

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – UFU

INSTITUTO DE FÍSICA

(Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais)

MARCOS APARECIDO DOS SANTOS MARIANO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  PARA  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Uberlândia  
2020

MARCOS APARECIDO DOS SANTOS MARIANO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  PARA  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Monografia, apresentada ao Programa de Graduação em Física Médica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física Médica.

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Yanela Mendez González

Uberlândia  
2020

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  PARA  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. José de los Santos Guerra (Orientador)

---

Prof. Dr. Mauricio Foschini

---

Prof. Dr. João Carlos de Oliveira Guerra

Uberlândia, 25 de Março de 2020

## AGRADECIMENTOS

Primeiro de tudo agradeço a Deus, que me deu a vida e as oportunidades no decorrer dela. Por ter me guiado e provido tudo durante minha graduação, e por ter cuidado de minha pessoa em todos os momentos. A minha família, por ter empenhado tamanha dedicação e labor durante minha graduação, principalmente a meus pais que foram os primeiros a compartilharem dessa minha busca por conhecimento.

Agradeço aos meus colegas pelo apoio e distrações nos tempos de lazer. A Igreja e demais pessoas, pelas colaborações em diversos momentos.

Quero agradecer a Universidade Federal de Uberlândia, aos professores do Instituto de Física – INFIS, e demais profissionais que contribuíram diretamente ou indiretamente para minha formação em física e para o granjeamento de conhecimentos gerais. A secretária Dilza, aos ex-coordenadores e atual coordenadora do curso de Física Médica.

Gostaria de expressar minha gratidão ao Prof. Dr. José de los Santos Guerra, pela orientação, por toda a confiança e paciência depositada sobre minha pessoa. A minha coorientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Yanela Mendez Gonzáles, pelo empenho, tempo, ensinamentos e paciência. Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Oliveira e ao Prof. Dr. Atair Carvalho da Silva, pelo tempo e dedicação em ensinar-me. A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Aimé Peláiz Barranco e seus alunos, pelos ensinamentos no curso de verão da Facultad de Física de la Universidad de la Habana – Cuba.

Meus agradecimentos a todos os componentes que passaram e estão no Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFeMM) que me ajudaram a compreender a área de pesquisa, que me instruíram bastante e que me proporcionaram alguns momentos de distrações. Meu muito obrigado!

E por fim, agradeço aos técnicos de laboratórios de multiusuários da UFU; ao Guilherme de Lima Fernandes pelas medidas de Raman e microscopia de força atômica (AFM), ao Roni Marcos pelas medidas de difração de raios –X e ao Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes pelas medições ópticas. Agradeço cordialmente as agências de fomento CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro para elaboração deste trabalho.

OBRIGADO A TODOS!

## RESUMO

Nos últimos anos, pesquisas voltadas ao estudo de materiais multifuncionais tiveram um aumento considerável. Esses materiais, com ênfase nos sistemas multiferróicos, apresentam duas (ou mais) propriedades de ordem ferróica simultaneamente. Os materiais multiferróicos possuem diversas aplicações, tais como memórias, na área de spintrônica, no ramo biológico (ósseointegração), entre outras. A ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$  ou BFO) é um desses materiais o qual possui alta temperatura de Curie (transição ferroelétrica em torno de  $823^\circ\text{C}$ ), e alta temperatura de Néel (transição ferromagnética em aproximadamente  $377^\circ\text{C}$ ); este por sua vez, apresenta propriedades ferroelétrica e antiferromagnética simultaneamente à temperatura ambiente. Porém, em estudos anteriores, os métodos empregados para síntese resultaram em materiais com muitas fases secundárias. Desta forma, este trabalho tem como objetivo o estudo e elaboração de filmes finos do sistema BFO puro e modificado com lantânio. Os filmes foram sintetizados pelo método de Pechini (ou método dos precursores poliméricos), e suas caracterizações estruturais, microestruturais e ópticas se deram pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM) e absorção óptica (usando a técnica da esfera integradora).

**Palavras-chave:** Materiais multiferróicos, Ferrita de bismuto, Ósseointegração, Filmes finos.

## ABSTRACT

In recent years, researches on multifunctional materials has increased considerably. These materials, with emphasis on multiferroics, exhibit simultaneously two (or more) ferroic properties. Multiferroic materials have been used in several applications, such as memories, spintronics, biological (osseointegration) applications, etc. Bismuth ferrite ( $\text{BiFeO}_3$  or BFO) shows high Curie temperature (ferroelectric transition around  $823^\circ\text{C}$ ) and high Néel temperature (ferromagnetic transition approximately about  $377^\circ\text{C}$ ), showing ferroelectric and antiferromagnetic properties simultaneously, at room temperature. However, in previous studies, the methods employed for synthesis resulted in materials with many secondary phases. In this work, the objective of this work is the synthesis and study of pure and modified with lanthanum BFO thin films. The films were synthesized by the Pechini's method (or polymeric precursor method), and their structural, microstructural and optical characterizations were investigated by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and optical absorption techniques (using the integrating sphere technique).

**Keywords:** Multiferroic materials, Bismuth ferrite, Osseointegration, Thin films.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1:</b> Ilustração esquemática do acoplamento magnético-elástico-elétrico em materiais multiferróicos. Aqui, $M$ é a magnetização, $S$ é o estresse mecânico e $P$ é a polarização dielétrica. Fonte: Adaptada de PALNEEDI, 2016 [14].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 15 |
| <b>Figura 2:</b> Histerese Ferroelétrica. Fonte: Adaptada de GUARANY [20].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 18 |
| <b>Figura 3:</b> Variação da permissividade dielétrica de um material ferroelétrico induzida pela mudança de fase que ocorre na temperatura de Curie. Fonte: Adaptada de FERNANDES [21].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 19 |
| <b>Figura 4:</b> Ordenamento dos dipolos magnéticos nos materiais magnéticos. Fonte: Adaptada de HILL [16].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 20 |
| <b>Figura 5:</b> Histerese Ferromagnética. Fonte: Adaptada de HILL [16].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 20 |
| <b>Figura 6:</b> Variação da susceptibilidade magnética de um material induzida pela mudança de fase que ocorre na temperatura de Néel. Fonte: Adaptada de ELLIOTT [22].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 21 |
| <b>Figura 7:</b> Desenho esquemático do cristal da estrutura perovskita do $\text{BiFeO}_3$ (grupo espacial $R3c$ ). Dois cristais ao longo da direção $[111]$ são mostrados na figura. Fonte: Ver [25].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 22 |
| <b>Figura 8:</b> a) Estrutura magnética do BFO é mostrada, incluindo o ordenamento antiferromagnético do tipo G; b) formação do fraco momento magnético. Fonte: Adaptada de MARTIN [36].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 24 |
| <b>Figura 9:</b> Ósseointegração rápida e de alta qualidade <i>in vivo</i> , acionada por campos elétricos integrados. a) Ilustração esquemática mostrando que os campos elétricos incorporados foram formados apenas entre implantes de nanofilme de BFO+ e osso. b) Análise histológica de duas semanas após o implante, demonstrando melhor ósseointegração em implantes de nanofilme BFO+ do que em implantes BFO- e STO. As setas amarelas indicam as interfaces de ósseointegração. RN: osso nascente. FT: tecido fibroso. c) Imagens representativas de micro-CT 3D da ósseointegração interfacial de duas semanas após o implante. Fonte: Adaptada de Yun Liu et. al. [3]. | 27 |

|                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 10:</b> Etapas da técnica dip-coating: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Fonte: Adaptada de LUCIANA [59].....                           | 29 |
| <b>Figura 11:</b> Etapas do Método Pechini. Fonte: Elaborada pelo autor.....                                                                                        | 31 |
| <b>Figura 12:</b> Diagrama ilustrativo das etapas principais da primeira rota de síntese. Fonte: Elaborada pelo autor.....                                          | 33 |
| <b>Figura 13:</b> Diagrama ilustrativo das etapas principais da segunda rota de síntese. Elaborada pelo autor.....                                                  | 35 |
| <b>Figura 14:</b> Difração de raios-X. Fonte: Adaptada de Hideo Toraya [61].....                                                                                    | 39 |
| <b>Figura 15:</b> Difratorômetro <i>Shimadzu</i> modelo <i>XRD-6000</i> (fechado e aberto).....                                                                     | 40 |
| <b>Figura 16:</b> Espectrômetro de micro-Raman <i>Horiba Jobin Yvon</i> modelo <i>LabRam HR Evolution</i> .....                                                     | 41 |
| <b>Figura 17:</b> Equipamento <i>Shimadzu SPM-9600 Scanning Microscope</i> .....                                                                                    | 42 |
| <b>Figura 18:</b> Esfera integradora de quatro portas e 2" da <i>Thorlabs, Inc.</i> .....                                                                           | 43 |
| <b>Figura 19:</b> Padrão de difração do BFO teórico de acordo com a ficha ICSD-15299. Fonte: Adaptada da ficha cristalográfica ICSD-15299.....                      | 44 |
| <b>Figura 20:</b> Padrão de difração do substrato de ITO. Fonte: Elaborada pelo autor através da caracterização do substrato.....                                   | 45 |
| <b>Figura 21:</b> Padrão de difração para o ITO teórico. Fonte: Adaptada da ficha cristalográfica ICSD-85084. ....                                                  | 45 |
| <b>Figura 22:</b> Padrão de difração do filme BFO puro obtido pela primeira rota de síntese e depositado sobre substrato de vidro. Fonte: Elaborada pelo autor..... | 46 |
| <b>Figura 23:</b> Padrão de difração do filme de BFO puro obtido pela segunda rota de síntese e depositado sobre substrato de ITO. Fonte: Elaborada pelo autor..... | 47 |
| <b>Figura 24:</b> Padrões de difração dos filmes BFO, BLFO-10, BLFO-15 e BLFO-20 obtidos pela terceira rota. Fonte: Elaborada pelo autor.....                       | 48 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 25:</b> Padrões de difração dos filmes finos, refinados pelo software GSAS. Em a) BFO puro; b) BLFO-10 (modificado com 10% de $\text{La}^{3+}$ ); c) BLFO-15 (modificado com 15% de $\text{La}^{3+}$ ); e d) BLFO-20 (modificado com 20% de $\text{La}^{3+}$ ). Fonte: Elaborada pelo autor..... | 50 |
| <b>Figura 26:</b> Dependência do volume com a concentração de Lantânio. Fonte: Elaborada pelo autor.....                                                                                                                                                                                                   | 52 |
| <b>Figura 27:</b> Espectros Raman para as composições de BFO puro e modificado com lantânio [84]. Fonte: Elabora pelo autor.....                                                                                                                                                                           | 52 |
| <b>Figura 28:</b> Deconvolução dos espectros Raman para as amostras: a) BFO puro; b) BLFO-10; c) BLFO-15 e d) BLFO-20. Fonte: Elaborada pelo autor.....                                                                                                                                                    | 53 |
| <b>Figura 29:</b> Variação do número de onda dos modos de vibração de cada amostra.....                                                                                                                                                                                                                    | 55 |
| <b>Figura 30:</b> Imagens de AFM em 2D e 3D para cada filme fino. Onde: a) BFO puro, b) BLFO-10, c) BLFO-15, d) BLFO-20. Fonte: Elaborada pelo autor.....                                                                                                                                                  | 56 |
| <b>Figura 31:</b> Medidas de absorbância e dos gaps de energia para cada amostra. Fonte: Elaborada pelo autor.....                                                                                                                                                                                         | 58 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1:</b> Características dos reagentes utilizados.....                                                     | 32 |
| <b>Tabela 2:</b> Nomenclaturas utilizadas para as composições sintetizadas.....                                    | 32 |
| <b>Tabela 3:</b> Quantidade de reagente para primeira rota.....                                                    | 33 |
| <b>Tabela 4:</b> Quantidade de reagente para segunda rota.....                                                     | 35 |
| <b>Tabela 5:</b> Massa Teórica dos Reagentes considerando 100% de pureza.....                                      | 37 |
| <b>Tabela 6:</b> Massa real dos reagentes considerando a porcentagem de pureza correspondente.....                 | 37 |
| <b>Tabela 7:</b> Resultados dos refinamentos pelo método Rietveld para todos os filmes finos....                   | 51 |
| <b>Tabela 8:</b> Valores do número de onda dos espectros Raman e dos modos de vibração para cada amostra [84]..... | 54 |
| <b>Tabela 9:</b> Medidas do tamanho médio de grão.....                                                             | 57 |
| <b>Tabela 10:</b> Medidas para o gap-direto dos materiais.....                                                     | 58 |

## SUMÁRIO

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUÇÃO.....                                                            | 13 |
| 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                              | 15 |
| 1.1. MATERIAIS MULTIFERRÓICOS E SUAS PROPRIEDADES.....                     | 15 |
| 1.1.1. <i>Materiais Multiferróicos</i> .....                               | 15 |
| 1.1.2. <i>Materiais Ferroelétricos</i> .....                               | 17 |
| 1.1.3. <i>Materiais Ferromagnéticos</i> .....                              | 19 |
| 1.2. FERRITA DE BISMUTO (BiFeO <sub>3</sub> , BFO).....                    | 22 |
| 1.2.1. <i>Sistema BFO e BLFO</i> .....                                     | 22 |
| 1.2.2. <i>Estrutura Cristalina do BFO e do BLFO</i> .....                  | 23 |
| 1.2.3. <i>Filmes Finos</i> .....                                           | 25 |
| 1.2.4. <i>Aplicações</i> .....                                             | 25 |
| 1.2.4.1. <i>Ósseointegração</i> .....                                      | 26 |
| 1.2.5. <i>Métodos de Sínteses</i> .....                                    | 27 |
| 1.2.6. <i>Técnicas de deposição</i> .....                                  | 28 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                | 30 |
| 2.1. ETAPAS PARA OBTENÇÃO DOS FILMES.....                                  | 30 |
| 2.1.1. <i>Síntese e Deposição</i> .....                                    | 30 |
| 2.1.2. <i>Tratamento Térmico</i> .....                                     | 31 |
| 2.2. SÍNTESES.....                                                         | 31 |
| 2.2.1. <i>Materiais Utilizados</i> .....                                   | 31 |
| 2.2.2. <i>Primeira Rota</i> .....                                          | 32 |
| 2.2.2.1. <i>Limpeza do substrato, Deposição e Tratamento Térmico</i> ..... | 34 |
| 2.2.3. <i>Segunda Rota</i> .....                                           | 34 |
| 2.2.3.1. <i>Limpeza do substrato, Deposição e Tratamento Térmico</i> ..... | 36 |
| 2.2.4. <i>Terceira Rota</i> .....                                          | 36 |
| 2.2.4.1. <i>Massa dos Reagentes</i> .....                                  | 36 |
| 2.2.4.2. <i>Limpeza do substrato, Deposição e Tratamento Térmico</i> ..... | 38 |
| 2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....                                       | 39 |
| 2.3.1. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....                              | 39 |
| 2.3.2. <i>Espectroscopia Raman</i> .....                                   | 40 |

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| 2.3.3. <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i> ..... | 41 |
| 2.3.4. <i>Medições Ópticas</i> .....                   | 42 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                         | 44 |
| 3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS –X.....                         | 44 |
| 3.1.1. <i>Primeira Rota</i> .....                      | 46 |
| 3.1.2. <i>Segunda Rota</i> .....                       | 47 |
| 3.1.3. <i>Terceira Rota</i> .....                      | 48 |
| 3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....                         | 52 |
| 3.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....           | 56 |
| 3.4. MEDIDAS ÓPTICAS.....                              | 57 |
| 4. CONCLUSÕES.....                                     | 60 |
| 5. PERSPECTIVAS FUTURAS.....                           | 61 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                        | 62 |

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais multifuncionais têm atraído à atenção de diversos pesquisadores e, em especial, da comunidade científica internacional. Tais materiais são conhecidos desde 1958, porém, foi recentemente que sua aplicação potencial na indústria eletrônica tem despertado grande interesse científico [1]. Dentre essas aplicações ressaltam-se algumas, tais como armazenadores de informações, sensores e nano-filmes para implantes [2, 3]. Entre estes materiais se destaca a classe dos sistemas multiferróicos, que apresentam simultaneamente duas (ou mais) propriedades das ordens ferróicas (ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade) [4, 5].

Os materiais multiferróicos que mais se têm por estudados são aqueles baseados em  $REMnO_3$  e  $REMn_2O_5$  (onde  $RE$  representam os elementos de terras raras),  $BiMnO_3$  (BMO),  $BiFeO_3$  (BFO), etc. [6-8]. Entre todos estes, o BFO é um material multiferróico muito conhecido, porque é um dos poucos sistemas que apresentam simultaneamente ferroeletricidade e ferromagnetismo em temperatura ambiente [9, 10]. Sua temperatura de transição ferroelétrica (temperatura de Curie) é aproximadamente  $823^\circ\text{C}$  e sua temperatura de transição ferromagnética (temperatura de Néel) é aproximadamente  $370^\circ\text{C}$  [9, 10]. Em estudos recentes, nano-filmes de BFO têm sido aplicado em substratos de implantes de  $SrTiO_3$  (STO) para osseointegração, e outros dispositivos na área da medicina [3]. Portanto, o estudo do sistema multiferróico BFO se faz imperativo, principalmente para obter sistemas com forte acoplamento entre as componentes elétrica e magnética, de vital importância para aplicações práticas.

Nesse contexto, o principal objetivo deste trabalho é sintetizar filmes finos de BFO e estudar suas propriedades físicas, para o sistema puro e modificado com lantânio (BLFO). Os resultados serão discutidos baseados nos modelos teóricos correntes reportados na literatura. Para tanto, este trabalho está dividido na seguinte ordem:

O capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre a fundamentação teórica dos materiais multiferróicos, descrevendo suas propriedades, características e os fenômenos atribuídos a esses materiais. Além disso, são abordadas as principais características e os métodos de obtenção da ferrita de bismuto (BFO –  $BiFeO_3$ ). Por fim, são apresentadas algumas aplicações dos materiais multiferróicos e, em particular, se apresenta uma abordagem geral do emprego do sistema BFO em aplicações biológicas.

No capítulo 2 se descreve a evolução dos procedimentos experimentais utilizados para a obtenção dos filmes finos estudados, com intuito de entender os processos das sínteses usando o Método de Pechini, bem como as etapas de secagem, pirólise e cristalização. Posteriormente, se apresenta uma breve explicação das técnicas de caracterização empregadas para estudar as estruturas e microestruturas do material formado, tais como, Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Análise Óptica.

Já no capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos e as discussões analisadas, relatando as propriedades estruturais e microestruturais do  $\text{BiFeO}_3$  puro e modificado com três concentrações diferentes de lantânio (La), a fim de proporcionar uma melhor compreensão sobre o comportamento dessas estruturas, através das teorias estudadas e abordadas na literatura. As conclusões e considerações finais são apresentadas no capítulo 4. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas algumas perspectivas futuras de sínteses, caracterizações e aplicações do sistema BFO, seguidas das referências bibliográficas utilizadas na elaboração deste trabalho.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. MATERIAIS MULTIFERRÓICOS E SUAS PROPRIEDADES

### 1.1.1. Materiais Multiferróicos

Os materiais multiferróicos são sistemas que apresentam simultaneamente pelo menos duas das propriedades ferróicas (ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelástica), conforme mostrado no diagrama da Figura 1, onde os que despertam grande interesse são os que apresentam simultaneamente propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas [2, 4].

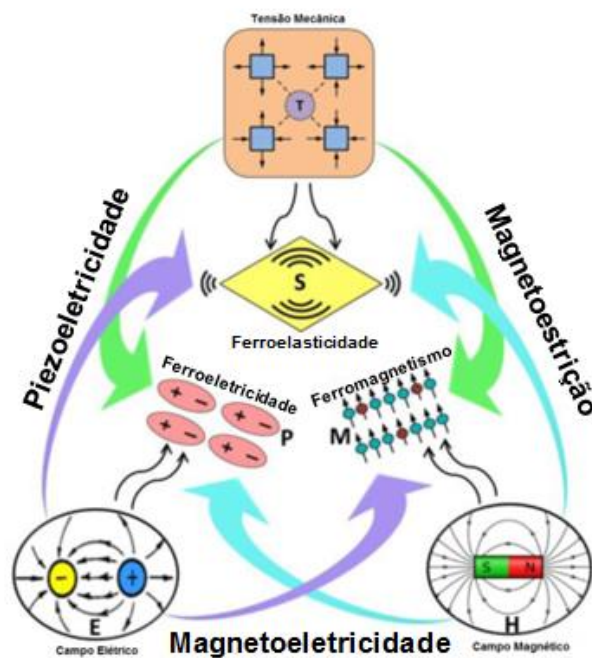


**Figura 1:** Ilustração esquemática do acoplamento magnético-elástico-elétrico em materiais multiferróicos. Aqui,  $M$  é a magnetização,  $S$  é o estresse mecânico e  $P$  é a polarização dielétrica. Fonte: Adaptada de PALNEEDI, 2016 [14].

No ano de 1960, na União Soviética, deu-se início ao estudo destes materiais, porém desde início da década dos anos 2000 tem surgido um novo interesse nestes materiais que está diretamente relacionado com alguns fatores, tais como o desenvolvimento de novas técnicas de produção de filmes finos e a descoberta de novos sistemas multiferróicos, para uso em aplicações promissoras (para memórias com elementos em múltiplos estados, atuadores e em uso biológico) [3, 4, 13].

Os materiais multiferróicos apresentam condições estruturais que determinam a possibilidade de mesclar simultaneamente num sistema as propriedades ferromagnéticas, ferroelétricas e ferroelásticas, tornando sua compreensão muito mais difícil, quer em termos de mecanismos de acoplamento, ordenamento, intensidade e propriedades de simetria. As condições para a ocorrência do magnetismo são muito diferentes das condições para o surgimento da ferroeletricidade. Enquanto o principal requisito para as propriedades ferromagnéticas é a existência de momento angular resultante, o que pode surgir quer da componente da orbital do momento angular, quer da componente de spin (se há um número desigual de elétrons com spin para cima e para baixo), a existência de propriedades ferroelétricas é bem mais complexa, podendo ter origem numa estrutura distorcida de uma fase que perde o centro de simetria, dando origem a uma polarização elétrica [13].

Para que os materiais se comportem simultaneamente como ferroelétricos e ferromagnéticos os átomos responsáveis pela estrutura não centrossimétrica, e que permitem a existência de um momento dipolar elétrico, tendem a ser diferentes dos portadores do momento magnético. Nas perovskitas ( $\text{ABO}_3$ ), por exemplo, a ferroeletricidade pode ser conseguida através da atividade estereoquímica do par de elétrons não compartilhados (*lone pairs*) no cátion maior (localizado na posição A da estrutura), mantendo magnético o pequeno cátion localizado em B. Do ponto de vista microscópico, a orientação dos pares de elétrons não compartilhados pode criar dipolos locais que levam à ferroeletricidade [12]. Considera-se ser este o mecanismo responsável pela ferroeletricidade nos sistemas  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) e  $\text{BiMnO}_3$  (BMO) [15]. No entanto, as características que originam um material multiferróico não estão completamente desvendadas, sabendo-se que envolve vários fatores sendo de grande importância à ocupação dos elétrons da camada *d* no metal de transição [16].

Em um composto multiferróico, o acoplamento eletromagnético facilita a interação elástica entre componentes ferroelétricas e ferromagnéticas por meio do efeito piezelétrico e da magnetoestrição. Por causa deste possível acoplamento entre as estruturas magnéticas e elétricas (efeito magnetoelétrico), a magnetização pode ser mudada pela aplicação de um campo elétrico, e a polarização ferroelétrica pode ser mudada pela aplicação de um campo magnético [4]. O efeito magnetoelétrico pode ser interessante para diversas aplicações, e pode conduzir a novos tipos de transdutores (dispositivos que transformam um tipo de energia em outro), atuadores (dispositivos que convertem a energia em movimento) e dispositivos de memória [17].

### 1.1.2. Materiais Ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea reversível, que apresenta valor diferente de zero na ausência do campo elétrico aplicado, e cuja direção pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo na direção oposta [18]. Os ferroelétricos são um subgrupo dos materiais piroelétricos, que são um subgrupo dos materiais piezoelétricos.

Os ferroelétricos são caracterizados por possuírem uma dependência não linear entre o vetor polarização e o campo elétrico. Este comportamento descreve uma dependência da polarização ( $P$ ) pelo campo elétrico ( $E$ ), conhecida como curva de histerese [19], que está apresentada na Figura 2. Inicialmente, os domínios ferroelétricos estão orientados aleatoriamente (ponto 0). Quando o campo elétrico externo ( $\vec{E}$ ) aplicado é pequeno, a polarização aumenta linearmente com a aplicação de  $\vec{E}$ . Isto ocorre principalmente devido ao campo de polarização induzida, uma vez que o campo não é suficiente para fazer a orientação de todos os domínios (segmento 0A). Com aumento do campo aplicado, a polarização aumenta não linearmente, pois todos os domínios começam a orientar-se no sentido do campo elétrico (segmento AB). Para altos valores de  $\vec{E}$ , a polarização atingirá um estado de saturação correspondente ao segmento BC ( $P_{sat}$ ), em que a maioria dos domínios estão alinhados na direção do campo elétrico aplicado. Quando o campo está se reduzindo a zero, a polarização diminui seguindo o segmento CBD. Extrapolando o segmento linear CB para o eixo de polarização em  $E=0$  pode se obter a polarização espontânea ( $P_{esp}$ ), dada pelo segmento 0E. O segmento 0D retrata a polarização remanescente ( $P_r$ ) do material. A  $P_r$  é menor do que a  $P_{esp}$  porque quando o campo é reduzido a zero alguns domínios podem retornar às suas posições originais, devido às condições de tensão, reduzindo assim a contribuição destes domínios para a polarização. O campo elétrico necessário para que a polarização se anule é chamado de campo coercitivo ( $E_c$ ) (segmento 0R). Quando o campo elétrico diminui no sentido oposto, a polarização é invertida, indicando que os domínios já foram formados antes da polarização e que o movimento das paredes dos domínios resulta na mudança de direção da polarização. A histerese surge a partir da energia necessária para inverter os dipolos metaestáveis durante cada ciclo do campo aplicado [18].

Esta característica do material ferroelétrico é importante do ponto de vista tecnológico, pois materiais com altos valores de  $P_r$  e baixos valores de  $E_c$  são requeridos para aplicações, principalmente em dispositivos de memória. O comportamento descrito na Figura 2, somente ocorre abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), uma vez que acima de  $T_c$ , os materiais assumem uma fase paraelétrica, tornando-se a estrutura simétrica.

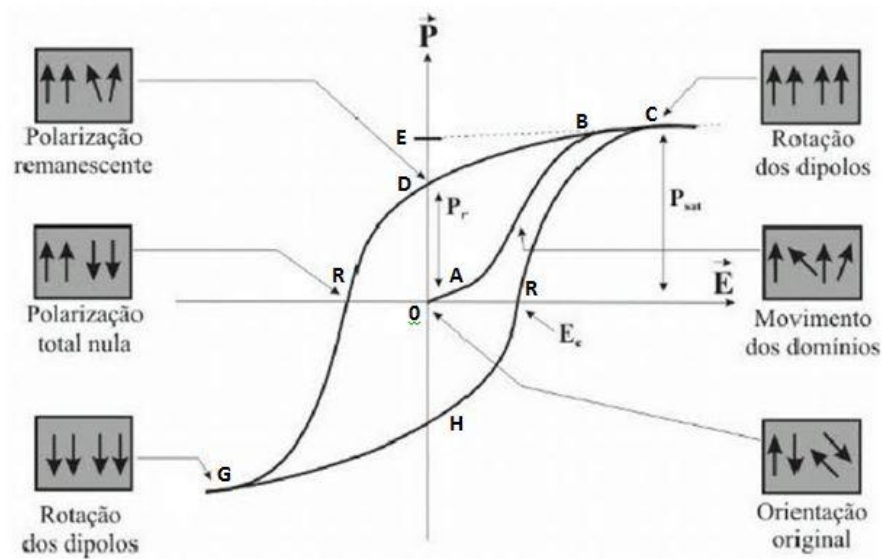


**Figura 2:** Histerese Ferroelétrica. Fonte: Adaptada de GUARANY [20].

Nos materiais ferroelétricos os valores da permissividade dielétrica podem variar de forma significativa com a temperatura, como pode ser observado na Figura 3. A temperatura da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica é designada pela temperatura de Curie,  $T_c$ . A permissividade atinge um máximo na temperatura de Curie, após o qual a permissividade diminui com o aumento da temperatura de acordo com a lei de Curie-Weiss, equação 1.1, em que  $A$  é a constante de Curie e  $\theta_c$  a temperatura perto do ponto de Curie. Acima da temperatura de Curie  $T_c$ , os materiais ferroelétricos tornam-se paraelétricos [21].

$$\epsilon_r = \frac{A}{T - \theta_c} \quad 1.1$$

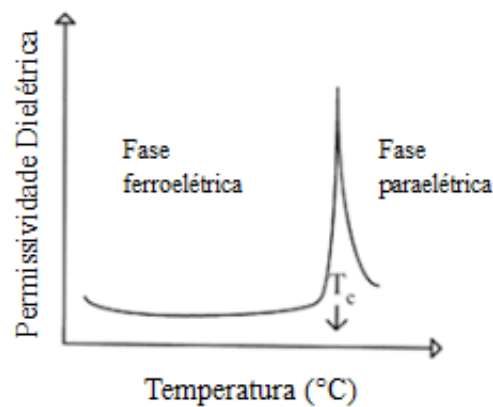


**Figura 3:** Variação da permissividade dielétrica de um material ferroelétrica induzida pela mudança de fase que ocorre na temperatura de Curie. Fonte: Adaptada de FERNANDES [21].

### 1.1.3. Materiais Ferromagnéticos

Nos materiais magnéticos, a indução magnética ( $I$ ), pode ser calculada através da equação 1.2, onde  $B$  representa a magnetização e  $H$  o campo magnético.

$$I = \mu (H + B) \quad 1.2$$

A figura 4 mostra um diagrama da disposição dos dipolos magnéticos, de acordo com cada tipo de fase presente no material. No estado paramagnético (Figura 4a) os dipolos estão orientados aleatoriamente e, portanto, não existe magnetização líquida. Nos materiais ferromagnéticos, entretanto, os dipolos magnéticos estão alinhados na mesma direção e sentido, sendo paralelos uns aos outros, como se pode ver na Figura 4b. Nestes materiais a magnetização não varia de forma linear com o campo magnético.

Nos materiais antiferromagnéticos, os átomos (ou íons) constituintes têm momentos dipolares magnéticos alinhados de modo oposto e com igual intensidade (Figura 4c).

Os materiais ferrimagnéticos são semelhantes aos antiferromagnéticos pois os momentos dipolares são opostos, no entanto, alguns momentos dipolares são maiores do que outros, pelo que o material tem um momento magnético global, como se mostra na (Figura 4d).

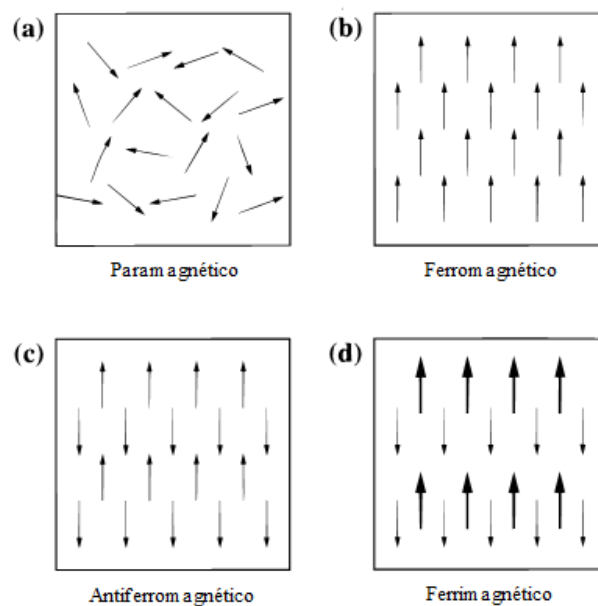


**Figura 4:** Ordenamento dos dipolos magnéticos nos materiais magnéticos. Fonte: Adaptada de HILL [16].

Para avaliar a aplicação dos materiais ferromagnéticos, é frequente analisar as características apresentadas pela sua curva de histerese (Figura 5).

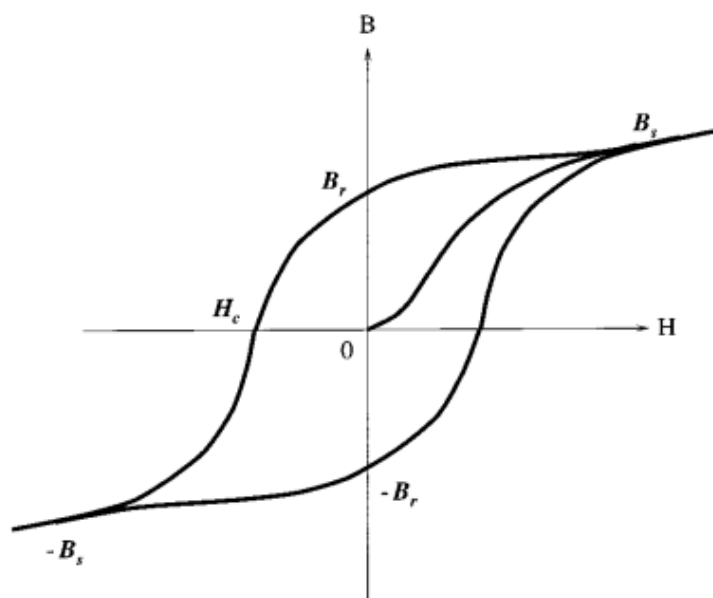


**Figura 5:** Histerese Ferromagnética. Fonte: Adaptada de HILL [16].

À medida que a intensidade do campo magnético aumenta a magnetização também aumenta desde zero, até atingir a magnetização de saturação ( $B_s$ ). Quando o campo magnético se reduz até zero, a magnetização do material não retorna a zero, permanecendo com um valor designado pela magnetização remanescente ( $B_r$ ). O campo magnético necessário para anular a magnetização é designado como sendo o campo magnético coercivo ( $H_c$ ).

Para os materiais antiferromagnéticos, os valores da susceptibilidade magnética,  $\chi_m = B/H$ , aumentam até à temperatura de Néel,  $T_N$ , após a qual o material se torna paramagnético. A susceptibilidade magnética é calculada a partir da equação 1.3, em que  $C$  é a constante de Curie e  $T_N$  a temperatura de Néel [22].

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_N} \quad 1.3$$

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura dos materiais antiferromagnéticos segue aproximadamente o comportamento mostrado na Figura 6.

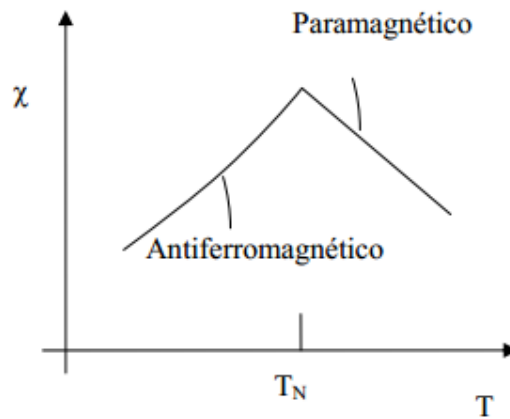


**Figura 6:** Variação da susceptibilidade magnética de um material induzida pela mudança de fase que ocorre na temperatura de Néel. Fonte: Adaptada de ELLIOTT [22].

## 1.2. FERRITA DE BISMUTO ( $\text{BiFeO}_3$ , BFO)

### 1.2.1. Sistema BFO e BLFO

Existem poucos materiais multiferróicos sintetizados em laboratórios; um dos raros exemplos que temos é o da ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ , BFO). O BFO apresenta propriedades ferroelétricas e antiferromagnéticas simultaneamente, tornando possível a sua potencial aplicação em memórias, sensores e nano-filmes para implantes [2, 3, 24]. Este material exibe uma elevada temperatura de Curie ( $T_C$ ), de aproximadamente  $823^\circ\text{C}$ , e uma elevada temperatura de Néel ( $T_N$ ), de aproximadamente  $370^\circ\text{C}$ . Quando comparado com outros materiais multiferróicos,  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  e  $\text{Pb}_2(\text{CoW})\text{O}_6$ , observa-se que o BFO possui maior temperatura de Néel, ampliando assim a sua aplicação a uma extensa faixa de temperatura [2].

O BFO, se comparado com outros materiais, tal como  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) e  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT), é um material promissor porque não contém chumbo na sua composição, e apresenta no entanto melhores propriedades ferroelétricas do que estes últimos [25].

A estrutura do  $\text{BiFeO}_3$  é uma perovskita com simetria romboédrica distorcida, cujo grupo espacial é o  $R3c$ , conforme mostrado na Figura 7.

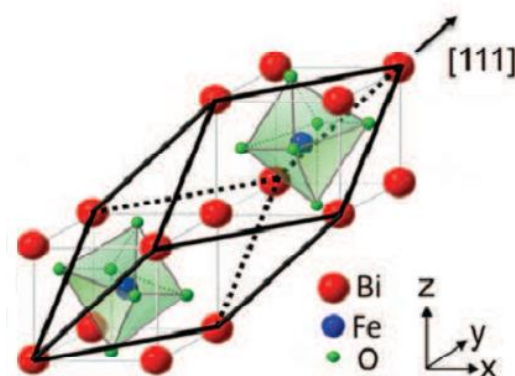


**Figura 7:** Desenho esquemático do cristal da estrutura perovskita do  $\text{BiFeO}_3$  (grupo espacial  $R3c$ ). Dois cristais ao longo da direção  $[111]$  são mostrados na figura. Fonte: Ver [25].

A ferrita de bismuto foi descoberta em 1960, mas falhou no impacto da indústria eletrônica devido a problemas de correntes de fuga intrínsecas no material, não permitindo obter bons ciclos de histerese. Este fato deve-se à dificuldade em restringir as fases secundárias

e na existência de vacâncias de oxigênio, resultando em elevadas correntes de fuga [26]. Sem conseguir resolver este problema, a sua aplicação industrial não é viável.

Outro problema do BFO relatado por diversos autores é a baixa resistividade da amostra à temperatura ambiente. Alguns autores apresentam como alternativas a substituição do íon  $\text{Bi}^{3+}$  por alguns cátions de terra rara ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ ), para reduzir a condução e eliminar as vacâncias de oxigênio que atuam como portadores de condução no material, degradando as propriedades ferroelétricas [27, 28].

Mathe e os seus colaboradores sintetizaram amostras policristalinas de uma fase de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  através do método de reação de estado sólido [30]. Nos estudos de difração de raios-X, verificaram que para  $x = 1, 0.8, 0.6$  e  $0.4$  a estrutura cristalina era ortorrômbica; no entanto para  $x = 0.2$ , o material cristalizava numa estrutura triclínica.

Palkar e colaboradores sintetizaram filmes de  $\text{Bi}_{0.9-x}\text{Tb}_x\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  e verificaram que com o aumento de Tb, a estrutura manteve-se inalterada, levando a uma diminuição do volume da célula unitária [31]. O material mostrou a coexistência de propriedades ferroelétricas e magnéticas, uma elevada permissividade dielétrica e um efeito magnetoeletrônico à temperatura ambiente. Jiang e colaboradores consideram que o sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  (BLFO) permite uma melhoria das propriedades ferroelétricas e magnéticas [32]. Por outro lado, Das refere que a dopagem com lantânio elimina as fases secundárias presentes no  $\text{BiFeO}_3$ , aumentando as propriedades multiferróicas [29].

### 1.2.2. Estrutura Cristalina do BFO e do BLFO

Em temperatura ambiente e pressão atmosférica, a ferrita de bismuto apresenta uma estrutura perovskita romboédricamente distorcida pertencente ao grupo espacial  $R3c$  (fase  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$ ). Os parâmetros da célula unitária são  $a_{rh} = 3.965 \text{ \AA}$  e  $\alpha_{rh} = 89.3\text{-}89.4^\circ$ . A célula unitária do BFO pode ser também descrita na simetria hexagonal onde  $a_{hex} = b_{hex} = 5.58 \text{ \AA}$  e  $c_{hex} = 13.90 \text{ \AA}$  [33].

Em alguns casos particulares, foram encontradas certas discrepâncias em relação à estrutura cristalina do  $\alpha$ - $\text{BiFeO}_3$  à temperatura ambiente. Nos casos de filmes epitaxiais de BFO, diferentes estruturas têm sido propostas tal como romboédrica, tetragonal e monoclínica [2, 34].

A ferroeletricidade no BFO é originada pelo orbital estereoquimicamente ativo de íons de bismuto ( $6s^2$ ), que está sendo amplamente deslocado em relação ao octaedro de  $\text{FeO}_6$ , gerando uma polarização espontânea ao longo do eixo  $[111]$  da célula unitária romboédrica [36, 37]. Por outro lado, o BFO é um antiferromagnético do tipo G (Figura 8a), em que todos os spins magnéticos vizinhos são orientados antiparalelos um ao outro [33, 7]. Como consequência da distorção octaédrica do oxigênio, diretamente relacionada ao ângulo Fe-O-Fe, a estrutura do BFO apresenta inclinação do spin, o que resulta em um momento magnético fraco na célula unitária de acordo com a interação Dzyaloshinskii-Moriya (Figura 8b) [36, 38].

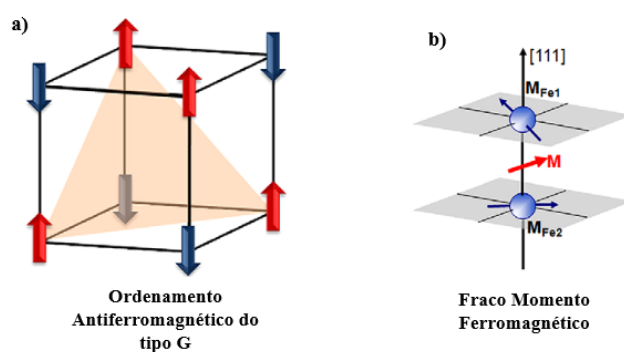


**Figura 8:** a) Estrutura magnética do BFO é mostrada, incluindo o ordenamento antiferromagnético do tipo G; b) formação do fraco momento magnético. Fonte: Adaptada de MARTIN [36].

Uchida e colaboradores realizaram uma investigação sobre a influência da substituição de íons terras-raras (Nd) na estrutura cristalina de filmes de BFO e observaram uma diminuição da corrente de fuga à temperatura ambiente de  $10^{-3}$  para  $10^{-6}$  A/cm em função da adição do dopante [25].

Kanwar e Garg mostraram que a substituição parcial do cátion  $\text{Bi}^{3+}$  no sistema BFO por elementos lantanídeos (como o La) geram melhores propriedades ferroelétricas e magnéticas [39]. O raio iônico do  $\text{La}^{3+}$  (0,116 nm) é similar ao do  $\text{Bi}^{3+}$  (0,115 nm) podendo não gerar suficiente grau de distorção na estrutura. Consequentemente, a substituição do cátion de  $\text{Bi}^{3+}$  por íons lantanídeos que possuem raios iônicos menores do que  $\text{Bi}^{3+}$ , como é o caso do  $\text{Nd}^{3+}$  (0,111 nm) ou  $\text{Sm}^{3+}$  (0,108 nm) devem causar uma distorção estrutural mais significativa e melhorar as propriedades magnéticas e ferroelétricas, como observadas em outros compostos de bismuto.

Zhang observou uma mudança de estrutura com a dopagem de lantânio, tendo esta mudança excelente efeito nas propriedades multiferróicas [40]. Zaleskii apresenta uma estrutura romboédrica até a dopagem de 0,30 de lantânio, a partir da qual considera uma estrutura ortorrômbica [41]. Gabbasova sugere uma estrutura triclinica para dopagem de lantânio de 0,06 [28]. Yuan sugere uma estrutura pseudotetragonal para dopagens entre 0,20 e 0,25 [42].

### *1.2.3. Filmes Finos*

No geral, os filmes finos são muito importantes na tecnologia moderna, tendo um papel relevante na miniaturização dos componentes dos dispositivos eletrônicos. Têm sido adotadas algumas alternativas para obtenção de filmes finos, sendo uma delas a deposição a partir de uma solução química, em substratos que possuam parâmetros físicos semelhantes aos dos materiais depositados. A ideia principal é a obtenção de filmes em que as propriedades elétricas sejam maximizadas.

Nos últimos anos têm sido amplamente utilizados os métodos de *sol-gel* e dos precursores poliméricos (Pechini) para a deposição de filmes, uma vez que ambos têm como produto final uma resina a qual pode ser depositada em um substrato por diferentes técnicas, produzindo filmes finos ou filmes espessos. Os filmes de BFO apresentam-se como uma alternativa viável para a substituição do sistema ferroelétrico zirconato e titanato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , PZT). Esses filmes apresentam uma polarização comparável a este sistema e além do mais não possuem chumbo na sua composição, o que é desejável em termos ambientais.

A formação de fases cristalinas com composição química homogênea, no caso de pós, pode ser obtida por calcinação em temperaturas em torno de 500 a 700° C. No caso de filmes, essa temperatura é ainda menor, pois a razão superfície /massa é muito maior.

### *1.2.4. Aplicações*

Os materiais multiferróicos, no caso do BFO, devido ao acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, propiciam um conjunto de novas aplicações, tais como em memórias com múltiplos estados, sensores, e biomédicas (ósseointegração).

Os sistemas multiferróicos podem permitir o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos de memórias que podem ser escritos eletricamente e lidos magneticamente [43]. O BFO é por isso um material bastante promissor, podendo proporcionar uma alternativa para memórias num futuro próximo.

#### *1.2.4.1. Ósseointegração*

Muitas doenças e lesões ósseas são tratadas com implantes. A ósseointegração é um dos principais parâmetros que determinam a eficácia e a vida útil do implante [3]. No tecido ósseo, potenciais elétronegativos endógenos aparecem imediatamente após uma lesão, que poderia controlar diretamente a proliferação celular, a diferenciação celular, mediando assim o reparo ósseo [44-47]. Essa característica dos defeitos ósseos inspirou Yun Liu e colaboradores à hipótese de que a simulação de sinais elétricos poderia facilitar a regeneração óssea e a melhorar a ósseointegração do implante [3].

O potencial de superfície do BFO após a polarização pode atingir a amplitude de potenciais eletronegativos endógenos encontrados nas paredes dos defeitos ósseos. Poderiam ser estabelecidos campos elétricos embutidos entre as superfícies de BFO eletropositivo e eletronegativo e as paredes de defeitos ósseos eletronegativos [3].

Para testar a hipótese Yun Liu e colaboradores realizaram cirurgias de implantes de fêmur em ratos [3]. Nanofilmes de BFO (eletropositivo e eletropositivo) foram depositados sobre implantes de STO, obtendo os diferentes resultados mostrados na Figura 9.

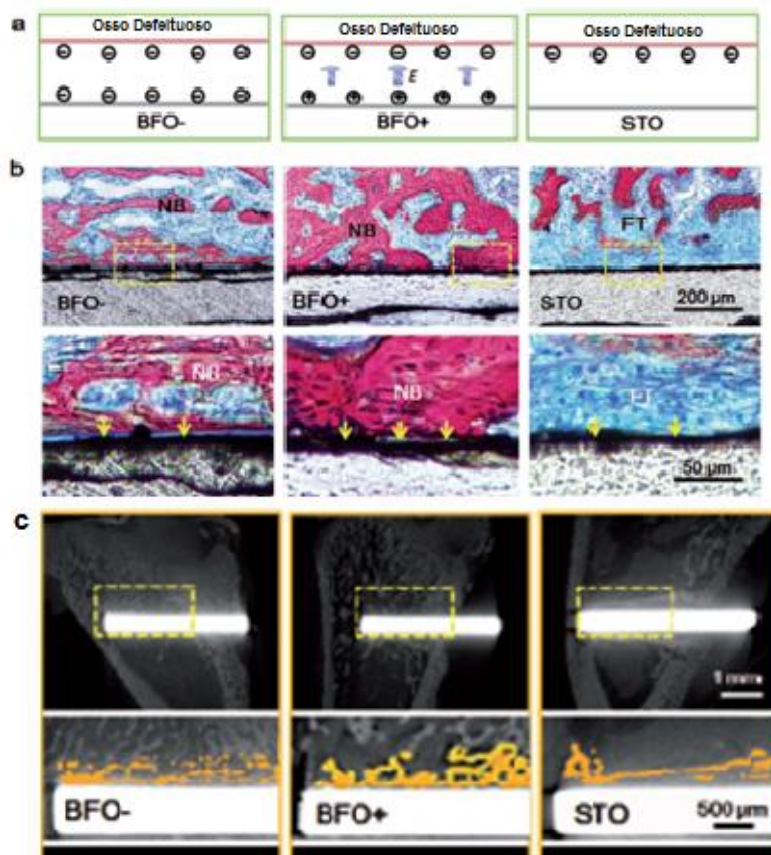


**Figura 9:** Ósseointegração rápida e de alta qualidade *in vivo*, acionada por campos elétricos integrados. a) Ilustração esquemática mostrando que os campos elétricos incorporados foram formados apenas entre implantes de nanofilme de BFO+ e osso. b) Análise histológica de duas semanas após o implante, demonstrando melhor ósseointegração em implantes de nanofilme BFO+ do que em implantes BFO- e STO. As setas amarelas indicam as interfaces de ósseointegração. RN: osso nascente. FT: tecido fibroso. c) Imagens representativas de micro-CT 3D da ósseointegração interfacial de duas semanas após o implante. Fonte: Adaptada de Yun Liu et. al. [3].

#### 1.2.5. Métodos de Sínteses

Diferentes métodos de sínteses têm sido empregados na produção do BFO. Em geral, os métodos químicos são os que recebem especial atenção porque apresentam excelentes rotas para obtenção de materiais nanoestruturados. Os métodos que se enquadram nesta classificação são os métodos de coprecipitação, *sol-gel*, e precursores poliméricos (Pechini).

O método de coprecipitação é um processo que consiste em sintetizar compostos óxidos de multicomponentes através de uma etapa intermediária, onde ocorre a precipitação dos íons metálicos em solução [48]. Uma solução de sais de metais (geralmente nitratos), alcóxidos metálicos ou de uma mistura de sais com alcóxidos, é misturada com um agente precipitante

comum para todos os metais. A precipitação simultânea dos íons metálicos envolvidos tem início quando a solubilidade dos mesmos na solução é diminuída, devido ao aumento da concentração do agente precipitante. Os agentes precipitantes utilizados com frequência são o hidróxido de amônio, o ácido oxálico, o ácido cítrico ou outro ácido orgânico, sendo que, muitos metais possuem baixa solubilidade na presença desses reagentes [49].

Basicamente, o processo *sol-gel* baseia-se na síntese de uma cadeia inorgânica por uma reação química em solução a baixa temperatura. Frequentemente o termo “*sol-gel*” é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos químicos conhecidos por via úmida [51]. Sendo o termo “*sol*” definido como uma dispersão de partículas coloidais (partículas sólidas com diâmetro de 1 a 100 nm), e o termo “*gel*” uma rede interligada rígida, com poros de proporções micrométricas e cadeias poliméricas cuja extensão é maior que um micrometro [52]. Existem três tipos básicos diferentes de soluções precursoras utilizadas para formar óxidos pelo processo *sol-gel* descrito na literatura [50, 53], soluções contendo: sóis coloidais, sais metálicos ou soluções de classe polimerizante. Os três casos apresentam um estado intermediário denominado de *gel*. Os géis resultantes são classificados como polímeros quando resultam da polimerização de uma solução química e como coloidal se obtidos a partir de uma suspensão coloidal. Para obter os pós através do método *sol-gel*, geralmente é mais utilizada uma solução aquosa de sais metálicos ou alcóxido em um solvente orgânico.

O método dos precursores poliméricos (MPP), também conhecido como método Pechini, inicialmente tinha como objetivo a síntese de titanatos, zirconatos, niobatos e alcalinos terrosos para serem utilizados em capacitores. Neste método os reagentes de partidas geralmente utilizados como fonte de íons metálicos são os nitratos, carbonatos e alcóxidos metálicos [48]. A etapa inicial consiste em misturar um mol do íon metálico com 2 a 8 mols do ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílicos, com o objetivo de manter a estabilidade da resina [54]. Dessa forma, os quelatos são formados. Em seguida, os quelatos sofrem uma reação de esterificação quando é adicionado álcool polihidroxílico, por exemplo, o etileno-glicol, e a solução é mantida em constante agitação em temperatura na faixa de 80–120°C, a fim de formar uma resina viscosa.

#### 1.2.6. Técnicas de deposição

Uma variedade de técnicas de deposição pode ser empregada na obtenção de filmes finos ou espessos, as quais podem ser classificadas de acordo com a fase do meio contendo os

precursores, em sólido, líquido e gasoso. As técnicas envolvendo deposição dos precursores em fase líquida, geralmente envolve a dissolução dos precursores em solvente adequado, seguido pela deposição na superfície do substrato e pelo tratamento térmico. Três exemplos de técnicas que utilizam precursores líquidos são a spray pirólise pressurizado a ar (SPP), o spin-coating e o dip-coating.

A técnica de spray pirólise pressurizado a ar (SPP), consiste em fazer incidir um “spray” contendo uma solução iônica de um sal de interesse contra um substrato previamente aquecido. Quando as substâncias precursoras entram em contato com esse substrato, sofrem decomposição pirolítica, ocorrendo às reações químicas que dão origem ao composto desejado. A composição dos filmes formados pode ser controlada pela concentração dos constituintes da solução precursora [56].

Resumidamente, na técnica spin coating o substrato é fixado no spin-coating por meio de bomba de vácuo. Na primeira etapa goteja-se a resina sobre o substrato com ajuda de uma pipeta de bico fino e por tensão superficial, a resina é esparramada pela superfície do substrato [57]. Após obter a deposição do filme, torna-se necessário realizar tratamento térmico na amostra.

Outra técnica utilizada é a dip-coating, que se consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo os precursores e depois retirá-lo [58]. Esta técnica consiste em cinco etapas, as quais estão ilustradas na Figura 10, em (a) imersão, (b) emersão, (c) deposição e drenagem, (d) drenagem e (e) evaporação.

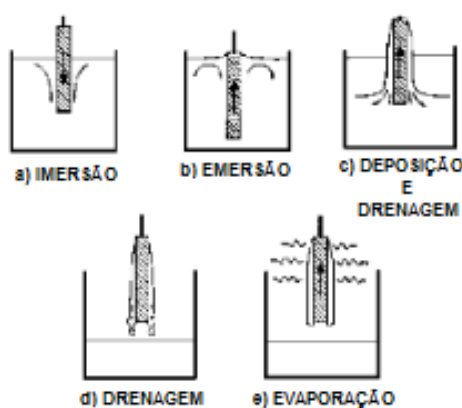


**Figura 10:** Etapas da técnica dip-coating: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Fonte: Adaptada de LUCIANA [59].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado o método de obtenção dos filmes estudados. Realizar-se-á uma descrição das diferentes técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos filmes finos obtidos.

### 2.1. ETAPAS PARA OBTENÇÃO DOS FILMES

#### 2.1.1. Síntese e Deposição

A partir da revisão bibliográfica fora-se escolhido o método Pechini para síntese dos materiais e a técnica *dip-coating* para a deposição. A escolha do método Pechini para síntese dos materiais se deu pela possibilidade de preparar compostos homogêneos e com controle estequiométrico, e pelo baixo custo, se comparado com os demais métodos.

A primeira etapa desta síntese se constitui da dissolução dos reagentes. A segunda etapa envolve a formação dos quelatos. Para o desenvolvimento dessa etapa, o ácido cítrico é dissolvido em água deionizada, formando uma solução aquosa [55]. Nesta solução os precursores utilizados como fonte de íons presentes no composto são dissolvidos sob agitação e aquecimento.

Na próxima etapa ocorre a adição de etileno glicol à mistura, mas, antes é necessário fazer a correção de pH  $\sim 7$ , geralmente utiliza-se hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Ressalta-se que todo o processo é realizado sob aquecimento e agitação, embora ao colocar o etileno-glicol o sistema deve ser aquecido  $\sim 120^\circ\text{C}$  para favorecer a polimerização [50]. A mistura dos complexos juntamente com o etileno-glicol resulta na reação de esterificação. Tal reação permanece constante até a formação da cadeia polimérica [50]. Na resina formada há compostos como o álcool, ácido acético, ácido nítrico, poliéster e água, os quais podem ser removidos ao realizar um tratamento térmico. As etapas envolvidas nas sínteses estão dispostas na Figura 11.

Para a deposição foi utilizado substratos de vidro revestido com ITO (óxido de índio dopado com estanho). O ITO é um óxido metálico altamente condutor e transparente na região visível do espectro eletromagnético. O substrato de ITO possui excelente propriedade condutiva e alta transmitância. Este substrato é um semicondutor do tipo N (semicondutor

acrescido de impurezas dopantes, com excesso de elétrons). Possui um revestimento lateral único, em que a superfície revestida é condutora e a outra esta isolada.

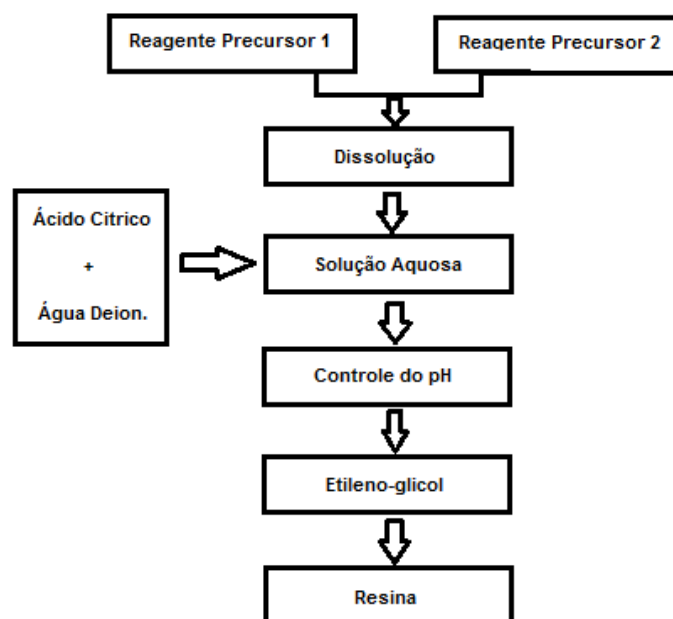


**Figura 11:** Etapas do Método Pechini. Fonte: Elaborada pelo autor.

A técnica utilizada para deposição foi à técnica dip-coating. Como discutido no capítulo anterior, esta técnica está dividida em cinco etapas: imersão, emersão, deposição e drenagem, drenagem e evaporação.

Utilizando-se do método Pechini, de acordo com os resultados obtidos, se fez necessário, durante o processo de obtenção dos filmes, elaborar algumas modificações nas rotas de síntese. Nisto, três diferentes rotas foram propostas e realizadas. Rotas as quais serão explanadas a seguir (no capítulo 2.2.) juntamente com as sequências da técnica de deposição e do tratamento térmico.

#### *2.1.2. Tratamento Térmico*

Após cada deposição as amostras passam por um processo de secagem (100°C - 150°C), para aderência do filme ao substrato; depois passa por um pré-tratamento térmico (Pirólise, 300°C - 400°C) para eliminação dos componentes orgânicos e ter maior aderência ao substrato, e a formação de um filme amorfo. Depois de passado pelos dois processos

anteriormente citados, os filmes são levados a um segundo tratamento térmico (processo cristalização, 500°C – 700°C), para conformação da fase desejada [53].

## 2.2. SÍNTESES

### 2.2.1. Materiais Utilizados

Os reagentes precursores utilizados para a síntese estão dispostos na Tabela 1, com suas respectivas fórmulas químicas, marcas e purezas dos compostos.

**Tabela 1:** Características dos reagentes utilizados

| Reagentes                          | Pureza (%) | Procedência | Fórmula                                              |
|------------------------------------|------------|-------------|------------------------------------------------------|
| Subnitrato de Bismuto              | 79         | Dinâmica    | $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$    |
| Nitrato de ferro nona-hidratado    | 98         | Dinâmica    | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ |
| Nitrato de lantânio hexa-hidratado | 95         | Dinâmica    | $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Ácido nítrico                      | 65         | Neon        | $\text{HNO}_3$                                       |
| Etileno-glicol                     | 99.689     | Synth       | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$                     |
| Ácido cítrico                      | 99.5       | Synth       | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$                     |
| Óxido de lantânio                  | 99.9       | J. T. Baker | $\text{La}_2\text{O}_3$                              |
| Hidróxido de amônio                | 28         | ISO FAR     | $\text{NH}_4\text{OH}$                               |

Foram preparadas soluções de  $\text{BiFeO}_3$  pura e modificadas com o elemento terra-rara lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), formando o composto  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ . As concentrações de lantânio foram de 10, 15 e 20%. Cada composição foi identificada de acordo com a nomenclatura indicada na Tabela 2.

**Tabela 2:** Nomenclaturas utilizadas para as composições sintetizadas

| Sistema                                        | Nomenclatura |
|------------------------------------------------|--------------|
| $\text{BiFeO}_3$                               | BFO          |
| $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$   | BLFO-10      |
| $\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{FeO}_3$ | BLFO-15      |
| $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$   | BLFO-20      |

### 2.2.2. Primeira Rota

Nesta primeira rota preparou-se uma resina de BFO pura baseada em 5 gramas de material. Com uma relação molar [ácido cítrico]/[cátion metálico] de 3:2.

Depois de realizados os cálculos estequiométricos para obtenção das quantidades necessárias de cada reagente (Tabela 3), utilizou-se uma balança analítica de alta precisão (*Shimadzu AUW320*) para efetuar a pesagem dos reagentes precursores. Depois de concluída a pesagem, seguiu-se as demais etapas do método Pechini para a primeira rota (ilustrada no diagrama da Figura 12).

**Tabela 3:** Quantidade de reagente para primeira rota

| Reagentes                       | Quantidade |
|---------------------------------|------------|
| Subnitrato de Bismuto           | 4,6735 g   |
| Nitrato de ferro nona-hidratado | 6,4573 g   |
| Etileno-glicol                  | 11,0212 ml |
| Ácido cítrico                   | 18,4249 g  |

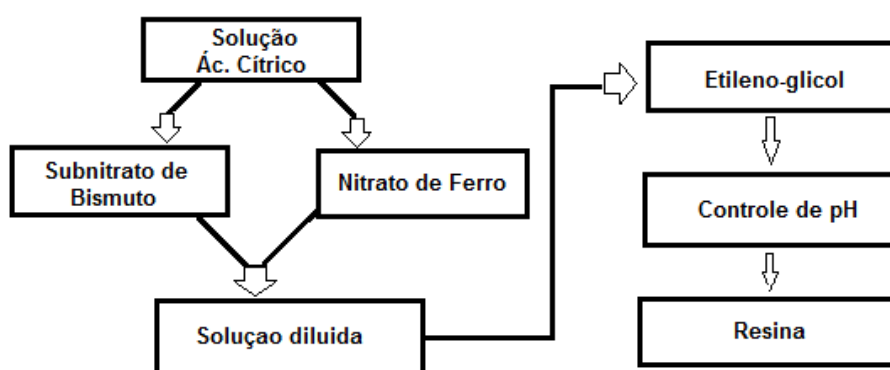


**Figura 12:** Diagrama ilustrativo das etapas principais da primeira rota de síntese. Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram aquecidos 250 ml água deionizada com o auxílio do agitador magnético. Em seguida foi adicionado ácido cítrico. A solução manteve-se em constante agitação até completa dissolução. Após finalizada, dividiu-se a solução em dois béqueres, onde que, em um dos béqueres se adicionou subnitrato de bismuto e em outro nitrato de ferro nona-hidratado.

Depois de homogeneizadas juntaram-se as soluções e foi adicionado etileno-glicol para polimerização. Seguido alguns minutos fez-se o controle do pH (entre 8-9). A solução foi mantida em constante agitação, com temperatura entre 80-120° C, por um período de 5 horas (em constante observação). Quando se formou a resina viscosa (entre 20-40 cP) a solução foi mantida em temperatura ambiente.

#### 2.2.2.1. *Limpeza do substrato, Deposição e Tratamento Térmico*

Para a deposição foi utilizado o substrato ITO (óxido de índio dopado com estanho). Este passou pelo processo de limpeza com detergente e água deionizada (1:9). A solução foi aquecida durante 10 minutos. Colocou-se o substrato em água deionizada. A água foi fervida, e trocou-se a água até todo o sabão ser retirado. Depois o substrato foi levado para a estufa por alguns minutos (5-10 minutos, a uma temperatura de aproximadamente 100°C). Depois de seco o substrato foi retirado.

Terminada a limpeza realizou-se o processo de deposição por *dip-coating* a uma velocidade de 10 mm/min, em temperatura ambiente.

Após a deposição o filme foi levado para a estufa com temperatura de 100-150°C, para eliminação dos componentes orgânicos e ter maior aderência ao substrato. Depois o filme seguiu para um tratamento térmico a 500°C por 5 horas, para formação de materiais cristalinos e controle de porosidade.

Finalizado o tratamento térmico repetiu-se o processo de deposição até a quinta camada. O filme foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX).

#### 2.2.3. *Segunda Rota*

Foi preparada, nesta segunda rota, uma resina de BFO baseada em 0,3 gramas de material. Com uma relação molar de ácido cítrico e cátion metálico, similar ao da primeira rota (3:2).

Realizado os cálculos estequiométricos, utilizou-se uma balança analítica de alta precisão (*Mettler Toledo/AG285*) para fazer a pesagem dos reagentes precursores (Tabela 4). Depois de concluída esta etapa, seguiu-se as demais etapas da síntese (Figura 13).

**Tabela 4:** Quantidade de reagente para segunda rota

| Reagentes                       | Quantidade |
|---------------------------------|------------|
| Subnitrato de Bismuto           | 0,2804 g   |
| Nitrato de ferro nona-hidratado | 0,3874 g   |
| Etileno-glicol                  | 0,66 ml    |
| Ácido cítrico                   | 1,1055 g   |
| Ácido nítrico                   | 2,0 ml     |
| Hidróxido de amônia             | 3,8 ml     |

```
graph TD; A["Ác. Nítrico  
Subnitrato de bismuto"] --> D["Ác. Cítrico"]; B["Ác. Nítrico  
Nitrato de Ferro"] --> D; D --> C["Controle do pH"]; C --> E["Etileno-glicol"]; E --> F["Resina"];
```

**Figura 13:** Diagrama ilustrativo das etapas principais da segunda rota de síntese. Fonte: Elaborada pelo autor.

Em um béquer contendo subnitrato de bismuto foi adicionado ácido nítrico para diluição, e no outro com nitrato de ferro nona-hidratado foi adicionado água deionizada (ambos auxiliados do agitador magnético, sem temperatura). Em um outro béquer, com o auxílio do agitador magnético, aqueceu-se 65 ml água deionizada juntamente com ácido cítrico. Quando se completou a diluição as soluções foram misturadas. Depois de homogeneizada fez-se o controle de pH (entre 8-9). Logo após o controle de pH, adicionou-se etileno-glicol na solução.

Decorrido 10 minutos, a solução foi deixada em constante agitação, com temperatura em torno de 80-120° C, por volta de 5 horas (em constante observação). Formada uma resina viscosa, a solução foi mantida em temperatura ambiente.

#### 2.2.3.1. *Limpeza do substrato, Deposição e Tratamento Térmico*

Feito o corte do substrato, foi realizada a limpeza em detergente mais água (1:9). A solução foi aquecida durante 10 minutos. O substrato foi colocado em água deionizada. A água, então, foi fervida, e trocada até todo o sabão ser retirado. Depois o substrato foi levado para a estufa (1 minuto, a uma temperatura de aproximadamente 100-150°C). Depois foi retirado e mantido em temperatura ambiente.

Finalizado o processo de limpeza, depositou-se a resina pela técnica dip-coating a uma velocidade de 10 mm/min, em temperatura ambiente.

Após a deposição o filme foi levado para estufa de 5-15 minutos a 100-140°C para aderência do filme ao substrato e secagem do mesmo. Depois foi levado ao forno, para Pirólise, á 300°C (1 hora), para eliminação dos componentes orgânicos e ter maior aderência ao substrato. Depois depositou-se novamente até a última quinta camada. Realizou-se todo o processo de tratamento térmico até a cristalização á 500°C (2 horas), para formação de materiais cristalinos e controle de porosidade. Em seguida os filmes foram levados para caracterização, por DRX.

#### 2.2.4. *Terceira Rota*

A partir dos resultados obtidos com as rotas anteriores, fez-se necessário realizar algumas modificações para a síntese. Nisto foi elaborada uma terceira rota para obtenção da resina polimérica de BFO puro e modificado com lantânio (BLFO). Esta rota foi baseada em 0,3 gramas de material.

##### 2.2.4.1. *Massa dos Reagentes*

De acordo com a equação balanceada para obtenção do material desejado, foi calculada a massa necessária de cada reagente. Na Tabela 5 está contida a massa dos reagentes. As quantidades de massa e volume do ácido cítrico e do etileno-glicol foram calculadas com o número de mol correspondente a 44% e 56% de cada um, respectivamente ( $n_{ac}$  (44%) e  $n_{etileno-glicol}$  (56%)).

**Tabela 5:** Massa Teórica dos Reagentes considerando 100% de pureza

| Reagentes                                            | BFO               | BLFO-10  | BLFO-15  | BLFO-20  |
|------------------------------------------------------|-------------------|----------|----------|----------|
| $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$    | 0.2804 g          | 0.2582 g | 0.2466 g | 0.2349 g |
| $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | -                 | 0.0425 g | 0.0645 g | 0.0869 g |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.3874 g          | 0.3963 g | 0.4009 g | 0.4056 g |
| Ácido cítrico                                        | 8.7553 g          | 8.7553 g | 8.7553 g | 8.7553 g |
| Etileno-glicol                                       | 11.1761 (10.1 ml) |          |          |          |

Considerando o valor real da pureza dos reagentes, realizamos novos cálculos (Tabela 6) para as sínteses das resinas de BFO puro e modificado (BLFO).

**Tabela 6:** Massa real dos reagentes considerando a porcentagem de pureza correspondente

| Reagentes                                            | BFO               | BLFO-10  | BLFO-15  | BLFO-20  |
|------------------------------------------------------|-------------------|----------|----------|----------|
| $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$    | 0.3549 g          | 0.3268 g | 0.3122 g | 0.2973 g |
| $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | -                 | 0.0447 g | 0.0679 g | 0.0915 g |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 0.3953 g          | 0.4044 g | 0.4091 g | 0.4139 g |
| Ácido cítrico                                        | 8.7993 g          | 8.7993 g | 8.7993 g | 8.7993 g |
| Etileno-glicol                                       | 11.2110 (10.1 ml) |          |          |          |

O subnitrato de bismuto  $[\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4]$ , o nitrato de lantânio hexahidratado  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  e o nitrato de ferro nona hidratado  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  foram dissolvidos em ácido nítrico, de maneira independente, com agitador magnético a temperatura ambiente. Depois que foram dissolvidos individualmente se juntaram com o auxílio do agitador magnético, a temperatura ambiente durante 10 minutos. A quantidade de reagentes iniciais (em g) adicionada, para cada composição, aparece na Tabela anterior. A quantidade de ácido nítrico se fez em dependência da solubilidade dos reagentes iniciais.

As dissoluções formadas foram aquecidas até 70° C e se mantiveram durante 30 minutos nessa temperatura (com agitador magnético). Logo se acrescentou o ácido cítrico e as dissoluções se mantiveram a 70° C durante 20 minutos mais. Posteriormente se adicionou o

hidróxido de amônio as dissoluções até o controle do pH (entre 8-9). Este processo de controle do pH demorou de 20-28 minutos, entre cada resina. Depois se adicionou o etileno-glicol e a dissolução esteve com agitação magnética a 70° C durante 10 minutos mais. A dissolução manteve-se, aproximadamente, 1 hora e 30 minutos a 70° C (com agitador magnético).

Finalmente, a temperatura da dissolução foi elevada até 80° C e mantida nessa temperatura em constante agitação com o agitador magnético. O pH final se manteve entre 8/9. No fim de cada síntese acrescentou-se a solução final dimetilformamida (5% do volume final).

#### *2.2.4.2. Limpeza do substrato, Deposição e Tratamento Térmico*

Depois de ter cortado o substrato, fez-se a limpeza com detergente + água (1:9). A solução foi aquecida durante 10 minutos. O substrato foi colocado em água deionizada. A água, então, foi fervida, e trocada até todo o sabão ser retirado. Depois o substrato foi levado para a estufa (1 minuto, a uma temperatura de aproximadamente 100°C). Depois foi retirado e mantido à temperatura ambiente.

As resinas foram depositadas a velocidade de descida de 3 mm/min, deixando-as por 180 segundos e retirando-as com uma velocidade de 3 mm/min. Depois do depósito, as amostras foram secadas na estufa a 150°C durante 15 minutos. Seguidamente, as amostras foram colocadas no forno a 300°C durante 30 minutos mais. Tanto a estufa como o forno tinham a temperatura controlada a 150°C e 300°C quando foram colocadas as amostras para fazerem a secagem e o processo de pirólise, respectivamente.

No último depósito, se fez o quinto processo de secagem e pirólise e seguidamente, o filme passou pelo processo de cristalização a 500° C, durante 2 horas para a cristalização final.

## 2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para as análises dos filmes obtidos, foram realizadas algumas caracterizações, com propósito de observar e compreender as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas do material. Dessa forma apresentaremos, a seguir, uma breve abordagem das técnicas e métodos empregados neste trabalho, sendo elas: a Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Medições Ópticas.

### 2.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X, assim como a luz visível, também são radiação eletromagnética. Aqueles que são utilizados em laboratórios de raios-X tem comprimento de onda na faixa de 0.05 a 0.23 nm. Raios-X também tem uma dualidade onda-partícula e, portanto, pode ser contado um por um com o detector tipo contador de fótons utilizando sua natureza de partícula. Por outro lado, a difração de raios-X é o fenômeno que exhibe a natureza de onda dos raios-X [61].

Em um cristal real, elétrons girando em torno do núcleo de um átomo estão envolvidos com a dispersão de raios-X. Assumindo, na Figura 14, que dois átomos estão presentes nos pontos A e B como fontes secundárias de raios-X. Na imagem, raios-X em fase estão incidindo obliquamente a linha  $\overline{AB}$  conectando dois pontos A e B como um caso geral. Os ângulos entre ABD e ABE são representados pelos símbolos  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ , respectivamente [61].

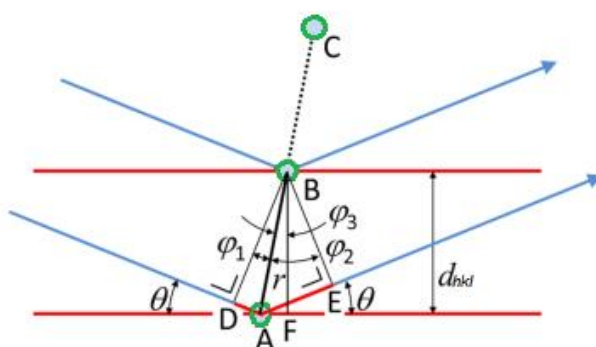


**Figura 14:** Difração de raios-X. Fonte: Adaptada de Hideo Toraya [61].

A distância entre os dois planos adjacentes é dada pelo espaço interplanar  $d_{hkl}$  com os índices especificando os índices de Miller dos planos de rede apropriados. A equação de

Bragg (Eq. 2.1), aplicada em 1913 para descrever as posições dos picos do espalhamento de raios-X no espaço angular [62,63]. Na qual demonstra a máxima intensidade para o ângulo  $\theta_B$ .

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad 2.1$$

A técnica de difração de raios-X permite identificar as fases presentes numa amostra e determinar sua estrutura cristalina. Os padrões de difração foram obtidos usando um difratômetro *Shimadzu* modelo *XRD-6000* com radiação CuK $\alpha$  (1.54056 Å), no intervalo de  $2\theta$  de 20-80° a um passo de 0.02° (Figura 15).



**Figura 15:** Difratômetro *Shimadzu* modelo *XRD-6000* (fechado e aberto).

### 2.3.2. Espectroscopia Raman

Quando a luz é espalhada de uma molécula ou cristal, mais fótons são espalhados elasticamente. O espalhamento de fótons tem a mesma energia (frequência) e, portanto, comprimento de onda, similar as dos fótons incidentes. Contudo, uma pequena fração da luz (aproximadamente 1 em  $10^7$  fótons) é espalhada numa frequência óptica diferente e, geralmente, mais baixa que a frequência dos fótons incidentes. O processo que leva essa dispersão inelástica é denominado efeito Raman. O espalhamento Raman pode ocorrer com uma mudança vibracional, rotacional ou energia eletrônica de uma molécula. Se o espalhamento é elástico, o processo é chamado espalhamento Rayleigh. Se não é elástico, o processo é chamado de espalhamento Raman [64].

O espalhamento Raman (ou efeito Raman) foi descoberto em 1928 por V. C. Raman, que ganhou o prêmio Nobel por seu trabalho. Se a substância estudada é iluminada por luz monocromática, o espectro do espalhamento da luz consiste de uma linha forte de mesma frequência da iluminação incidente junto com uma linha mais fraca. As linhas de frequência mais baixa do que as linhas excitadas são chamadas de linhas Stokes as outras linhas são chamadas de anti-Stokes [64]. A espectroscopia Raman é uma ferramenta prática muito importante para identificar rapidamente moléculas e minerais. A espectroscopia Raman também tem importantes aplicações científicas no estudo da estrutura molecular [65].

Os modos de vibração em uma molécula são classificados de acordo com o número e o tipo de elementos de simetria que permanecem invariantes durante a vibração [66]. Para avaliar a evolução da estrutura cristalina no filme fino de BLFO estudados e analisar a influência da concentração de lantânio nos espectros dos modos de vibração, foram realizados experimentos de espectroscopia Raman em temperatura ambiente. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro de micro-Raman *Horiba Jobin Yvon* modelo *LabRam HR Evolution* (Figura 16). As amostras foram excitadas com um laser de He-Ne com  $\lambda = 633$  nm.



**Figura 16:** Espectrômetro de micro-Raman *Horiba Jobin Yvon* modelo *LabRam HR Evolution*.

### 2.3.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O sistema de microscopia de força atômica (AFM) evoluiu para uma ferramenta útil para medições diretas de força intermoleculares com caracterização de resolução atômica que podem ser empregadas em um amplo espectro de aplicações como eletrônica, semicondutores, materiais e fabricação, polímeros, biologia e biomateriais.

O AFM fornece recursos e vantagens adicionais em relação a outros métodos microscópicos (por exemplo, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM)) em estudos de superfícies metálicas e microestruturas, fornecendo medições confiáveis na escala nanométrica [67, 68, 69, 70]. O AFM também pode ser usado para a nanoindentação para fornecer capacidade de imagem *in situ* sem mover a amostra, realocar a área para digitalização ou usar um instrumento totalmente diferente para criar imagem da indentação [71, 72, 73].

A microscopia de modulação de força (FMM), que é uma extensão da imagem AFM, é amplamente utilizada para a caracterização de propriedades mecânicas e em aplicações como alterações na composição da imagem em um material compósito, analisando a homogeneidade do polímero e detectando contaminantes nos processos de fabricação [74, 75, 76]. As medidas de AFM foram realizadas nas amostras utilizando o equipamento *Shimadzu SPM-9600 Scanning Probe Microscope* com modo de operação dinâmica (Figura 17).

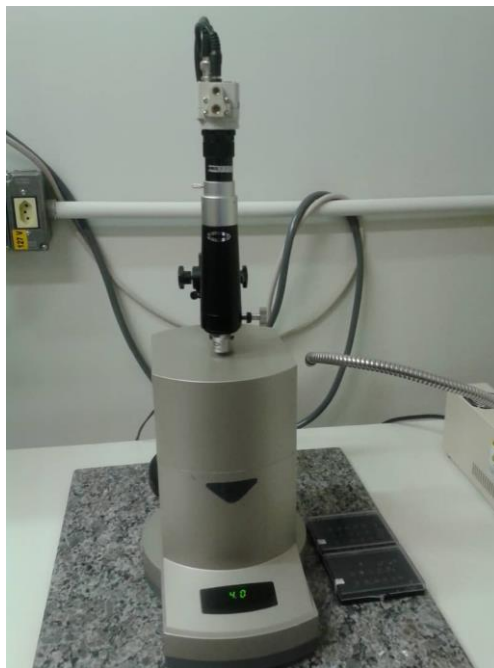


**Figura 17:** Equipamento *Shimadzu SPM-9600 Scanning Microscope*.

#### 2.3.4. Medições Ópticas

Medições ópticas podem ser realizadas através de diversas técnicas. Neste trabalho a técnica escolhida para medições foi à técnica da esfera integradora.

A técnica da esfera integradora fornece uma ferramenta rápida e precisa para resolver o problema inverso da dispersão em meio opacos (turvos) [77]. Nesta técnica são empregadas medições de refletância difusa e total, e transmitância de uma amostra, juntamente com um modelo matemático para estimativa de valores ópticos. No laboratório LImF – UFU (Laboratório de Imagem e Fotônica), foi utilizado o programa Matlab (Matrix Laboratory) para realizar cálculos baseados na equação geral da transferência radiativa de um estado estacionário em camadas plano-paralelas [78]. A estrutura de esfera integradora simples é constituída de uma câmara esférica oca com uma superfície interna revestida altamente refletora, na qual a superfície refletora ajuda a distribuir a luz homogeneamente dentro da esfera [79]. As medidas ópticas foram realizadas em uma esfera integradora de quatro portas e 2'' da *Thorlabs, Inc.* (Figura 18).

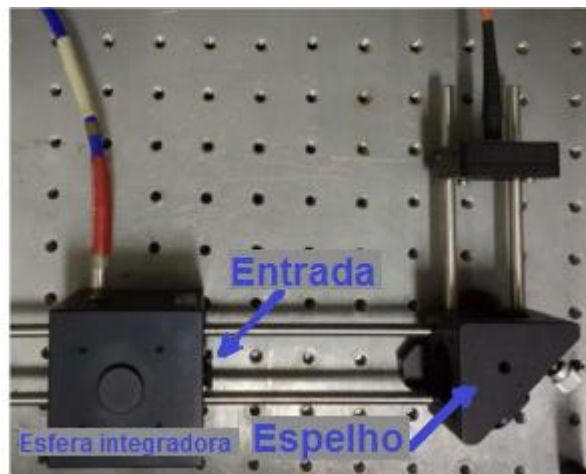


**Figura 18:** Esfera integradora de quatro portas e 2" da *Thorlabs, Inc.*

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Finalizado o processo de síntese deu-se início à parte de caracterização dos materiais. Os resultados obtidos, decorrentes das diversas caracterizações, serão apresentados e discutidos neste capítulo. Os primeiros resultados que serão apresentados e discutidos serão os difratogramas de raios-X (DRX). Depois serão apresentados os resultados obtidos com a espectroscopia Raman. Na sequência, será discutida a morfologia das amostras, através dos dados da microscopia de força atômica (AFM). Por fim, serão apresentados e discutidos os resultados das medições ópticas.

#### 3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS –X

Para melhor entender os difratogramas obtidos no estudo dos filmes, segue abaixo na Figura 19 o difratograma padrão do BFO, segundo a ficha cristalográfica ICSD – 15299, e na Figura 20 mostra-se o difratograma do substrato de ITO, com a banda do vidro (substrato) e com picos do ITO baseados na ficha cristalográfica ICSD – 85084 (Figura 21).

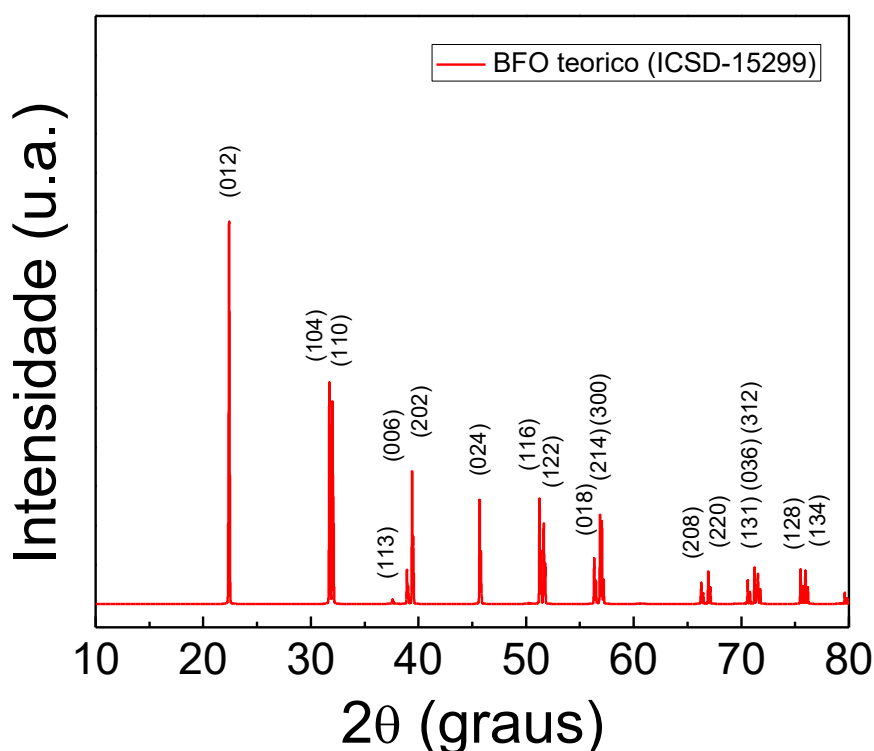


**Figura 19:** Padrão de difração do BFO teórico de acordo com a ficha ICSD-15299. Fonte: Adaptada da ficha cristalográfica ICSD-15299.

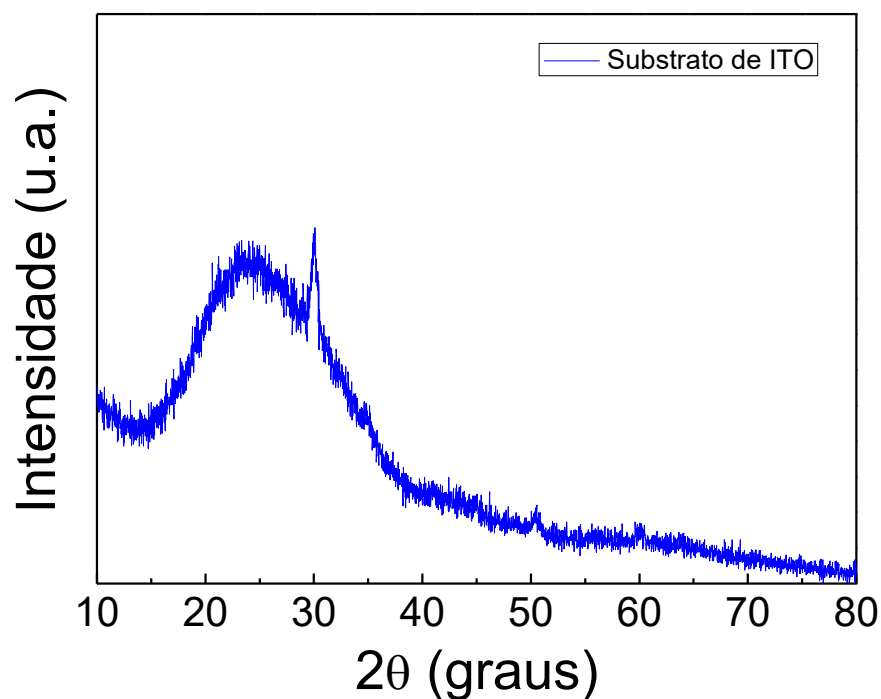


**Figura 20:** Padrão de difração do substrato de ITO. Fonte: Elaborada pelo autor através da caracterização do substrato.

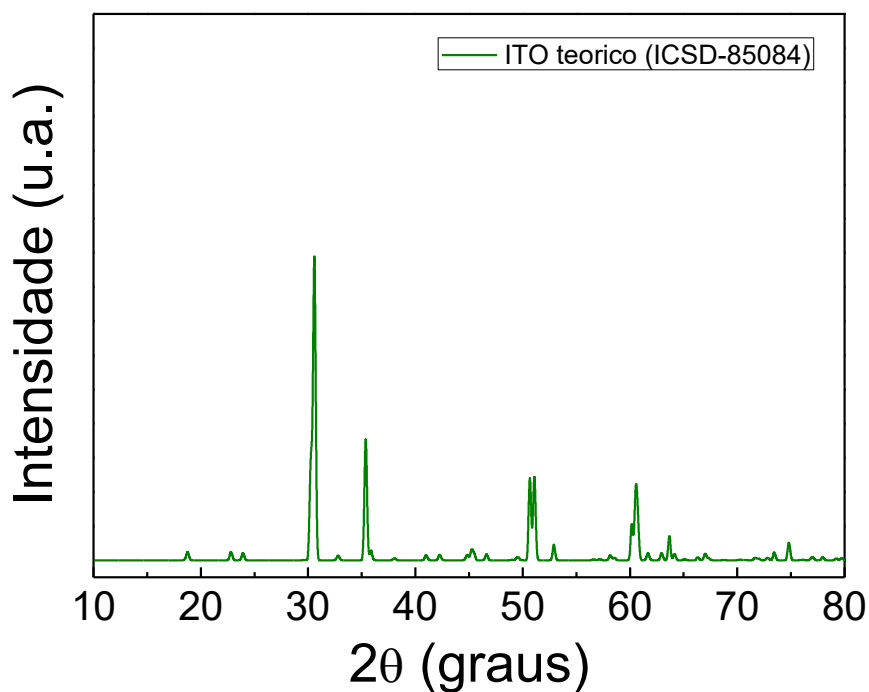


**Figura 21:** Padrão de difração para o ITO teórico. Fonte: Adaptada da ficha cristalográfica ICSD-85084.

Após cada processo de síntese fora realizado o processo de difratometria de raios-X com o intuito de verificar a formação da fase desejada. Nos tópicos abaixo serão mostrados e

discutidos os resultados das difratometrias de raios-X dos filmes finos obtidos nos diferentes processos de sínteses reportados no capítulo anterior.

### 3.1.1. Primeira Rota

Como já mencionado, terminado o processo de síntese, a resina é depositada sobre o substrato e subsequente passa pelo tratamento térmico. Nesta primeira rota, o filme foi depositado em um substrato de vidro e em seguida caracterizado. O padrão de difração obtido para o sistema BFO é mostrado na Figura 22, no qual o resultado é crucial para verificar a formação ou não de fase.

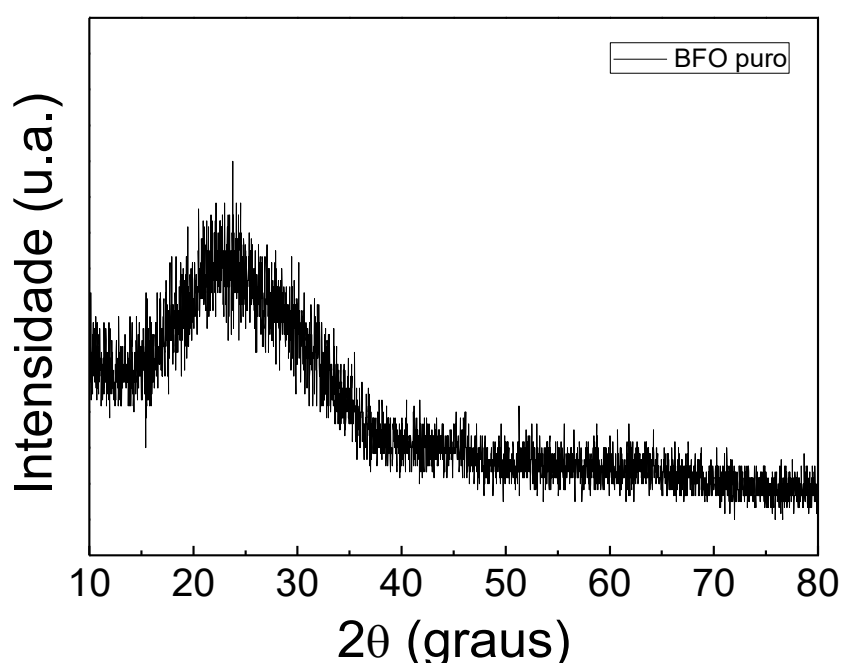


**Figura 22:** Padrão de difração do filme BFO puro obtido pela primeira rota de síntese e depositado sobre substrato de vidro. Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do DRX obtido pode-se observar que não ocorreu a formação de fase desejada, apenas o aparecimento da banda do substrato de vidro. Isso em decorrência do processo de síntese que não fora satisfatória para a formação de uma resina ideal, no qual, decorrido um dia após a formação da resina, esta se precipitou. Outro fator importante foi que o substrato não era adequado para deposição e, por fim, outra causa do resultado foi o tratamento térmico que também não fora favorável. Com isso, fora necessário realizar

modificações na rota de síntese e em algumas etapas do processo de tratamento térmico com a deposição.

### 3.1.2. Segunda Rota

Depois de algumas modificações no processo de síntese a resina obtida foi depositada sobre substrato de ITO pela técnica dip-coating. Na Figura 23 é mostrado o padrão de difração para o BFO puro, obtido pela segunda rota de síntese.

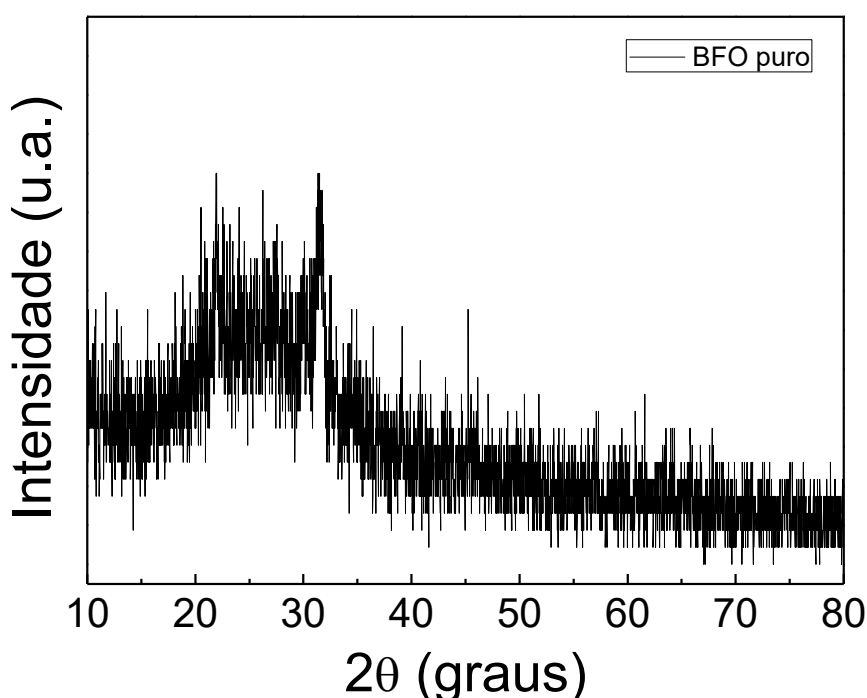


**Figura 23:** Padrão de difração do filme de BFO puro obtido pela segunda rota de síntese e depositado sobre substrato de ITO. Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi realizada uma medida rápida de DRX (de 0,6 segundos em  $2\theta$ ) para avaliar a formação ou não de fase. No padrão de difração obtido ocorreu o aparecimento dos picos relacionados ao substrato ITO e um leve aparecimento dos picos relacionados ao BFO teórico, e também o aparecimento da banda amorfa, do suporte para a amostra (silício). Do mesmo modo como ocorrera para primeira síntese, a resina polimérica obtida para segunda rota também se precipitou. Com isto teve-se de realizar uma nova síntese com algumas modificações, comparada com as demais.

### 3.1.3. Terceira Rota

Depois da análise dos resultados acima, se fez necessário modificar o processo de síntese e realizar as demais etapas. Decorridos dias, as novas resinas se mantiveram estáveis. Foi realizada a deposição e subsequentemente os filmes foram caracterizados. Na Figura 24, são mostrados os padrões de DRX para os filmes obtidos. Na parte superior da figura foi acrescentado o padrão de difração teórico do sistema BFO puro, usando a carta cristalográfica ICSD-15299.

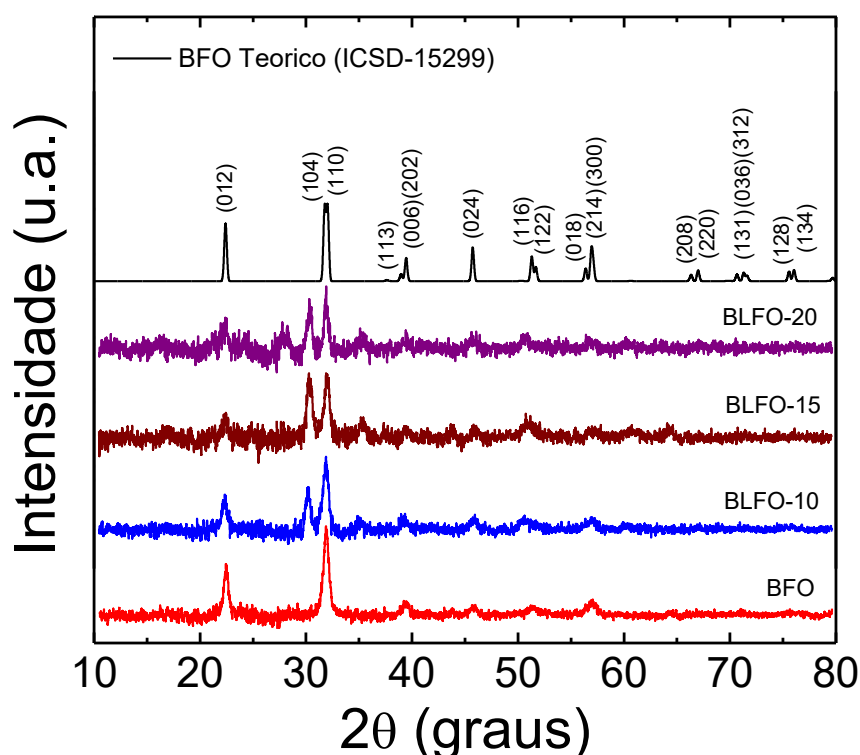


**Figura 24:** Padrões de difração dos filmes BFO, BLFO-10, BLFO-15 e BLFO-20 obtidos pela terceira rota.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode se observar nos difratogramas que, a partir das mudanças de rotas de síntese ocorreu o surgimento dos padrões associados à fase BFO. Comparando os resultados obtidos para os filmes de BFO puro e modificado com  $\text{La}^{3+}$ , com o padrão teórico, pode-se confirmar a formação da fase ferroelétrica com estrutura romboédrica (R3c) para todos os casos. No entanto, se observa a presença de alguns picos adicionais nos difratogramas dos filmes modificados, que correspondem com a fase do substrato ITO. Na medida em que o íon

bismuto ( $\text{Bi}^{3+}$ ) foi sendo substituído pelo íon lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ), os picos relacionados aos índices (012) e (110) diminuíram suas intensidades.

Estes resultados tornam-se relevantes, pois, existem poucos trabalhos reportados na literatura onde a formação da fase BFO sem a presença de fases secundárias é obtida com êxito, devido ao bismuto ser volátil. Isto revela que as condições das sínteses dos filmes preparados neste trabalho foram excelentes.

A partir dos dados obtidos na difratometria de raios-X, foram realizados os refinamentos estruturais de cada composição, utilizando do método Rietveld, com a finalidade de conhecer suas propriedades estruturais. Os dados foram refinados por meio do programa GSAS, utilizando os dados estruturais do BFO padrão (carta cristalográfica ICSD-15299) e do ITO padrão (carta cristalográfica ICSD-85084). O programa GSAS não trabalha na base romboédrica, então, teve-se como referência a base análoga hexagonal (do BFO), com parâmetros de rede,  $a = b = 5.5876(3) \text{ \AA}$  e  $c = 13.867(1) \text{ \AA}$ , com  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . Os refinamentos para cada composição estão mostrados na Figura 25, onde a primeira imagem (letra a) está referenciando o sistema BFO puro, a segunda imagem (letra b) está relacionada ao sistema BLFO-10 (com 10% de lantânio), a terceira imagem (letra c) representa o sistema BLFO-15 (com 15% de lantânio) e a quarta imagem (letra d) está associada ao sistema BLFO-20 (com 20% de lantânio).

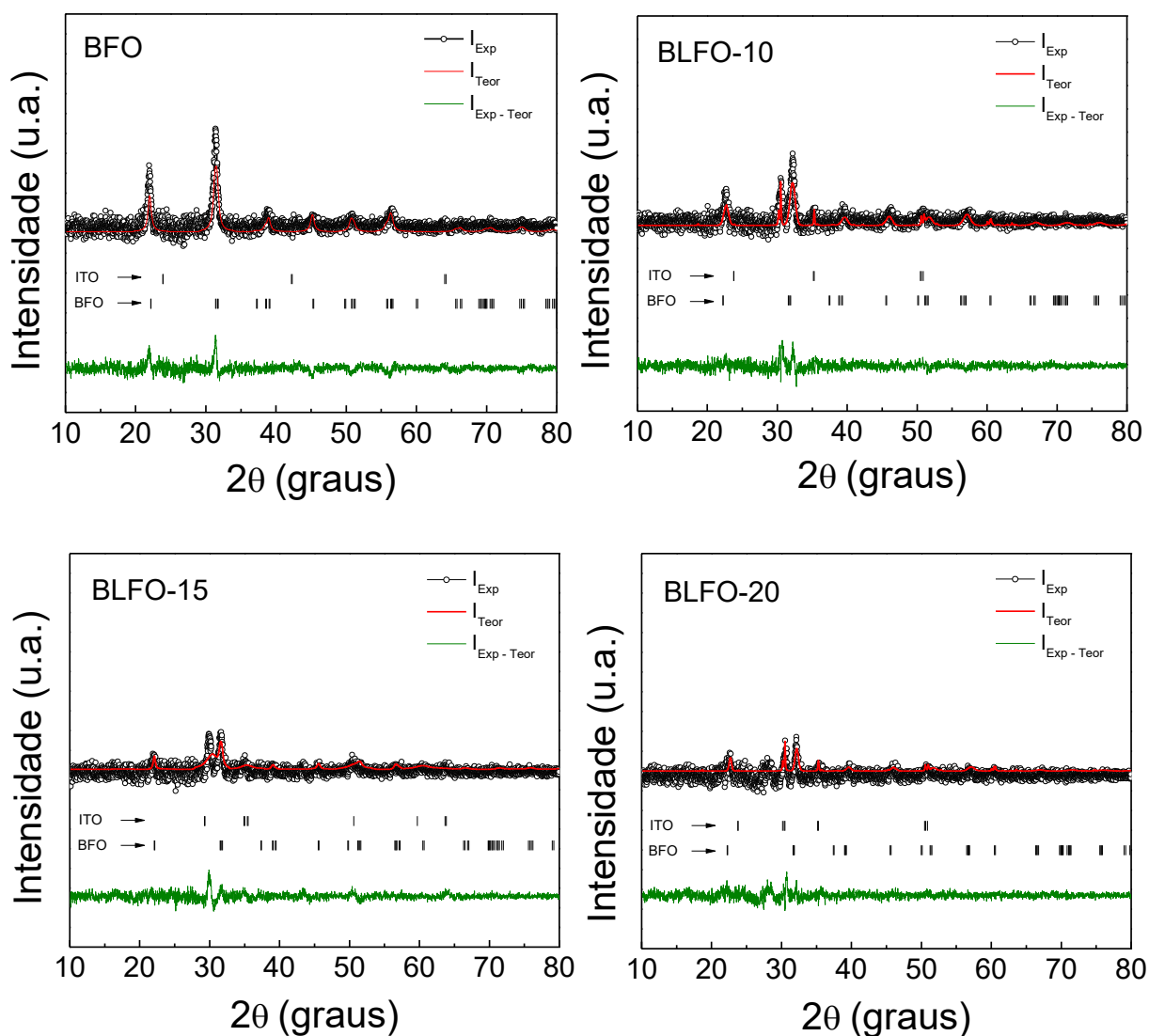


**Figura 25:** Padrões de difração dos filmes finos, refinados pelo software GSAS. Em a) BFO puro; b) BLFO-10 (modificado com 10% de  $\text{La}^{3+}$ ); c) BLFO-15 (modificado com 15% de  $\text{La}^{3+}$ ); e d) BLFO-20 (modificado com 20% de  $\text{La}^{3+}$ ). Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode observar nas Figuras 25 de a-d, os resultados dos refinamentos através do método de Rietveld se mostraram de bom ajuste dos dados experimentais com os teóricos. Tais resultados são confirmados com os parâmetros obtidos do refinamento ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_b$  e  $\chi^2$ ), que caracterizam a qualidade do processo de ajuste, e são apresentados na Tabela 7, junto com os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  e volume  $V$ ). Valores de  $\chi^2$  próximos a 1 são esperados para um processo de refinamento bem-sucedido, o que confirma a qualidade dos refinamentos estruturais obtidos para os filmes finos estudados.

**Tabela 7:** Resultados dos refinamentos pelo método Rietveld para todos os filmes finos

| Amostras | Parâmetros estruturais |             |                       | Parâmetros dos refinamentos |           |           |          |
|----------|------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------------|-----------|-----------|----------|
|          | $a = b$ (Å)            | $c$ (Å)     | $V$ (Å <sup>3</sup> ) | $R_{wp}$ (%)                | $R_p$ (%) | $R_b$ (%) | $\chi^2$ |
| BFO      | 5,63229(9)             | 13,98769(0) | 384,28                | 5,81                        | 4,37      | 1,61      | 1,30     |
| BLFO-10  | 5,59295(9)             | 13,85525(2) | 375,34                | 6,79                        | 5,24      | 1,62      | 1,23     |
| BLFO-15  | 5,60490(0)             | 13,59818(4) | 369,95                | 6,36                        | 4,83      | 1,58      | 1,23     |
| BLFO-20  | 5,59602(5)             | 13,79938(9) | 374,24                | 5,85                        | 4,51      | 1,76      | 1,15     |

Valores obtidos para os parâmetros de rede e volume da célula unitária, a partir do refinamento estrutural, revelam uma mudança no valor dos parâmetros  $a$  e  $c$ , para as diferentes composições, com uma variação no volume da célula unitária. Para melhor analisar a variação do volume, com as diferentes concentrações do íon  $La^{3+}$ , foi plotado um gráfico do volume da célula unitária em função das concentrações de lantânio utilizadas na estrutura do BFO. O resultado é mostrado na Figura 26, na qual é possível observar que, para todos os casos os valores dos volumes obtidos foram inferiores ao volume da célula unitária do BFO puro, mantendo-se uma tendência de diminuição do volume ao aumentar a concentração de  $La^{3+}$ . Este resultado é esperado, uma vez que para todos os casos o raio do íon  $La^{3+}$  (1.36 Å) é inferior ao raio iônico do  $Bi^{3+}$  (1.43 Å). Algumas literaturas reportam que, a diminuição do raio iônico favorece a uma contração da célula unitária, para manter a estabilidade estrutural [80]. Portanto, observa-se uma tendência anômala, dada por um aumento do volume para a amostra BLFO-20, em relação às amostras BFO pura, BLFO-10 e BLFO-15. Este comportamento sugere que o elemento  $La^{3+}$ , em concentrações elevadas (no sistema BFO) pode estar entrando no sítio B da estrutura perovskita, ocupado pelo íon de  $Fe^{3+}$ , com raio iônico de 0.69 Å, menor do que o do  $La^{3+}$ , promovendo um aumento do volume da célula unitária.

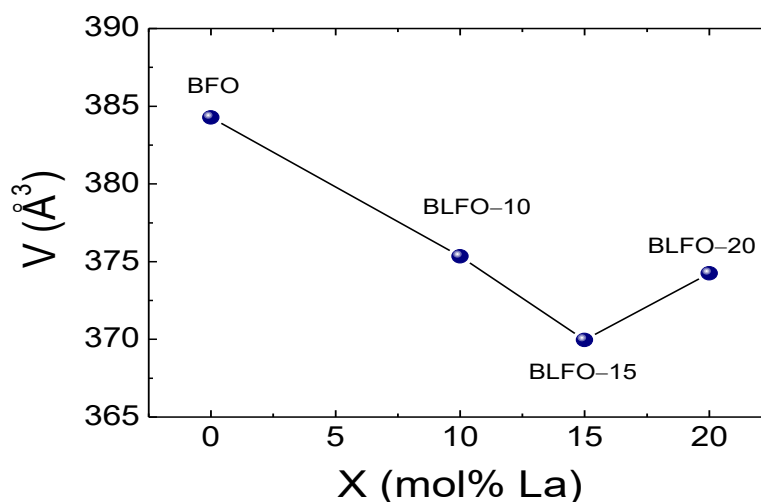


**Figura 26:** Dependência do volume com a concentração de Lantânio. Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para um estudo complementar das propriedades estruturais foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman. Esta técnica possibilita avaliar como os modos de vibração dos filmes finos variam com a adição de lantânio, em diferentes concentrações, na estrutura do BFO. Os espectros Raman para as composições BFO puro e modificado (BLFO), foram obtidos em temperatura ambiente, e estão mostrados na Figura 27.

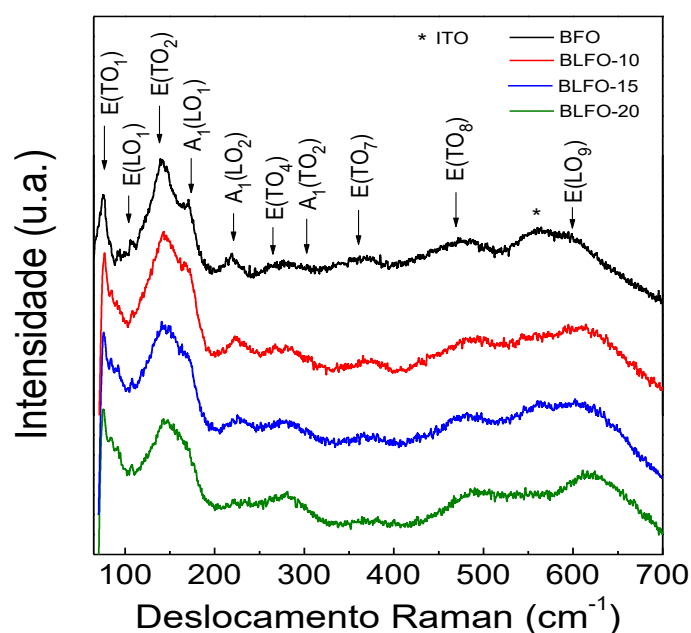


**Figura 27:** Espectros Raman para as composições de BFO puro e modificado com lantânio [84]. Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados para os espectros Raman apresentam semelhanças com os resultados reportados na literatura para outros materiais baseados no sistema BFO [81–84]. Os modos  $A_1$  polarizados ao longo do eixo z e os modos E duplamente degenerados polarizados no plano x-y são modos Raman ativos. Como se pode observar, na medida em que se realiza a substituição do lantânio no sistema BFO ocorre à diminuição das intensidades dos modos e a variação da frequência. Para uma melhor interpretação dos dados obtidos, foi realizado o processo de deconvolução dos espectros Raman (Figura 28), pelo método de Buixaderas (que se baseia na localização da curvatura máxima na região espectral de concavidade para baixo) e os resultados são mostrados na Tabela 8.

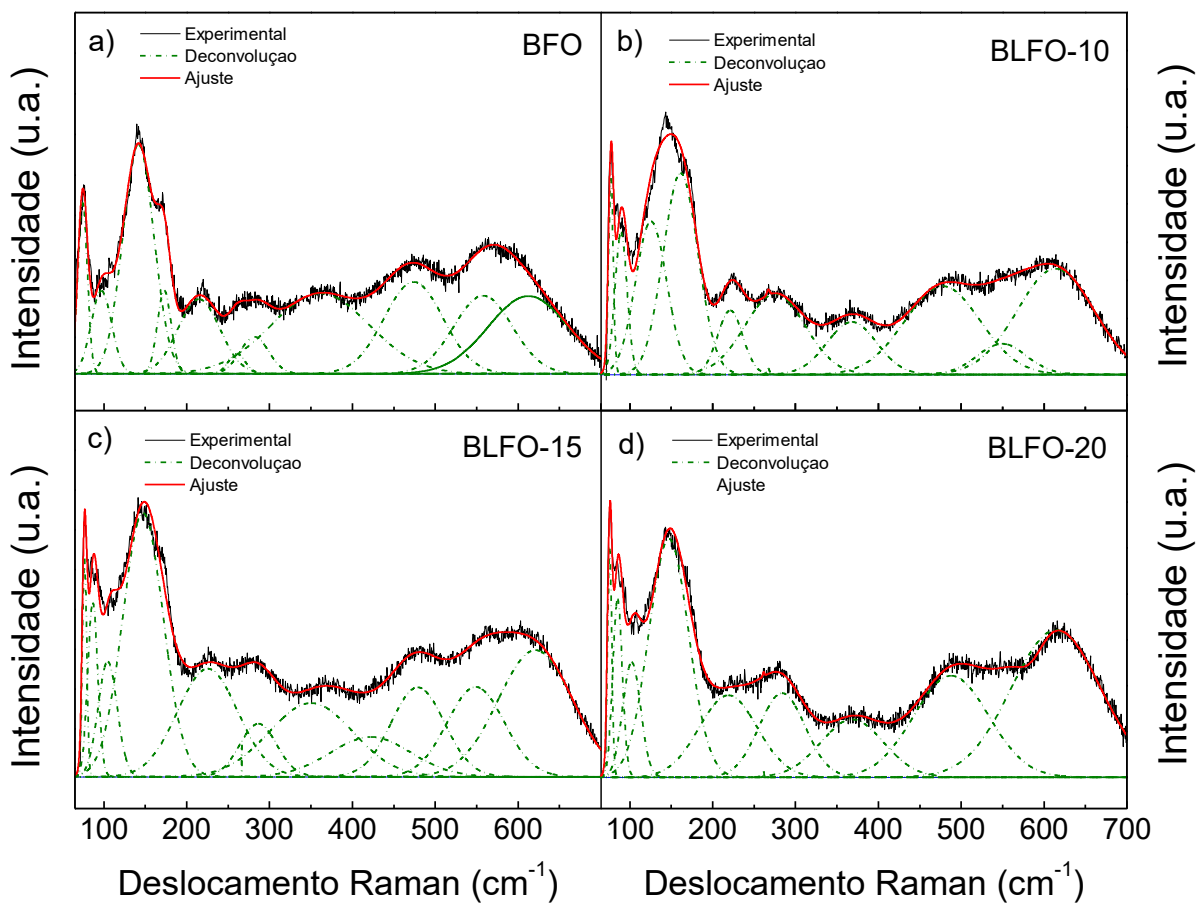


**Figura 28:** Deconvolução dos espectros Raman para as amostras: a) BFO puro; b) BLFO-10; c) BLFO-15 e d) BLFO-20. Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 8:** Valores do número de onda dos espectros Raman e dos modos de vibração (MV) para cada amostra [84]

| Modos                              | BFO      | BLFO-10  | BLFO-15  | BLFO-20  | MV                                |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------|
| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) |          |          |          |          |                                   |
| 1                                  | 74.206   | 77.12782 | 76.54473 | 75.62412 | E(TO <sub>1</sub> )               |
| 2                                  | 96.92665 | 89.27586 | 86.56554 | 85.11644 | E(LO <sub>1</sub> )               |
| 3                                  | 141.6551 | 125.5427 | 104.4858 | 102.0834 | E(TO <sub>2</sub> )               |
| 4                                  | 172.8971 | 161.2921 | 147.2136 | 146.9645 | A <sub>1</sub> (LO <sub>1</sub> ) |
| 5                                  | 214.7252 | 221.0408 | 225.3276 | 218.8706 | A <sub>1</sub> (LO <sub>2</sub> ) |
| 6                                  | 260.4636 | 267.0689 | 266.491  | 261.5013 | E(TO <sub>4</sub> )               |
| 7                                  | 281.8654 | 275.2761 | 286.4555 | 283.8189 | A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> ) |
| 8                                  | 361.2838 | 368.0165 | 350.143  | 368.4125 | E(TO <sub>7</sub> )               |
| 9                                  | 473.9553 | 477.4978 | 478.9161 | 487.9547 | E(TO <sub>8</sub> )               |
| 10                                 | 557.6981 | 549.0481 | 549.0082 | 583.8016 | *                                 |
| 11                                 | 612.375  | 614.0128 | 620.963  | 614.4632 | E(LO <sub>9</sub> )               |

\*ITO

Cada região do espectro Raman tem sido associada na literatura com a vibração específica de um elemento. A região de baixo número de onda, até 167 cm<sup>-1</sup>, tem sido associada na literatura as vibrações entre as ligações A-O da estrutura perovskita, na qual estão os íons Bi e La. A faixa de número de onda entre 152 – 261 cm<sup>-1</sup> está relacionada com as vibrações entre as ligações B-O, neste caso o íon Fe-O. Já a faixa relacionada com as altas frequências, superiores a 262 cm<sup>-1</sup>, está relacionada aos modos de vibração do octaedro de oxigênio, e também possui algumas contribuições da ligação Fe-O [81-84].

A partir dos ajustes realizados se determinou os modos de vibração e a intensidade máxima dos modos de vibração para cada amostra. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 29. Na medida em que se adiciona lantânio na estrutura as bandas correspondentes aos modos vibracionais E(LO<sub>1</sub>), A<sub>1</sub>(LO<sub>1</sub>) e E(TO<sub>2</sub>) diminuem em intensidade. Isso pode não só alterar as propriedades estruturais da estrutura do BFO, como também outras propriedades (por exemplo, a propriedade elétrica).

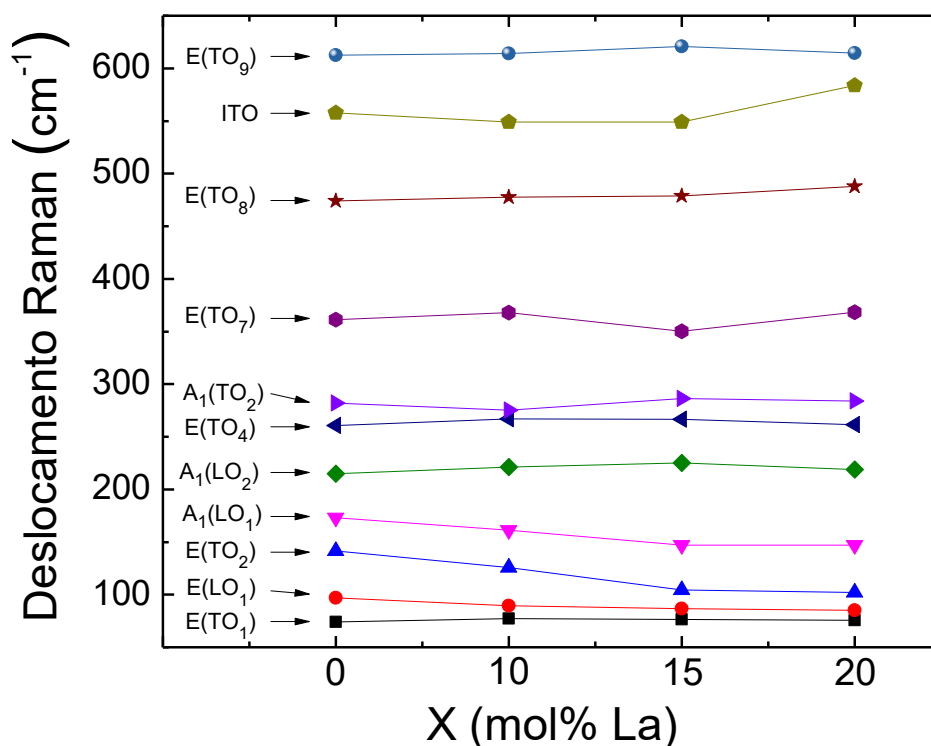


**Figura 29:** Variação do número de onda dos modos de vibração de cada amostra.

Sabe-se que a intensidade dos modos Raman está correlacionada com a polarizabilidade da ligação, bem como a desordem da composição do material [88]. A substituição dos íons  $\text{La}^{3+}$  pelos íons  $\text{Bi}^{3+}$  no sítio A da estrutura, para as amostras estudadas, implica uma mudança no momento dipolar do sistema e, portanto, na polarização macroscópica observada. Uma mudança da polarização nestes materiais é acompanhada por uma mudança na polarizabilidade. Nesse sentido a diminuição da intensidade para os modos  $A_1(\text{LO}_1)$  e  $E(\text{TO}_2)$ , nos filmes estudados, podem estar diretamente relacionado a uma menor polarizabilidade das ligações associadas ao Fe e ao Bi, respectivamente, na célula romboédrica [88 - 90]. A troca da polarizabilidade nos sistemas estudados será analisada com mais detalhe em trabalhos futuros a partir de medidas de Microscopia Eletrônica de transmissão.

Por outra parte a discussão dos modos  $A_1(\text{LO}_1)$  e  $E(\text{TO}_2)$  poderiam estar relacionadas também a uma maior desordem composicional da ligação A–O devido a substituição de uma maior concentração dos íons de  $\text{La}^{3+}$  na estrutura  $\text{ABO}_3$ .

### 3.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Para a análise das propriedades microestruturais dos filmes finos de BFO puro e modificado (BLFO), obtidos pela terceira rota de síntese, foram realizadas medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM), cujas imagens são mostradas na Figura 29. Todos os dados obtidos foram processados e em seguida foram criadas imagens em duas e três dimensões, nas proporções de 3X3  $\mu\text{m}$ . E através delas foram calculados o tamanho médio de grão para cada composição, utilizando o programa *ImageJ*. Os dados referentes ao tamanho de grão estão dispostos na Tabela 9.

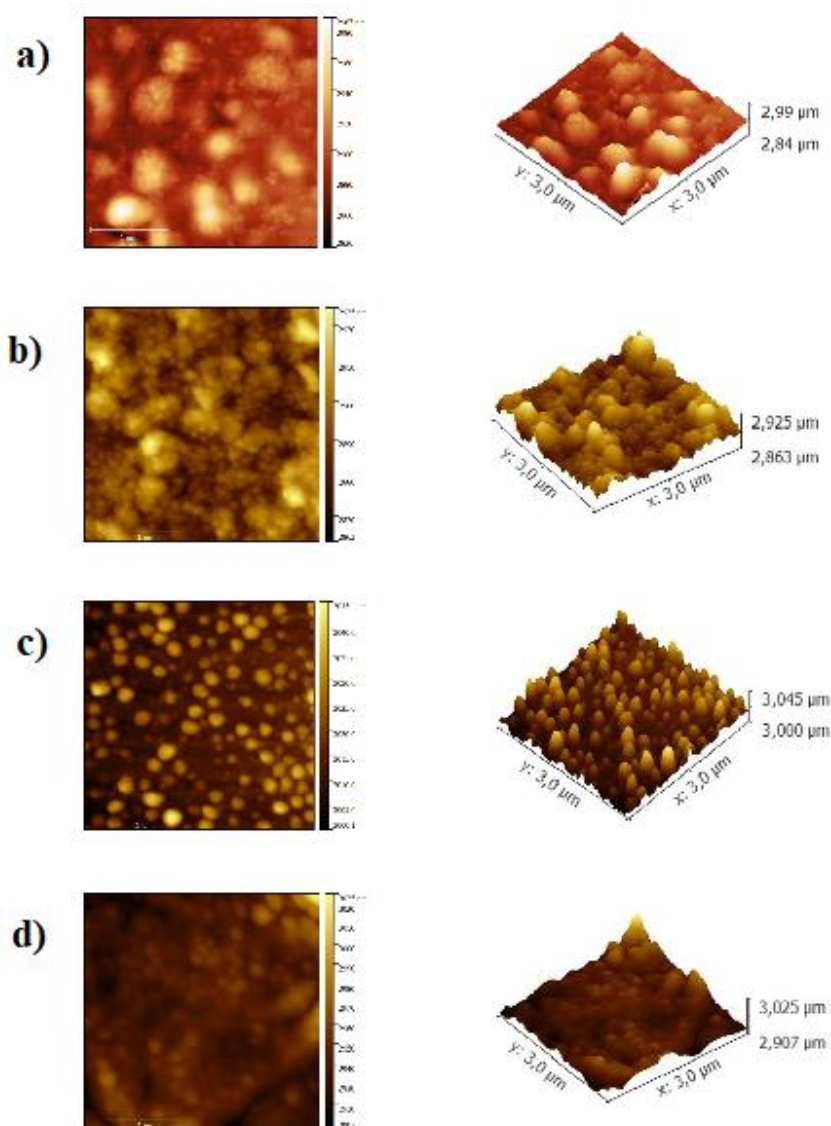


**Figura 30:** Imagens de AFM em 2D e 3D para cada filme fino. Onde: a) BFO puro, b) BLFO-10, c) BLFO-15, d) BLFO-20. Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 9:** Medidas do tamanho médio de grão

| Amostra | Tamanho de grão (nm) |
|---------|----------------------|
| BFO     | 457                  |
| BLFO-10 | 185                  |
| BLFO-15 | 150                  |
| BLFO-20 | 160                  |

Analisando o tamanho médio de grão, se observa que na medida em que ocorre a modificação do íon bismuto pelo íon lantânio, este vai diminuindo. Isso ocorre pelo fato de que o íon lantânio possui um raio iônico (1.36 Å) menor do que o raio iônico do íon bismuto (1.43 Å). Então, esta substituição faz com que o sistema BLFO como um todo sofra uma diminuição em sua estrutura (grão). Os filmes de BFO puro e modificado com lantânio possuem tamanho de grão homogêneo com distribuição uniforme sobre o substrato de ITO. A adição de  $\text{La}^{3+}$  promove a diminuição do tamanho de grão, conforme mostrado na Figura 30 e na Tabela 9, sendo que o menor tamanho de grão se dá para o sistema BLFO-15. Observa-se que os filmes são livres de trincas, e que o filme com 15% de lantânio (BLFO-15) possui a microestrutura mais limpa.

### 3.4. MEDIDAS ÓPTICAS

As medidas ópticas foram realizadas a partir do experimento da esfera integradora. Na Figura 31 estão mostrados os gráficos referentes às medidas de absorção óptica por comprimento de onda e os gráficos das medidas de gaps de energia para cada amostra.

A partir das medidas ópticas foram calculados os valores do gap de energia para cada filme fino. Nos materiais, o coeficiente de absorção,  $\alpha$ , tem contribuições tanto das transições de gap-direto quanto das transições do gap-indireto. Este coeficiente é dado pela equação:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_{g,dir})^{\frac{1}{2}} + \frac{B}{h\nu} (h\nu - E_{g,ind} \mp E_{Fab,em})^2 \quad 3.1$$

onde  $E_{g,dir}$  e  $E_{g,ind}$  são as magnitudes dos gaps direto e indireto, respectivamente,  $E_{Fab,em}$  é a energia do fônon emitido (absorvido), e A e B são constantes. Este modelo, embora assumindo uma forma simples de banda, permite a extração do gap de energia direto através do gráfico de  $\alpha(h\nu)^2$  em função da energia do fóton.

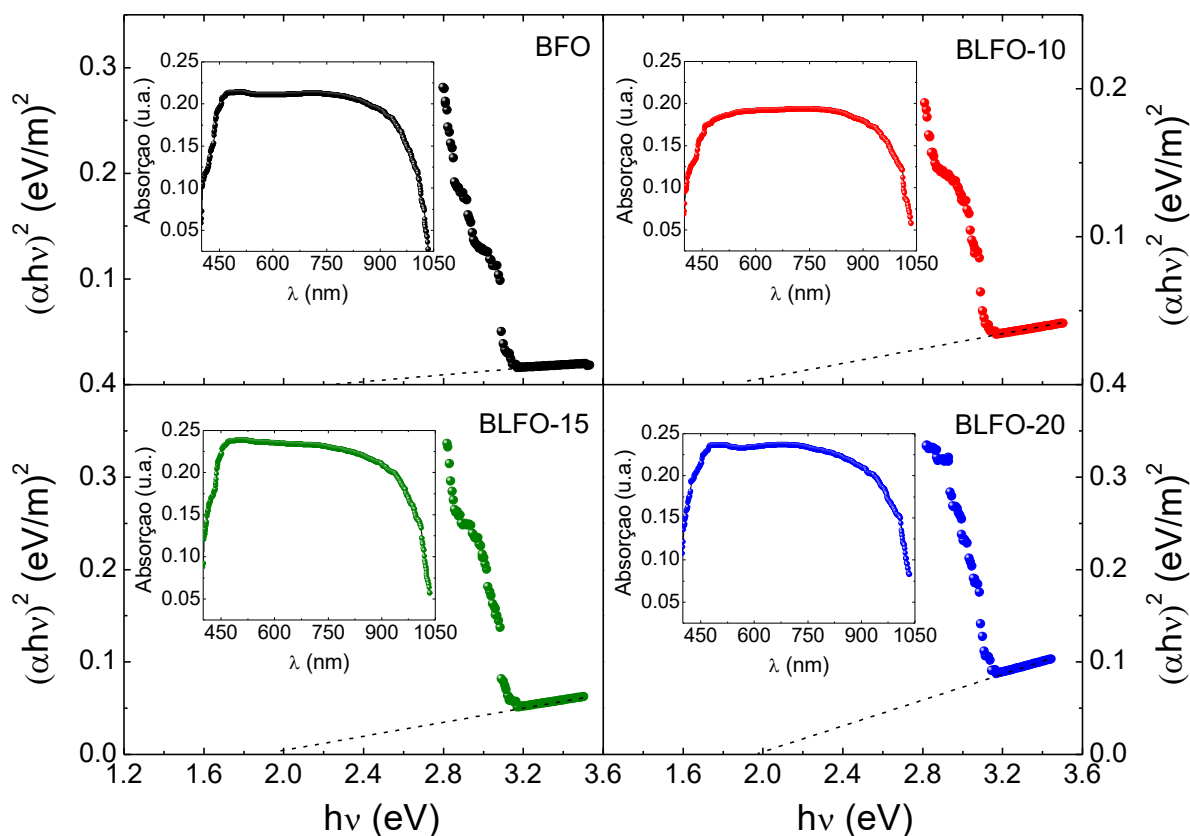


**Figura 31:** Medidas de absorbância e dos gaps de energia para cada amostra. Fonte: Elaborada pelo autor.

Realizando extrapolação de  $\alpha(h\nu)^2$  a zero, obtém-se as medidas do gap de energia direto (Tabela 10). Se traçarmos o gráfico de  $\alpha(h\nu)^{1/2}$  em função da energia, o resultado é um ajuste inadequado, sem evidências para fônons emitidos/absorvido, isso sugere que o BFO (BLFO) é um material de gap direto [85–87].

**Tabela 10:** Medidas para o gap-direto dos materiais

| <b>Materiais</b> | <b>Band-gap direto</b> |
|------------------|------------------------|
| BFO              | 2.27 eV                |
| BLFO – 10        | 1.87 eV                |
| BLFO – 15        | 1.92 eV                |
| BLFO – 20        | 1.97 eV                |

Na literatura o menor valor reportado para o band-gap indireto do BFO é 2.3 eV, e para o band-gap direto é 2.7 eV. Se comparado os nossos resultados com os valores reportados, se observa que nossos materiais obtiveram gaps de energia menores, sendo que a composição BLFO-10 apresentou o menor valor dentre as demais composições. Em termos de aplicações, isso demonstra que estes materiais possuem maiores vantagens no ramo tecnológico, principalmente o BLFO-10. Recentemente, estudos demonstraram que o BFO é um excelente candidato para aplicações em células fotovoltaicas; e além do mais, por ser um material biocompatível, pode ser utilizado no ramo biológico em biosensores.

## 4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou como objetivo a síntese e o estudo das propriedades físicas (estruturais, elétricas e magnéticas) de filmes finos de BFO puro e modificado com diferentes concentrações do elemento de terra-rara de lantânio (BLFO). As sínteses foram realizadas pelo método de Pechini. Para estudar as propriedades dos materiais obtidos, foram realizadas diferentes técnicas de caracterizações, tais como, difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e medições ópticas (fase inicial).

Portanto, dos resultados mais relevantes, obtidos por meio das diversas caracterizações neste trabalho, as conclusões que se podem obter são, de forma sucinta:

- As medições de DRX confirmaram que a fase desejada para todos os filmes estudados foi obtida, no entanto, alguns filmes também apresentaram picos relativos ao substrato de ITO. Também foi verificado que a modificação do sistema BFO com a substituição íon  $\text{Bi}^{3+}$  pelo íon  $\text{La}^{3+}$  (BLFO), alterou as intensidades relacionadas ao íon  $\text{Bi}^{3+}$ .
- As espectroscopias obtidas por Raman mostraram que na medida em que se realizou a substituição do lantânio no sistema BFO ocorreu diminuição das intensidades dos modos e a variação da frequência. Outras conclusões, referentes a espectroscopia Raman, serão tomadas em trabalhos futuro com o incremento de técnicas complementares.
- As propriedades microestruturais apresentaram homogeneidade nas microestruturas com distribuição de grãos uniforme. Observou-se que o incremento do íon lantânio na composição estrutural modificou o tamanho médio do grão (diminuiu). Isso em decorrência de que o íon lantânio possui um raio iônico (1.36 Å) menor do que o raio iônico do íon bismuto (1.43 Å).
- Em uma primeira análise, as medições ópticas dos sistemas BFO e BLFO demonstraram resultados mais eficazes do que os reportados na literatura (gaps menores). Em termos de aplicações, isso demonstra que estes materiais possuem maiores vantagens no ramo tecnológico, inclusive em células fotovoltaicas e no ramo biológico em biosensores.
- Enfim, o resultado principal deste trabalho foi a obtenção dos filmes finos de BFO puro e modificado com diferentes concentrações de lantânio (BLFO) pelo método de Pechini, sem fases espúrias (diferente das sínteses reportadas na literatura). Como estudado, o sistema BFO é um excelente candidato para futuras aplicações biológicas (ex.: Ósseointegração).

## **5. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Para trabalhos futuros, se tem como proposta a análise das propriedades elétricas e magnéticas do BFO, com intuito de investigar seu desempenho para possíveis aplicações no ramo biológico. Outra perspectiva é a continuação das análises ópticas visando aplicações em dispositivos eletrônicos. Duas últimas perspectivas para futuros trabalhos são: testes da eficácia dos filmes finos de BFO em meio biológico e a realização da síntese para Core-Shell com finalidade de aplicação na área de Física Médica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHMID, Hans. On a magnetoelectric classification of materials. *Int. J. of Magnetism*, vol. 4, p. 337 – 361, 1973.
- [2] WANG, J. et al. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, vol. 299, p. 1719 – 1722, 2003.
- [3] YUN, L. et. al. Build-in Electric Fields Dramatically Induce Enhancement of Osseointegration. *Adv. Funct. Mater*, 1703771, 2017.
- [4] WANG, K. F., LIU, J. M. e REN, Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, vol. 58, p. 321 – 448, 2009.
- [5] SMOLENSKII, G. A. e CHUPIS, I. E. Ferroelectromagnets. *Sov. Phys. Usp*, vol. 25, p. 475 – 493, 1982.
- [6] CHEN, A. et. al. A new class of room-temperature multiferroic thin films with bismuth-based supercell structure. *Advanced Materials*, vol. 25, p. 1028 – 1032, 2013.
- [7] PRELLIER, W., SINGH, M. P. e MURUGAVEL, P. The single-phase multiferroic oxides: From bulk to thin film. *J. Phys-Condens. Mat.*, R803-R832, 2005.
- [8] LAUGHLIN, R. P. et. al. Magnetic and structural properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films grown epitaxially on SrTiO<sub>3</sub>/Si substrates. *J. Appl. Physics*, p. 113, 2013.
- [9] BUCCI, J. D.; ROBERTSON, B. K. e JAMES, W. J. The precision determination of lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO<sub>3</sub>. *J. Appl. Crystallography*, vol. 5, p. 187 – 191, 1972.
- [10] SOSNOWSKA, I., NEUMAIER, T. P. e STEICHELE, E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 15, p. 4835 – 4846, 1982.
- [11] SALJE, E. K. Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals. *Cambridge Univ. Press*, vol. 104, p. 268 – 282, 1990.
- [12] KHOMSKII, D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 306, p. 1-8, 2006.

- [13] SPALDIN, N. A. Physics of Ferroelectrics: a modern perspective. *Topics Appl. Physics*, Vol. 105, p. 175 – 218, 2007.
- [14] PALNEEDI, H. et. al. Status and Perspectives of Multiferroic Magnetoelectric Composite Materials and Applications. *Actuators*, vol. 5, n. 9, 2016.
- [15] HILL, N. A. e FILIPPETI, A. Why are there any magnetic ferroelectrics? *Journal of Magn. Magn. Mater.*, p. 242 – 245, vol. 976, 2002.
- [16] HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, p. 6694 – 6709, 2000.
- [17] ZURBUCHEN, M. A. et. al. Multiferroic composite ferroelectric-ferromagnetic films. *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 232908, 2005.
- [18] KAO, K. C. Dielectric Phenomena in Solids. *Elsevier Academic Press*, vol. 1, 2004.
- [19] JAFFE, B., COOK, W. R. e JAFFE, H. Piezoelectric Ceramics. *Elsevier Academic Press: London*, 1971.
- [20] GUARANY, C. A. Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. Dissertação Mestrado, *Universidade Estadual Paulista*, Ilha Solteira, 2004.
- [21] FERNANDES, J. R. Thesis, Universidade do Porto, 2004.
- [22] ELLIOTT, S. The Physics and Chemistry of Solids. *John Wiley*, 1998.
- [23] NAGANUMA, H. Multifunctional Characteristics of B-site Substituted BiFeO<sub>3</sub> Films in Ferroelectrics - Physical Effects. *M. Lallart*, p. 654, 2011.
- [24] MATHE, V. L. e PATANKAR, K. K. *J. of Materials Science*, vol. 42, p. 136, 2007.
- [25] UCHIDA, H. et. al. Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO<sub>3</sub> thin films. *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 014106-014114, 2006.
- [26] CHEN, C. et. al. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites. *Journal of Crystal Growth*, vol. 291, p. 135, 2006.
- [27] UCHIDA, H. et. al. Approach for enhanced polarization of polycrystalline bismuth titanate films by Nd<sup>3+</sup>/ V<sup>5+</sup> cosubstitution. *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 2229, 2002.

- [28] GABBASOVA, Z. V. et. al.  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  (R= rare Earth): a family of novel magnetoelectrics. *Physics Letters A*, vol. 158, p. 491, 1991.
- [29] DAS, S. R. Structural and multiferroic properties of La-modified  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. *J. Applied Physics*, vol. 101, p. 034104, 2007.
- [30] MATHE, V. L. et. al. Synthesis and dielectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$  perovskites. *J. Magn. and Magnetic Materials*, vol. 270, p. 380, 2004.
- [31] PALKAR, V. R. et. al. Magnetoelectricity at room temperature in the  $\text{Bi}_{0.9-x}\text{Tb}_x\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  system. *Bhattacharya Physical Review B*, vol. 69, p. 212102, 2004.
- [32] JIANG, Q. H., NAN, C. W., e SHEN, Z. J. Synthesis and Properties of Multiferroic La-Modified  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics. *J. American Ceram. Soc.*, vol. 89, p. 2123, 2006.
- [33] CATALAN, G. e SCOTT, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv. Mater.*, vol. 21, p. 2463-2485, 2009.
- [34] BÉA, H. et. al. Investigation on the origin of the magnetic moment of  $\text{BiFeO}_3$  thin films by advanced x-ray characterizations. *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 020101, 2006.
- [35] WANG, H. et. al. On the structure of  $\text{BiFeO}_3$ . *Inorganic Chemistry*, vol. 52, p. 2388-2392, 2013.
- [36] MARTIN, L. W. et. al. Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures. *J. Phys-Condens. Mat.*, vol. 20, p. 434220, 2008.
- [37] ZHAO, T. et. al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  films at room temperature. *Nat. Mater.*, vol. 5, p. 823-829, 2006.
- [38] LEBEUGLE, D. et. al. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in  $\text{BiFeO}_3$  single crystals. *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 024116, 2007.
- [39] NALWA, K. S. e GARG, A. Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite. *J. Appl. Phys.*, vol. 103, p. 044101-044106, 2008.
- [40] ZHANG, S. T. et. al. Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0-0.40$ ) ceramics. *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 114108, 2006.

- [41] ZALESSKII, A. V. et. al. Composition-induced transition of spin-modulated structure into a uniform antiferromagnetic state in a  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  system studied using  $^{57}\text{Fe}$  NMR. *Physics of Solid State*, vol. 45, p. 141 – 145, 2003.
- [42] YUAN, G. L., OR, S. W. e CHAN, H. L. W. Structural transformation and ferroelectric-paraelectric phase transition in  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0 - 0.25$ ) multiferroic ceramics. *J. Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 1196, 2007.
- [43] SCOTT, J. F. Data storage: Multiferroic memories. *Nature Materials*, vol. 6, p. 256 – 257, 2007.
- [44] BORGES, R. B. Endogenous ionic currents traverse intact and damaged bone. *Science*, vol. 225, p. 478 – 482, 1984.
- [45] ZHAO, M. et. al. Electrical signals control wound healing through phosphatidylinositol-3-OH kinase-gamma and PTEN. *Nature*, vol. 442, p. 457 – 460, 2006.
- [46] HUTTENLOCHER, A. HORWITZ, A. R. e ENGL. N. Wound healing with Electric Potential. *J. Med.*, vol. 356, p. 303, 2007.
- [47] REID, B. e ZHAO, M. The electrical response to injury: molecular mechanisms and wound healing. *Adv. Wound Care*, vol. 3, p. 184 – 201, 2014.
- [48] RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering. *Marcel Dekker: NY*, 2003.
- [49] RING, T. A. Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis. *London: Academic Press Limited*, 1995.
- [50] KAKIHANA, M. Invited review "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 6, 1996.
- [51] LIVAGE, J., HENRY M. e SANCHEZ, C. Sol-Gel chemistry of transition metal oxides. *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 18, p. 259-341, 1998.
- [52] HENCH, L. L. e WEST, J. K. The Sol-Gel Process. *America Chemical Society*, vol. 90, p. 33-72, 1990.
- [53] SCHWARTZ, R. W. Chemical solution deposition of perovskite thin films. *Chem. Mater.*, p. 2325-2340, 1997.

- [54] SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. *J. Mater. Chem.*, vol. 7, p. 1297-1305, 1997.
- [55] PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *nº U. S. Patented No. 3330697*, 1967.
- [56] OHRING, M. Materials Science of thin films: deposition and structure. *Academic Press*, p. 864, 1992
- [57] FREIRE R. L. H. Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT. *Ilha Solteira*, 2012.
- [58] OLIVEIRA, A. R. M. e ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório. *Química Nova*, vol. 28, p. 141-144, 2005.
- [59] MELO, L. O. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Li<sup>+</sup> visando possível aplicação em arquitetura. *USP-São Carlos*, 2001.
- [60] BUNACIU, A. A. et. al. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, p. 289-299, 2015.
- [61] TORAYA H. Introduction to X-ray analysis using the diffraction method. *Rigaku journal*, vol. 32, 2016.
- [62] WARREN, B. E. X-Ray Diffraction. *Addison-Wesley, Reading, MA*, 1969.
- [63] CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. *Nat. Sci., Phys. nature of Matter*, p. 531, 1967.
- [64] HARRIS, D. C. e BERTOLUCCI, M. D. Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. *Oxford University Press*, 1978.
- [65] HERZBERG, G. Molecular Spectra and Molecular Structure II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. *Krieger Publishing*, 1991.
- [66] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *John Wiley & Sons, Inc. Copyright*, 2009.

- [67] GOEKEN, M. e KEMPF, M. Microstructural properties of superalloys investigated by nanoindentations in an atomic force microscope. *Acta Mater*, vol. 47, p. 1043–1052, 1999.
- [68] KEMPF, M. et. al. Nanohardness measurements for studying local mechanical properties of metals. *Appl. Phys. A. Mater Sci. Process*, p. 843–846, 1998.
- [69] NAGASHIMA, N., MATSUOKA, S. e MIYAHARA, K. Nanoscopic hardness measurement by atomic force microscope. *JSME Int. J. Ser. A. Mech. Mater Eng.*, vol. 39, p. 456–462, 1996.
- [70] WESTRA, K. L., THOMSON, D. J. Microstructure of thin films observed using atomic force microscopy. *Thin Solid Films*, vol. 257, p. 15–21, 1995.
- [71] GAHLIN, R., JACOBSON, S. Novel method to map and quantify wear on a micro-scale. *Wear*, vol. 222, p. 93–102, 1998.
- [72] KANEKO, R. et. al. Microwear. *Thin Solid Films*, vol. 273, p. 105–111, 1996.
- [73] MIYAHARA, K. et. al. Evaluation of mechanical properties in nanometer scale using AFM-based nanoindentation tester. *Nanostruct Mater*, vol. 12, p. 5 – 8, 1999.
- [74] AMELIO, S. et. al. Measurements of elastic properties of ultra-thin diamond-like carbon coatings using atomic force acoustic microscopy. *Thin Solid Films*, vol. 392, p. 75–84, 2001.
- [75] DeVECCHIO, D., BHUSHAN, B. Localized surface elasticity measurements using an atomic force microscope. *Rev Scientific Instrum.*, vol. 68, p. 4498–4505, 1997.
- [76] SCHERER V. et. al. Local elasticity and lubrication measurements using atomic force and friction force microscopy at ultrasonic frequencies. *IEEE Trans. Mag.*, vol. 33, p. 4077–4079.
- [77] CHUGUNOV, S. e LI, C. Parallel implementation of inverse adding-doubling and Monte Carlo multilayered programs for high performance computing systems with shared and distributed memory. *Comput. Phys. Commun*, vol. 194, p. 64–75, 2015.
- [78] PRAHL, S. A., GEMERT, M. J. C. e WELCH, A. J. Determining the optical properties of turbid media by using the adding-doubling method. *Appl. Opt.*, vol. 32, p. 559–568, 1993.
- [79] HAMDY, O., et. al. Estimation of optical parameters and fluence rate distribution in biological tissues via a single integrating sphere optical setup. *Int. J. for Light and Elec. Optics*, vol. 140, p. 1004–1009, 2017.

- [80] JACOB, K. T., RAJ, S. e RANNESH, L. Vegard's law: a fundamental relation or an approximation. *International J. Mat. Research*, vol. 98, p. 776 – 779, 2012.
- [81] SINGH, M. K. et. al. Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 42907, 2006.
- [82] KUBEL, F. e SCHMID, H. Growth, twinning and etch figures of ferroelectric/ferroelectric dendritic BiFeO<sub>3</sub> single domain crystals. *J. Cryst Growth*, vol. 129, p. 5151, 1993.
- [83] FUKUMURA, H. Raman scattering study of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, p. 367, 2007.
- [84] PORPORATI A. A. Raman tensor elements for multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, p. 84 – 87, 2010.
- [85] ALEXE M. e HESSE D, Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite. *Nature Commun.*, vol. 2, p. 256, 2011.
- [86] BASU, S. R. Photoconductivity in BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.*, vol.92, p. 091905, 2008.
- [87] BISWAS, P. P. et. al. Large photovoltaic response in rare-earth doped BiFeO<sub>3</sub> polycrystalline thin films near morphotropic phase boundary composition. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, p. 173901, 2019.
- [88] Li, H. et. al. Relaxor behavior and Raman spectra of CuO-doped Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics. *J. Adv. Ceram.*, vol. 3, 177–183, 2014.
- [89] KUMAR, A. e VARSHNEY, D. Crystal structure refinement of Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> multiferroic by the Rietveld method. *Ceramics International*, vol. 38, p. 3935–3942, 2012.
- [90] SHARMA, P., KUMAR, A. e VARSHNEY, D. Rare earth (La) and metal ion (Pb) substitution induced structural and multiferroic properties of bismuth ferrite. *J. Adv. Ceram.*, vol. 4, p. 292 – 299, 2015.