

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**DEPOSIÇÃO DE FILMES BiFeO_3 VIA *SPRAY* PIRÓLISE E
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E ÓPTICAS**

Felipe Fernandes de Oliveira

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre – RS

2015

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGE3M

**DEPOSIÇÃO DE FILMES BiFeO_3 VIA *SPRAY* PIRÓLISE E
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES
ELÉTRICAS E ÓPTICAS**

Felipe Fernandes de Oliveira

Mestre em Engenharia

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutorado em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2015

Proposta de tese apresentada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M).

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Célia Malfatti

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Prof. Dr. Neftali Lenin Villarreal Carreño

PROFESSORES ORIENTADORES:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Profa Dra. Vânia Caldas de Sousa

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann e a Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa, por todo o apoio oferecido e pela atuação como orientadores durante a execução deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS por toda a ajuda. Em especial, aos amigos MSc. Matheus A. Cunha, MSc. Luiz H. Acauan, MSc. Diogo K. Topolski, MSc. Raquel P. Reolon, Ramaugusto P. Vieira, MSc. Lauren A. Carus, MSc. Lucas B. Gomes, MSc. Ana C. Teloeken e MSc. Ana P. Garcia.

Aos amigos dos Laboratórios de Biomateriais (LABIOMAT) e de Cerâmicas Avançadas (LABCAV) por me ajudarem na fase final da parte experimental deste trabalho. Ao Dr. Felipe A.L. Sanchez pela ajuda e amizade.

Agradeço a Dra. Cibele M. Halmenschlager pela paciência em me ajudar sempre, dando dicas e conselhos pertinentes ao trabalho. Aos Prof. Dr. Antonio S. Takimi e Profa. Dra. Alice G. Osorio pelo apoio e amizade de longa data.

Agradeço aos meus pais e irmãos pelo apoio e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho. Faço um agradecimento especial para minha esposa, Paula L.B.S. Fernandes, pelo carinho, companheirismo, paciência e ajuda incondicional em todos os momentos.

Ao Centro de Microscopia eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a própria Universidade pelo apoio e investimento durante esse período.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO	6
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1 FERRITA DE BISMUTO (BiFeO ₃).....	7
4.1.1 Propriedades estruturais.....	7
4.1.2 Dopagem dos sítios A e B	8
4.2 FILMES FINOS	9
4.3 PRINCIPAIS TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE BiFeO ₃	11
4.3.1 Sol-gel	11
4.3.2 <i>Sputtering</i>	12
4.3.3 <i>Pulse laser deposition (PLD)</i>	13
4.4 SPRAY PIRÓLISE.....	13
4.4.1 Temperatura do substrato	16
4.4.2 Precursores de íons.....	19
4.4.3 Solvente.....	20

4.4.4	Parâmetros do aparato de deposição <i>PSD</i>	20
4.4.5	Tratamentos térmicos subsequentes.....	21
4.5	PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO BiFeO ₃	22
4.5.1	Propriedades fotocatalíticas	22
4.5.2	Propriedades fotovoltaicas	23
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
5.1	MATERIAIS.....	25
5.2	MÉTODOS.....	26
5.2.1	Deposição dos filmes por <i>spray</i> pirólise em substrato de silício.....	26
5.2.2	Caracterização dos filmes	29
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1	Análise da formação do <i>spray</i>	34
6.2	Obtenção dos filmes BiFeO ₃ depositados por <i>spray</i> pirólise.....	37
6.3	Influência da temperatura de deposição e da distância do atomizador na morfologia do filme obtido utilizando etanol/butil carbitol (1:1) como solvente.....	41
6.4	Influência da temperatura de deposição e da distância do atomizador na morfologia do filme obtido utilizando etilenoglicol como solvente	45
6.5	Influência da temperatura de deposição e da distância do atomizador na morfologia do filme obtido utilizando água como solvente.....	49
6.6	Tratamento térmico e obtenção da fase cristalina BFO	53
6.7	Morfologia dos filmes cristalinos	61
6.8	Mapeamento da composição química por espectroscopia EDX	70
6.9	Propriedades ópticas dos filmes BFO	75
6.10	Caracterização elétrica por Espectroscopia de Impedância (EI).....	76
7	CONCLUSÃO	83
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	86
	REFERÊNCIAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1- NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS POR ANO EM BUSCA NA <i>WEB OF SCIENCE</i> COM A PALAVRA-CHAVE <i>MULTIFERROIC</i> (FONTE: <i>WEB OF SCIENCE</i> [3]).	2
FIGURA 1.2 - NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS POR ANO EM BUSCA NA <i>WEB OF SCIENCE</i> COM A PALAVRA-CHAVE “ <i>SPRAY PYROLYSIS</i> ” (FONTE: <i>WEB OF SCIENCE</i> [3]).	3
FIGURA 4.1- DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [2].	7
FIGURA 4.2- ANÁLISE DIELÉTRICA: (A) CONSTANTE DIELÉTRICA (ϵ_r) E (B) PERDA DIELÉTRICA ($\tan\delta$) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM VANÁDIO (BFV), LANTÂNIO (BLF) E AMBOS (BLFV) (ADAPTADO DE YU <i>ET AL.</i> [15]).	9
FIGURA 4.3- IMAGEM POR MEV DE UM FILME BFO OBTIDO VIA <i>SPIN COATING</i> : (A) SUPERFÍCIE DE TOPO E (B) <i>CROSS-SECTION</i> [47].	12
FIGURA 4.4 - ESBOÇO DO APARATO UTILIZADO NA TÉCNICA DE <i>SPRAY</i> PIRÓLISE: (A) <i>ESD</i> E (B) <i>PSD</i> (FONTE: AUTORIA PRÓPRIA).	14
FIGURA 4.5 - IMAGEM DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO NA EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE E DA SUA CHEGADA NA SUPERFÍCIE EM DIFERENTES FORMAS: LÍQUIDA, PRECIPITADO, VAPOR OU EM PÓ (ADAPTADO DE NAKARUK <i>ET AL.</i> [58]).	17
FIGURA 4.6 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO NA MORFOLOGIA DO FILME	17
FIGURA 4.7 - IMAGEM DE MEV DAS SUPERFÍCIES DOS FILMES DE ZIRCÔNIA DEPOSITADAS UTILIZANDO PROPORÇÃO DE BUTIL CARBITOL/ETANOL (1:1) NAS TEMPERATURAS DE SUBSTRATO: (A) 200, (B) 250, (C) 300 E (D) 350°C (PEREDNIS <i>ET AL.</i> [10]).	18
FIGURA 4.8 - IMAGEM DE MEV DA SUPERFÍCIE DEPOSITADA (YSZ) A 350°C, COM CONCENTRAÇÃO 0,1 MOL/L. SOLUÇÃO PRECURSORA: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2(\text{AQ}) + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ETANOL (50 VOL%) + BUTIL CARBITOL (50 VOL%) [10].	19
FIGURA 4.9 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTÍCULAS EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DO AR DE DEPOSIÇÃO [10].	21
FIGURA 4.10 - IMAGEM DO MECANISMO DA CATÁLISE SOBRE O SEMICONDUTOR [63].	22

FIGURA 4.11–(A) IMAGEM ILUSTRATIVA DE UM EXPERIMENTO FOTOVOLTAICO COM UM MONOCRISTAL DE BFO;(B) SUA RESPOSTA EM CORRENTE QUANDO EXCITADO POR LUZ VISÍVEL (ADAPTADO DE SPALDIN <i>ET AL.</i> [71]).....	23
FIGURA 5.1 - FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA EMPREGADA NESTE TRABALHO.....	24
FIGURA 5.2 - IMAGEM DO ESQUEMA DE DEPOSIÇÃO UTILIZADO NESTE TRABALHO.....	28
FIGURA 5.3 - FOTOGRAFIA DO ATOMIZADOR CONSTRUÍDO COM SUPORTE EM INOX E ATOMIZADOR EM VIDRO.....	28
FIGURA 5.4 – IMAGENS DO <i>SPRAY</i> FORMADO PELA ATOMIZAÇÃO DA SOLUÇÃO UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE: (A) IMAGEM FOTOGRÁFICA ORIGINAL E (B) IMAGEM TRATADA POR <i>SOFTWARE</i>	31
FIGURA 6.1 – IMAGEM TRATADA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO <i>SPRAY</i> FORMADO A PARTIR DE SOLUÇÕES PREPARADAS COM OS DIFERENTES SOLVENTES: (A) ETANOL/BUTIL CARBITOL (1:1), (B) ETILENOGLICOL E (C) ÁGUA.....	34
FIGURA 6.2 – VISCOSIDADE E ÂNGULO DO CONE DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS UTILIZADAS.	37
FIGURA 6.3 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ETANOL/BUTIL CARBITOL (1:1) E DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM.	38
FIGURA 6.4 – IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ETILENOGLICOL E DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM.	39
FIGURA 6.5 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ÁGUA PURA E DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM.....	40
FIGURA 6.6 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO UTILIZANDO ETANOL E BUTIL CARBITOL EM PROPORÇÃO (1:1) COMO SOLVENTE, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 200°C (A) E (B); 250°C (C) E (D); 300°C (E) E (F); E 350°C (G) E (H).....	42
FIGURA 6.7 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO UTILIZANDO ETANOL E BUTIL CARBITOL EM PROPORÇÃO (1:1) COMO SOLVENTE, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 200 MM E EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 200°C (A) E (B); 250°C (C) E (D); 300°C (E) E (F); E 350°C (G) E (H).....	44

FIGURA 6.8 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO UTILIZANDO ETILENOGLICOL COMO SOLVENTE, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 200°C (A) E (B); 250°C (C) E (D); 300°C (E) E (F);E 350°C (G) E (H).	46
FIGURA 6.9 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO UTILIZANDO ETILENOGLICOL COMO SOLVENTE, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 200 MM E EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 200°C (A) E (B); 250°C (C) E (D); 300°C (E) E (F); E 350°C (G) E (H).	48
FIGURA 6.10 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 200°C (A) E (B); 250°C (C) E (D); 300°C (E) E (F);E 350°C (G) E (H).	50
FIGURA 6.11 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME COMO-DEPOSITADO UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 200 MM E EM DIFERENTES TEMPERATURAS: 200°C (A) E (B); 250°C (C) E (D); 300°C (E) E (F);E 350°C (G) E (H).	52
FIGURA 6.12 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) E TERMODIFERENCIAL (ATD) REALIZADA EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO DO FILME COMO-DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ETANOL/BUTIL CARBITOL (1:1) COMO SOLVENTE.....	53
FIGURA 6.13 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) E TERMODIFERENCIAL (ATD) REALIZADA EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO DO FILME COMO-DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ETILENOGLICOL COMO SOLVENTE.....	55
FIGURA 6.14 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) E TERMODIFERENCIAL (ATD) REALIZADA EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO DO FILME COMO-DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE.	56
FIGURA 6.15– DIFRATOGRAMA DOS FILMES COMO-DEPOSITADO A 200°C E TRATADO A 550°C POR 1H, UTILIZANDO ETANOL/BUTIL CARBITOL COMO SOLVENTE.....	57
FIGURA 6.16 - DIFRATOGRAMA DOS FILMES COMO-DEPOSITADO A 200°C E TRATADO A 550°C POR 1H, UTILIZANDO ETILENOGLICOL COMO SOLVENTE.....	58
FIGURA 6.17 – DIFRATOGRAMAS DOS FILMES COMO-DEPOSITADO A 200°C E TRATADO A 550°C POR 1H, UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE.	59
FIGURA 6.18 - ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS DEPOSITADAS COM DIFERENTES SOLVENTES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1H.....	60

FIGURA 6.19 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ETANOL/BUTIL CARBITOL (1:1) APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1 HORA, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM.....	61
FIGURA 6.20 - IMAGEM POR MEV DO CORTE TRANSVERSAL DO FILME DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ETANOL/BUTIL CARBITOL (1:1) APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1 HORA, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E COM AUMENTOS DE (A) 1000X E (B) 5000X.	62
FIGURA 6.21 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ETILENOGLICOL APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1 HORA, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM.	63
FIGURA 6.22 - IMAGEM POR MEV DO CORTE TRANSVERSAL DO FILME DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ETILENOGLICOL APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1 HORA, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E COM AUMENTOS DE (A) 1000X E (B) 5000X.....	64
FIGURA 6.23 - IMAGEM POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ÁGUA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1 HORA, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM.	65
FIGURA 6.24 - IMAGEM POR MEV DO CORTE TRANSVERSAL DO FILME DEPOSITADO A 200°C, UTILIZANDO ÁGUA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1 HORA, DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E COM AUMENTOS DE (A) X1000 E (B) X5000.....	66
FIGURA 6.25 – IMAGEM COM OS MAPAS DE RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS DEPOSITADAS A 200°C COM DISTÂNCIA DE 170 MM E TRATADAS TERMICAMENTE A 550°C POR 1 HORA COM DIFERENTES SOLVENTES: (A) ETANOL/BUTIL CARBITOL, (B) ETILENOGLICOL, (C) ÁGUA E (D) VALORES MÉDIOS DE RUGOSIDADE (R_A).	68
FIGURA 6.26 – VALORES DE RUGOSIDADE (R_A) DA SUPERFÍCIE DOS FILMES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1 HORA, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO, PARA OS DIFERENTES SOLVENTES, UTILIZANDO UMA DISTÂNCIA DE DEPOSIÇÃO DE 170 MM.	69
FIGURA 6.27 - IMAGEM DE MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DOS FILMES DEPOSITADOS A 300°C (A) E 350°C (B), UTILIZANDO ETANOL/BUTIL CARBITOL (1:1), COM DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E TRATADOS TERMICAMENTE A 550°C/1H.	71

FIGURA 6.28 - IMAGEM DE MAPEAMENTO QUÍMICO POR <i>EDS</i> DOS FILMES DEPOSITADOS A 300°C (A) E 350°C (B), UTILIZANDO ETILENOGLICOL, COM DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E TRATADOS TERMICAMENTE A 550°C/1H.	73
FIGURA 6.29 - IMAGEM DE MAPEAMENTO QUÍMICO POR <i>EDS</i> DOS FILMES DEPOSITADOS A 300°C (A) E 350°C (B), UTILIZANDO ÁGUA, COM DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E TRATADOS TERMICAMENTE A 550°C/1H.	74
FIGURA 6.30 – ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS FILMES DEPOSITADOS UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES E POSTERIORMENTE TRATADOS A 550°C POR 1 HORA.	75
FIGURA 6.31 - DIAGRAMA DE NYQUIST EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS FILMES DEPOSITADOS A 200°C COM DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E TRATADOS TERMICAMENTE A 550°C/1H UTILIZANDO AS SOLUÇÕES: ETANOL/BUTIL CARBITOL (1:1) COM TEMPERATURAS VARIANDO DE 100-500°C (A) E UMA AMPLIAÇÃO DAS CURVAS NAS TEMPERATURAS ENTRE 375-500°C (B); ETILENOGLICOL COM TEMPERATURAS VARIANDO DE 100-500°C (C) E UMA AMPLIAÇÃO DAS CURVAS NAS TEMPERATURAS ENTRE 375-500°C (D); ÁGUA COM TEMPERATURAS VARIANDO DE 100-500°C (E) E UMA AMPLIAÇÃO DAS CURVAS NAS TEMPERATURAS ENTRE 375-500°C (F).....	78
FIGURA 6.32 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (Σ) DOS FILMES DEPOSITADOS A 200°C COM DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E TRATADOS TERMICAMENTE A 550°C/1H, EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DA TEMPERATURA: (A) ETANOL/BUTIL CARBITOL (1:1), (B) ETILENOGLICOL E (C) ÁGUA.	80
FIGURA 6.33 - CURVA DE ARRHENIUS PARA A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DEPOSITADAS A 200°C COM DISTÂNCIA DO ATOMIZADOR DE 170 MM E TRATADOS TERMICAMENTE A 550°C/1H COM ETANOL: BUTIL CARBITOL (1:1), ETILENOGLICOL E ÁGUA.	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - PRINCIPAIS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E SUAS RESPECTIVAS ÁREAS DE APLICAÇÃO.....	11
TABELA 5.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS PARA A DEPOSIÇÃO DOS FILMES.	25
TABELA 6.1 – VALORES ESTIMADOS PARA O DIÂMETRO MÁXIMO DE GOTA ($D_{MÁX}$) FORMADO A PARTIR DO <i>SPRAY</i> ATOMIZADO.....	36
TABELA 6.2 – OS VALORES DE TAMANHO DE CRISTALITO E ESPESSURA DOS FILMES OBTIDOS, UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 550°C POR 1 HORA...	66
TABELA 6.3 – TRABALHOS DE OBTENÇÃO DO BFO PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS.....	76
TABELA 6.4 – VALORES ESTIMADOS DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DOS DADOS MOSTRADOS NA CURVA DE ARRHENIUS.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

T_c – temperatura de Curie

T_N – temperatura de Néel

ϵ – constante dielétrica

$\tan \delta$ – perda dielétrica

σ – condutividade elétrica

P_r – polarização remanescente

E_c – campo coercitivo

IBM – *International Business Machines*

CVD – *chemical vapour deposition* (deposição química a vapor)

LFDD – *low frequency dielectric dispersion* (dispersão dielétrica em baixa frequência)

PLD – *pulse laser deposition* (deposição por laser pulsado)

ESD – *electrostatic spray deposition* (deposição por *spray* eletrostático)

PSD – *pressurized spray deposition* (deposição por *spray* pressurizado a ar)

ATG – análise termogravimétrica

ATD – análise termodiferencial

DRX – difração de raios X

EI - espectroscopia de impedância

MEV – microscopia eletrônica de varredura

FeRAM – *ferroelectric random access memory* (memória ferroelétrica de acesso aleatório)

P_s – polarização de saturação

C – capacitância

P – polarização

D_c - tamanho de cristalito;

λ - comprimento de onda dos raios X;

β - largura do pico de difração medida a meia altura;

θ - ângulo correspondente ao pico.

c - velocidade da luz (3×10^8 m/s)

h - constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s)

RESUMO

Este trabalho investigou a deposição de filmes finos de ferrita de bismuto (BFO) através da técnica *spray* pirólise utilizando sais inorgânicos como precursores em diferentes solventes e silício como substrato, visando a deposição em menor temperatura e a obtenção de diferentes morfologias de superfície. Para tanto, foram utilizados água, etilenoglicol e etanol/butil carbitol (1:1) como solventes na preparação da solução a ser aspergida. Foram realizadas deposições com diferentes temperaturas do substrato: 200, 250, 300 e 350°C para cada solvente utilizado. A deposição de filmes BFO em baixas temperaturas (200°C) favoreceu a formação de filme. Para o solvente etilenoglicol (maior ponto de ebulição), verifica-se a formação de filmes porosos, já para o solvente etanol/butil carbitol (1:1) foi verificada a formação de filmes densos com a presença de trincas. As análises termogravimétricas (ATG) e termodiferenciais (ATD) foram realizadas para os filmes como-depositados a 200°C com diferentes solventes.

Após a deposição, as amostras foram tratadas termicamente a 550°C por 1h, visando a formação da fase cristalina BiFeO₃ com estrutura romboédrica. Os filmes foram analisados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram a obtenção da fase cristalina do BiFeO₃ após o tratamento térmico a 550°C/1h com a presença de fase secundária. As imagens de MEV evidenciaram a formação de filmes independente do solvente utilizado para a temperatura de 200°C. Contudo, o aumento da temperatura promoveu a formação de partículas sobre o substrato e não uma formação contínua de filme, evidenciada pela composição elementar medida através de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). A caracterização elétrica dos filmes foi realizada utilizando espectroscopia de impedância (EI) em função da temperatura, sendo observada maior condutividade para o filme depositado com etilenoglicol. A fase BFO não estequiométrica evidenciada por DRX pode explicar as diferentes condutividades elétricas mensuradas por EI quando utilizado diferentes solventes. As propriedades ópticas foram medidas utilizando-se espectroscopia de reflectância difusa, encontrando-se um *band gap* entre 2,23 – 2,26 eV.

Palavras – chave: filmes, deposição química, ferrita de bismuto.

ABSTRACT

This research investigated the deposition of thin films of bismuth ferrite (BFO) on silicon substrate using the spray pyrolysis technique based on inorganic salts as precursors. For this purpose water, ethylene glycol and ethanol/butyl carbytol (1:1) were used as solvents to prepare the solution for spraying. The depositions were carried out with different substrate temperatures for each solvent used: 200, 250, 300 and 350°C. The film deposition at low temperatures (200°C) promotes the formation of cracks due to the arrival of the liquid state from droplets sprayed by the atomizer. When using solvent ethanol/butyl carbytol (1:1) the formation of dense films was verified for the different depositions. The thermal gravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were performed for the as-deposited films at 200°C with different solvents for the study of possible reactions of thermal decomposition.

The BFO films were heated at 550°C for one hour aiming to the formation of the crystalline state BiFeO_3 with rhombohedral structure. The films were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) before and after treatment. The XRD showed the crystalline state obtained after the heat treatment at 550°C/1h. It was observed the formation of non-stoichiometric composition on the film. The SEM images showed formation of films regardless of the solvent used for the temperature to 200°C. However, the increase temperature promotes the formation of particles on the substrate. Applying the ethylene glycol solvent the formation of porous films appeared, since for ethanol/butyl carbytol (1:1) was observed the formation of dense films with the presence of cracks. The electrical characterization of the films will be performed using impedance spectroscopy (IS) coupled to a furnace in order to vary the temperature of the measures. The film deposited with ethylene glycol presents a major electrical conductivity than films deposited using ethanol/butyl carbytol or water. This behavior can be associated with a non-stoichiometric composition of BFO. Moreover, the optical properties were obtained by diffuse reflectance spectroscopy. The films present a band gap between 2.23 and 2.26 eV, approximately.

Keywords: films, chemical deposition, bismuth ferrite.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novos materiais que apresentem propriedades inovadoras e com potencial para aplicações tecnológicas, principalmente nas áreas de energia e eletrônica, necessitam de desenvolvimento contínuo. Com isso, os materiais ferroelétricos, ferromagnéticos e multiferróicos possibilitam uma gama de aplicações nos campos da microeletrônica e nanotecnologia, com funções em dispositivos eletrônicos como sensores, memórias e mais recentemente em células fotovoltaicas e processos de fotocatalise.

Desde a descoberta do mineral CaTiO_3 com estrutura perovskita no século XIX, os estudos com os compostos com essa estrutura foram importantes para o desenvolvimento de materiais com as propriedades que tal estrutura oferece no campo da ferroeletricidade e piezoeletricidade [1].

Aliado a isso, tem-se também o desenvolvimento dos materiais magnéticos como consequência da compreensão dos fenômenos de *spin* do elétron. Porém, ambas as tecnologias, ferroelétricos e ferromagnéticos, caminharam separadamente. Atualmente, os materiais multiferróicos são de grande interesse por apresentarem acoplamento magnetoelétrico. A ferroeletricidade ocorre devido ao nível $6s^2$ do íon Bi^{+3} , enquanto o preenchimento parcial do nível $3d$ do íon Fe^{+3} promove o comportamento magnético [2].

Verifica-se na última década um aumento substancial em pesquisas utilizando o termo *multiferroic*. A Figura 1.1 apresenta o levantamento realizado no banco de dados *web of science* para o termo *multiferroic*, mostrando o número de publicações entre os anos de 2000 e 2015 [3].

Dentre tais materiais, a ferrita de bismuto (BiFeO_3) apresenta boas características com altas temperaturas de Curie ($T_c = 1103 \text{ K}$) e de Néel ($T_N = 643 \text{ K}$), que o transforma em bom candidato para aplicações em temperatura ambiente além deste composto apresentar potencialidade para aplicações como catalisadores em fotocatalise [4, 5] e em células solares [6, 7].

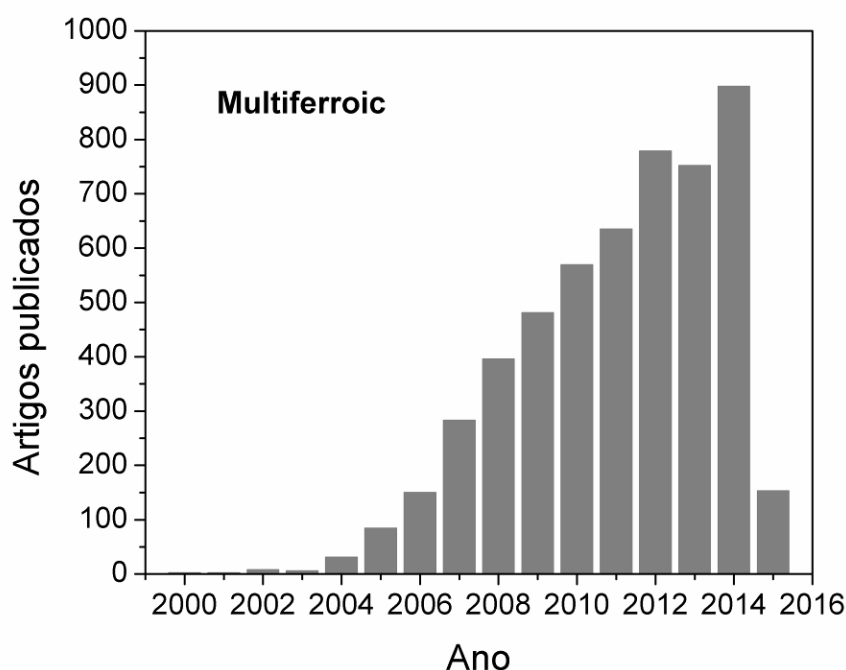


Figura 1.1- Número de artigos publicados por ano em busca na *web of science* com a palavra-chave *multiferroic* (fonte: *web of science* [3]).

As propriedades citadas tornam o óxido ferrita de bismuto (BFO) um material diferenciado por apresentar propriedades de interesse tecnológico e temperaturas de limite de trabalho, T_c e T_N , elevadas quando comparado com compostos multiferróicos similares.

Ao contrário do sistema titanato zirconato de chumbo (PZT), material altamente empregada na indústria de piezoelétricos e ferroelétricos, o sistema BFO se torna atraente também uma vez que não apresenta chumbo em sua composição [8].

Tendo em vista que a Nanotecnologia permite a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas dos materiais com dimensões convencionais, aliando isso aos estudos com materiais multiferróicos, abre se um campo na busca e obtenção de filmes finos. Para isso, a técnica de deposição *spray* pirólise torna-se boa ferramenta para obtenção de filmes submicrométricos e nanométricos [9,10, 11].

Existe uma gama de parâmetros na técnica *spray* pirólise, tais como substrato de deposição, concentração de precursores, solvente utilizado na solução precursora, temperatura do substrato, fluxo da solução, etc. Os diversos parâmetros

envolvidos devem ser levados em conta no momento da deposição, pois exerce grande influência na obtenção de uma morfologia e microestrutura específica. Além desses, tem-se que considerar aspectos como atmosfera de deposição, temperaturas de tratamento térmico posterior ao processo de deposição entre outros fatores, como diferença entre a expansão térmica do filme e substrato [10].

A Figura 1.2 apresenta o levantamento realizado no banco de dados *web of science* para o termo *spray pyrolysis*, mostrando o número de publicações entre os anos de 2000 e 2015. Percebe-se um salto de aproximadamente 200 publicações no ano de 2000 para 1000 publicações nos últimos dois anos. A tendência reflete o uso da técnica tanto para produção de pós quanto para deposição de filmes finos.

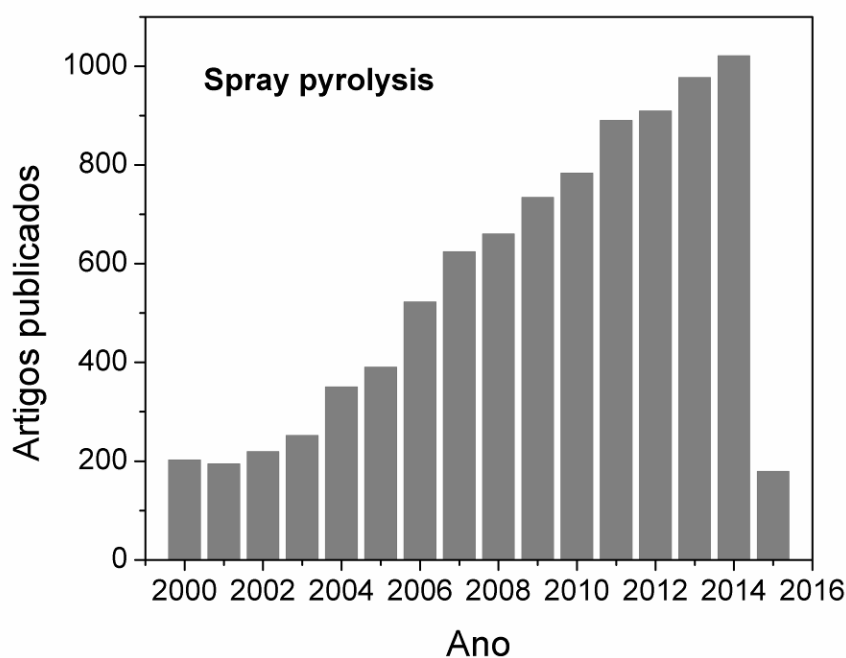


Figura 1.2 - Número de artigos publicados por ano em busca na *web of science* com a palavra-chave “*spray pyrolysis*” (fonte: *web of science* [3]).

As pesquisas desenvolvidas na área de obtenção de filmes finos de BiFeO_3 vem utilizando técnicas como *sputtering*, *dip-coating* e em maior proporção a técnica de *spin coating*. O método por *spray* pirólise empregado por Siwach *et al.* [6, 9], Gujar *et al.* [12] para obtenção dos filmes densos de BiFeO_3 apresentaram resultados voltados a determinação de propriedades estruturais e da temperatura de

formação para a fase BFO. Os autores depositaram o filme a 300°C, sendo necessário um tratamento térmico subsequente a 550°C para a formação da fase cristalina BFO.

Por outro lado, existem poucos trabalhos na literatura investigando a deposição de filmes BiFeO₃ em temperaturas inferiores a 300°C. Além disso, o estudo de deposição com a utilização de diferentes solventes é pouco explorada. O etanol/butilcarbitol vem sendo muito aplicada na deposição de componentes para células a combustível, mas ainda ausente em deposições para o sistema BFO. A atomização do *spray*, associada com os parâmetros mencionados permitem uma busca por filmes com diferentes microestruturas.

Assim, o controle da técnica de *spray* pirólise, investigada a partir da relação entre parâmetros de sínteses de filmes finos de BiFeO₃ e a microestrutura resultante, bem como a relação desta com as propriedades associadas, é fundamental para que se possam desenvolver filmes com um conjunto de características que os potencializem para aplicações tecnológicas. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese de doutorado é a obtenção de filmes de ferrita de bismuto (BFO) sobre substrato denso de silício (Si) através da técnica de *spray* pirólise e sua caracterização microestrutural e de propriedades elétricas e ópticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a execução do trabalho, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Projetar, montar e analisar as características do equipamento de *spray* pirólise, em laboratório, para controlar os parâmetros de interesse;
- Depositar filmes finos de BFO sobre substrato denso, para avaliar e caracterizar o processo de deposição;
- Analisar e estudar a morfologia dos filmes obtidos, correlacionando com os parâmetros controlados tais como solução precursora, fluxo da solução, distância de deposição e temperatura do substrato na deposição;
- Realizar tratamentos térmicos nos filmes obtidos e caracterizar os filmes quanto à composição química e estrutura cristalina;
- Realizar caracterização elétrica dos filmes depositados;
- Realizar caracterização óptica dos filmes depositados.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO

Este trabalho apresentou algumas limitações quanto à reprodutibilidade dos filmes obtidos devido ao aparato construído:

a) O material refratário que suporta a chapa aquecedora do substrato não oferece isolamento térmico perfeito. Quando a solução aspergida chega ao substrato pode provocar uma queda na temperatura da chapa, promovendo interrupção na aspersão da solução até atingir a temperatura desejada. Com isso, o tempo de deposição pode variar, dependendo da distância e do solvente utilizado;

b) O controle de temperatura do substrato é realizado pelo contato do termopar sobre um substrato de referência, posicionado próximo à amostra, limitando o controle da temperatura real;

c) Os tratamentos térmicos dos filmes foram realizados em forno elétrico do tipo mufla. Logo, a reprodução do tratamento térmico em fornos com dimensões, potência e aspectos de geometria diferentes deve ser levada em conta;

d) O atomizador da solução foi projetado e construído em laboratório utilizando pipetas de vidro. Assim, o cone de aspersão pode influenciar na distribuição de tamanho das gotas, estudo esse não realizado neste trabalho;

e) Por fim, as amostras com dimensões aproximadas de 10 x 10 mm² foram posicionadas na região central do cone gerado pelo atomizador. Substratos com dimensões maiores não foram investigados.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 FERRITA DE BISMUTO (BiFeO_3)

4.1.1 Propriedades estruturais

O óxido de ferro bismuto pode apresentar diversas fases, as quais podem ser observadas no diagrama binário ($\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$), na Figura 4.1. Para a formação do composto BiFeO_3 , são necessárias partes iguais de óxidos de bismuto e ferro. Além disso, o diagrama mostra uma formação dessa fase em região bem estreita do diagrama.

Com isso, normalmente ocorre formação de um composto não estequiométrico devido à formação de fases secundárias, indesejáveis quando se necessita a fase BiFeO_3 . Diversos autores relatam dificuldades em se obter uma fase pura deste sistema, pois existe também um processo de volatilização do bismuto com o aumento da temperatura. Logo, um bom controle do processamento do material se torna essencial para dominar seu comportamento multiferróico [2, 13, 14].

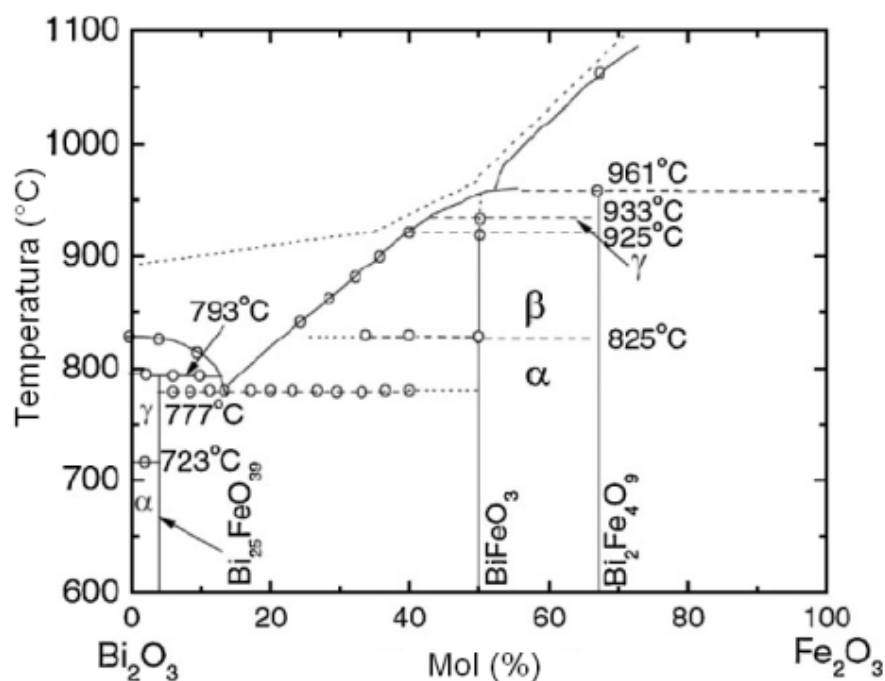


Figura 4.1- Diagrama de fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [2].

O diagrama informa uma transformação de fase desse composto à temperatura de aproximadamente 825°C. Essa transição é conhecida como transição $\alpha \rightarrow \beta$ do composto BiFeO_3 , promovendo uma contração volumétrica na rede cristalina. Tal fenômeno é acompanhado por um pico nos valores da constante dielétrica (ϵ), devido à transformação de fase ferroelétrica - paraelétrica.

4.1.2 Dopagem dos sítios A e B

Neste óxido, os sítios A (Bi^{+3}) e B (Fe^{+3}) podem ser ocupados por outros elementos metálicos como La^{+3} , Nb^{+5} , Ba^{+2} , Ti^{+4} , Mn^{+4} , etc. A dopagem possibilita conferir comportamento distinto eletricamente e magneticamente, isso é de interesse quando se deseja melhorar o comportamento quanto à condutividade elétrica (σ), constante dielétrica (ϵ), polarização remanescente (P_r), campo coercitivo (E_c), dentre outras.

O bismuto apresenta tendência de volatilização parcial quando submetido a tratamentos térmicos e processos de sinterização, ocasionando assim a formação de defeitos e conseqüentemente provocando aumento da condutividade elétrica. Como a ferrita de bismuto já tende a apresentar uma resistividade baixa, torna-se essencial a substituição deste elemento por outros com maior estabilidade térmica.

A Figura 4.2 mostra a influência na constante dielétrica e perda dielétrica quando ocorre a dopagem de lantânio no sítio A e de vanádio no sítio B do sistema BFO. Yu *et al.* [15] investigaram a influência destes elementos na dopagem dos sítios A e B, verificando que a dopagem pode melhorar as propriedades dielétricas, visto que quando ocorre a dopagem simultânea dos sítios com lantânio e vanádio, percebe-se a estabilização da constante dielétrica bem como uma menor perda dielétrica para o composto dopado (BLFV).

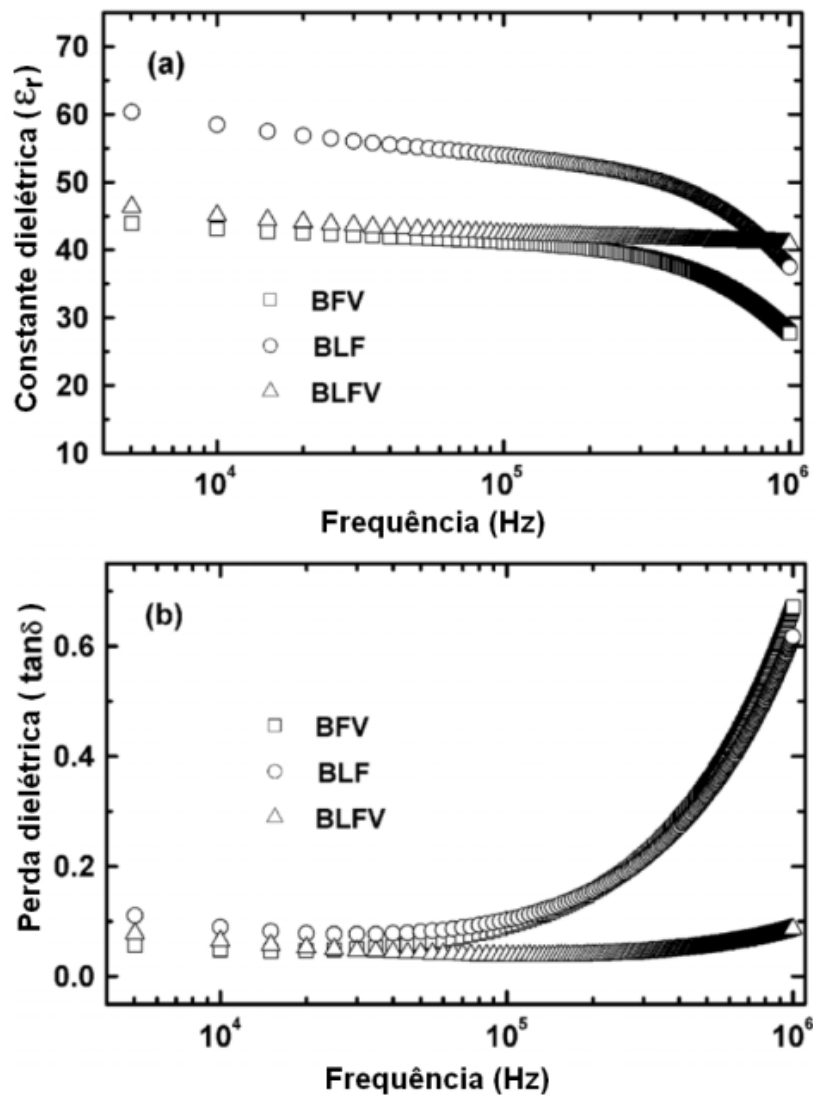


Figura 4.2- Análise dielétrica: (a) constante dielétrica (ϵ_r) e (b) perda dielétrica ($\tan\delta$) em função da frequência para as amostras dopadas com vanádio (BFV), lantânio (BLF) e ambos (BLFV) (adaptado de YU *et al.* [15]).

4.2 FILMES FINOS

O desenvolvimento comercial nesta área foi iniciado com monocristais piezoelétricos para aplicações como transdutores, mais especificamente em sonares, no período da 2ª Guerra Mundial, quando havia uma grande força motriz para o avanço destas pesquisas.

As memórias não voláteis usando ferroelétricos foi proposto inicialmente em 1952, utilizando um cristal de titanato de bário (BaTiO_3) com espessura de 300 μm . Empresas como IBM e Ford investiram de forma pioneira, iniciando assim um avanço tecnológico na comercialização de produtos ferroelétricos [16]. Entretanto, a

utilização de materiais monocristalinos acarreta em elevados custos, tornando-os praticamente inviáveis. Com isso, tecnologias utilizando materiais policristalinos se tornam interessantes. Recentemente, os filmes finos ferroelétricos vêm sendo estudados exaustivamente para aplicação em dispositivos eletrônicos.

O titanato zirconato de chumbo (PZT) e o tantalato de bismuto estrôncio (SBT) são bons candidatos para filmes finos para este tipo de dispositivo, onde o baixo consumo energético, espaço físico reduzido e maior capacidade de armazenamento de dados torna os *NVFRAMs* mais leves e funcionais. As memórias ferroelétricas apresentam baixo gasto energético quando comparado com as memórias magnéticas. Além disso, o tempo de acesso para escrever ou ler uma informação alocada nos domínios ferroelétricos é da ordem de nanosegundos. Comercialmente, empresas como a Fujitsu, Samsung, Matsushita apresentam tempos de acesso de 100 ns, 60 ns e 60ns, respectivamente [17].

Os filmes finos são utilizados em diversas aplicações tecnológicas como revestimento para proteção contra corrosão [18], aplicações ópticas [19], dispositivos eletrônicos [20], sensores [21, 22], barreiras térmicas [23, 24], células solares [25, 26, 27], etc. Diversas técnicas podem ser empregadas para a deposição de filmes finos, sendo os mesmos divididos em métodos físicos e químicos.

As técnicas de deposição como *laser ablation* [28], *sputtering* [29] são algumas das técnicas por método físico. Este método requer altos investimentos devido a necessidade de aparatos sofisticados com funções de controle de processo na deposição. Por outro lado, o método é amplamente empregado na indústria de semicondutores e microeletrônica por possibilitar um bom controle dos defeitos produzidos nestes filmes.

O método químico tem como técnicas: *dip-coating* [30, 31], *spin-coating* [32, 33, 34], *metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD)* [35], *spray* pirólise [10, 12, 36, 42], entre outras. De forma geral, este método possibilita menores custos no processo de deposição, algumas de suas técnicas permite a construção de aparatos de pequeno porte como *dip-coating* e *spin-coating*. Este método vem sendo muito empregado no meio acadêmico e em pesquisas no desenvolvimento de novos materiais.

O método químico requer uma solução precursora para a obtenção dos filmes. A Tabela 4.1 apresenta as principais técnicas de deposição e os respectivos campos de atuação destas na indústria ou em pesquisas científicas e tecnológicas.

Tabela 4.1 - Principais técnicas de deposição e suas respectivas áreas de aplicação.

Técnica	Custo	Aplicações	Referências
<i>Dip coating</i>	Baixo	Sensores, revestimentos protetores, fotocatalise, células a combustível, etc.	[31], [37]
<i>Spin coating</i>	Baixo	Sensores, revestimentos protetores, fotocatalise, células a combustível, etc.	[33], [38], [39], [40], [47], [41]
<i>Spray pirólise</i>	Baixo	Células a combustível, sensores, revestimentos protetores, catalisadores, etc.	[9], [10], [12], [36], [62], [42]
<i>Sputtering</i>	Alto	Dispositivos eletrônicos	[29], [43], [44], [45], [46], [49], [50], [51], [52], [53].

4.3 PRINCIPAIS TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE BiFeO₃

4.3.1 Sol-gel

O sol-gel é uma rota química para síntese de materiais e ou deposição de filmes. A utilização do sol-gel para deposição de filmes finos pode ocorrer através das rotas *dip coating* ou *spin coating*. O procedimento de deposição exige a preparação de uma solução precursora, podendo ser de origem orgânica (alcóxidos) ou via inorgânica (nitratos e cloretos) dos íons metálicos de interesse. A técnica sol-gel é de baixo custo, no entanto muitas vezes limita-se a uma escala de produção pequena. Além disso, o uso de precursores orgânicos tais como os alcóxidos podem promover aumento do custo na deposição de filmes.

O *dip coating* é uma técnica na qual se mergulha um substrato na solução precursora, controlando velocidade de imersão, concentração da solução, quantidade de imersões, viscosidade da solução, etc. Popa *et al.* obtiveram filmes de BFO utilizando *dip coating* após tratamento térmico a 600°C, com espessura inferior a 1 μm [31]. Porém, o controle de espessura é dificultado uma vez que a técnica apresenta tendência na formação de um gradiente de espessura em função do acúmulo de líquido na região inferior do substrato, quando o mesmo é retirado da solução.

Na técnica de *spin coating* a solução é gotejada no centro de um substrato que posteriormente é colocado em alta rotação (3000 - 15000 rpm). Com isso, promove-se o molhamento do substrato, partindo do centro para a borda do substrato. Lin *et al.* depositaram filmes de BFO através do *spin coating*, observando alterações na superfície dos filmes tratados termicamente em temperaturas de 550, 600 e 650°C. Os filmes tratados termicamente acima de 550°C apresentaram fase secundária de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [33]. A Figura 4.3 apresenta imagens de uma microestrutura do filme BFO obtido via *spin coating* [47].

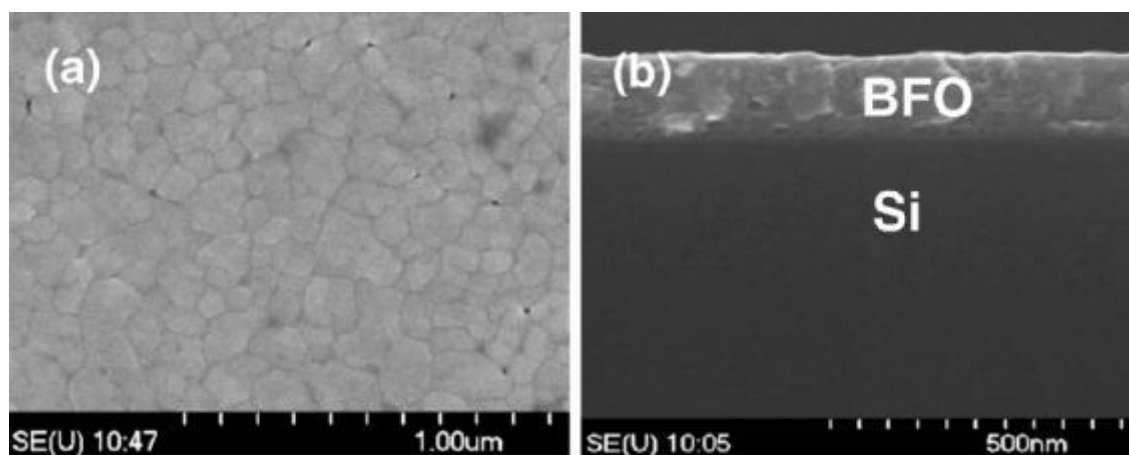


Figura 4.3- Imagem por MEV de um filme BFO obtido via *spin coating*: (a) superfície de topo e (b) *cross-section* [47].

4.3.2 Sputtering

A técnica *sputtering* consiste basicamente em uma câmara de vácuo onde estão presentes dois eletrodos que formaram um plasma em gás inerte transferindo o material do alvo (*target*), conhecido como cátodo, para o substrato fixado em outro eletrodo (ânodo) [48].

Kim *et al.* [49] depositaram filmes de BFO dopado com Mn através da pulverização catódica por radio frequência (*radio frequency sputtering*). Os filmes apresentaram propriedades promissoras para aplicações em memórias *FeRAM*.

Diversos autores como Ternon *et al.* [50], Yan *et al.* [51], Chiu *et al.* [52] e Nakashima *et al.*[53] depositaram filmes de BFO através da técnica *sputtering* e verificaram bom comportamento ferroelétrico voltado para aplicações em dispositivos de memória. A técnica permite bom controle de composição química bem como boa reprodutibilidade, o que justifica seu emprego na indústria de semicondutores.

4.3.3 Pulse laser deposition (PLD)

A deposição por laser pulsado (*pulse laser deposition* - PLD) consiste em um mecanismo similar ao *sputtering*. Porém, o plasma é formado através do laser que atinge o alvo, arrancando os íons, devido a energia incidente proveniente do laser sobre o alvo. Essa técnica apresenta a vantagem de depositar filmes com a mesma composição química do alvo.

Além disso, a técnica *PLD* vem sendo muito empregada para a deposição de multicamadas com diferentes compostos. Sharma *et al.* [54] depositaram ferrita de bismuto e titanato de bário (BFO-BTO) em multicamadas e verificaram aumento significativo tanto na Polarização de saturação (P_s) quanto na Magnetização de saturação (M_s) quando depositados 4 camadas dos filmes. Os estudos de Sharma *et al.* [54] bem como de outros autores Esat *et al.* [55], Duan *et al.* [56] e Bygrave *et al.* [57] evidenciam forte acoplamento multiferróico entre os comportamentos ferroelétricos e ferromagnéticos da ferrita de bismuto.

4.4 SPRAY PIRÓLISE

Spray pirólise é uma técnica simples e de baixo custo para a obtenção de filmes finos, além de possibilitar a produção de pós nanoestruturados. A técnica ainda se apresenta como boa ferramenta para obtenção de filmes submicrométricos e ou até mesmo da ordem nanométrica [9, 58].

A técnica *spray* pirólise pode ser empregada de duas formas: deposição pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre o bico atomizador e o

substrato (*Electrostatic Spray Deposition - ESD*) ou por atomização da solução por pressão de ar comprimido (*Pressurized Spray Deposition - PSD*). O esquema dos aparatos pode ser visto na Figura 4.4.

Os parâmetros da técnica como: temperatura do substrato, fluxo da solução precursora, precursor dos íons, solvente, distância entre substrato de atomizador da solução, aditivos e taxa de deposição são características importantes para a compreensão dos fenômenos envolvidos na obtenção dos filmes. Existem aspectos como a atmosfera na deposição, temperaturas de tratamento térmico posterior à deposição entre outros fatores como diferença entre a expansão térmica do filme e substrato que exercem influência na microestrutura e formação de fases cristalinas do filme [10].

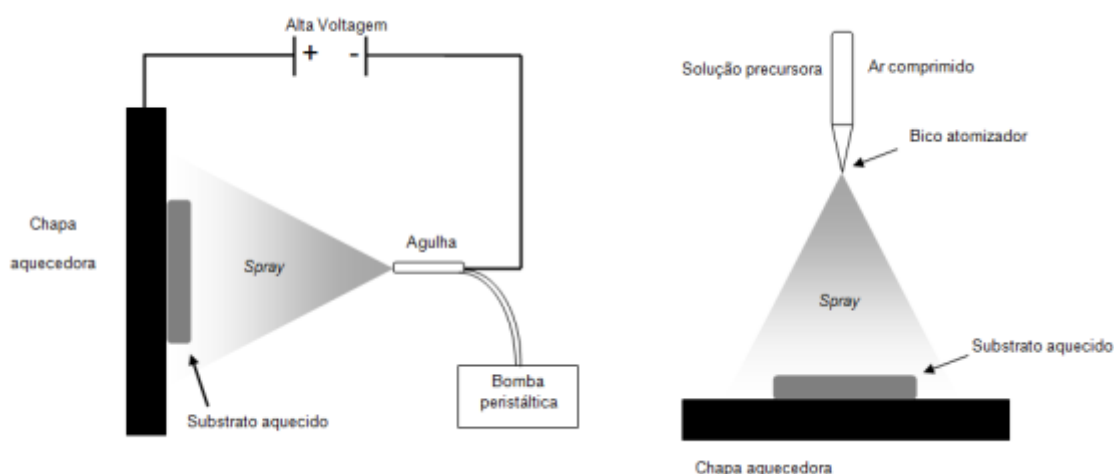


Figura 4.4 - Esboço do aparato utilizado na técnica de *spray* pirólise: (A) *ESD* e (B) *PSD* (fonte: autoria própria).

O filme obtido via *PSD* apresenta uma melhor homogeneidade morfológica quando comparado com filmes obtidos por *ESD*. Isso se deve à influência do elevado campo elétrico aplicado, ocasionando uma aterragem preferencial sobre o substrato. Isso promove aglomerações indesejáveis em regiões do substrato.

Apesar do constante aumento nas pesquisas com multiferróicos, existem poucos trabalhos científicos na literatura voltados para a obtenção de filmes multiferróicos pela técnica *spray* pirólise. Os autores Siwach *et al.* [6, 9], Gujar *et al.* [12] depositaram BFO por *spray* pirólise utilizando água como solvente. Por outro

lado, a técnica vem também sendo empregada na obtenção de pós nanoestruturados de BFO devido à descoberta de suas propriedades fotocatalíticas [4, 5].

Os trabalhos de Filipovic *et al.* [59] e Perednis *et al.* [10] apresentam os mecanismos de transporte envolvendo a atomização da solução precursora. Os autores verificaram a influência de quatro tipos de força presentes durante o caminho das gotas da solução até a chegada ao substrato aquecido, sendo descritas a seguir.

Força gravitacional: uma força presente sobre as gotículas após a saída do atomizador, a intensidade da força aumenta com o aumento do tamanho da gotícula. Logo, a força gravitacional predomina no mecanismo de transporte das gotículas maiores. Por outro lado, quando a gotícula se aproxima do substrato aquecido ocorre a evaporação e diminuição do seu tamanho, diminuindo a influência desta força ao longo do transporte entre o atomizador e o substrato.

Força elétrica: uma força presente quando as gotículas estão carregadas eletricamente, gerando uma influência sobre o transporte desta gota. O método de *spray* pirólise *ESD* promove a formação de gotas carregadas pela diferença de potencial aplicada entre atomizador e substrato. Além disso, atualmente vem se empregando o método de *spray* pirólise através da formação de um vapor gerado por sistema ultrassônico, este sistema também sofre influência de forças elétricas. Já para o sistema por ar comprimido (*PSD*), as forças predominantes continuam a ser as forças gravitacionais.

Força termoforética: a força atua sobre as gotas que se aproximam do substrato aquecido, causando uma redução na velocidade das gotículas. Além disso, promove redução no tamanho da gota devido ao processo de evaporação causada pela temperatura elevada do ar (aproximadamente 5-7 mm do substrato). Para processos via *PSD*, a força termoforética se torna predominante quando as gotículas chegam próximo ao substrato.

Força de Stokes: força causada pela fricção entre o ar e a gotícula aspergida. A resistência oferecida pelo ar aumenta a medida que a velocidade relativa entre as gotículas e o ar aumentam. A versatilidade desta técnica na obtenção de diferentes aspectos morfológicos depende substancialmente dos parâmetros a seguir descritos.

4.4.1 Temperatura do substrato

O transporte do aerossol formado pelo atomizador sofrerá mudanças no tamanho da gota bem como na taxa de evaporação do solvente, sendo mais intensa com o aumento da temperatura do substrato.

A Figura 4.5 mostra as diferentes formas com que o aerossol chegará sobre a superfície do substrato para uma gota de tamanho inicial constante verificam-se os processos A, B, C e D para diferentes temperaturas da deposição [58, 59, 60].

Processo A: em baixas temperaturas a taxa de evaporação do solvente é baixa, promovendo diminuição no tamanho da gota. Neste processo, o substrato receberá o aerossol na fase líquida.

Processo B: em temperaturas um pouco mais altas do que o processo A, devido a sua maior taxa de evaporação, ocorre a formação de precipitados durante o transporte do aerossol. Com isso, o precursor precipitado chega ao substrato e posteriormente ocorre sua decomposição/oxidação.

Processo C: em temperaturas de intermediárias para altas, verifica-se a passagem por três estágios no processo de evaporação sendo primeiramente a redução do tamanho da gota, em seguida existe a formação de precipitados que são imediatamente sublimados em fase vapor. O processo C promove a chegada desse vapor, desejável para uma adequada deposição via *CVD*.

Processo D: em temperaturas elevadas, a taxa de evaporação do solvente torna-se alta o suficiente para que durante o transporte do aerossol ocorram todos os estágios mencionados anteriormente e com posterior decomposição / oxidação, formando pó antes de sua chegada ao substrato.

Logo, a temperatura de deposição é um parâmetro importante, sua dependência foi estudada por diversos autores [10, 61]. Ocorre mudança da morfologia do filme depositado com o aumento da temperatura do substrato, ocorre a mudança de um filme denso (tipo I) para denso com partículas incorporadas (tipo II), após isso, ocorre a formação de poros na superfície do filme (tipo III) e por fim o filme se apresenta na forma de estruturas fractais (tipo IV), conforme a Figura 4.6.

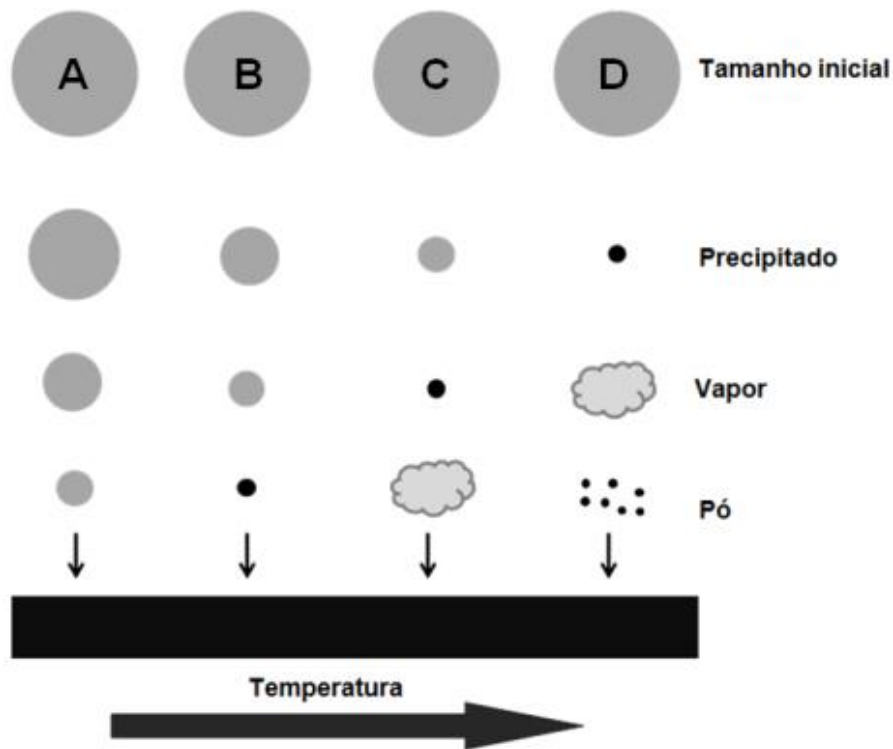


Figura 4.5 - Imagem da influência da temperatura do substrato na evaporação do solvente e da sua chegada na superfície em diferentes formas: líquida, precipitado, vapor ou em pó (adaptado de NAKARUK *et al.* [58]).

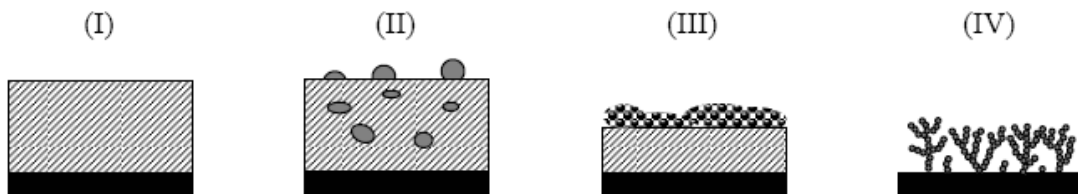


Figura 4.6 - Influência da temperatura do substrato na morfologia do filme obtido por *spray* pirólise [10].

A técnica *ESD* forma gotículas de tamanho menor do que os formados por *PSD*. Logo, com o aumento da temperatura de deposição, essas gotículas secam mais rapidamente, formando partículas sob a superfície do filme, aumentando a rugosidade deste. Perednis *et al.* [10] depositaram filmes de zircônia em diferentes temperaturas: 200, 250, 300 e 350°C, utilizando uma solução com proporção de 1:1 em butil carbitol e etanol. A Figura 4.7 mostra as morfologias obtidas.

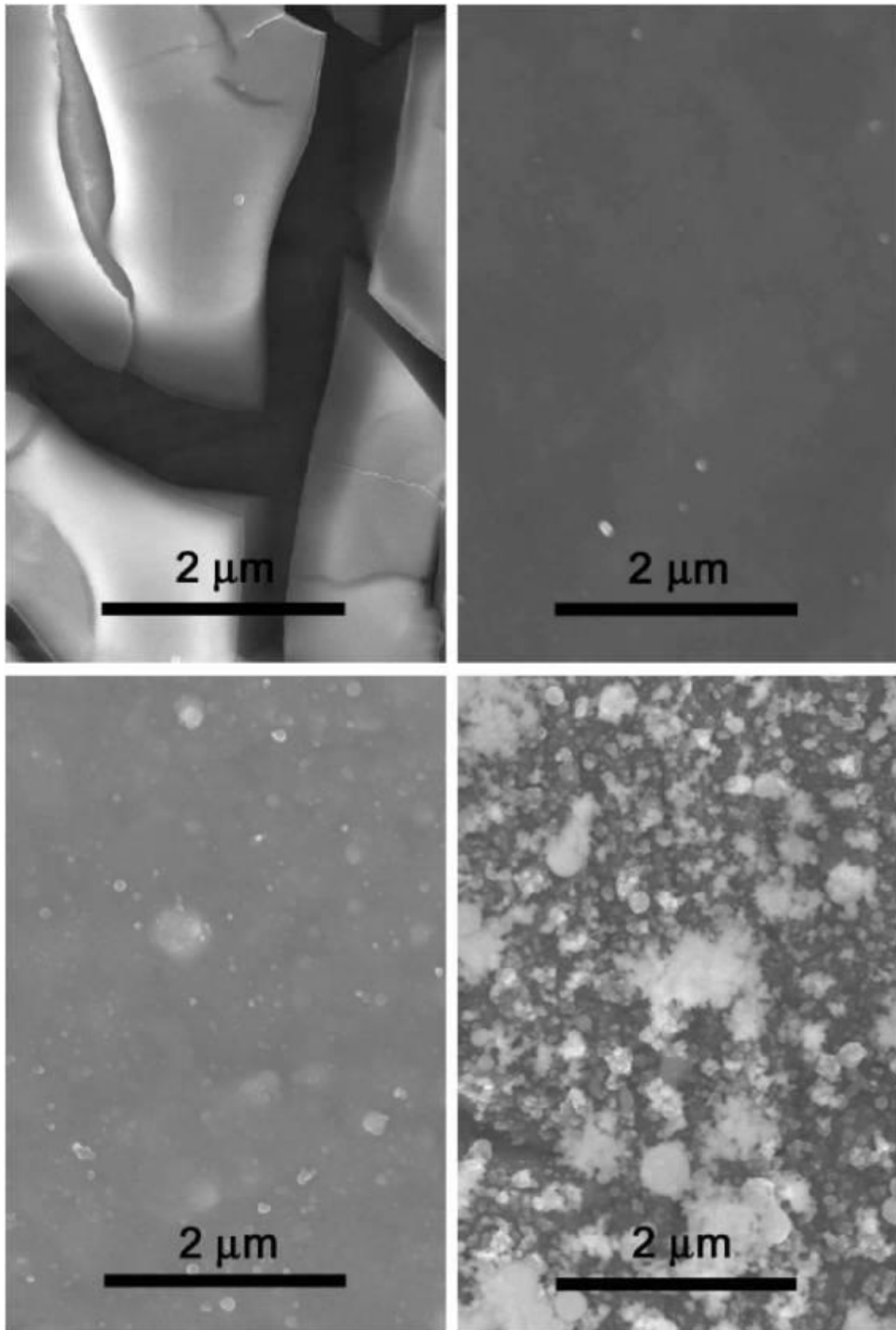


Figura 4.7 - Imagem de MEV das superfícies dos filmes de zircônia depositadas utilizando proporção de butil carbitol/etanol (1:1) nas temperaturas de substrato: (a) 200, (b) 250, (c) 300 e (d) 350°C (PEREDNIS *et al.* [10]).

4.4.2 Precursores de íons

Os precursores dos íons são uma vantagem da técnica, pois possibilita a utilização de cloretos, nitratos e sal organometálico. Para solventes como etanol, os cloretos são mais indicados, porém cloretos são corrosivos e se tornam agressivos ao aparato de *spray* (atomizador).

Já a utilização de nitratos possibilita rotas aquosas, além do baixo custo dos reagentes. Contudo, a solubilidade deve sempre ser levada em conta. Por exemplo, a baixa solubilidade do nitrato de zircônio em álcool prejudica a obtenção de filmes de zircônia dopada com ítria devido à utilização de diferentes solventes em uma mesma solução, isso conduz à precipitação de solutos, formando assim estruturas morfológicas com porosidade do tipo III ou morfologias fractais do tipo IV, conforme mostra a Figura 4.8.

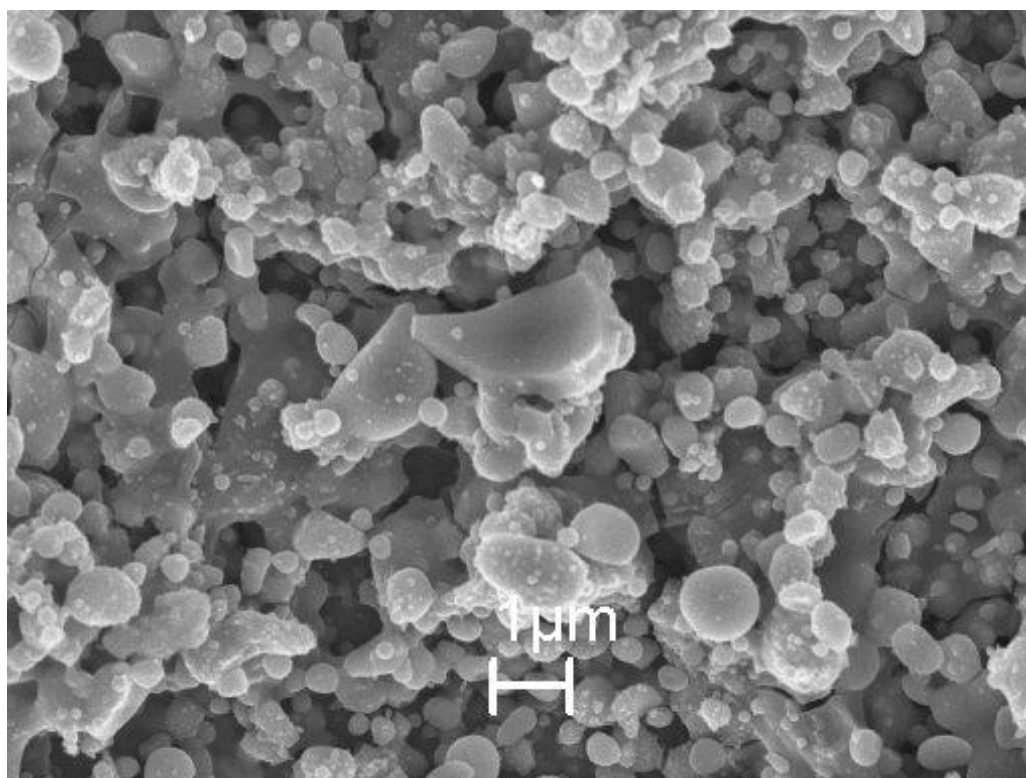


Figura 4.8 - Imagem de MEV da superfície depositada (YSZ) a 350°C, com concentração 0,1 mol/L. Solução precursora: $ZrO(NO_3)_{2(aq)}$ + $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ etanol (50 vol%) + butil carbitol (50 vol%) [10].

4.4.3 Solvente

A escolha do solvente é definida com base em suas propriedades físicas, como a temperatura de ebulição, viscosidade, etc. De acordo com Chen *et al.*, o ponto de ebulição deve ser próximo da temperatura de deposição do substrato para a obtenção de filmes densos (tipo I) [61]. O *spray* formado pela atomização da solução apresenta uma taxa de evaporação inerente a cada solvente e ou mistura de diferentes solventes. Logo, a escolha do solvente fica condicionada a temperatura do substrato.

Logo, são necessários ajustes experimentais para determinar o melhor par de parâmetros temperatura do substrato e solvente. Além disso, podem ocorrer trincas no filme quando a camada que chega ao substrato for rica em solvente.

4.4.4 Parâmetros do aparato de deposição PSD

O conjunto de parâmetros do aparato de deposição é extremamente relevante, características como pressão de deposição e distância do bico atomizador influenciam a morfologia, a espessura, a homogeneidade do filme, entre outras características.

Perednis *et al.* estudaram a influência da pressão do ar na deposição do filme, apresentada na Figura 4.9 [10]. O aumento da pressão de 0,75 bar para 1,75 bar promoveu uma diminuição no tamanho de gota de 50 μm para 20 μm . Além disso, a distribuição apresentada pela curva de maior pressão apresentou uma região mais estreita, evidenciado pouco desvio no tamanho de gotícula. Porém, o aumento da pressão do ar ocasiona um maior resfriamento do substrato, sendo assim, é importante ajustá-la de forma a não prejudicar a morfologia do filme pela variação excessiva de temperatura no substrato.

O tamanho das gotas quando inferiores a 10 μm são evaporadas rapidamente formando pó sob a superfície do substrato. O ideal é a deposição com gotículas maiores que 10 μm , pois assim, a gotícula forma um vapor sobre o substrato, formando um filme.

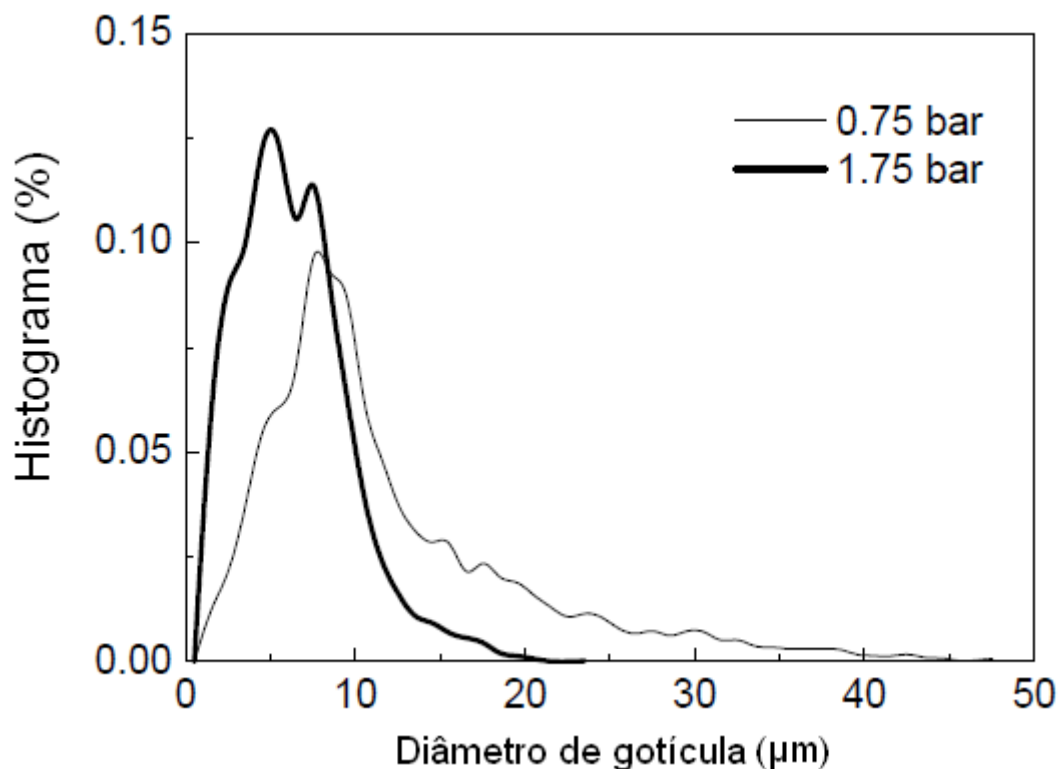


Figura 4.9 - Distribuição do tamanho de gotículas em função da pressão do ar de deposição [10].

As gotas sofrem um gradiente de temperatura ao percorrerem a distância entre o bico atomizador e o substrato. Porém, a região na qual estas sofrem influência significativa é inferior a 10 mm de distância (predominância das forças termoforéticas), onde ocorre um elevado aumento até a temperatura do substrato.

4.4.5 Tratamentos térmicos subsequentes

A temperatura de deposição pode ser escolhida entre 150°C – 500°C. Eventualmente, utilizam-se tratamentos térmicos subsequentes com o intuito de gerar a decomposição total de orgânicos e outros derivados provenientes dos precursores. Em geral, os filmes depositados são amorfos inicialmente; tais tratamentos podem ser feitos para a obtenção de uma fase cristalina desejável.

Segundo Halmenschlager, foi possível a obtenção de filmes de céria sem tratamento térmico subsequente, depositando o filme com o uso de uma temperatura elevada do substrato, aproximadamente 600°C [62].

4.5 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO BiFeO₃

Já foram discutidas diversas características do sistema BFO, suas propriedades e formas de obtenção bem como das técnicas de deposição. Atualmente, este composto vem apresentando algumas propriedades de interesse tecnológico para aplicações fotocatalíticas e em sistemas fotovoltaicos. As pesquisas nestas áreas crescem por necessidade de uma busca por compostos de baixo custo, com boa estabilidade química e de baixa toxicidade. A seguir, são descritos algumas de suas propriedades e de sua eficiência.

4.5.1 Propriedades fotocatalíticas

A fotocatalise heterogênea pode ser empregada na degradação de materiais orgânicos poluentes. O fenômeno ocorre através do emprego de materiais semicondutores que absorvem energia da luz (ultravioleta e ou visível), a luz absorvida depende da energia necessária para um elétron saltar da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), conforme Figura 4.10.

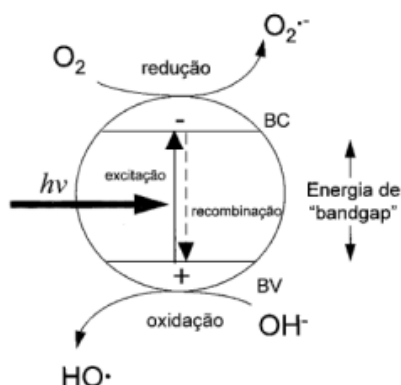


Figura 4.10 - Imagem do mecanismo da catálise sobre o semicondutor [63].

O óxido de titânio (TiO₂) é o semicondutor mais empregado na indústria de fotocatalise heterogênea devido às suas boas propriedades quanto à fase cristalina, *band gap* e elevada estabilidade em meios aquosos [63]. Alves, A.K. [64] obteve nanofibras de TiO₂ através da técnica *electrospinning*, possibilitando maior área superficial específica que, por sua vez, melhora a eficiência catalítica. Em pesquisas voltadas para a busca de novos materiais para atuarem como catalisadores,

encontram-se óxidos simples como ZnO, SnO₂, CeO₂ e NiO bem como óxidos complexos de Bi₂WO₆, BiMoO₆, SrTiO₃, etc [65].

O composto BFO vem demonstrando potencialidades em aplicações fotocatalíticas. Huo *et al.* [66] e Deng *et al.* [67] sintetizaram pós de BFO na forma de microesferas e verificaram maior eficiência em relação ao Evonik P25 (óxido de titânio comercial) devido à elevada área superficial, elevada cristalinidade e baixo valor do *band gap*. Liu *et al.* [68], Soltani *et al.* [69], Xiaomeng *et al.* [14] sintetizaram pós de BFO e confirmaram eficiência fotocatalítica na degradação do alaranjado de metila e azul de metileno.

4.5.2 Propriedades fotovoltaicas

Algumas novas potencialidades dos materiais multiferróicos estão sendo recentemente descobertas, para o BFO já foram notadas propriedades fotovoltaicas para os monocristais [70, 71] e filmes finos [7, 27, 32, 33, 44]. A Figura 4.11 (a) mostra um monocristal absorvendo luz visível, tendo seus domínios ferroelétricos polarizados que conseqüentemente geram uma corrente elétrica. A condução elétrica ocorre nas paredes dos domínios ferroelétricos [71].

A Figura 4.11 (b) ilustra o comportamento fotovoltaico com o aumento abrupto da corrente elétrica e incidência de luz visível. Este comportamento permite novas funcionalidades nas áreas de spintrônica, dispositivos optoeletrônicos, etc.

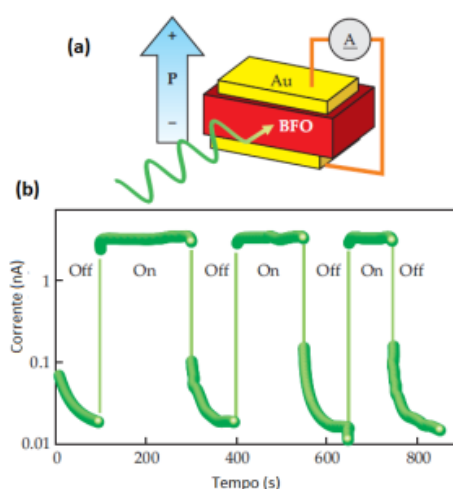


Figura 4.11–(a) Imagem ilustrativa de um experimento fotovoltaico com um monocristal de BFO;(b) sua resposta em corrente quando excitado por luz visível (adaptado de SPALDIN *et al.* [71]).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

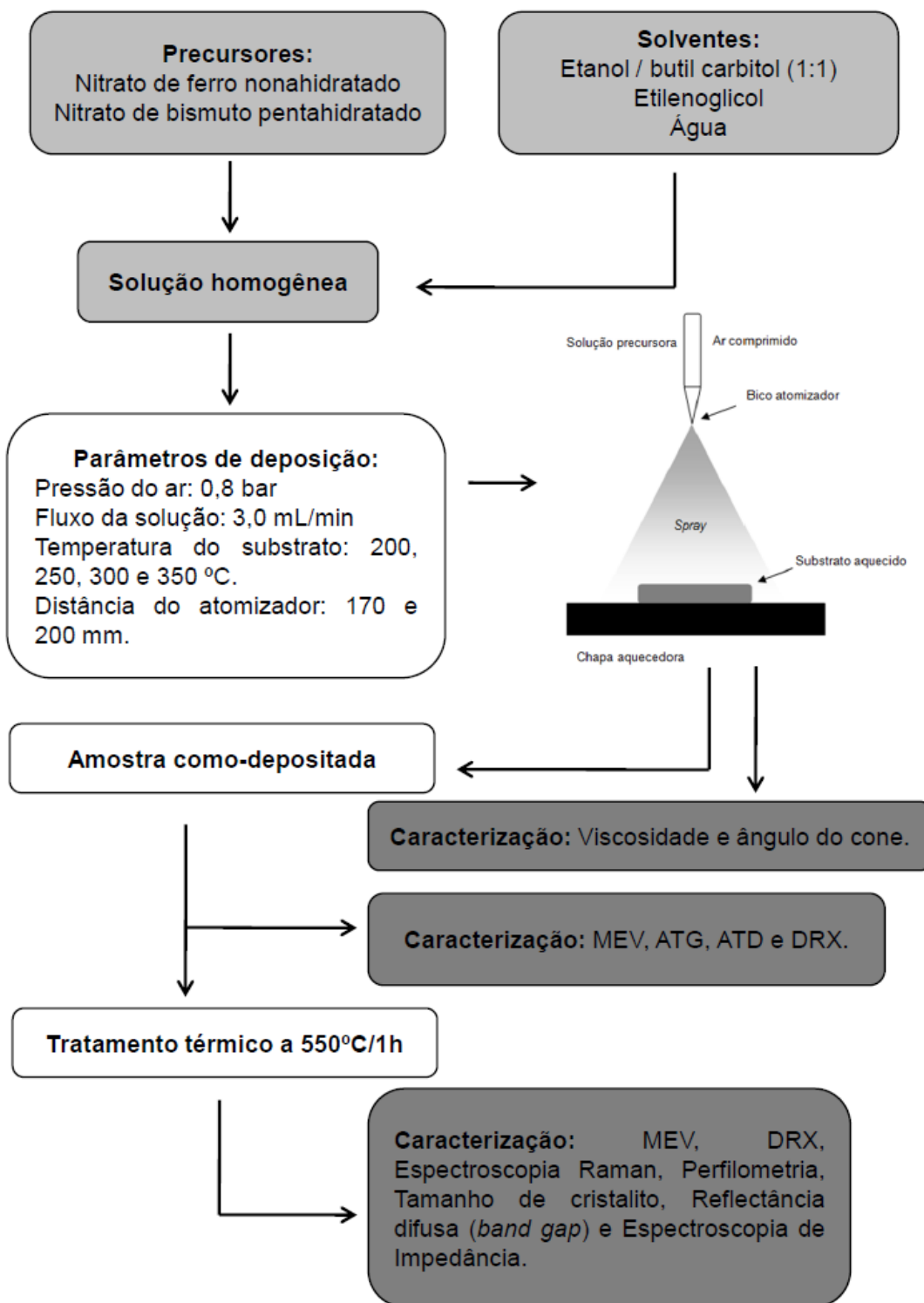


Figura 5.1 - Fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

5.1 MATERIAIS

Os reagentes precursores dos íons ferro e bismuto são nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Vetec 98%) e nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec 98%). Os solventes utilizados são: etanol, butil carbitol, etilenoglicol e água. A Tabela 5.1 apresenta os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 5.1 – Composição química e propriedades físicas dos materiais utilizados para a deposição dos filmes.

Substância	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Fornecedor
Nitrato de Ferro nonahidratado 98%	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,0	-	Vetec
Nitrato de bismuto pentahidratado 98%	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485,07	-	Vetec
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46	78	Zeppelin
Butil carbitol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$	162,26	231	Merck
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	197,3	Synth
Água	H_2O	18	100	-

Para a preparação da solução, foi utilizada a proporção em mols de 1:1 dos íons $\text{Bi}^{+3}:\text{Fe}^{+3}$. Os solventes foram variados em 3 tipos, sendo as proporções em volume: 50% etanol e 50% butil carbitol, 100% água e 100% etilenoglicol. A utilização de diferentes proporções entre os solventes tem como finalidade a alteração na taxa de evaporação das gotículas que chegam ao substrato aquecido.

Na Literatura, a utilização da combinação dos solventes etanol/butil carbitol em proporção 1:1 é frequentemente empregada para a deposição de diversos filmes quando existe o interesse em morfologias densas, como por exemplo, na obtenção de eletrólitos aplicados em células a combustível [10, 62]. Por outro lado, não se encontram relatos de uso deste solvente para obter filmes multiferrícos do sistema BFO. Logo, adotou-se uma proporção de 1:1 entre etanol e butil carbitol que

apresenta elevado ponto de ebulição, objetivando uma mistura otimizada para a formação de filmes densos.

Além dessa mistura de solventes, a água foi utilizada, não existindo impedimento quando usado em sistema *PSD*, onde a solução é projetada por ar comprimido. Buscou-se avaliar a viabilidade do uso da água como solvente na obtenção de filmes densos, pois se trata de um solvente de mais baixo custo e de mais fácil acesso. Por fim, o etilenoglicol foi utilizado como solvente único para auxiliar no estudo da influência do uso de solventes de elevado ponto de ebulição, conforme Tabela 5.1, apresentada anteriormente.

Primeiramente, adicionou-se o nitrato de bismuto ao solvente em agitação, utilizando agitador magnético. Em seguida, adicionou-se aproximadamente 30mL.L⁻¹ de ácido nítrico (HNO₃). Quando utilizado etilenoglicol, não foi necessário o uso de HNO₃. Posteriormente, adicionou-se o nitrato de ferro, mantendo sob agitação por aproximadamente 30 min para a total solubilização do precursor do ferro.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Deposição dos filmes por *spray* pirólise em substrato de silício

O aparato para a atomização da solução e deposição dos filmes de BFO foi projetado e montado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER). As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam respectivamente um esboço do equipamento e uma foto do atomizador de vidro construído em laboratório.

O equipamento desenvolvido permite controlar os seguintes parâmetros:

- a) Temperatura do substrato através de um termopar posicionado sobre uma amostra de referência. Neste trabalho, a temperatura do substrato foi variada por se tratar de um parâmetro importante de estudo, sendo escolhidas conforme literatura envolvendo *spray* pirólise (200, 250, 300 e 350°C);
- b) Pressão do ar comprimido utilizado na atomização da solução foi mantida constante (0,8 bar) durante o desenvolvimento do trabalho devido aos resultados preliminares evidenciar baixa reprodutibilidade em pressões elevadas (acima de 2 bar);

- c) Distância entre o bico atomizador e o substrato foram variados em 170 e 200 mm para investigar o efeito da atomização com o aumento da distância;
- d) Fluxo da solução precursora de íons foi mantido constante por observar que para fluxos menores de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ as deposições são demasiadamente lentas, podendo chegar a 3 horas para fluxos de aproximadamente $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os seguintes parâmetros externos ao equipamento foram controlados:

- a) Concentração de íons da solução precursora, fixada em 10^{-2} M ;
- b) O tipo de solvente ou mistura de solventes utilizados (etilenoglicol, água e mistura de etanol/butil carbitol (1:1)) em virtude da ausência de estudos do sistema BFO com diferentes soluções;
- c) Volume da solução precursora fixada em 40 ml por filme depositado.

O atomizador comercial, confeccionado em material metálico demonstrou incompatibilidade química com a solução preparada devido a sua elevada acidez. Com isso, foi construído um atomizador em vidro (Figura 5.3) fixado em suporte de aço inoxidável, sendo que a solução entra em contato somente com a parte em vidro.

A solução foi atomizada sobre substrato de silício do tipo *p*, com dimensões aproximadas de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. O substrato é posicionado no centro do cone formado pelo *spray* atomizado. A utilização do silício como substrato se deve a elevada condutividade térmica comparada aos substratos de vidro, permitindo uma maior homogeneidade do filme depositado ao longo da área do substrato. Além disso, experimentalmente foi verificada uma maior resistência ao choque térmico em relação aos substratos de vidro.

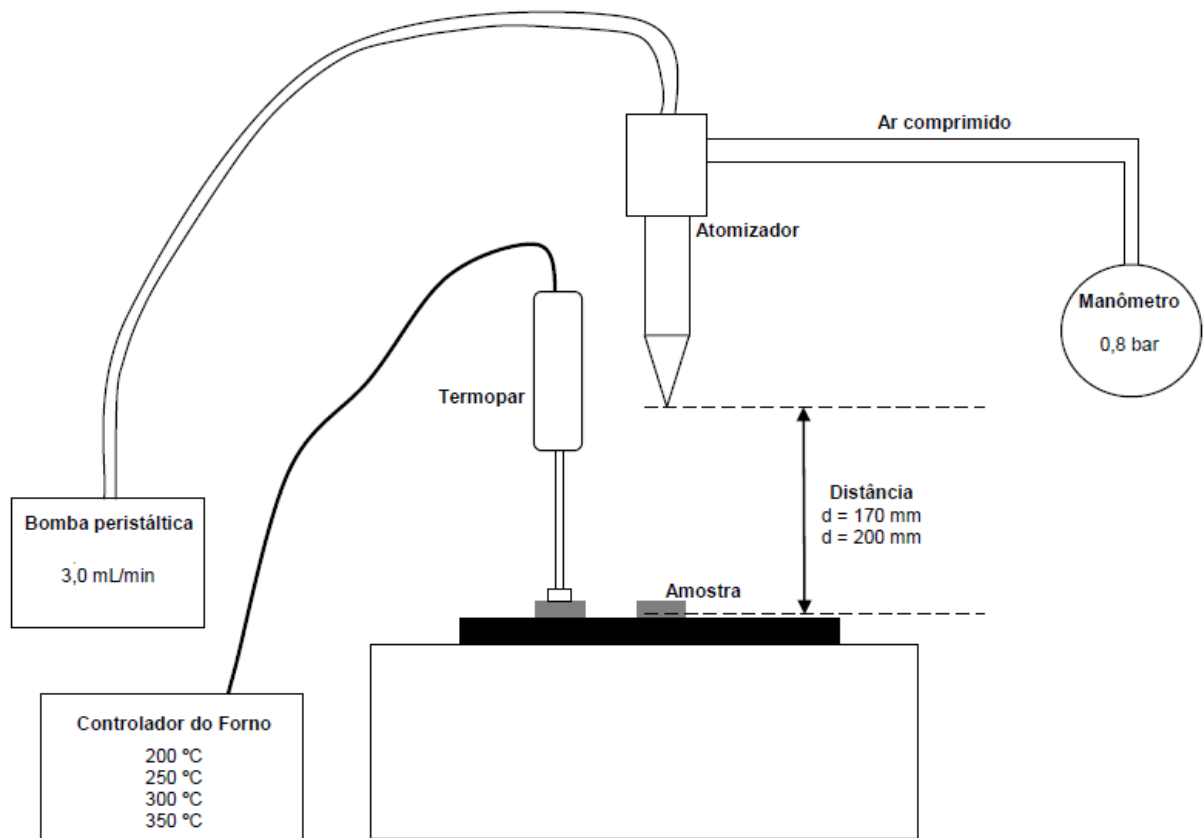


Figura 5.2 - Imagem do esquema de deposição utilizado neste trabalho.

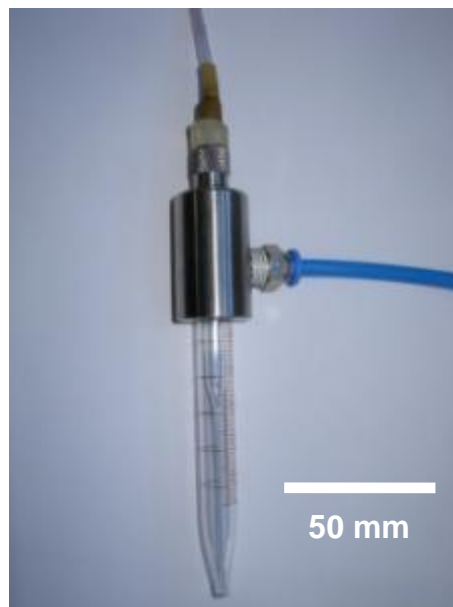


Figura 5.3 - Fotografia do atomizador construído com suporte em inox e atomizador em vidro.

5.2.2 Caracterização dos filmes

5.2.2.1 Análise térmica

Para analisar as temperaturas de decomposição térmica envolvidos no processo de deposição e posteriormente em tratamentos térmicos para obtenção da fase cristalina BiFeO_3 foi utilizada a análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD), empregando-se um equipamento da marca Metler Toledo TGA/SDTA, modelo 851e.

As análises foram realizadas na faixa entre 50 e 900°C, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético. A amostra analisada foi depositada e posteriormente raspada para a obtenção de pó, sem a interferência do substrato.

5.2.2.2 Análise Microestrutural

Para a análise cristalográfica utilizou-se um equipamento PHILIPS, modelo X'Pert MPD equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo, para a difração de raios X (DRX), com o objetivo de averiguar as estruturas cristalinas presentes, bem como o grau de cristalinidade das fases após tratamento térmico.

As medidas foram feitas utilizando o método pó. Logo, os filmes foram depositados sobre folhas finas de titânio e posteriormente raspados para obtenção do pó. A varredura ocorreu com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, com passo de 0,05° e 3s em cada passo e ângulo (2θ) de varredura, variando de 10° a 70°.

O equipamento de espectrometria Raman utilizado foi um micro-Raman da RENISHAW *in Via Spectrometer*. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, na faixa de 100-3200 cm⁻¹, com comprimento de onda do laser de 532 nm.

5.2.2.3 Determinação do tamanho de cristalito

O tamanho de cristalito foi determinado a partir da orientação cristalográfica dos planos com orientação (100), correspondente a um pico no espectro de difração de raios X localizado em aproximadamente 2θ igual a 22,5°. O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado utilizando a fórmula de Scherrer, apresentada na Equação 5.1, aplicada na orientação mencionada. O *software Winfit 1.2* foi empregado para a aproximação matemática [72, 73].

Os dados foram obtidos em um difratômetro de raios X da marca PHILIPS, modelo X'PERT, com incidência de radiação $K\alpha$ do cobre (Cu) com comprimento de onda de 1,5418 angstroms e uma velocidade de varredura de 0,01° por segundo na região 2θ variando entre 21,5 – 23,5 °.

$$D_c = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde:

D_c é o tamanho de cristalito;

λ é o comprimento de onda dos raios X;

β é a largura do pico de difração medida a meia altura;

θ é o ângulo correspondente ao pico.

5.2.2.4 Análise do spray formado por Imagem

Para a captura de imagens em alta resolução do *spray* formado através da aspersão da solução pelo atomizador, foram utilizados um laser da marca Quantel modelo *Ever Green-Big Sky* laser series com comprimento de onda 532 nm, com pulso de 5 nanosegundos e uma câmera fotográfica Modelo CCD marca *Imager Pro Sx – La Vision* com lentes Nikon de 50 mm.

As imagens foram capturadas para as atomizações produzidas com as soluções em etanol/butil carbitol (1:1), etilenoglicol e água, utilizando pressão do ar de 0,8 bar e fluxo da solução de 1,5 mL/min, conforme parâmetros utilizados nas deposições dos filmes. Nas Figuras 5.4 (a) e (b) observam-se respectivamente, a imagem capturada pela câmera e a tratada com o uso do *software Image J* para a atomização com água, sendo possível determinar o ângulo de abertura do cone formado pelo *spray*.

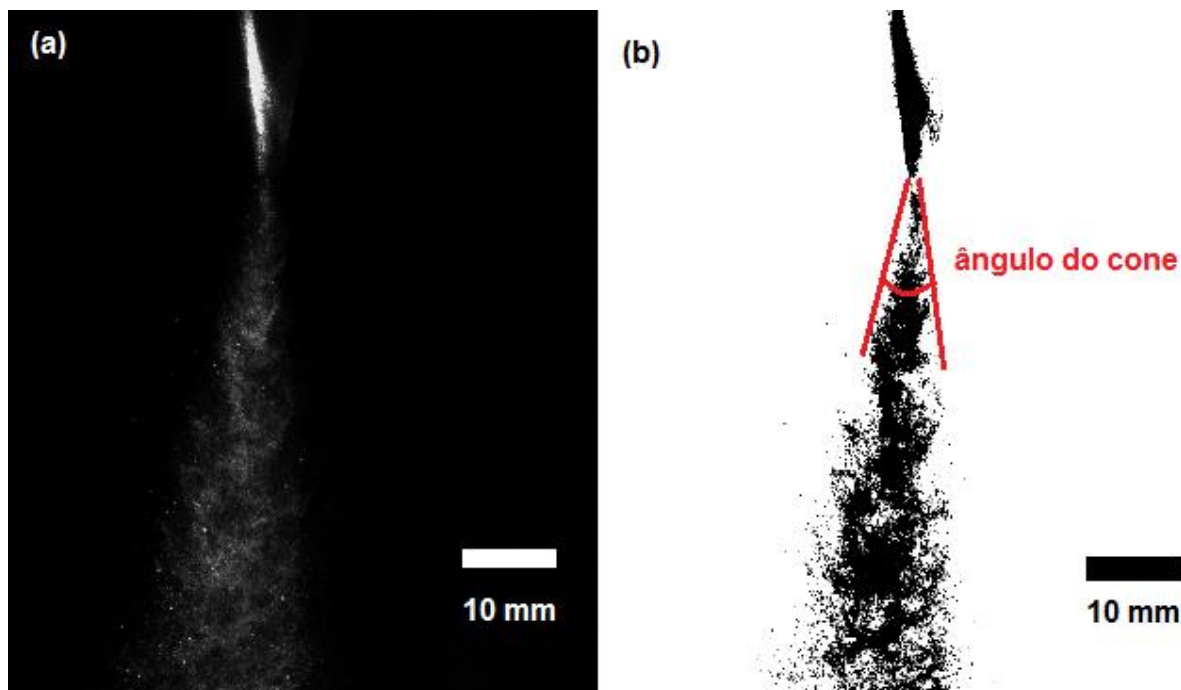


Figura 5.4 – Imagens do *spray* formado pela atomização da solução utilizando água como solvente: (a) imagem fotográfica original e (b) imagem tratada por *software*.

5.2.2.5 Análise Morfológica

Para o estudo da morfologia dos filmes foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 6060. Além disso, os filmes foram fraturados e analisados nesta seção por MEV para determinar a espessura do filme. O microscópio utilizado foi o do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. A espessura dos filmes foi estimada utilizando o *software Image J*.

A análise da composição química da superfície das amostras foi examinada através da espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDX) utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo J5800.

Em complemento as análises de imagem por MEV, para a determinação da rugosidade média e a realização de *mapping* da superfície para estudos de rugosidade em função dos parâmetros de deposição, foi empregado um equipamento da marca BRUKER, modelo *Count-G*, utilizando o *software basic stars roughness*. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

5.2.2.6 Caracterização óptica

As medidas por espectrofotometria de absorção UV-Vis e de reflectância difusa foram realizadas sobre os filmes depositados em substrato de silício com área aproximada de 10 x 10 mm². Os dados foram obtidos no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) da UFRGS, utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo UV2450PC com esfera integradora acoplada (modelo ISR-2200). A linha de base foi obtida utilizando BaSO₄ e a faixa de comprimento de onda medida foi entre 200 – 700 nm.

O *band gap* (BG) pode ser determinado utilizando a Equação 5.2, onde ocorre o salto de um elétron da banda de valência para a banda de condução. A derivada do espectro de reflectância difusa permite determinar o comprimento de onda (λ) na qual ocorre a máxima transição eletrônica entre as bandas de valência e condução, inserindo este valor na Equação 5.2 encontra-se o valor conhecido como *band gap* ótico (BG_{ótico}) [74].

$$BG = \frac{c \cdot h}{\lambda} \quad \text{Equação 5.2}$$

onde:

c é a velocidade da luz ($3 \cdot 10^8$ m/s)

h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

λ é o comprimento de onda

5.2.2.7 Caracterização elétrica

As medidas de impedância foram realizadas com um equipamento AUTOLAB, na faixa de frequência de 1 Hz até 1 MHz e variando a temperatura entre 100°C até 500°C. O sinal senoidal utilizado foi de 50 mV. Para realizar o ensaio, foi utilizado um forno acoplado a um controlador de marca INTI, modelo FTK 1100. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cerâmicas Avançadas (LABCAV), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para as medidas elétricas, foi depositada uma camada de óxido de estanho dopada com flúor (*fluorine tin oxide* - FTO) anteriormente à deposição do filme BFO, sendo esse empregado como eletrodo inferior. Para o eletrodo superior, aplicou-se uma folha de platina.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise da formação do *spray*

As propriedades físicas da solução atomizada podem influenciar na formação do *spray* gerado, alterando características como tamanho de gota, velocidade da gota e abertura do cone (ângulo do cone) formado no bico atomizador. A Figura 6.1 apresenta um plano de imagem da projeção do *spray* obtido através de uma câmera de captura rápida com alta resolução. O atomizador promovia uma aspersão com leve assimetria para a esquerda, independentemente da solução precursora utilizada.

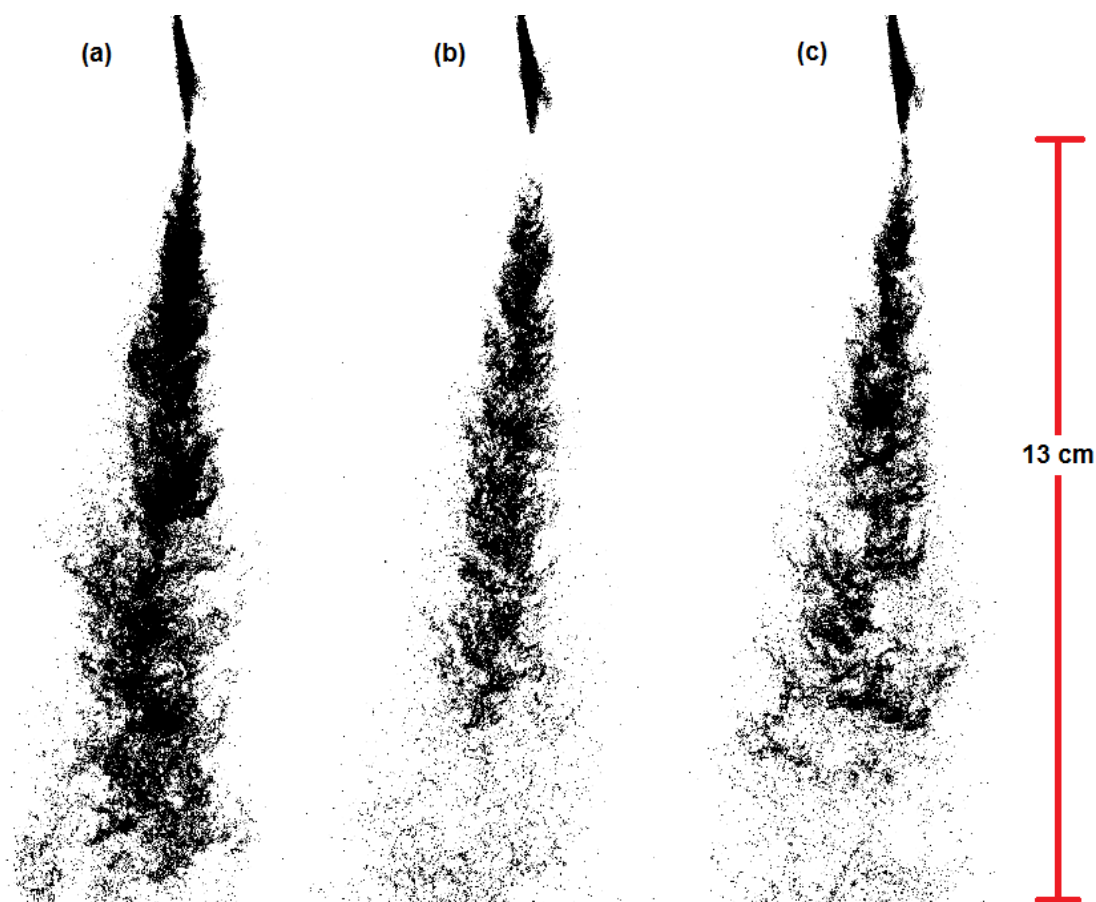


Figura 6.1 – Imagem tratada da seção transversal do *spray* formado a partir de soluções preparadas com os diferentes solventes: (a) etanol/butil carbitol (1:1), (b) etilenoglicol e (c) água.

As imagens obtidas apresentam limitação na determinação do tamanho das gotículas devido à ordem de dimensão do *pixel* da imagem (76 μm), não distinguindo desta maneira, gotas com diâmetros inferiores a 76 μm . Com isso, as regiões onde os tamanhos de gota são inferiores a tal valor apresentam imagens enegrecidas e contínuas. Por outro lado, pontos enegrecidos espaçados formam gotas de maior diâmetro.

As gotas de menor diâmetro tendem a evaporar antes da chegada ao substrato enquanto as de maior diâmetro apresentam tendência de chegar na forma líquida. Com isso, o *spray* atomizado deve promover uma formação microestrutural porosa para soluções que chegam ao substrato com fase líquida, facilitadas por tamanhos de gota de maior diâmetro.

Na Figura 6.1 é possível observar a formação de gotas de maior diâmetro nas regiões periféricas dos cones formados pela atomização. Logo, pode-se sugerir que a distribuição do tamanho de gotas depende da posição radial com relação ao centro do cone.

Segundo Jedelsky e Jicha [75], ocorre um perfil de tamanhos no diâmetro de gota em função da posição radial do *spray*, à medida que se distancia do centro do cone, foi observado por estes autores que ocorreu um aumento significativo no diâmetro da gota; enquanto na região central o diâmetro do material aspergido apresentou 40 μm , na borda os diâmetros chegam a 120 μm .

Aparentemente, a utilização de etanol/butil carbitol (Figura 6.1 (a)) promove a formação de um *spray* com maior densidade ao longo da sua projeção quando comparado com os demais. Verifica-se que a uma distância entre 100 - 130 mm do bico atomizador, o uso de etilenoglicol e água promovem maior espaçamento entre as gotas, evidenciado por um *spray* rarefeito.

Aspectos importantes na atomização da solução como o tamanho de gota e o ângulo do cone formado dependem das características do bico atomizador, pressão do ar, fluxo do líquido e das propriedades físicas da solução [75, 76, 77]. Porém, neste trabalho, a pressão do ar, o fluxo da solução e o bico atomizador foram mantidos constantes. Assim, o diâmetro da gota e o ângulo do cone dependeram unicamente das propriedades físicas da solução precursora.

Nas regiões mais distantes do atomizador, é possível perceber maior dispersão do cone formado, facilitando a estimativa do tamanho das gotas de maior diâmetro. Para distâncias entre 100 e 130 mm, foram determinados os valores do diâmetro máximo ($D_{m\acute{a}x}$) da gota formada para diferentes meios. A Tabela 6.1 apresenta o $D_{m\acute{a}x}$ formado pelo *spray* atomizado para os diferentes meios (etanol/butil carbitol (1:1), etilenoglicol e água).

Tabela 6.1 – Valores estimados para o diâmetro máximo de gota ($D_{m\acute{a}x}$) formado a partir do *spray* atomizado.

Solvente	$D_{m\acute{a}x}$ (μm)
Etanol/butil carbitol (1:1)	227 \pm 41
Etilenoglicol	315 \pm 40
Água	215 \pm 42

A Figura 6.2 mostra os valores medidos da viscosidade e do ângulo do cone para os diferentes meios utilizados. O aumento da viscosidade ocorre na forma crescente para os meios com água, etanol/butil carbitol (1:1) e etilenoglicol. Além disso, à medida que a viscosidade aumenta, se observa a diminuição no ângulo do cone. Estes resultados são corroborados pelos dados do trabalho de Yao *et al.* [76] que observaram efeitos semelhantes da viscosidade sobre o ângulo de abertura do cone.

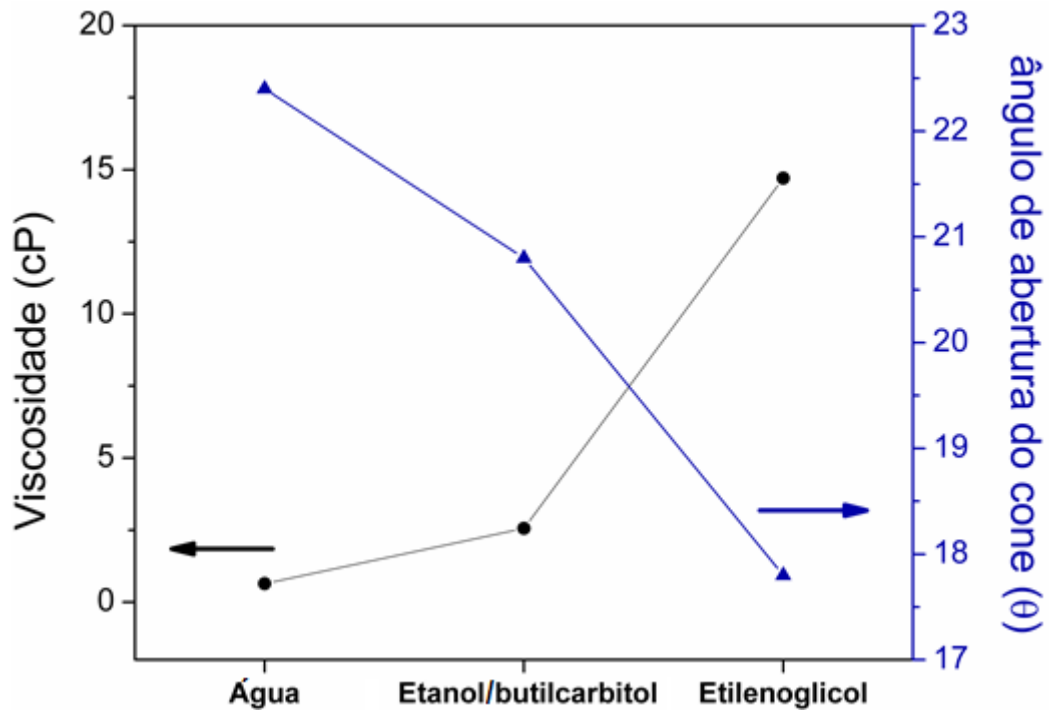


Figura 6.2 – Viscosidade e ângulo do cone das soluções precursoras utilizadas.

Os pesquisadores Perednis [10], Lefebvre e Rizkalla [78, 79] afirmam que o tamanho de gota aumenta em função do aumento na viscosidade e ou tensão superficial do líquido atomizado, sendo a viscosidade uma característica que exerce maior influência. Em análise ao $D_{máx}$ estimado e aos valores medidos de viscosidade, verifica-se semelhança ao comportamento relatado pela literatura. Os diâmetros de gota para água, etanol/butil carbitol e etilenoglicol são respectivamente 215, 227 e 315 μm , conforme aumento da viscosidade observada na Figura 6.2.

6.2 Obtenção dos filmes BiFeO_3 depositados por *spray* pirólise

As imagens por MEV da superfície dos filmes como-depositados a 200°C a partir de soluções preparadas com os solventes etanol/butil carbitol (1:1), etilenoglicol e água podem ser visualizados respectivamente nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5.

As Figuras 6.3 (a) e (b) mostram a superfície do filme como-depositado com etanol/butil carbitol (1:1). Ocorre a formação de um filme homogêneo sobre o substrato de silício com a presença de trincas próximas as regiões com textura aparentemente rugosa, provavelmente tal textura pode estar sendo formada pela

chegada de gotas de maior diâmetro que possam estar no estado líquido, conforme observado no item 6.1 ($D_{máx}$ igual a 227 μm). Além disso, a formação de trincas pode estar relacionada com uma elevada diferença do coeficiente de expansão térmica entre BFO e o substrato, aproximadamente $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente [2, 80].

Como já discutido anteriormente, no item 4.4.1, o filme apresenta aspecto morfológico denso (tipo I) [10, 61]. Na Figura 6.3 (b), pode-se verificar o desprendimento de uma região do filme, que pode estar relacionado com uma falta de aderência entre filme e substrato.

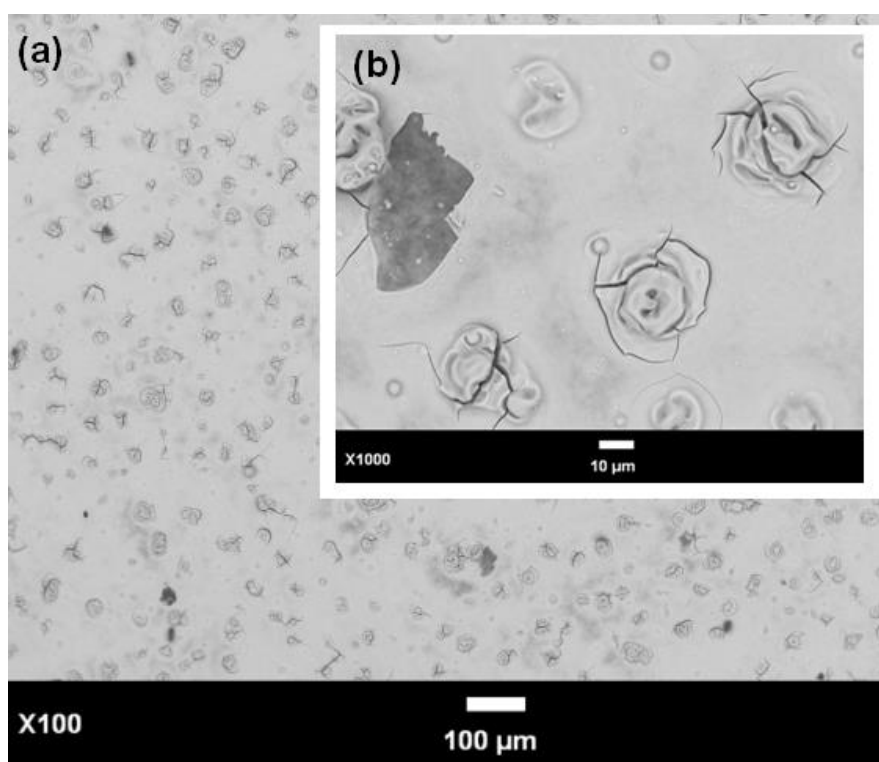


Figura 6.3 - Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado a 200°C, utilizando etanol/butil carbitol (1:1) e distância do atomizador de 170 mm.

Perednis *et al.* [10] empregaram o meio líquido etanol/butil carbitol (1:1) para depositar filmes de zircônia dopada com ítria para aplicação como eletrólito em células a combustível. Os resultados obtidos neste trabalho, para o composto BFO na temperatura de 200°C foram semelhantes aos encontrados por Perednis, apresentando morfologia densa com a presença de trincas sobre a superfície.

A mudança do solvente para o etilenoglicol promoveu a obtenção de filmes apresentando morfologia com elevada porosidade. As Figuras 6.4 (a) e (b) mostram

a superfície do filme como-depositado com etilenoglicol. O filme é homogêneo e não apresenta partículas sobre a superfície, sugerindo que não tenha ocorrido a precipitação de sais antes da chegada ao substrato.

Provavelmente, uma maior quantidade de gotas aspergidas chegaram líquidas sobre o substrato sendo posteriormente decompostas, produzindo a microestrutura porosa observada. Além disso, durante a deposição ocorre a interrupção do *spray* quando a temperatura fica abaixo da temperatura do substrato (200°C). O processo não ocorre muitas vezes quando utilizado o solvente etilenoglicol, favorecendo deposição em caráter mais contínuo.

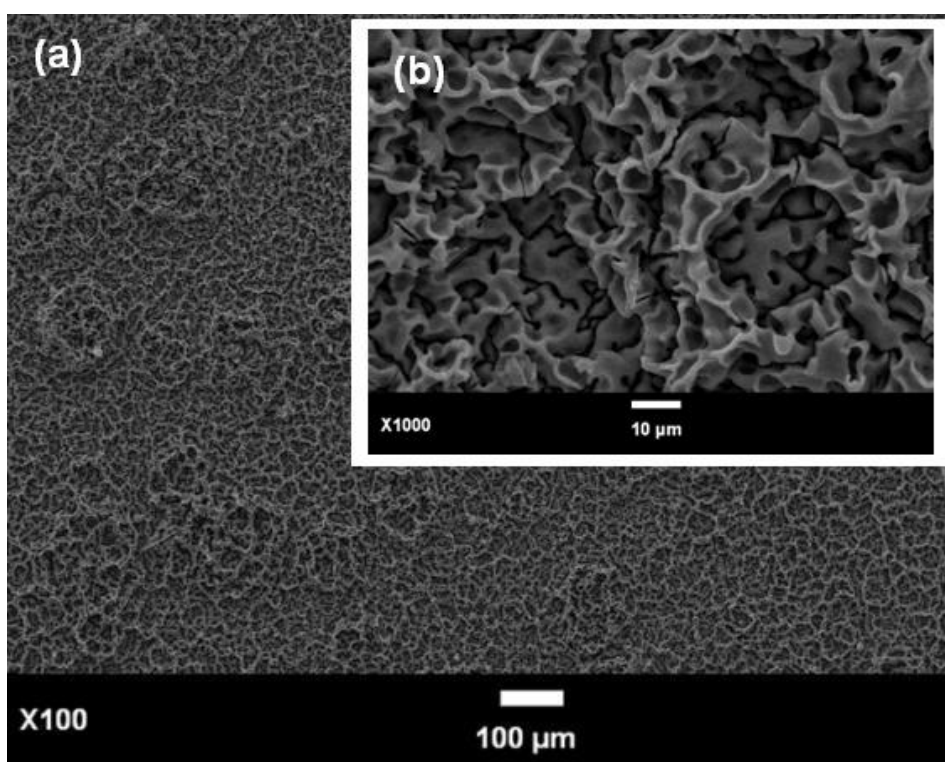


Figura 6.4 – Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado a 200°C, utilizando etilenoglicol e distância do atomizador de 170 mm.

As Figuras 6.5 (a) e (b) apresentam imagens de MEV do filme como-depositado com água a 200°C. Para a deposição em 200°C é verificada a formação de ilhas com dimensões variando de 10 a 30 µm, provavelmente formadas pelo impacto de gotas no substrato aquecido e rápida precipitação dos compostos através da evaporação da água. Além da morfologia mencionada, existe a formação de partículas menores sobre o substrato.

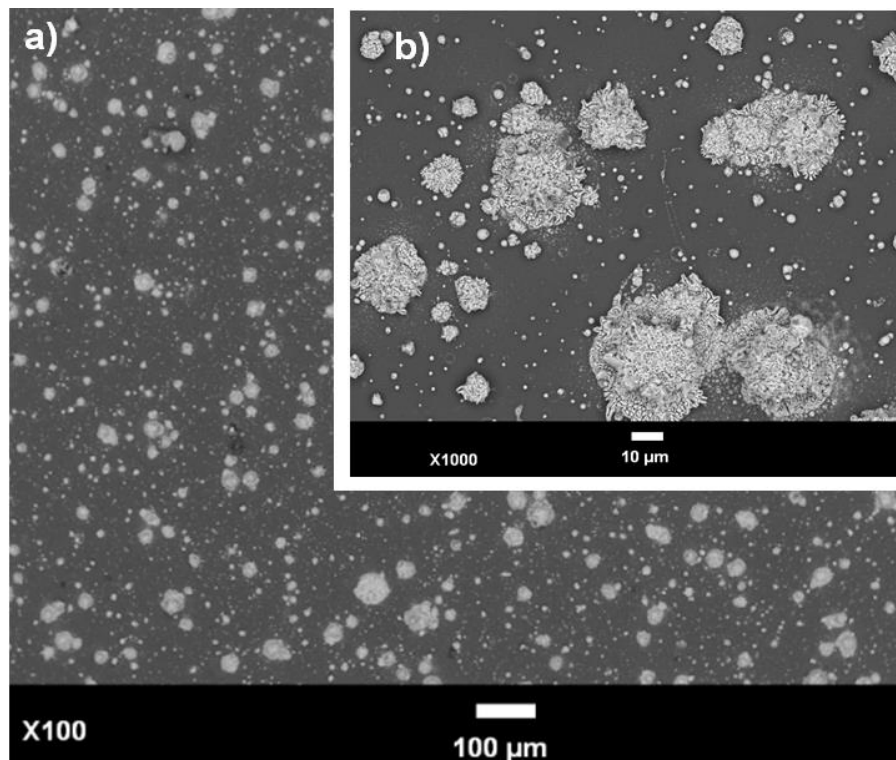


Figura 6.5 - Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado a 200°C, utilizando água pura e distância do atomizador de 170 mm.

Siwach *et al.* [6, 9] e Gujar *et al.* [12] empregaram água como solvente na deposição de filmes BFO através da técnica *spray* pirólise. Contudo, os filmes de BFO obtidos por esses autores foram depositados em temperaturas superiores, aproximadamente a 300°C. Os autores relataram uma morfologia densa e sem a formação das ilhas como as observadas neste trabalho. Isso pode ser explicado pela configuração do *spray* atomizado por diferentes aparatos, promovendo uma distribuição do tamanho de gotas inicialmente diferente que acaba alterando os mecanismos de deposição do filme.

Os dois aspectos morfológicos observados, associado com os processos de deposição sugeridos por Nakaruk *et al.* [58], discutidos no item 4.4.1, sugerem a ocorrência dos processos B e D, simultaneamente. As ilhas formadas podem estar associadas à presença de precipitados sobre a superfície do substrato (processo B), apresentando um aspecto fractal (tipo IV). Entretanto, as partículas presentes são geradas pela evaporação do solvente, formando partículas sólidas antes de chegar ao substrato. Observa-se que o emprego de solventes com diferentes propriedades físicas promove a formação de microestruturas diferentes para uma dada temperatura de deposição.

Além disso, a necessidade de utilização de ácido nítrico para solubilizar os sais precursores quando empregado água e/ou etanol/butil carbitol, diferentemente do etilenoglicol, pode indicar uma maior dificuldade de solubilização nestes meios. Com isso, é possível o aparecimento de partículas precipitadas sobre o substrato devido a evaporação do solvente durante o transporte da gota atomizada, que promove o aumento da concentração dos sais na gota.

Para o estudo da influência da temperatura do substrato e da distância entre o atomizador e o substrato, empregou-se os diferentes solventes utilizados: etanol/butil carbitol em proporção (1:1), etilenoglicol e água. A seguir, são descritos os resultados referentes às morfologias obtidas através das imagens de MEV.

6.3 Influência da temperatura de deposição e da distância do atomizador na morfologia do filme obtido utilizando etanol/butil carbitol (1:1) como solvente

A Figura 6.6 apresenta as imagens de MEV da superfície dos filmes como-depositados nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C, utilizando uma mistura de etanol e butil carbitol em proporção 1:1, com distância do atomizador de 170 mm. Para temperaturas acima de 200°C, é possível observar pequenas partículas e a presença de gotas que atingiram o substrato com tamanho inferior a 10 µm. Verifica-se uma quantidade maior de partículas quando ocorre aumento da temperatura de deposição, observadas nas Figuras 6.6 (d), (f) e (h).

Os processos de deposição envolvidos para as temperaturas de 250 até 350°C podem estar ocorrendo através dos processos C e D, conforme propostos no item 4.4.1, sendo respectivamente deposição via *chemical vapour deposition* (CVD) e a formação de partículas antes de atingir o substrato [58, 59]. Porém, não há evidências microestruturais que confirmem a deposição de um filme contínuo por CVD para temperaturas superiores a 200°C.

Observa-se ainda na Figura 6.6 que independentemente da temperatura de deposição, não ocorre a presença de precipitados sobre a superfície do filme. Isso pode estar relacionado à utilização de dois solventes na preparação da solução precursora. À medida que o solvente de menor temperatura de ebulição evapora, o solvente com maior temperatura de ebulição inibe a precipitação dos sais precursores.

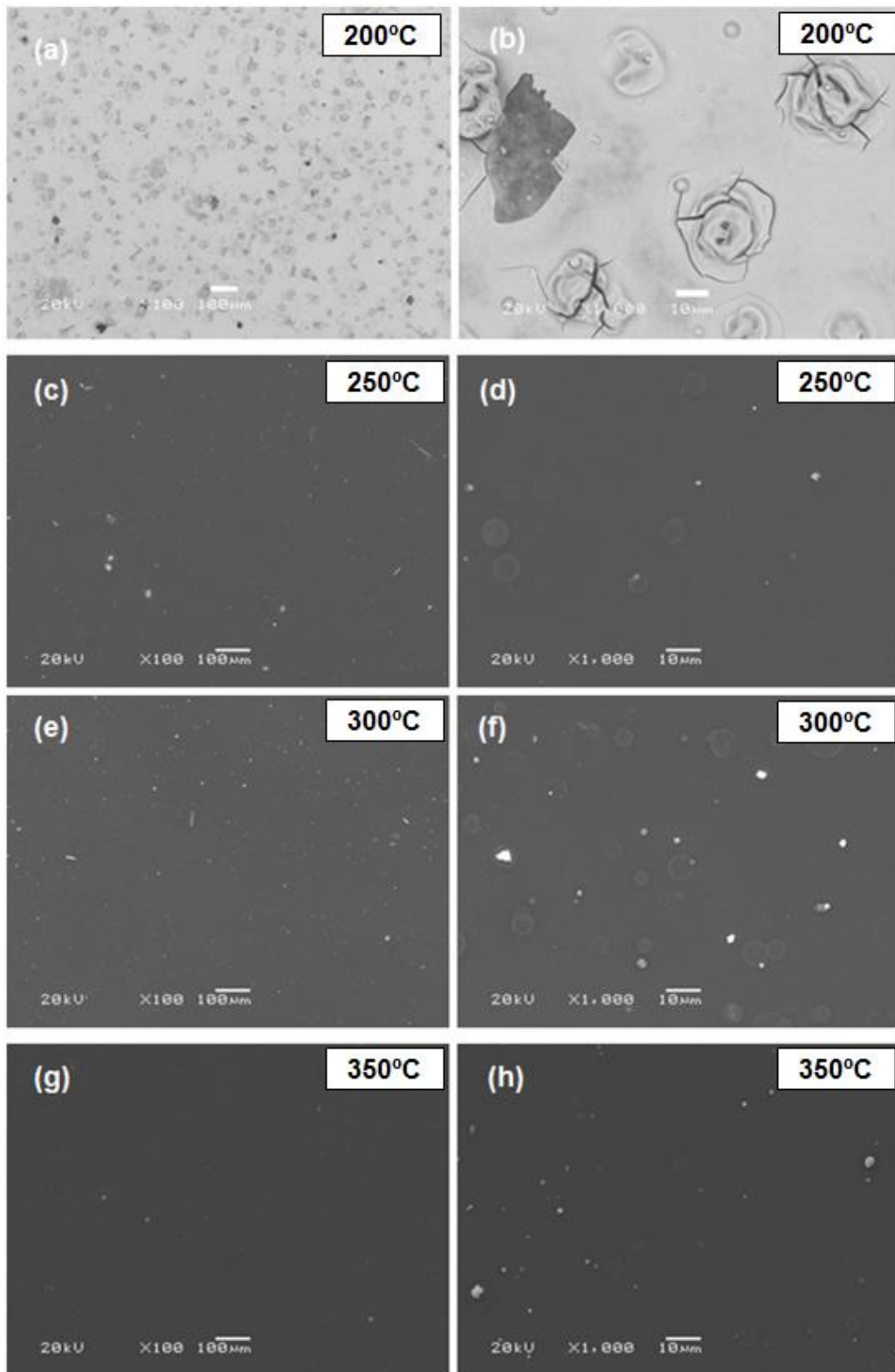


Figura 6.6 - Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado utilizando etanol e butil carbitol em proporção (1:1) como solvente, distância do atomizador de 170 mm e em diferentes temperaturas: 200°C (a) e (b); 250°C (c) e (d); 300°C (e) e (f); e 350°C (g) e (h).

A combinação de solventes como o etanol e butil carbitol, com temperaturas de ebulição de 78 °C e 231°C, provoca um transporte das gotas com taxas de evaporação diferentes para ambos os solventes que combinados com a solubilidade dos precursores dificulta a precipitação, diminuindo a presença de precipitados sobre a superfície do substrato.

Na Figura 6.7, é possível observar as imagens de MEV da superfície dos filmes depositados, utilizando uma mistura de etanol e butil carbitol em 1:1 nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C, depositadas com distância do atomizador de 200 mm.

Na temperatura de 200°C, não se verifica a formação de trincas ao longo da superfície do filme depositado. O aumento na distância do atomizador provavelmente diminui o choque térmico entre o *spray* formado e substrato, promovendo menor concentração de tensão na interface. O filme apresenta morfologia densa e com a presença de pequenos particulados aderidos à superfície.

Para as Figuras 6.7 (c) – (h), não é possível verificar a formação de um filme. Provavelmente, o aumento da temperatura e uma maior dispersão do cone formado pelo *spray* promove um empobrecimento de gotas que efetivamente chegam ao substrato na fase líquida e ou em estado vapor. Para temperatura superior a 200°C, as imagens permitem verificar a presença de partículas sobre o substrato.

As partículas são formadas durante o transporte da gota através da evaporação e posterior oxidação/decomposição dos precursores. Além disso, as partículas com baixa adesão ao substrato podem ser varridas da superfície por um jato de *spray* subsequente.

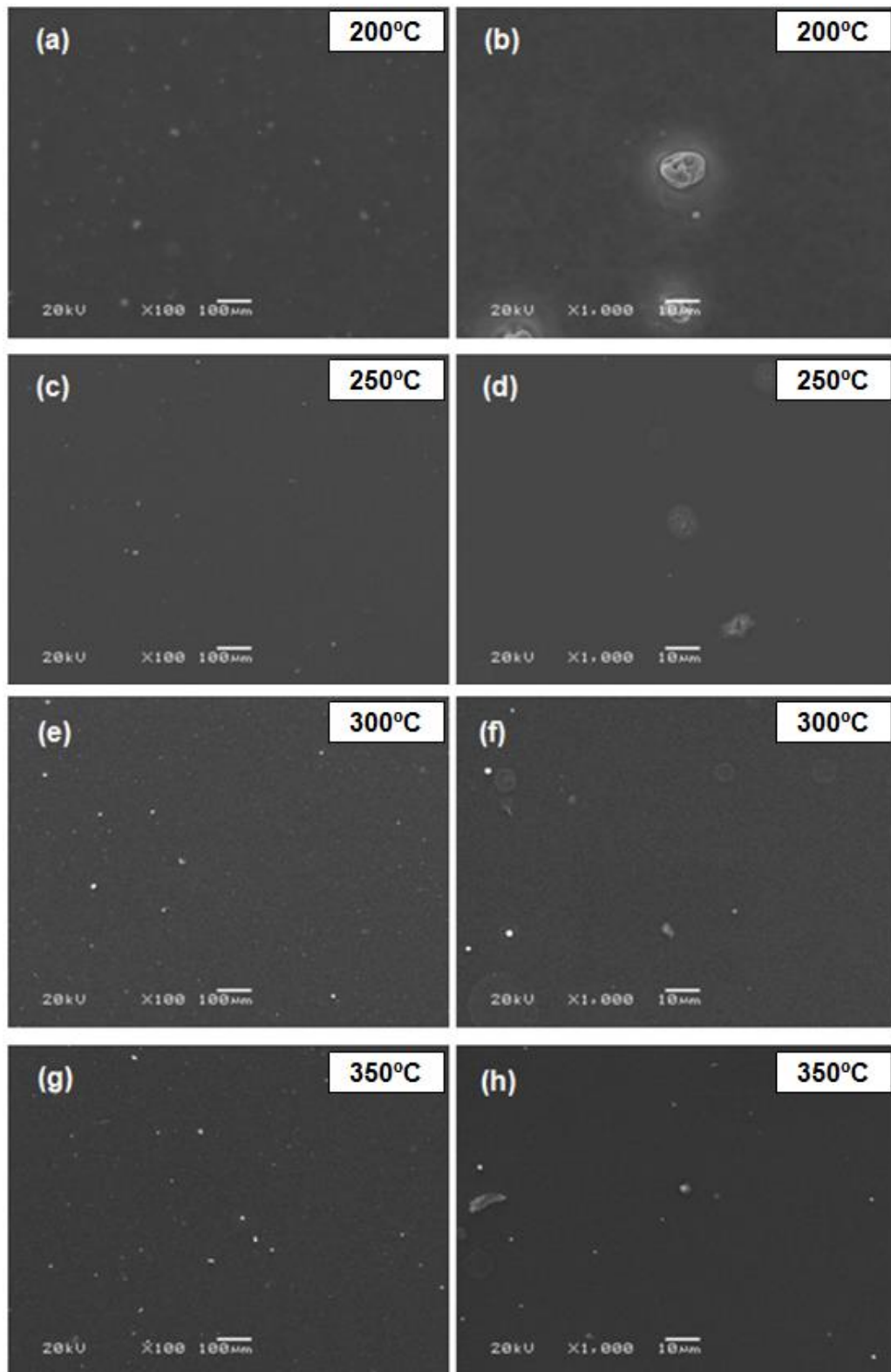


Figura 6.7 - Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado utilizando etanol e butil carbitol em proporção (1:1) como solvente, distância do atomizador de 200 mm e em diferentes temperaturas: 200°C (a) e (b); 250°C (c) e (d); 300°C (e) e (f); e 350°C (g) e (h).

6.4 Influência da temperatura de deposição e da distância do atomizador na morfologia do filme obtido utilizando etilenoglicol como solvente

A Figura 6.8 apresenta as imagens de MEV da superfície dos filmes depositados utilizando etilenoglicol como solvente nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C, depositadas com distância do atomizador de 170 mm. Pode-se observar que para temperaturas superiores a 200°C a evaporação é maior, promovendo uma diminuição na quantidade de gotas ricas em solvente sobre o substrato.

Perednis *et al.*, Nakaruk *et al.* e Filipov *et al.* observaram resultados semelhantes quando estudaram a técnica *spray* pirólise e os mecanismos envolvidos no processo de deposição [10, 58, 59].

Além disso, nas Figuras 6.8 (c) – (f) é possível observar os limites externos das gotas que sofreram impacto com o substrato e posterior precipitação dos sais precursores, existindo em maior quantidade para a temperatura de 250°C e em menor quantidade para o filme como-depositado a 300°C.

As Figuras 6.8 (g) e (h) mostram imagens de MEV da superfície do filme como-depositado a 350°C. Verifica-se a formação de um filme com a presença de partículas em formato esférico, característico de uma solidificação durante o transporte do aerosol. Logo, pode-se sugerir uma deposição com a presença dos processos C e D, conforme apresentado no item 4.4.1.

Os processos envolvidos na deposição através da técnica *spray* pirólise podem ocorrer concomitantemente, uma vez que, como visto no item 6.1, o *spray* formado não apresenta um único tamanho de gota e sim uma distribuição de tamanhos gerados pela atomização da solução que evidentemente conduz aos mecanismos distintos de deposição.

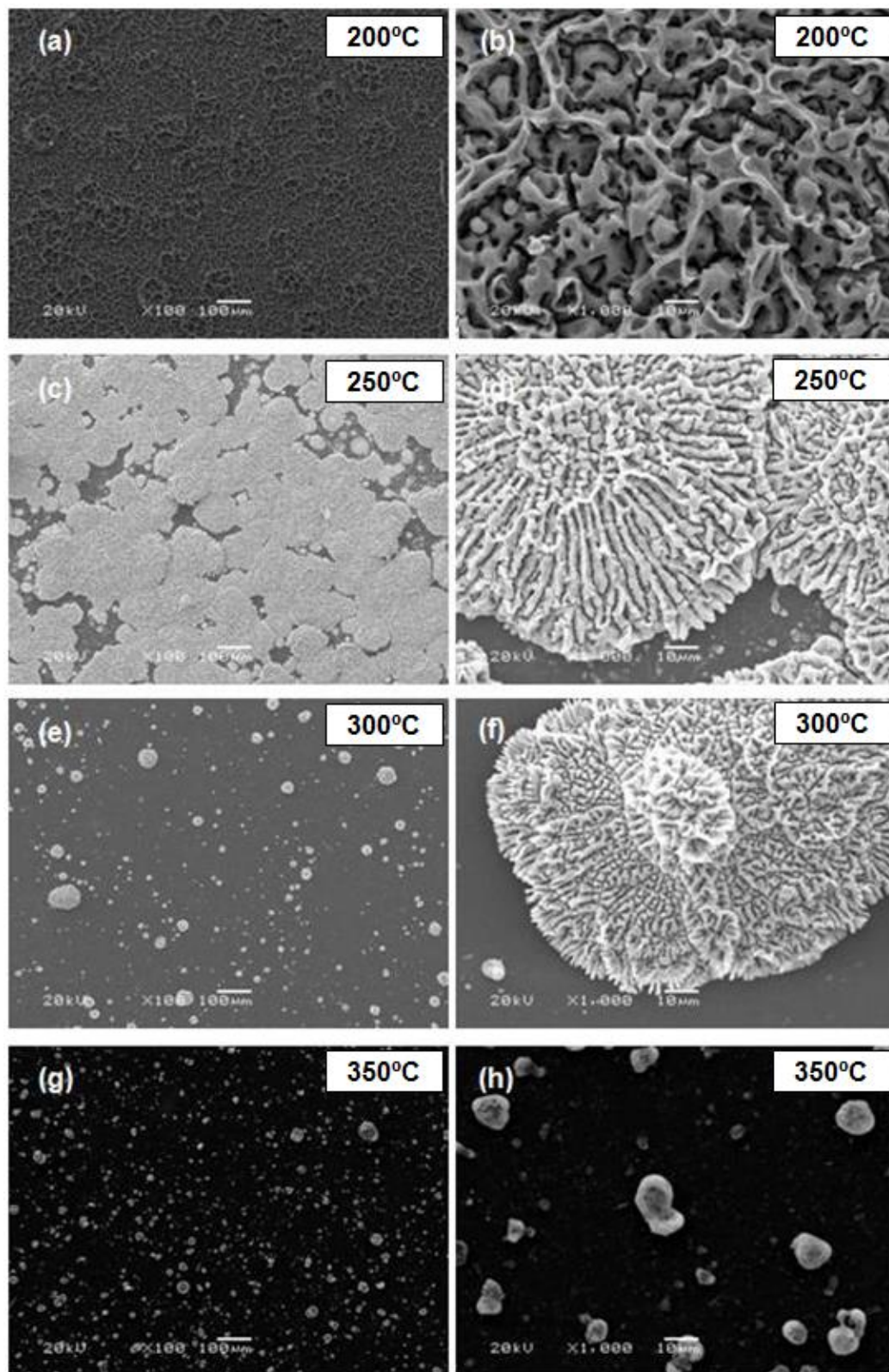


Figura 6.8 - Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado utilizando etilenoglicol como solvente, distância do atomizador de 170 mm e em diferentes temperaturas: 200°C (a) e (b); 250°C (c) e (d); 300°C (e) e (f); e 350°C (g) e (h).

A Figura 6.9 mostra imagens de superfície dos filmes como-depositados, utilizando etilenoglicol e distância do atomizador de 200 mm. As temperaturas de deposição foram 200, 250, 300 e 350°C. Com o aumento da distância de 170 mm para 200 mm, não ocorre alteração significativa na morfologia do filme como-depositado a 200°C (filme poroso). Isso se deve ao fato que a temperatura de ebulição do etilenoglicol é de 198°C, o que promove pouca evaporação do solvente antes da chegada ao substrato.

Quando a temperatura do substrato é aumentada para 250°C, é observada a formação de um filme com a presença de partículas sólidas, conforme Figuras 6.9 (c) e (d). Para temperaturas superiores, 300 e 350°C, observa-se a formação de partículas aderidas superficialmente ao substrato, evidenciando uma deposição via processo D. Com o aumento da distância, não ocorre a formação de precipitados que caracterizam um processo B de deposição para os filmes como-depositados a 250 e 300°C, como ocorrido para a distância de 170 mm.

Pode-se presumir que com uma maior distância ocorre maior tempo no transporte das gotas, diminuindo o tamanho de gota ao ponto de inibir a chegada de um *spray* rico em solvente, o que favorece os mecanismos ocorridos em temperaturas maiores.

Além disso, o cone formado pelo *spray* propicia uma chegada com menor concentração de solução na área central devido ao aumento na distância do atomizador que ocasionada uma dispersão do cone formado, conforme mostrado e discutido no item 6.1.

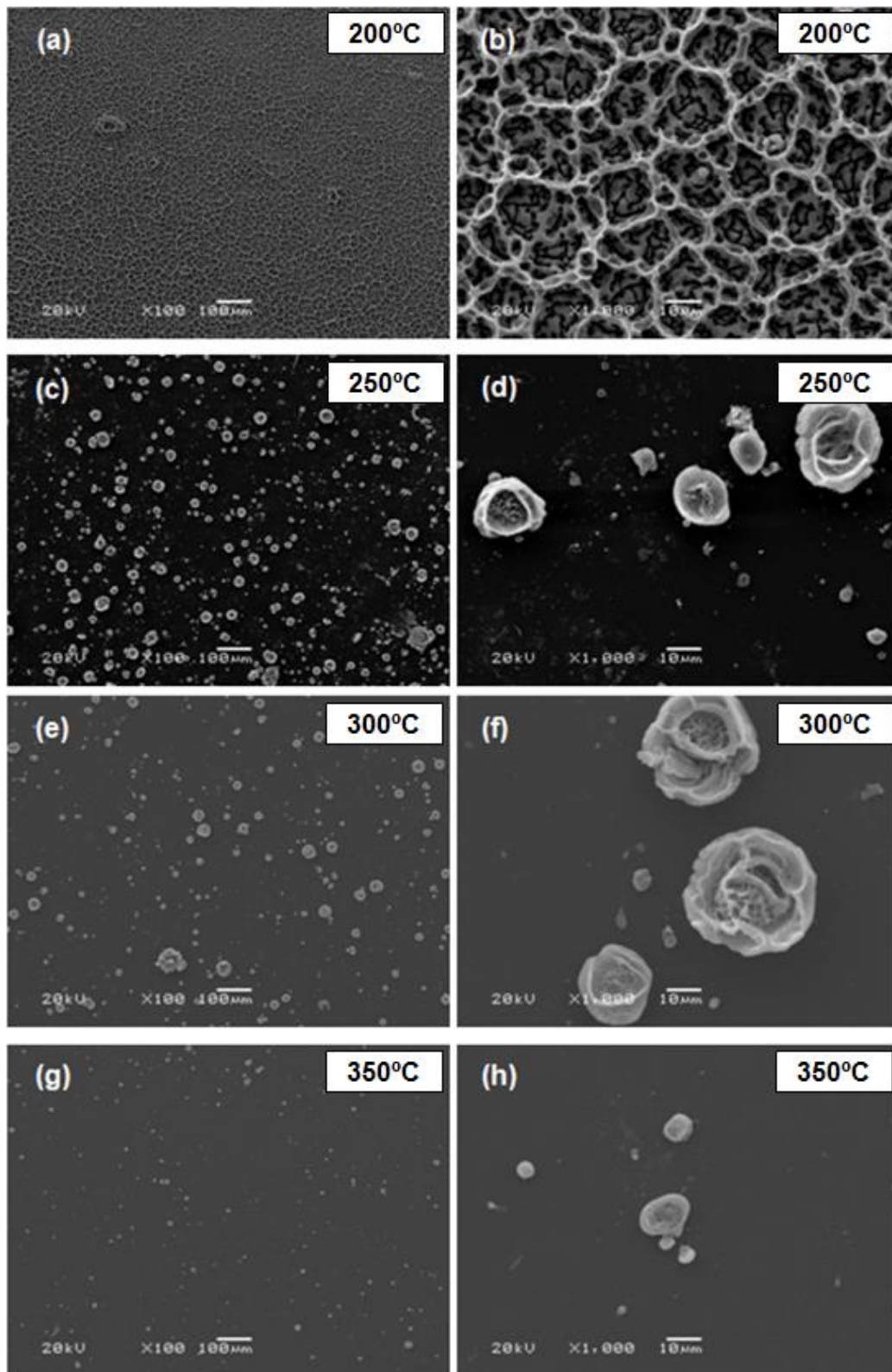


Figura 6.9 - Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado utilizando etilenoglicol como solvente, distância do atomizador de 200 mm e em diferentes temperaturas: 200°C (a) e (b); 250°C (c) e (d); 300°C (e) e (f); e 350°C (g) e (h).

6.5 Influência da temperatura de deposição e da distância do atomizador na morfologia do filme obtido utilizando água como solvente

A Figura 6.10 apresenta as imagens de MEV da superfície dos filmes como-depositados nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C, utilizando a água como solvente, distância do atomizador de 170 mm. O aumento de 200°C para 250°C promove o desaparecimento do *splash* formado pelo impacto da gota com o substrato, a ausência pode ser explicada pelo efeito de *Leidenfrost*, citado por Ortel [81].

O fenômeno promove a formação de uma camada de vapor que impede o contato entre a gota e o substrato para uma região de temperatura específica [82, 83]. Neste caso, a temperatura de *Leidenfrost* para a água é de aproximadamente 230 - 260°C, próxima da temperatura do substrato que foi de 250°C.

A morfologia observada para o filme como-depositado a 200°C, abaixo da temperatura de *Leidenfrost* (*Leidenfrost point - LFP*), apresenta *splash* circular com a região central elevada, sugerindo que a gota tenha sofrido rebote e em seguida ocorrido sua solidificação [84], conforme mostrado na Figura 6.10 (b).

Para as temperaturas de 300 e 350°C, mostradas nas Figuras 6.10 (e - h), verifica-se a formação de ilhas circulares, particulados e partículas esféricas sobre a superfície do substrato. Pode-se visualizar uma concentração menor dos elementos mencionados quando se compara as Figuras 6.10 (e) e (g).

Siwach *et al.* [6, 9] obtiveram filmes de BFO depositados com água a uma temperatura de 300°C, mas não relatam a formação de uma morfologia com a presença de grandes partículas, da ordem de dezenas de micrômetros, como observado neste trabalho para a mesma temperatura (Figura 6.10 e-f). A divergência microestrutural pode estar associada à distribuição do tamanho de gotas gerada por diferentes atomizadores.

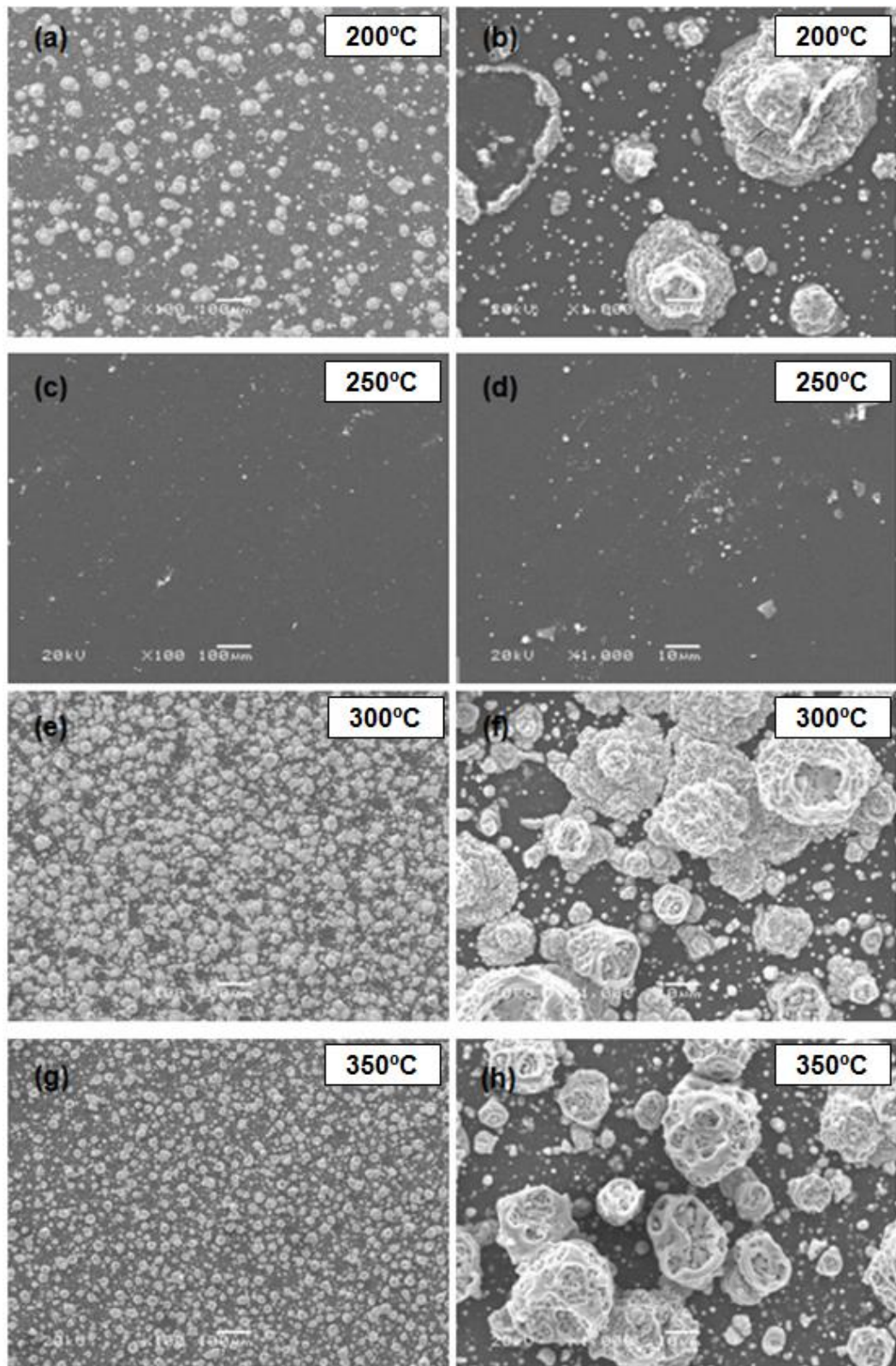


Figura 6.10 - Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado utilizando água como solvente, distância do atomizador de 170 mm e em diferentes temperaturas: 200°C (a) e (b); 250°C (c) e (d); 300°C (e) e (f); e 350°C (g) e (h).

Bernardin *et al.* [84] mapearam o impacto de gotas de água sobre superfícies polidas e aquecidas. O resultado da interação de gotas que chegam em estado líquido ao substrato pode ser compreendido com o mecanismo de evaporação proposto.

Acima do *LFP*, o espalhamento da gota torna-se mais difícil e ocorre uma maior tendência na formação de estruturas rugosas devido à intensidade do rebote das gotas. Para temperaturas acima de 300°C, é observada a formação de estruturas esféricas que sugere a solidificação antes da chegada ao substrato.

A Figura 6.11 apresenta imagens de MEV da superfície dos filmes como-depositados nas temperaturas de 200, 250, 300 e 350°C, utilizando a água, com distância do atomizador de 200 mm. De fato, o aumento da distância de atomização promoveu a diminuição do tamanho do *splash* que atinge o substrato bem como ocorre uma menor quantidade dos mesmos para uma temperatura do substrato de 200°C.

Para a temperatura de 250°C, as partículas encontradas não são semelhantes ao formato de *splash*, visualizado em temperatura inferior. Isso sugere uma solidificação anterior ao contato com o substrato, a ausência de *splash* deve estar associada ao *LFP*, não ocorrendo adesão do líquido com o substrato para essa temperatura. Tal hipótese é reforçada quando se encontra a formação de *splash* na deposição a 300°C, mostrada na Figura 6.11 (f).

A distância do bico atomizador até o substrato exerce uma influência na quantidade de material aderido tais como partículas e precipitados devido à dispersão do cone formado pela atomização, diminuindo a concentração de gotas na região central do cone. Para a deposição com água, nas temperaturas de 300 e 350°C percebe-se essa diminuição através da comparação entre as Figuras 6.10 (f) e (h) e as Figuras 6.11 (f) e (h).

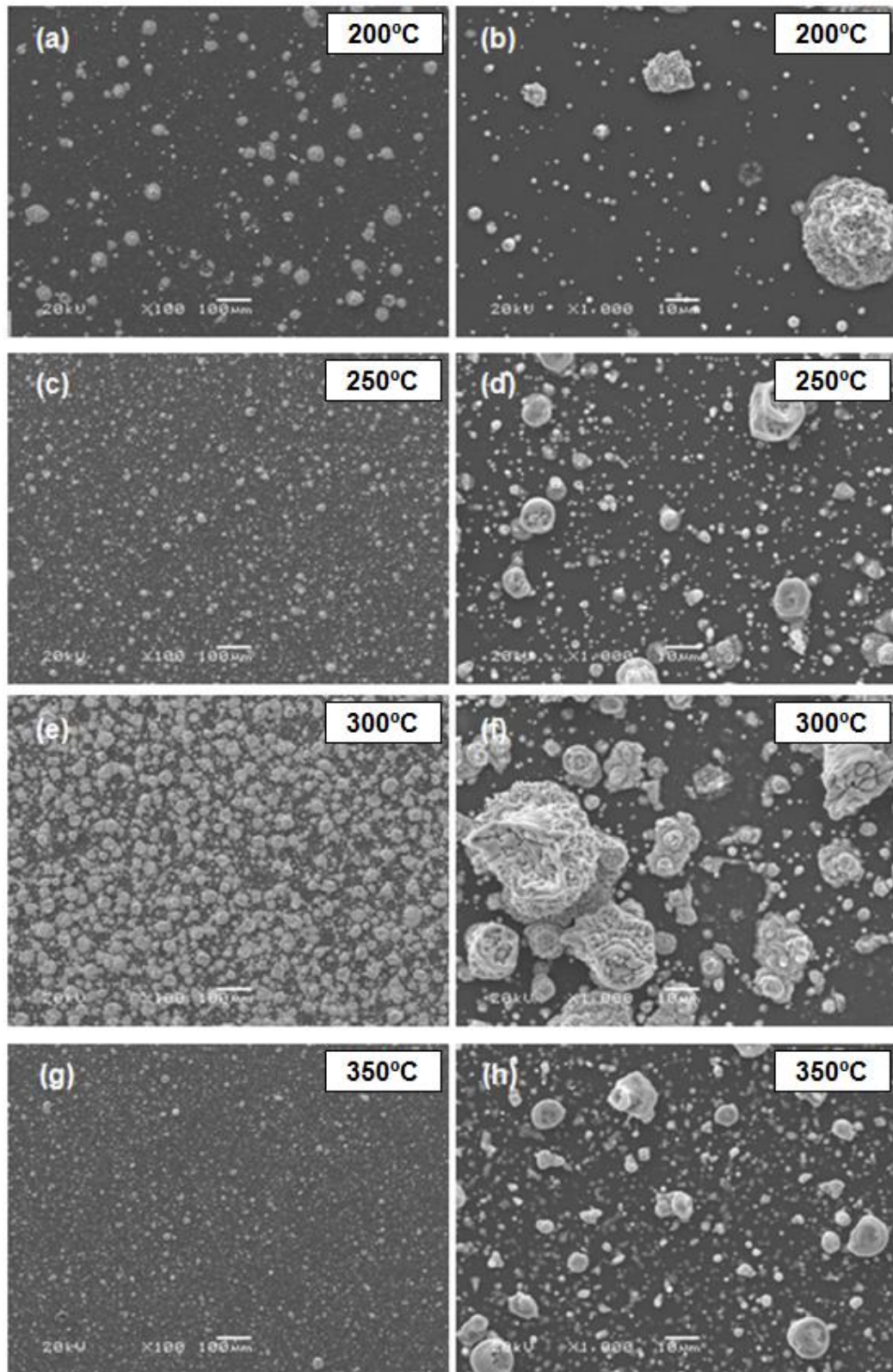


Figura 6.11 - Imagem por MEV da superfície do filme como-depositado utilizando água como solvente, distância do atomizador de 200 mm e em diferentes temperaturas: 200°C (a) e (b); 250°C (c) e (d); 300°C (e) e (f); e 350°C (g) e (h).

6.6 Tratamento térmico e obtenção da fase cristalina BFO

A Figura 6.12 mostra a análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do filme como-depositado utilizando etanol/butil carbitol (1:1) a 200°C. Observa-se uma perda de massa total de aproximadamente 12%. Inicialmente, ocorre uma pequena perda de massa até a temperatura de 190°C, aproximadamente de 2%, referente a evaporação de água adsorvida.

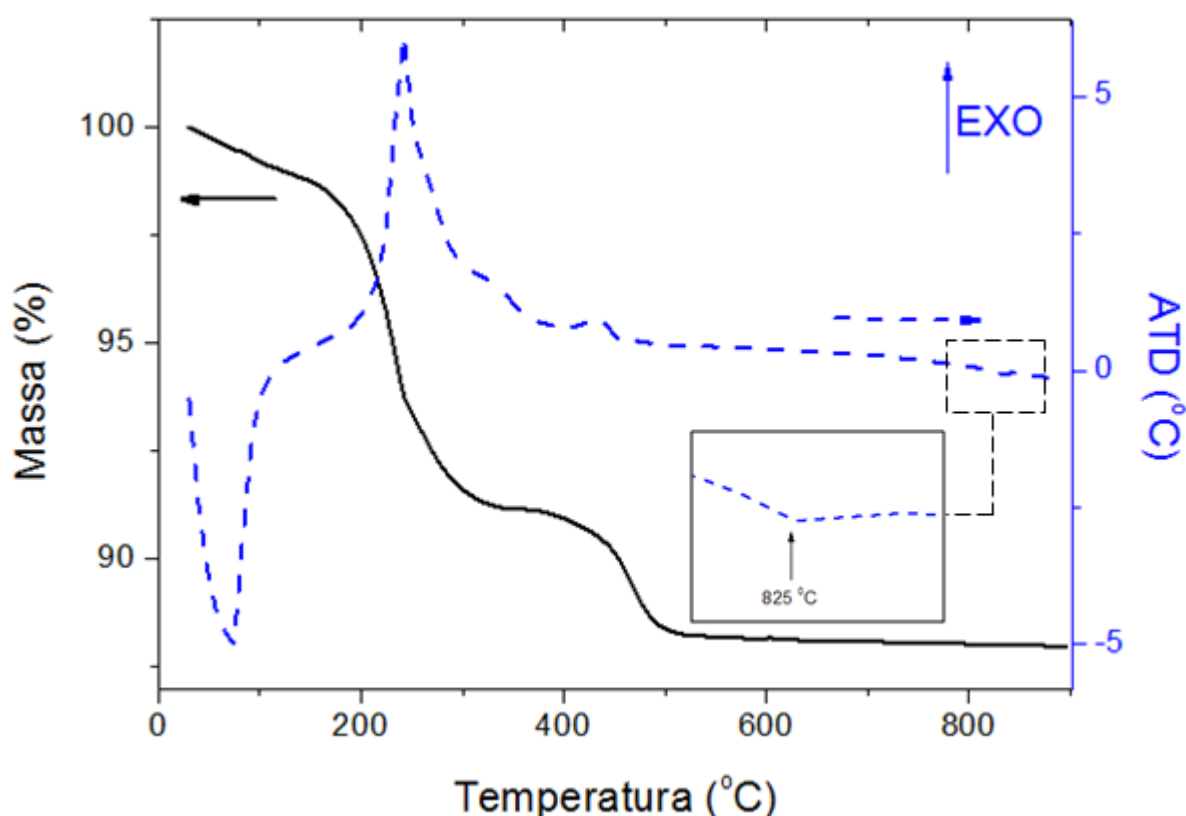


Figura 6.12 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) realizada em atmosfera de ar sintético do filme como-depositado a 200°C, utilizando etanol/butil carbitol (1:1) como solvente.

Verifica-se uma perda de massa de 7% entre 190 e 500°C, existindo 3 regiões com inclinações diferentes de perda de massa nesta faixa de temperatura. As perdas de massa presentes entre 200 e 400°C são devidas à decomposição de material orgânico residual do solvente e de compostos provenientes dos precursores metálicos (nitratos) decompostos durante a deposição via *spray* pirólise. A perda de massa entre 400 e 500°C (aproximadamente de 3%), pode ser atribuída à remoção

de água ligada quimicamente e conseqüentemente a posterior formação do composto ferrita de bismuto (BFO) [33, 85].

A curva ATD evidencia 4 picos envolvidos na decomposição do filme como-depositado. O primeiro pico é endotérmico, devido à evaporação da água adsorvida na amostra. Em seguida, verificam-se a presença de 2 picos exotérmicos sobrepostos na faixa de temperatura entre 200 e 400°C. Estes picos quando correlacionados com a perda de massa podem estar associados à decomposição de compostos orgânicos residuais provenientes dos precursores e solvente gerados pelo *spray* pirólise. Posteriormente, verifica-se um pico exotérmico em 435°C, referente à perda de massa discutida anteriormente na faixa entre 400-500°C.

A ferrita de bismuto sofre uma transição de fase na região de 827°C, referente à transformação de α -BiFeO₃ para β -BiFeO₃. A curva de ATD mostra um pico endotérmico de baixa intensidade na temperatura de 825°C, provavelmente devido a essa transição de fase [2, 33, 85, 86].

A Figura 6.13 apresenta a análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do filme como-depositado a 200°C, utilizando etilenoglicol. Inicialmente, pode-se observar um comportamento semelhante à curva de ATG apresentada pelo filme como-depositado, utilizando etanol/butil carbitol. A curva ATG mostra uma perda de massa total de 16% ao atingir a temperatura de 500°C.

A curva ATD mostra dois picos exotérmicos com sobreposição na faixa de temperatura entre 200-400°C, sugerindo dois processos de decomposição: do solvente e dos compostos derivados dos sais precursores dos íons. O primeiro pico, próximo a 273°C, de alta intensidade pode ser atribuído à decomposição do etilenoglicol. O segundo pico deve estar associado à decomposição dos precursores.

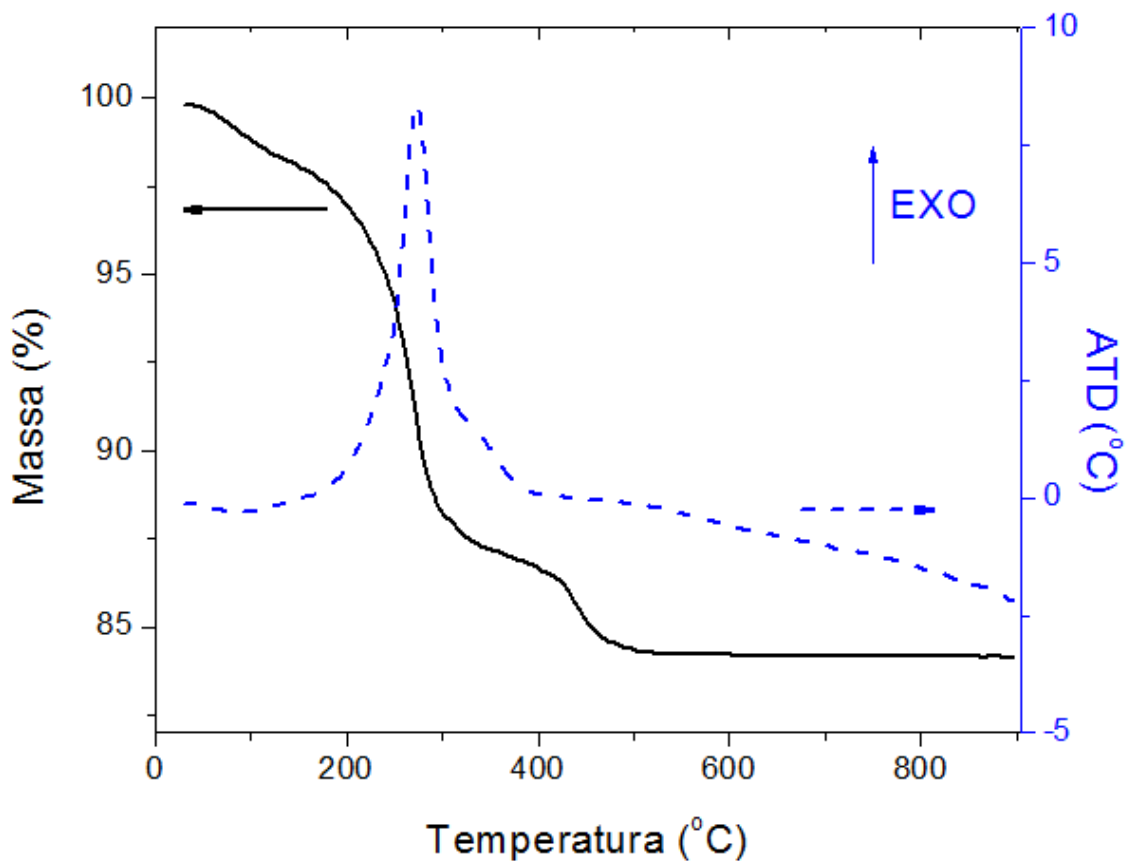


Figura 6.13 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) realizada em atmosfera de ar sintético do filme como-depositado a 200°C, utilizando etilenoglicol como solvente.

A Figura 6.14 apresenta a análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) do filme como-depositado a 200°C, utilizando água como solvente. Pode-se observar uma perda de massa até a temperatura de 100°C de aproximadamente 4% referente a água adsorvida.

A curva ATG mostra uma perda de massa total de 23,5 % ao atingir a temperatura de 540 °C. Quando comparado com os demais solventes, detecta-se um maior percentual de perda de massa para o uso de água como solvente. Além disso, o filme como-depositado finaliza o processo de decomposição em temperatura superior, diferentemente quando se utiliza etanol/butil carbitol e etilenoglicol que finalizam a perda de massa abaixo de 500°C.

Na análise da curva ATD, observam-se 5 picos endotérmicos envolvidos nos processos de decomposição do filme como-depositado. Os picos de baixa intensidade ocorrem a 70, 279, 364, 512 e 815°C, respectivamente. O primeiro pico

é referente à eliminação da água adsorvida. Os picos em 279, 364 e 512°C são referentes aos processos de decomposição dos precursores e à formação do composto BiFeO_3 , respectivamente. Nesta curva, a transição de fase ocorrida em alta temperatura fica evidente e ocorre na temperatura de 815°C.

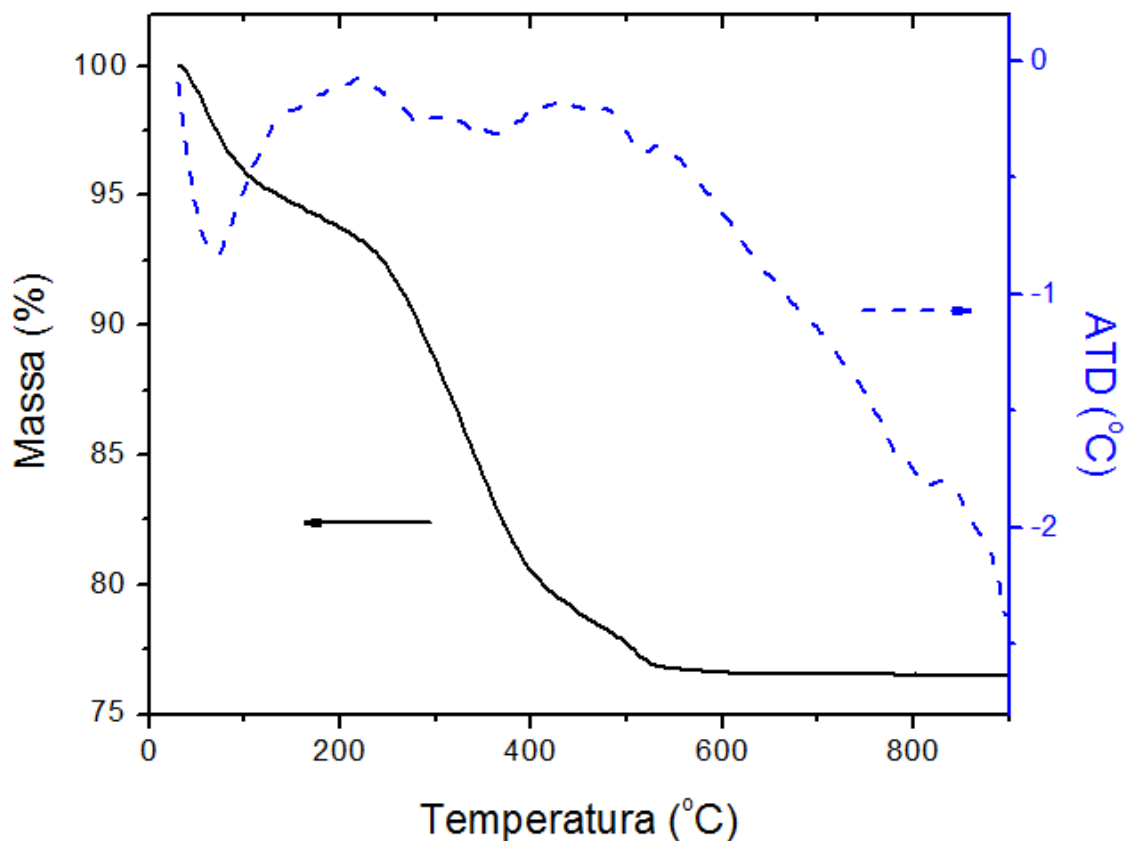


Figura 6.14 - Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) realizada em atmosfera de ar sintético do filme como-depositado a 200°C, utilizando água como solvente.

As análises ATG e ATD para os filmes como-depositados utilizando diferentes solventes evidenciaram uma decomposição diferente para solventes orgânicos (etanol/butil carbitol e etilenoglicol) onde a reação é exotérmica e para o uso da água no qual envolve reações endotérmicas. Além disso, uma maior perda de massa pode favorecer a formação de defeitos microestruturais, um aspecto prejudicial ao filme. Assim sendo, a utilização do conjunto de solventes etanol/butil carbitol apresenta menor perda de massa (12%), conforme discutido anteriormente.

Através da análise térmica realizada nas curvas de ATG e ATD dos filmes como-depositados, associada aos trabalhos de Siwach *et al.* [6, 9], Ji *et al.* [7], Popa

et al. [31] e *Lin et al.* [33], os filmes como-depositados foram tratados termicamente a 550°C por 1 hora, visando a formação de uma fase estável termicamente.

Os filmes como-depositados a 200°C e após posterior tratamento térmico foram analisados através do DRX com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes. As Figuras 6.15, 6.16 e 6.17 apresentam os difratogramas para os filmes depositados, utilizando respectivamente os solventes etanol/butil carbitol (1:1), etilenoglicol e água.

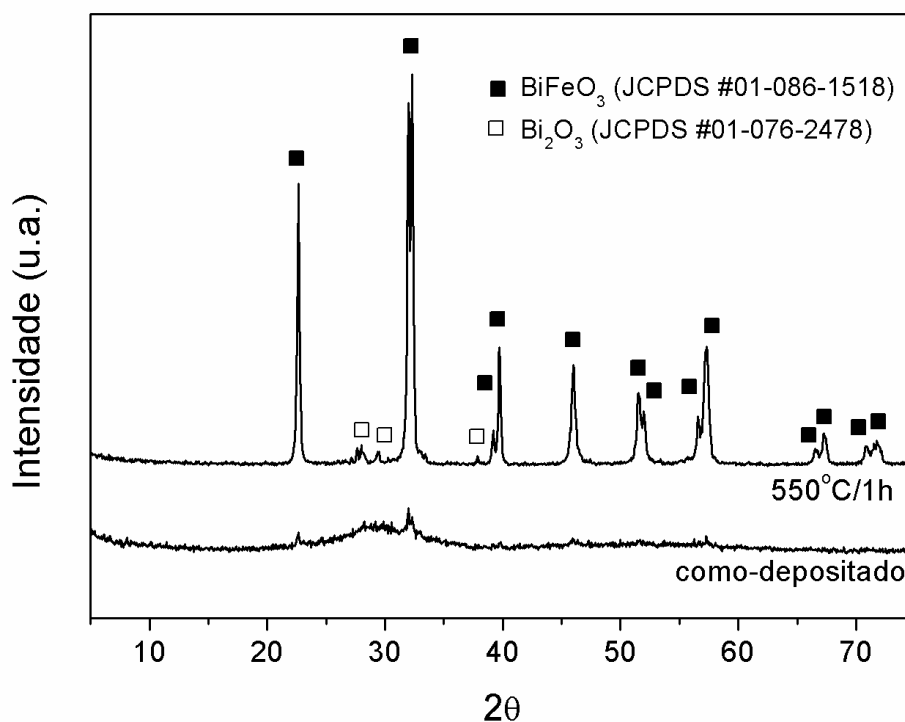


Figura 6.15– Difratograma dos filmes como-depositado a 200°C e tratado a 550°C por 1h, utilizando etanol/butil carbitol como solvente.

O filme como-depositado utilizando etanol/butil carbitol (1:1) não apresenta picos bem definidos, sendo aparentemente um filme amorfo. Porém, nas regiões dos ângulos (2θ) iguais a 22,7° e 32,2° é possível observar picos de baixa intensidade, sugerindo o início de cristalização da fase BFO romboédrica em virtude do aquecimento sofrido durante o período de deposição.

Após o tratamento térmico a 550°C/1h é possível verificar a formação de picos de alta intensidade, referente aos planos cristalinos da estrutura romboédrica BiFeO₃

(JCPDS #01-086-1518). Verifica-se ainda, a presença de picos com baixa intensidade, característicos da fase Bi_2O_3 (JCPDS #01-076-2478). A fase secundária encontrada (Bi_2O_3) pode ser prejudicial às propriedades elétricas e magnéticas do filme.

Béa *et al.* verificou a formação desta mesma fase secundária, o mecanismo de formação de fases ricas em íons de ferro ou bismuto depende da espessura do filme e da pressão de oxigênio. Neste caso, a formação deve estar associada a pressão de oxigênio [87].

Nas Figuras 6.16 e 6.17, podem ser visualizados os difratogramas dos filmes como-depositados e tratados termicamente a $550^\circ\text{C}/1\text{h}$, utilizando as rotas com os solventes etilenoglicol e água, respectivamente. Observam-se para os filmes como-depositados uma baixa cristalinidade sugerida pela baixa intensidade dos picos, não ficando clara a formação de um óxido cristalino.

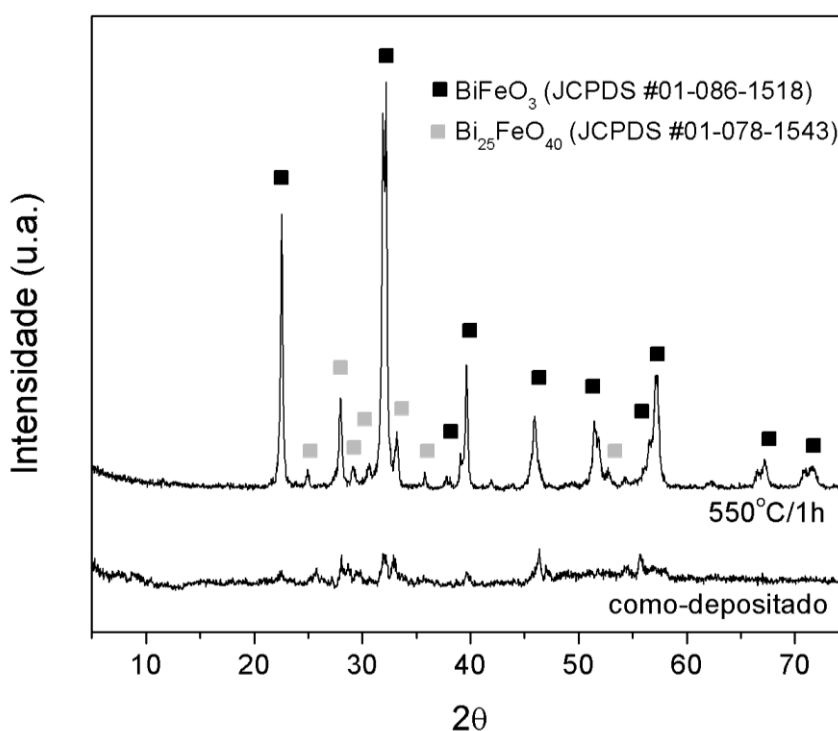


Figura 6.16 - Difratograma dos filmes como-depositado a 200°C e tratado a 550°C por 1h, utilizando etilenoglicol como solvente.

Para os filmes tratados termicamente, é observada a formação de duas fases cristalinas: BiFeO_3 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Os picos referentes à fase romboédrica do BiFeO_3 são de maior intensidade. Por outro lado, a presença de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (JCPDS #01-078-1543) não afeta substancialmente propriedades dielétricas e ferroelétricas do filme [41].

Os autores Xiaomeng *et al.* [14], Srivastava *et al.* [41], também obtiveram filmes BFO com a formação de uma fase espúria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Em confronto com outras técnicas de deposição, percebe-se uma dificuldade na obtenção de fase pura do sistema BFO, sendo a formação de fases secundárias devido predominantemente ao ambiente do aquecimento durante o tratamento térmico.

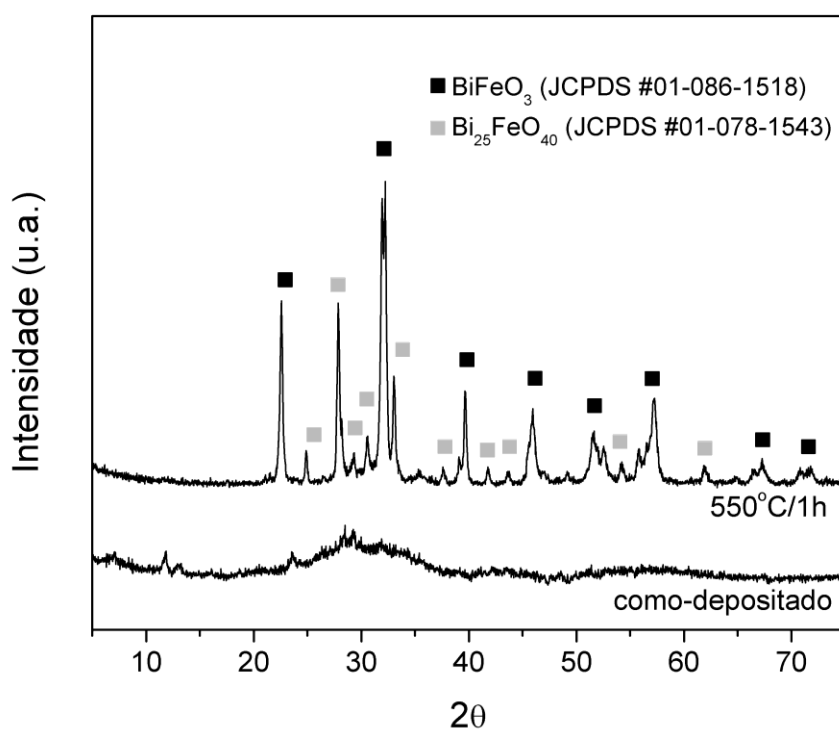


Figura 6.17 – Difratomogramas dos filmes como-depositado a 200°C e tratado a 550°C por 1h, utilizando água como solvente.

Neste trabalho, entre os solventes utilizados é possível verificar uma diferença entre as fases obtidas via etanol/butil carbitol (1:1) e os demais solventes (etilenoglicol e água). Logo, as soluções atomizadas utilizando o etilenoglicol ou a água podem estar promovendo um processo de decomposição que facilite a posterior formação de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ no tratamento térmico.

A Figura 6.18 apresenta a espectroscopia Raman das amostras depositadas com os solventes etanol/butil carbitol (1:1), etilenoglicol e água após o tratamento térmico a 550°C/1h. Pode-se observar a presença de 3 bandas na região de baixo número de onda (117, 170 e 217 cm^{-1}), característicos do sistema BFO com estrutura romboédrica. O filme obtido com solvente etanol/butil carbitol apresenta maior intensidade das bandas observadas, enquanto os filmes provenientes das soluções com etilenoglicol e água apresentam menor intensidade nas mesmas faixas.

Os resultados são compatíveis com os dos pesquisadores Singh *et al.* [88], Kothei *et al.* [13] e Pillai *et al.* [89]. A presença de pequenos excessos de bismuto ou ferro, aproximadamente 5%, não promove alterações nos modos de vibração das bandas observadas em 117, 170 e 217 cm^{-1} [90].

Para números de onda maiores, pode ser observada a presença de bandas relacionadas à distorção do octaedro ao redor do íon bismuto. O filme depositado com etanol/butil carbitol (1:1) apresenta uma banda em 613 cm^{-1} , à qual Lahmar *et al.* [90] e Feng *et al.* [91] atribuem a tal distorção. A distorção do octaedro pode afetar as propriedades ferroelétricas e dielétricas do material devido mudança na capacidade de polarização responsável pelo íon bismuto.

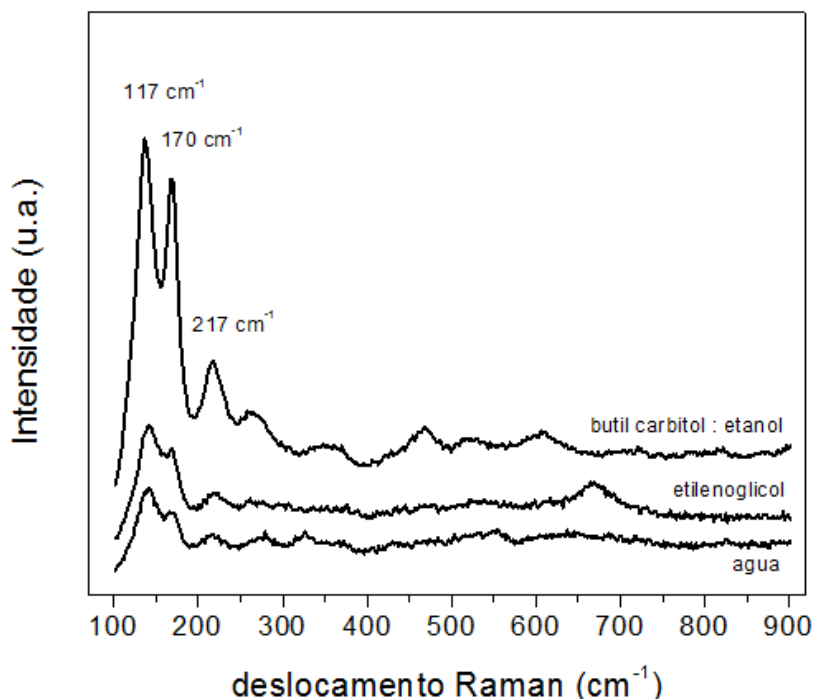


Figura 6.18 - Espectro Raman das amostras depositadas com diferentes solventes após tratamento térmico a 550°C por 1h.

6.7 Morfologia dos filmes cristalinos

A Figura 6.19 mostra imagem por MEV de superfície do filme depositado com etanol/butil carbitol (1:1) a uma distância de 170 mm após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora. Verifica-se a presença de particulados, trincas e partículas sobre a superfície do filme BFO. As trincas são formadas através da concentração de tensões nas regiões com textura que aparenta maior rugosidade. Contudo, a morfologia do filme cristalino não sofre mudanças significativas do filme amorfo, mostrado anteriormente.

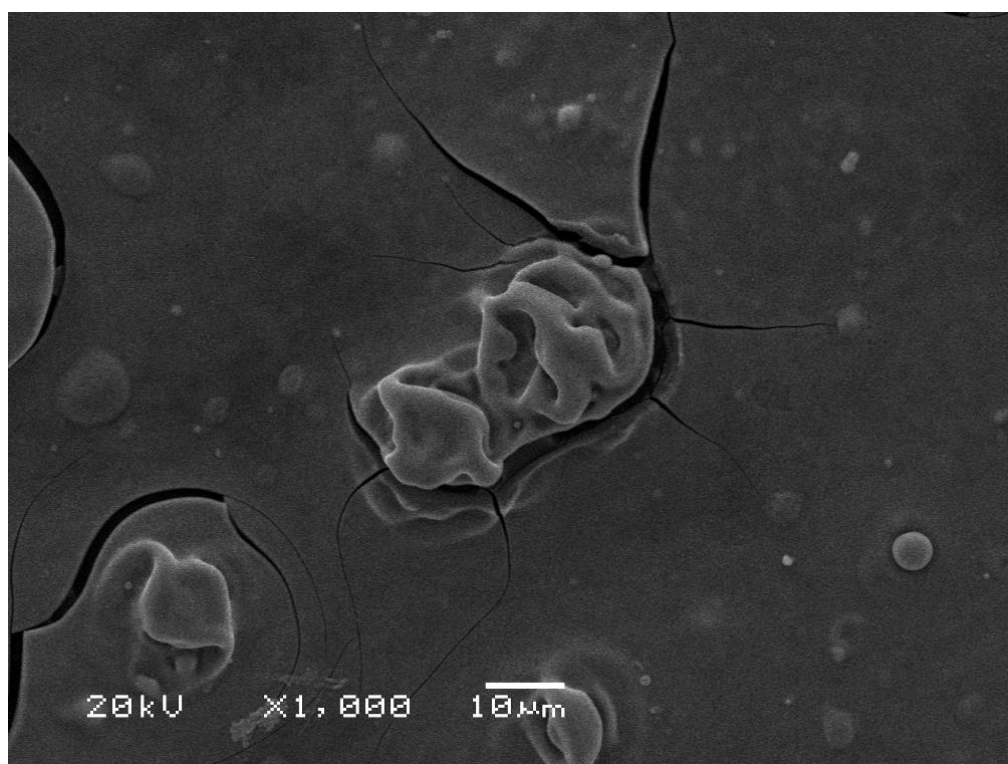


Figura 6.19 - Imagem por MEV da superfície do filme depositado a 200°C, utilizando etanol/butil carbitol (1:1) após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora, distância do atomizador de 170 mm.

Nas Figuras 6.20 (a) e (b), pode ser visualizada a imagem transversal (*cross-section*) do filme sobre o substrato. As imagens evidenciam a formação de um filme homogêneo e com aparente aderência. A espessura do filme foi estimada através da análise de imagem com o uso do software *Image J* e apresentou valor igual a 0,9 µm, resultado semelhante ao obtido por *dip coating* [31].

Da mesma forma, Siwach *et al.* [6, 9] depositaram BFO por *spray* pirólise a uma temperatura do substrato de 300°C, obtendo espessura de aproximadamente 1 µm. O meio etanol/butil carbitol permite obtenção de filmes em baixa temperatura de deposição. Por outro lado, a utilização de uma temperatura baixa facilita a formação de trincas, conforme observadas na Figura 6.19.

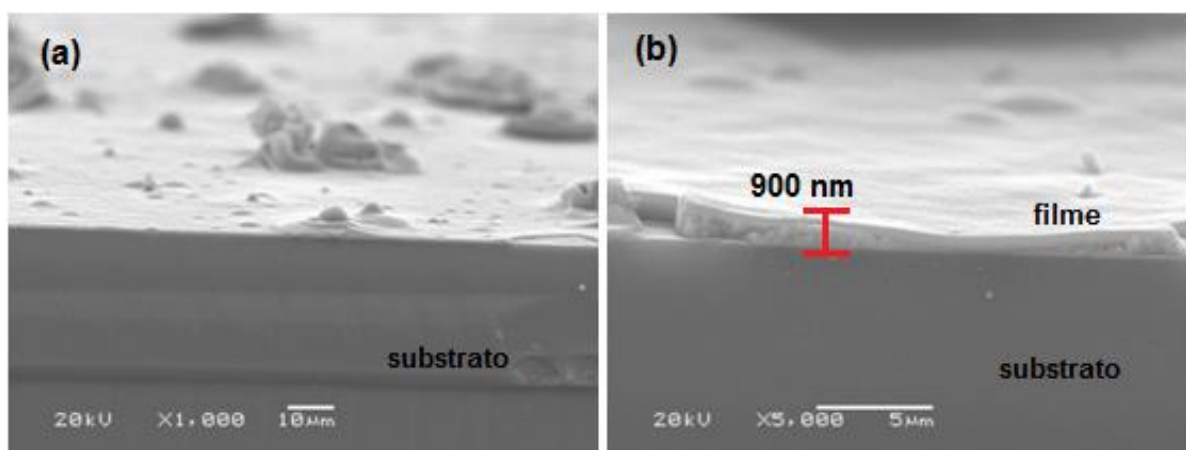


Figura 6.20 - Imagem por MEV do corte transversal do filme depositado a 200°C, utilizando etanol/butil carbitol (1:1) após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora, distância do atomizador de 170 mm e com aumentos de (a) 1000X e (b) 5000X.

A Figura 6.21 mostra o MEV de superfície do filme depositado com etilenoglicol a uma distância de 170 mm após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora. Assim como para o filme depositado com etanol/butil carbitol, não foram observadas diferenças significativas nos aspectos microestruturais com relação ao filme amorfo depositado com etilenoglicol. O filme cristalino continuou apresentando uma elevada porosidade superficial.

A imagem da seção transversal mostrada na Figura 6.22 apresenta um filme com espessura muito superior ao filme depositado com etanol/butil carbitol. O valor estimado da espessura do filme depositado com etilenoglicol após o tratamento térmico foi de 14,7 µm. A porosidade não se restringe à superfície do filme, podendo ser observada ao longo da seção transversal, conforme Figura 6.20 (b).

A espessura deste filme, aproximadamente 15 vezes maior do que o filme depositado com etanol/butil carbitol pode ser explicado por uma combinação de fatores como temperatura de ebulição, menor dispersão do cone formado pelo

spray, maior tamanho de gota, etc. Porém, inevitavelmente a temperatura de ebulição exerce maior influência sobre os aspectos microestruturais observados.

A fração de material que efetivamente chega ao substrato está em estado líquido, atingindo o substrato e posteriormente iniciando sua evaporação e decomposição dos nitratos. Com isso, ocorre a formação de elevada porosidade e inexistência de partículas sólidas sobre a superfície que pudessem sugerir uma decomposição/oxidação antes de atingir o substrato, conforme imagens de superfície e *cross-section* observadas [10, 11, 58 - 60].

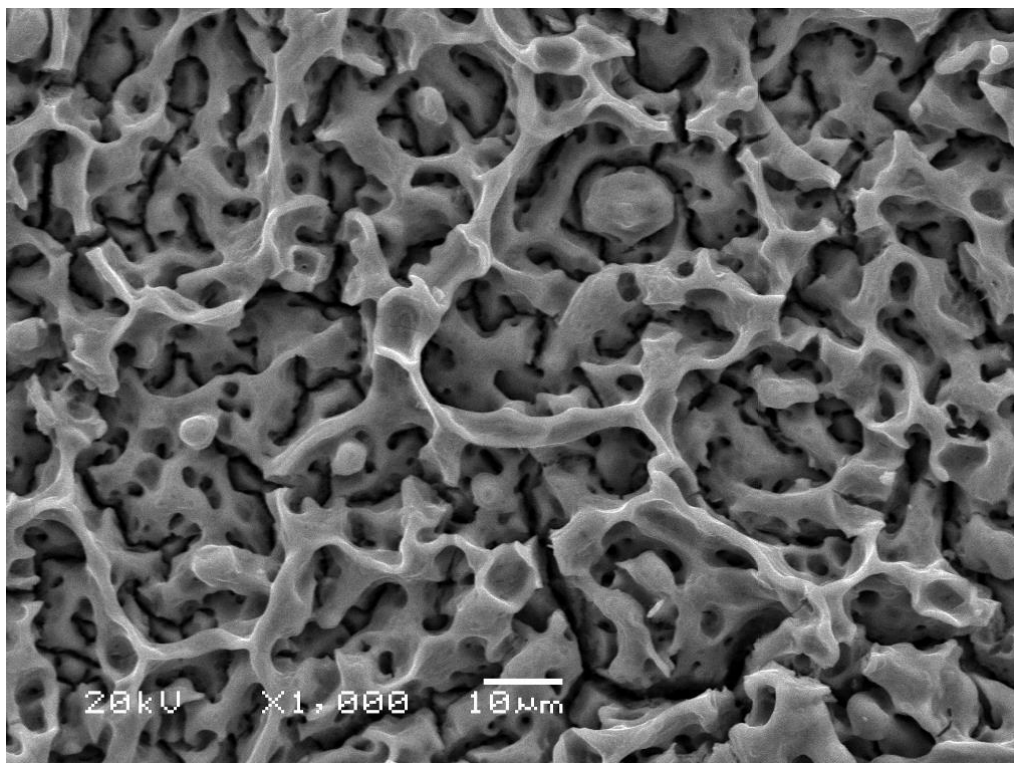


Figura 6.21 - Imagem por MEV da superfície do filme depositado a 200°C, utilizando etilenoglicol após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora, distância do atomizador de 170 mm.

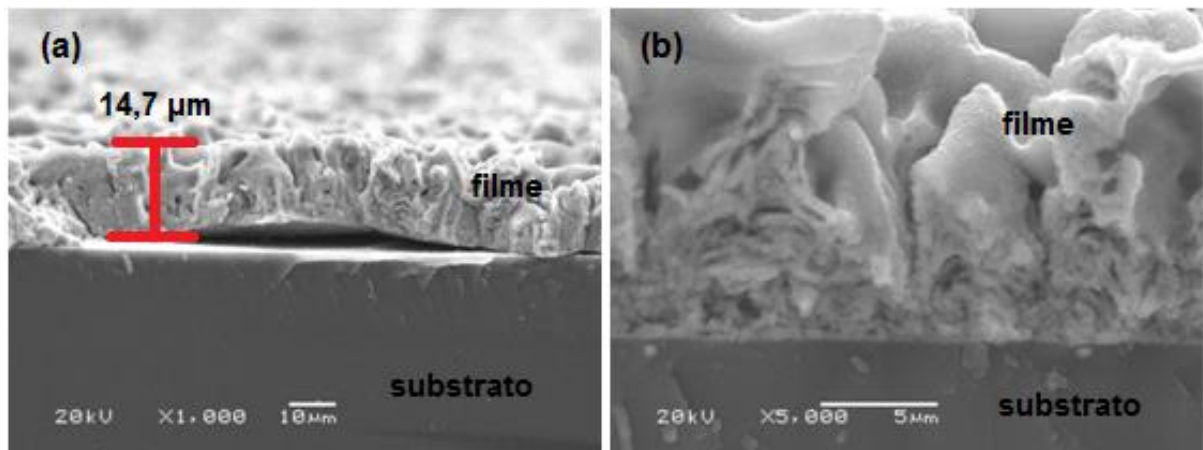


Figura 6.22 - Imagem por MEV do corte transversal do filme depositado a 200°C, utilizando etilenoglicol após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora, distância do atomizador de 170 mm e com aumentos de (a) 1000X e (b) 5000X.

Para o filme depositado utilizando água como solvente, é possível observar maiores alterações na morfologia superficial após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora. A Figura 6.23 mostra a superfície do filme depositado com água e tratado a 550°C por 1 hora. As ilhas geradas após a deposição sofrem decomposição e formam uma quantidade substancial de trincas na sua superfície após o tratamento térmico.

Provavelmente, as alterações morfológicas observadas nas imagens de MEV para o filme depositado e tratado utilizando água como solvente pode estar relacionada à elevada perda de massa verificada na análise térmica discutida no item 6.5.

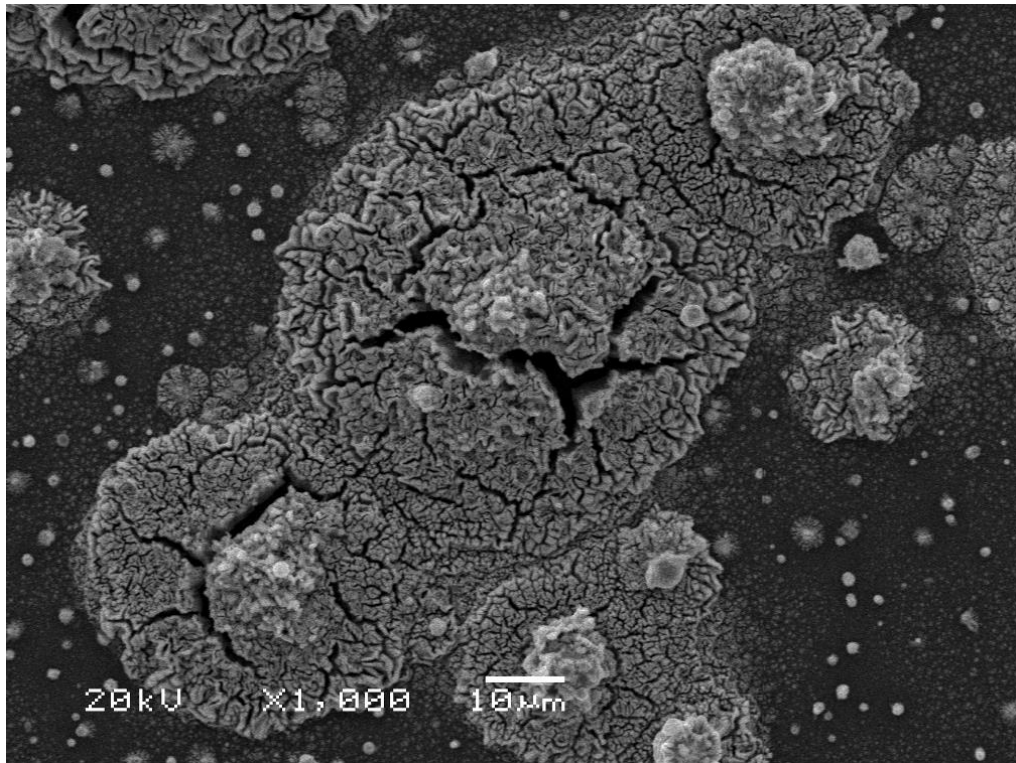


Figura 6.23 - Imagem por MEV da superfície do filme depositado a 200°C, utilizando água após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora, distância do atomizador de 170 mm.

Nas Figuras 6.24 (a) e (b) pode ser visualizada a imagem transversal do filme depositado utilizando água como solvente após o tratamento térmico. A espessura do filme foi estimada através da análise de imagem com o uso do *Image J* e apresentou valor igual a 0,6 µm. Porém, a imagem apresenta irregularidades na espessura do filme, sendo mais espesso nas regiões das ilhas formadas pelo impacto de gotas de maior diâmetro com o substrato.

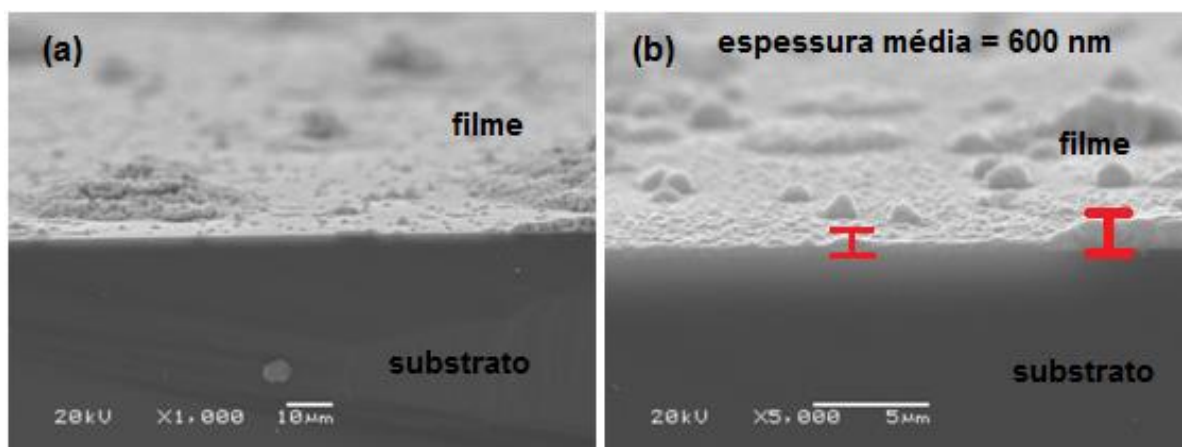


Figura 6.24 - Imagem por MEV do corte transversal do filme depositado a 200°C, utilizando água após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora, distância do atomizador de 170 mm e com aumentos de (a) X1000 e (b) X5000.

Na Tabela 6.2, são mostrados os valores dos tamanhos de cristalito e as espessuras para os filmes depositados a 200°C com os diferentes solventes e posteriormente tratados a 550°C por 1 hora. O tamanho de cristalito para os filmes foi aproximadamente de mesma ordem de grandeza, sendo o menor valor para o filme depositado utilizando água com 25,2 nm. Para os filmes com etilenoglicol e etanol/butil carbitol, os valores foram de 31,0 e 35,0 nm, respectivamente.

Tabela 6.2 – Os valores de tamanho de cristalito e espessura dos filmes obtidos, utilizando diferentes solventes após tratamento térmico a 550°C por 1 hora.

Solvente	Tamanho de cristalito (nm)	Espessura do filme (µm)
etanol/butil carbitol	35,0	0,9
etilenoglicol	31,0	14,7
água	25,2	0,6

Os resultados dos tamanhos de cristalito observados são similares aos obtidos por Soram *et al.* e Sharma *et al.* através de deposição via *spin coating*, que encontraram valores entre 16,1 a 35,4 nm [38, 39]. Venkateswarlu *et al.* depositaram BFO utilizando *spray* pirólise e verificaram um maior tamanho de cristalito com o aumento da temperatura do substrato, sendo encontrado valor de 12 nm para filmes depositados a 200°C [42].

As imagens de MEV apresentadas anteriormente evidenciam texturas distintas entre os solventes empregados, provavelmente devido a distintos mecanismos de deposição propostos por Perednis *et al.* e Nakaruk *et al.* [10, 11, 58]. As Figuras 6.25 (a) – (c) mostram as rugosidades (R_a) obtidas por perfilometria 3D para áreas de aproximadamente 1 mm² dos filmes depositados a 200°C e tratados termicamente a 550°C por 1 hora.

Os filmes depositados com água e etanol/butil carbitol apresentam uma grande área em verde referente a uma região de rugosidade semelhante e baixa, ocasionada pela formação de um filme denso. Entretanto, verificam-se a presença de pequenas regiões em vermelho indicando estruturas rugosas, confirmando os aspectos morfológicos constatados nas imagens de MEV. Para o etilenoglicol (Figura 6.25 b), observa-se regiões circulares em vermelho que provavelmente são decorrentes da chegada das gotas no substrato, corroborando com os dados estimados do $D_{máx}$ que apresenta maior diâmetro para o etilenoglicol.

As rotas utilizando água ou etanol/butil carbitol apresentaram R_a inferiores a 700 nm, conforme a Figura 6.25 (d). Para o etilenoglicol, a rugosidade é aproximadamente 4 vezes superior, justificada pela microestrutura porosa. A obtenção de um filme denso e com baixa rugosidade requer um conjunto de condições que promovem os mecanismos de CVD. Por outro lado, a formação porosa encontrada no filme depositado com etilenoglicol, ocorrido por mecanismos distintos do CVD evidencia a versatilidade da técnica *spray* pirólise.

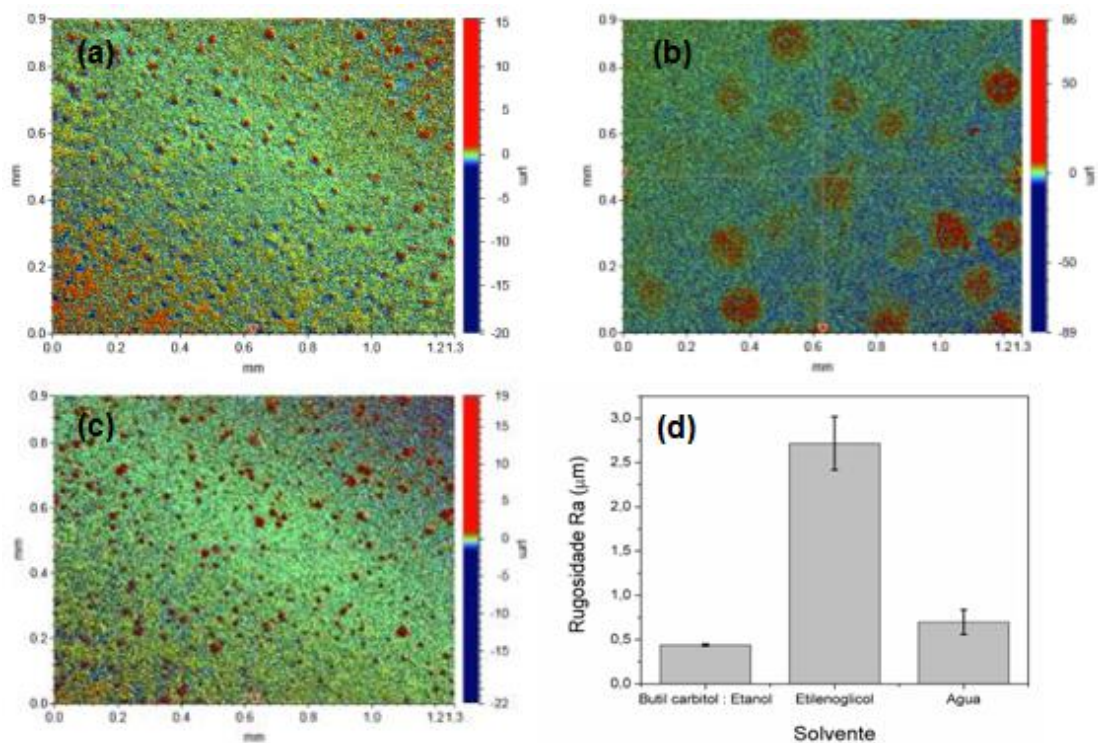


Figura 6.25 – Imagem com os mapas de rugosidade das amostras depositadas a 200°C com distância de 170 mm e tratadas termicamente a 550°C por 1 hora com diferentes solventes: (a) etanol/butil carbitol, (b) etilenoglicol, (c) água e (d) valores médios de rugosidade (R_a).

Além disso, a porosidade do filme e elevada R_a (aproximadamente 2,5 μm) acaba tornando interessante o estudo voltado para aplicações catalíticas devido a maior área reacional possível. Huo *et al.* [66] e Deng *et al.* [67] desenvolveram pesquisas com o BFO aplicado em produção de hidrogênio, obtendo resultados satisfatórios com esse catalisador. A produção de H₂ através do BFO foi 3 vezes superior ao TiO₂ comercial (P25).

A influência da temperatura do substrato sobre a rugosidade pode ser observada na Figura 6.26 para os diferentes meios utilizados. Para os filmes depositados com etanol/butil carbitol pode-se verificar uma diminuição da rugosidade com o aumento da temperatura do substrato para 250°C. Com o aumento para 300 e 350°C, a rugosidade permanece constante.

Segundo a literatura, acima da temperatura de deposição via CVD (processo C) ocorre a formação de partículas sólidas durante o transporte do *spray* [10, 11, 58, 59]. Por esta constatação, em conjunto com as imagens de MEV anteriormente

discutidas, é possível sugerir que as partículas formadas (processo D) são pequenas e não aderentes ao substrato, explicando a baixa rugosidade encontrada.

A rugosidade apresenta um comportamento semelhante para os filmes depositados com etilenoglicol, com exceção da temperatura de 250°C. Nesta temperatura, verifica-se um aumento abrupto de 2,5 μm para 4,5 μm . O filme depositado nesta temperatura não é contínuo ao longo da superfície, fazendo com que a altura entre o topo (centro do *splash* formado) e o substrato (região sem filme) seja maior, acarretando na medida de R_a elevada.

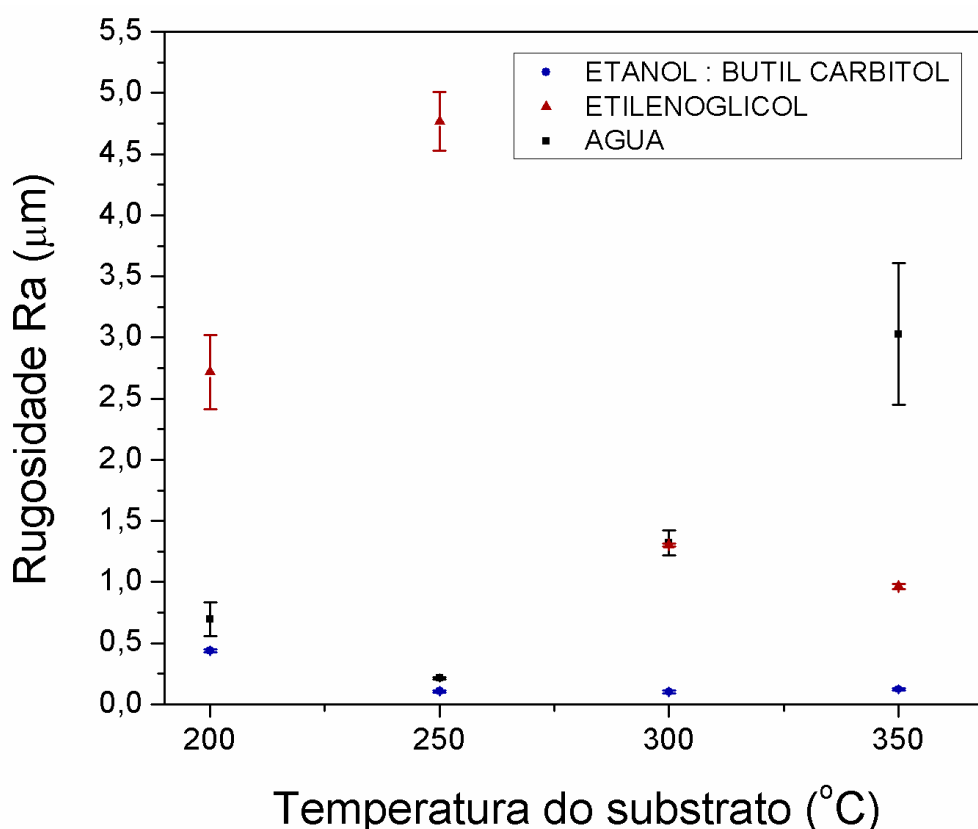


Figura 6.26 – Valores de rugosidade (R_a) da superfície dos filmes após tratamento térmico a 550°C por 1 hora, em função da temperatura do substrato, para os diferentes solventes, utilizando uma distância de deposição de 170 mm.

A utilização da água como solvente ocasiona uma diminuição da rugosidade com o aumento da temperatura para 250°C. Isso provavelmente se deve ao efeito *Leidenfrost*, discutido anteriormente no item 6.5. Com isso, não ocorre formação de filme nesta temperatura. Porém, para as temperaturas de 300 e 350°C observa-se o

aumento da rugosidade para valores de aproximadamente 1,2 e 3,0 μm , respectivamente.

Para altas temperaturas, acontece o mesmo mecanismo mencionado para a formação de partículas utilizando etanol/butil carbitol. Entretanto, as partículas solidificadas em formato esférico durante o transporte das gotas de água apresentam diâmetros maiores, variando entre 10 - 50 μm , discutidas anteriormente no item 6.5. Assim, as partículas não são carregadas por fluxos de ar subsequentes, formando um revestimento irregular com elevada rugosidade.

6.8 Mapeamento da composição química por espectroscopia EDX

O mapeamento da composição elementar da superfície das amostras depositadas em elevadas temperaturas (300 e 350°C) com a distância do atomizador de 170 mm e tratadas termicamente a 550°C/1h foram investigadas quanto à presença e homogeneidade dos elementos Si, Fe e Bi.

As Figuras 6.27 (a) e (b) mostram as superfícies das amostras depositadas empregando etanol/butil carbitol (1:1) a 300 e 350°C, respectivamente. Para ambas as amostras, o mapeamento evidencia a presença do silício por toda a superfície e com uma intensidade superior a percebida para os elementos ferro e bismuto.

É possível verificar homogeneidade para todos os elementos investigados. Porém, a baixa densidade de ferro e bismuto percebida pelo espaçamento entre os pontos sugere a não formação de um filme. Provavelmente, a detecção destes elementos se deve a presença de partículas micrométricas e submicrométricas formadas durante o transporte das gotas que ficaram aderidas ao substrato, como podemos observar na imagem de microscopia eletrônica de varredura.

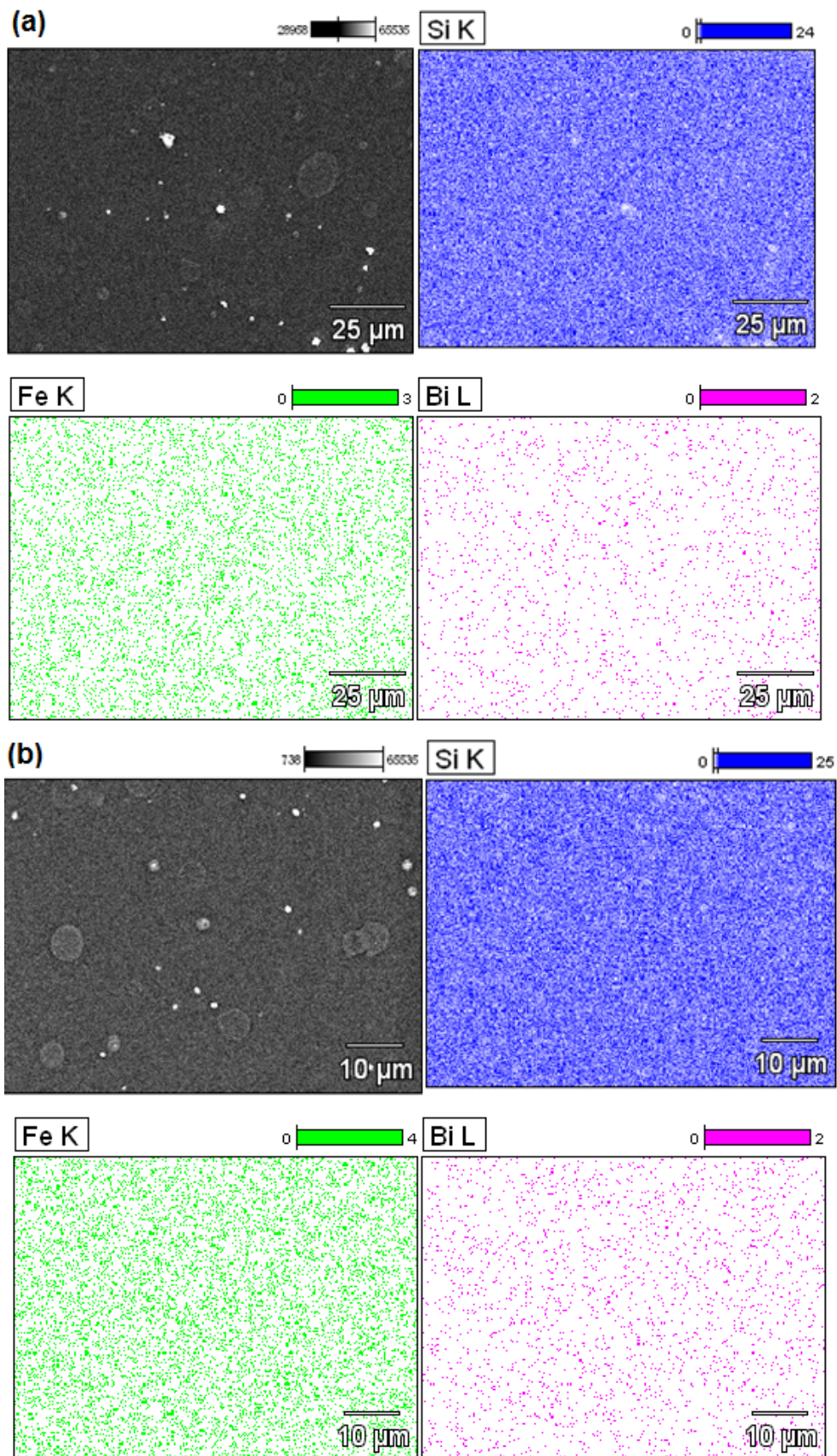


Figura 6.27 - Imagem de mapeamento químico por EDS dos filmes depositados a 300°C (a) e 350°C (b), utilizando etanol/butil carbitol (1:1), com distância do atomizador de 170 mm e tratados termicamente a 550°C/1h.

Na Figura 6.28 (a) observa-se a amostra depositada a 300°C utilizando etilenoglicol, sendo possível identificar nitidamente a região com recobrimento de material BiFeO_3 bem como a parte sem o revestimento (substrato de silício), confirmando os resultados discutidos anteriormente.

Quando a temperatura aumenta para 350°C, ocorre uma mudança na morfologia de ilhas para partículas de menor diâmetro e no formato esférico, mostradas nas Figuras 6.28 (a) e (b). Além disso, o mapeamento reforça a hipótese de que para temperaturas elevadas não ocorre a formação de filme contínuo, existindo unicamente a presença de partículas sobre o substrato.

O mapeamento químico da superfície das amostras com deposição realizada empregando a água como solvente e as temperaturas do substrato de 300 e 350°C são apresentadas nas Figuras 6.29 (a) e (b). Comparativamente, o mapeamento evidencia um aumento da área com a presença de silício quando ocorre aumento da temperatura de 300 para 350°C.

Além disso, as estruturas morfológicas já discutidas anteriormente, na forma de ilhas e partículas esféricas, são compostas pelos elementos bismuto e ferro. Associando as análises de DRX, podemos afirmar que se tratam do composto BiFeO_3 .

Por outro lado, a região em cinza escuro apresenta elevada contagem do silício, sugerindo tratar-se do substrato não revestido. A indicação com uma pequena presença de bismuto e ferro nas mesmas regiões do silício provavelmente são de partículas micrométricas e ou submicrométricas aderidas ao substrato.

A influência da temperatura do substrato na formação microestrutural é prevista na literatura, conforme discutido no item 4.4.1. Neste trabalho, verifica-se uma forte dependência da temperatura ao ponto de não ocorrer a formação de um filme contínuo para temperaturas elevadas.

A distribuição dos tamanhos de gota poderia justificar tais resultados, sendo necessária uma caracterização como a medida e a construção de um histograma com os tamanhos de gota atomizados. Provavelmente, o *spray* formado possa estar gerando uma faixa estreita de tamanhos, ocasionando a deposição de filmes porosos quando a temperatura está logo abaixo do ideal para formação de CVD e formação de partículas quando em temperaturas logo acima da região de CVD.

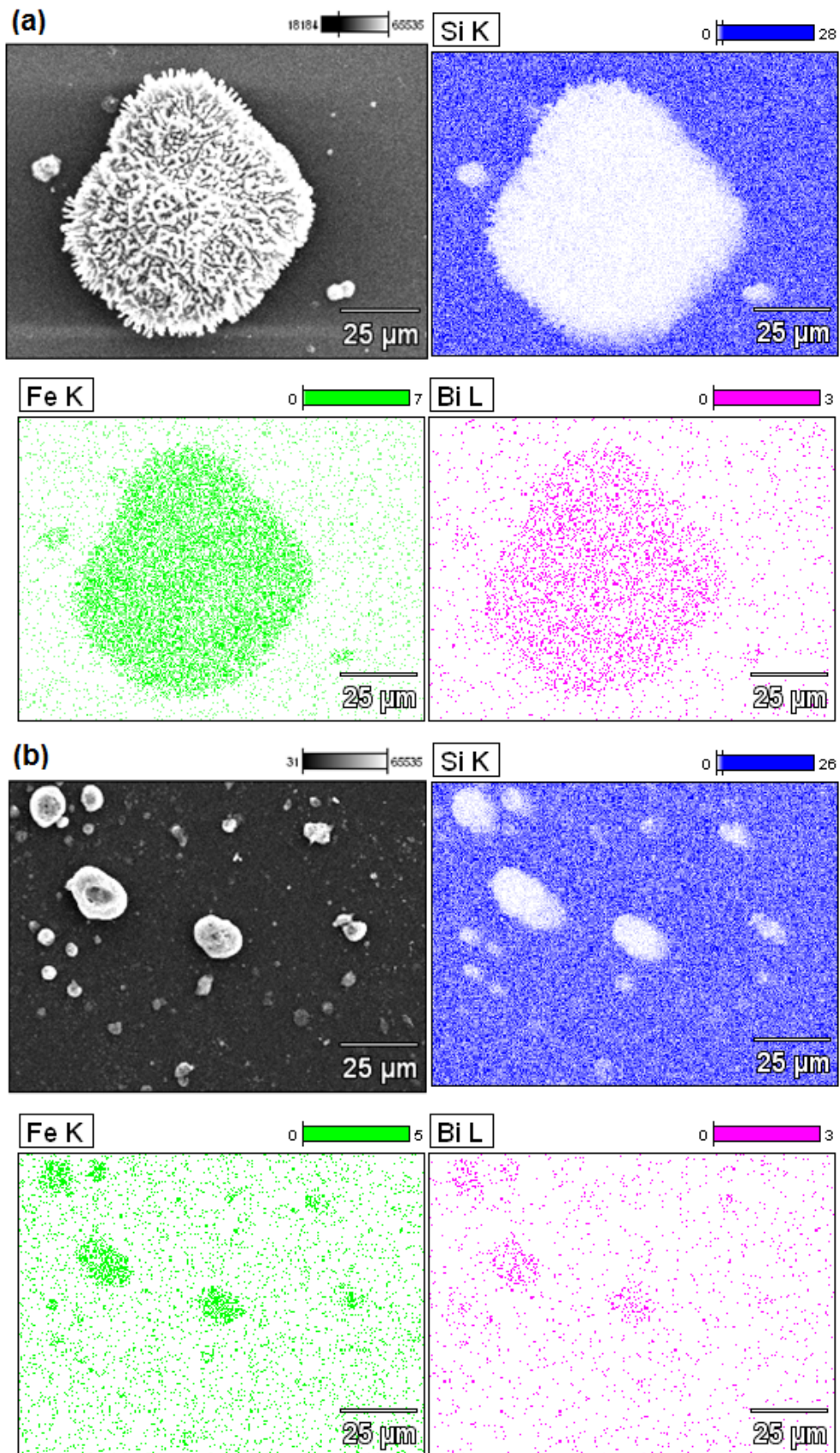


Figura 6.28 - Imagem de mapeamento químico por EDS dos filmes depositados a 300°C (a) e 350°C (b), utilizando etilenoglicol, com distância do atomizador de 170 mm e tratados termicamente a 550°C/1h.

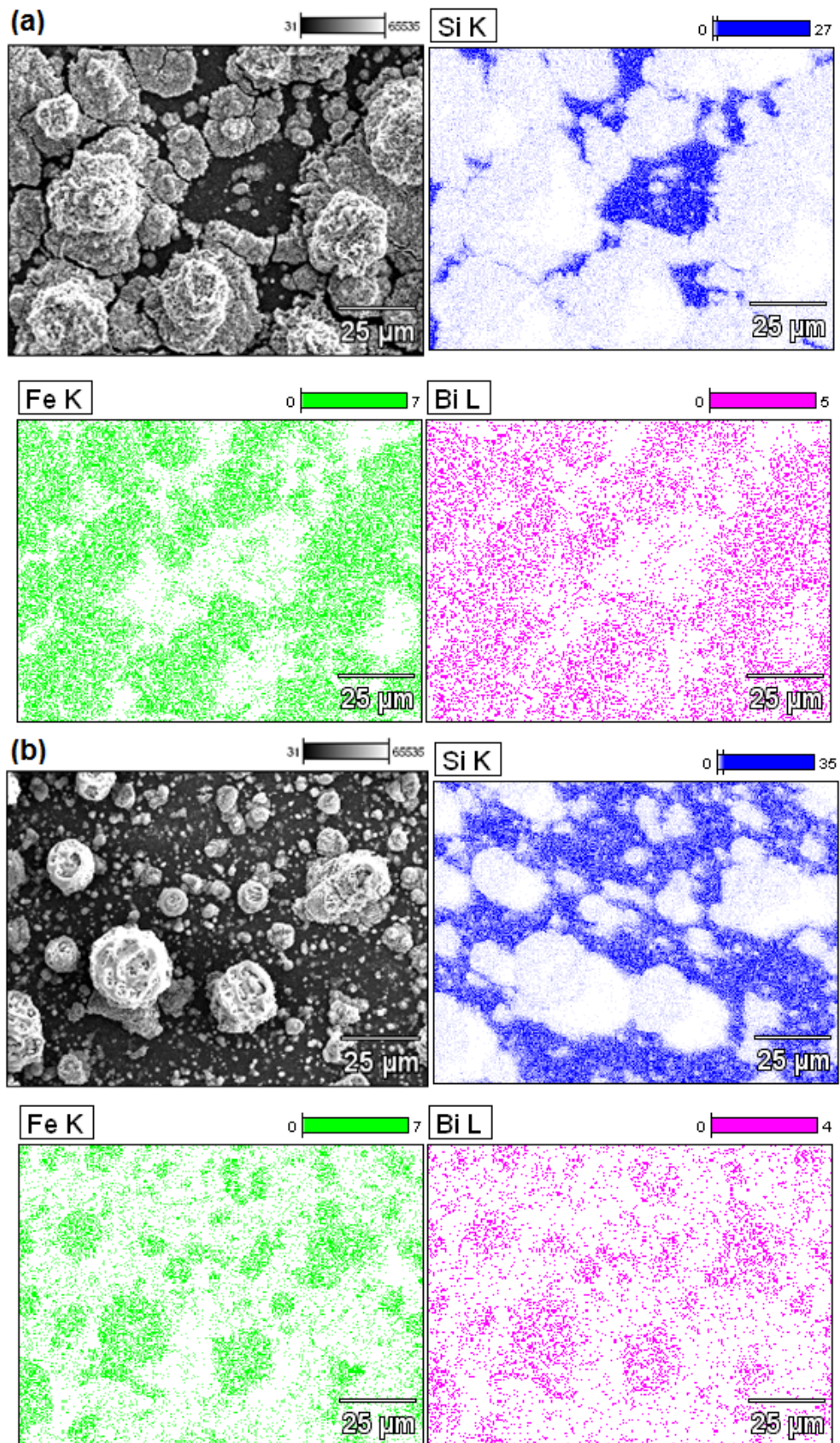


Figura 6.29 - Imagem de mapeamento químico por *EDS* dos filmes depositados a 300°C (a) e 350°C (b), utilizando água, com distância do atomizador de 170 mm e tratados termicamente a 550°C/1h.

6.9 Propriedades ópticas dos filmes BFO

Os espectros de reflectância difusa dos filmes depositados a 200°C e tratados termicamente a 550°C/1h, utilizando diferentes solventes podem ser visualizados na Figura 6.30. Pode-se observar que independentemente das rotas de deposição utilizando diferentes solventes ocorre uma diminuição da reflectância para comprimentos de onda inferiores a 600 nm (aproximadamente em 550 nm).

A determinação do *band gap* para os filmes discutidos no item 5.2.2.4 foram de 2,26, 2,23 e 2,24 eV para os filmes depositados com água, etilenoglicol e etanol/butil carbitol (1:1), respectivamente. As curvas de reflectância dos filmes depositados com etilenoglicol e etanol/butil carbitol são semelhantes enquanto a curva para água não ocorre uma diminuição pronunciada na reflectância.

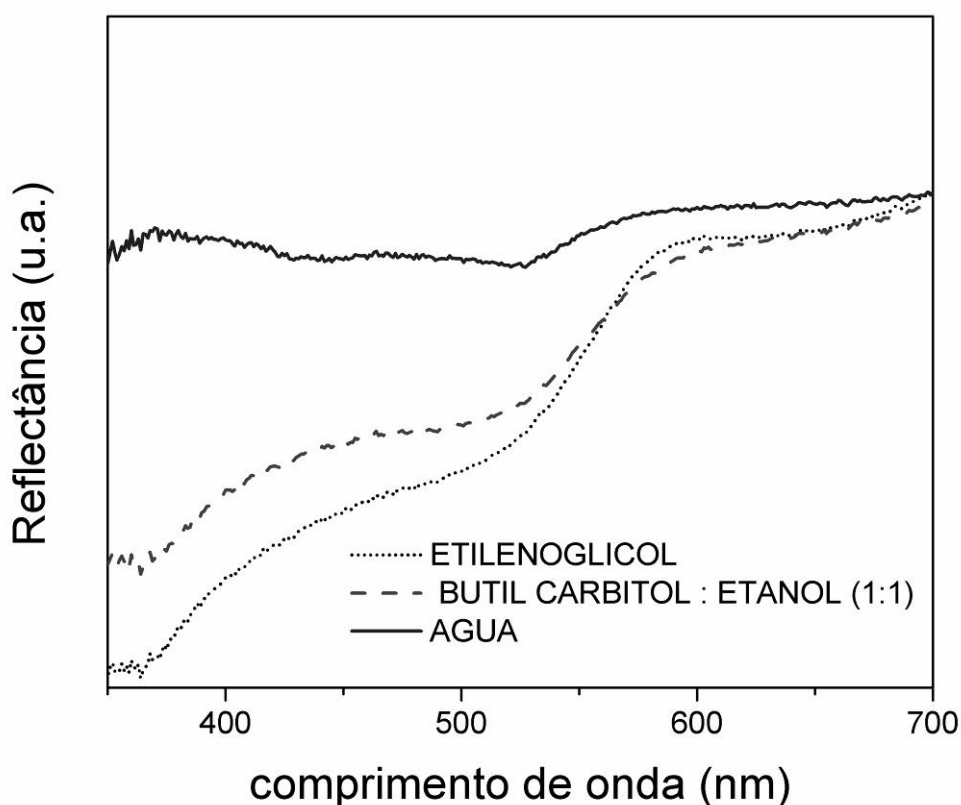


Figura 6.30 – Espectros de reflectância difusa dos filmes depositados utilizando diferentes solventes e posteriormente tratados a 550°C por 1 hora.

A pequena diferença entre os valores medidos pode estar associada a proporção das fases secundárias Bi_2O_3 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ encontradas por DRX, promovendo a formação de defeitos pontuais no sistema BFO.

O filme BFO depositado independentemente do solvente utilizado apresenta propriedades semicondutoras com absorção de parte do espectro de luz visível, diferentemente do TiO_2 que absorve radiação abaixo de 400 nm. Soram *et al.* [38], Xiaomeng *et al.* [14], Huo *et al.* [66] obtiveram BFO com *band gap* semelhantes ao medidos neste trabalho, conforme mostrada na Tabela 6.3. Os autores observaram resposta em processos fotocatalíticos na degradação de azul de metileno, alaranjado de metila, dissociação da água para produção de gás hidrogênio (H_2) [92].

Tabela 6.3 – Trabalhos de obtenção do BFO para aplicações ópticas.

Autor	Método	<i>band gap</i> (eV)
Soram <i>et al.</i> [38]	<i>spin coating</i> (filme)	2,57 – 2,67
Soltani <i>et al.</i> [69]	síntese ultrasônica	2,17
Xiaomeng <i>et al.</i> [14]	síntese hidrotermal	2,1
Huo <i>et al.</i> [66]	síntese solvotermal (pós)	2,1
Wang <i>et al.</i> [93]	<i>electrospinning</i> (nanofibras)	2,19
Neste trabalho	<i>spray</i> pirólise (filme)	2,23 – 2,26

6.10 Caracterização elétrica por Espectroscopia de Impedância (EI)

A Figura 6.31 mostra os diagramas de Nyquist em função da temperatura de medida para os filmes depositados a 200°C com posterior tratamento térmico a 550°C/1h, utilizando três diferentes meios com os solventes etanol/butil carbitol (1:1), etilenoglicol e água.

Independentemente da rota utilizada, não se observa a formação de um semicírculo característico de um circuito elétrico RC (resistor e capacitor em

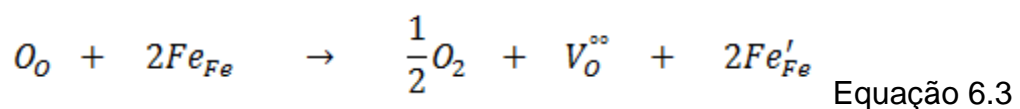
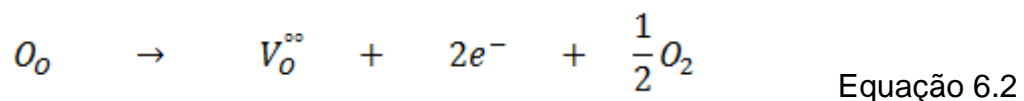
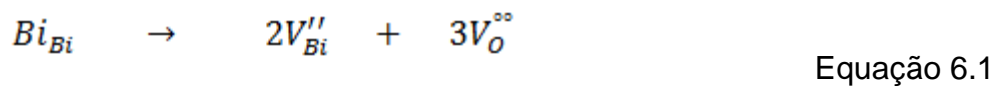
paralelo) para temperaturas de medida inferiores a 350°C. Provavelmente, isso se deve a uma elevada resistência elétrica do sistema.

Para os diagramas de Nyquist ($Z' \times Z''$), observam-se que acima de 350°C ocorre a formação de um único semicírculo, associado a um circuito equivalente RC. A interseção da curva de impedância com o eixo Z' indica a resistência do sistema Pt/BFO/FTO/Pt medido. Com o aumento da temperatura de medida, percebe-se que a magnitude dos semicírculos diminui substancialmente, diminuindo a resistência elétrica do sistema.

A presença de um único semicírculo sugere que os mecanismos de relaxação bem como a resistência elétrica do grão e contorno de grão sejam próximos, contribuindo para a formação de um semicírculo resultante.

A elevação da temperatura promove aumento da condutividade elétrica total devido ao surgimento de portadores de carga (íons) através do mecanismo de difusão facilitado com o aumento da temperatura [94, 95].

A formação de fases secundárias ricas em bismuto, verificados por DRX acabam gerando não estequiometria no sistema BFO devido à ausência de cátions Bi^{+3} . Para que o composto BFO mantenha a neutralidade de cargas, a formação de defeitos e sua quantidade podem contribuir para a maior condutividade. A reação de formação dos defeitos pode ser visualizada na equação 6.1, utilizando a notação de *Kroger-Vink* [95]. Segundo Lin *et al.* [33] e Wu *et al.* [96], as vacâncias de oxigênio podem ocasionar uma redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} em parte dos íons de ferro, conforme Equações 6.2 e 6.3.



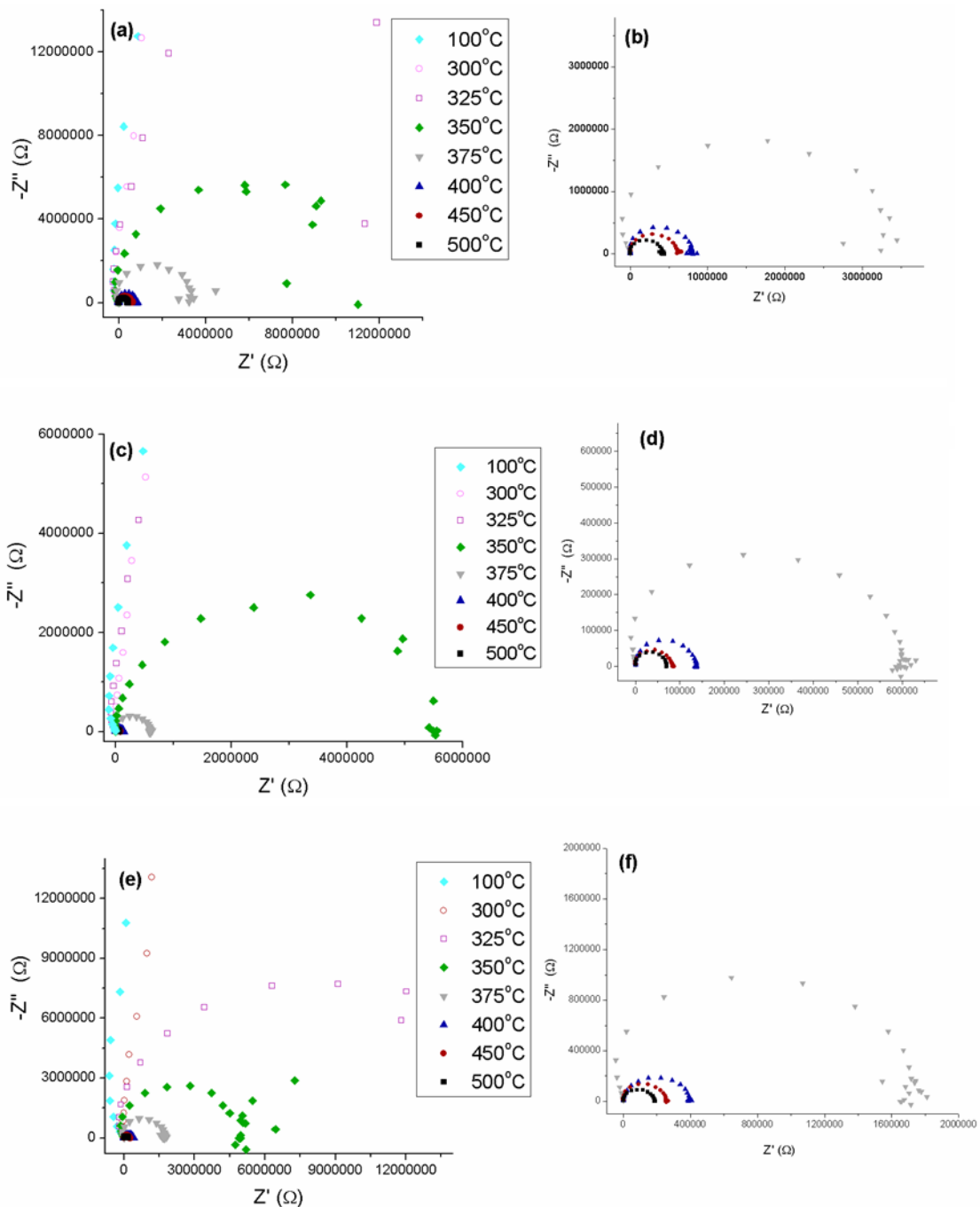


Figura 6.31 - Diagrama de Nyquist em função da temperatura para os filmes depositados a 200°C com distância do atomizador de 170 mm e tratados termicamente a 550°C/1h utilizando as soluções: etanol/butil carbitol (1:1) com temperaturas variando de 100-500°C (a) e uma ampliação das curvas nas temperaturas entre 375-500°C (b); etilenoglicol com temperaturas variando de 100-500°C (c) e uma ampliação das curvas nas temperaturas entre 375-500°C (d); água com temperaturas variando de 100-500°C (e) e uma ampliação das curvas nas temperaturas entre 375-500°C (f).

Os parâmetros de deposição utilizados bem como as rotas com diferentes soluções propiciaram uma formação com diferentes espessuras, conforme apresentado na Tabela 6.2. Isso pode influenciar o comportamento resultante das medidas por espectroscopia de impedância. A mudança dos parâmetros de deposição para a obtenção de espessuras menores com etilenoglicol não garante a formação de filme homogêneo e com microestrutura porosa, observada nas imagens de superfície por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 6.32 (a) – (c) apresenta a condutividade elétrica em função da frequência e da temperatura para os filmes depositados utilizando etanol/butil carbitol (1:1), etilenoglicol e água como solvente, respectivamente. Em baixas frequências (abaixo de 1kHz) é possível observar maior resistividade em temperaturas inferiores a 400°C, bem como maior dispersão dos valores de condutividade.

Segundo Singh *et al.* [97], a maior resistividade em baixas frequências ocorre devido à presença de cargas espaciais polarizadas, quando ocorre a passagem pela frequência de relaxação a condutividade aumenta de forma abrupta, conforme comportamento observado nas Figuras 6.32 (a), (b) e (c).

Além disso, para a temperatura de 500°C é possível identificar frequências de relaxação próximas para os filmes depositados com etanol/butil carbitol e água, sendo respectivamente 24 e 35 kHz. Por outro lado, o filme depositado com etilenoglicol apresenta frequência de relaxação aproximadamente de 100 kHz.

A dispersão dos valores de condutividade em baixas frequências e temperatura pode ser explicada pela *low frequency dielectric dispersion (LFDD)* [98, 99]. Isso é atribuído ao acúmulo de carga na região de contorno de grão, de modo que o campo elétrico atua no sólido não apenas por reorientação dipolar, mas também por movimentos dos portadores de carga.

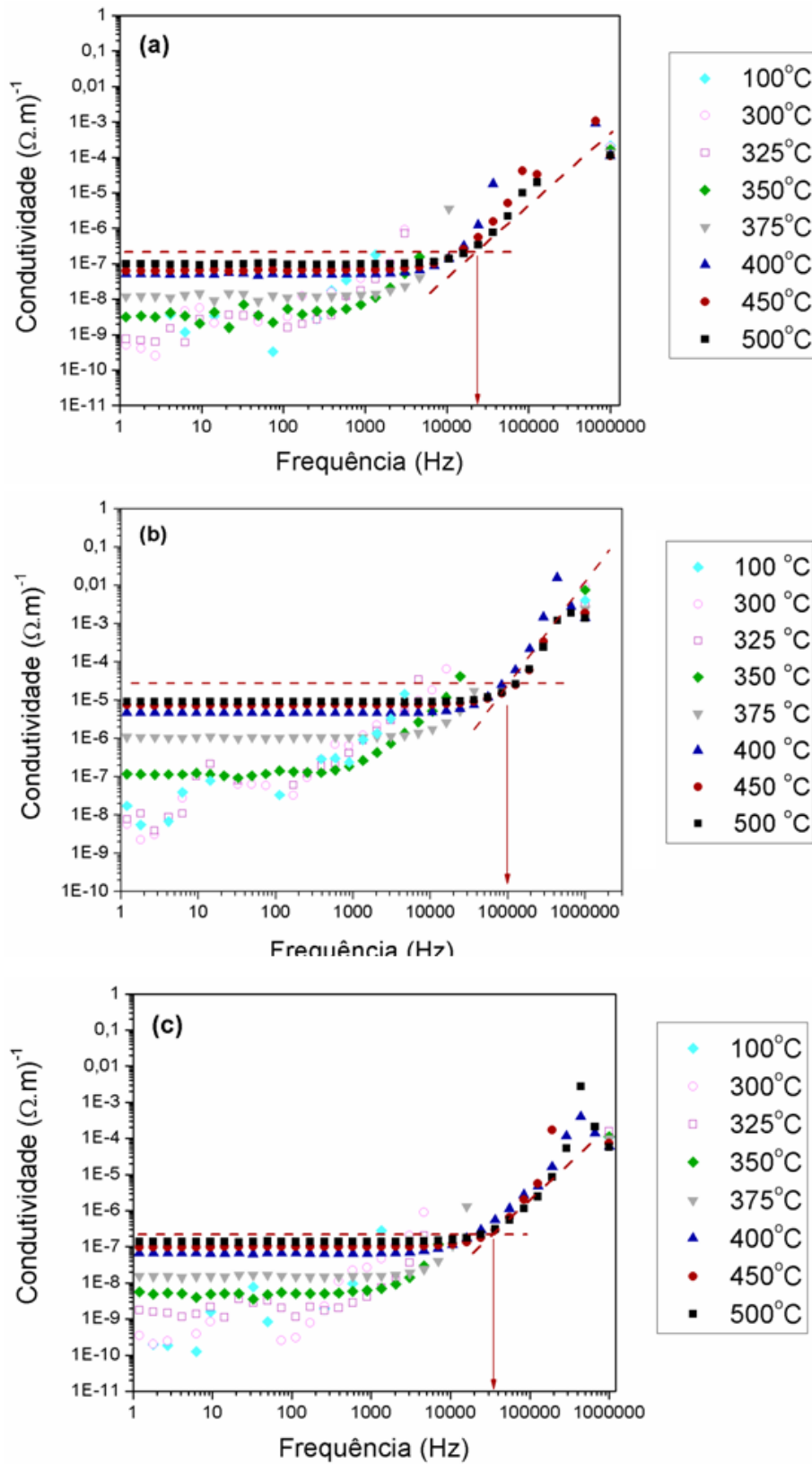


Figura 6.32 - Condutividade elétrica (σ) dos filmes depositados a 200°C com distância do atomizador de 170 mm e tratados termicamente a 550°C/1h, em função da frequência e da temperatura: (a) etanol/butil carbitol (1:1), (b) etilenoglicol e (c) água.

Figura 6.33 ilustra a curva de Arrhenius para a condutividade elétrica em função da temperatura dos filmes depositados a 200°C e tratados termicamente a 550°C/1h. A condutividade aumenta conforme ocorre o aumento da temperatura. Porém, verifica-se que a condutividade apresenta alteração na tendência do aumento através da mudança na inclinação da curva entre as temperaturas de 375 – 400°C, indicando uma mudança no mecanismo de condução e conseqüentemente mudança na energia de ativação (E_a).

A literatura atribui a mudança na inclinação da curva de Arrhenius à temperatura de Néel (T_N), em aproximadamente a 370°C [2, 88]. Para temperaturas acima da T_N , o material torna-se paramagnético.

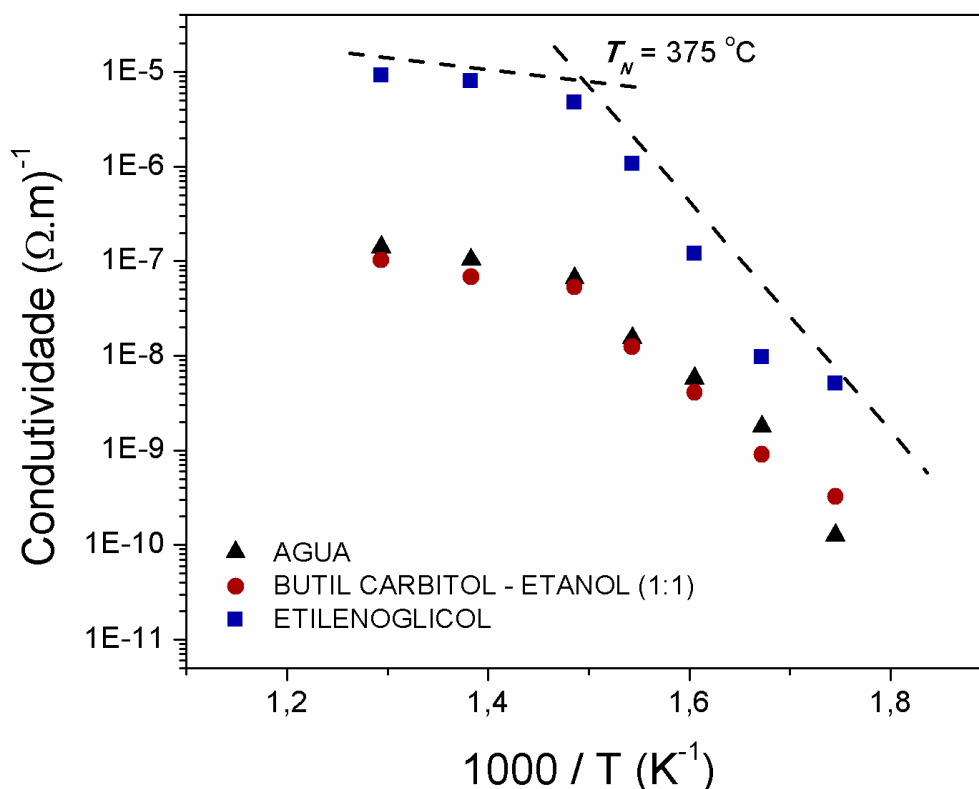


Figura 6.33 - Curva de Arrhenius para a condutividade elétrica em função da temperatura das amostras depositadas a 200°C com distância do atomizador de 170 mm e tratados termicamente a 550°C/1h com etanol:butil carbitol (1:1), etilenoglicol e água.

É possível observar que independentemente da temperatura, o filme depositado com etilenoglicol apresenta maior condutividade em relação aos filmes

depositados com água e etanol/butil carbitol (1:1). Para temperaturas acima de 375 °C, o filme de etilenoglicol apresenta condutividade na ordem de $10^{-5} (\Omega.m)^{-1}$ enquanto a condutividade dos demais filmes apresenta $10^{-7} (\Omega.m)^{-1}$, uma grandeza aproximadamente 100 vezes maior.

Os valores das energias de ativação (E_a) para as duas regiões observadas na curva de Arrhenius podem ser visualizadas na Tabela 6.4. Os valores levemente diferentes entre as amostras devem estar associados a uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio geradas pela não-estequiometria observada através do DRX e discutida anteriormente.

Tabela 6.4 – Valores estimados da energia de ativação obtidos através da análise dos dados mostrados na curva de Arrhenius.

Solvente	E_{a1}^* (eV)	E_{a2}^{**} (eV)
etanol/butil carbitol (1:1)	1,60	0,29
etilenoglicol	2,36	0,30
água	2,02	0,34

(*) – em baixas temperaturas, abaixo da região onde ocorre mudança na inclinação da tendência linear.

(**) - em altas temperaturas, acima da região onde ocorre mudança na inclinação da tendência linear.

7 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho e as discussões desenvolvidas é possível inferir as seguintes conclusões:

Quanto à atomização da solução por *spray*

- Foi possível atomizar soluções a partir de soluções com diferentes solventes, sendo observada influência da viscosidade sobre o ângulo do cone formado pelo *spray*;
- Observou-se influência da viscosidade sobre o tamanho de gota, aumentando o diâmetro da gota quanto maior a viscosidade.

Quanto à caracterização morfológica

- Foi possível obter filmes depositados via *spray* pirólise em baixas temperaturas, utilizando soluções preparadas com diferentes solventes. Os filmes apresentaram morfologias densas e/ou porosas, dependendo do solvente empregado;
- A utilização da água como solvente promoveu a deposição de partículas sobre o substrato independentemente da temperatura de deposição, não ocorrendo a formação de um filme contínuo e homogêneo;
- A utilização da mistura 1:1 de etanol/butil carbitol promoveu a formação de filmes densos em baixas temperaturas;
- Foi verificado que o uso de etilenoglicol como solvente permitiu a obtenção de um filme poroso;
- Os filmes como-depositados apresentaram estrutura amorfa. A fase cristalina com estrutura romboédrica do filme BFO foi obtida após tratamento térmico a 550°C por 1 hora, podendo-se constatar a presença de fases secundárias de Bi₂O₃ e Bi₂₅FeO₄₀, dependendo do solvente aplicado.

Quanto à influência da temperatura do substrato

- Observou-se forte influência da temperatura do substrato sobre os aspectos morfológicos encontrados nos filmes como-depositados. O aumento da temperatura promove maior evaporação e conseqüentemente a decomposição – oxidação dos precursores, favorecendo a formação de partículas antes da chegada ao substrato;

- Os filmes depositados com solventes de maior temperatura de ebulição evaporam em menor proporção, favorecendo a chegada de gotas líquidas ao substrato. Com isso, ocorre a formação de filmes com maior porosidade;

- A análise química de superfície por espectroscopia EDX evidencia que para temperaturas elevadas, independentemente do solvente empregado, não ocorre formação de filmes contínuos sobre o substrato de silício.

Quanto à influência da distância do atomizador

- O aumento da distância do atomizador promoveu maior dispersão das gotas em sentido radial ao centro do cone formado pelo *spray*, diminuindo a concentração de material sobre a superfície do substrato;

- Para o filme como-depositado utilizando etanol/butil carbitol (1:1) foi possível sugerir que o aumento da distância provavelmente diminui o gradiente de temperatura na interface filme / substrato, tendo em vista a não formação de trincas superficiais para uma maior distância.

Quanto à caracterização de propriedades ópticas

- Foi possível observar comportamento óptico por reflectância difusa para os filmes depositados com diferentes meios: água, etanol/butil carbitol e etilenoglicol após o tratamento térmico a 550°C por 1 hora;

- Os filmes apresentaram energia de *band gap* entre 2,23 – 2,26 eV, evidenciando as propriedades de um semicondutor.

Quanto à caracterização elétrica

- O filme depositado a 200°C com distância do atomizador de 170 mm e tratado termicamente a 550°C/1h utilizando etilenoglicol apresentou maior condutividade em relação aos demais, indicando uma maior quantidade de portadores de carga. A presença da fase secundária $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, constatada por DRX sugere que para o etilenoglicol possa estar ocorrendo uma maior formação de vacâncias de oxigênio em relação aos filmes obtidos com as outras soluções;

- A curva de Arrhenius evidenciou uma mudança abrupta na curva de condutividade para a temperatura de aproximadamente 375°C, independentemente das rotas de deposição empregadas. A inclinação se deve a temperatura de Néel (T_N).

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permite sugerir os seguintes temas investigativos como trabalhos futuros, envolvendo a deposição de filmes multiferróicos através da técnica *spray* pirólise:

- Investigar parâmetros de deposição tais como pressão do ar, fluxo da solução e concentração da solução na formação do *spray* e na distribuição do tamanho de gotas;

- Investigar a influência de dopantes no comportamento microestrutural e de propriedades elétricas;

- Avaliar o comportamento dos filmes de BFO depositados por *spray* pirólise em processos fotocatalíticos com as radiações UV e no visível;

- Depositar filmes BFO em multicamadas com outros compostos tais como BaTiO₃, SrTiO₃ e avaliar suas propriedades elétricas e ópticas resultantes.

REFERÊNCIAS

- [1]- Cagigas, J. A. M. Síntese e caracterização do sistema BiFeO_3 dopado com terras raras (La, Gd). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF/MCT. Rio de Janeiro, 2009.
- [2] - Catalan, G.; Scott, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*. v 21, p 2463-2485, 2009.
- [3] - Web of Science. Disponível em :<<http://apps.webofknowledge.com/> > acesso em 30 de março de 2015.
- [4] – Shi J.; Guo L.; ABO_3 – based photocatalysis for water splitting. *Progress in Natura Science: Materials International*, v 22 n 6 p 592-615, 2012.
- [5] – Li S.; Lin Y-H.; Zhang B-P.; Nan C-W.; Wang Y.; Photocatalytic and magnetic behaviors observed in nanostructured BiFeO_3 particles. *Journal of Applied Physics*, v 105 p 056105 (1-3), 2009.
- [6] - Siwach, P. K.; Singh, H. K.; Singh, J.; Srivastava, O. N. Anomalous ferromagnetic in spray pyrolysis deposited multiferroic BiFeO_3 films. *Applied Physics Letters*, v 91, 122503, 2007.
- [7] - Ji, W.; Yao, K.; Liang, Y. C. Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO_3 thin films. *Advanced Materials*. v 22, p 1763-1766, 2010.
- [8] – Panda, P.K.. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal Materials Science*. v 44, p 5049-5062, 2009.
- [9] - Siwach, P. K.; Singh, J.; Singh, H. K.; Varma, G. D.; Srivastava, O. N. Spray pyrolysis deposited multiferroic BiFeO_3 films. *Journal of Applied Physics*. v 105, 67D911, 2009.
- [10] - Perednis, D. Thin film deposition by spray pyrolysis and the application in solid oxide fuel cells. Tese de doutorado, Swiss Federal Institute of Techonolgy Zurich, 2003.
- [11] – Perednis, D., Gauckler, L. J. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*. v 14, p 103 – 111, 2005.

-
- [12] - Gujar, T.P., Shinde, V.R., Lokhande, C.D.. Nanocrystalline and highly resistive bismuth ferric oxide thin films by a simple chemical method. *Materials Chemistry and Physics*. v 103, p 142-146, 2007.
- [13] - Kothari, D., Reddy, R., Sathe, V.G., Gupta, A., Banerjee, A., Awasthi, A.M. Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO₃.v 320, p 548-552, 2008.
- [14] - Xiaomeng, L., Jimin, X., Yuanzki, S., Jiamin, L.. Surfactant-assisted hydrothermal preparation of submicrometer-sized two-dimensional BiFeO₃ plates and their photocatalytic activity. *Journal of Materials Science*. v 42, p 6824-6827, 2007.
- [15] – Yu, B., Li, M., Liu, J., Guo, D., Pei, L., Zhao, X. Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*. v 41, 065003, p 1-4, 2008.
- [16] – Daghilish, M and Kemmitt, T.: Ferroelectric thin films – research, development and commercialization. *IPENZ Transactions*. v 27 n° 1 p 21 – 24, 2000.
- [17] – Dawber, M., Rabe, K. M., Scott, J. F.; Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Reviews of Modern Physics*. v 77 p 1083 – 1130, 2005.
- [18] - Norouzi, M., Garekani, A.A. Corrosion protection by zirconia-based thin films deposited by a sol-gel spin coating method. *Ceramics International*, v 40, p 2857-2861, 2014.
- [19] - Krishna, R.M., Hayes, T.C., Krementz, D., Weeks, G., Torres, A. M., Brinkman, K., Mandal, K.C. Characterization of transparent conducting oxide thin films deposited on ceramic substrates, v 66, p 233-235, 2012.
- [20] - Vasanthi, M., Ravichandran, K., Begum, N.J., Muruganatham, G., Snega, S., Panneerselvam, A., Kavitha, P. Influence of Sn doping level on antibacterial activity and certain physical properties properties of ZnO films deposited using a simplified spray pyrolysis technique. v 55, p 180-190, 2013.
- [21] - Shamala, K.S., Murthy, L.C.S., Radhakrishna, M.C., Rao, K.N. Characterization of Al₂O₃ thin films prepared by spray pyrolysis method for humidity sensor. *Sensors and Actuators A*. v 135, p 552-557, 2007.

-
- [22] – Ishikawa, Y., Hara, K.. Thin-film gas sensors operating in a perpendicular current mode. *Sensors and Actuators B*. v 181, p 932-937, 2013.
- [23] - Weber, S.B., Lein, H.L., Grande, T., Einarsrud, M.A. Lanthanum zirconate thermal barrier coatings deposited by spray pyrolysis. *Surface & Coatings Technology*. v 227, p 10-14, 2013.
- [24] – Harris, K.D., Vick, D., Gonzalez, E.J., Smy, T., Obbie, K., Brett, M.J.. Porous thin films for thermal barrier coatings. *Surface and Coatings technology*. v 138, p 185-191, 2001.
- [25] - Yuksel, S.A., Gunes, S., Guney, H.Y. Hybrid solar cells using CdS thin films deposited via spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*, v 540, p 242-246, 2013.
- [26] -Arba, Y., Rafi, M., Hartiti, B., Thevenin, P.. Preparation and properties of CZTS thin film prepared by spray pyrolysis. *The Moroccan Statistical Physical and Condensed Matter Society*. v 13, n 3, p 100-102, 2011.
- [27] – Dong, W.,Guo, Y., Guo, B., Liu, H., Li, H., Liu, H.. Enhanced photovoltaic properties in polycrystalline BiFeO₃ thin films with rhombohedral perovskite structure deposited on fluorine doped tin oxide substrates. *Materials Letters*, v 88, p 140-142, 2012.
- [28] – Kidoh, H., Ogawa, T. Morimoto, A., Shimizu, T.; Ferroelectric properties of lead zirconate titanate films prepared by laser ablation. v 58 p 2910 – 2912, 1991.
- [29] – Haccart, T., Cattan, E., Remiens, D.; Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of sputtered PZT thin films on Si substrates: influence of film thickness and orientation. *Semiconductor Physics, Quantum Eletronics & Optoeletronics*. v 5 n 1 p 78 – 88, 2002.
- [30] – Brinker, C. J., Hurd, A. J.; Fundamentals of sol-gel dip coating. *Journal de Physique III*.v 4 p 1231 – 1242, 1994.
- [31] - Popa, M., Preda, S., Fruth, V., Sedláčková, K., Balázsi, C., Crespo, D., Calderón-Moreno, J.M.. BiFeO₃ films on steel substrate by the citrate method. *Thin Solid Films*. v 517, p 2581-2585, 2009.

-
- [32] – Kato, K., Zheng, C., Finder, J. M., Dey, S. K.; Sol-gel route to ferroelectric layer-structured perovskite $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films. *Journal of the American Ceramic Society*. v 81 n 7 p 1869 -1875, 1998.
- [33] - Lin Z., Cai, W., Jiang, W. Fu, C., Li, C., Song, Y.. Effects of annealing temperature on the microstructure, optical, ferroelectric and photovoltaic properties of BiFeO_3 thin films prepared by sol-gel method. *Ceramics International*. v 39, p 8729-8736, 2013.
- [34] – Hongri, L., Yuxia, S.. Substantially enhanced ferroelectricity in Ti doped BiFeO_3 films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. v 40, p 7530-7533, 2007.
- [35] – Kijima, T.; New low temperature preparation of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film by MOCVD method. v 26 p 93 -101, 1999.
- [36] – Tomashpolsky, Y.Y., Sadovskaya, N.V., Rybakova, L.F. Structure and composition of bismuth ferrite films grown by spray pyrolysis of iron and bismuth methacrylate solutions. *Inorganic Materials*. v 47, n 9 p 1029 – 1032, 2011.
- [37] - Kianinia, M., Ahadi, K., Nemati, A.. Investigation of dark and light conductivities in calcium doped bismuth ferrite thin films. *Materials Letters*. v 65, p 3086-3088, 2011.
- [38] - Soram, B.S., Ngangom, B.S., Sharma, H.B.. Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of sol-gel processed nanocrystalline BiFeO_3 thin films. *Thin Solid Films*. v 524, p 57-61, 2012.
- [39] - Sharma, H.B., Singh, S.B., Singh, N.B.. Structural and optical properties of low temperature synthesized nanostructured BiFeO_3 thin films. *Physica B*. v 406, p 351-353, 2011.
- [40] - Simões, A.Z., Riccardi, C.S., Dos Santos, M.L., González Garcia, F., Longo, E., Varela, J.A.. Effect of annealing atmosphere on phase formation and electrical characteristics of bismuth ferrite thin films. *Materials Research Bulletin*. v 44, p 1747-1752, 2009.
- [41] – Srivastava, A., Garg, A., Morrison, F.D. Impedance spectroscopy studies on polycrystalline BiFeO_3 thin films on Pt/Si substrates. *Journal of Applied Physics*. v 105, p 054103 1-6 , 2009.

-
- [42] – Venkateswarlu, A.R., Varma, G.D., Nath, R. Optical and electrical properties of spray pyrolysis deposited nano-crystalline BiFeO₃ films. *AIP Advances* 1, 042140, p 1-11, 2011.
- [43] - Ternon, C., Therya, J., Barona, T., Ducrosb, C., Sanchetteb, F., Kreiselc, J.. Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO₃ target. *Thin Solid Films*, v 515, p 481-484, 2006.
- [44] - Chang, H.W., Yuan, F.T., Yu, Y.C., Chen, P.C., Wang, C.R., Tu, C.S., Jen, S.U.. Photovoltaic property of sputtered BiFeO₃ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. v 574, p 402-406, 2013.
- [45] - Wu, J., Wang, J., Xiao, D., Zhu, J.. Compositionally graded bismuth ferrite thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. v 509, p 1319-1323, 2011.
- [46] - Wu, J., Wang, J., Xiao, D., Zhu, J.. Bismuth ferrite bilayered thin films of different constituent layer thicknesses. *Journal of Alloys and Compounds*. v 509, p 7742-7748, 2011.
- [47] - Huang, D., Deng, H., Yang, P., Chu, J.. Optical and electrical properties of multiferroic bismuth ferrite thin films fabricated by sol-gel technique. *Materials Letters*. v 64, p 2233-2235, 2010.
- [48] – Silva, A.M.P. Filmes finos cristalinos de hidroxiapatita: uma abordagem original com magnetron sputtering de alvos opostos. Tese de doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2007.
- [49] – Kim, J.H., Funakubo, H., Sugiyama, Y., Ishiwara, H.. Thickness-dependent ferroelectric properties of Mn-doped BiFeO₃ films formed on Pt and SrRuO₃/Pt electrodes by RF sputtering. *Current Applied Physics*. v 11, p 5228-5231, 2011.
- [50] - Ternon, C., Thery, J., Baron, T., Ducros, C., Sanchette, F., Kreisel, J.. Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO₃ target. *Thin Solid Films*. v 515, p 481-484, 2006.
- [51] - Yan, H., Deng, H., Ding, N., He, J., Peng, L., Sun, L., Yang, P., Chu, J.. Influence of transition elements doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ films fabricated by magnetron sputtering. *Materials Letters*. v 111, p 123-125, 2013.

-
- [52] - Chiu, S.J., Liu, Y.T., Yu, G.P., Huang, J.H.. Strain enhanced ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃/SrTiO₃ superlattice structure prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. v 539, p 75-80, 2013.
- [53] - Nakashima, S., Tsujita, Y., Fujisawa, H., Park, J.M., Kanashima, T., Okuyama, M., Shimizu, M.. Characterization of epitaxial BiFeO₃ thin films prepared by ion beam sputtering. *Current Applied Physics*. v 11, p S244-S246, 2011.
- [54] - Sharma, S., Tomar, M., Kumar, A., Puri, N.K., Gupta, V.. Multiferroic properties of BiFeO₃/BaTiO₃ multilayered thin films. *Physica B*. In Press., 2014.
- [55] - Esat, F., Comyn, T.P., Bell, A.J.. Microstructure development of BiFeO₃-PbTiO₃ films deposited by pulsed laser deposition on platinum substrates. *Acta Materialia*. v 66, p 44-53, 2014.
- [56] - Duan, Z., Jiang, K., Wu, J., Sun, J., Hu, Z., Chu, J.. Thickness-dependent optical properties in compressively strained BiFeO₃/LaAlO₃ films grown by pulsed laser deposition. *Materials Research Bulletin*. v 51, p 351-355, 2014.
- [57] - Bygrave, F., Comyn, T.P., Bell, A.J.. The effect of post deposition anneal temperature on the structure of BiFeO₃-PbTiO₃ thin films. *Thin Solid Films*. v 524, p 26-29, 2012.
- [58] – Nakaruk, A., Sorrel, C.C.. Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films. *J. Coat. Technol. Res.* v 7, n 5, p 665-676, 2010.
- [59] - Filipovic, L., Selberherr, S., Mutinati, G.C., Steinhauer, S., Köck, A., Teva, J., Kraft, J., Siegert, J., Schrank, F.. Modeling spray pyrolysis deposition. *Proceedings of the world congress on engineering*. v 2, p 3-5, 2013.
- [60] – Alves, A.K., Bergmann, C.P., Berutti, F. *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Springer-Verlag Berlin Heide, 2013.
- [61] – Chen, C.H., Kelder, E.M., Van der Put, P.J.J.M., Schoonman, J.. Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique. *Journal of Materials Chemistry*. v 6, p 765-771, 1996.
- [62] – Halmenschlager, C.M.. Obtenção de filmes céria dopada com gadolínia (e zircônia estabilizada por ítria) por spray pirólise e sua caracterização para emprego

como eletrólito em célula a combustível tipo ITSOFC. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPG3M. UFRGS, 2013.

[63] - Nogueira, R.F.P, Jardim, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*. v 21 n 1, p 69-72, 1998.

[64] - Kopps, A. A. Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPG3M. UFRGS, 2008.

[65] - Paola, A.D., López, E.G., Marci, G., Palmisano, L.. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*. v 211-212, p 3-29, 2012.

[66] - Huo, Y., Jin, Y., Zhang, Y.. Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO₃ microspheres with high visible-light photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v 331, p 15-20, 2010.

[67] – Deng, J., Banerjee, S., Mohapatra, S.K., Smith, Y.R., Misra, M. Bismuth iron oxide nanoparticles as photocatalyst for solar hydrogen generation from water. *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*. v 1 ID R101204, p 1 – 10, 2011.

[68] - Liu, Z., Qi, Y., Lu, C.. High efficient ultraviolet photocatalytic activity of BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a chemical coprecipitation process. *Journal of Materials Science: Materials Electronics*. v 21, p 380-384, 2010.

[69] - Soltani, T., Entezari, M.H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v 377, p 197-203, 2013.

[70] – Choi, T., Lee, S., Kiryukhin, V., Cheong, S.W. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. *Science*, v 324, p 63-66, 2009.

[71] – Spaldin, N.A., Cheong, S.W., Ramesh, R. Multiferroics: past, present and future. *Physics Today*. P 38-43, 2010.

-
- [72] - Krill, C. E., Birringer, R. Estimating grain-size distribution in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. *Phil. Magazine*, v 77, n 3, p 621 – 640, 1998.
- [73] - Krumm, S. WINFIT 1.0 – a public domain program for interactive profile-analysis under WINDOWS. XIII Conference on Clay Mineralogy and Petrology. *Acta Universitatis Carolinae Geologica*, v 38, p 253 – 261, 1994.
- [74] - Sánchez, F. A. L., Takini, A. S., Rodembusch, F. S., Bergmann, C. P. Photocatalytic activity of nanoneedles, nanospheres, and polyhedral shaped ZnO powders in organic dye degradation processes. *Journal of Alloys and Compounds*, v 572, p 68 – 73, 2013.
- [75] - Jedelsky, J., Jicha, M. Energy consideration in spraying process of a spill-return pressure-swirl atomizer. *Applied Energy*. v 132, p 485 – 495, 2014.
- [76] – Yao, S., Zhang, J., Fang, T. Effect of viscosities on structure and instability of sprays from a swirl atomizer. *Experimental Thermal and Fluid Science*. v 39, p 158-166, 2012.
- [77] – Fan, Y., Hashimoto, N., Nishida, H., Ozawa, Y. Spray characterization of an air-assist pressure-swirl atomizer injecting high-viscosity *Jatropha* oils. *Fuel*. v 121, p 271 – 283, 2014.
- [78] – Rizkalla, A.A., Lefebvre, A.H. Influence of liquid properties on airblast atomizer spray characteristics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. v 97 n 2, p 173 – 177, 1975.
- [79] – Lefebvre, A.H. Airblast atomization. *Prog. Energy Combust. Sci.* v 6, p 233 – 261, 1980.
- [80] - Mai, V. A.C., Haanappel, S. Uhlenbruck Tietz, F., Stöver, D.. Ferrite based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part I. Variation of composition, *Solid State Ionics* 176 p 1341–1350, 2005.
- [81] – Ortel, M. Film growth and electrical properties of solution processed zinc oxide in thin film transistors. Thesis. Jacobs University, 2013.

-
- [82] – Muecke, U.P, Messing, G.L., Gauckler L.J. The Leidenfrost effect during spray pyrolysis of nickel oxide-gadolinia doped ceria composite thin films. *Thin Solid Films*. v 517, p 1515-1521, 2009.
- [83] – Bica, T.M.S. Comportamento térmico e dinâmico de gotas incidentes em superfícies micro-estruturadas. Dissertação. Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- [84] - Bernardin, J.D., Stebbins, C.J., Mudawar, I. Mapping of impact and heat transfer regimes of water drops impinging on a polished surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. v 40 n 2, p 247-267, 1997.
- [85] - Yang, J., Li, X., Zhou, J., Tang, Y., Zhang, Y., Li, Y. Factors controlling pure-phase magnetic BiFeO₃ powders synthesized by solution combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, v 509, p 9271-9277, 2011.
- [86] -Jia, D.C., Xu, J.H., Ke, H., Wang, W., Zhou, Y. Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders. *Journal of the European Ceramic Society*, v 29, p 3099-3103, 2009.
- [87] - Béa, H., Bibes, M., Fusil, S., Bouzehouane, K., Jacquet, E., Rode, K., Bencok, P., Barthélémy, A. Investigation on the origin of the magnetic moment of BiFeO₃ thin films by advanced X-ray characterizations. *Physical Review*, B74, 020101(R), 2006.
- [88] – Singh, M.K., Prellier, W., Jang, H.M., Katiyar, R.S. Anomalous magnetic ordering induced spin-phonon coupling in BiFeO₃ thin films. *Solid State Communications*.v 149, p 1971-1973, 2009.
- [89] – Pillai, S., Bhuwal, D., Shripathi, T., Shelke, V. Synthesis of single phase bismuth ferrite compound by reliable one-step method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. v 24, p 2950-2955, 2013.
- [90] – Lahmar, A., Zhao, K., Habouti, S., Dietze, M., Solterbeck, C.H., Es-Souni, M. Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films. *Solid State Ionics*.V 202, p 1-5, 2011.
- [91] – Feng, Y. Fabrication and characterization of chemically modified multiferroic bismuth ferrite thin films. Tese de doutorado. Department of mechanical engineering, National University of Singapore, 2011.

-
- [92] – Moniz, S.J.A., Cabrera, R.Q., Blackman, C.S., Tang, J., Southern, P., Weaver, P.M., Carmalt, C.J. A simple, low-cost CVD route to thin films of BiFeO₃ for efficient water photo-oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*. v 2, p 2922-2927, 2014.
- [93] - Wang, W., Li, N., Chi, Y., Li, Y., Yan, W., Li, X., Shao, C. Electrospinning of magnetical bismuth ferrite nanofibers with photocatalytic activity. *Ceramics International*. v 39, p 3511-3518, 2013.
- [94] – MacDonald, J.R. *Impedance Spectroscopy: emphasizing solid-state material and systems*. Wiley, New York, 1987.
- [95] – Irvine, J.T.S, Sinclair, D.C., West, A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*. V 2 n 3, p 132-138, 1990.
- [96] – Wu, J., Zhang, B., Wang, X., Wang, J., Zhu, J., Xiao, D. Charge defects – induced electrical properties in bismuth ferrite bilayered thin films. *Materials Research Bulletin*. V 48 p 2973-2977, 2013.
- [97] – Singh, H., Kumar, A., Yadav, K.L. Structural, dielectric, magnetic, magnetodielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic BiFeO₃ – BaTiO₃ ceramics. *Materials Science and Engineering B*. v 176, p 540-547, 2011.
- [98] - Jonscher, A. K. Dielectric Relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*. v 32 R57-R70, 1999.
- [99] – Dyre, J.C. The random free-energy barrier model for AC conduction in disordered solids. *Journal Applied Physics*. v 54, n 5, p 2457-2468, 1988.