2.15 - Gerações de células solares
Figura 2.16 - Representação da montagem de uma célula de filme fino de perovskita do tipo
camada única. Eletrodos 1 e 2: condutores e Perovskita: camadas ativa

Figura 3.1- Etapas do Processo de Síntese pelo Método Pechini. Em vermelho, as etapas que
foram modificadas43
Figura 3.2 - Ilustração das etapas do revestimento por rotação (<i>spin coating</i>)44
Figura 3.3 – Processo de difração de Raios X nos planos cristalinos de um cristal46
Figura 3.4 – a) Esquema de funcionamento de um equipamento de difração de Raios X. b) –
Representação gráfica da intensidade em função do ângulo de difração (20) obtida por
difratometria de Raios X para uma amostra de (Bi,La)FeO ₃ 47
Figura 3.5 - a) Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. b)
Sinais produzidos pela interação feixe-amostra
Figura 3.6 - Ilustração esquemática do funcionamento de um microscópio de força atômica
Figura 3.7 – Esquema de análise para os filmes finos no modo de Transmitância51
Figura 3.8 - Ilustração do funcionamento de um elipsômetro espectroscópico56
Figura 4.1 - Ilustração das principais etapas para a preparação da resina de (Bi,La)FeO3 utilizada
para a deposição dos filmes finos estudados
Figura 4.2 – Etapas do processo de limpeza do substrato
Figura 4.3 – Exemplificação da plataforma do spin coating onde a resina é depositada no
substrato61
Figura 4.4 - Deposição de camadas intercaladas com pirólise em 400 °C e cristalização a 700
°C
Figura 4.5 - Filmes finos de Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃ produzidos por spin coating (tratados
termicamente a 400 °C)
Figura 5.1 - Difração de Raios X θ -2 θ para o filme de BLFO com 10 camadas seco a 700 °C
(linha azul) e Substrato de FTO tratado termicamente em 700 °C (linha preta). Abaixo encontra-
se as fichas cristalográficas utilizadas. R: Romboedral e T: Tetragonal. *Bi ₂ Fe ₄ O ₉ e #Fe ₂ O ₃ . 67
Figura 5.2 - Difração de Raios X em $0:0,1^{\circ}$ - 20 para a) o filme de BLFO com 10 camadas
tratado termicamente a 400 °C e b) tratado termicamente a 700 °C, c) substrato de FTO e d)
análise Beam Stopper
Figura 5.3 – Imagens de MEV do a) substrato de FTO e do b) filme fino de BLFO 10C T700
depositado sob o substrato de FTO
Figura 5.4 - Mapeamento de EDS para a superfície do filme fino de Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃ sobre o
substrato de FTO para os filmes a) 1C T700, b) 5C T700 e c) 10C T700. Em ordem, a superfície
sem cores, na sequência os precursores Bismuto (verde), Lantânio (azul), Ferro (vermelho) e a
combinação dos três precursores71

Figura 5.5 - Mapeamento de EDS dos elementos constituintes, na região superior anexo aos
gráficos, do filme fino de Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃ para a) 1C T700, b) 5C T700 e c) 10C T70073
Figura 5.6 - Imagens de microscopia de força atômica para a superfície do substrato de FTO
tratado termicamente em 400 °C em a) visão 2D, b) gráfico para o perfil de linha da rugosidade
(RMS) e c) gráfico 3D da topografia do material75
Figura 5.7 - Imagens de microscopia de força atômica para a superfície do substrato de FTO
tratado termicamente em 700 °C em a) visão 2D, b) gráfico para o perfil de linha da rugosidade
(RMS) e c) gráfico 3D da topografia do material76
Figura 5.8 - Imagens de microscopia de força atômica para os filmes de BLFO, ao lado esquerdo
a) 1C, b)5C e c) 10C tratados termicamente a 400°C e ao lado direito d)1C, e) 5C e f) 10C
tratados termicamente a 700 °C77
Figura 5.9 - Rugosidade média quadrática (RMS) para a substrato de FTO e para as amostras
de filme finos em função do número de camadas tratados termicamente a 400 °C e 700 °C79
Figura 5.10 – Distribuição do tamanho de grão para o substrato e filmes de (Bi,La)FeO3 (1C,
5C e 10C) tratados termicamente a 400 °C ao lado esquerdo e tratados termicamente a 700 °C
ao lado direito. As imagens 3D anexadas referem-se a superfície analisada (área 2x2 μm)81
Figura 5.11 - Comparativo do tamanho médio dos grãos por camada de filme em relação ao
substrato de FTO
Figura 5.12 - Comportamento da transmitância e absorbância em função do comprimento de
onda para o substrato de FTO84
Figura 5.13 - Comportamento da a) transmitância e b) absorbância em função do comprimento
de onda para as amostras de filme fino de 1C a 10C. Gráfico maior para amostras em 400 °C e
gráfico menor, em anexo, para as amostras em 700 °C, para ambas as imagens85
Figura 5.14 - Coeficiente de absorção em função da energia obtida pelo método Tauc para
extrapolação dos valores de <i>bandgap</i> para as amostra tratadas termicamente a a) 400 °C e b)
700 °C
Figura 5.15 - Gráfico de superfície para o índice de refração do substrato de FTO analisado com
ângulo variável
Figura 5.16 - Gráfico de superfície para o índice de refração das amostras 1C, 5C, 10C e FTO
tratados termicamente a 400 °C analisados com ângulo variável
Figura 5.17 - Resposta fotovoltaica para os filmes finos de BLFO depositados em substrato de
FTO, sob iluminação de uma lâmpada Halógena com potência de 300W, para comutação em
a)1C, b) 5C, c) 10C e saturação d) 1C, e) 5C e f) 10C95

Figura 5.18 - Distribuição espacial da tensão elétrica em filmes finos de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ com a) 5 camadas e b) 10 camadas tratados termicamente a 700 °C......97 Figura A.1 – a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a solução de Bi_{0.85}La_{0.15}FeO₃, anexo a imagem o gráfico da curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento e seu respectivo coeficiente angular. b) Classificações usuais para fluídos. Figura B.2 - Padrões de difração de Raios X para Bi_{0.85}La_{0.15}FeO₃ - Sistema cristalino Romboédrico e grupo espacial R3c, encontrados para os pós nas temperaturas de tratamento de 400 °C por três horas e 500 °C a 1000 °C por um minuto. ♦ Bi_{0,93}La_{0,07}FeO_{3 3}, *Bi₂Fe₄O₉ e #Bi₂₅FeO₃₉.....111 Figura C.1 – Região analisada da amostra de filme fino de Bi_{0.85}La_{0.15}FeO₃ em Platina obtida Figura C.2 – Espectro Raman em T_{ambiente} para um filme fino de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ depositado em Platina. *Modo não identificado......113 Figura D.1 – Superfície das amostras 1C a 10 (em ordem crescente) a) até j) tratadas termicamente a 400 °C (lado esquerdo) e k) até t) tratadas termicamente a 700 °C (lado direito). Figura F.1 - Espectros de Reflectância para as amostras de substrato e filmes finos de Figura F.2 - Comparação dos espectros de Transmitância e Absorbância dos filmes 5C e 6C T400 em a) substrato de FTO e b) substrato de Quartzo. Região em roxo indica os locais onde

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Exemplos de perovskitas ABO_3 e suas respectivas simetrias em T_a e T_C 31
Tabela 4.1 - Descrição dos reagentes (precursores) utilizados na preparação da resina de BLFO-
15
Tabela 4.2 - Tratamento térmico realizado para cada amostra produzida.62
Tabela 4.3 – Caracterizações experimentais realizadas para cada amostra
Tabela 5. 1 – Dados para a rugosidade média quadrática (RMS) e diâmetro médio (D) dos grãos
Tabela 5.2 - Band gap óptico dos filmes finos em substrato de FTO em função da temperatura
e número de camadas
Tabela 5.3 - Espessura óptica estimada para as amostra de filme fino (1C-10C): Modelo New
Amorphous
Tabela 5. 4 - Indice de refração (n) em ângulo variável para o substrato de FTO.90
Tabela 5.5 - Indice de refração (<i>n</i>) em ângulo variável para as amostras 1C, 5C e 10C em T400.
Tabela E1 - Índices de refração para filmes finos de BLFO tratados termicamente a 700 $^{\circ}$ C
obtidos em diferentes comprimentos de onda para ângulos de incidência variável117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

А	Absorbância
ABSOLAR	Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica
AFM	Microscopia de Força Atômica
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BFLO	Ferrita de Bismuto Dopada com Lantânio
BiFeO ₃	Ferrita de Bismuto
С	Número de Camadas
CVD	Deposição Química a Vapor
D2	Deutério
\overline{D}	Diâmetro Médio
DRX	Difratometria de Raios X
Ec	Campo Elétrico Coercitivo
ECF	Eficiência de Conversão Fotovoltaica
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor.
ICSD	Banco de Dados de Estrutura de Cristais Inorgânicos
ITO	Óxido de Índio Dopado com Estanho
J_{sc}	Densidade de Fotocorrente
ME	Magnetoelétrico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável dos EUA
Pr	Polarização Remanescente
Ps	Polarização Saturação
PVE	Efeito Fotovoltaico
PVD	Deposição Física a Vapor
R	Reflectância
RMS	Rugosidade Média Quadrática
S-Q	Shockley-Queisser
Т	Transmitância
Ta	Temperatura Ambiente
TC	Temperatura de Curie
TFPSC	Célula Solar de Filme Fino de Perovskita

TN	Temperatura de Néel
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
Voc	Tensão de Circuito Aberto
W	Tungstênio
η	Viscosidade

SUMÁRIO

Introd	ução	18
Objetiv	vos	20
Objetiv	vos específicos	20
2.	Desenvolvimento Teórico	21
2.1.	Materiais Ferroelétricos, Ferroicos, Multiferroicos e Magnetoelétricos	21
2.1.1.	Materiais Ferroelétricos	21
2.1.2.	Materiais Ferroicos e Multiferroicos	25
2.1.3.	Materiais Magnetoelétricos:	27
2.2.	Perovskitas: Estrutura, Propriedades e Aplicações	29
2.3.	Ferrita de Bismuto - BiFeO3	32
2.3.1.	Substituição por íons terras raras no composto BiFeO3	35
2.4.	Efeito fotovoltaico e células solares: Uma abordagem sustentável para a	geração de
energia	elétrica	
2.4.1.	Efeito Fotovoltaico (PVE)	
2.4.2.	As Gerações de Células Solares	
2.4.3.	Filmes Finos de Perovskitas – 3ª Geração	40
3.	Técnicas Experimentais	42
3.1.	Rota Pechini – Modificada	42
3.2.	Spin-coating - Deposição por rotação	44
3.3.	Difratometria de Raios X (DRX)	45
3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia	Dispersiva
(MEV/	EDS)	47
3.5.	Microscopia de Força Atômica (AFM)	49
3.6.	Espectrofotometria Uv-Vis	51
3.7.	Elipsometria Espectroscópica	54
3.8.	Fotovoltagem (varredura, saturação e comutação)	56
4.	Procedimentos Experimentais	58
4.1	ETAPA 1 – Procedimento para o preparo da Resina de (Bi,La)FeO3 (BLF	O)58
4.2	ETAPA 2 - Processo de Limpeza do Substrato	60
4.3	ETAPA 3 - Deposição por Spin-Coating: Produção dos filmes finos	61
4.4	ETAPA 4 - Tratamento Térmico dos filmes finos: camada a camada	62
2.5	Filmes finos de Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃	63
5.	Resultados	65

5.1.	Caracterizações Estruturais	65
5.1.1.	Difratometria de Raios X	65
5.2.	Caracterizações Microestruturais	69
5.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
5.2.2.	Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	70
5.2.3.	Microscopia de Força Atômica (AFM)	74
5.2.3.1.	Morfologia – Substrato FTO (SnO2:F)	74
5.2.3.2.	Morfologia – Superfície dos Filmes Finos	76
5.2.3.3.	Rugosidade Média Superficial (RMS)	78
5.2.3.4.	Diâmetro médio (D) do grão para as amostras de filme	80
5.3.	Caracterizações Ópticas	
5.3.1.	Espectrofotometria	
5.3.2.	Elipsometria Espectroscópica	
5.3.2.1.	Análise de espessura (L)	
5.3.2.2.	Indice de refração (<i>n</i>)	90
5.3.3.	Caracterizações Elétricas – Fotovoltagem	94
6.	Conclusões	98
7.	Perspectivas	99
Referên	cias	100
APÊND	ICE A - Propriedades Reológicas da Resina de Bi0,85La0,15FeO3	108
APÊND	ICE B - Difratometria de Raios X (DRX)	110
APÊND	ICE C - Espectroscopia Raman	112
APÊND	ICE D - Microscopia de Força Atômica – Superfície das amostras	IC-10C 114
APÊND	ICE E – Elipsometria	117
APÊND	ICE F – Espectrofotometria (Reflectância e Transmitância)	
Referên	cias – Apêndice	124

Introdução

Com a crise climática em andamento e o esgotamento das fontes utilizadas para produção de energia, combustíveis fósseis (carvão e petróleo), por exemplo, e,a demanda por uma matriz elétrica renovável está crescendo rapidamente, impulsionada pelo movimento constante de setores da indústria, tecnologia, comércio, economia etc. [1]. A necessidade de mitigar essas adversidades intensifica ainda mais a urgência em adotar o uso de energias limpas e renováveis como, por exemplo, solar e eólica que são sustentáveis e têm um impacto ambiental significativamente menor em comparação ao uso de fontes não renováveis. A energia solar se destaca por ser uma fonte abundante para a conversão em energia elétrica, que conhecemos como energia solar fotovoltaica (PV) [2]. No ano de 2024, as fontes de energia renováveis (hídrica, solar, eólica e biomassa) representaram mais de 85% da oferta interna de energia no Brasil, sendo composta majoritariamente por fonte hídrica (45,5%), seguido por energia solar (20,9%), eólica (13,5%) e biomassa (7,1%) [3]. Em março e agosto de 2024 a energia solar fotovoltaica compreendia ~41,2 MW e ~45,7 MW, respectivamente, de energia distribuída em território nacional, encerrando o ano (dezembro) com 50,6 MW, que em comparação aos anos anteriores [2] mostrou-se ser uma fonte de produção de energia em expansão [3]. Há um entusiasmo para centrar o uso da energia solar na matriz elétrica, não somente no Brasil mas em todo o mundo, em consequência, a produção de células solares cada vez mais eficientes e economicamente viáveis tem impulsionado novas soluções tecnológicas, incluindo a busca por novos materiais, ou remodelar os que já existem no mercado, para aplicações fotovoltaicas [1]. O objetivo é buscar eficiência, custo benefício, progresso tecnológico e a preservação dos recursos naturais.

Diversos materiais têm sido desenvolvidos e estudados para integrar células solares, um exemplo, é o advento de Perovskitas à base de haleto de chumbo que atingiram uma eficiência de conversão fotovoltaica (ECF) de ~26%, no entanto, não possuíam estabilidade a longo prazo [4]. Contudo, o uso de chumbo levanta preocupações significativas em relação à toxicidade e ao impacto ambiental causado por este material, o que tem levado à exploração de outras combinações de materiais que não contêm chumbo, a fim de minimizar tais riscos. Entre esses materiais estão as Perovskitas (ABO₃) como o BiMnO₃, CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, LiNbO₃ [5, 6] e o BiFeO₃ [7]. Esse último, ferrita de bismuto (BFO), é um material multiferroico amplamente estudado [7] que exibe um acoplamento magnetoelétrico entre ferroeletricidade ($T_C \sim 1103$ K) e antiferromagnetismo ($T_N \sim 643$ K) à temperatura ambiente. Além disso, exibe uma polarização espontânea de ~90 µC cm⁻²) [6, 8] combinada com uma band gap de ~2,8 eV)

[8] o que torna o BiFeO₃ uma alternativa atrativa para aplicações de coleta e conversão de energia. Uma estratégia promissora para aproveitar as características do BiFeO₃ em aplicações fotovoltaicas é o desenvolvimento de células solares de filmes finos de perovskitas (TFPSC), que permite a produção do material em nanoescala viabilizado pelos diversos processos de deposição (*dip coating, spin coating, sputtering* etc.). Além disso, há a possibilidade da fabricação de dispositivos fotovoltaicos de baixo custo [5, 9, 10, 11].

Apesar do potencial promissor dos filmes finos sua síntese requer processos bem estruturados. A produção de filmes finos de BiFeO3 monofásicos apresenta obstáculos para a sua aplicação prática de modo que sua síntese requer um rigoroso controle de deposição e tratamento térmico [10, 11, 12, 13]. Sabe-se que a alta temperatura necessária durante a síntese de BiFeO3 leva à alta volatilização de Bi e pode alterar a valência de Fe, o que comumente resulta em alta corrente de fuga, baixa eficiência de conversão de energia e alta perda dielétrica [10, 14]. A substituição de íons no sítio A ou B em perovskitas pode ser um método eficaz para abordar os desafios associados aos filmes finos de BiFeO3. Ao substituir os átomos nos sítios A (Bi) e/ou B (Fe) por outros ions, como elementos de terras raras (La, Nd, Gd, Ce e Tb), por exemplo, melhorias significativas podem ser alcancadas [10, 15, 16]. P. Machado et al. [17] demonstraram a possibilidade de reduzir a lacuna de banda de filmes finos de BiFeO3 em 0,4 eV substituindo Co por Fe no sítio B-perovskita, aumentando também a ferroeletricidade [17]. Zhang et al. [18] relataram redução da corrente de fuga e um ECF de 5,62% para o BiFeO3 ao substituir 5% dos átomos de Bi por La no sítio A [18]. De fato, a substituição por La melhora a polarização ferroelétrica e reduz o campo coercitivo de filmes finos de BiFeO₃ [19]. Sabe-se que a substituição de Bi por íons La é recorrente devido à proximidade entre seus raios iônicos [10], o que gera uma melhora na constante dielétrica e na polarização remanescente em filmes de Bi_{1-x}La_xFeO₃ com substituições de até 20% de La [19]. Além disso, a substituição por La tende a estabilizar a estrutura da Perovskita e minimizar a formação de fases secundárias, como Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₃₉ [13], que são recorrentes durante a síntese de BiFeO₃ puro.

Neste estudo, filmes finos multiferroicos de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ foram processados por rota Pechini modificada e depositados em substratos de FTO/vidro pela técnica *spin coating*. Suas propriedades ópticas e microestruturais foram exploradas para verificar as potencialidades dos filmes finos obtidos para aplicações fotovoltaicas.

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste em compreender as propriedades ópticas, morfológicas e fotovoltaicas de filmes finos de BiFeO₃ modificado com Lantânio para aplicação fotovoltaica, produzidos por rota química (Pechini) e depositados pela técnica de *spin coating*.

Objetivos específicos

- Confeccionar filmes finos de BiFeO₃ modificados com Lantânio variando o número de camadas depositadas por *spin coating*;
- Caracterizar os filmes finos produzidos estruturalmente/microestruturalmente por difratometria de Raios X, microscopia eletrônica de varredura (acoplada e espectroscopia de energia dispersiva) e microscopia de força atômica (superfície);
- Caracterizar as propriedades óticas dos filmes por espectroscopia UV-Vis e Elipsometria;
- Analisar a resposta fotovoltaica dos filmes finos (fotovoltagem, saturação e comutação).

2. Desenvolvimento Teórico

A crescente demanda por fontes de energia com baixo impacto ambiental, especialmente energias zero carbono, tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de uma ampla gama de materiais, incluindo aqueles com propriedades multifuncionais [20]. Dentre esses materiais, os multiferroicos (a discutir) destacam-se por suas propriedades únicas, como a ferroeletricidade e o ferromagnetismo [20, 21]. Essas características tornam os multiferroicos promissores para aplicações avançadas em dispositivos de coleta e conversão de energia, nos quais a eficiência fotovoltaica pode ser significativamente melhorada por meio da exploração dessas propriedades multifuncionais, bem como pelos métodos de produção utilizados em sua construção. Nas seções que compõem este capítulo, serão abordados os fundamentos teóricos que sustentam a análise e desenvolvimento deste trabalho, proporcionando um suporte para a compreensão dos resultados experimentais e as metodologias empregadas nas etapas subsequentes do estudo sobre filmes finos.

2.1. Materiais Ferroelétricos, Ferroicos, Multiferroicos e Magnetoelétricos

2.1.1. Materiais Ferroelétricos

Alguns materiais dielétricos¹ [21] desenvolvem uma polarização temporária quando submetidos a um campo elétrico externo, que se dissipa assim que o campo é removido. No entanto, em materiais ferroelétricos (dielétrico não-linear), a polarização persiste mesmo após a remoção do campo, e essa polarização residual é denominada remanescente [21]. Essa polarização pode ser invertida ao mudar a orientação do campo elétrico aplicado [22], consequentemente, a polarização muda de direção e tende a saturar no sentido oposto caracterizando o comportamento de ferroeletricidade [21, 23]. O estudo de materiais ferroelétricos é geralmente realizado aplicando-se um campo elétrico alternado (\vec{E}) no material e medindo a polarização elétrica (\vec{P}) resultante. Durante esse processo, observa-se o comportamento de *histerese*, no qual a polarização não retorna ao estado inicial após a remoção do campo elétrico. O ciclo de *histerese ferroelétrica* (Figura 2.1) é caracterizado por três parâmetros principais: a *polarização remanescente* (P_r), que representa a polarização residual após a remoção do campo elétrico, a *polarização de saturação* (P_s), o valor máximo de polarização alcançado, e o *campo elétrico coercitivo* (E_c), que indica a intensidade do campo

¹ Materiais dielétricos: são aqueles que, quando submetidos a um campo elétrico externo, não conduzem corrente elétrica, mas desenvolvem uma polarização interna. Essa polarização é causada pela separação de cargas positivas e negativas no material, resultando em dipolos elétricos. A resposta de um material dielétrico ao campo elétrico pode ser reversível e temporária, retornando ao estado inicial após a remoção do campo [21]. Alguns exemplos de materiais dielétricos são: BaTiO₃, SrTiO₃, BiFeO₃ e TiO₂.

necessário para inverter a polarização. Esse comportamento não linear da polarização elétrica deve-se ao fato de que os domínios² no material requerem energia para serem reorientados, o que resulta em um atraso ou resistência na resposta do material ao campo aplicado [23].



Figura 2.1 - Representação do Ciclo de histerese ferroelétrica. Pr: polarização remanescente; Ps: polarização de saturação e Ec: campo elétrico coercitivo. Adaptado de [23].

A primeira observação da ferroeletricidade foi no tartarato de sódio e potássio (KNaC₄H₄O₆·4H₂O), estudado por Joseph Valasek [24] em 1920. No entanto, pela falta de recursos teóricos para sua compreensão tal propriedade foi receber atenção apenas duas décadas depois com os estudos sobre a ferroeletricidade presente no composto titanato de bário (BaTiO₃ ou BTO). A simetria cúbica do BaTiO₃ possui íons Ba²⁺ nos vértices do cubo, um íon Ti⁴⁺ no centro e íons O²⁻ no centro da face (Figura 2.2a) acima da Temperatura de Curie (T_c). Abaixo de T_c (Figura 2.2b) ocorre uma deformação na estrutura do composto de modo que os íons O²⁻ ficam deslocados em relação aos íons Ba²⁺ e Ti⁴⁺, por consequência, um momento de dipolo elétrico é formado.

² Regiões nas quais os dipolos elétricos estão alinhados na mesma direção, resultando em uma polarização elétrica espontânea uniforme. Um material ferroelétrico, por exemplo, comporta regiões de domínios cada qual com sua orientação individual. Tais regiões são chamadas de domínios ferroelétricos e a reorientação ou alteração espacial desses domínios pode ocorrer sob a aplicação de um campo elétrico externo oscilante [23].



Figura 2.2 - Estrutura cúbica do BaTiO₃ a) fase polar e b) fase não polar. Adaptado de [23].

A Temperatura de Curie (T_c), refere-se a temperatura em que ocorre a transição de fase em uma material ferroelétrico (mudança entre as fases polar e não polar). Acima da T_c, o material ferroelétrico assume uma fase paraelétrica, e perde sua polarização espontânea (P_{es}) devido à reorganização dos íons dentro da célula unitária, que adota uma simetria cúbica centrossimétrica. Nesta fase, os centros de carga positiva e negativa coincidem, resultando na ausência de dipolos elétricos e, portanto, anulando as propriedades ferroelétricas (fase não polar Figura 2.2a) [23]. Em contrapartida, abaixo da T_c ocorre uma distorção na célula unitária que torna a estrutura não-centrossimétrica deslocando o íon central, que por consequência promove polarização espontânea (fase polar Figura 2.2b). A Figura 2.3, na sequência, ilustra o gráfico referente aos valores de T_c e P_{es} para alguns exemplos de materiais ferroelétricos.



Figura 2.3 - Valores de Polarização espontânea (P_{es}) e temperatura de Curie (T_c) com base nos dados das referências [8] e [23].

Nos materiais ferroelétricos ocorre a formação de momentos de dipolo elétrico (Figura 2.4), que se organizam em regiões chamadas *domínios ferroelétricos*, em que os dipolos estão alinhados na mesma direção [21]. Esses domínios podem ser reorientados pela aplicação de um campo elétrico externo, permitindo que a polarização do material seja alterada. A inversão do sentido da polarização é possível dentro de cada domínio [15, 20], e essa reorientação é o que torna os ferroelétricos úteis para aplicações práticas, como em memórias não voláteis.



Figura 2.4 - Representação do comportamento dos domínios ferroelétricos (a) ausência de campo elétrico, (b) sob aplicação de um campo elétrico externo e (c) após a retirada do campo elétrico. E: campo elétrico e P: polarização. Adaptado da referência [25].

Por fim, os materiais ferroelétricos são exemplos que apresentam um dos ordenamentos ferroicos primários [10, 12], caracterizados pela presença de uma polarização elétrica espontânea que pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Esse ordenamento é um dos três principais tipos de ordenamento ferroicos, ao lado do ferromagnetismo e ferroelasticidade [21].

2.1.2. Materiais Ferroicos e Multiferroicos

Materiais ferroicos são caracterizados pela presença de pelo menos uma das ordens ferroicas primárias [10, 26], como ferroeletricidade (ou antiferroeletricidade), ferromagnetismo (ou antiferromagnetismo) ou ferroelasticidade [20], tendo em comum o fato de todas elas apresentarem domínios, que correspondem a regiões onde o ordenamento espontâneo é uniformemente orientado e que ocorre em resposta a aplicação de campo conjugado. Materiais que exibem esses ordenamentos possuem uma característica notável que é a capacidade de manter um estado de polarização, magnetização ou deformação mesmo na ausência de um campo externo atuando sobre o material. Além disso, esses estados podem ser reorientados mediante a aplicação de um campo externo correspondente (seja elétrico, magnético ou uma tensão mecânica). A Figura 2.5 ilustra as diferentes formas de acoplamento destas ordens ferroicas primárias com base na forma como as ordens elétricas, magnéticas e elásticas estão relacionadas.



Figura 2.5 - Propriedades elétricas-elásticas-magnéticas de acoplamento em estruturas multiferroicas, sendo os parâmetros de ordem em azul - ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade (M), (P) e (ϵ) e campos conjugados em vermelho - campo elétrico (E), magnético (M) ou uma tensão mecânica (σ). Adaptado de [26].

Ademais, alguns materiais (BiFeO₃ e TbMnO₃, por exemplo) [27] podem apresentar simultaneamente a combinação de pelo menos duas das ordens ferroicas primárias mencionadas e são classificados como multiferroicos [27]. Devido à presença desses ordenamentos, materiais ferroicos e multiferroicos desempenham um papel crucial em diversas aplicações tecnológicas [28], como em sensores, dispositivos de memória, e na coleta e conversão de energia [10]. Tais materiais vêm sendo estudados desde o início da década de 1960. Alguns exemplos estão presentes na Figura 2.6. A combinação desses ordenamentos faz com que alguns multiferroicos, possam exibir uma efeito conhecido como magnetoeletricidade (ME) [29], que usualmente designa o material que exibe em uma determinada faixa de temperatura a coexistência entre a ordenação ferroelétrica e magnética [29] ou que possui/comporta acoplamento entre esses ordenamentos, de tal modo que a polarização elétrica pode ser induzida por um campo magnético e a magnetização induzida por um campo elétrico [21, 27, 30], em especial, naqueles materiais que exibem simultaneamente polarização ferromagnética e ferroelétrica [27].

MULTIFERROICOS



Figura 2.6 - Exemplos de grupos de multiferroicos apresentados por Fiebig et al. [21, 26].

2.1.3. Materiais Magnetoelétricos:

Embora os materiais magnetoelétricos tenham o potencial de exibir acoplamento ME, nem todos eles o suportam em uma extensão mensurável. A presença e a força do acoplamento dependem da simetria, estrutura e ordenamento do material, resultando em um acoplamento forte, fraco ou ausente [21, 26]. Historicamente, o efeito ME foi previsto em teoria em 1894 por Pierre Curie [30] e observado experimentalmente em 1960, inicialmente em materiais como o óxido de cromo (Cr₂O₃) [21] e posteriormente em materiais como Ti₂O₃ e GaFeO₃ entre outros materiais [21]. De início, tal efeito promoveu grande curiosidade por parte da comunidade acadêmica visto que vislumbravam seu uso para aplicações práticas. No entanto, após intensos estudos sobre o efeito, no início da década de 1970 [21, 26, 31] houve um declínio nas pesquisas sobre o assunto visto as limitação sobre o comportamento microscópico do ME, dificuldade em encontrar materiais apropriados para aplicações tecnológicas e técnicas experimentais para estudar o efeito [21], além dos desafios significativos devido à combinação complexa das propriedades magnéticas e elétricas.

Um fator crítico para a manifestação do efeito magnetoelétrico é a simetria referente às propriedades geométricas e físicas dos materiais, especificamente sobre como os materiais estão

relacionados às operações de transformação, como inversão espacial³ e reversão temporal⁴. Materiais que apresentam polarização elétrica (ferroeletricidade) comumente quebram a simetria de inversão espacial, ou seja, não são simétricos em relação ao centro geométrico [21]. Isso permite a existência de um dipolo elétrico espontâneo no material. Para o caso em que um material exiba ordenamento magnético (ferromagnetismo ou antiferromagnetismo), ocorre a quebra de simetria de reversão temporal. Isso significa que o material tem uma orientação preferencial do momento magnético que não permanece constante quando o tempo é invertido [21, 26, 27]. Para que o efeito ME seja observado em um determinado grupo de materiais, ambas as transformações citadas devem ser satisfeitas, ou seja, o material deve romper simultaneamente a inversão espacial e a simetria de reversão temporal visto que o efeito ME acopla diretamente os campos elétricos e magnéticos. Fiebig et al. [21] relatam em seu trabalho que o e feito ME em materiais compósitos eram formados pela combinação de materiais com momentos dipolares elétricos e magnéticos. Essa combinação para induzir o efeito ME foi proposta inicialmente por Bernard DH Tellegen em 1948. Experimentalmente, van Suchtelen e van den Boomgard realizaram os primeiros testes com compósitos, combinando o material BaTiO₃ (piezelétrico-ferroelétrico) com o material CoFe₂O₄ (piezomagnetico-ferromagnetico) [20, 21, 26]. O efeito ME era explicado como resultado de uma interação entre a deformação causada na componente magnética, que gera polarização elétrica no componente piezelétrico. A partir deste experimento inicial, as pesquisas subsequentes se concentraram em diferentes combinações de compostos piezelétricos como PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT), compostos de polímeros (PVDF, por exemplo) e ferritas e titanatos dopados também foram relatados na época, com o intuito de explorar novas composições para otimização do efeito ME [21, 27].

Contudo, no início dos anos 2000 as discussões sobre o efeito voltaram a despontar com o intuito de buscar soluções para os desafios encontrados até então. Com base nos relatos de Fiebig *et al.* [21] sobre as publicações que envolviam o estudo do efeito entre os anos 1960 a 2005, a Figura 2.7 ilustra a distribuição de publicações ao longo dos anos 2000 a 2024 com base no ME como palavra-chave, do qual podemos observar que os estudos sobre o efeito foram crescente desde então, assim como sua aplicação prática.

³ A inversão espacial é uma operação de simetria que troca todas as coordenadas espaciais de um ponto por seus opostos (x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z), resultando em uma reflexão da estrutura espacial do material [23].

⁴ A reversão temporal inverte a direção do tempo (t \rightarrow -t), o que, em materiais magnéticos, afeta a direção do momento magnético [23].



Figura 2.7 - Publicações por ano segundo o Web of Science com a palavra-chave 'magnetoelétrico'. Fonte: Web of Science [32].

Nos últimos anos a comunidade científica tem buscado novos materiais para serem sintetizados, incluindo multiferroicos magnetoelétricos não somente na forma volumétrica (ou monolítica) como também sintetizados na forma de filmes finos, empregando compostos ferroelétricos e ferromagnéticos [27].

2.2. Perovskitas: Estrutura, Propriedades e Aplicações

Os materiais com estrutura "perovskita" recebem esse nome em homenagem ao mineralogista russo *Lev Aleksevich Von Perovski* (1792-1856) [32] que, em 1839, desvendou a estrutura do mineral CaTiO₃, desencadeando o estudo de uma vasta classe de materiais com estruturas semelhantes. As perovskitas são do tipo ABX₃ [32], em que as letras A e B correspondem a cátions metálicos (+), enquanto X refere-se a ânions (-). O sítio A é ocupado por cátions com raio atômico maior em relação ao sítio B, geralmente metais alcalinos ou alcalino-terrosos, como bário ou cálcio. O sítio B é ocupado por cátions com raio atômico menor, frequentemente metais de transição como titânio ou ferro [32]. O sítio X, por sua vez, pode ser preenchido por ânions como halogênios, sulfetos ou nitretos, porém, é comumente preenchido por oxigênio resultando na fórmula geral ABO₃ [22]. Nesta estrutura, o cátion A ocupa os vértices de uma célula unitária, o cátion B está localizado no centro da célula unitária,

e os ânions de oxigênio ocupam as posições nos centros das faces da célula, formando um octaedro BO₆. A simetria clássica (ideal) da perovskita é cúbica, do tipo ABO₃ com grupo espacial *Pm3m*. Nessa configuração, os cátions A e B ocupam os vértices e o centro do cubo, respectivamente, enquanto os ânions O^{2-} formam o octaedro em torno do cátion B (Figura 2.8).



Figura 2.8 - Representação da perovskita tipo ABO₃ para uma célula unitária cúbica (observada acima da temperatura de Curie). *Indica exemplos de cátions que podem ocupar os sítios A e B. Adaptado de [33].

A estrutura da perovskita pode sofrer distorções devido ao desalinhamento do octaedro BO₆. Para avaliar a estabilidade estrutural, Goldschmidt [22, 32] desenvolveu o fator de tolerância (t), Eq. 2.1, que pode ser utilizado para observar a estabilidade da perovskita, visto que os sítios A e B podem receber inúmeros elementos para compor a estrutura [32]. O fator de tolerância é definido pela equação

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_o)}{(r_B + r_o)}$$
(2.1)

em que r_A, r_B e r_O referem-se, respectivamente, ao raio dos íons A, B e O. De modo geral, se t = 1 a estrutura é cúbica, se t < 1 o octaedro BO₆ apresenta uma inclinação e se t > 1, o cátion B desloca-se, favorecendo a formação de dipolos elétricos [22]. Para valores de t \neq 1, a perovskita apresenta simetria distorcida, resultando em uma estrutura que varia em função da temperatura de transição de fase – Temperatura de Curie (T_C). A Tabela 2.1, apresenta exemplos de perovskitas ABO₃ com suas respectivas simetrias à temperatura ambiente (T_a) e acima da temperatura de Curie (T_C) [22], e na sequência, a Figura 2.9 ilustra essas simetrias que as perovskitas podem assumir.

Perovskita	Simetria à Temperatura Ambiente	Simetria acima da Temperatura de Curie	Temperatura de Curie (Tc)
PbTiO ₃ (Titanato de Chumbo)	Tetragonal (ferroelétrica)	Cúbica	~763 K
BaTiO ₃ (Titanato de Bário)	Tetragonal (ferroelétrica)	Cúbica	~393 K
BiFeO3 (Ferrita de Bismuto)	Romboédrica (ferroelétrica e antiferromagnética)	Cúbica	~1103 K
KNbO3 (Niobato de Potássio)	Ortorrômbica (ferroelétrica)	Cúbica	~708 K
YMnO ₃ (Manganato de Ítrio)	Monoclínica (ferroelétrica)	Cúbica	~914 K

Tabela 2.1 - Exemplos de perovskitas ABO3 e suas respectivas simetrias em Ta e TC.



Figura 2.9 - Simetrias da célula unitária. Adaptado de [23].

A perovskita pode apresentar propriedades físicas notáveis dependendo dos íons que ocupam os sítios A e B, como a polarização elétrica espontânea, por exemplo, que pode ocorrer quando o cátion B se desloca ligeiramente do centro da célula unitária. Esse fenômeno é uma das razões pelas quais as perovskitas têm potencial para apresentar ferroeletricidade, como no caso do BaTiO₃. Outros exemplos de perovskitas, como LiNbO₃ e PbTiO₃, também apresentam propriedades ferroelétricas, o BiFeO₃ que além da ferroeletricidade apresenta propriedades magnéticas e é caracterizado como um material multiferroico e que exibe o acoplamento magnetoelétrico.

A síntese desses materiais pode ser realizada na forma de nanopartículas, pós e filmes finos, utilizando técnicas como reação no estado sólido, método sol-gel, deposição química a vapor (CVD), entre outras. As perovskitas são uma classe de materiais extremamente versátil, com aplicações em uma variedade de áreas tecnológicas, desde capacitores, sensores e até mesmo células solares emergentes.

Para esta última aplicação, os filmes finos de perovskitas têm atraído grande interesse na área de energia solar devido ao seu excelente desempenho em dispositivos fotovoltaicos [29]. A capacidade das perovskitas de absorver luz em uma ampla gama de comprimentos de onda [29] em conjunto com o baixo custo de fabricação, as tornam uma alternativa promissora às tecnologias tradicionais de silício. De acordo com o dados da Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) dos EUA, as células solares de perovskita alcançaram, em 2024, uma eficiência de ~27% em estudos realizados pela Universidade de Ciência e Tecnologia da China (USTC) [34] (Figura 2.10). Podemos observar que ainda há um caminho para a melhora na eficiência destes materiais, no entanto, demostram serem muito promissores.



Figura 2.10 – Gráfico extraído da página do NREL destacando a eficiência de células solares emergentes [34]. Disponível em: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html.

2.3. Ferrita de Bismuto - BiFeO₃

Um dos compostos multiferroicos com estrutura de perovskita amplamente estudado é a ferrita de bismuto (BiFeO₃ ou BFO) [29, 32]. Entre 1965 e 1982, diversos estudos investigaram a estrutura e as propriedades da ferrita de bismuto (BiFeO₃), contribuindo para o entendimento de seu comportamento multiferroico. Em 1965, V. G. Bhide e M. S. Multani [35] observaram, por meio de difração de Raios X, que a rede cristalina do BiFeO₃ não seguia a estrutura perovskita ideal, devido a deslocamentos nos átomos de oxigênio [35]. Quatro anos depois, Moreau *et al.* [36] com base em seus estudos sugeriram que o BiFeO₃ apresenta uma célula unitária romboédrica (Figura 2.11) distorcida em T_a (e cúbica em T_C) no grupo espacial *R*3*c* [8, 37]. Sua configuração é descrita como uma perovskita ABO₃ cuja célula unitária é composta por:

- A é o cátion de bismuto (Bi³⁺) que está localizado nos vértices da estrutura;
- B é o cátion de ferro (Fe³⁺) que se encontra no centro da estrutura e é coordenado octaedricamente por seis íons de oxigênio (O²⁻);
- O é o ânion de oxigênio (O²⁻) que ocupa as faces da estrutura.



Figura 2.11- a) Célula unitária romboedral da perovskita BiFeO₃ (distorção dos ângulos $\alpha = \beta = \gamma = \sim 89.4^{\circ}$). Adaptado da referência [37, 38].

Posteriormente, em 1970, J. R. Teague *et al.* [39] confirmaram a ferroeletricidade do material ao medir a polarização elétrica em função do campo aplicado. No mesmo ano, W. Kaczmarek e Z. Pajak *et al.* [40] identificaram algumas divergências relacionadas às transições de fase do material em análises térmicas a ~370 °C (antiferromagnética para paramagnética) e em ~820 °C (ferroelétrica para paraelétrica) [8]. O BiFeO₃ exibe ordenamentos ferroelétrico e antiferromagnético à temperatura ambiente [22]. A polarização eletrônica $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$, de modo que os elétrons do orbital 6s mais externo criam uma assimetria na distribuição de cargas elétricas, quebrando a simetria de inversão espacial, que resulta na formação de polarização espontânea [22]. Da mesma forma, o ordenamento antiferromagnético vem da contribuição dos elétrons do orbital mais externo dos íons de Fe (sítio B), configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2s^6 3s^2 3p^6 3d^5$, na qual ocorre uma interação entre os spins desses elétrons 3d e dos átomos dos oxigênios vizinhos. Assim, os momentos magnéticos dos átomos de Fe se alinham em direções

opostas, levando ao ordenamento antiferromagnético do material [22]. Além disso, o BiFeO₃ apresenta acoplamento magnetoelétrico entre os ordenamentos elétrico e magnético, que é mantido até uma determinada temperatura crítica. Este composto exibe comportamento antiferromagnético com uma temperatura de Néel relativamente alta ($T_N = 640 \text{ K}, \sim 366 \text{ °C}$) e comportamento ferroelétrico com uma elevada temperatura de Curie ($T_C = 1100 \text{ K}, \sim 826 \text{ °C}$) [8, 37]. Tais temperaturas elevadas para ambos os ordenamentos, em comparação com outros materiais multiferroicos, tornam o BiFeO₃ promissor para diversas aplicações.

Com relação as propriedades elétricas, o BiFeO₃ possui estrutura não centrossimétrica, o que permite a geração de uma tensão de circuito aberto⁵ significativa acima do *band gap*. Essa tensão, por consequência, facilita a separação espontânea de pares elétron-buraco. Além disso, é notável para aplicações práticas devido ao seu baixo *band gap* que é de aproximadamente 2,2 eV a 2,7 eV à temperatura ambiente, permitindo a absorção de um espectro mais amplo de luz (460 nm a 560 nm). Isso é benéfico para aumentar a absorção de luz e a geração de fotocorrente [18]. O BiFeO₃ é considerado um material semicondutor de *gap* direto [37], o que significa que, durante as transições entre bandas de energia o momento do elétron é conservado. Isso resulta em maior eficiência em processos como a emissão de luz e menor probabilidade de recombinação de portadores de carga, características essenciais para aplicações fotovoltaicas [37].

Desde o início dos anos 2000, avanços em óxidos multiferroicos, como BiMnO₃ e BiFeO₃, impulsionaram o estudo do acoplamento magnetoelétrico, especialmente com substituições nos sítios de bismuto [27]. A Figura 2.12, ilustra o número de publicação sobre o BiFeO₃ de 2000 a 2024, apresentando nos últimos dez anos mais de 600 publicações por ano [32].

⁵ Diferença de potencial máxima que pode ser gerada por um dispositivo fotovoltaico quando não há fluxo de corrente.



Figura 2.12- Publicações por ano com o tópico 'BiFeO₃' até 25 de setembro de 2024 (Web of Science) [31].

2.3.1. Substituição por íons terras raras no composto BiFeO3

Alguns estudos [10, 41] se concentram na possibilidade de realizar a substituição dos íons do sítio A ou B por íons de diferentes valências. Quando a valência total dos cátions A e B é menor que seis, a diferença de carga é compensada por lacunas no sítio O [10]. Essas lacunas são causadas por defeitos energéticos associados às substituições iônicas, que podem alterar as propriedades elétricas dos materiais [10, 41]. A literatura relata [10, 41], para diversos materiais, a dopagem/substituição com outros elementos, o intuito é melhorar as propriedades ferroelétricas, reduzir a corrente de fuga, e intensificar a interação magnetoelétrica. Essa dopagem/substituição compõe elementos como La, Nd, Gd, Sc, Ti, Zr, Ni, Ce e Tb (Figura 2.13), por exemplo [10]. O Lantânio, em especial, possui um raio iônico próximo ao raio iônico do bismuto, o que o torna um candidato ideal para substituição no íon Bi [10]. Para o caso dos estudos envolvendo filmes finos, alguns trabalhos que relataram a influência do La nas propriedades dos filmes finos de BiFeO3 observaram um aumento da constante dielétrica e da polarização remanescente dos filmes, resultante de um aumento na cristalinidade do filme [10]. A substituição por outros íons é considerada uma estratégia para modular o band gap e obter uma resposta melhorada no desempenho fotovoltaico em filmes finos de BiFeO₃ [18], como também diminuir a corrente de fuga com a adição destes íons [8].



Figura 2.13- Raio iônico dos íons do BiFeO3 e exemplos de íons utilizados para dopagem ou substituição [42].

2.4. Efeito fotovoltaico e células solares: Uma abordagem sustentável para a geração de energia elétrica

A energia solar é uma forma de energia primária e renovável gerada a partir das ondas eletromagnéticas provenientes da luz do sol, a qual pode ser convertida em calor ou eletricidade. Esta fonte de energia é limpa e sustentável, sendo predominantemente aproveitada por meio de painéis fotovoltaicos que convertem a luz solar em eletricidade [43]. Com o avanço da tecnologia e o desenvolvimento de células solares de perovskita, a eficiência da conversão de energia solar tem aumentado consideravelmente, tornando essa fonte uma alternativa viável para mitigar a dependência de combustíveis fósseis e reduzir as emissões de gases de efeito estufa, o que a tornando crucial para o futuro energético sustentável [43].

2.4.1. Efeito Fotovoltaico (PVE)

As células solares compreendem a tecnologia capaz de converter diretamente a energia da luz solar em eletricidade de maneira limpa e sustentável, baseado nos princípios do efeito fotovoltaico (PV), proporcionado pelas propriedades únicas de alguns materiais por meio da interação entre os fótons e a matéria [44]. Do ponto de vista clássico, a luz é descrita como uma onda eletromagnética (seguindo as equações de Maxwell), porém, essa interpretação carece de
algumas informação para aplicação no contexto fotovoltaico, sendo necessário considerar o modelo quântico que descreve a luz como sendo composta de fótons, cada um transportando uma quantidade discreta de energia, relacionada à frequência da radiação pela relação de Planck⁶ [44]

$$E_f = \hbar\omega \tag{2.2}$$

Quando um fóton interage com a matéria, ele pode ser absorvido, emitido ou espalhado (seguindo as leis de conservação da energia, momento linear e carga elétrica). Esse conceito é essencial para a compreensão de como a luz pode excitar elétrons em materiais semicondutores, por exemplo, um processo fundamental na geração de energia fotovoltaica. A absorção de luz por um material semicondutor depende do seu coeficiente de absorção, que é determinado pela estrutura de bandas do material [44]. O coeficiente de absorção indica a probabilidade de que um fóton de determinada energia seja absorvido pelo material, o que leva à excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Materiais com *band gaps* adequados para a faixa de luz visível (1,78 - 3,1 eV) têm coeficientes de absorção mais altos e, portanto, são mais eficientes na conversão de luz em eletricidade [44].

A disposição das bandas de energia de um material é determinada pelos átomos que o constituem, pelo número de elétrons de valência e pela forma dos seus orbitais, fatores que definem as simetrias da rede cristalina [23]. Em materiais condutores, como os metais, a banda de valência é apenas parcialmente preenchida, o que permite a condução de corrente sem a presença de um *gap* de energia. Já nos semicondutores (*gap* < 3 eV) e isolantes (*gap* > 5 eV), há um *gap* de energia entre a banda de valência (BV), totalmente preenchida, e a banda de condução (BC), totalmente vazia. Quando os fótons da luz solar interagem com os elétrons do material, são gerados pares elétron-buraco⁷ [8]. A separação desses pares elétron-buraco ocorre devido ao campo elétrico interno na junção de diferentes materiais semicondutores, tipicamente do tipo p-n (carregado positivamente e negativamente, Figura 2.14a). Os semicondutores são materiais que apresentam condutividade elétrica intermediária entre condutores e os isolantes [43]. Essa junção é essencial para separar e direcionar o movimento dos portadores de carga (elétrons e buracos). Quando a radiação eletromagnética proveniente da luz solar atinge a célula

⁶ $\hbar = 1,054 \times 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck e ω é a frequência angular da luz (rad/s) [36].

⁷ Pares de portadores de carga gerados em um material semicondutor quando absorve energia (luz ou calor) que ao excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução deixa para trás uma "lacuna" (ou buraco) na banda de valência, permitindo a geração de corrente elétrica a partir da separação e movimentação dessas cargas em resposta a um campo elétrico interno ou externo [44].

fotovoltaica, fótons com energia superior ao bandgap do semicondutor excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando para trás buracos na banda de valência [43]. O campo elétrico interno na junção p-n (camada de depleção, Figura 2.14.b) direciona os elétrons para a região do tipo n e buracos (vacância com carga +) para a região do tipo p, gerando assim uma diferença de potencial [44]. Ao atingir a banda de condução, os elétrons tornam-se relativamente livres para se movimentar, aumentando a condutividade do material, enquanto deixam buracos/valências [8] na BV que se comportam como cargas positivas. Como a radiação solar incide principalmente nas faixas do visível e do infravermelho, os materiais utilizados em dispositivos fotovoltaicos devem ter um *gap* de energia que permita a absorção nesse espectro [44].



Figura 2.14 - a) Representação da junção p-n e (b) camada de depleção.

2.4.2. As Gerações de Células Solares

Historicamente, as primeiras investigações sobre células solares surgiram a partir da observação do efeito fotovoltaico, um fenômeno associado ao físico francês Alexandre Edmond Becquerel (1820-1891) [44], que constatou a geração de uma diferença de potencial ao investigar materiais semicondutores quando expostos a luz. Esse estudo culminou no que hoje conhecemos como efeito fotovoltaico (PV) [44], que é a base para a conversão da energia solar em eletricidade. No entanto, foi somente na década de 1870 que Willoughby Smith, juntamente com W. G. Adams e R. E. Day, observou o efeito fotovoltaico utilizando o selênio, um avanço que estabeleceu as bases para o desenvolvimento de células solares mais sofisticadas. O primeiro protótipo que utilizou tal efeito foi construído por Charles Fritts em 1883, uma bateria solar de selênio, que, apesar de ter uma eficiência de apenas 1%, representou uma produção revolucionária, visto que até a então energia era gerada exclusivamente pela queima de combustíveis fósseis [43]. O interesse em materiais com a capacidade de converter luz solar em

energia cresceu consideravelmente após a crise do petróleo em 1973, quando esses materiais começaram a ser considerados como potenciais substitutos desse combustível [43].

A evolução das tecnologias fotovoltaicas ao longo dos anos resultou na classificação das células solares em três gerações distintas (Figura 2.15), de acordo com o material e a tecnologia empregada em sua fabricação. Cada geração representa um avanço em termos de eficiência, custo e aplicabilidade, configurando um campo de constante inovação [43]. Essas gerações podem ser descritas da seguinte forma [43]:

- 1^a Geração (~1954): Baseadas na junção p-n, com destaque para as células de silício cristalino;
- 2ª Geração (~1991): Filmes finos comerciais que utilizam materiais como silício amorfo, CIGS (seleneto de cobre, índio e gálio) e CdTe (telureto de cádmio);
- 3^a Geração: Filmes finos emergentes que utilizam materiais orgânicos, corantes e perovskitas. Além disso, englobam estruturas complexas, como as células *tandem* que podem ultrapassar o limite teórico de eficiência de Shockley-Queisser⁸ (S-Q) [45].



Figura 2.15 - Gerações de células solares. Imagem extraída de Maziviero et al. [46].

A eficiência de conversão de energia em uma célula fotovoltaica (ECF) é determinada pela sua capacidade de converter a luz solar em eletricidade [47]. Nos últimos anos, as células solares de terceira geração, especialmente as baseadas em perovskitas, ganharam destaque no cenário científico devido ao seu potencial de eficiência e baixo custo de produção. Atualmente, a eficiência de conversão de energia dessas células é de ~27%, de acordo com o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) dos EUA (apresentado na Seção 2.2 - Figura 2.10). Na

⁸ Limite Shockley-Queisser é um limite teórico que define a eficiência máxima que uma célula solar de junção única pode atingir na conversão de energia solar em eletricidade, estabelecendo que a eficiência máxima é de \sim 33% [45].

avaliação das células solares as condições que ganham maior peso são a sua eficiência e custo, o que faz com que seja uma área em constante inovação.

A terceira geração de células solares, em especial, também conhecida como novas tecnologias, ainda está em constante desenvolvimento e, devido a isso, nem sempre apresentadas em escala industrial. Essa geração inclui células solares baseadas em polímeros, corantes e filmes finos de perovskitas [48]. Embora essas tecnologias apresentem eficiências mais baixas em comparação com as gerações anteriores, elas oferecem vantagens significativas, como flexibilidade mecânica, menor custo de produção e processos de fabricação mais simples, tornando-se promissoras para futuras aplicações sustentáveis e economicamente viáveis [44].

2.4.3. Filmes Finos de Perovskitas – 3ª Geração

Apesar do potencial dos materiais multiferroicos para comportar o efeito ME, observálo em compostos de fase única não é algo simples. O crescimento de filmes finos multiferroicos surgiu como uma solução para aumentar a flexibilidade no ajuste das propriedades elétricas/magnéticas. Filmes finos são moldáveis, permitindo evitar defeitos comuns no crescimento de materiais a granel. Além disso, possibilitam a substituição química e a obtenção de espessuras variadas. Os estudos sobre filmes finos despontaram no início dos anos 2000, Wang *et al.* [49] relataram em seus estudos uma polarização ferroelétrica de 60 μ C/cm² em filmes finos de BiFeO₃ [32], o que foi considerado um resultado surpreendente até então. Os primeiros estudos sobre filmes finos de óxidos de bismuto, especialmente o BiFeO₃ (podendo ser puro ou dopado quimicamente), utilizaram a técnica de deposição a laser pulsado (PLD) em diferentes substratos, como SrTiO₃ e Si, em estudo conduzido por Palkar et al. [29]. Os autores observaram em seus experimentos que as tensões causadas pelo substrato afetaram significativamente as propriedades ferroelétricas dos filmes, o que resultou em um aumento na polarização espontânea à temperatura ambiente, que chegou até 60 µC/cm² para o filme em substrato de SrTiO₃ e de 45 µC/cm² para o filme em substrato de silício, valores superiores ao do material em sua forma bulk que apresentava 6,1 µC/cm² como apontado por Prellier et al. [29] e Wang et al. [49]. Como resultado desses trabalhos, observou-se que filmes finos depositados em diferentes substratos apresentam variações na sua estrutura cristalina e polarização espontânea devido ao stress induzido pelo substrato com propriedades físicas diferentes, como simetria de rede ou variações na morfologia em função do tratamento térmico [49].

Para melhorar a corrente de curto-circuito $(J_{sc})^9$ destes dispositivos, a integração de semicondutores do tipo n com alta mobilidade de portadores (como TiO₂, SnO₂ e ZnO) com a camada de perovskita é uma abordagem promissora. A introdução de uma camada de transporte eletrônico na estrutura pode aumentar simultaneamente tanto a J_{sc} quanto a tensão de circuito aberto (V_{oc}) por meio da construção de uma estrutura de metal/semicondutor-ferroelétrico/metal [49, 50]. Além destes três substratos citados acima, uma gama de outros materiais podem ser utilizados como Platina, ITO, ZnO, Vidro e FTO, por exemplo. A Figura 2.16 ilustra a configuração de uma amostra de filme fino utilizando o substrato de FTO (que funciona como um eletrodo).



Figura 2.16 - Representação da montagem de uma célula de filme fino de perovskita do tipo camada única. Eletrodos 1 e 2: condutores e Perovskita: camadas ativa.

É importante que os processos de produção de filmes finos sejam estudados [43]. Por ser uma tecnologia versátil, pode ser produzido por diversas técnicas de deposição [8, 51] e o controle dos parâmetros de produção precisa ser adequado de acordo com o objetivo a ser alcançado, alguns exemplos:

- Estequiometria da solução precursora;
- Viscosidade da solução precursora;
- Temperatura de tratamento térmico;
- Velocidade de deposição;
- Tempo de tratamento térmico.

No Capítulo 3 e 4 na sequência, iremos tratar das técnicas e procedimentos experimentais que envolveram a produção dos filmes finos para este trabalho.

⁹ É a densidade de corrente elétrica gerada quando o material está exposto à luz, refletindo a eficiência na conversão de luz em corrente elétrica.

3. Técnicas Experimentais

Neste capítulo será feita uma breve descrição das técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades estruturais, microestruturais, ópticas e fotovoltaicas dos filmes finos produzidos.

3.1. Rota Pechini – Modificada

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi desenvolvido por Maggio P. Pechini [52] em 1967 para a produção de óxidos metálicos complexos. Esse método é atraente por possibilitar um custo de produção acessível, controle estequiométrico no preparo de soluções, síntese de pós cerâmicos e filmes finos de alta pureza e homogeneidade [52]. Essa metodologia consiste na formação de um polímero a partir da dissolução em meio aquoso de um ácido carboxílico, como o ácido cítrico (agente quelante), juntamente com cátions metálicos, formando quelatos¹⁰. Posteriormente, a adição de um poliálcool¹¹ (agente polimerizante), como o etileno glicol, promove a reação de poliesterificação¹², que leva à polimerização¹³ e formação de uma matriz polimérica. O processo ocorre sob aquecimento (~70 °C) [12], gerando ésteres e água na solução, que por sua vez, é continuamente removida por evaporação, graças à agitação constante e ao aquecimento, promovendo uma distribuição atômica homogênea dos cátions no polímero. Isso garante o controle estequiométrico dos reagentes e impede a separação dos cátions durante o processo de calcinação subsequente, favorecendo a obtenção de uma estrutura final homogênea e livre de impurezas [52].

Embora a rota Pechini seja amplamente utilizada com o procedimento descrito no primeiro parágrafo, algumas modificações podem ser realizadas a depender do material utilizado. A Rota Pechini Modificada (esquema na Figura 3.1) utilizada neste estudo envolveu ajustes para aprimorar a uniformidade da resina de Bi_{1-x}La_xFeO₃ (BLFO) e garantir a estabilidade necessária para a deposição dos filmes por *spin coating*, além de minimizar efeitos

¹⁰ Compostos formados pela ligação de íons metálicos a moléculas orgânicas (*agente quelante*), ocorrendo por meio de átomos doadores como oxigênio ou nitrogênio. Esse processo é amplamente utilizado em sínteses químicas para estabilizar metais, evitar a formação de possíveis precipitados e garantir a homogeneidade da resina.
¹¹ São compostos químicos que apresentam mais de dois grupos OH (hidroxila) ligados à cadeia carbônica.

¹² Reação química entre um ácido carboxílico e um álcool, resultando na formação de éster e água.

¹³ A partir da combinação de moléculas menores (monômeros) são formadas macromoléculas, resultando em um polímero.

indesejados (como separação de fases ou precipitação de cátions durante o processo) que são essenciais para a reprodutibilidade dos filmes finos.

A síntese foi realizada em temperatura ambiente para evitar alterações na solução devidos às modificações planejadas para o procedimento. Após a completa dissolução dos nitratos e do ácido cítrico, entre as etapas de formação de quelatos e poliesterificação, o pH da solução foi ajustado de 1 para 7 utilizando hidróxido de amônio (base). Esse ajuste foi necessário para evitar a formação de precipitados, observado em testes anteriores. Para verificar o pH, uma pequena alíquota da solução foi retirada com uma pipeta de Pasteur de vidro e depositada em uma fita teste de pH (escala 1:14). A base foi adicionada em incrementos de 1ml, e o pH foi aferido após cada adição, totalizando 5 ml de hidróxido de amônio. Em seguida, ao atingir o pH básico desejado, etileno glicol foi adicionado à solução, que foi mantida sob agitação constante por 15 minutos à temperatura ambiente. Possivelmente, a mudança no parâmetro de aquecimento (°C) pode estar relacionada a baixa viscosidade da resina (apresentada no Apêndice A), visto que uma maior concentração de água permaneceu na solução.



Figura 3.1- Etapas do Processo de Síntese pelo Método Pechini. Em vermelho, as etapas que foram modificadas.

3.2. Spin-coating - Deposição por rotação

A técnica de *spin-coating* é amplamente utilizada para a fabricação de filmes finos devido à sua simplicidade, precisão e reprodutibilidade. No processo, uma solução precursora é depositada no centro de um substrato, que em seguida é submetido a uma rotação controlada, resultando na dispersão homogênea da solução sobre a superfície. Essa homogeneidade é alcançada pela combinação da força centrífuga, que promove a expansão radial do fluido, e da tensão superfícial, que ajuda a manter a uniformidade do filme [53]. Durante o *spin-coating*, quatro etapas podem ser observadas: (I) deposição, (II) distribuição/espalhamento da solução pela superfície do substrato, (III) remoção de excesso de solução e evaporação, de modo que o solvente se dissipa, (IV) formação de uma fina camada de filme. O controle da espessura do filme depende de diversos fatores, como a velocidade angular, o tempo de rotação, a viscosidade da solução e a taxa de evaporação do solvente. Esse processo está ilustrado na Figura 3.2.

Complementarmente, o processo permite alta taxa de deposição e homogeneidade em espessura e estequiometria para áreas de tamanho considerável, além de possibilitar a formação de nanoestruturas e apresentar baixo custo de implementação. Contudo, alguns fatores como a presença de bolhas, partículas na resina ou a geometria do substrato podem interferir na qualidade final do filme, podendo causar defeitos como variações de espessura. Portanto, o ajuste preciso dos parâmetros de deposição e a seleção de substratos adequados são essenciais para a obtenção de filmes com características ideais para as aplicações desejadas [53].



Figura 3.2 - Ilustração das etapas do revestimento por rotação (spin coating).

Para este trabalho, a resina de BLFO foi depositada sobre o substrato de FTO (SnO₂:F) fixado na base de rotação do *Spin Coating* (SCS G3P-8) e rotacionada em altas velocidades iniciando em 50 rpm/s até atingir a velocidade final de 5000 rpm/s.

3.3. Difratometria de Raios X (DRX)

Grande parte da compreensão atual sobre os arranjos atômicos e moleculares em sólidos é resultado de estudos de difração de Raios X. Descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923), são radiações eletromagnéticas de alta energia, com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos atômicos dos sólidos, aproximadamente 1 Å (10⁻¹⁰ m) [23]. A difratometria de Raios X (DRX) é uma técnica amplamente empregada para identificar e caracterizar a estrutura cristalina de diversos materiais como metais, cerâmicas, minerais e polímeros.

Um tubo de raios X é composto por dois eletrodos metálicos: um cátodo, que consiste em um filamento de tungstênio (W) responsável por emitir elétrons quando aquecido pela passagem de corrente elétrica, e um ânodo (alvo metálico), comumente fabricado de materiais como cobre (Cu) ou molibdênio (Mo) [54, 55]. Os raios X são gerados quando elétrons em alta velocidade, emitidos do filamento de tungstênio aquecido, são acelerados em direção ao ânodo por uma diferença de potencial que pode variar entre ~20 a 60 kV [54, 55]. Ao colidir com o alvo metálico, os elétrons sofrem uma rápida desaceleração, convertendo sua energia cinética em calor e radiação eletromagnética na forma de raios X. Devido a essa conversão de energia, o ânodo aquece significativamente e requer resfriamento constante. Os raios X gerados irradiam em todas as direções a partir do ponto de colisão dos elétrons no alvo [54, 55]. A análise de uma amostra por difratometria de raios X baseia-se no fenômeno de difração, que ocorre quando a radiação interage com os elétrons dos átomos de uma rede cristalina ordenada. Essa rede possui espaçamentos regulares entre os planos cristalinos, cuja dimensão é comparável ao comprimento de onda da radiação incidente. Isso resulta em interferência construtiva em ângulos específicos (e interferência destrutiva em outros) [23], espalhando a radiação de forma elástica e gerando um padrão de difração característico. Esse padrão permite identificar as fases cristalinas presentes na amostra e determinar parâmetros estruturais, como o tamanho de cristalitos e a presença de imperfeições na estrutura, além de fases secundárias. A Figura 3.3 ilustra a difração de raios X em uma rede cristalina, para um feixe monocromático¹⁴, com comprimento de onda λ , incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos separados por uma distância interplanar d_{hkl} em um ângulo de incidência θ .

¹⁴ Um feixe de Raios X monocromático é composto por radiação eletromagnética de um único comprimento de onda ou de uma faixa de comprimentos de onda que é obtido utilizando filtros específicos para selecionar uma linha característica (como K_{α}) da radiação emitida [54].



Figura 3.3 – Processo de difração de raios X nos planos cristalinos de um cristal (Adaptado de [56]).

Para satisfazer a condição em que os feixes refletidos por diferentes planos cristalinos apresentem uma interferência construtiva é necessário que a diferença dos caminhos ópticos entre os feixes refletidos (trecho $\overline{SQ} + \overline{QT}$, por exemplo) seja um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ). Essa condição é descrita pela Lei de Bragg (Eq. 3.3), e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg, que relacionam o ângulo de difração com a distância entre os planos que originam cada fase cristalina.

$$\overline{SQ} + \overline{QT} = n \lambda$$
 e $n = 1, 2, 3, ...$ (3.1)

Assim

$$n \lambda = d_{hkl} \operatorname{sen}\theta + d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \tag{3.2}$$

Logo,

$$n \lambda = 2d_{hkl} sen\theta \tag{3.3}$$

O dispositivo utilizado para obter os padrões de difração é o detector, que registra a intensidade dos raios X difratados em cada ângulo, gerando um difratograma que representa a intensidade de reflexão em função do ângulo de Bragg (θ). Todo o conjunto de planos cristalinos da amostra origina uma série específica de reflexões que produz padrões de difração, possibilitando o cálculo dos espaçamentos interplanares (dhkl) [23]. Cada material apresenta um conjunto único de valores de "dhkl " e relações de intensidade entre os picos, usados para sua identificação.



Figura 3.4 – a) Esquema de funcionamento de um equipamento de difração de raios X (Adaptado de [57]). b) – Representação gráfica da intensidade em função do ângulo de difração (2θ) obtida por difratometria de raios X para uma amostra de (Bi,La)FeO₃.

Neste estudo, as análises de difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação de Cu K_{α} (λ = 1,54439 Å), no laboratório do Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais da UEM (GDDM/UEM). Os parâmetros utilizados nas medições para as amostras de filmes finos foram realizados em baixo ângulo com o ângulo de incidência fixo em 0,1° no intervalo 20 de 20° a 65°, com um passo de leitura de 0.02°/min, a 40 kV e 30 mA no modo *step by step*.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica essencial para a caracterização microestrutural de materiais em escalas micro e nanométricas, com uma capacidade de ampliação que pode alcançar grandes resoluções [58]. Essa técnica se destaca pelo uso de feixes de elétrons, permitindo uma análise minuciosa e detalhada de características como morfologia, distribuição de tamanhos, defeitos e porosidade de materiais variados [58, 59].

O microscópio eletrônico de varredura funciona com base em um feixe focalizado de elétrons que varre a superfície da amostra [58]. Esse processo começa com o feixe gerado por um filamento, comumente de tungstênio (W), aquecido mediante a aplicação de tensões variáveis (entre 1 e 30 kV) [58]. Em seguida, o feixe é colimado por um conjunto de lentes e direcionado em uma coluna (Figura 3.5) mantida em alto vácuo para incidir sobre a amostra. Para que ocorra a detecção das partículas geradas pela interação feixe-amostra, o material

precisa ser condutor, para isso, são comumente fixados em um porta-amostras com uma fita condutora e revestido (processo de metalização) com ouro. Tal processo viabiliza o fluxo de elétrons na superfície da amostra [58]. À medida que o feixe de elétrons interage com a superfície da amostra, ocorrem diversas interações, como espalhamentos elásticos e inelásticos, que geram diferentes tipos de sinais [58, 59]. Nos microscópios comerciais, apenas os elétrons secundários (SE) emitidos próximos à superfície da amostra são detectados, devido à sua baixa energia (<50 eV) e alcance limitado. O contraste para a formação de imagens é, principalmente, determinado pela topografia da amostra [58, 59]. Também, tem-se os elétrons retroespalhados (BSE), que possuem energias que variam de 50 eV até o valor máximo da energia dos elétrons primários. Aqueles com energias próximas à dos elétrons primários resultam de espalhamentos elásticos e compõem a maior parte do sinal de retroespalhamento, e por serem gerados por colisões elásticas mais simples [58, 59], esses elétrons provêm de camadas muito superficiais da amostra, o que limita as informações de profundidade na imagem quando apenas esses elétrons são captados. No entanto, há também interações que ocorrem em regiões mais internas, as imagens geradas pelos BSE fornecem informações que refletem as variações de relevo da superfície da amostra, sendo possível obter contraste de composição, uma vez que a intensidade do sinal varia em função do número atômico dos elementos presentes [59].



Figura 3.5 – a) Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura (Extraída da ref. [60]). b) Sinais produzidos pela interação feixe-amostra.

Para a análise composicional, a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é utilizada em conjunto ao MEV, sendo baseada na emissão de Raios X característicos. Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, ele excita os elétrons internos dos átomos, que ao retornarem para níveis energéticos mais baixos emitem fótons de Raios X com energias características dos elementos presentes [59]. Esse sinal é captado por um detector EDS, permitindo a identificação qualitativa e semi-quantitativa elementar dos materiais analisados, bem como a elaboração de mapas de distribuição espacial dos elementos na área analisada [59].

Para as análises microestruturais (superfície e interface) foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SS-550, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM), no qual foram feitas aquisições de imagens no modo SE (elétrons secundários) da amostra de substrato e do filme fino com maior número de camadas (10 camadas) nas magnificações de 10000x e 14000x, respectivamente. A aquisição das medidas de composição química superficial foi feita no modo SE (elétrons secundários), com uma tensão de aceleração de 5 kV, tempo de aquisição de 120 s com uma resolução de 256 x 192 pixels obtida por meio do microscópio Hitachi modelo TM3000 XSTREAM2 instalado no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia da Universidade Estadual do Centro Oeste (CCMN-PPGQ/UNICENTRO).

3.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma técnica de caracterização amplamente utilizada para investigar as propriedades de superfícies em escala nanométrica, possibilitando a obtenção de imagens topográficas tridimensionais de materiais com alta resolução, revelando detalhes estruturais e morfológicos [61]. O funcionamento do Microscópio de Força Atômica baseia-se na medição das forças de atração ou repulsão por meio da interação entre uma ponta muito fina (*tip*, geralmente de silício), montada em um *cantilever*, e a superfície da amostra. Essa varredura é realizada por um sistema piezoelétrico que controla os movimentos precisos da ponta nas direções x, y e z, com uma precisão na escala de décimos de Ångstrons, ajustada pela variação de tensão. Um circuito de realimentação monitora e mantém constante a força e a altura entre a sonda e a amostra. As pequenas deflexões causadas pelas interações entre a ponta e a superfície são medidas pelo deslocamento do feixe de laser no detector, essas deflexões são convertidas em sinais elétricos, que são processados para criar uma imagem topográfica da superfície (por meio de um software dedicado ao processamento da imagem) através de um sistema óptico com laser e fotodetector [61]. A Figura 3.6 exemplifica uma ilustração do aparato experimental de AFM.



Figura 3.6 - Ilustração esquemática do funcionamento de um microscópio de força atômica. Adaptado de [61].

O equipamento pode operar em diferentes modos (contato e dinâmico e *tapping*), cada um adequado para diferentes tipos de amostras e objetivos de análise. No modo contato, a ponta da sonda toca continuamente a superfície da amostra, permitindo a obtenção de imagens topográficas com alta resolução. A força realizada pela "*tip*" é calculada multiplicando-se a deflexão do cantiléver pela sua constante de mola (Lei de Hooke¹⁵). No modo *tapping*, a ponta oscila perto da superfície, entrando em contato apenas brevemente a cada oscilação. Neste trabalho o modo de varredura utilizado foi o dinâmico (ou não-contato). Nesse modo, o AFM explora forças de interação de longo alcance, como as forças de *van der Waals*, eletrostáticas e forças de dipolo magnético, sem contato direto entre a ponta e a amostra, de modo que o *cantilever* é vibrado próximo de sua frequência de ressonância por um elemento piezoelétrico.

As análises de topografia foram realizadas em um Microscópio de Força Atômica Shimadzu SPM-9700, disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM), no modo dinâmico utilizando uma ponteira de Si com uma frequência de ressonância de 204 - 497 kHz, frequência de escaneamento de 0.5 Hz e área de varredura de $2x2\mu m$ (para contagem de tamanho de grão) e $5x5\mu m$ (para análise de rugosidade).

 $^{^{15}}$ F = K . Z (F é a força em Newtons (N), K é a constante de mola (N/m) e Z é o valor da deflexão do *cantilever*.

3.6. Espectrofotometria Uv-Vis

A espectrofotometria UV-Vis é uma técnica analítica amplamente utilizada para determinar as propriedades ópticas de materiais como Transmitância (T), Absorbância (A) e Reflectância (R) em função do comprimento de onda. Essa técnica permite a caracterização de bandas de absorção específicas dos materiais, sendo útil para análise de concentração e determinação do *band gap* em materiais semicondutores [62]. A medida é realizada ao se direcionar um feixe de luz (gerado por lâmpadas de Deutério (D2) para a região ultravioleta e Tungstênio (W) para a região do visível, Figura 3.7) na superfície de uma amostra. O espectrofotômetro mede a intensidade da luz transmitida e compara com a luz incidente, registrando a quantidade de luz absorvida em diferentes comprimentos de onda. Isso gera um espectro que reflete as características ópticas da amostra, sendo possível determinar parâmetros específicos conforme a resposta de absorção ou transmissão da luz incidente em um amplo comprimento de onda, que se estende desde o ultravioleta 200-400nm, visível 400-800nm até o infravermelho >800nm.



Figura 3.7 – Esquema de análise para os filmes finos no modo de Transmitância.

A caracterização dos filmes finos foi feita no modo de Transmitância, que realiza a medida da fração de luz que é transmitida pelo material, podendo ser descrita pela relação

$$T = \frac{I}{I_0}$$
(3.2)

I₀ representa a intensidade da luz incidente sobre o material e I é a intensidade da luz que sai do material. O intuito da medida foi obter os espectros de absorção para obtenção do *band gap* (Eg) das amostras. Para isso, os dados de transmitância (%) foram rescritos em termos de absorbância (u.a.) como uma função logarítmica de T, conforme a Eq. 3.3

$$T \rightarrow A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$
(3.3)

Substituindo a equação (3.2) da transmitância na expressão da absorbância (Eq. 3.3), obtemos que

$$T \rightarrow Abs = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) ou T \rightarrow Abs = -\log_{10} T$$
 (3.4)

Assim, para obtermos os dados de absorbância em função do comprimento de onda utilizamos a relação acima. Para obter os valores referentes ao *band gap* dos filmes recorremos ao método *Tauc* [62] para extrair os dados. No entanto, façamos primeira a relação do comprimento de onda (nm) com a Energia (eV) pela seguinte equação

$$E(eV) = hv \rightarrow sendo v = \frac{c}{\lambda}$$
 (3.5)

logo

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda}$$
(3.6)

h é constante de Planck igual a 6,63 x 10^{-34} J.s ou 4,14 x 10^{-15} eV.s, c a velocidade da luz no vácuo igual a 3 x 10^8 m/s ou 3 x 10^{17} nm/s e λ o comprimento de onda em nanômetros. Assim, temos que

hc (constantes)
$$\approx 1240 \left(\text{eV.s} \, \frac{\text{nm}}{\text{s}} \right)$$
 (3.7)

substituindo (3.7) em (3.6)

$$E(eV) = \frac{1240 (eV. nm)}{\lambda (nm)}$$
 (3.8)

Aplicamos a equação acima para todos os valores do eixo x (comprimento de onda), obtendo os respectivos valores de Energia. No eixo y (A) calculamos a relação para o coeficiente de absorção (α)

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha . l . \log(e)$$
(3.9)

52

O lado direito correspondente a equação de Lambert-Beer, que trata dos casos de absorção de acordo com as propriedades do material, onde

$$A = \alpha . l . \log(e) \tag{3.10}$$

A representa os dados do eixo y para Absorbância. Isolando o coeficiente de absorção temos

$$\alpha = \frac{A}{l \cdot \log(e)} \tag{3.11}$$

separando os termos da equação

$$\alpha = \frac{A}{l} \cdot \frac{1}{\log(e)} \; (\text{com } \frac{1}{\log(e)} = 2,302) \tag{3.12}$$

assim,

$$\alpha = \frac{A}{l} \cdot 2,302 \tag{3.13}$$

l é comprimento da amostra comumente denotado como 1cm, logo

$$\alpha = A.2,302 \text{ cm}^{-1} \tag{3.14}$$

Para seguir com o objetivo inicial, tomamos a relação de Tauc-Davis-Mott para obter a relação entre comprimento de onda, absorbância e energia de *gap* na forma completa.

$$(\alpha h\nu)^{n} = \beta(h\nu - Eg)$$
(3.15)

n= $\frac{1}{2}$ (*gap* indireto) ou n=2 (*gap* direto) depende das propriedades do material e está relacionado com a transição dos elétrons entre as bandas. O α obtemos da Lei de Lambert-Beer na Eq. 3.14, *hv* obtemos da Eq. 3.7 como a energia em eV e β é uma constante. A equação acima refere-se a expressão mais completa, no entanto, tendo conhecimento sobre as características semicondutoras do material em estudo podemos reescrevê-la na forma aplicada para semicondutores, reescrevendo a Eq. 3.15 temos

Capítulo 3 (3.16)

logo

$$(2,302 \cdot A \cdot h\nu)^2 \rightarrow com n = 2$$
(3.17)

e

$$(2,302 \cdot A \cdot h\nu)^{1/2} \rightarrow com n = 1/2$$
 (3.18)

No gráfico gerado a partir do cálculo do método Tauc, a Energia ocupa o eixo das abscissas e $(\alpha h\nu)^2$ ou $(\alpha h\nu)^{1/2}$ calculado, o eixo da ordenadas. Assim, é extrapolado uma reta tangente ao ponto de inclinação da curva, onde ocorrer y=0 teremos x = Eg. Logo, da Eq. 3.17, temos

Eg \propto $(\alpha h\nu)^2$

$$y = (2,302\text{Ahv})^2 \rightarrow (\alpha \text{hv})^n \tag{3.19}$$

Com o auxílio destas equações foi possível obter os espectros do coeficiente de absorção em função da energia para extrapolação do *band gap* dos filmes. As medidas foram realizadas em um Espectrofotômetro Shimadzu Uv-Vis-Nir 3600i com duplo feixe no modo de Transmitância, pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM), em um intervalo de comprimento de onda de 300 a 800 nm com velocidade de varredura média, intervalo e largura da fenda de 1 nm e tempo de varredura de 60 s.

3.7. Elipsometria Espectroscópica

A Elipsometria Espectroscópica é uma técnica não destrutiva e não invasiva que permite a obtenção de propriedades ópticas de materiais por meio da interação entre radiação eletromagnética e a matéria. Os materiais analisados podem ser sólidos, apresentar uma interface sólido-líquido ou estar imersos em meio líquido. A Elipsometria é amplamente utilizada em diversos campos da ciência e tecnologia, permitindo a obtenção de dados como constantes ópticas dos materiais (índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k)), constante dielétrica e coeficiente de absorção (α) [63].

A caracterização experimental consiste em mapear opticamente a superfície do material, caracterizando numericamente dados relacionados à reflexão da luz, resultantes da interação

entre o feixe e a amostra. A configuração experimental envolve uma fonte de luz polarizada direcionada para a superfície da amostra em um ângulo de incidência (θ_i) fixo ou variável. A luz refletida é coletada e enviada para um detector e um sistema de análise de polarização (linear, circular ou elíptica) [63]. A luz pode ser descrita como uma onda eletromagnética que percorre o espaço e é composta pelas componentes do campo elétrico (\vec{E}) e magnético (\vec{B}), ambas descritas por ondas senoidais. Para os casos da polarização da luz temos que a luz é nãopolarizada quando sua orientação e fase são totalmente arbitrárias. No entanto, o que a técnica mede é a luz polarizada, de modo que o campo elétrico segue um percurso específico e apresenta uma forma distinta em cada ponto. Por exemplo, se uma onda eletromagnética viajando na direção de propagação. Ou seja, o estado de polarização da luz é definido pela orientação e fase de E e descrita como a superposição de ondas ortogonais [63]. Podemos representar o vetor campo elétrico da luz como uma combinação vetorial: a componente $\hat{y}E_y(x,t)$ paralela ao plano e $\hat{z}E_z(x,t)$ perpendicular ao plano E(x,t). Os casos para polarização incluem:

- Linear: ocorre quando duas ondas de luz ortogonais estão em fase, determinando a orientação da luz pela relação de suas amplitudes relativas ($\delta_z \delta_y = 0$);
- Circular: nesse caso, as ondas ortogonais estão 90° fora de fase e possuem a mesma amplitude (δ_z − δ_y = π / 2);
- Elíptica: resulta da combinação de ondas ortogonais com amplitudes e fases arbitrariamente distintas (δ_z δ_y = π / 4) [63].

Durante a aquisição de dados, a luz refletida carrega informações sobre o estado de polarização, descrito pelos parâmetros psi (Ψ^{16}) e delta (Δ^{17}), que são determinados a partir da intensidade e da diferença de fase entre os componentes p-s polarizados (paralelos e perpendiculares ao plano de incidência) da luz refletida. Essa aquisição é feita no modo de reflexão, ao fixar ou variar o ângulo de incidência e o intervalo do comprimento de onda (190 a 2100 nm) o equipamento realiza a medida rapidamente, fornecendo uma série de parâmetros em função do comprimento de onda (nm) ou energia (eV). A Figura 3.8 ilustra um esquema do funcionamento dos componentes de um elipsômetro.

¹⁶ Psi (Ψ): Representa a relação entre as amplitudes dos componentes p e s da luz refletida, descrevendo como a intensidade da luz polarizada é modificada ao ser refletida pela amostra [63].

¹⁷ Delta (Δ): Representa a diferença de fase entre os componentes p e s após a reflexão, descrevendo a mudança de fase introduzida entre as duas componentes de polarização, devido às propriedades ópticas da amostra [63].



Figura 3.8 - Ilustração do funcionamento de um elipsômetro espectroscópico.

Um Elipsômetro Horiba UVISEL Plus (190 a 2100 nm) utilizando uma lâmpada de Xenônio de 70W pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM) foi utilizado para obter as propriedades ópticas do material (espessura e índice de refração). As medidas foram realizadas com ângulo variável de 45° a 65° pelo modo de reflectância com feixe (1 mm) centralizado no material e em diferentes regiões. O intervalo de medida foi de 300 a 800 nm com aquisições a cada 10 nm e 300 ms de exposição.

3.8. Fotovoltagem (varredura, saturação e comutação)

A técnica de fotovoltagem é utilizada para investigar as propriedades elétricas de materiais sob exposição ou ausência de luz, observando a resposta da amostra em termos de geração de tensão [64]. Essa técnica permite analisar como o material responde à iluminação, revelando comportamentos como saturação e comutação, além de permitir o mapeamento da distribuição de fotovoltagem na superfície da amostra. As medições de fotovoltagem (Figura 3.9) foram realizadas utilizando o aparato *Photoresponse spot mapper* [64], que foi desenvolvido pelo Grupo de Física Aplicada em Materiais da Universidade Estadual do Centro Oeste (GFAMa-Unicentro), que realiza varreduras automáticas movendo um conjunto de pontas de prova sobre a superfície da amostra. Esse sistema permite a coleta de várias medições em diferentes pontos, gerando uma matriz de dados e possibilitando a construção de um mapa da Fotovoltagem na superfície do filme. A aquisição dos dados de fotovoltagem foi realizada em três modos:

- Varredura: Nesse modo, a ponta de prova permanece em contato com o filme por 3 segundos antes de realizar a medida, permitindo uma análise ponto a ponto sobre a superfície. Esse método resulta em uma matriz de dados de tensão que reflete a resposta do material à luz em diferentes regiões, possibilitando o mapeamento da fotovoltagem em toda a superfície da amostra.
- Saturação: No modo de saturação, a amostra foi exposta à luz por 10 minutos consecutivos
 e, em seguida, deixada no escuro por 5 minutos. Esse procedimento permite avaliar como a
 fotovoltagem no material evolui até alcançar um ponto de saturação com a luz acesa e como
 se dissipa após a interrupção da iluminação, oferecendo informações sobre a capacidade do
 material de manter a carga gerada sob iluminação contínua.
- Comutação: Para as medidas de comutação, a luz foi alternada em ciclos de 60 segundos, sendo ligada por 60 segundos e desligada pelo mesmo tempo. Esse método avalia a resposta rápida e a recuperação da fotovoltagem do material ao longo dos ciclos de iluminação, permitindo observar o comportamento de comutação e a estabilidade da resposta do material sob mudanças periódicas na exposição de luz.

As tensões obtidas foram registradas por um multímetro digital AGILENT 34405A. Como fonte de luz, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 300W, fornecendo uma iluminação periódica e constante sobre a superfície da amostra.



Figura 3.9 - Matriz de pontos gerados na superfície do filme sob iluminação constante. Adaptado de [64].

4. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo será apresentado as etapas experimentais executadas para a obtenção dos filmes finos estudados.

4.1 ETAPA 1 – Procedimento para o preparo da Resina de (Bi,La)FeO₃ (BLFO)

A preparação da resina de (Bi,La)FeO₃ (BLFO) utilizada na produção dos filmes finos, foi fundamentada nos procedimentos da rota Pechini (ver Capítulo 3, seção 3.1). Essa metodologia permite a formação de compostos homogêneos, além de possibilitar o controle preciso da estequiometria. Neste trabalho, o intuito foi produzir filmes finos de Bi_{1-x}La_xFeO₃ com a concentração de 15% (x) de Lantânio substituindo o sítio A da perovskita BiFeO3, formando o composto Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃, sendo referida aqui pela nomenclatura BLFO-15. Os reagentes utilizados para produzir a resina contendo o composto, suas respectivas purezas e fórmula molecular, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Descrição dos reagentes (precursores) utilizados na preparação da resina de BLFO-15.

Reagentes	Fórmula Molecula	Pureza (%)	Procedência	
Nitrato de Bismuto (Bi)	$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	98	Sigma Aldrich	
Nitrato de Lantânio (La)	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,9	Sigma Aldrich	
Nitrato de Ferro (Fe)	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	98	Sigma Aldrich	
Ácido Cítrico (Ac)	C6H8O7.H2O	99,5	Vetec	
Hidróxido de Amônia (Ha)	NH4OH	-	Anidrol	
Etileno Glicol (Eg)	$C_2H_6O_2$	99	Nuclear	

As massas dos precursores nitrato de bismuto, lantânio e ferro e a massa de ácido cítrico foram pesadas em uma balança analítica *Shimadzu auw220* (Figura 4.1). Os três nitratos (Bi, La e Fe) metálicos foram pesados individualmente, para a massa correspondente de ácido cítrico foi seguido a relação de 4 mols de ácido para cada mol de íon metálico, de modo que a massa total obtida se refere a quantidade (g) de Ac mínimo para dissolução dos precursores. Os precursores foram adicionados um de cada vez, inicialmente a massa total de Ac é dissolvida em um becker contendo água destilada na proporção 1:4 (massa/massa), respectivamente. Esse processo foi realizado no ultrassom a T_{ambiente}, para que as partículas dos reagentes dissolvessem por completo de modo que a cada adição de um precursor era mantido agitação por 5 min. Em seguida, foram adicionados os precursores de nitrato de Bi, La e Fe, nessa ordem, levando em

consideração a dificuldade de dissolução individual. Após a adição do último precursor, o pH da solução foi ajustado no intervalo 7-8 utilizando hidróxido de amônio [65], fazendo com que a solução fique mais básica do que ácida, visto que o meio ácido favorece a precipitação de citrato de bismuto e evitando a formação de aglomerados na solução. Um total de \sim 5 ml foi adicionado à solução no ultrassom e mantido por mais 5 min. Por fim, fora adicionado etileno glicol à solução numa taxa molar de 1:4 em relação ao ácido cítrico/etileno glicol, respectivamente. O meio reacional foi mantido em constante agitação, agora em um indutor magnético (T_{ambiente}) por 15 min, até que uma solução homogênea fosse observada.



Figura 4.1 - Ilustração das principais etapas para a preparação da resina de (Bi,La)FeO₃ utilizada para a deposição dos filmes finos estudados.

Posteriormente a prática citada acima, a resina foi dividida em duas partes, Resina A e Resina B. A Resina A, foi reservada para verificar se de fato nenhum precitado seria observado. No entanto, antes de utilizá-la para deposição, um outro parâmetro que podemos observar em relação a solução, e que tem grande impacto no processo de deposição por *spin coating*, é a viscosidade da solução final. Com o auxílio da análise por reologia, obtemos que a resina produzida possui uma viscosidade de 0,002 Pa.s, que indicou ser um fluido newtoniano e pouco viscoso, esse dado é importante visto que interfere nos parâmetros de velocidade de deposição da resina. Os dados referentes a esta análise encontram-se no Apêndice A. A Resina B foi submetida a um processo de tratamento térmico à 400°C por 3h. O resultado, depois de resfriada, é um aglomerado em forma de pó que então é macerado e caracterizado estruturalmente por difração de Raios X (DRX). O estudo desse pó está apresentado no Apêndice B deste trabalho, onde ilustramos o objetivo de utilizar a análise do material nesse formato.

4.2 ETAPA 2 - Processo de Limpeza do Substrato

Antes de iniciar o processo de deposição utilizando a Resina A, a limpeza dos substratos foi feita seguindo um protocolo para que a superfície do material ficasse livre de contaminações. Para a deposição das camadas de filme fino foi utilizado um substrato de vidro revestido com FTO (óxido de Estanho dopado com Flúor – SnO₂:F [18, 66]), a superfície revestida é condutora e a outra é isolante. O FTO é um óxido metálico semicondutor do tipo N (acrescido de impurezas dopantes, com excesso de cargas negativas) e transparente na região visível do espectro eletromagnético. Além disso, é quimicamente estável, possui alta transmitância, resistência à corrosão e possui boa adesão a uma variedade de materiais, o que o torna apropriado como substrato para a deposição de filmes.

A limpeza prévia do substrato é fundamental, e a omissão desse processo pode originar uma má adesão do filme ao substrato devido à presença de agentes contaminantes. O processo de limpeza dos substratos envolve eliminar quaisquer vestígios de impurezas e matéria orgânica, para isso, utilizamos um becker com uma solução de limpeza, água destilada + detergente neutro, por exemplo, em que o substrato fica imerso sobe agitação em ultrassom por 5 minutos a uma temperatura de 40°C. Esse mesmo procedimento foi repetido para a solução de acetona, etanol, álcool isopropílico e água destilada, e por fim, secos com o auxílio de um jato de gás argônio.

Cada agente de limpeza (Figura 4.2) desempenha um papel específico na remoção de diferentes tipos de contaminantes da superfície do substrato e a agitação ultrassônica potencializa essa ação, assegurando que as impurezas sejam completamente removidas da superfície. A acetona é um solvente eficaz para a remoção de resíduos orgânicos, dissolve rapidamente óleos e outros contaminantes. O etanol é usado para remover resíduos orgânicos e contaminantes polares e é menos agressivo que a acetona, proporcionando uma limpeza adicional. O álcool isopropílico é um solvente eficiente na remoção de uma ampla gama de contaminantes, incluindo partículas de poeira e resíduos solúveis em água, como sais e outras impurezas inorgânicas, é livre de íons, o que evita a deposição de contaminantes adicionais durante o processo de limpeza. Finalizado a limpeza, realizamos o procedimento de hidrofilização da superfície por plasma¹⁸, uma forma de garantir melhor aderência da resina no substrato visto que o fluído é pouco viscoso.

¹⁸ Processo no qual a superfície do material é tratada com plasma para aumentar sua afinidade com a água, tornando-a mais hidrofílica. Isso é alcançado pela modificação das propriedades químicas da superfície, criando grupos polares que melhoram a molhabilidade e a adesão de soluções pouco viscosas, como a resina utilizada neste trabalho. O equipamento utilizado é um Plasma Cleaner da Harrick Plasma (PDC-002, 50 Hz – potência máxima



Figura 4.2 – Etapas do processo de limpeza do substrato.

4.3 ETAPA 3 - Deposição por Spin-Coating: Produção dos filmes finos

O *Spin coating* foi a técnica de deposição utilizada para a fabricação dos filmes finos. O processo de deposição por rotação/espalhamento (*spin coating*, Figura 4.3) envolveu a deposição da resina sobre o substrato (FTO) fixado e rotacionado em altas velocidades, sendo: 50 rpm/s até atingir 500 rpm, progressivamente a aceleração aumentou até 100 rpm/s até a velocidade final de 5000 rpm, e essa velocidade final foi mantida por um período de 30 s. Durante a rotação, a força centrífuga distribui uniformemente a solução, que possui uma viscosidade η , sobre a superfície do substrato, formando uma camada fina e homogênea. A preparação de cada amostra de filme fino passou por dois processos de tratamento térmico, que são discutidos na sequência.



Figura 4.3 – Exemplificação da plataforma do spin coating onde a resina é depositada no substrato.

de 200 W e corrente máxima de 2A a 500 mTorr por 2 min com He) que pertence ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (DQI/UEM).

4.4 ETAPA 4 - Tratamento Térmico dos filmes finos: camada a camada

Cada camada do filme após retirada do *spin* é seca em um pré-tratamento térmico a 400 °C por 1h (Figura 4.4, exemplo para um filme de 3 camadas) para promover a eliminação de componentes orgânicos e melhorar a aderência das camadas de filme ao substrato. Para a última camada de filme, o material é seco a 400 °C por 3h (fase de pirólise) e realizada as caracterizações com as técnicas experimentais citadas. Após, os filmes são sinterizados novamente a 700 °C¹⁹ por 1 min (fase de cristalização) e caracterizados novamente. As amostras finais produzidas possuem de uma a dez camadas (1C – 10C), cada uma tratada nas duas temperaturas citadas.



Figura 4.4 - Deposição de camadas intercaladas com pirólise em 400 °C e cristalização a 700 °C.

Na Tabela 4.2, estão identificadas as amostras finais produzidas e seus respectivos tratamentos térmicos. Além disso, estão identificadas as caracterizações experimentais feitas para cada grupo de amostras.

Amostras	Abreviação	Secagem	Pirólise	Cristalização				
Solução BLFO-15	Resina A	Preservada em temperatura ambiente						
Pó BLFO-15	Resina B	300 °C	$400 \ ^\circ C - 3h$	500 °C á 1000 °C – 1min				
1 camada (filme)	1C							
2 camadas (filme)	2C							
3 camadas (filme)	3C							
4 camadas (filme)	4C							
5 camadas (filme)	5C	400 °C 1h	400 °C 2h	700 °C 1min				
6 camadas (filme)	6C	400 C - III	400 C - 311	700° C = IIIIII				
7 camadas (filme)	7C							
8 camadas (filme)	8C							
9 camadas (filme)	9C							
10 camadas (filme)	10C							

Tabela 4.2 - Tratamento térmico realizado para cada amostra produzida.

¹⁹ Temperatura máxima suportada pelo substrato utilizado.

Foram produzidos 2 filmes para cada número de camadas. Isso foi feito para que obtivéssemos o mesmo conjunto de filmes finos sendo um grupo tratado termicamente apenas em 400 °C (Grupo I) e o segundo tratado termicamente a 700 °C (Grupo II). Logo, para todas as amostras teremos, por exemplo, o filme 1C T400 e 1C T700, em que C são as camadas e T a temperatura de tratamento térmico.

Técnicas Experimentais	Grupo I – T400									
	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
DRX										Х
MEV										
AFM	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Espectrofotometria	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Elipsometria	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Fotovoltaicas										
Técnicas Experimentais	Grupo II – T700									
	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
DRX										Х
MEV										Х
AFM	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Espectrofotometria	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Elipsometria	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Fotovoltaicas					Х					Х

Tabela 4.3 – Caracterizações experimentais realizadas para cada amostra.

A princípio, todas as amostras do Grupo I e II foram caracterizadas por AFM, Espectrofotometria e Elipsometria, no entanto, para as outras técnicas foi estabelecido um conjunto de amostras "padrão", são elas os filmes 5C e 10C T700, visto representarem os filmes com número de camadas intermediárias e maior número camadas. No entanto apenas os filmes 10C foram analisados por DRX, devido aos filmes com menores camadas não apresentarem nenhum pico indicativo de filme. Ainda, apenas o filme 10C T700 foi analisado por MEV, visto ser o filme com maior número de camadas e que representava, assim com o DRX, a possibilidade de medição. As caracterizações fotovoltaicas, de início, seriam feitas nos filmes 1C, 5C e 10C T700, no entanto, o filme 1C foi danificado e apenas as outras duas amostras foram analisadas. Os dados obtidos com as técnicas citadas, mediante o procedimento experimental realizado para a produção das amostras, estão descritos no capítulo seguinte.

2.5 Filmes finos de Bio,85Lao,15FeO3

Os filmes finos de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ (BLFO) foram depositados em substratos condutores de SnO₂:F por *spin coating*. A Figura 4.5 ilustra os filmes produzidos de uma até

dez camadas referentes ao Grupo I. Podemos perceber uma coloração mais amarelada com o aumento do número de camadas.



Figura 4.5 - Filmes finos de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ produzidos por *spin coating* (tratados termicamente a 400 °C).

5. Resultados

Este capítulo tem por finalidade apresentar e discutir os resultados das caracterizações estruturais, morfológicas, ópticas e fotovoltaicas efetuadas nos filmes finos produzidos a partir da solução sólida de BLFO na estequiometria Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ depositados em substratos condutivos de FTO (Óxido de Estanho dopado com Flúor) por *Spin coating*.

5.1. Caracterizações Estruturais

5.1.1. Difratometria de Raios X

Para a caracterização estrutural das amostras de filmes finos, foi utilizada a técnica de difratometria de Raios X (DRX). A amostra analisada consiste em um filme de 10 camadas, tratado termicamente a 400 °C e 700 °C. Inicialmente o primeiro teste foi feito com o filme de 10 camadas, visto que seria o mais propício de apresentar um espectro de difração mais evidente devido ao número de camadas. No entanto, dificuldades foram encontradas na identificação das fases do filme fino, sendo que os espectros obtidos mostraram, principalmente, a contribuição do substrato (FTO), indicando que os filmes finos eram, possivelmente, muito finos para serem detectados pela técnica de difração de Raios X. As medidas foram realizadas em dois modos de varredura: θ -2 θ e varredura em baixo ângulo com θ fixo em 0,1° e varrendo 2 θ no intervalo de 20° a 65°. Apesar da adequação do procedimento experimental para a medida de difratometria, não foi possível obter um espectro característicos dos filmes finos, uma vez que as amostras não apresentaram padrões de difração claros. Esses resultados sugerem a necessidade de otimizar as condições de crescimento ou de adotar técnicas de caracterização mais sensíveis para filmes ultrafinos, por exemplo, a técnica de espalhamento de Raios X a baixos ângulos (SAXS) para verificar a estrutura dos filmes.

No difratograma referente ao substrato FTO (SnO₂:F) para a varredura θ -2 θ , Figura 5.1, identificamos os índices cristalográficos relatados pela literatura [66, 67, 68] com seu pico principal em 2 θ ~27° (os índices cristalográficos estão indicados em verde no gráfico, por exemplo I_{100%} = T²⁰(110)). A ficha utilizada para indexar esses índices foi a ICSD²¹ 00-041-1445 relacionada ao SnO₂. Para a amostra 10C T700 conseguimos observar com dificuldade a presença dos picos referentes ao filme fino. No gráfico indexamos os índices referentes as posições aproximadamente esperadas para os picos da amostra de acordo com a ficha ICSD 01-

²⁰ Sistema cristalino Tetragonal (para o FTO grupo espacial P42/mnm).

²¹ Banco de dados de estrutura cristalina inorgânica.

086-1519, referente ao composto $Bi_{0.93}La_{0.07}FeO_3$ (BLFO, Romboedral, grupo espacial R3c) e observamos a formação de quatro picos que não estavam presentes no espectro para o substrato, o que indica possíveis fases referentes ao filme fino com 10 camadas de BLFO ou alguma possível fase secundária. O primeiro pico observado é referente a $I_{81\%}$ em $2\theta = -22,91^\circ$ e o segundo pico observado é referente a sobreposição dos picos $I_{99.6\%}$ e $I_{100\%}$ em 2 $\theta = -32,08$ e ~32,49° (R(012), R(104) e R(110)), respectivamente. No entanto ambos os picos estão levemente deslocados em relação à posição relativa da ficha indexada (0,5°, 0,2° e 0,4°, respectivamente). Considerando que o deslocamento não foi significativo acreditamos que os picos se referem a amostra 10C T700. Além disso, na região em que os picos são observados não há a presença de picos referentes ao substrato, visto que o filme possui uma espessura muito menor em relação ao FTO e sobreposições são esperadas. Salientamos que, a literatura relata possíveis ocorrências que possam vir a causar deslocamento dos picos de um difratograma de raios X [69]. Em filmes finos de BiFeO3 com substituição de La pode ser atribuído a alterações estruturais devido a essa substituição que modifica o tamanho da célula unitária, gerando distorções na estrutura cristalina do material, o que pode causar o deslocamento dos picos para diferentes ângulos de difração, de modo que a inclusão de La³⁺ leva a uma expansão da célula unitária e à redução da distorção do octaedro FeO6, resultando em picos levemente deslocados [70]. No terceiro e quarto picos, em $2\theta = -29,78^\circ$ e $-42,87^\circ$ observamos a formação de fases que não foram identificados como substrato ou filme, ao que indica, sugere ser a presença de fases secundárias que indexamos como Bi₂Fe₄O₉ (ICSD 00-025-0090) e Fe₂O₃ (ICSD 01-088-2359), respectivamente.



Figura 5.1 - Difração de Raios X θ-2θ para o filme de BLFO com 10 camadas seco a 700 °C (linha azul) e Substrato de FTO tratado termicamente em 700 °C (linha preta). Abaixo encontra-se as fichas cristalográficas utilizadas. R: Romboedral e T: Tetragonal. *Bi₂Fe₄O₉ e #Fe₂O₃.

A varredura em baixo ângulo (θ :0,1°), foi utilizada com o intuito de maximizar a interação dos Raios X com a camada mais superficial do filme fino. A Figura 5.2 é composta por quatro gráficos, neles foram destacadas algumas regiões em 20 correspondentes as fases que acreditamos pertencerem ao material analisado (Filme e Substrato). Na Figura 5.2a observamos a amostra 10C T400 em que os mesmos dois picos que apareceram na varredura θ -2 θ também apareceram, além disso, a formação de pico em ~ 45° fora observado, e que de acordo com as fichas cristalográficas analisadas refere-se a uma fase de BLFO, os demais picos acima deste ângulo caracterizam o substrato, assim como o pico em ~ 27° (FTO I_{100%}). Podemos observar na região destacada em rosa que há a formação de um conjunto de picos irregulares, identificamos que estes picos aparecem em todas as medidas realizadas em baixo ângulo e por fim aparecem devido ao sinal do *Bean Stopper* do equipamento que em θ :0,1° causa influência na medida.

Na Figura 5.2b observamos a amostra 10C T700, que apresentou um padrão semelhante a amostra em T400, no entanto uma fase em ~34° foi observada, o que indica ser influência do *Beam Stopper* também. Em ~ 45° um pico que estaria relacionado a uma fase do BLFO foi observado em T400, no entanto essa fase desaparece na amostra tratada em T700, o que pode ser devido a uma degradação na superfície do material em consequência da alta temperatura de tratamento para o substrato e, por consequência, uma mudança na superfície do mesmo (mais dados serão apresentados sobre o assunto, especialmente nas imagens de AFM). Ainda assim, foi possível observar os picos característicos relacionados ao BLFO. Na Figura 5.2c observamos o substrato de FTO com um padrão semelhante à varredura normal, claro, com a assimetria já referida em relação aos picos para a incidência θ :0,1° assim como os picos do *Beam Stopper*. Na Figura 5.2d apresentamos um gráfico referente a uma medida nessa mesma configuração (sem amostra) para o equipamento com (linha roxa) e sem (linha vermelha) o *Beam Stopper*, confirmando de fato sua influência na medida.



Figura 5.2 - Difração de Raios X em θ:0,1°- 2θ para a) o filme de BLFO com 10 camadas tratado termicamente a 400 °C e b) tratado termicamente a 700 °C, c) substrato de FTO e d) análise *Beam Stopper*.

A geometria do detector utilizado na difração de Raios X, para este trabalho, é projetada para capturar difração de amostras com alta cristalinidade, comumente utilizado para a análise de amostras em pó, o que pode explicar as dificuldades ao analisar filmes finos em que a intensidade dos picos de difração pode ser muito fraca devido à espessura do filme em comparação ao substrato, que gera sinais muito mais intensos. Além disso, o baixa ângulo de varredura utilizado para os filmes finos pode não ser capturado adequadamente pela geometria do detector, levando à formação de picos irregulares como fora observado.

5.2. Caracterizações Microestruturais

A seguir serão apresentados os resultados das caracterizações microestruturais realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada a Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) podemos estudar a camada de filme formada sobre o substrato condutivo para analisar a morfologia e a espessura do filme. Abaixo apresentamos um conjunto de amostras, sendo a primeira o substrato de FTO (Figura 5.3a) e a segunda o filme 10C T700 (Figura 5.3b).



Figura 5.3 – Imagens de MEV do a) substrato de FTO e do b) filme fino de BLFO 10C T700 depositado sob o substrato de FTO.

A espessura total do substrato é 2,2 mm e a espessura nominal da camada de FTO, considerando a espessura medida utilizando a imagem de MEV (Figura 5.3a), foi de ~ 473 ± 7 nm. Além disso, notamos que o substrato de FTO apresenta uma superfície rugosa. A imagem

de MEV obtida para a amostra 10C T700 (Figura 5.3b), com uma magnificação de x14000, ilustra uma dificuldade em observar a interface filme-substrato, possivelmente devido ao filme ser ultrafino, o que dificulta delimitar essa interface. Com o auxílio de um programa para análise de imagens uma média da espessura²², considerando dez pontos ao longo da seção do filme, foi calculada em $\sim 109 \pm 7$ nm. No entanto, não há resolução suficiente para confirmarmos a camada de filme fino de modo que essa espessura deve ser melhor investigada visto que a superfície é muito semelhante ao substrato e a interface entre ambos não pode ser observada. De modo geral, para o filme depositado sobre o FTO, as fissuras e artefatos na região de contraste mais escuro (região inferior) são referentes a parte do vidro que foi cortado e a região de contraste mais claro indica a superfície do filme+substrato. A superfície do filme BLFO é relativamente lisa, no entanto é percebido artefatos em algumas regiões do filme, que podem estar relacionadas a aglomerados do material ou resquícios do processo de corte. Não foram identificadas rachaduras/trincas na superfície o que indica, a princípio, uma homogeneidade proporcionada pelos parâmetros utilizados no processo de deposição.

5.2.2. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Como complemento às análises de MEV o EDS foi utilizado para a caracterização elementar dos filmes finos, fornecendo informações sobre a composição química da amostra. Para este trabalho, a análise EDS foi aplicada aos filmes finos de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ (BLFO) depositados sobre substrato de FTO, com o objetivo de verificar a presença e distribuição dos elementos constituintes, como bismuto (Bi), lantânio (La) e ferro (Fe). As amostras caracterizadas foram 1C T700 (Figura 5.4a), 5C T700 (Figura 5.4b) e 10C T700 (Figura 5.4c). No mapeamento de EDS atribuímos cores para a composição química de cada composto do material, no caso, no conjunto de imagens os elementos estão indexados em verde (bismuto), azul (lantânio) e vermelho (ferro).

²² O dado foi obtido realizando uma média a partir de dez valores de espessura medidas ao longo da interface na Figura 5.3b. Dado que o valor médio é $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} x_i$ e o desvio padrão da média $\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$ e são escritos como $x = \bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}}$.



Figura 5.4 - Mapeamento de EDS para a superfície do filme fino de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ sobre o substrato de FTO para os filmes a) 1C T700, b) 5C T700 e c) 10C T700. Em ordem, a superfície sem cores, na sequência os precursores Bismuto (verde), Lantânio (azul), Ferro (vermelho) e a combinação dos três precursores.

As micrografias de EDS revelaram a distribuição dos elementos Bi, La e Fe na superfície do filme de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ para 1, 5 e 10 camadas. As imagens combinadas em cores auxiliam na visualização da distribuição dos elementos, permitindo identificar possíveis concentrações locais ou regiões com diferentes composições na região da superfície analisada. Observa-se uma distribuição relativamente homogênea dos elementos em todas as amostras, indicando boa combinação dos precursores, um indicativo da eficiência do processo de deposição. Observamos que na Figura 5.4c referente a composição com cores está relativamente mais clara que as demais, acreditamos estar relacionado a diminuição do ferro, como representado pelo mapeamento da figura seguinte (Figura 5.5c), fato que pode estar relacionado a baixa concentração de ferro na região que a medida foi feita, visto que, o filme de dez camadas pode apresentar regiões heterogêneas em função da aglomeração da solução em algumas regiões. A quantificação precisa da composição não foi realizada, no entanto, utilizamos os dados adquiridos para mapear a distribuição dos elementos (Figura 5.5) encontrados na amostra como análise qualitativa.
Capítulo 5



Figura 5.5 – Mapeamento de EDS dos elementos constituintes, na região superior anexo aos gráficos, do filme fino de Bi_{0.85}La_{0.15}FeO₃ para a) 1C T700, b) 5C T700 e c) 10C T700.

O gráfico indicou a presença de alguns outros elementos como carbono e estanho (presente no substrato), além dos precursores utilizados. A altura dos picos revela o elemento presente em maior quantidade, observamos que o ferro de modo geral aparece com maior intensidade para ambas as amostras. A presença de Sn no mapeamento pode indicar a contribuição do substrato. Destacamos que a altura dos picos fornece uma indicação da presença relativa dos elementos, mas não um valor quantitativo preciso e é utilizado apenas para a identificação qualitativa dos elementos presentes na amostra que foram indexados como esperado. Os resultados obtidos até o momento por DRX, Raman (Apêndice C), MEV e EDS indicam indícios da formação de um filme fino de BLFO depositado em substrato de FTO, no entanto, com espessura indefinida, mas que de acordo com as análises indicam ser um filme ultrafino.

5.2.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

No presente estudo, as análises morfológicas dos filmes finos foram complementadas por meio da microscopia de força atômica (AFM). O objetivo é avaliar a rugosidade média quadrática (RMS²³) da superfície do substrato e das amostras de filme fino, de uma a dez camadas, tratadas termicamente a 400 °C e 700 °C a fim de observamos microestruturalmente se houveram mudanças na homogeneidade da superfície e variações no diâmetro médio dos grãos do material em decorrência da temperatura de sinterização e do número de camadas. Os resultados referentes ao substrato e aos filmes finos de BLFO são apresentados na sequência.

5.2.3.1. Morfologia – Substrato FTO (SnO₂:F)

O substrato de FTO apresentou uma rugosidade superficial considerável (~14 nm, conforme Tabela 5.1), com picos e vales pronunciados. A verificação da rugosidade foi realizada traçando uma linha aproximadamente ao centro da imagem e, em seguida, construído o gráfico de RMS, em que o eixo x (µm) corresponde a distância e o eixo y (nm) a altura. A Figura 5.6 e 5.7 é referente ao substrato, que para fins de comparação com as amostras de filme, foram tratados termicamente em 400 °C e 700 °C. As imagens comtemplam a micrografia em 2D, ao lado esquerdo, e o gráfico para a rugosidade média superficial e uma miniatura da imagem em 3D, ao lado direito. Na imagem para o substrato tratado termicamente a 400 °C observamos uma geometria mais "cilíndrica" para os grãos, já relatado pela literatura [68]. No entanto, é percebido que em 700 °C ocorre uma degradação da superfície o que pode contribuir

²³ Parâmetro quantitativo utilizado para descrever a topografia de superfícies, das variações de altura (irregularidades) em relação à linha média, em análises por técnicas como a Microscopia de Força Atômica (AFM).

Capítulo 5

para a redução do diâmetro médio dos grãos dos filmes, de modo que a rugosidade pode interferir na difusão eficiente dos átomos sobre a superficie. O aumento da rugosidade pode levar à dispersão de luz ou à formação de defeitos, afetando negativamente a condutividade e a transparência do FTO, propriedades essenciais para o uso como eletrodo transparente. Pode ser necessário otimizar a temperatura de tratamento térmico para evitar degradações excessivas na superfície do substrato. Essas análises demonstram que o estado do substrato, quando tratado em diferentes temperaturas, influencia não apenas o crescimento dos grãos, mas também as propriedades finais dos filmes e a interface entre o substrato e o filme.



Figura 5.6 - Imagens de microscopia de força atômica para a superfície do substrato de FTO tratado termicamente em 400 °C em a) visão 2D, b) gráfico para o perfil de linha da rugosidade (RMS) e c) gráfico 3D da topografia do material.





Figura 5.7 - Imagens de microscopia de força atômica para a superfície do substrato de FTO tratado termicamente em 700 °C em a) visão 2D, b) gráfico para o perfil de linha da rugosidade (RMS) e c) gráfico 3D da topografia do material.

5.2.3.2. Morfologia – Superfície dos Filmes Finos

A Figuras 5.8 apresenta as imagens da superfície das amostras de filmes finos. Os dados de RMS correspondentes estão descritos na Tabela 5.1, na sequência das ilustrações, que incluem as medidas para o substrato e para o filme. Destacamos que as imagens apresentadas correspondem as amostras com 1, 5 e 10 camadas, enquanto as demais imagens encontram-se no Apêndice B.



Figura 5.8 - Imagens de microscopia de força atômica para os filmes de BLFO, ao lado esquerdo a) 1C, b)5C e c) 10C tratados termicamente a 400°C e ao lado direito d)1C, e) 5C e f) 10C tratados termicamente a 700 °C.

Substrato FTO (SnO ₂ :F)								
Ttratamento térmico	Т	400°C	Т _{700°С}					
$RMS \pm \sigma (nm)$	1	4 ± 1		14 ± 1				
$\overline{D} \pm \sigma (nm)$	7	8 ± 3		76 ± 2				
	Filmes fin	os Bi _{0,85} La _{0,15} FeO ₃	(BLFO)					
Ttratamento térmico	r	Г 400°С		T700°C				
Número de camadas	$RMS \pm \sigma$	$\overline{D}^{24} \pm \sigma (nm)$	$RMS \pm \sigma$	$\overline{D}\pm\sigma$ (nm)				
1.0	(1111)	52 . 2		70 1				
IC	15 ± 1	53 ± 2	15 ± 1	50 ± 1				
2 C	12 ± 1	52 ± 2	15 ± 1	50 ± 1				
3 C	11 ± 1	55 ± 1	15 ± 1	51 ± 1				
4 C	12 ± 1	61 ± 2	11 ± 2	48 ± 1				
5 C	11 ± 1	57 ± 2	10 ± 1	50 ± 1				
6 C	11 ± 1	62 ± 2	11 ± 1	52 ± 1				
7 C	10 ± 1	61 ± 2	13 ± 1	56 ± 2				
8 C	12 ± 1	56 ± 2	14 ± 2	54 ± 2				
9 C	13 ± 1	65 ± 3	10 ± 1	57 ± 1				
10 C	11 ± 1	54 ± 2	12 ± 1	47 ± 1				

Tabela 5. 1 – Dados para a rugosidade média quadrática (RMS) e diâmetro médio (\overline{D}) dos grãos para o substrato e as amostras de filme fino de BLFO de uma a dez camadas.

Observa-se que, para a amostra com uma camada (1C), a superficie é similar à do substrato visto que a primeira camada não é suficiente para preencher a superficie irregular do FTO. Com os dados da Tabela 5.1 vemos que a rugosidade para a amostra 1C foi a maior, destacando a superficie do substrato. No Apêndice B, percebemos que a partir do filme fino com três camadas a superfície característica do BiFeO₃ começa a se evidenciar, como relatado na literatura [71, 72, 73] grãos homogêneos e esféricos se formam ao longo da superfície do filme, fato já reportado por pesquisadores como Zhang *et al.* [74]. Na amostra com cinco camadas (5C), essa formação se torna ainda mais evidente. A rugosidade média geral mantevese em torno de ~12 nm com variações pouco significativas, mas que reforçam a ideia de que a camada de filme pode ser ultrafina.

5.2.3.3. Rugosidade Média Superficial (RMS)

Os dados de rugosidade média (Figura 5.9) indicam que, apesar do tratamento térmico a 700°C causar certa degradação superficial (como ilustrado nas imagens de AFM – Figura 5.7), a rugosidade final não aumentou significativamente em comparação ao substrato tratado termicamente 400°C ilustrando apenas uma leve redução. Isso sugere que o efeito principal do

 $^{^{24}}$ Obtida a partir de imagem $2x2\mu m.$

tratamento térmico não reside na rugosidade final, mas sim na morfologia da superfície e na microestrutura do material.



Figura 5.9 - Rugosidade média quadrática (RMS) para a substrato de FTO e para as amostras de filme finos em função do número de camadas tratados termicamente a 400 °C e 700 °C.

O tratamento térmico a 700 °C pode ter modificado a distribuição ou a forma dos grãos individuais, o que explicaria a degradação observada nas imagens de AFM. Embora a rugosidade média tenha sido ligeiramente reduzida, a linha vermelha no gráfico (RMS dos filmes a 700 °C) apresenta maiores variações em comparação com os filmes depositados sobre o FTO tratado termicamente a 400 °C. Isso sugere que o crescimento dos filmes na superfície tratada termicamente a 700 °C é mais irregular. A alteração na microestrutura pode gerar pontos de nucleação distintos, prejudicando a coesão entre as camadas subsequentes depositadas. Ainda, a leve redução na rugosidade a 700 °C pode estar associada à fragmentação dos grãos, o que justifica o crescimento menos uniforme observado nos filmes. Em contraste, o substrato tratado termicamente a 400 °C parece favorecer o crescimento de grãos maiores e mais contínuos, refletido nas menores oscilações da rugosidade (linha azul no gráfico). Embora o tratamento térmico a 700 °C reduza levemente a rugosidade média, a morfologia e uniformidade dos grãos é alterada significativamente, prejudicando a homogeneidade das camadas depositadas, podendo vir a impactar negativamente as propriedades ópticas e elétricas do material. O substrato tratado termicamente a 400 °C, por outro lado, oferece uma superfície

mais favorável para o crescimento controlado dos filmes, resultando em menor variação na rugosidade ao longo das camadas.

5.2.3.4. Diâmetro médio (\overline{D}) do grão para as amostras de filme

Em relação ao diâmetro médio dos grãos, a análise foi conduzida considerando tanto a influência da temperatura quanto do número de camadas, abaixo temos a Figura 5.10 para o substrato de FTO e as amostras 1C, 5C e 10C. As amostras tratadas termicamente a 400 °C apresentaram tamanhos de grão com uma ligeira variação (maior) em relação as amostras tratadas termicamente a 700 °C. Em geral, os grãos foram menores para a temperatura de 700 °C. Isso indica que a cristalização a essa temperatura pode ter limitado o crescimento dos grãos, favorecendo a formação em grãos menores, possivelmente devido ao maior número de centros de nucleação e maior separação entre os grãos. Quando analisado o efeito do número de camadas, observa-se uma oscilação nos diâmetros médios dos grãos. Esse comportamento indica que o crescimento dos grãos não é linear com o aumento do número de camadas e temperatura, sendo influenciado por fatores como:

- Saturação ou estagnação do crescimento após certo número de camadas;
- Limitações estruturais no acúmulo de material, observáveis nas regiões mais "amareladas" nas imagens da Figura 4.5 (Capítulo 4), que sugerem maior espalhamento da solução nas bordas do substrato;
- Condicionamento da camada anterior, que pode afetar a deposição das camadas subsequentes devido às características da técnica de deposição utilizada (*spin*, neste caso) e viscosidade da resina.



Figura 5.10 – Distribuição do tamanho de grão para o substrato e filmes de (Bi,La)FeO₃ (1C, 5C e 10C) tratados termicamente a 400 °C ao lado esquerdo e tratados termicamente a 700 °C ao lado direito. As imagens 3D anexadas referem-se a superfície analisada (área 2x2 μm).

Comparados ao substrato (visão geral na Figura 5.11), os grãos dos filmes são menores, sugerindo que o substrato impõe uma limitação no crescimento dos grãos, influenciando significativamente a morfologia final dos filmes. Para as amostras tratadas termicamente a 700 °C, os grãos apresentaram diâmetros menores e menor variação em comparação com o tratamento térmico a 400 °C, o que pode comprometer as propriedades eletrônicas e ópticas das camadas iniciais. Embora a diferença na rugosidade média entre 400 °C e 700 °C seja pequena, a alteração na microestrutura do substrato tratado a 700 °C influenciou negativamente o crescimento dos grãos e a qualidade das camadas depositadas.



Figura 5.11 - Comparativo do tamanho médio dos grãos por camada de filme em relação ao substrato de FTO.

A maior irregularidade nos filmes depositados sobre o substrato a 700 °C pode prejudicar aplicações em que a uniformidade e adesão das camadas são essenciais, como em dispositivos fotovoltaicos e filmes finos transparentes condutores. De maneira geral, o aumento da temperatura de cristalização não teve impacto significativo na rugosidade final do filme, como já relatado em outros estudos para filmes finos de BiFeO₃ [75], mas influenciou a distribuição dos tamanhos de grãos na superfície. É possível que temperaturas mais altas aumentem a difusão atômica, promovendo superfícies mais lisas e tamanhos de grãos mais uniformes e menores, como observado nos filmes tratados a 700 °C.

5.3. Caracterizações Ópticas

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos por espectrofotometria e elipsometria, técnicas utilizadas para caracterizar as propriedades ópticas dos filmes produzidos. Com estas técnicas podemos avaliar a absorção, transmissão, *band gap* e índice de refração nas faixas de comprimentos de onda do ultravioleta ao infravermelho. O grupo de amostras analisados foi de uma a dez camadas (1C - 10C) tratados termicamente a 400 °C e a 700 °C, os resultados destas análises são discutidos na sequência.

5.3.1. Espectrofotometria

As medidas por espectroscopia UV-VIS foram realizadas no modo de Transmitância, que consiste na medida da porcentagem de luz que atravessa um material. Os dados coletados referem-se ao substrato de FTO puro (sem material depositado), além das amostras de filme fino de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ de uma a dez camadas. Essas amostras foram inicialmente tratadas termicamente a 400°C e caracterizadas. Posteriormente, foram submetidas a um tratamento térmico em 700 °C, permitindo a análise da influência da temperatura de tratamento térmico nas características ópticas do material. A faixa de comprimento de onda de 300 nm a 800 nm foi escolhida em função do BiFeO₃, que de acordo com a literatura, é considerado um material eficiente para absorção no espectro visível [70]. Além disso, de podemos determinar o *band gap* do material pelo método Tauc, um dado importante na caracterização de materiais para aplicações fotovoltaicas.

Na Figura 5.12 ilustramos os resultados para a medida de transmitância e absorbância em função do comprimento de onda para o substrato de FTO puro em temperatura ambiente e tratado termicamente a 400 °C e 700 °C.



Figura 5.12 - Comportamento da transmitância e absorbância em função do comprimento de onda para o substrato de FTO.

Nas condições de temperatura ambiente, 400 °C e 700 °C revela-se variações sutis no comportamento óptico. Observa-se que a transmitância se mantém elevada em toda a faixa do visível (400-800 nm) para as três temperaturas, indicando que o substrato é altamente transparente nessa região espectral [74], independentemente do tratamento térmico. No entanto, na faixa do ultravioleta (300-400 nm) a transmitância diminui acentuadamente, sugerindo uma maior absorção nessa região. O espectro obtido para o substrato de FTO, segue os observados na literatura [76]. Na Figura 5.13 é apresentado o espectro para as amostras de filme fino.



Figura 5.13 - Comportamento da a) transmitância e b) absorbância em função do comprimento de onda para as amostras de filme fino de 1C a 10C. Gráfico maior para amostras em 400 °C e gráfico menor, em anexo, para as amostras em 700 °C, para ambas as imagens.

Com base nos espectros de transmitância (T) e absorbância (A) fornecidos, podemos inferir algumas observações. Há uma redução da transmitância com o aumento do número de camadas para ambas as temperaturas ao longo de quase todo o espectro, de modo que os filmes 1C e 2C transmitem mais e o filme 10C transmite menos luz. Comparando os filmes tratados termicamente a 400 °C com os tratados a 700 °C, a transmitância é ligeiramente maior nas amostras a 700 °C (como indicado pelo gráfico menor anexado). Esse comportamento pode ser atribuído, como visto nas imagens de AFM, a reorganização dos grãos na superfície, que por fim, muda o espalhamento da luz incidente sobre a superfície. Notamos que a absorbância aumenta com o número de camadas. Isso é esperado, já que filmes mais espessos absorvem mais luz, previamente observado no gráfico de transmitância. Ao analisar os resultados de absorção, pode-se notar que os filmes apresentam, de modo geral, uma absorção significativa entre 368 e 450 nm, especialmente na amostra 10C. As diferenças na absorção para as temperatura em 400 °C e 700 °C indicam que as amostras a 700 °C podem ter uma maior transparência ou menos centros de absorção devido a reorganização dos grão e espalhamento da luz como mencionado nas análises de AFM. Observamos picos de absorção intensos abaixo de 400 nm em ambos os casos, sugerindo que os filmes apresentam absorção significativa na faixa do ultravioleta.

Além disso, é possível observar uma diferença considerável na transmitância do FTO (~80%) em relação ao FTO+filme (~100%). Isso pode ser explicado pela trajetória do feixe de luz incidente, que pode ser transmitido para diferentes direções em função das características

Capítulo 5

do sistema óptico. Nas análises das amostras de filmes finos, o feixe de luz atravessa diversas interfaces com índices de refração distintos (ar-filme, filme-FTO e FTO-detector). Durante a medida da amostra de referência (neste caso, o FTO) no espectrofotômetro, a luz transmitida pode ocorrer em um ângulo específico²⁵[77, 78]. No entanto, para as amostras contendo FTO+filme fino, as propriedades ópticas do filme, como seu índice de refração e espessura, podem alterar o ângulo de transmissão. Adicionalmente, a rugosidade das interfaces pode intensificar o espalhamento da luz, contribuindo para variações nos dados de transmitância. Esses efeitos combinados podem causar desvios significativos nos feixes de luz coletados pelo detector, gerando as aparentes discrepâncias nos resultados obtidos. Zhang *et al.* [69], por exemplo, relatam a produção de filmes finos de (Bi,La)FeO₃ depositado por PLD²⁶ em substratos de FTO. Em suas análises, os espectros de transmitância e absorbância não apresentam a formação de bandas (em ~320 e 400nm) pronunciadas como ocorrera no presente trabalho²⁷, fato que possívelmente está relacionado as características do substrato como a rugosidade, promovendo possíveis influências de um meio para outro (filme-substrato) [74].

Quanto aos valores de *band gap*, calculados por meio do método Tauc, a partir da Figura 5.14, dos filmes tratados termicamente a 400 °C e 700 °C revela-se um comportamento distinto que indicam mudanças nas propriedades eletrônicas e estruturais do material. Na Tabela 5.2 na sequência, detalhamos os valores encontrados para cada amostra.

²⁵ Lei de Snell: estabelece a relação entre os ângulos de incidência e refração com os índices de refração dos meios, ou seja: $n_1 sen (\theta_1) = n_2 sen (\theta_2)$, de modo que $\theta_1 e \theta_2$ são os ângulos de incidência e refração, respectivamente, e $n_1 e n_2$ referem-se ao índice de refração dos meios.

²⁶ Deposição de laser pulsado.

²⁷No Apêndice F são apresentadas medidas complementares de Espectrofotometria relacionadas a Reflectância dos filmes (1C-10C T400 e T700) e Transmitância de uma amostra em substrato de Quartzo para comparação.



Figura 5.14 – Coeficiente de absorção em função da energia obtida pelo método Tauc para extrapolação dos valores de *bandgap* para as amostras tratadas termicamente a a) 400 °C e b) 700 °C.

Tabela 5.2 – Band gap	óptico dos filmes	s finos em substra	to de FTO em fun	ção da temperatura
e número de camadas.				

N° de camadas	Band	l gap (eV)
	400 °C	700 °C
1	3,0	
2	3,0	
3	3,0	
4	3,0	
5	2,94	>40
6	2,90	~ - ,0
7	2,94	
8	2,92	
9	2,92	
10	2,83	

Percebemos que para os filmes 1C a 4C em 400 °C temos uma *band gap* alto, indicando uma maior contribuição do substrato, mais uma observação que indica a possibilidade de o filme ser ultrafino. A partir da amostra 5C os valores começam a variar com reduções até 2,83 eV para 10C, essa diminuição gradual pode estar associada a aglomerados ou heterogeneidade na superfície do filme à medida que mais camadas são depositadas, promovendo uma mudança no espalhamento da fonte de luz. Os valores de *band gap* encontrados para as amostras 5C a 10C (Tabla 5.2) estão em concordância com a literatura, de modo que encontramos relatos para o *band gap* do BiFeO₃ em torno de 2,67 eV [79].

Em 700 °C, todos os filmes apresentaram *band gaps* superiores a 4,0 eV o que indica uma influência total do substrato (o *band gap* típico do SnO₂ puro está na faixa de 3,6 a 4,0 eV, e pode ser ligeiramente ampliado pela dopagem de elementos como o flúor [68]), e um indicativo de que a esta temperatura não observamos, de fato, o *band gap* para os filmes finos de BLFO. Os dados obtidos indicam que o número de camadas tem um impacto significativo na transmitância e absorbância. No entanto, a temperatura também influencia a absorção, sugerindo uma relação entre temperatura e organização estrutural. Filmes tratados a 400 °C apresentam maior absorção, enquanto aqueles tratados a 700 °C apresentam maior transparência. Essas observações são essenciais para buscar maximizar a eficiência do material. O aquecimento a 700 °C pode ter provocado uma degradação ou difusão entre o filme e o substrato, gerando uma interface onde a contribuição do SnO₂:F se torna mais evidente.

5.3.2. Elipsometria Espectroscópica

Como complemento das análises ópticas, a técnica de elipsometria espectroscópica foi utilizada para obter os dados de índice de refração (*n*) e uma estimativa da espessura (*L*) das amostras analisadas. As análises foram realizadas, assim como para as outras técnicas, tanto para o substrato quanto para as amostras de filme fino. Para este trabalho o intervalo angular utilizado foi de 45° a 65°, com aquisição a cada 10°, para uma medida realizada no centro da superfície da amostra. Comumente a análise é realizada em um ângulo fixo. No entanto, realizamos testes com ângulo variável para observarmos a mudança das propriedades ópticas em função do ângulo de incidência (θ_i), visto que em 45° a reflexão da luz incidente carrega mais informações das camadas inferiores e, para 65° a interação ocorre mais superficialmente, visto que o material possui multicamadas.

5.3.2.1. Análise de espessura (*L*)

Ao realizar medições do índice de refração, que indica a mudança no caminho óptico da luz ao interagir com dois meios distintos [80], é possível estimar a espessura do material com base nesse comportamento da luz ao atravessar a amostra. O software de aquisição de dados (DeltaPsi2) permite realizar essa estimativa diretamente tendo como base um referencial teórico, mas é necessário aplicar modelos de dispersão para minimizar o erro nos dados experimentais. Os testes mostraram que não há um único modelo que consiga ajustar os dados experimentais em diferentes regiões do espectro eletromagnético, visto não ser capaz de abranger todas as características da amostra [80], sendo possível que o material analisado apresente uma característica de transparência em uma região e de opacidade em outra, por exemplo. Neste caso, como visto nos dados de espectroscopia Uv-Vis, os filmes mostraram-se altamente absorventes na região do ultravioleta, o que faz com que modelos característicos para materiais transparentes não apresentem um bom ajuste nesta região. Contudo, nessa mesma região, o modelo para materiais amorfos (Apêndice E) apresentou bons ajustes.

Os testes foram realizados com o modelo *New Amorphous* (Apêndice E), comumente aplicado para materiais dielétricos e semicondutores (TiO₂ e ZnO, por exemplo) [81]. A Tabela 5.3 apresenta os valores de espessura (nm) encontrados para as amostras 1C a 10C T400 para a região de 1,5 a 6 eV.

Tabela 5.3 - Espessura óptica estimada para as amostras de filme fino (1C-10C): Modelo *New Amorphous*.

Filmes T400	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
Espessura L (nm)	8 ± 1	6 ± 1	9 ± 1	15 ± 2	-	12 ± 2	14 ± 2	19 ± 2	20 ± 2	4 ± 1
Erro associado ao modelo (χ^2)	16	11	23	51	-	52	53	73	86	57

Para determinar a espessura, o software de elipsometria realiza uma comparação entre os dados experimentais e o modelo teórico²⁸ até encontrar uma correspondência ideal entre eles. A espessura é extraída como o valor que melhor descreve a interação da luz com as amostras de filme fino, levando em consideração a influência da dispersão óptica para diferentes comprimentos de onda. Observou-se boa concordância nos resultados de espessura estimada e nos erros associados ao modelo, mesmo para $\chi^2 > 50$, o que indica que a complexidade do ajuste aumenta com o número de camadas. Reforçamos que o dado encontrado não se refere a uma espessura diretamente ligada ao que foi estimado pelas imagens de MEV, e sim a análise do caminho óptico percorrido pela luz, e que não necessariamente é toda a espessura do filme, de modo que a espessura estimada ao analisar a perturbação da luz no material é o que denominamos espessura óptica. A amostra 5C foi a única a não apresentar ajuste satisfatório, indicando espessura inferior a 1 nm, podendo estar relacionada a região na superfície da amostra na qual foi realizada a análise.

²⁸ Neste caso, devido à ausência do material BiFeO₃ na biblioteca do software, utilizamos uma perovskita semelhante (BaTiO₃) para análise e ajuste dos dados.

Capítulo 5

5.3.2.2. Indice de refração (*n*)

Na Tabela 5.4, constam os valores de *n* para o substrato de FTO tratado termicamente a $T_{amb.}$, T400 e T700, em um intervalo de 300 a 800 nm (dados utilizados para a cada 100 nm) com incidência de luz a 45°, 55° e 65°.

Ângulo (θ_i)	FTO Tamb.			FTO T400			FTO T700		
λ (nm)	45°	55°	65°	45°	55°	65°	45°	55°	65°
300	1,95	1,77	1,64	2,07	1,95	1,81	1,80	1,89	1,83
400	1,69	1,75	1,81	1,68	1,71	1,61	0,81	1,37	3,03
500	1,34	1,58	2,05	1,33	1,55	2,00	0,92	1,42	2,12
600	1,26	1,48	1,97	1,28	1,49	1,94	0,89	1,42	1,95
700	1,34	1,58	2,05	1,33	1,55	2,00	0,94	1,43	1,97
800	1,37	1,60	2,06	1,37	1,56	2,00	0,94	1,43	1,92

Tabela 5. 4 - Indice de refração (*n*) em ângulo variável para o substrato de FTO.

A característica do óxido de estanho dopado com flúor (FTO) depositado em vidro é ser eletricamente condutor e é comumente utilizado na construção de filme finos [68]. Além disso, é descrito como um material resistente à tratamentos térmicos até 720 °C, como relatado por Yang et al. [76], além de possui um menor custo para compra/aquisição. De acordo com os relatos da literatura, os índices de refração esperados para o FTO são: ~2.1 (300 nm) e ~1,4-1,6 na região do visível (400 - 600 nm) [68, 82]. No entanto, vale ressaltar que outras características como tamanho de grão e rugosidade podem alterar o espalhamento da luz, o que dificulta a comparação entre valores para amostras que não possuem a mesma morfologia. Com os dados dispostos na Tabela 5.4, foi possível observar que de fato há uma diferença no índice de refração ao variar o ângulo, no entanto no substrato puro, sem deposição de filme, é esperado que estes valores não se alterem de maneira expressiva. Esse teste foi realizado no substrato para observar se ocorreriam variação em função da temperatura de tratamento térmico, o que de fato ocorreu. Podemos observar que os dados do substrato em T_{amb.} e T400 são semelhantes, de modo que em 400 °C as características ópticas e morfológicas do substrato se mantem inalteradas, no entanto, os dados destacados em vermelho (T700) indicam uma dificuldade na otimização da medida, ou seja, a amostra precisa possuir um sinal de reflexão mínimo para que seu alinhamento seja feito com precisão.

No caso do substrato tratado termicamente a 700 °C a degradação ocorrida na superfície do substrato alterou o espalhamento da luz, resultando em perca do sinal de reflexão, impossibilitando o alinhamento. Outros meios podem ser utilizados para realizar o alinhamento, no entanto, não podemos afirmar que de fato o sinal do feixe de luz chegou até os sensores do equipamento (que são as fibras ópticas que detectam Uv-Vis) de modo que os dados não podem ser considerados reais, mesmo que alguns valores tenham permanecido semelhantes. Deste modo, não utilizaremos os dados referentes aos filmes finos 1C a 10C tratados termicamente a 700 °C, apenas os dados referentes as amostras em T400.

Além disso, com o intuito de observar a homogeneidade do índice de refração, foram realizadas medidas em 8 regiões (R1 a R8 distintas) sobre a superfície do substrato e das amostras referência (1C, 5C e 10C). O gráfico (Figura 5.15) ilustra a variação do índice de refração (eixo z) em função da área (eixos x e y – posições estimadas²⁹ das regiões R), que será apresentado primeiramente para o substrato. Nesta medida, o intervalo de comprimento de ondas foi de 300 a 800 nm e os dados para projeção do gráfico incluem 8 valores de *n* (8 regiões) para cada comprimento de onda (intervalo de 100 em 100nm) em ângulo variável (45° a 65°).

²⁹ A mudança de posição das amostras foi realizada manualmente, devido a isto a precisão dos valores y (altura) e x (comprimento) podem não ser exatas.





Figura 5.15 - Gráfico de superfície para o índice de refração do substrato de FTO analisado com ângulo variável.

No gráfico de superfície mais pontos são apresentados em diferentes regiões, de modo que podemos observar que há um aumento dos valores de *n* para um ângulo mais "rasante" (65°). O substrato em T700, apesar de já ter sido desconsiderado, foi apresentado para observamos que a um aumento de regiões com diferentes contrastes em ambos os ângulos de incidência, o que pode ser mais um indicativo da descontinuidade na morfologia do substrato nesta temperatura. A Figura 5.16 ilustra o índice de refração na superfície dos filmes finos 1C, 5C e 10C em T400. O substrato FTO T400 foi adicionado a Figura 5.16 e ajustado a mesma escala das amostras para observarmos se de fato regiões com diferentes contrastes seriam observadas. Na sequência, a Tabela 5.5 apresenta os valores de índice de refração para cada comprimento de onda (intervalo de 100 nm) para uma análise realizada no centro da superfície da amostra referência.

Capítulo 5



Figura 5.16 - Gráfico de superfície para o índice de refração das amostras 1C, 5C, 10C e FTO tratados termicamente a 400 °C analisados com ângulo variável.

Na Tabela 5.5 estão descritos os valores para o índice de refração para uma medida no centro das amostras referência.

Ângulo (θ_i)		1C			5C			10C	
λ (nm)	45°	55°	65°	45°	55°	65°	45°	55°	65°
300	2,1	2,0	1,9	2,4	2,1	2,0	2,5	2,5	2,5
400	1,7	1,7	1,7	1,8	1,6	1,3	2,1	2,0	2,0
500	1,3	1,6	2,0	1,3	1,5	1,9	1,4	1,6	2,0
600	1,3	1,5	1,9	1,3	1,5	1,9	1,3	1,5	2,0
700	1,3	1,6	2,0	1,3	1,5	1,9	1,4	1,6	2,0
800	1,4	1,6	2,0	1,3	1,5	1,9	1,4	1,6	2,0

Tabela 5.5 - Indice de refração (*n*) em ângulo variável para as amostras 1C, 5C e 10C em T400.

O índice de refração do composto BiFeO₃ puro é relatado pela literatura [83, 84] como sendo aproximadamente 2,5. No entanto, as especificações sobre a que região do espectro a que se refere esse dado não foram encontrados. Em comparação com os dados medidos para as amostras de BLFO de 1C a 10C esse dado (n = 2,5) foi observado no ultravioleta, fato esperado visto que os filmes se mostraram fortemente absorventes nessa região, e para os comprimentos de onda no espectro visível valores menores foram observados, visto que o comportamento esperado para o índice de refração era sua redução para comprimentos de onda de menor energia. Porém, um outro fator que pode influenciar nas propriedades ópticas do material é a ausência de cristalização completa das camadas de filme fino de BLFO, impactando diretamente nos baixos valores de índice de refração obtidos. Apesar dos dados ilustrarem (Figura 5.16) regiões com diferença de contrastes, o valores para *n* (Tabela 5.5) permaneceram próximos indicando serem filmes finos opticamente uniformes. A diferença, como esperado, reside nas análises em diferentes ângulos (aumento dos valores de n) e das amostras referência em relação ao substrato, de modo que há um indicativo da presença de material, no entanto, não exclui a forte influência do substrato, especialmente nas amostras em θ:55°, ângulo de incidência que de acordo com os dados de n refere-se a uma contribuição majoritária do FTO (tendo como referência o índice de refração do substrato igual 1,4-1,6 no espectro visível) [68, 82].

5.3.3. Caracterizações Elétricas – Fotovoltagem

A realização dos testes para análise da resposta fotovoltaica foi feita para as amostras 1C, 5C e 10C, que foram submetidas a exposição periódica da luz (*on/off*) para a análise de comutação, saturação e para a caracterização da superfície do material apenas amostras 5C e 10C em exposição contínua de luz. O gráfico da Figura 5.17, apresenta as medias realizadas para a comutação a esquerda (1C, 5C e 10C) e para saturação a direita (1C, 5C e 10C).

Capítulo 5



Figura 5.17 - Resposta fotovoltaica para os filmes finos de BLFO depositados em substrato de FTO, sob iluminação de uma lâmpada Halógena com potência de 300W, para comutação em a)1C, b) 5C, c) 10C e saturação d) 1C, e) 5C e f) 10C.

O teste de *comutação* foi realizado ao submeter as amostras de filme a exposição periódica de luz (60s-On e 60s-Off). A reposta obtida para o teste de *comutação* revela uma

Capítulo 5

fotovoltagem de um pouco mais de 0,13 mV quando o filme é submetido a iluminação periódica a cada 60 segundos, o que pode indicar indícios da existência de um efeito fotovoltaico intrínseco da camada do filme fino de BLFO, dentro do espectro visível. Essa resposta se repete a cada ciclo de medida para ambas as amostras. No entanto, entendemos que uma fotovoltagem de 0,13 mV em filmes finos de (Bi,La)FeO₃ quando expostos a luz é consideravelmente pequena quando comparada a outros estudos envolvendo efeito fotovoltaico em materiais ferroelétricos. Pesquisas anteriores com filmes finos de BiFeO₃ demonstraram tensões de circuito aberto de 0,45 V [85], 0,9 V até 1,6 V [86] (considerando as possíveis diferenças nas condições experimentais, como a espessura do filme e os eletrodos utilizados). Desse modo, os valores obtidos experimentalmente precisam ser melhorados para que o material tenha um desempenho considerável, como o relato para o sistema BiFeO₃ [85, 86].

Observamos também que a resposta do material à incidência de luz é ligeiramente retardada, apresentando um tempo de transição entre o momento em que a luz é ligada/desligada e a estabilização da tensão. De modo geral, podemos inferir que o comportamento cíclico e a variação amena na tensão sugerem que os filmes apresentam um comportamento estável e respondem de forma eficiente às mudanças de iluminação.

Os testes de *saturação* foram realizados ao expor as amostras sob iluminação por 10 min e sob a ausência de iluminação por 5 min. Esta análise nos permitiu observar o valor máximo de tensão constante quando exposta à luz por um período prolongado. Inicialmente, a tensão aumenta rapidamente e após certo tempo, a curva se estabiliza, atingindo um valor de saturação (1C-0,26 mV, 5C-0,20 mV e 10C-0,16 mV), indicando o ponto em que o dispositivo não gera mais portadores de carga adicionais, sugerindo um limite de eficiência, e após a tensão decresce lentamente, sugerindo um comportamento capacitivo ferroelétrico nas amostras. A interpretação da curva de saturação, também, pode indicar que o filme 10C (Figura 5.17f) apresenta menor saturação, o que pode estar relacionado à menor eficiência na coleta de portadores de carga.

A técnica de *varredura de múltiplos pontos* foi utilizada para obtenção do mapa de superfície, apresentado na Figura 5.18, que ilustra a variação da tensão (mV) em função do comprimento e da altura da amostra, sendo possível identificar a uniformidade e possíveis defeitos locais na resposta elétrica da amostra. Nesse caso, as amostras analisadas foram 5C e 10C T700, visto que a amostra 1C não pode ser medida em virtude de a altura ser menor e incompatível com o porta-amostras.

Capítulo 5



Figura 5.18 - Distribuição espacial da tensão elétrica em filmes finos de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ com a) 5 camadas e b) 10 camadas tratados termicamente a 700 °C.

A amostra 5C apresenta predominância na região amarela e vermelha (0,11 a 0,34 mV). Há a presença de regiões mais ativas próximo ao topo da amostra (entre 10 e 14 mm) apresentando um maior valor de tensão, sugerindo zonas com maior eficiência na coleta de portadores de carga. Essa heterogeneidade pode indicar que a deposição do filme não é completamente uniforme, afetando o comportamento do material sob iluminação. Ainda assim, em comparação a amostra 10C, apresenta uma variação ligeiramente menor, com menos regiões de valores negativos. Isso pode indicar que um menor número de camadas oferece uma distribuição mais homogênea, embora a eficiência elétrica possa ser mais limitada. A amostra 10C apresenta uma variação de cor ao longo da superfície, indicando uma que a tensão não é uniforme. No entanto, a maior parte da área apresenta valores de tensão entre 0,11 e 0,34 mV (tons alaranjados e vermelhos), sugerindo uma resposta relativamente consistente nessa região, ainda, há regiões mais escuras (azul e preto) que indicam tensões negativas (-1,0 mV), sugerindo áreas com falhas locais, possivelmente, em decorrência de variações na espessura, heterogeneidade ou até mesmo contaminações na amostra. Esse resultado pode indicar que nesses dois casos, a amostra 5C teria uma aplicação fotovoltaica viável devido a distribuição do material sobre a superfície em contramão a heterogeneidade apresentada pela amostra 10C.

6. Conclusões

Considerando os objetivos propostos, ao estudar o potencial dos filmes finos de BiFeO₃ modificados com lantânio (BLFO) para aplicações fotovoltaicas, o presente trabalho ilustrou a possibilidade de produzir filmes opticamente ultrafinos utilizando um fluído newtoniano depositado por *spin coating*.

Os filmes ultrafinos produzidos por rota Pechini modificada e depositados pela técnica de *spin coating*, apresentaram comportamento dependente tanto do número de camadas quanto das condições de tratamento térmico. As amostras tratadas termicamente a 400 °C resultaram em filmes com maior uniformidade estrutural, favorecendo o controle no crescimento dos grãos, enquanto o tratamento térmico a 700 °C induziu irregularidades significativas, atribuídas à degradação do substrato. A caracterização microestrutural revelou que, apesar da heterogeneidade espacial, as propriedades dos filmes são consistentes com materiais de estrutura perovskita, como indicado pelos padrões de difração de Raios X, pela distribuição dos elementos Bi, La e Fe obtida por espectroscopia por energia dispersiva e pelas micrografias de microscopia de força atômica.

Os dados de elipsometria indicaram que as amostra de filmes são opticamente ultrafinos, com espessuras ópticas variando de 4 a 20 nm, e destacaram o impacto da rugosidade do substrato nas características ópticas dos filmes. Estes filmes mostraram forte absorção na região do ultravioleta e um *band gap* de aproximadamente 2,8 eV para filmes tratados a 400 °C, enquanto a assinatura óptica do substrato predominou em amostras tratadas a 700 °C. Os índices de refração indicaram uma uniformidade superficial variável, destacando a contribuição do substrato na resposta óptica. Esses resultados sugerem que tanto a espessura dos filmes quanto a qualidade do substrato desempenham papéis cruciais na modulação das propriedades ópticas. A análise fotovoltaica demonstrou que, apesar de apresentarem baixos valores de tensão, os filmes possuem comportamento estável sob iluminação periódica e constante, com tensões de saturação em torno de 0,20 mV. Os testes de comutação e os mapas de varredura evidenciaram tanto a presença de um efeito fotovoltaico intrínseco quanto descontinuidades locais, sugerindo que a uniformidade da camada ativa ainda é um desafio a ser superado.

Apesar das dificuldades experimentais associadas à influência do substrato de FTO, este trabalho demonstrou que os filmes de BLFO produzidos são opticamente ultrafinos e que os parâmetros de deposição, viscosidade da resina e tratamento térmico influenciam significativamente suas propriedades físicas finais. Esses resultados sugerem a necessidade de otimização e melhorias no processo de fabricação das amostras de filme finos para superar as limitações observadas, especialmente aquelas relacionadas à influência do substrato e à uniformidade do filme. Ainda assim, o trabalho destaca o potencial dos filmes finos de BLFO para aplicações em dispositivos fotovoltaicos de baixo custo, cumprindo os objetivos iniciais deste estudo.

7. Perspectivas

Entre as perspectivas para trabalhos futuros, podemos destacar:

- Realizar caracterizações elétricas, como espectroscopia de impedância e análises por microscopia de piezoresposta/microscopia de força Kelvin para comprovar de forma mais precisa as propriedades elétricas das amostras produzidas.
- Ajustar a rota Pechini com o objetivo de aumentar a viscosidade da solução precursora;
- Realizar medidas de microscopia eletrônica de varredura com magnificações maiores para estudar a interface filme/substrato;
- Realizar mais testes de caracterização fotovoltaicas em todo o conjunto de amostras.

Referências

- ONI, A. M.; MOHSIN, A. S.M.; RAHMAN, Md. M. *et al.* A comprehensive evaluation of solar cell technologies, associated loss mechanisms, and efficiency enhancement strategies for photovoltaic cells. **Energy Reports**, v. 11, p. 3345-3366, 2024. DOI: 10.1016/j.egyr.2024.03.007.
- [2] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (MME/EPE). Atlas de Eficiência Energética Brasil 2023. MME/EPE, 2024. Disponível em: <www.epe.gov.br>. Acesso em: 05 Nov. 2024.
- [3] ABSOLAR, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA SOLAR FOTOVOLTAICA. Infográfico do Mercado Solar Brasileiro. ABSOLAR. Disponível em: https://www.absolar.org.br/mercado/infografico/. Acesso em: 16 dez. 2024.
- [4] BATI, A. S. R.; ZHONG, Y. L.; BURN, P. L. *et al.* Next-generation applications for integrated perovskite solar cells. **Communications Materials**, v. 4, n. 1, p. 2, 2023. DOI: 10.1038/s43246-022-00325-4.
- [5] CHENG, T. D.; ZHOU, N. J.; LI, P. Ferroelectric and photoelectric properties of (Pb0.52Zr0.48) TiO₃ thin films fabricated on FTO glass substrate. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 26, p. 7104–7108, 2015. DOI: 10.1007/s10854-015-3332-5.
- [6] YANG, S. Y.; MARTIN, L. W.; BYRNES, S. J. *et al.* Photovoltaic effects in BiFeO₃.
 Applied Physics Letters, v. 95, n. 6, p. 062909, 2009. DOI: 10.1063/1.3204695.
- [7] MOHSIN, T. B.; ISLAM, S. M.; TONNI, T. T. *et al.* Analysis of conductivity and bandgap energy of bismuth ferrite nanoparticles as prospective photovoltaic material. Materials Today: Proceedings, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.01.330.
- [8] YIN, L.; MI, W. Progress in BiFeO₃-based heterostructures: materials, properties and applications. Nanoscale, v. 12, n. 2, p. 477-523, 2020. DOI: 10.1039/c9nr08800h.
- [9] LI, Y.; ADAMO, C.; ROWLAND, C. E. *et al.* Nanoscale exciton photovoltaic mechanism in ferroelectric BiFeO₃ thin films. **APL Materials**, v. 6, n. 8, p. 084905, 2018. DOI: 10.1063/1.5030628.
- [10] QUAN, Z.; LIU, W.; HU, H. *et al.* Microstructure, electrical and magnetic properties of Ce-doped BiFeO₃ thin films. Journal of Applied Physics, v. 104, n. 8, 2008. DOI: 10.1063/1.3000478.

- [11] LIU, J.; LI, M.; PEI, L. *et al.* Structural and multiferroic properties of the Ce-doped BiFeO₃ thin films. Journal of Alloys and Compounds, v. 493, n. 1-2, p. 544-548, 2010. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.12.152.
- [12] ASTRATH, E. A. C.; VOLNISTEM, E. A.; OLIVEIRA, R. C. *et al.* Conduction mechanisms in thin (0.6) BiFeO₃-(0.4) PbTiO₃ films. Journal of Materials Research and Technology, v. 17, p. 2888-2896, 2022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.02.024.
- [13] SINGH, V. R.; DIXIT, A.; GARG, A. *et al.* Effect of heat treatment on the structure and properties of chemical solution processed multiferroic BiFeO₃ thin films. Applied Physics A, v. 90, p. 197–202, 2008. DOI: 10.1007/s00339-007-4257-5.
- [14] PEI, W.; CHEN, J.; YOU, D. *et al.* Enhanced photovoltaic effect in Ca and Mn co-doped BiFeO₃ epitaxial thin films. Applied Surface Science, v. 530, p. 147194, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147194.
- [15] NECHACHE, R.; HARNAGEA, C.; LI, S. *et al.* Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells. Nature Photonics, v. 9, n. 1, p. 61-67, 2015. DOI: 10.1038/nphoton.2014.255.
- [16] ALKATHY, M. S.; ZABOTTO, F. L.; MASTELARO, V. R. *et al.* Band gap tuning in samarium-modified bismuth ferroelectric titanate via iron doping for photovoltaic applications. **Ferroelectrics**, v. 618, n. 4, p. 916-927, 2024. DOI: 10.1080/00150193.2023.2300601.
- [17] MACHADO, P.; SCIGAJ, M.; GAZQUEZ, J. *et al.* Band gap tuning of solution-processed ferroelectric perovskite BiFe_{1-x}Co_xO₃ thin films. Chemistry of Materials, v. 31, n. 3, p. 947-954, 2019. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04380.
- [18] ZHANG, Y.; SUN, H.; YANG, C. *et al.* Modulating photovoltaic conversion efficiency of BiFeO₃-based ferroelectric films by the introduction of electron transport layers. ACS Applied Energy Materials, v. 2, n. 8, p. 5540-5546, 2019. DOI: 10.1021/acsaem.9b00722.
- [19] CHEN, D.; CHENG, J. Ferroelectric behavior of La and Mn Co-doped BiFeO₃–PbTiO₃ thin films prepared by sol–gel method. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 85, p. 431-435, 2018. DOI: 10.1007/s10971-017-4549-y.
- [20] CHAUHAN, S.; KUMAR, M.; CHHOKER, S. *et al.* Multiferroic, magnetoelectric and optical properties of Mn-doped BiFeO₃ nanoparticles. Solid State Communications, v. 152, p. 525-529, 2012. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.02.016.
- [21] FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 38, n. 8, p. R123, 2005. DOI: 10.1088/0022-3727/38/8/R01.

- [22] KHIRADE, P. P.; RAUT, A. V. Perovskite structured materials: synthesis, structure, physical properties and applications. In: Recent advances in multifunctional perovskite materials. IntechOpen, 2022. DOI: 10.5772/intechopen.106252.
- [23] KITTEL, C. Introduction to solid state physics (8^a ed.). John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 9780471415268.
- [24] VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. Physical Review, v. 17, n. 4, p. 475, 1921. DOI: 10.1103/PhysRev.17.475.
- [25] REN, Y.; XIE, H.; ZHANG, W. A novel method for measuring residual flux density of the single-phase transformer core based on phase difference. AIP Advances, v. 13, n. 2, 2023. DOI: 10.1063/5.0089597.
- [26] HU, J.-M.; CHEN, L.-Q.; NAN, C.-W. Multiferroic heterostructures integrating ferroelectric and magnetic materials. Advanced Materials, v. 28, n. 1, p. 15-39, 2015. DOI: 10.1002/adma.201502824.
- [27] PRELLIER, W.; SINGH, M. P.; MURUGAVEL, P. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 17, n. 30, p. R803-R832, 2005. DOI: 10.1088/0953-8984/17/30/r01.
- [28] SILVEIRA, L. G. D.; DIAS, G. S.; CÓTICA, L. F. *et al.* Charge carriers and small-polaron migration as the origin of intrinsic dielectric anomalies in multiferroic TbMnO₃ polycrystals. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 25, n. 47, p. 475401, 2013. DOI: 10.1088/0953-8984/25/47/475401.
- [29] PALKAR, V. R.; JOHN, J.; PINTO, R. Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films. Applied Physics Letters, v. 80, n. 9, p. 1628-1630, 2002. DOI: 10.1063/1.1458695.
- [30] KIMURA, T. Ímãs espirais como magnetoelétricos. Revisão Anual de Pesquisa de Materiais, v. 37, n. 1, p. 387-413, 2007. DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084259.
- [31] WEB OF SCIENCE. Search results for the keyword "magnetoelectric." Available at: Disponível em: https://www.webofscience.com. Acesso em: 13 Set. 2024.
- [32] OPEL, M. Spintronic oxides grown by laser-MBE. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 45, n. 3, 033001, 2011. DOI: 10.1088/0022-3727/45/3/033001.
- [33] ARABI BOLAGHI, A.; SAIEVAR, E.; HEIDARI, B. *et al.* The study of nanotubecomposite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/328253612. Acesso em:14 Nov. 2024.
- [34] THE NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Disponível em: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html. Acesso em: 07 Jan. 2024.

- [35] BHIDE, V. G.; MULTANI, M. S. Mössbauer effect in ferroelectric-antiferromagnetic BiFeO₃. Solid State Communications, v. 3, n. 9, p. 271-274, 1965. DOI: 10.1016/0038-1098(65)90031-1.
- [36] MOREAU, J.; MICHEL, C.; GERSON, R. *et al.* Ferroelectric bifeo3 x-ray and neutron diffraction study. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 32, n. 6, p. 1315-1320, 1971. DOI: 10.1016/S0022-3697(71)80189-0.
- [37] MONNY, S. A.; WANG, Z.; KONAROVA, M. *et al.* Bismuth based photoelectrodes for solar water splitting. Journal of Energy Chemistry, v. 61, p. 517-530, 2021.
- [38] MAYRINCK, C; FONSECA, A. F. V.; SCHIAVON, M. A. Nanocristais de perovskitas coloidais: histórico, propriedades e aplicações. Química Nova, v. 43, p. 1264-1276, 2020. DOI: 10.21577/0100-4042.20170597.
- [39] TEAGUE, J. R.; GERSON, R.; JAMES, W. J. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. Solid State Communications, v. 8, n. 13, p. 1073-1074, 1970. DOI: 10.1016/0038-1098(70)90262-0.
- [40] KACZMAREK, W.; PAJĄK, Z.; POŁOMSKA, M. Differential thermal analysis of phase transitions in (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ solid solution. Solid State Communications, v. 17, n. 7, p. 807-810, 1975. DOI: 10.1016/0038-1098(75)90726-7.
- [41] PEI, Weijie; CHEN, Jian; YOU, D. *et al.* Enhanced photovoltaic effect in Ca and Mn co-doped BiFeO₃ epitaxial thin films. Applied Surface Science, v. 530, 147194, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147194.
- [42] SCHAFFER, J. P.; SAXENA, A.; ANTOLOVICH, S. D et al. The Science and Design of Engineering Materials. McGraw-Hill, New York, 1999.
- [43] RAPHAEL, E.; SILVA, Mariana; SZOSTAK, R. *et al.* Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente. Química Nova, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170127.
- [44] LIMA, A. A.; MENEZES, N. P.; SANTOS, S. *et al.* Uma revisão dos princípios da conversão fotovoltaica de energia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 42, p. e20190191, 2019. DOI: 10.1590/1806-9126-RBEF-2019-0191.
- [45] SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961. DOI: 10.1063/1.1736034.
- [46] MAZIVIERO, F. V.; MELO, D. M. A.; MEDEIROS, R. L. B. A. *et al.* Advancements and Prospects in Perovskite Solar Cells: From Hybrid to All-Inorganic Materials.
 Nanomaterials, v. 14, n. 4, p. 332, 2024. DOI: 10.3390/nano14040332.

- [47] HU, Z.; WANG, J.; MA, X. *et al.* critical review on semitransparent organic solar cells.
 Nano Energy, v. 78, p. 105376, 2020. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105376.
- [48] YANG, S. Y.; MARTIN, L. W.; BYRNES, S. J. *et al.* Photovoltaic effects in BiFeO₃.
 Applied Physics Letters, v. 95, n. 6, p. 062909, 2009. DOI: 10.1063/1.3204695.
- [49] WANG, J. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. Science, v. 299, n. 5613, p. 1719–1722, 2003. DOI: 10.1126/science.1080615.
- [50] WANG, J.; NEATON, J. B.; ZHENG, H. *et al*.Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. Science, v. 299, n. 5613, p. 1719–1722, 2003. DOI: 10.1126/science.1080615.
- [51] SINGH, A.; KHAN, Z. R.; VILARINHO, P. M. *et al.* Influence of thickness on optical and structural properties of BiFeO₃ thin films: PLD grown. Materials Research Bulletin, v. 49, p. 531–536, 2014. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.08.018.
- [52] PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.
- [53] EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. Journal of Applied Physics, v. 29, n. 5, p. 858–862, 1958. DOI: 10.1063/1.1723300.
- [54] CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. Elements of X-Ray Diffraction (3rd Edition). Pearson Education Limited, 2014. ISBN: 1-292-04054-8.
- [55] LEE, M. X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications. CRC Press, 2017. ISBN: 978-1-77188-299-6
- [56] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [57] SHIMADZU. Funções do sistema de um difratômetro de Raios X. Disponível em: https://www.shimadzu.com.tw/industries/automotive/metals/xrd/index.html.
- [58] INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, 17–43, 2016. doi:10.1016/b978-0-08-100040-3.00002-x.
- [59] DEVAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras. EDIPUCRS, Porto Alegre, p. 9-11, 2007. ISBN: 978-85-7430-702-2.
- [60] OLIVEIRA, R. C. Estudo de cerâmicas de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ sintetizadas sob condições extremas. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, 2019.

- [61] HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; BERNARDES, R. *et al.* Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997.
- [62] JUBU, P. R.; YAM, F. K.; IGBA, V. M. Tauc-plot scale and extrapolation effect on bandgap estimation from UV–vis–NIR data – A case study of β-Ga₂O₃. Journal of Solid State Chemistry, p. 121576, 2020. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121576.
- [63] FUJIWARA, H.; COLLINS, R. W. Spectroscopic ellipsometry for photovoltaics. Cham, Switzerland: Springer, 2018.
- [64] MAZUR, M. Photoresponse Spot Mapper: Projeto, Desenvolvimento e Usabilidade de um Equipamento de Análise de Respostas Fotovoltaicas. Dissertação de Mestrado -Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2024.
- [65] ANDRADES, R. C.; MUNHOZ JR., A. H.; MIRANDA, L. F.; AYRES ROCHA, R. Preparation and characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ obtained by the Pechini method. Materials Science Forum, v. 912, p. 97–101, 2018. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.912.97.
- [66] AOUAJ, M. A.; DIAZ, R.; BELAYACHI, A. *et al.* Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. Materials Research Bulletin, 44(7), 1458–1461, 2009. doi:10.1016/j.materresbull.2009.02.019
- [67] YADAV, A. A.; MASUMDAR, E. U.; MOHOLKAR, A. V. *et al.* Electrical, structural and optical properties of SnO₂:F thin films: Effect of the substrate temperature. Journal of Alloys and Compounds, v. 488, n. 1, p. 350–355, 2009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.08.130.
- [68] BAKR, N. A.; SALMAN, S. A.; ALI, M. N. Effect of fluorine doping on structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by chemical spray pyrolysis method. Advances in Materials, v. 5, n. 4, p. 23-30, 2016. DOI: 10.11648/j.am.20160504.12.
- [69] CAO, D.; PAN, L.; LI, J. *et al.* Investigation on the structures and magnetic properties of carbon or nitrogen doped cobalt ferrite nanoparticles. Scientific Reports, 8(1), 2018. doi:10.1038/s41598-018-26341-4.
- [70] KUMARI, A.; KUMARI, K.; ALJAWFI, R. N. *et al.* Role of La substitution on structural, optical, and multiferroic properties of BiFeO₃ nanoparticles. Applied Nanoscience, 2021. DOI: 10.1007/s13204-021-01844-1.
- [71] AHADI, K.; MAHDAVI, S. M.; NEMATI, A. *et al.* Photoconductivity and diode effect in Bi rich multiferroic BiFeO₃ thin films grown by pulsed-laser deposition. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 22, n. 7, p. 815–820, 2010. DOI: 10.1007/s10854-010-0217-5.

- [72] LEE, Y. H.; WU, J. M.; LAI, C. H. Influence of La doping in multiferroic properties of BiFeO₃ thin films. Applied Physics Letters, v. 88, n. 4, 2006. DOI: 10.1063/1.2167793.
- [73] HIMCINSCHI, C.; VREJOIU, I.; FRIEDRICH, M. *et al.* Substrate influence on the optical and structural properties of pulsed laser deposited BiFeO₃ epitaxial films. Journal of Applied Physics, v. 107, n. 12, p. 123524, 2010. DOI: 10.1063/1.3437059.
- [74] ZHANG, Y.; SUN, H.; YANG, C. *et al.* Modulating Photovoltaic Conversion Efficiency of BiFeO₃ Based Ferroelectric Films by the Introduction of Electron Transport Layers.
 ACS Applied Energy Materials, 2019. DOI: 10.1021/acsaem.9b00722.
- [75] MARIANO, M. A. S.; *et al.* Physical characterization of BiFeO₃-based thin films with enhanced properties for photovoltaic applications. Journal of the American Ceramic Society, v. 105, p. 6965–6975, 2022. DOI: 10.1111/jace.18646.
- [76] YANG, J. K.; LIANG, B.; ZHAO, M. J. Reference of Temperature and Time during tempering process for non-stoichiometric FTO films. Scientific Reports, v. 5, n. 1, 2015. DOI: 10.1038/srep15001.
- [77] IRENE, E. A.; TOMPKINS, H. G. (Ed.). Handbook of ellipsometry. William Andrew Pub., 2005.
- [78] TOMPKINS, H. G.; HILFIKER, James N. Spectroscopic ellipsometry: practical application to thin film characterization. Momentum Press, 2015.
- [79] YANG, S. Y.; MARTIN, L. W.; BYRNES, S. J. *et al.* Photovoltaic effects in BiFeO₃.
 Applied Physics Letters, v. 95, n. 6, p. 062909, 2009. DOI: 10.1063/1.3204695.
- [80] GOMAA, H. M.; YAHIA, I. S.; ZAHRAN, H. Y. Correlation between the static refractive index and the optical bandgap: Review and new empirical approach. Physica B: Condensed Matter, v. 620, p. 413246, 2021. DOI: 10.1016/j.physb.2021.413246.
- [81] HORIBA, J. Y. Spectroscopic Ellipsometry User Guide. Horiba, 2008.
- [82] KUMAR, K. D. A.; VALANARASU, S.; JEYADHEEPAN, K. *et al.* Evaluation of the physical, optical, and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by nebulized spray pyrolysis for optoelectronics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 29, n. 5, p. 3648–3656, 2017. DOI: 10.1007/s10854-017-8295-2.
- [83] ZHONG, C.; LU, Z.; WANG, X. *et al.* Structure and electrical properties of (100)-oriented BiSc_{1/2}Fe_{1/2}O₃–PbTiO₃ thin films with different thickness via sol–gel method. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 26, n. 9, p. 7146–7152, 2015. DOI: 10.1007/s10854-015-3338-z.

- [84] KHAN, M. A.; COMYN, T. P.; BELL, A. J. Leakage mechanisms in bismuth ferrite-lead titanate thin films on Pt/Si substrates. Applied Physics Letters, v. 92, n. 7, p. 072908, 2008. DOI: 10.1063/1.2839598.
- [85] GUO, R.; YOU, L.; CHEN, L. *et al.* Photovoltaic property of BiFeO₃ thin films with 109° domains. Applied Physics Letters, v. 99, n. 12, p. 122902, 2011. DOI: 10.1063/1.3641905.
- [86] YANG, S. Y.; MARTIN, L. W.; BYRNES, S. J. *et al.* Photovoltaic effects in BiFeO₃.
 Applied Physics Letters, v. 95, n. 6, p. 062909, 2009. DOI: 10.1063/1.3204695.

APÊNDICE A - Propriedades Reológicas da Resina de Bi0,85La0,15FeO3

A Reologia é a área da física que analisa o comportamento de determinados materiais quando submetidos à aplicação de uma tensão ou deformação sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. O Reômetro (aqui utilizado, um Thermo Scientific - Haake Mars II, COMCAP-UEM), por sua vez, é o equipamento que mede essa relação entre a tensão ou a taxa de deformação para diferentes fluidos, e a partir dessa medida é possível determinar diversos parâmetros do material. As análises reológicas foram feitas como complemento para entender se as heterogeneidades presentes nos filmes finos poderiam ocorrer em decorrência da distribuição da resina devido a sua viscosidade. O gráfico presente na Figura A1 ilustra as análises reológicas para a resina de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ utilizada para a deposição dos filmes finos.



Figura A.1 – a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a solução de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃, anexo a imagem o gráfico da curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento e seu respectivo coeficiente angular. b) Classificações usuais para fluídos.

No caso de um fluido newtoniano a viscosidade (η) [1] sofre variações em decorrência da influência de temperatura e pressão. No entanto, independente da taxa ($\dot{\gamma}$) ou tensão (τ) de cisalhamento, mantem-se constante e exibindo um comportamento linear em relação a ambas. Os dados de viscosidade foram obtidos por meio de um Reômetro a partir da relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), sendo definida como a tangente do ângulo de inclinação α da curva [1]

$$\eta = \tan \alpha = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{A1}$$
As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C) e em todo o intervalo de 0 a 1000 s⁻¹ a viscosidade ficou em torno de 0,002 Pa.s, o que indica ser um fluido muito pouco viscoso (comparando a água, por exemplo, um fluido conhecido que possui $\eta = 0,001$ Pa.s). Observamos nas caracterizações gerais da seção de resultados que a viscosidade do fluido afetou diretamente a formação da espessura final das camadas depositadas, incluindo a homogeneidade do filme. Na técnica de *spin coating* utilizada a resina é depositada (200 µl por camada) sobre a superfície do substrato (FTO) e rotacionada em alta velocidade. A espessura da camada vai se ajustando em função do comportamento reológico da resina e devido ao movimento de rotação a força centrífuga espalha o fluido em direção as bordas do substrato.

De modo geral, a viscosidade é uma medida da resistência de fluido ao escoamento. Na fase inicial do *spin coating* (espalhamento da resina) as condições de tempo e velocidade de rotação devem contribuir para que ocorra espalhamento em toda a superfície. Se a resina for viscosa a resistência ao escoamento será maior, neste caso, a resina é pouco viscosa e possui uma característica de se espalhar com facilidade, porém, pode gerar camadas muito finas e heterogêneas. Por fim, a camada final de filme será uma combinação entre a viscosidade, a taxa de evaporação e a velocidade de rotação do substrato.

APÊNDICE B - Difratometria de Raios X (DRX)

Devido à dificuldade em obtermos padrões mais claros de difratometria dos filmes finos, uma análise dos pós de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ produzidos via método Pechini modificado foi realizada. O objetivo foi verificar se de fato o método e a estequiometria utilizado foi eficaz para a formação da fase de BLFO. Como mencionado na seção de procedimentos experimentais, após a resina finalizada metade foi reservada para a produção dos filmes e a outra metade (Resina B) foi mantida sob agitação constante á 300 °C³⁰ para que ocorresse a formação do gel (Figura B1). Após a resina chegar nesse estado, é levada ao forno e calcinada por 3h a 400 °C, mesmo processo utilizado para os filmes, e após, o pó resultante desse processo é transformado em pastilhas que serão tratadas termicamente por 1 min de 500 °C até 1000 °C. No entanto, o intervalo considerado crítico para observarmos a formação da fase, está no intervalo de 400 °C a 700 °C, visto que o substrato (FTO) utilizado suporta a temperatura máxima de 700 °C. O intuito é manter os padrões de temperatura no pó e no filme.



Figura B.1 – Esquema para produção dos pós de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃.

A Figura B2 ilustra os difratogramas para as amostras de pó calcinadas de 400 °C a 1000 °C. Observamos que todas as amostras de pó apresentam um padrão de difração comum para a estrutura perovskita com simetria Romboedral e grupo espacial *R*3*c* [2] indexada pela ficha

³⁰ Temperatura máxima alcançada pelo indutor magnético utilizado.

cristalográfica ICSD 01-086-1519 referente ao composto Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃, evidenciado pelo pico característico do composto em ~32°. Algumas fases secundárias foram observadas, no entanto, em acordo com a literatura. A fase esperada do composto foi observada e os respectivos índices cristalográficos foram indexados de acordo com a ficha ICSD, indicando que o procedimento experimental utilizado foi bem sucedido na obtenção do composto na forma de pó. O mesmo é esperado na forma de filme fino, visto que a resina utilizada foi a mesma em ambos os processos.



Figura B.2 - Padrões de difração de Raios X para Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ – Sistema cristalino Romboédrico e grupo espacial *R3c*, encontrados para os pós nas temperaturas de tratamento de 400 °C por três horas e 500 °C a 1000 °C por um minuto. ♦ Bi_{0,93}La_{0,07}FeO_{3 3}, *Bi₂Fe₄O₉ e #Bi₂₅FeO₃₉.

APÊNDICE C - Espectroscopia Raman

Como alternativa para reforçar a caracterização da composição dos filmes finos de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ (BLFO) recorremos a espectroscopia Raman para analisar as propriedades vibracionais relacionadas aos modos ativos para o grupo espacial *R3c*. No entanto, houve dificuldades na realização das medidas em substrato de FTO, como alternativa, as análises foram realizadas em um filme fino de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ depositado sobre substrato de Platina (Figura C1), que apresenta maior compatibilidade com a técnica. O espectro Raman foi obtido por meio de um espectrômetro confocal Bruker Senterra no intervalo de 100 a 1500 nm com 10 s de tempo de integração, 60 varreduras e resolução espectral de 2 cm⁻¹.



Figura C.1 – Região analisada da amostra de filme fino de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ em Platina obtida com o microscópio Raman.

Na Figura C2, é apresentado o espectro de espalhamento Raman em que observamos a presença de quatro possíveis modos vibracionais relacionados a amostra de filme.



Figura C.2 – Espectro Raman em T_{ambiente} para um filme fino de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ depositado em Platina. *Modo não identificado.

Apesar dos demais modos vibracionais não terem sido observados (a literatura relata que sejam em torno de 13 modos [3]), estes que foram indexados apresentam boa concordância com a literatura [4]. Os modos vibracionais no espectro Raman para materiais com o grupo espacial *R3c* (como o BiFeO₃ e o (Bi,La)FeO₃) são aqueles que envolvem vibrações de íons na estrutura cristalina, permitidas por simetria. Nesse grupo, os modos Raman permitidos incluem principalmente os modos A (ligações Bi-O) e E (ligações Fe-O) [2], que correspondem a diferentes padrões de vibração dos átomos dentro da célula unitária romboédrica. Esses modos estão relacionados a movimentos de estiramento do octaedro FeO₆, bem como ao deslocamento dos íons Bi/La na rede cristalina. No gráfico acima podemos observar que o quinto modo não foi identificado ao consultar as referências bibliográficas, ainda, a imagem anexa ao gráfico indica o espectro da borda do substrato que fora indexada como silício, material que faz parte das subcamadas do substrato de platina (Pt/SiO₂/TiO₂/Si) [5].

APÊNDICE D - Microscopia de Força Atômica – Superfície das amostras 1C-10C

Considerando o número de amostras, as imagens foram colocadas integralmente neste apêndice. Observamos que para as amostras 1C, 2C e 3C a presença do substrato é expressiva, especialmente nas imagens ao lado direto (amostras tratadas termicamente a 700 °C). No entanto, alguns aglomerados semelhantes a geometria do BiFeO₃ já são observados, assim como para os demais filmes (4C a 10C). As imagens referentes ao substrato estão da seção 5.2.3.1.







Figura D.1 – Superfície das amostras 1C a 10 (em ordem crescente) a) até j) tratadas termicamente a 400 °C (lado esquerdo) e k) até t) tratadas termicamente a 700 °C (lado direito).

APÊNDICE E – Elipsometria

Índice de refração para as amostra em T700

Tabela E1 - Índices de refração para filmes finos de BLFO tratados termicamente a 700 °C obtidos em diferentes comprimentos de onda para ângulos de incidência variável.

Ângulo (θ_i)	45°									
Comp. de onda (nm)	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
300	1,88	1,91	1,93	2,00	1,72	2,02	2,03	2,06	2,11	1,81
400	0,75	0,78	0,85	0,82	0,75	0,75	1,37	0,83	0,93	1,42
500	0,88	0,90	0,93	0,92	0,90	0,89	1,15	0,94	0,97	1,17
600	0,83	0,86	0,92	0,90	0,85	0,84	1,20	0,91	0,95	1,18
700	0,80	0,92	0,97	0,95	0,82	0,92	1,17	0,93	1,00	1,24
800	0,88	0,91	0,99	0,97	0,89	091	1,21	0,92	0,99	1,20
Ângulo (θ_i)	55°									

Angulo (θ_i)					5.	5°				
Comp. de onda (nm)	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
300	1,95	1,94	2,08	2,09	1,73	2,13	2,13	2,20	2,30	1,92
400	1,24	1,38	1,44	1,46	1,41	1,35	1,59	1,48	1,70	1,50
500	1,38	1,42	1,44	1,44	1,42	1,42	1,47	1,44	1,50	1,45
600	1,39	1,43	1,45	1,44	1,42	1,42	1,46	1,45	1,49	1,42
700	1,42	1,44	1,44	1,44	1,44	1,42	1,47	1,46	1,48	1,44
800	1,40	1,43	1,44	1,45	1,39	1,43	1,46	1,47	1,49	1,25

Ângulo (θ_i)	65°									
Comp. de onda (nm)	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
300	1,95	1,90	2,08	2,11	1,93	2,34	2,27	2,35	2,32	2,35
400	2,82	2,63	1,73	2,18	2,19	2,10	2,10	2,09	1,62	2,06
500	2,25	2,10	1,94	2,14	2,14	2,13	2,08	2,10	1,95	2,10
600	2,10	1,98	1,92	2,12	2,00	2,10	2,05	2,11	1,93	2,06
700	1,93	1,97	1,94	2,09	2,13	2,12	2,15	2,07	1,95	2,01
800	1,94	1,92	1,99	2,05	1,93	2,07	2,17	2,00	1,89	2,16

Os dados indicam uma certa concordância com as amostras tratadas em T400, no entanto, devido ao problema já citado no alinhamento da amostra, não podemos garantir a veracidade/precisão dos dados.

Aquisição de espessura: Modelo New Amorphous

As amostras de filmes finos de $Bi_{0,85}La_{0,15}FeO_3$ foram analisados por elipsometria espectroscópica para obtenção de uma estimativa da espessura. Os dados referentes as propriedades ópticas por elipsometria são adquiridas a partir da análise de diferença de fase e amplitude da onda polarizada ($\Delta e \psi$, respectivamente) [6,7], e com isso, obtemos informações complementares de como o material interage com a luz. A razão entre a reflexão gerada pela amostra para a luz polarizada p (r_p^{31}) e s (r_s^{32}) representa um número complexo comumente denotado pela literatura como ρ (rho) [6,7,8], e é escrito em termos dos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ na forma da equação E1 abaixo³³

$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \tan \Psi e^{i\Delta} = \tan \Psi (\cos \Delta + i \operatorname{sen} \Delta) = f(n, k, l)$$
(E1)

f estabelece uma função óptica que depende da espessura do material. O ajuste dos dados para as amostras 1C-10C T400 foi realizada utilizando o software DeltaPsi2. O modelo utilizado foi o *New Amorphous* [8, 9, 10, 11] e é descrito pela equação E2

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j \left(\omega - \omega_g\right)^2}{\left(\omega - \omega_j\right)^2 + \Gamma_j^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \le \omega_g \end{cases}$$
(E2)
$$n(\omega) = \begin{cases} n_{\infty} + \frac{\left\{\frac{f_j}{\Gamma_j} \left[\Gamma_j^2 - \left(\omega_j - \omega_g\right)^2\right]\right\} \left(\omega - \omega_j\right) + 2f_j \Gamma_j \left(\omega_j - \omega_g\right)}{\left(\omega - \omega_j\right)^2 + \Gamma_j^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \le \omega_g \end{cases}$$

- $k(\omega)$: coeficiente de extinção;
- $n(\omega)$: índice de refração;

 n_{∞} : índice de refração para comprimentos de onda de baixa energia;

 ω_i : energia na qual o coeficiente de extinção é máximo;

- f_i : picos do coeficiente de extinção;
- ω_q : band gap óptico³⁴ [8, 10];
- Γ_i : picos do coeficiente de absorção;

Podemos considerar [8]:

$$\frac{f_j}{\Gamma_j} \left(\Gamma_j^2 - \left(\omega_j - \omega_g \right)^2 \right) = B \tag{E3}$$

³¹ Reflexão para a polarização paralela, de modo que o campo elétrico da luz incidente é paralelo ao plano de incidência.

³² Reflexão para a polarização perpendicular, o campo elétrico é perpendicular ao plano de incidência.

³³ Identidade de Euler: $(\cos \Delta + i \sin \Delta) = e^{i\Delta}$. Parâmetros para f(n, k, l): n = índice de refração, k = coeficiente de extinção e l = espessura da camadas do material.

 $^{^{34}}$ As análises foram realizadas de 200 nm a 800 nm, satisfazendo a condição para $\omega > \omega_q$.

$$2 f_j \Gamma_j \left(\omega_j - \omega_g \right) = C \tag{E4}$$

Assim, reescrevendo E2 temos a equação geral para o modelo utilizado [8, 10]

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j \left(\omega - \omega_g\right)^2}{\left(\omega - \omega_j\right)^2 + \Gamma_j^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \le \omega_g \end{cases}$$

$$n(\omega) = \begin{cases} n_{\infty} + \frac{B \left(\omega - \omega_j\right) + C}{\left(\omega - \omega_j\right)^2 + \Gamma_j^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \le \omega_g \end{cases}$$
(E5)

De modo geral, o modelo é comumente utilizado na análise óptica de materiais que possuem característica amorfa, permitindo descrever o comportamento do índice de refração *n* (ω) e do coeficiente de extinção k (ω) em função da frequência angular (ω) da luz incidente. Relembramos que a técnica de elipsometria não realiza a aquisição direta das propriedades ópticas da amostra, de modo que serão obtidas pelas análise de Ψ e Δ , os dados referentes a estes dois parâmetros serão analisados pelo software com base no modelo selecionado e adequado para cada tipo de material [10,12]³⁵. A adequação do modelo teórico aos dados experimentais, além de poder ser observado pelo ajuste da curva, é dado pela variação de χ^2 , que nos indica o quão bem o modelo teórico se ajusta aos dados experimentais, de modo que é importante que seu valor seja o menor possível [10]. A equação que expressa o ajuste de χ^2 é representado pela equação E6

$$\chi 2 = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\left(\Psi_{teo} - \Psi_{exp}\right)_{i}^{2}}{\Gamma_{\Psi,i}} + \frac{\left(\Delta_{teo} - \Delta_{exp}\right)_{i}^{2}}{\Gamma_{\Psi,i}} \right]$$
(E6)

 $\Psi, \Delta_{teo} \in \Psi, \Delta_{exp}$ representa o quadrado da diferença entre o valor teórico e o valor experimental, respectivamente, e Γ_i é o desvio padrão dos dados. Os valores obtidos para a espessura foram apresentados na Tabela 5.3 (Capítulo 5).

³⁵ Outros modelos podem ser aplicados a depender das características do material analisado. Outros exemplos de modelos de dispersão podem ser encontrados no artigo de Foldyna *et al.* [13]

APÊNDICE F – Espectrofotometria (Reflectância e Transmitância)

Reflectância dos filmes (1C-10C T400 e T700)

Análises de reflectância³⁶ foram realizadas no substrato de FTO e nos filmes finos para as amostra 1C-10C T400 e 1C-10C T700. A Figura F1 ilustra uma porcentagem mínima de reflexão da luz pela superfície dos filmes com um intervalo de 0,5 a 2%, na região do espectro visível e até 3%, no ultravioleta, para as amostras 1C-10C tratadas termicamente a 400 °C. Nota-se diferenças consideráveis comparando-se as amostras, o que pode estar relacionado a variação de espessura entre elas, que por fim altera de forma significativa o espalhamento da luz incidente, visto que pode ocorrer além da reflexão, absorção ou transmissão de luz em diferentes regiões espectrais [13]. O tratamento térmico nos filmes a 700 °C parece ter promovido uma reflectância mais estável, indicando uma grande semelhança com o substrato tratado na mesma temperatura, o que pode indicar que neste caso a influência do FTO, assim como para as outras técnicas, foi maior.

A espessura óptica estimada entre 4 e 20 nm para os filmes ultrafinos pode estar ligada ao comportamento de reflectância, de modo que os filmes mais finos tendem, aparentemente, a ter maior influência do substrato nas propriedades ópticas, como evidenciado pela similaridade das curvas de reflectância para o substrato e os filmes finos em T700, e para os filmes com menos camadas em T400. A rugosidade da superfície pode ter afetado a interação da luz com a superfície da amostra, dispersando a luz de forma difusa³⁷ nas amostra em T700 (do qual não conseguimos obter a espessura), em comparação às amostras em T400, que apresentaram um crescimento mais controlado e uma reflectância, provavelmente, especular³⁸ [13].

³⁶ Razão entre a intensidade da luz refletida pela superfície do material e a intensidade da luz incidente sobre essa superfície [13].

³⁷ Caso em que a superfície do material espalha a luz incidente em ângulos independentes do ângulo de incidência devido a irregularidades na superfície ou propriedades do material [13].

³⁸ Caso em que o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência [13].



Figura F.1 - Espectros de Reflectância para as amostras de substrato e filmes finos de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ de 1C a 10C tradados termicamente a 400 °C e 700 °C.

Os potenciais efeitos da dispersão da luz na superfície das amostras, considerando seu desempenho fotovoltaico, analisamos a partir de duas perspectivas. No primeiro caso, uma superfície mais homogênea, que dispersa menos luz (como observado para filmes cristalizados à 400 °C), podem favorecer o "aprisionamento" da luz (radiação eletromagnética), prolongando o tempo de interação da luz com o filme e aumentando a geração de fotoelétrons (o que é desejável para aplicações fotovoltaicas). Por outro lado (segundo caso), superfícies rugosas ou heterogêneas (como as observadas nos filmes tratados a 700 °C), podem promover uma dispersão excessiva da luz, reduzindo a eficiência na coleta de portadores de carga e comprometendo o desempenho fotovoltaico. Contudo, uma superfície com porosidade

moderada pode, potencialmente, intensificar a absorção de luz em algumas regiões, dependendo da aplicação.

Os dados de reflectância, combinados com as informações obtidas por outras técnicas de caracterização, indicam que o tratamento térmico a 400 °C favorece a formação de filmes mais uniformes, com propriedades ópticas previsíveis, enquanto o tratamento térmico a 700 °C promove alterações morfológicas que comprometem a homogeneidade e intensifica a influência do substrato. Para aplicações fotovoltaicas, superfícies mais homogêneas e morfologicamente controladas tendem a ser mais promissoras, ainda que superfícies rugosas possam apresentar potencial para intensificação localizada do efeito fotovoltaico.

Transmitância e Absorbância de filmes finos de Bi_{0,85}La_{0,15}FeO₃ em substrato de Quartzo

Para efeito de comparação, as amostras 5C e 6C em T400 foram reproduzidas em substrato de Quartzo (Figura F2) com o intuito de observar se ocorreria a formação de bandas na região do ultravioleta-visível nos espectros de Transmitância e Absorbância e, se de fato, o espectro obtido para os filmes finos no Capítulo 5 pelas análises de espectrofotometria se tratava de uma influência causada pelo FTO.

Observamos que o comportamento óptico se manteve aproximadamente o mesmo nos filmes depositados em Quartzo, sendo transparentes em todo o visível com alterações pronunciadas na região do ultravioleta. Contudo, não foram observadas nenhuma contribuição do substrato de Quartzo, como esperado, o que possivelmente indica que os espectros obtidos para os filmes finos apresentaram influência do substrato de FTO nas análises ópticas.

Destacamos que há trabalhos como Zhang *et al.* [14] em que as bandas do substrato não aparecem (como citado no Capítulo 5). Porém, há outros artigos, como Prasad *et al.* [15], em que essas bandas aparecem no espectro de absorbância, o que reforça a ideia sobre as características do substratos influenciarem opticamente na formação final do filme, além da técnica de deposição utilizada. Sando *et al.* [16], demonstraram em seu trabalho que os filmes que foram produzidos por diferentes técnicas apresentaram características diferentes (estruturais e superficiais) e destacaram ainda que o *band gap* obtido experimentalmente pode estar associado à rugosidade dos filmes, o que corrobora com a possibilidade da superfície espalhar mais ou menos luz em decorrência dessa rugosidade superficial, além de depender das características do eletrodo utilizado para a deposição dos filmes finos.



Figura F.2 – Comparação dos espectros de Transmitância e Absorbância dos filmes 5C e 6C T400 em a) substrato de FTO e b) substrato de Quartzo. Região em roxo indica os locais onde foram observadas as bandas relacionadas ao FTO.

Referências – Apêndice

- [1] SCHRAMM, G. A practical approach to rheology and rheometry. Haake Karlsruhe, 1994.
- [2] VOLNISTEM, E. A.; MACKOVÁ, L.; MUNIZ, R. F. *et al.* On the effects of dislocations on the magnetism of BiFeO₃ nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, v.887, p.161421, 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161421.
- [3] FUKUMURA, H.; HARIMA, H.; KISODA, K. *et al.* Raman scattering study of multiferroic BiFeO₃ single crystal. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.310, n.2, p.e367-e369, 2007. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.282.
- [4] KARMA, N.; SALEEM, M.; KARIL, P. *et al.* Structural and dielectric studies of A-site substituted BiFeO₃. In: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2021. DOI: 10.1063/5.0052796.
- [5] ASTRATH, E. A. C.; VOLNISTEM, E. A.; OLIVEIRA, R. C. *et al.* Conduction mechanisms in thin (0.6) BiFeO₃-(0.4) PbTiO₃ films. Journal of Materials Research and Technology, v. 17, p. 2888-2896, 2022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.02.024.
- [6] FUJIWARA, H. Spectroscopic ellipsometry: principles and applications. John Wiley & Sons, 2007.
- [7] FUJIWARA, H.; COLLINS, R. W. Spectroscopic ellipsometry for photovoltaics. Springer, Cham, Switzerland, 2018.
- [8] RASHEED, M.; BARILLÉ, R. Optical constants of DC sputtering derived ITO, TiO₂ and TiO₂:Nb thin films characterized by spectrophotometry and spectroscopic ellipsometry for optoelectronic devices. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 476, p. 1–14, 2017. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.027.
- [9] HORIBA Scientific. New Amorphous Dispersion Formula. Disponível em: https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/T N/ellipsometer/New_Amorphous_Dispersion_Formula.pdf. Acesso em: 5 nov. 2024.
- [10] DKHILALLI, F.; BORCHANI, S. M.; RASHEED, M. *et al.* Structural, dielectric, and optical properties of the zinc tungstate ZnWO₄ compound. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v.29, n.8, p.6297–6307, 2018. DOI: 10.1007/s10854-018-8609-z.
- [11] MINKOV, D. *et al.* Hybrid Dispersion Model Characterization of PAZO Azopolymer Thin Films over the Entire Transmittance Spectrum Measured in the UV/VIS/NIR Spectral Region. Materials, v. 15, n. 23, p. 8617, 2022. DOI: 10.3390/ma15238617.

- [12] FOLDYNA, M.; POSTAVA, K.; BOUCHALA, J. *et al.* Model dielectric functional of amorphous materials including Urbach tail. In: Proc. SPIE 5445, Microwave and Optical Technology 2003, 7 Apr. 2004. DOI: 10.1117/12.560673.
- [13] BLITZ, J. P. Diffuse reflectance spectroscopy. Modern techniques in applied molecular spectroscopy, v. 14, p. 185-219, 1998.
- [14] ZHANG, Y.; SUN, H.; YANG, C., *et al.* Modulating Photovoltaic Conversion Efficiency of BiFeO3 Based Ferroelectric Films by the Introduction of Electron Transport Layers.
 ACS Applied Energy Materials, 2019. DOI: 10.1021/acsaem.9b00722.
- [15] PRASAD, Nitin P. *et al.* Role of Excess Bi on the Properties and Performance of BiFeO3 Thin-Film Photocathodes. ACS Applied Energy Materials, v. 6, n. 24, p. 12237-12248, 2023. doi.org/10.1021/acsaem.3c01926.
- [16] SANDO, D.; CARRÉTÉRO, C.; GRISOLIA, M. N., *et al.* Revisiting the Optical Band Gap in Epitaxial BiFeO3 Thin Films. Advanced Optical Materials, 6(2), 1700836.
 doi:10.1002/adom.201700836.