



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS,
MICROESTRUTURAS E ÓPTICAS DOS MATERIAIS
CERÂMICOS $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$

IÊDO ALVES DE SOUZA

Tese de Doutorado
2006



IÊDO ALVES DE SOUZA

PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS,
MICROESTRUTURAS E ÓPTICAS DOS MATERIAIS
CERÂMICOS $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Mário Cilense

Araraquara
2006

IÊDO ALVES DE SOUZA

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 22 de março de 2006

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elson Longo da Silva (Orientador)
[Instituto de Química–UNESP](#), Araraquara

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
[Instituto de Química–UNESP](#), Araraquara

Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano
[Faculdade de Ciências–UNESP](#), Bauru

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
[Instituto de Física–USP](#), São Carlos

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
[Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia–UFSCar](#), São Carlos

DADOS CURRICULARES

IÊDO ALVES DE SOUZA

DADOS PESSOAIS

1. **Nascimento:** 18/06/1958
2. **Nacionalidade:** Brasileira
3. **Naturalidade:** Recife-PE
4. **Filiação:**
Pai: Enedino David de Souza
Mãe: Doralice Alves Teixeira
5. **Profissão:** Professor de 3º Grau
6. **Endereço:** Rua Ray Wesley Herrich, 135, Bloco 5, Aptº T02, Jardim Guanabara, São Carlos-SP. CEP: 13.565-090
7. **Endereço Profissional:** [Universidade Estadual do Maranhão](#) – UEMA, Cidade Universitária Paulo VI, Tirirical, São Luís-MA. CEP: 65.055-150 / [CEFET-MA](#), Av. Getúlio Vargas, 04, Monte Castelo, São Luís-MA. CEP: 65.025-001

FORMAÇÃO ACADÊMICA

1. SUPERIOR:
Curso: Engenharia Civil
Instituição: [Universidade de Pernambuco – UPE](#)
Ano de Conclusão: 1986
2. ESPECIALIZAÇÃO:
Curso: Ciência e Tecnologia Nuclear
Instituição: [Universidade Federal de Pernambuco – UFPE](#)
Ano de Conclusão: 1993

3. MESTRADO:

Curso: Engenharia Civil

Área de Concentração: Recursos Hídricos

Instituição: [Universidade Federal da Paraíba – UFPB](#)

Ano de Conclusão: 1991

4. DOUTORADO:

Curso: Química

Área de Concentração: Físico-Química

Instituição: [Universidade Estadual Paulista – UNESP](#)

Ano de Conclusão: 2006

TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS:

- **Em Anais de Congressos**

I. A. SOUZA; M. S. GÓES; L. G. P. SIMÕES; C. O. PAIVA-SANTOS; M. CILENSE; J. A. VARELA; E. LONGO. *Microstructure characterization of ST based ceramic material prepared by mechanochemical route.* In: Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2003, Guarujá-SP.

PASKOCIMAS, C. Alberto; LONGO, Elson; **SOUZA, I. Alves;** SILVA, Sidiney Nascimento; VERNILLI, Fernando; MARQUES, Oscar Rosa; CILENSE, Mário. *Mecanismos de desgaste do revestimento refratário de cadinho de alto forno.* In: XII Congresso Brasileiro de Engenharia de Avaliações e Perícias. IBAPE - Entidade Federativa Nacional, 2003, Belo Horizonte-MG. “Trabalho premiado com Menção Honrosa”.

GÓES, M. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; **SOUZA, I. A.;** CILENSE, M.; VARELA, J. A.; STOJANOVIC, B. D. *Análise da estrutura cristalina pelo método de Rietveld na formação do titanato de bário (BT) por ativação mecânica.* In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, João Pessoa-PB.

GÓES, M. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; **SOUZA, I. A.;** UTUNI, V. H. S.; VARELA, J. A.; CILENSE, M. *Aplicação do método de Rietveld na análise estrutural e microestrutural do titanato de bário (BT) obtido por mecanoquímica.* In: XV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2003, Marília-SP.

SOUZA, I. A.; CILENSE, M.; GÓES, M. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; STOJANOVIC, B. D.; SIQUEIRA, J. R. *Propriedades ferroelétricas e microestruturais dos materiais cerâmicos à base de BT e ST obtidos pelo método Mecanoquímico*. In: 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, João Pessoa-PB.

M. S. GÓES; **I. A. SOUZA**; J. A. VARELA; C. O. PAIVA-SANTOS; A. V. C. ANDRADE. *Effect of mechanical activation in the structure and nanostructure on solid state formation of BaTiO₃*. In: Brazilian MRS meeting 2004–III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2004, Foz do Iguaçu-PR.

SOUZA, I. A.; CILENSE, M.; GÓES, M. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SANTOS, L. P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. *Propriedades ferroelétricas e microestruturais dos materiais cerâmicos à base de SS, BT, ST e BS obtidos pelos métodos Mecanoquímico e Pechini*. In: 48° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba-PR.

I. A. SOUZA; M. S. GÓES; L. G. P. SIMÕES; A. B. CAMPOS; C. O. PAIVA-SANTOS; M. CILENSE; L. P. S. SANTOS; M. F. C. GURGEL; E. LONGO. *Photoluminescence in amorphous Ba_xSr_{1-x}(Ti_ySn_{1-y})O₃*. In: Brazilian MRS meeting 2004–III Encontro da SBPMat-Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2004, Foz do Iguaçu-PR.

SOUZA, I. A.; GURGEL, M. F. C.; GÓES, M. S.; SANTOS, L. P. S.; CILENSE, M.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E. In: *Estudo teórico-experimental e propriedades fotoluminescentes dos pós cerâmicos à base de BST*. In: 49° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro-SP.

IÊDO A. SOUZA; MARIA F. C. GURGEL; LUÍS P. S. SANTOS; SÉRGIO CAVA; MÁRCIO S. GÓES; CARLOS O. PAIVA-SANTOS; MÁRIO CILENSE; IÊDA L. V. ROSA; ELSON LONGO. *Visible photoluminescence in disordered BST perovskites : theoretical and experimental study*. In: XIII Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry, 2005, São Pedro-SP.

MARIA F. C. GURGEL; IÊDA L. V. ROSA; **IÊDO A. SOUZA**; WISS K. B. JÚNIOR; MÁRCIO S. GÓES; SÉRGIO H. B. S. LEAL; CARLOS O. PAIVA-SANTOS; ELSON LONGO. *Theoretical and experimental study in the order-disorder structural of LiNbO₃ pure*. In: Brazilian MRS meeting 2005–IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife-PE.

ADACI B. CAMPOS; MÁRCIA T. ESCOTE; MIRYAN R. JOYA; MÍRZIA J. MONTEIRO; **IÊDO A. SOUZA**; JOSÉ A. VARELA; ELSON LONGO. *The presence of the photoluminescence effect on disordered Ca(Mo, W)O₄ compounds*. In: Brazilian MRS meeting 2005–IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife-PE.

LAÉCIO S. CAVALCANTE; LUIZ G. P. SIMÕES; **IÊDO A. SOUZA**; IÊDA L. V. ROSA; MARIA R. M. C. SANTOS; LUIZ S. JÚNIOR; ELSON LONGO; EDSON R. LEITE. *Photoluminescence in Ordered/Disordered Ba(Zr_{0,25}Ti_{0,75})O₃ Powders*. In: Brazilian MRS meeting 2005–IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife-PE.

IÊDO A. SOUZA; DAWY KEYSON; MIRYAM R. JOYA; JOSÉ A. VARELA; ELSON LONGO. *Photoluminescence at room temperature in disordered Ba_{0,50}Sr_{0,50} (Ti_{0,80}Sn_{0,20})O₃ powder prepared chemically*. In: Brazilian MRS meeting 2005–IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife-PE.

IÊDO A. SOUZA; LAÉCIO S. CAVALCANTE; LUÍS P. S. SANTOS; MARIA F. C. GURGEL; MIRYAM R. JOYA; IÊDA L. V. ROSA; MÁRIO CILENSE; ELSON LONGO. *Photoluminescence at room temperature in disordered Ba_{0,50}Sr_{0,50} (Ti_{0,80}Sn_{0,20})O₃ thin films prepared chemically*. In: Brazilian MRS meeting 2005–IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife-PE.

- **Em Periódicos Internacionais**

I. A. SOUZA; A. Z. SIMÕES; P. S. PIZANI; J. A. VARELA; E. LONGO. *Photoluminescence at room temperature in disordered Ba_{0,5}Sr_{0,5} (Ti_{0,80}Sn_{0,20})O₃ thin films*. In: *Applied Physics Letters*, 2006, in press.

I. A. SOUZA; M. F. C. GURGEL; L. P. S. SANTOS; M. S. GÓES; S. CAVA; M. CILENSE; I. L. V. ROSA; C. O. PAIVA-SANTOS; E. LONGO. *Theoretical and experimental study of disordered Ba_{0,45}Sr_{0,55}TiO₃ photoluminescence at room temperature*. In: *Chemical Physics*, v. 322, p. 343 – 348, 2006.

TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO:

- **Em Anais de Congressos**

PASKOCIMAS, C. Alberto; LONGO, Elson; LIMA-JÚNIOR, L. Ferreira; **SOUZA, I. Alves**; CARDILLO, E. J. Togni; AMOEDO, A. Celso. *Determinação do mecanismo de corrosão em refratários de forno de cozimento de anodos*. In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia de Avaliações e Perícias. IBAPE - Entidade Federativa Nacional, 2006, Fortaleza-CE. ACEITO p/ APRESENTAÇÃO.

I. A. SOUZA; A. Z. SIMÕES; A. B. CAMPOS; J. A. VARELA; E. LONGO. *Ferroelectric and dielectric properties BST/BST:Sn thin films synthesized by the polymeric precursor method*. In: 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenal-SC. ACEITO.

- Em Periódicos Internacionais

I. A. SOUZA; A. Z. SIMÕES; S. CAVA; J. A. VARELA; E. LONGO. *Ferroelectric and dielectric properties $Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Ti_{0,80}Sn_{0,20})O_3$ thin films grown by the soft chemical method*. In: Journal of Solid State Chemistry, 2006.

S. CAVA; S. M. TEBCHERANI; **I. A. SOUZA**; S. A. PIANARO; C. A. PASKOCIMAS; E. LONGO; J. A. VARELA. *Structural characterization of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method*. In: Materials Chemistry and Physics, 2006.

S. CAVA; R. BENICÁ; O. E. ALARCON; **I. A. SOUZA**; S. A. PIANARO; C. A. PASKOCIMAS; E. LONGO; J. A. VARELA. *Structural and Spectroscopic characterization of $Al_{2-x}Cr_xO_3$ powders obtained by polymeric precursor method*. In: Materials Chemistry and Physics, 2006.

L. S. CAVALCANTE; M. ANICETE-SANTOS; **I. A. SOUZA**; F. M. PONTES; L. P. S. SANTOS; I. L. V. ROSA; M. R. M. C. SANTOS; L. S. SANTOS-JÚNIOR; E. R. LEITE; E. LONGO. *Influence of the calcination time in the formation of BZT thin films with ordered microstructure*. In: Journal of Crystal Growth, 2006.

L. S. CAVALCANTE; M. ANICETE-SANTOS; **I. A. SOUZA**; L. G. B. SIMÕES; M. R. M. C. SANTOS; L. S. SANTOS-JÚNIOR; E. R. LEITE; J. A. VARELA; E. LONGO; P. S. PIZANI. *Influence of the order-disorder structural on the photoluminescence of the $Ba(Zr_{0,25}Ti_{0,75})O_3$ powders*. In: Journal of Solid State Chemistry, 2006.

DAWY KEYSON; JOMAR S. VASCONCELOS; **IÊDO A. SOUZA**; ELSON LONGO; JOSÉ A. VARELA; SAMUEL ÉBER; ARA DERMADEROSIAN. *Microwave oven adapted for fast heat treatment of materials*. In: Journal of Materials Processing Technology, 2006.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser o verdadeiro norte da minha vida.

A meus pais e toda família pela dedicação e incentivo nos meus estudos.

A minha companheira Sílvia Ribeiro de Oliveira pela paciência e incentivo em todos os momentos.

À Universidade Estadual do Maranhão e ao CEFET-MA pelo incentivo dado para minha qualificação.

Ao Instituto de Química da UNESP pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos professores doutores Biljana, Carlos Paiva, Edson Leite (UFSCar), Elson Longo, Fernando, José Arana, Josemar (UFSCar), Massao, Paiva (USP-SC), Paskocimas, Sandra, Sérgio Proença (USP-SC), Toninho, Younes, Zaghete, entre outros pelos conhecimentos passados nas disciplinas ministradas durante o curso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elson Longo, pela confiança, amizade, dedicação, pelos ensinamentos de química teórica e valiosas discussões científicas, sem as quais não seria possível o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mário Cilense pela co-orientação, amizade, dedicação e valorização da minha pesquisa.

Aos amigos Presley e Adeilton pela ajuda inicial na confecção das sínteses.

A todos os amigos do LIEC e aos amigos de São Luís do Maranhão pela convivência, amizade e pelo apoio dado nas situações em que precisei de auxílio.

À CAPES pela bolsa concedida

Aos alunos, funcionários e professores do IQ-UNESP e da UFSCar que auxiliaram na realização das análises e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

“ A curiosidade tem sua própria razão para existir. Uma pessoa não pode deixar de se sentir reverente ao contemplar os mistérios da eternidade, da vida, e da maravilhosa estrutura da realidade. Basta que a pessoa tente apenas compreender um pouco mais desse mistério a cada dia. Nunca perca uma sagrada curiosidade.”

(Albert Einstein)

RESUMO

Materiais cerâmicos à base de titanato de estrôncio e bário puro (BST) e dopado com estanho (BST:Sn), apresentam propriedades ferroelétricas e ópticas com importantes aplicações tecnológicas. Essas propriedades dependem da estequiometria do material, rota de síntese e processamento e dopagem. No presente trabalho foi desenvolvido o estudo das propriedades ferroelétricas, microestruturais e ópticas do sistema $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$, em variadas porcentagens molares (mol %), para pós e filmes sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (MPP). Neste método foram utilizados, como principais fontes de cátions, carbonato de bário, carbonato de estrôncio e isopropóxido de titânio. Como agente complexante foi utilizado o ácido cítrico e como agente polimerizante o etilenoglicol. Após a preparação, os pós e os filmes com estruturas desordenadas e cristalinas foram caracterizados por diferentes técnicas como as de difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA), espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (MFA), espectroscopia Raman e infravermelho (IV) com transformada de Fourier, para investigação da formação metal-oxigênio (M-O) no material. Os espectros de emissão à temperatura ambiente do sistema $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ ($y = 0,00; 0,05; 0,10$ e $0,20$) foram obtidos e analisados. Para obtenção dos pós e filmes com estrutura desordenada, estes foram calcinados a temperaturas de $300\text{-}350^\circ\text{C}$, em atmosfera de oxigênio e em diferentes intervalos de tempo. O tratamento térmico foi usado para que ocorresse a queima do material orgânico sem, portanto, chegar a cristalização do material. Os filmes e pós cristalinos foram obtidos após calcinação a 700°C por 2 e 4 horas, respectivamente, onde as análises de DRX do BST puro apresentaram estruturas perovskitas sem a presença de uma segunda fase. Os filmes finos foram preparados por “spin-coating” sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si. Os resultados das propriedades ferroelétricas, microestruturais e ópticas do material estudado, aqui, apresentam melhores resultados que os já publicados. Os pós e filmes de BST e BST:Sn foram excitados com um laser de íon argônio cujo comprimento de onda é de 488 nm em temperatura ambiente. Bandas largas características da fotoluminescência (PL) destes materiais são observadas na região do visível. O pico de máxima intensidade foi observado na região da cor laranja para os pós e na região da cor verde para os filmes finos. Os resultados experimentais e os cálculos mecânico-quânticos, realizados utilizando-se métodos de cálculos “ab initio” com o programa CRISTAL98, indicaram que a PL pode estar associada com defeitos presentes na estrutura desordenada do BST e BST:Sn. As medidas de absorvância associadas com a caracterização fotoluminescente sugerem um “band gap” não uniforme com níveis de energia localizados dentro da região do “gap”, os quais atuam como centro de absorção óptica e isto é a principal razão pela PL visível em temperatura ambiente.

Palavras Chaves: Fotoluminescência; Desordenado; BST; BST:Sn; Ferroelétrico.

ABSTRACT

Ceramic materials based on strontium and barium titanate (BST) pure or doped with Sn (BST:Sn), possess ferroelectric and optical properties which have important technological applications. Those properties are affected by stoichiometry of material, synthesis and processing route and dopants. In our case the ferroelectric and optical properties and microstructure of system $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ were investigated, considering various molar percentages (mol %) for powders and films synthesized by polymeric precursor method (MPP). In this method it was utilized, as a main source of cations, barium carbonate, strontium carbonate and titanium isopropoxide. For reaction of complexation was used citric acid and for polymerization was used ethylene glycol. After preparation, the powders and films with disordered and crystalline structure, were characterized using various techniques as are X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and differential thermo-analysis (DTA), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), Raman and infrared spectroscopy (IR) with Fourier transformation to investigate metal–oxygen (M–O) formation in the material. Emission spectra of the $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ($x=0.00; 0.05; 0.10$ e 0.20) system at room temperature were obtained and analyzed. To obtain powders and films with disordered structures, the material was calcinated at $300\text{--}350^\circ\text{C}$ in oxygen atmosphere and for different times. Thermal treatment was used to burn the organic materials before crystallization. The crystalline films and powders were obtained after calcination at 700°C for 2 and 4 hours, respectively. The XRD analysis pointed to pure BST presents perovskite phase without the presence of a secondary phase. The films were prepared through “spin-coating” into Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. The obtained results of ferroelectric, microstructure and optical properties were better than already published. The powders and films of BST and BST:Sn were exposed to Argon laser with wavelength 488nm at room temperature. Photoluminescence (PL) bands of investigated materials were observed in visible region. The maximum intensity effect was noted in the orange region for powders and in green region for thin films. The experimental results and quantum-mechanical calculations using “ab initio” calculation method with program CRISTAL98, pointed to that PL could be associated with defects present in disordered structure of BST and BST:Sn. The measurement of absorbance associated with the photoluminescence characterization suggests that “band gap” is not uniform due to energy levels localized inside the “gap” region, which act as a center of optical absorption and it is the main reason for PL visible at room temperature.

Keywords: Photoluminescence; Disordered; BST; BST:Sn; Ferroelectric.

Sumário

Lista de Figuras	15
Lista de Tabelas	18
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Considerações iniciais	19
1.2 Objetivos	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Estudo das propriedades ferroelétricas e microestruturais	21
2.1.1 Considerações gerais	21
2.1.2 Materiais cerâmicos em geral	23
2.1.3 Materiais cerâmicos ferroelétricos	25
2.2 Estudo das propriedades fotoluminescentes	27
2.2.1 Fundamentos teóricos	27
2.2.2 Mecanismo de excitação, absorção e emissão	29
2.2.3 Fotoluminescência em semicondutores desordenados	32
2.2.4 Espectro eletromagnético	38
2.3 Método dos precursores poliméricos	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Síntese	43
3.1.1 Obtenção do citrato de titânio	44
3.1.2 Obtenção do citrato de estanho	44
3.1.3 Síntese das resinas poliméricas	44
3.2 Viscosidade das resinas e preparação dos filmes finos de BST e BST:Sn	49
3.3 Técnicas de caracterização das amostras	51
3.3.1 Análise termogravimétrica e térmica diferencial	51
3.3.2 Difração de raios X-DRX e Refinamento de Rietveld	51
3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho	52
3.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta	53
3.3.5 Espectroscopia Raman	53
3.3.6 Fotoluminescência	54
3.3.7 Microscopia de força atômica	54
3.3.8 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão	55
3.3.9 Propriedades ferroelétricas	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Caracterização física dos materiais	58
4.1.1 Análise térmica	58
4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho	60

4.1.3	DRX e Refinamento de Rietveld do BST	63
4.1.4	DRX do estanato de bário e estanato de estrôncio	64
4.1.5	DRX e refinamento de Rietveld do BST:Sn	65
4.2	Espectroscopia Raman	68
4.3	Fotoluminescência	70
4.4	Mecânica-quântica: estudo dos pós cerâmicos de BST	76
4.5	Caracterização microestrutural	82
4.5.1	Micrografia de força atômica	82
4.5.2	Micrografia de transmissão	88
4.6	Dilatometria, sinterização e densidade dos pós de BST e BST:Sn	90
4.7	Caracterização ferroelétrica dos pós e filmes de BST e BST:Sn	93
4.7.1	Materiais dielétricos e polarização	93
4.7.2	Curvas de histerese ferroelétrica	94
5	CONCLUSÕES	98
	Referências	100

Lista de Figuras

2.1	Representação de um material isolante, em $T=0$, quando a banda está toda ocupada e de um semiconductor quando $T>0$ e os elétrons ocupam os níveis da banda superior.	23
2.2	Curva de histerese típica de um material ferroelétrico cujo tratamento de polarização foi abaixo da temperatura de Curie.	25
2.3	Aspecto geral da permissividade dielétrica na transição de fase.	26
2.4	Representação esquemática de um centro luminescente ©. A emissão indica o retorno radiativo, e calor o retorno não radiativo para o estado fundamental	30
2.5	Processo de excitação e emissão para um material hipotético	31
2.6	Representação esquemática dos diferentes modelos para a interpretação da emissão PL. a) Modelo de Blasse: transferência de carga de A para B. b) Modelo de Korzhik: estados localizados devido à vacância de oxigênio. c) Modelo de Leonelli: estados localizados devido à impurezas. d) Modelo de Banda Larga: estados localizados devido a defeitos na estrutura	32
2.7	Poliedro de coordenação octaédrica	33
2.8	Representação bidimensional de uma rede randômica de um material desordenado	34
2.9	Espectros de luminescência para os cátions metálicos formadores (W, Zr, Mo, Ti) e modificadores (Sr, Pb, Ba) de rede. $\lambda_{exc}=488$ nm à temperatura ambiente	35
2.10	Espectros de luminescência de CaTiO_3 desordenado e cristalino obtidos pelo MPP, calcinados a 300°C por diferentes tempos e a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. $\lambda_{exc}=488$ nm à temperatura ambiente	36
2.11	Espectro de absorvância de CaTiO_3 desordenado e cristalino; (1) processo de recombinação direta da energia do “gap” (pouco provável para sólidos cristalinos); (2) provável energia de “gap” para o processo de recombinação	37
2.12	Densidade total dos estados para o CaTiO_3 desordenado e cristalino	37
2.13	Tipos de radiação e os valores aproximados dos respectivos comprimentos de onda	38
2.14	Espectro da luz visível com as cores e seus respectivos comprimentos de onda	39
2.15	Posição dos íons em estrutura perovskita do tipo ABO_3	39
2.16	Representação esquemática da preparação de uma resina pelo método dos precursores poliméricos	42
3.1	Solução de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x=0.05$) sob aquecimento e agitação constante ilustrando a cor amarelada transparente do composto.	45
3.2	Carvão da Síntese do BST:Sn antes da moagem em moinho SPEX.	47

3.3	Fluxograma completo ilustrando o procedimento para a preparação da resina BST:Sn e produção do filme fino	48
3.4	Reômetro marca Brookfield e modelo DV-III, utilizado no ajuste da viscosidade das resinas BST e BST:Sn	49
3.5	Equipamento “spin-coating” para a preparação de filmes finos por deposição de solução	50
3.6	Diagrama de blocos operacionais de um MFA	55
3.7	Equipamento “Philips CM 200” usado nas análises realizadas por MET	56
3.8	Equipamento “Radiant Technology RT 6000 HVS” para verificar curvas de histerese–caracterização ferroelétrica	57
4.1	Resultado de termogravimetria das resinas de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x = 0,4; 0,6$ e $0,8$) secas a $100^\circ C$, por 10 horas.	59
4.2	Resultados de ATG/ATD dos pós de $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{1-x}Sn_xO_3$ ($x=0,05$) caracterizado a uma temperatura de $700^\circ C/4h$	60
4.3	Espectros na região do IV dos pós de BST calcinados a $300^\circ C$ para diferentes tempos e $700^\circ C$ por 4h.	61
4.4	Espectros na região do IV obtidos para as amostras: (a) BST:Sn(0,05), (b) BST:Sn(0,10) e (c) BST:Sn(0,20)	62
4.5	(a) XRD para pós BST desordenado calcinado a $300^\circ C$ para 30h e (b) Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para BST puro calcinado a $700^\circ C/4h$	64
4.6	Difratogramas de raios X da evolução estrutural dos sistemas SS e ST calcinados a $700^\circ C/2h$	65
4.7	Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para: (a) BST:Sn(0,05), (b) BST:Sn(0,10) e (c) BST:Sn(0,20)	66
4.8	Espectroscopia Raman despolarizado a temperatura ambiente para os pós de BT e BST ²	69
4.9	Espectroscopia Raman despolarizado a temperatura ambiente para os pós de BST e BST:Sn	70
4.10	Espectro de fotoluminescência para os pós de BST desordenados calcinados a $300^\circ C$, em fluxo de oxigênio, por (a)20h, (b)30h e (c)40h, e (d) calcinado a $700^\circ C/4h^2$	71
4.11	Dependência espectral da absorvância para os pós de $BaSrTiO_3$ cristalino ($E_g=3,08eV$) e desordenado ($E_g=2,10eV$) ²	71
4.12	Espectro de fotoluminescência para os pós de BST:Sn desordenados calcinados a $300^\circ C$, em fluxo de oxigênio, por (a)20h, (b)30h, (c)40h e (d)50h e (e) cristalino calcinado a $700^\circ C/4h$	73
4.13	Dependência espectral da absorvância para os pós de BST:Sn cristalino ($E_g=3,30eV$) e BST:Sn desordenado ($E_g=2,20eV$)	73
4.14	Espectro de fotoluminescência dos filmes finos de BST calcinados a $350^\circ C$, em atmosfera de oxigênio, por (a)2h, (b)4h, (c)8h e (d)16h e a (e) $700^\circ C/2h$	74
4.15	Espectro de fotoluminescência para os filmes finos de BST:Sn-0,20 calcinados a $350^\circ C$ por (a)14h, (b)21h e (c)28h e (d) ($700^\circ C/2h$), em atmosfera de oxigênio	75
4.16	Dependência espectral da absorvância para os filmes finos de BST:Sn-0,20 desordenado tratado a $350^\circ C/21h$ (a) e cristalino tratado a $700^\circ C/2h$ (b)	75

4.17	Supercelula 1 x 1 x 2 da cela unitária do BST cúbico ordenado (BST-o) (a) e desordenado (BST-d) (b) ²	77
4.18	Projeções das densidades de estados para o BST total ordenado (a), estruturas desordenadas do oxigênio (b) e do titânio (c) ²	79
4.19	Densidades eletrônicas dos átomos de titânio e oxigênio para a estruturas ordenada (a) e desordenada (b) do BST ²	81
4.20	Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt	83
4.21	Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST:Sn-0,20 tratados a 300°C/14h sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt	84
4.22	Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST:Sn-0,20 tratados a 300°C/21h sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt	85
4.23	Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST:Sn-0,20 tratados a 300°C/28h sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt	86
4.24	Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST:Sn-0,20 tratados a 700°C/2h sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt	87
4.25	Projeção da microestrutura do pó de BST:Sn-0,20 em duas situações diferentes: (a) desordenado (300°C/30h) e (b) cristalino (700°C/2h), com respectivas difrações de elétrons inseridas	89
4.26	Difração de elétrons do BST:Sn-0,20 semi-cristalino (600°C/2h)	90
4.27	Dados obtidos por dilatometria para a amostra Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃	91
4.28	Dados obtidos por dilatometria para as amostras: (a) BST:Sn-0,05, (b) BST:Sn-0,10 e (c) BST:Sn-0,20	92
4.29	Curvas de histerese ferroelétrica para as amostras cerâmicas de BST, BST:Sn-0,10 e BST:Sn-0,20	95
4.30	Curvas de histerese ferroelétrica para os filmes finos de BaSrTiO ₃	96
4.31	Curvas de histerese ferroelétrica para os filmes finos de BST:Sn-0,20	96

Lista de Tabelas

2.1	Diferenças entre cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas	24
2.2	Cerâmicas avançadas e principais aplicações	24
3.1	Reagentes utilizados e grau de pureza	43
3.2	Composições escolhidas para as amostras de BST puro e BST:Sn	45
4.1	Célula unitária, coordenadas atômicas e fator de ocupação do BST obtidos por Rietveld	63
4.2	Cela unitária, volume da cela unitária, densidade, coordenadas atômicas e índices Rs do BST:Sn-0,05 obtidos por Rietveld.	67
4.3	Cela unitária, volume da cela unitária, densidade, coordenadas atômicas e índices Rs do BST:Sn-0,10 obtidos por Rietveld.	67
4.4	Cela unitária, volume da cela unitária, densidade, coordenadas atômicas e índices Rs do BST:Sn-0,20 obtidos por Rietveld.	67
4.5	Valores de gap teórico ($A-\Gamma$) e gap experimental (óptico) para o BST . . .	78

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O composto titanato de estrôncio e bário (BST) é uma cerâmica semicondutora que cristaliza com estrutura perovskita. As perovskitas são estruturas geralmente com fórmula ABO_3 em que A é um cátion metálico mono, di ou trivalente e B é um cátion tri, tetra ou pentavalente.

Vários pesquisadores relatam sobre as propriedades piezoelétricas, dielétricas e piroelétricas do BST, bem como sua utilização na fabricação de materiais ferroelétricos. As propriedades ferroelétricas de compostos com estrutura perovskita, segundo Raymond¹, estão relacionadas com a formação de defeitos e transporte de cargas na estrutura do composto.

O grande interesse nesse tipo de estrutura deve-se, também, ao fato da mesma apresentar boas propriedades ópticas, pois as pesquisas de materiais semicondutores com essas propriedades (fotoluminescentes, eletroluminescentes e propriedades ópticas não lineares) podem levar ao desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos mais eficientes do que os já existentes.

A solução sólida de titanato de estrôncio e bário na sua forma pura (BST) ou dopada com estanho (BST:Sn) pode ser obtida por intermédio de diversos processos de síntese, que diferem pela natureza dos precursores utilizados.

Neste trabalho optou-se pelo método dos precursores poliméricos, que utiliza precursores de baixo custo e permite uma excelente homogeneidade em nível molecular com razoável controle estequiométrico na faixa de aproximadamente 0,01mol%. Conseqüentemente, quando o BST é dopado com outro elemento, tal como o estanho, tem-se o controle da razão Ti/Sn que exerce influência sobre a estrutura cristalina e sobre as propriedades ópticas e ferroelétricas deste material cerâmico.

1.2 Objetivos

Sintetizar, pelo método dos precursores poliméricos (MPP), o material cerâmico BST puro e dopado com estanho (BST:Sn), em variadas concentrações, na forma de pó e filme.

Sinterizar os pós e filmes de BST e BST:Sn cristalinos e verificar a influência do estanho sobre as suas propriedades ferroelétricas e microestruturais.

Verificar a existência de emissão fotoluminescente na região do visível dos pós e filmes de BST e BST:Sn desordenados, estudar sua origem por intermédio de cálculos mecânico-quânticos e avaliar a influência do estanho na estrutura e parâmetros de rede destes materiais cerâmicos.

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Estudo das propriedades ferroelétricas e microestruturais

2.1.1 Considerações gerais

Os conhecimentos sobre as propriedades microestruturais dos óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados, como os compostos à base de BST, são de extrema importância para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos, pela necessidade de se desenvolver dispositivos eletrônicos de tamanho cada vez mais reduzido e eficazes². A relação entre propriedades e tamanho de partículas é conhecida desde o século XIX, quando Faraday demonstrou que as cores das partículas coloidais de Au podem ser modificadas mudando-se o tamanho das partículas de Au³.

Um semicondutor puro nanocristalino perfeito é isolante elétrico no zero absoluto ($T=0$ K) e suas propriedades elétricas surgem, geralmente, com a existência de defeitos, impurezas na rede cristalina, falta de estequiometria e excitações térmicas⁴. Nas propriedades eletrônicas dos sólidos em termos de modelo de bandas, tem-se que para a formação de um retículo cristalino, átomos isolados com seus respectivos orbitais vazios, preenchidos ou semipreenchidos estão reunidos em uma rede formando novos orbitais (orbitais mo-

leculares), que formam bandas contínuas de energia, onde os orbitais ligantes geram a banda de valência e os orbitais antiligantes formam a banda de condução.

Sabe-se que em $T=0$ K os elétrons ocupam os estados de menor energia permitidos no cristal, de modo a preencher, um a um, todos os estados até um certo nível E_F (nível de Fermi). Quando a temperatura do sólido é aumentada para $T>0$ esta distribuição é alterada. A distribuição do equilíbrio térmico é calculada em mecânica estatística (Equação 2.1)⁵ e leva-se em conta que os elétrons são partículas indistinguíveis umas das outras e que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. A probabilidade de encontrar os estados com energia na faixa $(E, E + dE)$ ocupados com elétrons a uma temperatura absoluta, T , é dada pela função $f(E)dE$ ⁶, onde a equação 2.1

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad (2.1)$$

é a distribuição de Fermi-Dirac (uma versão da distribuição de Boltzmann) e k_B é a constante de Boltzmann ($k_B \approx 1,38 \times 10^{-23}$ J/K). A banda de condução fica separada da banda de valência por uma região proibida de energia (Fig. 2.1), representada por E_g , onde o índice g vem de “gap”, que significa intervalo, em inglês. Quando E_g é muito menor que kT , as bandas de condução e de valência sobrepõem-se, tendo-se nestas condições um material considerado bom condutor de eletricidade. Nestas circunstâncias o sólido apresenta níveis de energia eletrônicos preenchidos e vazios degenerados, onde o elétron pode mover-se entre estes níveis sem grandes dificuldades⁵. Para valores de E_g por volta de 1eV, a banda de valência está preenchida, enquanto que a banda de condução está vazia, caracterizando os semicondutores como maus condutores de eletricidade. O aumento de temperatura faz com que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução, resultando em uma diminuição da resistividade e conseqüentemente o aumento da sua condutividade. Um material com E_g acima de 4eV é geralmente considerado como um isolante elétrico. Nestes materiais, os fluxos de elétrons da banda de valência para a banda de condução não ocorrem em condições ordinárias.

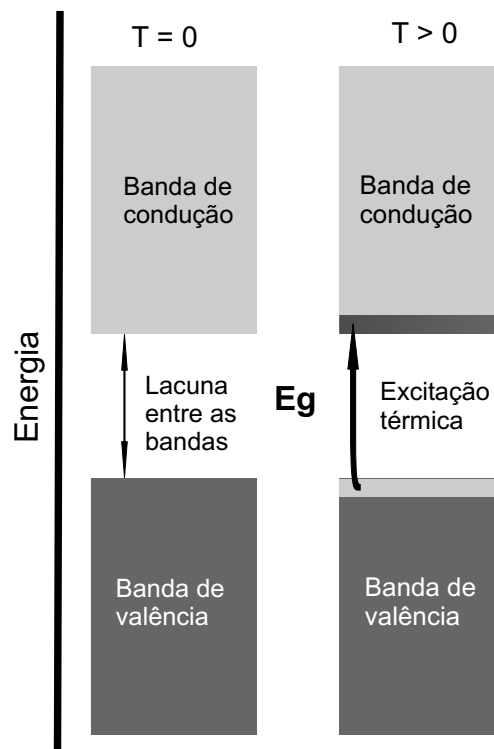


Figura 2.1: Representação de um material isolante, em $T=0$, quando a banda está toda ocupada e de um semicondutor quando $T>0$ e os elétrons ocupam os níveis da banda superior.

2.1.2 Materiais cerâmicos em geral

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes. Os materiais cerâmicos apresentam composições químicas muito variadas, indo desde compostos simples a misturas de várias fases complexas ligadas entre si⁷. Geralmente esses materiais caracterizam-se por serem duros, não combustíveis e resistentes a processos de oxidação, quando comparados com metais e polímeros orgânicos.

Setter⁸ define as cerâmicas como “sólidos inorgânicos cristalinos não metálicos, insolúveis em água e que apresentam contribuições iônicas em suas ligações químicas”. O tratamento térmico usado para produção desses materiais cerâmicos, segundo Varela⁹, é conhecido como sinterização e resulta de um processo de redução da superfície específica de uma peça de pó cerâmico compactado, que normalmente leva à densificação do material.

O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido nos seguintes

segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), cerâmica técnica, isolantes térmicos, corantes, abrasivos, vidro, cimento, cal, entre outras e cerâmica de alta tecnologia, denominada cerâmica avançada^{10,11}. A Tabela 2.1 mostra as principais diferenças entre as cerâmicas tradicionais e avançadas.

Tabela 2.1: Diferenças entre cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas

Características	Tradicionais	Avançadas
Matérias-Primas	Naturais	Sintéticas
Conformações	Uniaxial	Isostática
Sinterização	Bastante líquidos	Pouquíssima fase vítrea
Distribuição das Partículas	$0,5\mu m \leq \emptyset \leq 1.000\mu m$	$\emptyset \leq 10\mu m$
Microestrutura	Microscopia óptica	Microscopia eletrônica

\emptyset =diâmetro

Estes materiais cerâmicos oferecem muitas possibilidades de pesquisa na área de “design” de produto, não só pela versatilidade e plasticidade do material, mas também pelas suas propriedades físico-químicas e mecânicas, que lhes conferem variadas aplicações. A Tabela 2.2 apresenta alguns dos principais tipos de cerâmicas avançadas com suas respectivas aplicações.

Tabela 2.2: Cerâmicas avançadas e principais aplicações

Tipo de cerâmica	Principais aplicações
Eletrônica	Dielétricos, semicondutores e transdutores
Aeroespacial	Componentes de turbina e de radares
Médica	Próteses e controles
Estrutural de alta temperatura	Refratários e revestimento de fornos
Térmica	Artigos para laboratórios

2.1.3 Materiais cerâmicos ferroelétricos

Um material ferroelétrico possui polarização espontânea, que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo. A resposta manifesta-se por intermédio de uma curva de histerese, numa resposta da polarização ao campo elétrico externo aplicado (Figura 2.2).

Dessa forma caracteriza-se uma cerâmica ferroelétrica (curva de histerese), quando um campo elétrico é aplicado ao material e os dipolos passam a orientar-se na direção do campo, permanecendo alinhados mesmo depois da retirada deste campo elétrico. Tal fenômeno é denominado polarização remanescente (P_r).

Quando um campo elétrico (E) é aplicado, a polarização aumenta ao longo da direção E até a saturação. Neste ponto quase todos os dipolos dos cristalitos estão alinhados no sentido do campo. Reduzindo-se o campo, a polarização diminui e quando o valor de E torna-se zero, tem-se a polarização remanescente. Quando se inverte o sentido do campo aplicado, a polarização diminui e quando volta a zero tem-se o campo coercivo $-E_c$. Quanto maior o aumento do campo elétrico no sentido negativo mais os dipolos vão-se alinhando até atingirem novamente o ponto de saturação, no sentido contrário ao alinhamento anterior.

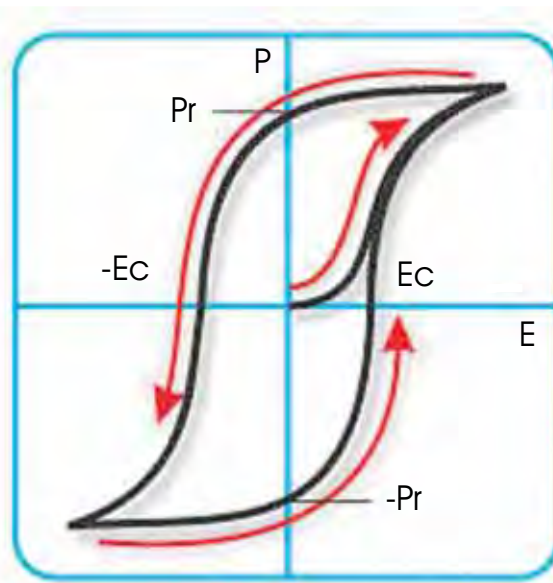


Figura 2.2: Curva de histerese típica de um material ferroelétrico cujo tratamento de polarização foi abaixo da temperatura de Curie.

Cada material ferroelétrico possui uma temperatura de transição de fase estrutural, denominada temperatura de Curie (T_c), acima da qual o material perde sua ferroeletricidade, tornando-se um dielétrico comum (paraelétrico), isto é, o material muda da fase ferroelétrica para uma fase não polar, como é mostrado na Fig. 2.3.

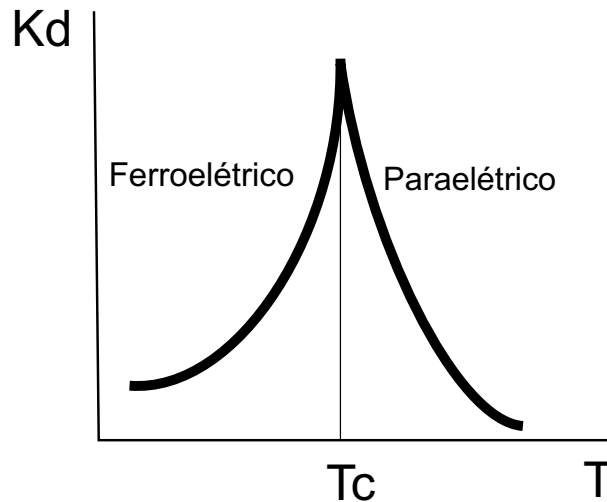


Figura 2.3: Aspecto geral da permissividade dielétrica na transição de fase.

Como observado, a constante dielétrica aumenta quando a temperatura se aproxima da temperatura de Curie (T_c), e acima desta temperatura a constante dielétrica diminui. Num regime paraelétrico a polarização espontânea é zero, mas a constante dielétrica permanece alta. Portanto, materiais no regime ferroelétrico exibem um efeito de memória via o tratamento histórico (curva de histerese), que é ausente na fase paraelétrica. Desta forma, a fase ferroelétrica é necessária para aplicações em células de memórias do tipo memórias não-voláteis (FeRAM's). Por outro lado, a fase paraelétrica é preferida para aplicações em células de memórias voláteis do tipo DRAM's¹².

O $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST) está se firmando dentro desta classe de materiais e muitos dos principais fabricantes de DRAM's nos Estados Unidos e Ásia estão desenvolvendo muita pesquisa neste tipo de material. O BST é um material que exhibe propriedades ferroelétricas e paraelétricas dependendo da composição e temperatura. Este material está sendo usado em capacitores DRAM's na forma de filme fino policristalino sobre eletrodos de óxido metálicos condutores numa estrutura do tipo metal-isolante-metal (MIM). O BST também tem sido bastante estudado em cerâmicas ferroelétricas na forma de "bulk"^{13,14}.

Por outro lado, a utilização de soluções sólidas entre BaTiO_3 - SrTiO_3 permite que a temperatura de Curie (T_c) seja deslocada de 130°C para o BaTiO_3 puro para próximo da temperatura ambiente em sistemas de BST e mais recentemente em sistemas de BST:Sn. Deste modo se consegue alcançar o máximo da constante dielétrica na temperatura operacional das memórias. Outra vantagem dos sistemas BST e BST:Sn, é a volatilidade de seus componentes que são baixas comparadas aos materiais ferroelétricos a base de Chumbo (Pb), por exemplo, possibilitando maior facilidade na fabricação.

2.2 Estudo das propriedades fotoluminescentes

A fotoluminescência tem sido observada em materiais desordenados da família das perovskitas (BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, LiNbO_3 , etc) à temperatura ambiente. Os cálculos teóricos introduzidos neste trabalho tiveram a intenção de explicar a propriedade fotoluminescente, em nível de orbital molecular, a partir da equação básica da mecânica quântica: a equação de Schrödinger.

2.2.1 Fundamentos teóricos

O físico austríaco Erwin Schrödinger, em 1926, desenvolveu a seguinte equação^{15,16}:

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t) \quad (2.2)$$

em que m é a massa do elétron, V é a energia potencial e $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Plank e $\Psi(x,t)$ uma função denominada função de onda (quantidade quântica fundamental a partir da qual todas as outras quantidades podem ser calculadas). A equação diferencial parcial tipo a 2.2 geralmente não pode ser resolvida de maneira exata, tendo-se que fazer uso de técnicas numéricas eficientes e competitivas para se obter uma solução teórica satisfatória e assim, poder-se predizer o estado do sistema. Na mecânica quântica, o termo estado representa uma especificação sobre a posição e a velocidade de cada partícula de um sistema num dado instante de tempo t . A equação de Schrödinger pode ser resolvida supondo-se que a função de onda possua duas partes independentes, mostrada na equação

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x) \quad (2.3)$$

sendo

$$f(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (2.4)$$

Vemos que $f(t)$ é uma função oscilante no tempo com frequência angular $\omega = \frac{E}{\hbar}$.

Substituindo 2.3 em 2.2, obtemos a equação:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.5)$$

A equação 2.2 é a equação de Schrödinger dependente do tempo, enquanto que a equação 2.5 acima independe do tempo.

Se nos limitarmos a aplicar a equação independente do tempo, que pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

temos que \hat{H} é o operador diferencial denominado Hamiltoniano, sendo E a energia total do sistema e Ψ a função de onda molecular. O operador Hamiltoniano se divide em energia cinética e potencial, conforme ilustrado abaixo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.7)$$

Quase todos os fenômenos atômicos e moleculares são bem explicados pela mecânica quântica não relativística¹⁷, ou seja, não faz uma descrição apropriada de certos efeitos magnéticos, como por exemplo, a interação “spin-spin” ou “spin-órbita”, e também não leva em conta o elétron em velocidade próxima da velocidade da luz.

A equação de Schrödinger admite infinitas soluções distintas que correspondem a diferentes valores de energia. O estado de energia mais baixo é chamado de estado fundamental, que é a configuração espacial dos núcleos para a qual a energia eletrônica é mínima. Um dos métodos mais utilizados para se obter uma aproximação da solução da equação

de Schrödinger foi proposto pelo físico inglês Hartree, mais tarde modificado por Fock, ficando conhecida como teoria Hartree-Fock^{16,18}. Nesta teoria, admite-se que cada elétron se move sob a ação de um campo central, resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos outros elétrons. Fock ao aprimorá-la considerou que a função de onda deve ser uma função anti-simétrica^{15,19}, satisfazendo assim o princípio de exclusão de Pauli.

Para cada estado de um sistema existe uma única função de onda HF, cujos orbitais Φ satisfazem a equação: $F\Phi_i = \xi\Phi_i$, onde F é o operador de HF.

Roothaan^{20,21}, em 1951, estipulou que a maneira mais fácil de se representar os orbitais Φ_i seria escrevê-los como uma combinação linear de orbitais atômicos, isto é, qualquer função Φ_i pode ser escrita como uma combinação linear dessas funções denominadas funções de base ou autofunções.

Note que, como na mecânica clássica, o movimento de uma partícula quântica é governado pelo hamiltoniano do sistema.

Um conjunto de funções de base pode descrever matematicamente os orbitais moleculares de um sistema, e é aplicado para solucionar cálculos teóricos. Desta forma um orbital molecular pode ser definido como:

$$\Phi_i = \sum c_{ui} \phi_u \quad (2.8)$$

sendo que a constante c_{ui} representa o coeficiente da expansão do orbital molecular e ϕ_u será a função de base. Qualquer conjunto de funções, apropriadamente definido, poderá ser usado como um conjunto de funções de base²².

2.2.2 Mecanismo de excitação, absorção e emissão

Fotoluminescência é considerada a luminescência induzida pela luz visível, ultravioleta ou infravermelho²³. A luminescência ocorre quando um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido, podendo ser observada em todas as fases da matéria (gás, líquido e sólido), tanto para os compostos inorgânicos como orgânicos²⁴.

A diferença básica entre fluorescência e fosforescência está ligada diretamente à rapidez de resposta à excitação e ao tempo de permanência de emissão, uma vez cessada a

excitação. O tempo de decaimento da fosforescência e da fluorescência é, portanto, um fator importante na diferenciação entre estes dois fenômenos. A constante que representa a taxa de decaimento, τ , é definida como o tempo para que a intensidade da emissão fotoluminescente em regime estacionário decaia para $1/e$ (36,795%) do seu valor inicial. Para fenômenos fluorescentes o valor de τ se situa entre 10^{-9} e 10^{-3} segundos, enquanto que os fenômenos fosforescentes apresentam valores de τ entre 10^{-3} e 10 segundos²⁵. A Figura 2.4 ilustra esquematicamente a definição de um material luminescente.

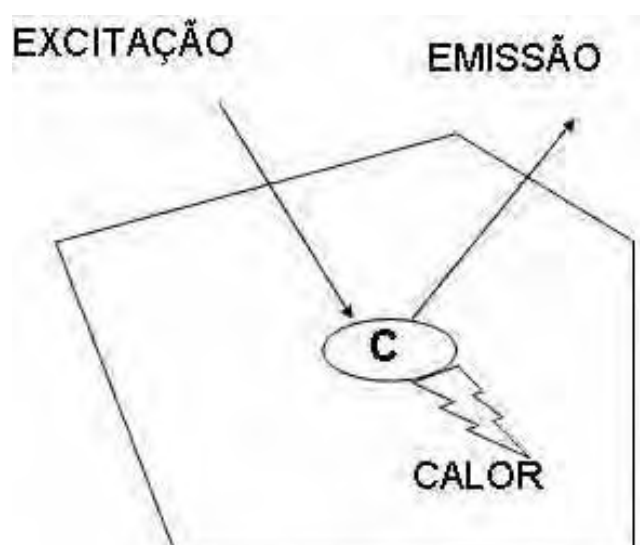


Figura 2.4: Representação esquemática de um centro luminescente ©. A emissão indica o retorno radiativo, e calor o retorno não radiativo para o estado fundamental²⁴

Sabe-se que a fotoluminescência inclui tanto a fluorescência quanto a fosforescência. Quando os materiais luminescentes são excitados por radiação, a emissão ocorre durante a excitação e, no caso de determinados sólidos, para períodos consideráveis após a remoção da excitação. Portanto, a emissão durante a excitação é geralmente referida como fluorescência, enquanto a emissão que permanece após a excitação removida é conhecida como fosforescência²⁶. A Figura 2.5 ilustra processos de excitação e emissão para um material hipotético, com representação esquemática dos níveis de energia.

E_0 é o estado de energia fundamental enquanto que E_1 a E_5 representam os estados excitados de energia. Na ausência de uma energia de excitação e a baixas temperaturas, só o nível de energia E_0 é ocupado. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente for pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento radioativo,

liberando calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radioativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, por intermédio da emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico.

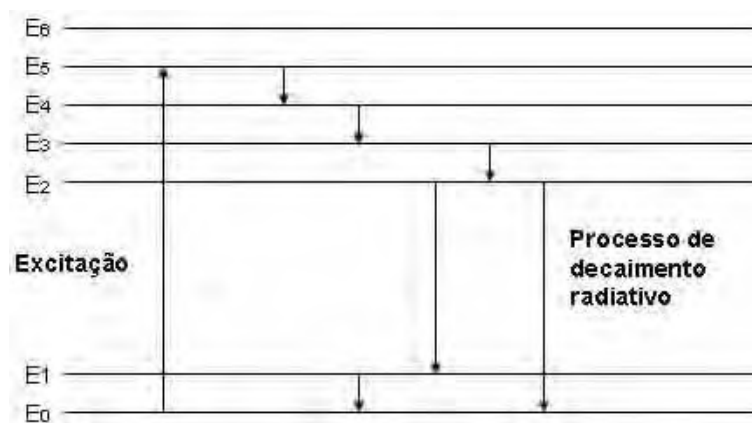


Figura 2.5: Processo de excitação e emissão para um material hipotético²⁷

Como o intervalo entre os níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton, alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, então este decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental²⁷. Luminescência nos sólidos inorgânicos geralmente envolvem impurezas ou defeitos estruturais (ativadores). Tais imperfeições são de variados tipos, atômicos e/ou moleculares. Os estados eletrônicos devido às impurezas, envolvidos na luminescência estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido²⁸.

Sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um “gap” de energia (intervalo que não permite níveis de energia). A luminescência ocorre pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência antes completamente preenchida. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação se dá na maioria das vezes devido à presença de defeitos na estrutura cristalina, normalmente geradas por dopantes^{29,30}.

A Figura 2.6 apresenta, por intermédio de modelos, o processo pelo qual os átomos são colocados em estados excitados, e subseqüentemente decaem por meio de transições

radiativas^{29,31-33}.

Esse processo, em que os átomos são levados para estados excitados por meio de absorção de fótons, é chamado de fotoluminescência.

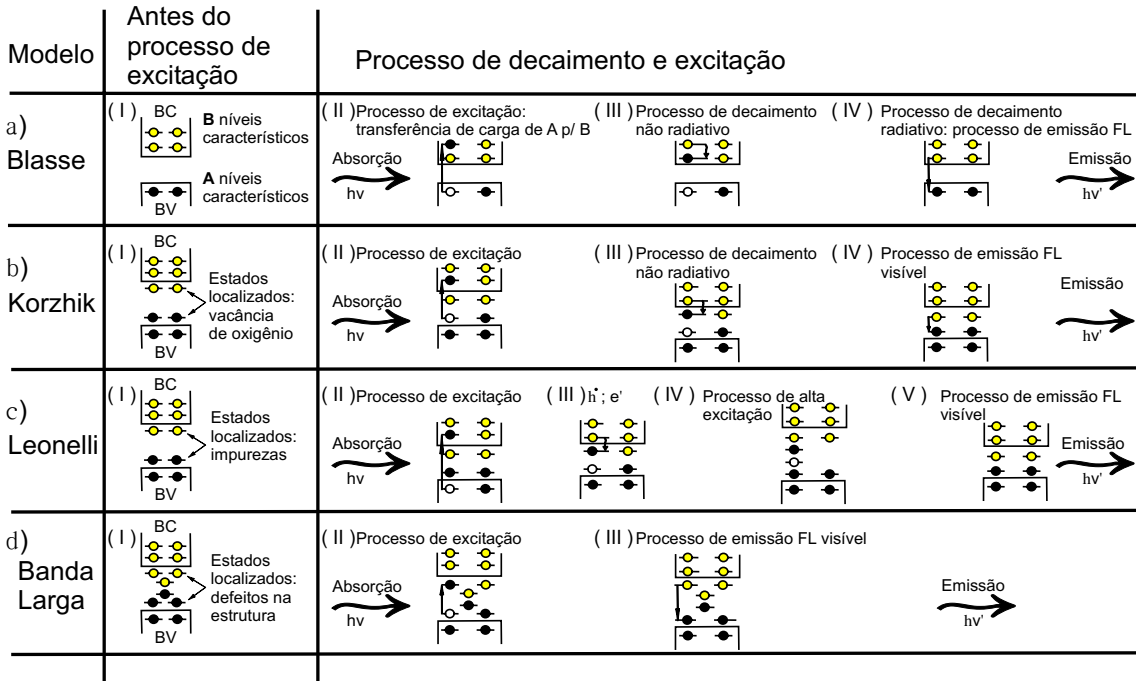


Figura 2.6: Representação esquemática dos diferentes modelos para a interpretação da emissão PL. a) Modelo de Blasse: transferência de carga de A para B. b) Modelo de Korzhik: estados localizados devido à vacância de oxigênio. c) Modelo de Leonelli: estados localizados devido à impurezas. d) Modelo de Banda Larga: estados localizados devido a defeitos na estrutura

2.2.3 Fotoluminescência em semicondutores desordenados

Antigamente apenas os materiais cristalinos puros ou dopados com terras raras (Eu^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} , etc) eram estudados como compostos luminescentes, devido ao seu potencial em aplicações óptico-eletrônicas³⁴. Recentemente, foram observadas pela primeira vez as propriedades luminescentes em silício poroso por CANHAM¹⁰, e titanatos não cristalinos em temperatura ambiente por LEITE et al³⁵, SOLEDADE et al³⁶, PINHEIRO et al³⁷, PONTES et al³⁸, PIZANI et al³⁹. A partir de então, foram encontradas propriedades fotoluminescentes em molibdatos e tungstatos puros e dopados com elementos diferentes de terras raras por ORHAN et al⁴⁰ e MAURERA⁴¹.

Os sólidos desordenados são caracterizados pela ausência de regularidade e repetição a longa distância, e os sólidos cristalinos apresentam um arranjo geométrico, cujos átomos



Figura 2.7: Poliedro de coordenação octaédrica

ou íons se agrupam ordenadamente no espaço, seguindo um padrão repetitivo tridimensional, com ordem a longa distância. Os pesquisadores citados acima introduziram um novo caminho para o entendimento do fenômeno fotoluminescente em materiais desordenados à temperatura ambiente, ao demonstrar que não são apenas materiais cristalinos ou dopados com terras raras que apresentam tais fenômenos. Uma explicação plausível para o fenômeno da fotoluminescência nesses materiais desordenados baseia-se no papel dos modificadores e formadores de rede presentes na estrutura. A propriedade fotoluminescente observada para vários materiais cerâmicos estudados, como titanatos (PbTiO_3 , BaTiO_3 e SrTiO_3), zirconatos (PbZrO_3 e SrZrO_3), molibdato de estrôncio (SrMoO_4) e do tungstato de estrôncio (SrWO_4), pode ser explicada, considerando-se a presença de cátions formadores e modificadores de rede no óxido metálico^{42,43}.

Óxidos formadores de rede apresentam basicamente ligações com natureza covalente e podem formar redes tridimensionais com o oxigênio. O fenômeno fotoluminescente pode ser observado por estes formadores de rede (Ti, Nb, W, Mo, etc), cuja escolha deve ser baseada em cátions metálicos, que formem preferencialmente complexos oxianions hexacoordenados ou tetracoordenados pelo íon oxigênio, numa coordenação octaédrica com o átomo de oxigênio simétrico (Figura 2.7).

Oxianions formados por Ti, Sn, Zr, Nb, Mo e W são bons candidatos ao fenômeno citado acima⁴³. Cátions metálicos que formem preferencialmente ligações iônicas com o oxigênio, tais como Ba, Sr, Ca, Pb, Li e La, podem ser empregados como modificadores

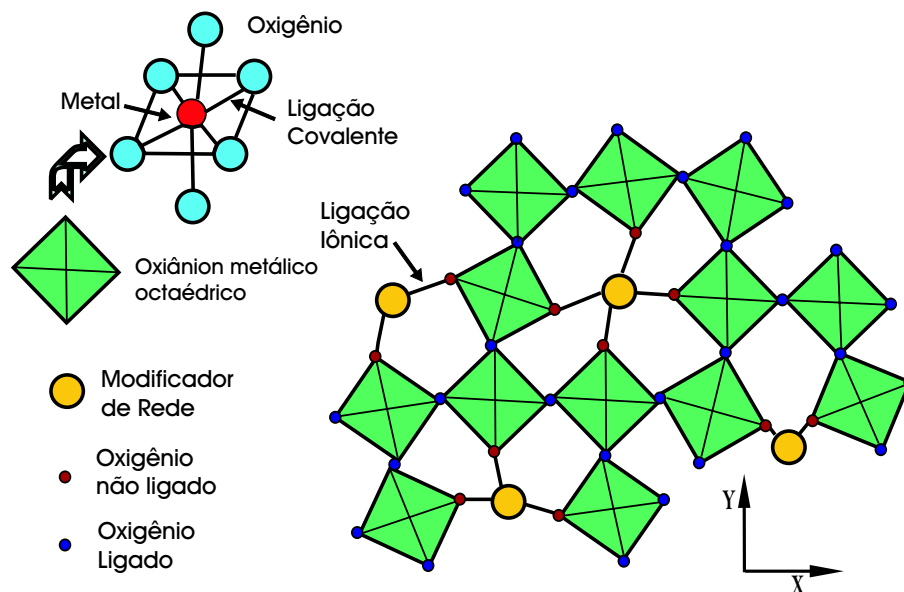


Figura 2.8: Representação bidimensional de uma rede randômica de um material desordenado³⁵

de rede.

Modificadores de rede promovem ou aumentam a formação de oxigênio não ligado à rede tridimensional e este defeito contribui para o comportamento fotoluminescente⁴³. Por exemplo, o íon titânio forma um complexo octaédrico (TiO_6) e a adição de modificadores de rede perturba a organização do material^{44,45}.

Esta perturbação ocorre de tal forma que no íon titânio hexacoordenado, o sexto átomo de oxigênio tem sua ligação prejudicada, tornando-se não ligante à rede, formando um complexo piramidal de base quadrada (TiO_5) e uma vacância de oxigênio, $V^{\cdot\cdot}$. A coexistência destas estruturas favorece a emissão fotoluminescente, graças à transferência de carga entre os centros TiO_5 e TiO_6 ³⁵. A influência dos modificadores de rede é ilustrada na Figura 2.8.

A propriedade fotoluminescente observada em vários materiais, como titanatos (PbTiO_3 , BaTiO_3 e SrTiO_3), zirconatos (PbZrO_3 e SrZrO_3), molibdato de estrôncio (SrMoO_4) e tungstato de estrôncio (SrWO_4), pode ser explicada, considerando-se a presença de cátions formadores e modificadores de rede no óxido metálico⁴⁶.

A importância na escolha dos modificadores de rede depende da capacidade requerida de alterar a intensidade da emissão fotoluminescente, de acordo com o sistema utilizado, como mostrado na Figura 2.9. Observa-se ainda na Figura 2.9 que os titanatos apresentam

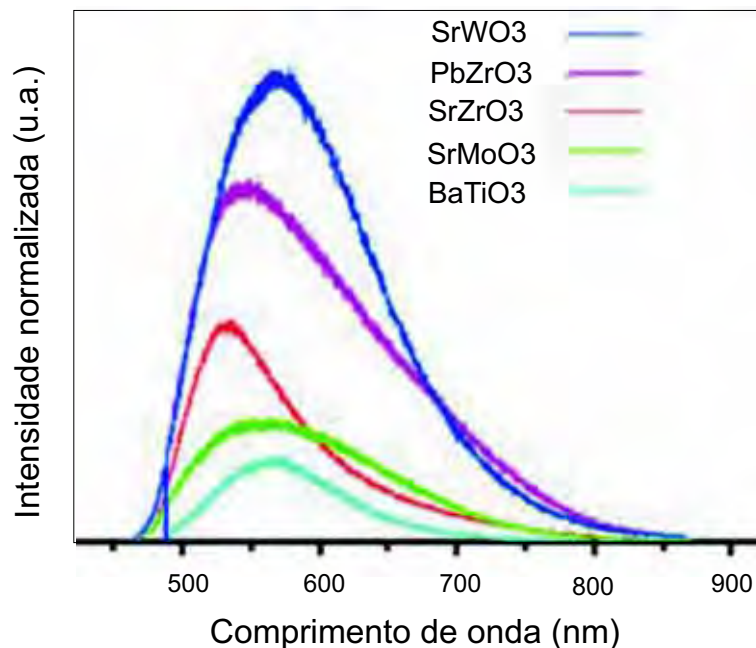


Figura 2.9: Espectros de luminescência para os cátions metálicos formadores (W, Zr, Mo, Ti) e modificadores (Sr, Pb, Ba) de rede. $\lambda_{exc}=488$ nm à temperatura ambiente⁴⁷

baixa emissão fotoluminescente quando comparados com os tungstatos.

Zhang et al⁴⁸ investigaram as propriedades fotoluminescentes do titanato de estrôncio desordenado para diferentes tamanhos de partículas, comprimentos de onda de excitação e temperaturas, visando melhor compreender o processo fotoluminescente. Segundo os autores, bandas de emissão visível de ST mostraram que as propriedades dos estados eletrônicos estão fortemente relacionadas ao tamanho das partículas e à temperatura. PIZANI et al⁴⁹ descreveram a caracterização de intensa fotoluminescência observada em SrTiO_3 , BaTiO_3 e PbTiO_3 altamente desordenados, à temperatura ambiente, sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (MPP). Os resultados da pesquisa mostraram que a máxima banda de emissão dos três materiais citados encontra-se na região do visível e depende dos comprimentos de onda de excitação.

PONTES et al⁵⁰, fizeram um proveitoso estudo teórico-experimental do papel dos modificadores de rede nas propriedades fotoluminescentes de titanatos desordenados e cristalinos, obtidos pelo método Pechini. No referido trabalho, a propriedade fotoluminescente do CaTiO_3 está relacionada ao estado desordenado deste óxido como pode ser visto na Figura 2.10.

Se esta propriedade observada estiver associada à desordem da fase inorgânica, o

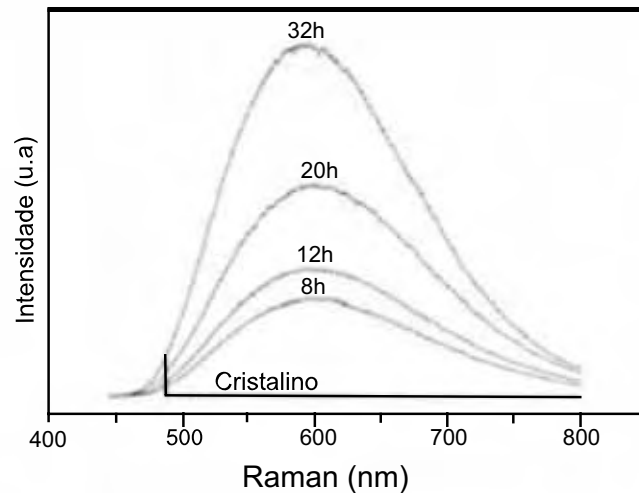


Figura 2.10: Espectros de luminescência de CaTiO_3 desordenado e cristalino obtidos pelo MPP, calcinados a 300°C por diferentes tempos e a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. $\lambda_{exc}=488\text{ nm}$ à temperatura ambiente³⁸

espectro de fotoluminescência deve ser mais intenso quando o material é submetido por mais tempo ao tratamento térmico a baixas temperaturas (o carbono é eliminado sem que haja cristalização). Isto é uma forte indicação de que a fase desordenada é responsável pela fotoluminescência^{38,51}. Com o aumento da temperatura de calcinação, a ordem começa a aumentar a médio alcance, logo as transições elétron-buraco sofrem uma diminuição, dessa forma diminuindo a intensidade do sinal fotoluminescente.

A partir de cálculos teóricos, utilizando simulações do estado cristalino e desordenado do CaTiO_3 de acordo com a literatura, foi observado que a formação de um “cluster” (aglomerado) desordenado através do deslocamento de determinado oxigênio introduz níveis eletrônicos localizados na região do “gap”, o que também foi evidenciado experimentalmente através da formação de uma cauda de absorção mostrada na Figura 2.11.

A transferência de carga entre impurezas e defeitos em cristais envolve estados eletrônicos deslocalizados e transições luminescentes entre as bandas de valência e de condução. Para o caso de semicondutores, estas transições ocorrem entre os orbitais moleculares ocupados de energia mais elevada (HOMO) e os de mais baixa energia desocupados (LUMO)^{32,50,52,53}.

A partir da curva de densidade de estados (DOS), PONTES et al⁵⁰ avaliaram a contribuição de cada átomo desta configuração na formação das bandas de valência e de condução (Fig. 2.12).

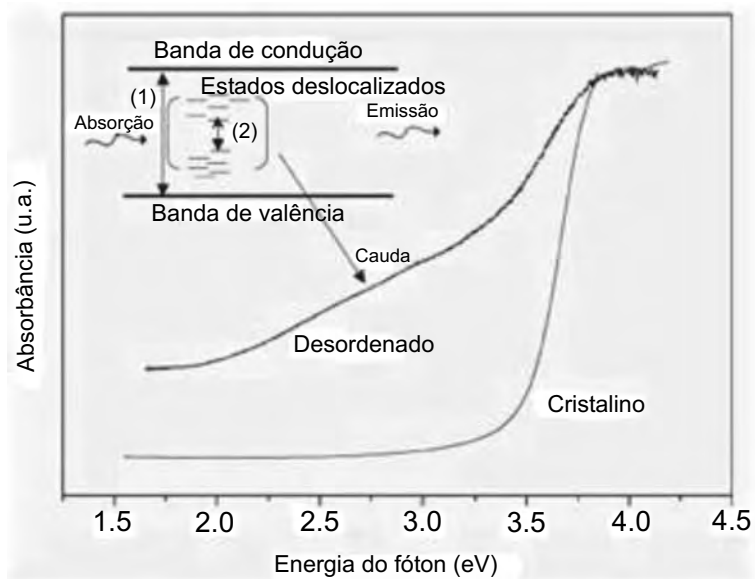


Figura 2.11: Espectro de absorvância de CaTiO₃ desordenado e cristalino; (1) processo de recombinação direta da energia do “gap” (pouco provável para sólidos cristalinos); (2) provável energia de “gap” para o processo de recombinação³⁸

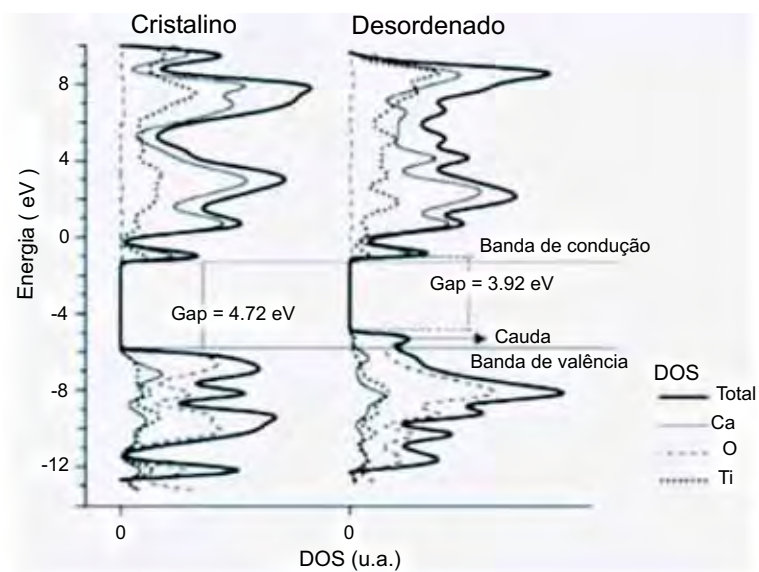


Figura 2.12: Densidade total dos estados para o CaTiO₃ desordenado e cristalino³⁸

A participação dos orbitais do oxigênio é bem mais efetiva na formação da banda de valência e a contribuição dos orbitais do cálcio e titânio é mais efetiva na banda de condução. A participação dos orbitais do cálcio - modificador de rede - na banda de condução é mais efetiva do que a do titânio - formador de rede. O “cluster” cristalino apresenta um “gap” maior do que o do “cluster” desordenado e está em concordância com os dados experimentais de absorvância.

Em publicação mais recente, ORHAN et al⁴⁰ fazem cálculos de mecânica-quântica do composto BT, onde fica evidente que a fase desordenada é a principal responsável pela fotoluminescência deste titanato à temperatura ambiente.

2.2.4 Espectro eletromagnético

As radiações eletromagnéticas, tais como raios gama, raios X, ultravioleta, luz visível, infravermelho, entre outras, se diferenciam entre elas pela frequência ou pelo comprimento de onda. O espectro eletromagnético é ininterrupto e estende-se desde pequenos até grandes comprimentos de onda. O olho humano só consegue distinguir a pequena faixa do espectro eletromagnético, denominado luz visível.

A Figura 2.13⁵⁴ ilustra os tipos de radiação e os valores aproximados dos respectivos comprimentos de onda, em onda/m.

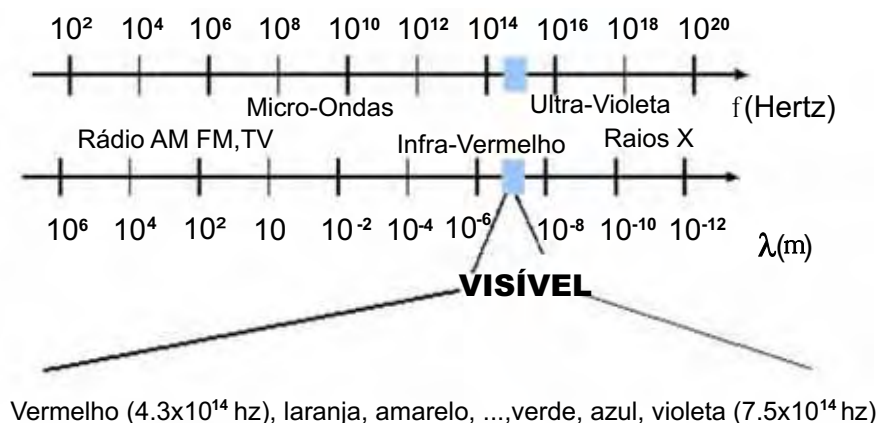


Figura 2.13: Tipos de radiação e os valores aproximados dos respectivos comprimentos de onda

O espectro de luz visível, pode assumir diversas cores (desde o violeta até o vermelho), em função do comprimento de onda (λ em μ), como exposto na Figura 2.14 abaixo:

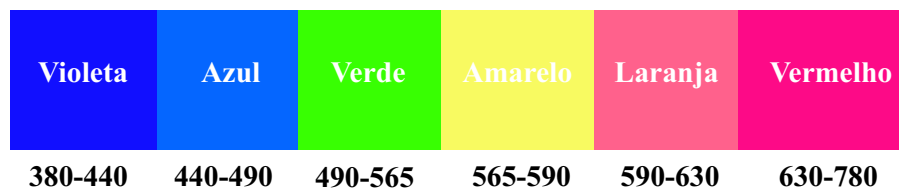


Figura 2.14: Espectro da luz visível com as cores e seus respectivos comprimentos de onda

2.3 Método dos precursores poliméricos

Dentre os métodos químicos utilizados para o desenvolvimento de síntese para obtenção de cerâmica avançada, destaca-se o método dos precursores poliméricos^{55,56}, que possibilita obter pós finos de estequiometria complexa e com homogeneidade em escala atômica. Compostos pertencentes à classe das perovskitas como, por exemplo, titanato de bário e titanato de estrôncio apresentam fórmula química ABO_3 , em que A é um cátion modificador de rede (Ba, Sr, etc), B é um formador de rede (Ti, Sn, etc). Estes compostos são quimicamente estáveis, além de serem facilmente preparados na forma de cerâmica policristalina. De modo geral, a estrutura de uma perovskita como $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ pode ser ilustrada pela Figura 2.15.

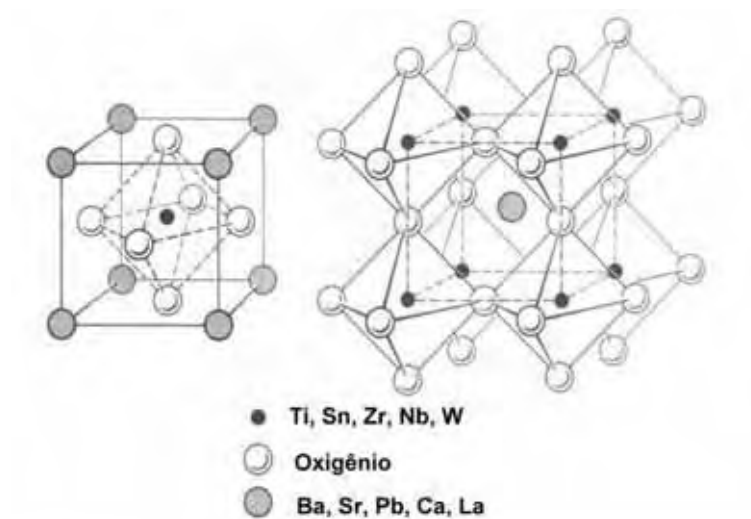


Figura 2.15: Posição dos íons em estrutura perovskita do tipo ABO_3

O método dos precursores poliméricos (Pechini) tem se mostrado um forte aliado na pesquisa de fotoluminescência em sólidos desordenados⁵⁷⁻⁵⁹. A síntese em escala atômica, formação de partículas nanométricas, reprodutibilidade, entre outras vantagens, contribuem para este sucesso.

De um modo geral, o método dos precursores poliméricos, conhecido como Pechini, vem sendo utilizado com sucesso na obtenção de óxidos multicomponentes semicondutores. Esse método tem como princípio básico a obtenção de uma resina polimérica precursora, na qual os cátions se distribuem aleatoriamente em escala atômica. Para obtenção dos pós cerâmicos, essa resina de poliéster é posteriormente calcinada para eliminar o excesso de material orgânico e o cátion é oxidado, formando assim a fase estequiométrica desejada. Nessa primeira etapa de calcinação (pré-calcinação) a temperatura utilizada é em torno de 300°C, que provoca a quebra parcial do polímero e a sua expansão, graças ao aprisionamento dos gases liberados como produto da combustão. Este tratamento dá origem a um material semicarbonizado, frágil, de coloração preta, denominado “precursor polimérico”. Após a desaglomeração do “precursor polimérico” são realizados tratamentos térmicos, escolhidos de acordo com cada sistema em estudo, para eliminar o restante do material orgânico e obter os óxidos desejados⁶⁰.

O ácido cítrico e o etileno glicol são geralmente utilizados neste método por apresentarem os seguintes aspectos fundamentais:

- O ácido cítrico forma complexos do tipo quelatos estáveis com muitos íons metálicos, exceto os monovalentes;
- O etileno glicol pode estabilizar o complexo metal-ácido cítrico, pois possui dois grupos funcionais hidroxil-álcool com grande afinidade de complexação por íons metálicos;
- Como o ácido cítrico contém três grupos carboxílicos (–COOH) e o etileno glicol dois grupos hidroxílicos (–OH), reações sucessivas de esterificação podem ocorrer entre o ácido cítrico e o etileno glicol, levando à formação de uma resina polimérica.

Pesquisas demonstraram que a relação ácido cítrico/metal influencia na estequiometria dos óxidos, mas a relação ácido cítrico/etileno glicol influencia apenas nas temperaturas de eliminação do material orgânico⁶¹.

A Fig. 2.16 apresenta de maneira clara e ilustrativa o processo Pechini que foi idealizado para um sistema em que seu formador de rede encontra-se hexacoordenado (TiO_6).

O uso deste método apresenta as seguintes vantagens:

- Homogeneidade química dos multicomponentes;
- Controle da estequiometria de sistemas complexos em baixas temperaturas;
- Simplicidade de processamento para os pós cerâmicos e filmes finos.

Como desvantagem podemos citar a grande quantidade de matéria orgânica, que gera muita perda de massa.

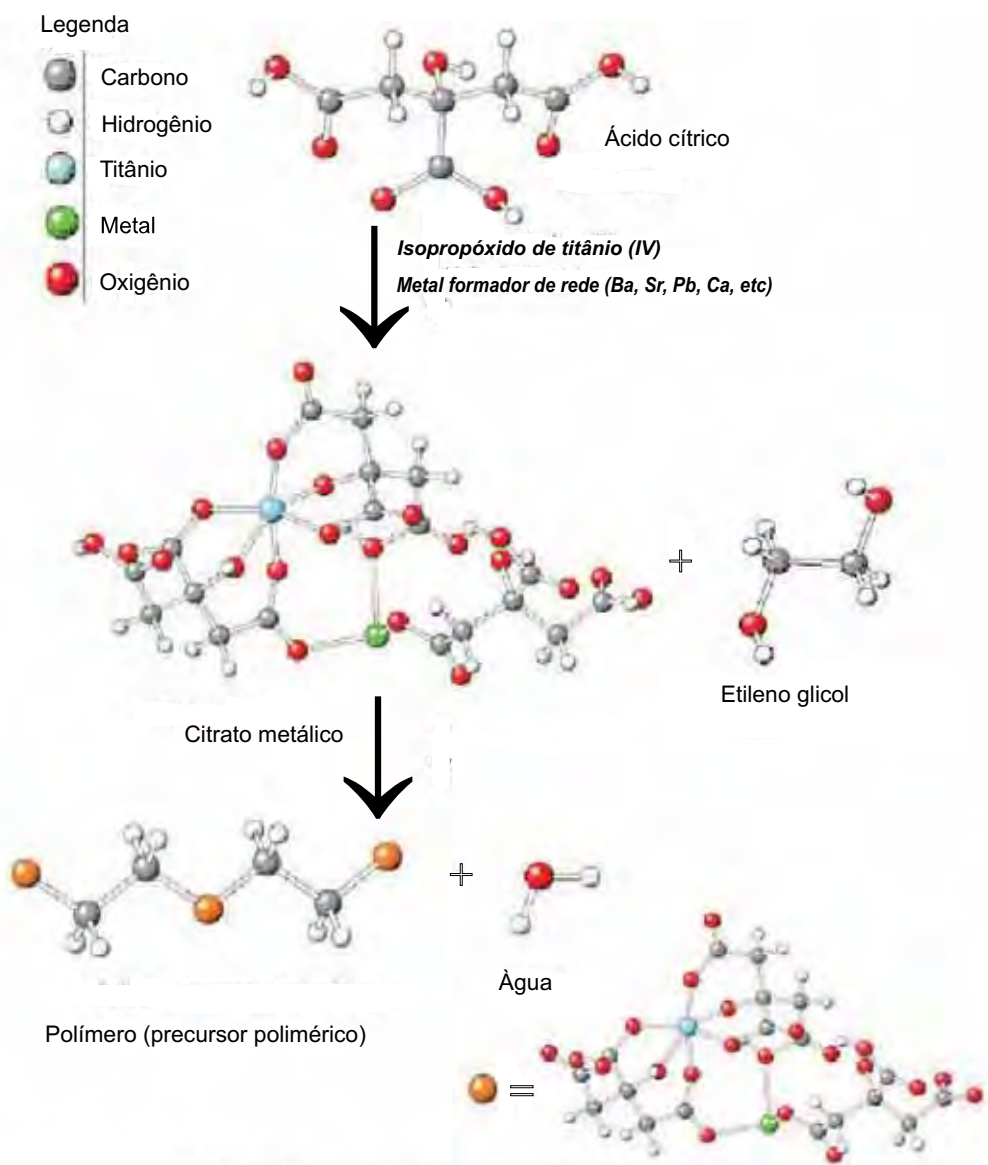


Figura 2.16: Representação esquemática da preparação de uma resina pelo método dos precursores poliméricos⁶¹

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese

A parte experimental abrange de forma detalhada a obtenção dos pós e filmes utilizando o método dos precursores poliméricos, e sua caracterização.

Os reagentes utilizados nesse trabalho para a obtenção dos respectivos pós e filmes estão listados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Reagentes utilizados e grau de pureza

Reagentes	Fórmula	Pureza(%)
Tetraisopropóxido de titânio	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	99,90
Cloreto de estanho	SnCl_2	99,90
Carbonato de bário	BaCO_3	99,90
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	99,90
Etileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,90
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$	99,50
Hidróxido de amônio	NH_4OH	28-30

3.1.1 Obtenção do citrato de titânio

Num béquer de dois litros de capacidade colocou-se 1000 ml de água destilada, que foi aquecida em placa aquecedora até aproximadamente 60°C e sob agitação constante. Adicionou-se uma quantidade pré-determinada de tetraisopropóxido de titânio com 99.20% de pureza, mantendo a reação sob agitação até a obtenção de uma solução perfeitamente transparente. A partir da análise da concentração da solução de isopropóxido de titânio, calculou-se a quantidade do ácido cítrico anidro na proporção molar de 3 de ácido cítrico para 1 do metal. Adicionou-se então o ácido cítrico aos poucos sobre a solução do tetraisopropóxido de titânio, na temperatura de 80 a 90°C mantendo-se a agitação constante até dissolução completa do ácido cítrico. Após a dissolução completa a solução foi filtrada, obtendo-se uma solução límpida e estável. Esta solução foi padronizada via análise gravimétrica a fim de determinar a concentração do íon titânio, e em seguida foi estocada em um frasco de vidro âmbar.

3.1.2 Obtenção do citrato de estanho

O citrato de estanho foi preparado com base na síntese desenvolvida por Besso⁶². A razão molar entre o estanho e o ácido cítrico também foi fixada em 1 para 3 respectivamente. Dissolveu-se o cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em uma solução aquosa de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) aquecida de 80 a 90°C sob agitação. Em seguida o citrato de estanho foi precipitado adicionando lentamente a ela a solução de hidróxido de amônio (NH_4OH), mantendo-se o pH próximo a três. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada para eliminação do cloreto residual. Finalmente o produto foi seco em estufa a 100°C. O rendimento médio obtido nesta síntese foi de 80 %.

3.1.3 Síntese das resinas poliméricas

A Tabela 3.2 descreve as composições das amostras preparadas nesse trabalho (material ordenado¹ e material desordenado²), visando a obtenção dos objetivos acima propos-

¹Refere-se as amostras submetidas ao tratamento térmico para a cristalização

²Refere-se as amostras submetidas ao tratamento térmico mantendo o sistema desordenado

tos.

Tabela 3.2: Composições escolhidas para as amostras de BST puro e BST:Sn

Amostras	Composição
$(\text{BST})_{ord}$ e $(\text{BST})_{des}$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$
$(\text{BST:Sn-0,05})_{ord}$ e $(\text{BST:Sn-0,05})_{des}$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_3$
$(\text{BST:Sn-0,10})_{ord}$ e $(\text{BST:Sn-0,10})_{des}$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_3$
$(\text{BST:Sn-0,20})_{ord}$ e $(\text{BST:Sn-0,20})_{des}$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{O}_3$

$(\text{BST})_{ord}$ =ordenado e $(\text{BST})_{des}$ =desordenado

Para os pós cerâmicos

A rota seguida na preparação dos pós cerâmicos foi desenvolvida por Pechini⁵⁶, conforme já mencionada, com pequenas modificações descritas a seguir:

A solução de citrato de titânio foi colocada em um béquer sob agitação e aquecimento de aproximadamente 60°C. O citrato de estanho foi adicionado aos poucos sob agitação até completa dissolução, resultando numa solução de coloração amarelada e límpida, como ilustrada na Figura 3.1.



Figura 3.1: Solução de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x=0.05$) sob aquecimento e agitação constante ilustrando a cor amarelada transparente do composto.

O carbonato de bário e o carbonato de estrôncio foram adicionados separadamente nesta ordem, logo após adicionou-se ácido cítrico para promover a complexação destes metais. Vale salientar que a adição dos carbonatos de bário e de estrôncio à mistura

não foi feita de maneira direta. Isto porque estes precursores catiônicos não solubilizam na mistura, tendo como consequência a formação de uma solução turva com posterior precipitação das partículas em suspensão. A alternativa encontrada foi a dissolução prévia dos carbonatos de bário e de estrôncio, nesta ordem e separadamente, em solução de ácido nítrico concentrado. Após dissolução total destes carbonatos, as soluções resultantes foram incorporadas ao béquer contendo os citratos e o ácido cítrico sob agitação, gerando uma resina translúcida e ainda amarelada devido ao citrato de estanho. Elevou-se a temperatura da solução entre 80 a 90°C ainda sob agitação e adicionou-se o etilenoglicol, último agente quelante a ser colocado, dando início à poliesterificação das cadeias e à formação da resina. A relação molar ácido cítrico/metal foi de 3:1, e a relação em massa do ácido cítrico/etilenoglicol foi de 40:60⁶³. Na dopagem com Sn⁴⁺, primeiro houve a dissolução do citrato em HNO₃ para posterior adição ao citrato de titânio. Observa-se que nessa dopagem o processo de compensação para manter a relação AC:Metal em 3:1 não se fez necessário porque a substituição é feita entre cátions de mesma valência^{64,65}. O béquer contendo a solução foi mantido aquecido na temperatura entre 80 a 90°C sob agitação, até que boa parte da água evaporasse. Após a evaporação da água, a solução passa a ter uma viscosidade bem elevada. Esta solução foi transferida para um forno para uma pré queima de aproximadamente 300°C por 4 horas, em atmosfera ambiente, com a finalidade de eliminar toda a água da reação e parte da matéria orgânica, dando origem a uma resina expandida comumente chamada de carvão ou “puff” (Figura 3.2), ainda rica em matéria orgânica.

O material obtido foi desagregado em almofariz e moído em moinho de alta energia (SPEX 8000) por 20 minutos, obtendo um pó fino ainda rico em matéria orgânica.

Para obtenção dos pós desordenados das amostras de BST e BST:Sn, após a moagem, foi realizado um estudo prévio para determinar a máxima temperatura e o tempo de permanência nesta capaz de eliminar o máximo possível das substâncias orgânicas sem que ocorresse a cristalização do material.

Esse estudo foi acompanhado por meio de análise de difração de raios X. Após determinada a temperatura máxima em 300°C e os respectivos tempos de permanência em



Figura 3.2: Carvão da Síntese do BST:Sn antes da moagem em moinho SPEX.

20,30,40 e 50 horas, aproximadamente 4 gramas dos pós de BST e BST:Sn) foram depositados sobre uma navícula de alumina, distribuídos uniformemente e submetido ao aquecimento sob atmosfera de oxigênio em um forno tipo tubo. A eliminação da matéria orgânica nas amostras calcinadas a 300°C foi acompanhada por análise termogravimétrica. Para a obtenção das amostras na fase cristalina, os pós foram calcinados em mufas e fornos tipo tubo, utilizando-se atmosferas ambiente e de oxigênio. As temperaturas empregadas nessa avaliação variaram de 500°C a 1350°C, por 2 e 4 horas, com razão de aquecimento de 5 e 10°C/min, e o material também depositado em alumina.

Para os filmes finos

Similarmente ao processo anterior, para a preparação da resina de BST, o citrato de titânio foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 60°C e a esta solução, sob agitação constante, foi adicionado primeiro o carbonato de bário previamente dissolvido em água. Após a completa dissolução do carbonato de bário na solução foi adicionado lentamente o carbonato de estrôncio, também previamente dissolvido. A esta solução foi adicionado hidróxido de amônia na quantidade suficiente para se atingir o pH entre 7 e 8 e ajudar a dissolução dos carbonatos. Após a completa dissolução dos carbonatos, foi adicionado o etilenoglicol na proporção ácido cítrico/etilenoglicol (AC/EG) de 60/40 em

massa. A solução foi mantida sob agitação constante a uma temperatura entre 60-90 °C para que a reação de poliesterificação seguida pela evaporação do excesso de água ocorresse possibilitando o ajuste da viscosidade. A resina assim obtida, foi utilizada diretamente para a deposição dos filmes finos de BST, após tratamento térmico conveniente para a decomposição e pirólise do polímero.

A resina de BST:Sn foi desenvolvida de maneira similar à de BST, porém com adição de citrato de estanho ao citrato de titânio, antes de adicionar os carbonatos na solução.

O roteiro completo utilizado para a preparação do composto de BST:Sn, até a deposição dos filmes finos, está ilustrado na Figura 3.3.

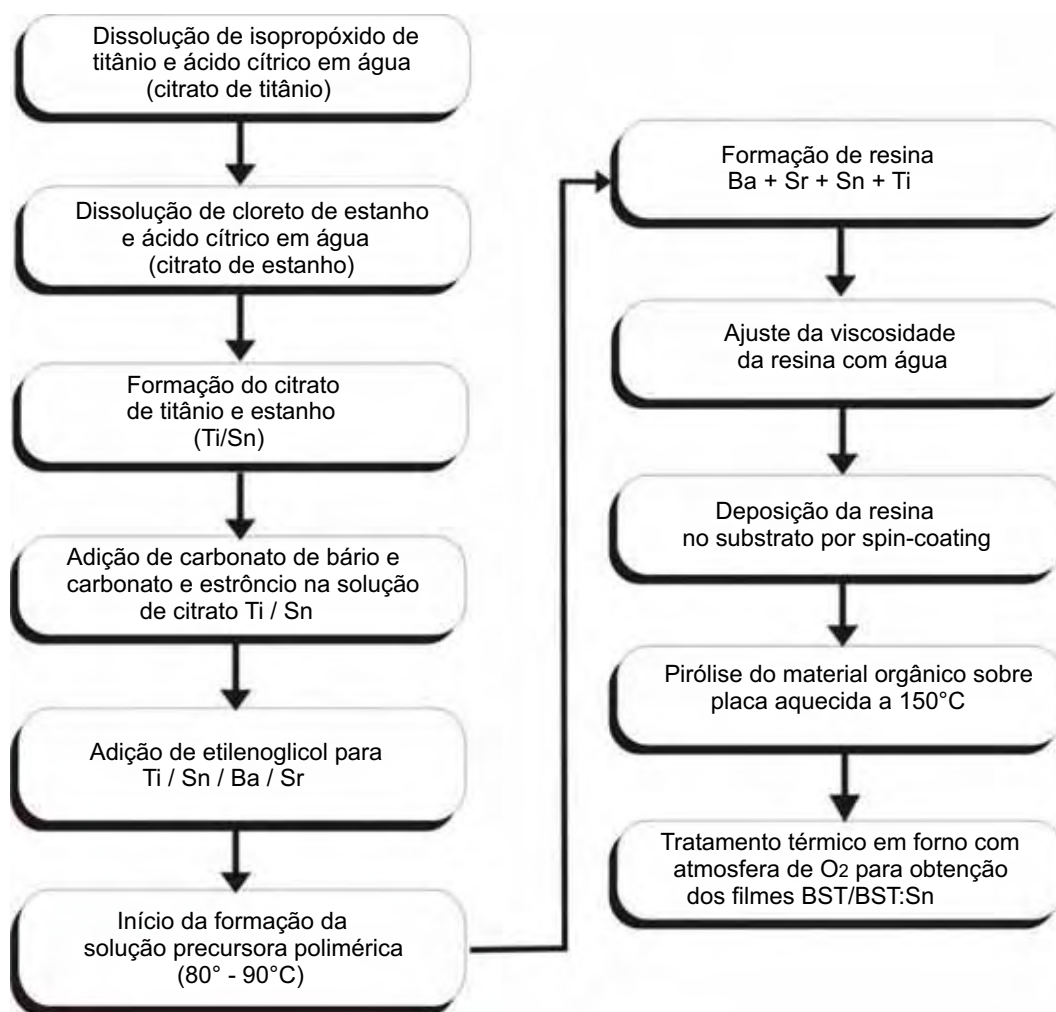


Figura 3.3: Fluxograma completo ilustrando o procedimento para a preparação da resina BST:Sn e produção do filme fino

3.2 Viscosidade das resinas e preparação dos filmes finos de BST e BST:Sn

As resinas inicialmente foram caracterizadas com relação à viscosidade. A viscosidade das resinas obtidas foram ajustadas pela evaporação do solvente ou adição de água. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente no reômetro de cilindros concêntricos da marca Brookfield, modelo DV-III, acoplado a um computador com o programa RHEOWIN-95.

Este equipamento mede a viscosidade utilizando diferentes velocidades de rotação em RPM, podendo obter a taxa de cisalhamento versus velocidade de rotação do “spindolo” dentro do cilindro onde se encontra a resina. O cálculo da viscosidade é feito segundo o modelo de BINGHM, descrito pela equação 3.1

$$\sigma = \sigma_o + \eta D \quad (3.1)$$

onde, σ =Tensão de cisalhamento (N/m^2); η =Viscosidade (cPas) e D =Velocidade de rotação do “spindolo” (RPM).

A Figura 3.4 abaixo ilustra o reômetro utilizado no ajuste da viscosidade das resinas BST e BST:Sn.



Figura 3.4: Reômetro marca Brookfield e modelo DV-III, utilizado no ajuste da viscosidade das resinas BST e BST:Sn

Depois do ajuste da viscosidade das resinas BST e BST:Sn, os filmes foram depositados pela técnica “spin-coating” (Figura 3.5) sobre substratos de silício monocristalino recoberto com platina (Pt/Ti/SiO₂/Si). Os substratos foram limpos da seguinte forma e ordem:

- Foram colocados numa solução de detergente neutro (Extran) e submetidos ao ultrassom por 5 minutos;
- Depois foram limpos com água deionizada e submetidos ao ultrassom por 5 minutos;
- Em seguida foram mergulhados durante cerca de 10 a 15 segundos em uma solução sulfocrômica;
- Logo após foram enxaguados com água deionizada e levados novamente ao ultra-som por 5 minutos;
- Finalmente, os filmes foram secos com jato de ar.

Na deposição dos filmes usando esta técnica de “spin-coating” foram aplicadas velocidades entre 3500 a 5500 rpm durante 30 segundos, dependendo da viscosidade da resina utilizada (Figura 3.5).



Figura 3.5: Equipamento “spin-coating” para a preparação de filmes finos por deposição de solução

Após a deposição, os substratos foram colocados sobre uma placa aquecida a uma temperatura de aproximadamente 150°C por cerca de 10 minutos, para a evaporação parcial do solvente. Posteriormente, os filmes finos obtidos foram tratados termicamente a 400°C por 4 horas com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min, para a eliminação do material orgânico. Na seqüência foram submetidos a tratamento térmicos para a cristalização ($\sim 700^\circ\text{C}$) por 2 horas.

3.3 Técnicas de caracterização das amostras

3.3.1 Análise termogravimétrica e térmica diferencial

As resinas preparadas para a deposição dos filmes foram caracterizadas por análise térmica usando entre 6 e 8 mg da amostra, utilizando um sistema simultâneo TG/DSC (Netzsch STA 409). As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético sob fluxo de 30cm³/min, em cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 800°C.

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para verificar a perda ou o ganho de massa da amostra em função da temperatura (método dinâmico) ou do tempo (método isotérmico). Também foi usada para identificar a temperatura de cristalização, assim como para definir as temperaturas a serem utilizadas para a obtenção dos pós desordenados e cristalinos. A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada para registrar as transições de fase, por intermédio do calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico), que estão associados com as alterações físicas e químicas e com as reações de desidratação, dissociação, decomposição do material, etc. Foi utilizada alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como material de referência, a razão de aquecimento e de resfriamento foi de 10°C/min e 5°C/min, respectivamente. Fluxo de ar sintético foi usado como atmosfera.

3.3.2 Difração de raios X-DRX e Refinamento de Rietveld

A técnica de difração de raios X (DRX) pode ser usada para acompanhar a evolução da fase, determinando assim a estrutura cristalina, tamanho médio de cristalito, tipo e

tamanho da célula unitária. Para esta análise foi utilizado um difratômetro RIGAKU RINT 2000, com anodo rotatório de cobre, monocromador de grafite ($\lambda K\alpha_1=1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $K\alpha_1 / K\alpha_2=0,5$), com tensão de 40 KV e corrente de filamento de 150 mA. As medidas foram executadas com passos entre $0,02^\circ$ e $0,05^\circ$ (2θ) e intervalos variados, entre eles o intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ para fazer os cálculos de refinamentos pelo método de Rietveld⁶⁶.

Para os refinamentos pelo método de Rietveld foi utilizado o programa GSAS⁶⁷. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings foi empregada para ajustar os perfis dos picos, o modelo de Finger et al⁶⁸ foi usado para ajustar a assimetria dos picos e o modelo de Stephens⁶⁹ serviu para a obtenção da anisotropia de micro-deformação.

Os valores experimentais foram comparados aos teóricos de cada sistema (especialmente BST puro) nas fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Com os valores “a” e “c” da célula unitária, foi possível também determinar os volumes das células de cada sistema.

3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e para verificar a presença de matéria orgânica nos sistemas, assim como as espécies químicas presentes. Segundo TARTE⁷⁰, o espectro vibracional de um sólido é determinado principalmente pelas forças das ligações cátion-oxigênio e pelas interações vibracionais entre grupos coordenados, que determinam as propriedades simétricas das bandas vibracionais ou atribuem as frequências observadas para vibrações de átomos definidos ou grupos de átomos. Para estas análises foi utilizado o espectrofotômetro Nicolet Impact 400 IR/FT. As amostras foram preparadas por mistura em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Na decomposição do poliéster, os produtos foram analisados na faixa de 300 a 700°C, para acompanhar a formação das ligações metal-oxigênio e as ligações de possíveis compostos intermediários como os carbonatos.

3.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta

As medidas de absorção baseadas em radiação Ultravioleta e Visível foram realizadas nas amostras desordenadas e cristalinas na forma de pó. O equipamento utilizado foi um espectrômetro UV-VIS- NIR (Cary) modelo 5G, que possui como fontes de radiação uma lâmpada de xenônio contínua de 400W para medidas de reflectância (no intervalo de 300 a 800 nm). O método de Wood-Tauc e a transformação de Kubelka-Munk foram utilizados para a determinação do “gap” de energia⁷¹.

3.3.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para determinar energias vibracionais de ligação metal-ligante, que são geralmente encontradas entre 100 e 700 cm^{-1} , região que na espectroscopia infravermelho é experimentalmente difícil de ser estudada⁴¹. Os dados foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman Bruker RFS/100/S com laser de Nd:YAG de potência 60 mW fornecendo uma luz de excitação com comprimento de onda de 1064 nm. A resolução espectral será de 4 cm^{-1} na faixa de 100-2000 cm^{-1} . É importante salientar que a frequência de radiação excitante na espectroscopia Raman tem que ser inferior às energias eletrônicas da molécula, para que não ocorra qualquer absorção da luz incidente.

Os níveis de energia das moléculas, na espectroscopia Raman, são investigados pelo exame das frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. Um feixe de radiação incidente, monocromática, passa pela amostra e observa-se a radiação difundida perpendicularmente à direção do feixe. Cerca de 1 em cada 10^7 fótons do feixe incidente colide com as moléculas, cede parte de sua energia e é reemitido com energia mais baixa. Esses fótons espalhados constituem a radiação Stokes (frequência mais baixa que a original). Outros fótons incidentes podem receber energia das moléculas já excitadas e emergem como radiação anti-Stokes (energia mais alta que a original).

3.3.6 Fotoluminescência

Todos os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um equipamento com um monocromador duplo U1000 Jobim - Yvon acoplado a um fotomultiplicador de GaAs e um sistema convencional de contagem de fótons, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. Foram utilizados comprimentos de onda de excitação de 488 nm de um laser de íon argônio, com potência máxima de saída de ~ 150 mW. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

O estudo da origem da fotoluminescência (FL) para os pós de BST, utilizando-se cálculos de mecânica-quântica, foram realizados com o programa CRYSTAL98⁷², dentro da zona de Brillouin, sendo o deslocamento do átomo de oxigênio feito com a opção ATOMDISP disponível no próprio programa CRYSTAL98.

3.3.7 Microscopia de força atômica

A avaliação e determinação da morfologia superficial, rugosidade e tamanho médio de grão para os filmes finos de BST e BST:Sn foram feitas por microscopia de força atômica (MFA) utilizando o microscópio DIGITAL, modelo Nanoscope III-A no modo contato. Neste experimento foram usadas as pontas de prova de nitreto de silício de formato triangular.

O princípio básico para o funcionamento de MFA pode ser visto no diagrama em blocos ilustrado na Figura 3.6.

Neste tipo de microscópio as imagens são geradas utilizando-se das medidas de forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha relativamente fina que varre a amostra.

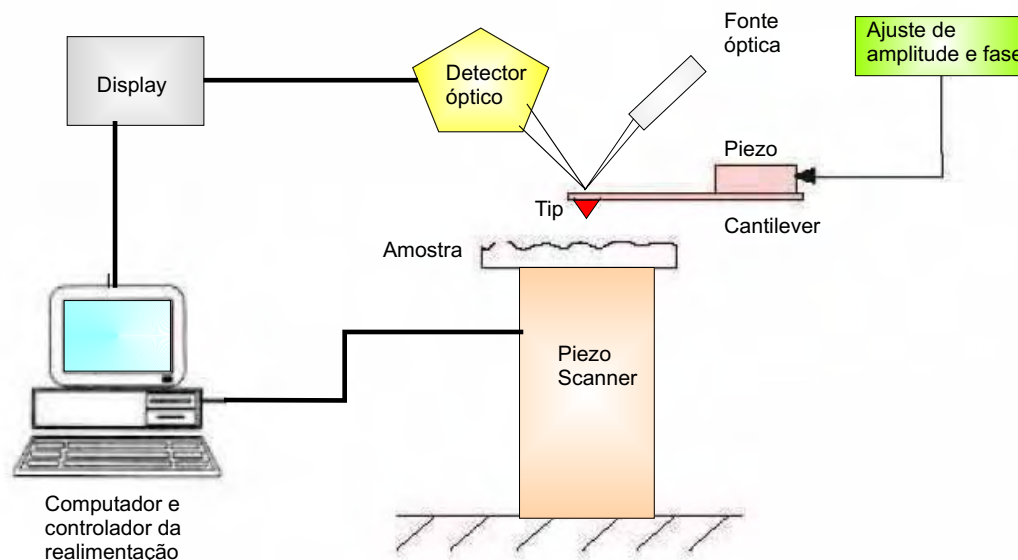


Figura 3.6: Diagrama de blocos operacionais de um MFA

3.3.8 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão

Secção transversal de uma fratura dos filmes finos de BST e BST:Sn, para a determinação da espessura, foi caracterizada através de observações em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) por meio de um equipamento ZEISS DSM 940A. A varredura foi realizada utilizando elétrons retroespalhados (BSE – backscattered electrons), com voltagem de aceleração de 30KV e distância de trabalho de $\sim 7 - 9$ mm.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas por intermédio do equipamento “Philips CM 200” (Figura 3.7) pertencente ao Instituto de Química da UNESP, em Araraquara.



Figura 3.7: Equipamento “Philips CM 200” usado nas análises realizadas por MET

3.3.9 Propriedades ferroelétricas

Para os filmes finos de BST e BST:Sn

Para a caracterização ferroelétrica dos filmes os capacitores foram montados em duas configurações básicas, metal-ferroelétrico-metal (MFM) e metal-isolante-metal (MIM). A platina (Pt) foi utilizada como eletrodos da base, enquanto para os eletrodos do topo foi usado o ouro (Au). Nos filmes com configuração MFM foi feita a caracterização ferroelétrica (obtenção da curva de histerese), usando um equipamento da “Radiant Technologies RT6000HVS ferroelectric test system” (Figura 3.8). As curvas de histerese foram obtidas no modo “virtual ground mode”, sendo as curvas obtidas pelo “software” Charge5, que acompanha o equipamento.



Figura 3.8: Equipamento “Radiant Technology RT 6000 HVS” para verificar curvas de histerese-caracterização ferroelétrica

Para os pós cerâmicos de BST e BST:Sn

Para a determinação das propriedades ferroelétricas dos pós cerâmicos, estes foram prensados seguindo os seguintes princípios básicos:

- Após moagem os pós foram compactados uniaxialmente num molde de aço de $\sim 1,2$ cm de diâmetro, com uma pressão de 0,5 KPa, formando discos.
- Os discos foram inseridos em dedeiras cirúrgicas, aplicando-se vácuo e selagem.
- Estas dedeiras foram inseridas em um molde de aço contendo etanol, onde foi aplicado uma pressão de 220MPa por 30 segundos.

Após essas etapas os discos foram sinterizados e determinadas as perdas de massa e densidades relativas. Usou-se ouro e prata como eletrodo para a caracterização ferroelétrica.

O equipamento usado para a caracterização ferroelétrica dos pós prensados em forma de pastilhas (obtenção da curva de histerese) também foi o da “Radiant Technologies RT6000HVS ferroelectric test system”. As curvas de histerese foram obtidas pelo “software” Charge5.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização física dos materiais

4.1.1 Análise térmica

Os pós e resinas de BST e BST:Sn foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD). Foi utilizada atmosfera de ar sintético sob fluxo de $30\text{cm}^3/\text{min}$ em cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 1200°C .

Os resultados termogravimétricos apresentaram perdas de massa em várias etapas a diferentes faixas de temperaturas para todos os pós e resinas. Nas resinas, em especial, a perda de massa ocorre basicamente em três etapas:

1. Perda de massa correspondendo à eliminação do solvente orgânico em excesso (etileno glicol) e da água formada durante a reação de poliesterificação;
2. Degradação do precursor polimérico com sua decomposição em CO_2 e H_2O ;
3. Perda do restante do material orgânico correspondendo à oxidação/combustão final da matriz orgânica, com a eliminação das carboxilas e do carbono remanescente.

A partir daí tem-se a formação de fases intermediárias entre aproximadamente 480 e 520°C , que com o aumento de temperatura chega-se ao BST, reação final do produto.

Segundo Pontes⁶³, em sua análise de ATG/DSC, a cristalização da fase perovskita do sistema $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (B_xST) ($0,4 \leq x \leq 0,8$) ocorre em aproximadamente $680^\circ C$. A Figura 4.1 apresenta os resultados termogravimétricos para as resinas do sistema citado anteriormente (BST).

Resultados semelhantes não ocorrem quando o BST é dopado com estanho (BST:Sn), pois a cristalização da fase perovskita ocorre em temperaturas mais elevadas (acima de $800^\circ C$).

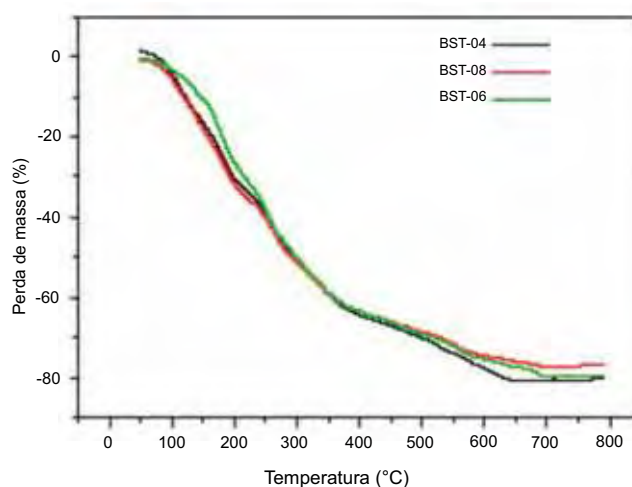


Figura 4.1: Resultado de termogravimetria das resinas de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x = 0,4; 0,6$ e $0,8$) secas a $100^\circ C$, por 10 horas.

A Figura 4.2 ilustra a curva termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) do pó de BST:Sn dopado com 5% molar de estanho.

Na curva DTA, o pico endotérmico observado a $70^\circ C$ em correspondência com a primeira perda de massa é atribuído a desidratação. Os picos exotérmicos sobrepostos observados a $346^\circ C$ e $405^\circ C$ e o pico observado a $540^\circ C$ em correspondência com a segunda, terceira e quarta perdas de massa são atribuídos a pirólise da matéria orgânica. O pico endotérmico observado a $805^\circ C$ em correspondência com a quinta perda de massa pode estar associado à decomposição do carbonato⁷³.

As amostras de BST:Sn dopados com 10% e 20% molar de estanho apresentaram comportamentos semelhantes ao apresentado na Figura 4.2.

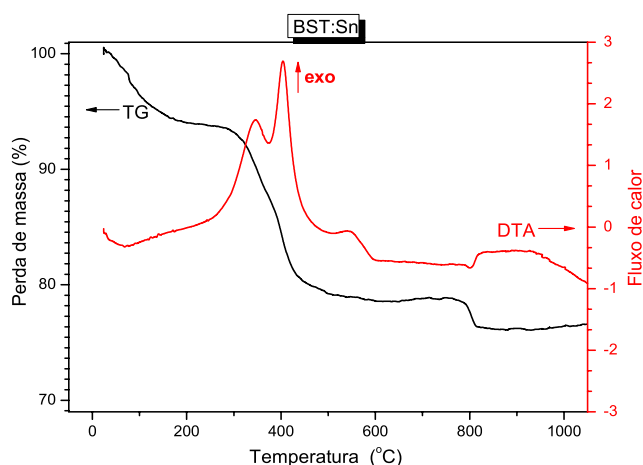


Figura 4.2: Resultados de ATG/ATD dos pós de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ($x=0,05$) caracterizado a uma temperatura de $700^\circ\text{C}/4\text{h}$.

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As amostras de BST calcinadas a diferentes tempos e temperaturas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), em amostras pastilhadas com KBr. A análise por IV tem como objetivo principal a verificação da presença de material orgânico, especialmente os carbonatos formados durante a calcinação da resina polimérica. É importante que os pós cerâmicos e os filmes finos estejam livres de qualquer resíduo orgânico, para que durante o processo de sinterização não haja formação de poros resultantes da liberação de gases durante a decomposição do material em estudo. Na Figura 4.3 têm-se os espectros na região do infravermelho para os pós de BST puro calcinado a 700°C por 4 horas e a 300°C por diferentes tempos. Observa-se na curva $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ um pequeno pico na região em torno de 3428 cm^{-1} e bandas largas intensas para as composições tratadas a 300°C para os diferentes tempos. Estas bandas são referentes ao estiramento da ligação O-H da água, e a sua presença deve-se à absorção de água na superfície das partículas após a calcinação e/ou água absorvida pelo KBr utilizado na execução das análises⁷⁴. Em torno de 1456 cm^{-1} observa-se um pico discreto na curva $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ e bandas largas mais intensas nas composições tratadas a 300°C para os diferentes tempos devido ao estiramento da ligação C-O. Isto significa que nessa região houve uma formação muito pequena de carbonato para as composições tratadas

a $700^{\circ}\text{C}/4\text{h}$. Na Região em torno de 550 cm^{-1} , conforme se aumenta a temperatura de calcinação, tem-se uma definição maior dos picos característicos da ligação metal-oxigênio (M-O) da estruturas do BST (formação da fase cristalina). Nesta região há definição de bandas bem intensas as quais são típicas de estiramento Ti-O em que os cátions Ti^{4+} são coordenados octaedralmente.

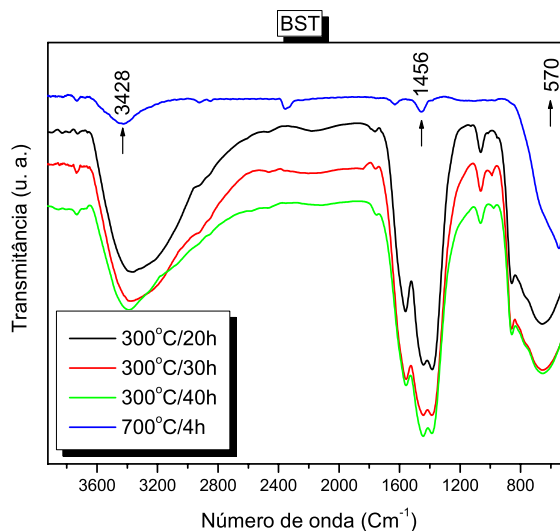


Figura 4.3: Espectros na região do IV dos pós de BST calcinados a 300°C para diferentes tempos e 700°C por 4h.

Na Figura 4.4(a) têm-se os espectros na região do infravermelho para os pós de BST:Sn dopado com 5% mol de estanho. Na amostra calcinada a 700°C por 4 horas e a 300°C por diferentes tempos os espectros são semelhantes aos observados no BST puro. Nas Figuras 4.4(b) e 4.4(c) os pós cristalinos foram calcinados a 650°C e 600°C , respectivamente. Verifica-se que na calcinação do material orgânico durante a calcinação houve uma maior formação de carbonato para BST:Sn-0,20, tendo em vista que o pico na região em torno de 1427 cm^{-1} é mais acentuado que o pico na região 1430 cm^{-1} , referente ao BST:Sn-0,10.

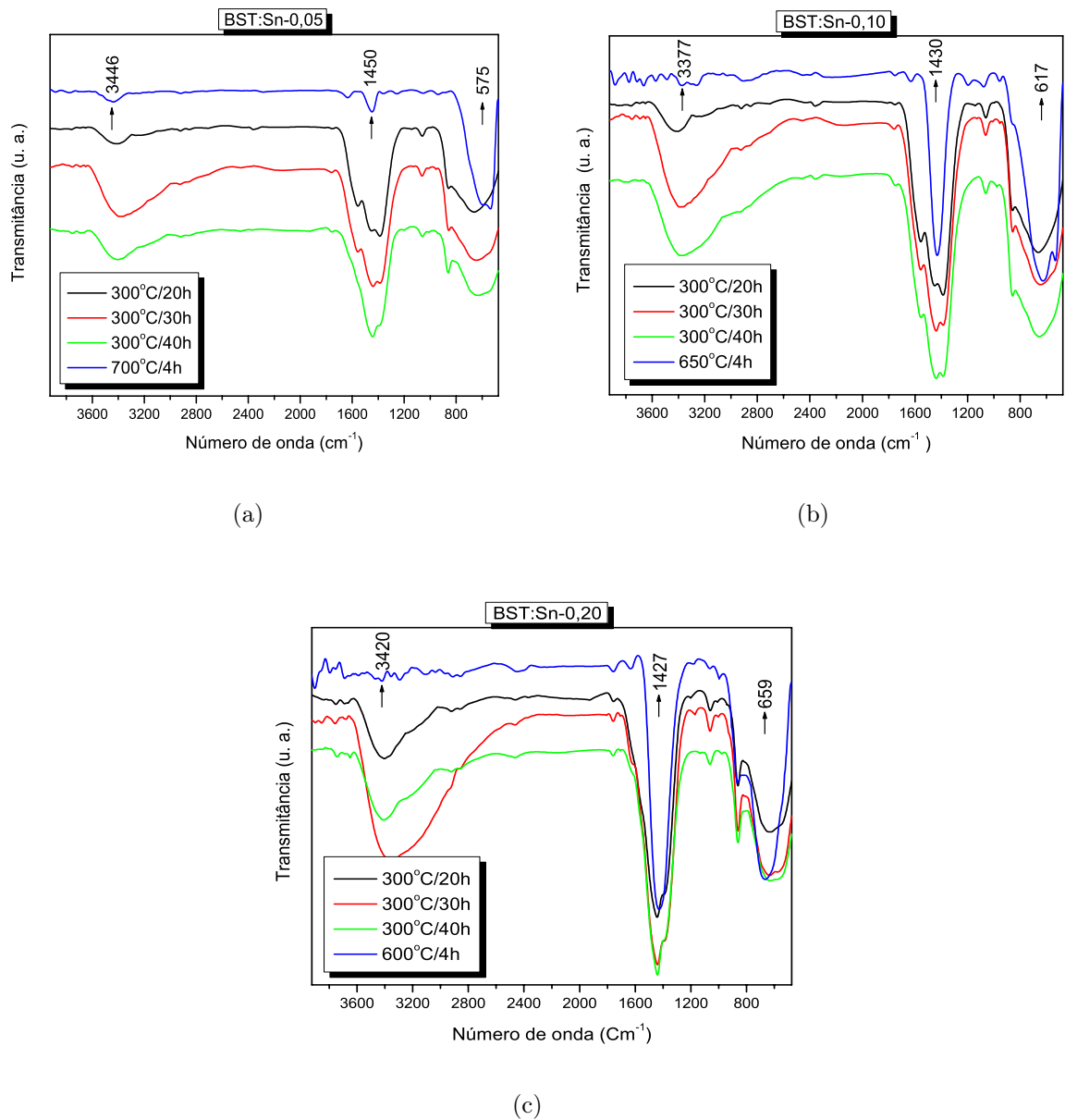


Figura 4.4: Espectros na região do IV obtidos para as amostras: (a) BST:Sn(0,05), (b) BST:Sn(0,10) e (c) BST:Sn(0,20)

4.1.3 DRX e Refinamento de Rietveld do BST

A evolução estrutural dos sistemas $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,00; 0,05; 0,10$ e $0,20$) a diferentes temperaturas foi observada por difração de Raios X, nos intervalos $5-75^\circ$, $20-60^\circ$, $20-75^\circ$ e $20-130^\circ$, medidos num processo de varredura passo-a-passo, sendo o último para fazer refinamento de Rietveld.

Na Figura 4.5(b) observa-se o difratograma de Raios X dos pós de BST puro, calcinado a 700°C por 4 horas. A condição de calcinação dos pós possibilitou a cristalização do material em que todos os picos são descritos para uma estrutura com tendência cúbica do tipo perovskita e formação de fase pura de BST (exceto no caso de filmes finos que aparece substrato (pico de Pt)), sem fases secundárias detectáveis e com largura estreita dos picos provando uma cristalinidade adequada. A Figura 4.5(a) ilustra a DRX dos pós de BST desordenado, isto é, tratados a $300^\circ\text{C}/30\text{h}$ em atmosfera de oxigênio (maior intensidade fotoluminescente). No difratograma observa-se uma banda larga discreta em $2\theta=30^\circ$, caracterizando a predominância da fase desordenada pela desordem a longa distância. Os pós de BST tratados a 20h e 40h nas mesmas condições apresentaram espectros similares.

A estrutura cristalográfica para os pós de BST cristalino foi examinada usando o método de Rietveld e comparada com a literatura⁷⁵. A Tabela 4.1 apresenta o parâmetro de rede, volume da cela unitária e densidade, além das posições atômicas e fator de ocupação do BST. O parâmetro de rede encontrado aqui para os pós de BST ($a=3,9577\text{Å}$) é similar ao encontrado por Pontes et al⁶³ em filmes finos do mesmo material ($a=3,96\text{Å}$). Os índices R's são definidos por Larson & Von Dreele⁶⁷.

Tabela 4.1: Célula unitária, coordenadas atômicas e fator de ocupação do BST obtidos por Rietveld²

grupo espacial: Pm3m					
$a = 3,9577$ (1) Å; $V = 61,994$ (5) Å ³ ; $d = 5,497$ g/cm ³					
átomos	Wyckoff	x	y	z	fator de ocupação
Ba	1a	0,0	0,0	0,0	0,437 (8)
Sr	1a	0,0	0,0	0,0	0,563 (8)
Ti	1b	0,5	0,5	0,5	1,0
O ₁	3c	0,5	0,5	0,0	1,0
$R_{wp} = 18,15\%$; $R_{F^2} = 5,46\%$; $R_F = 2,99\%$; $S = 1,234$					

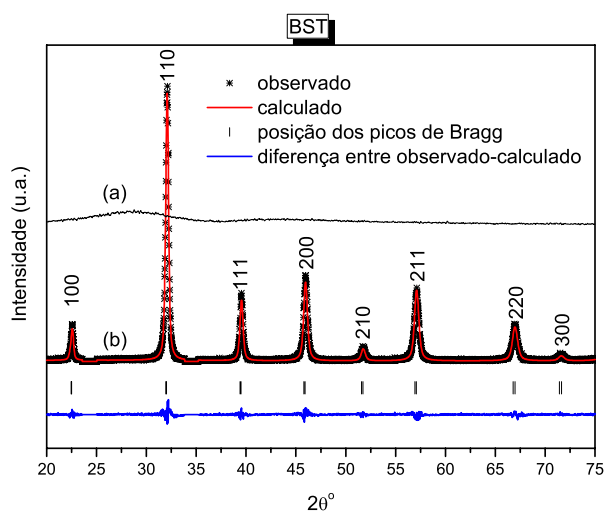


Figura 4.5: (a) XRD para pós BST desordenado calcinado a 300°C para 30h e (b) Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para BST puro calcinado a $700^{\circ}\text{C}/4\text{h}^2$

4.1.4 DRX do estanato de bário e estanato de estrôncio

Foram feitos DRX dos pós cerâmicos de estanato de bário (BS) e estanato de estrôncio (SS), também obtidos pelo método dos precursores poliméricos, para em conjunto com as fichas JCPDS verificar a formação de outras fases cristalinas, nos difratogramas de raios X do BST dopado com estanho (BST:Sn).

A Figura 4.6 ilustra os difratogramas de raios X desses estanatos, que mostram a evolução cristalina a uma temperatura de $\sim 700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Observa-se nesses difratogramas que o SS tem uma melhor definição dos picos de difração, que é percebido pelo estreitamento da largura a meia altura dos mesmos, e deve-se ao fato do carbonato de bário (BaCO_3) se decompor numa temperatura mais elevada que carbonato de estrôncio (SrCO_3).

Como pode ser observado ainda na Figura 4.6, esses pós de SS e BS calcinados a temperaturas $\leq 700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ ainda não apresentam uma estrutura cristalina totalmente definida para serem identificados corretamente nos difratogramas e indexados aos planos de maior intensidade. Contudo já podemos identificar alguns deles e afirmar que o SS tem tendência romboédrica.

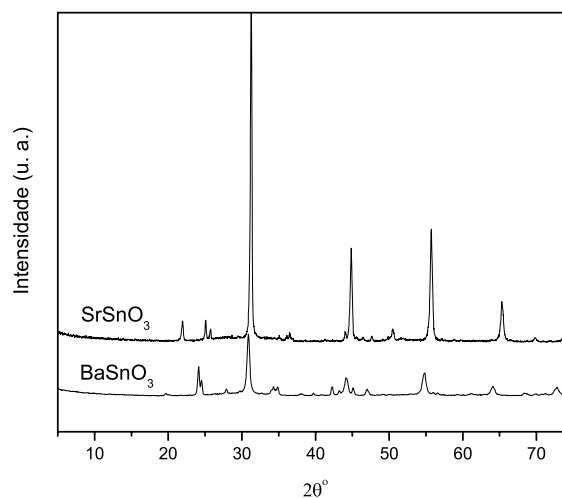


Figura 4.6: Difratogramas de raios X da evolução estrutural dos sistemas SS e ST calcinados a 700°C/2h

4.1.5 DRX e refinamento de Rietveld do BST:Sn

As Figuras 4.7(a), (b) e (c) mostram refinamentos parciais de Rietveld realizados com os dados de DRX dos pós calcinados a 700°C por 4 horas de BST:Sn-0,05, BST:Sn-0,10 e BST:Sn-0,20.

Nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 estão apresentados os resultados dos refinamentos de Rietveld para as estruturas dessas amostras.

Verificam-se, pelas variações nos parâmetros da cela unitária, que com o acréscimo de estanho ao sistema ocorre o aumento relativo do volume da referida cela unitária. Isto acontece porque o raio iônico do Sn⁺⁴ (0,71) é maior do que o raio iônico do Ti⁺⁴ (0,68).

Note que a densidade do BST:Sn também aumenta com o acréscimo de estanho ao sistema.

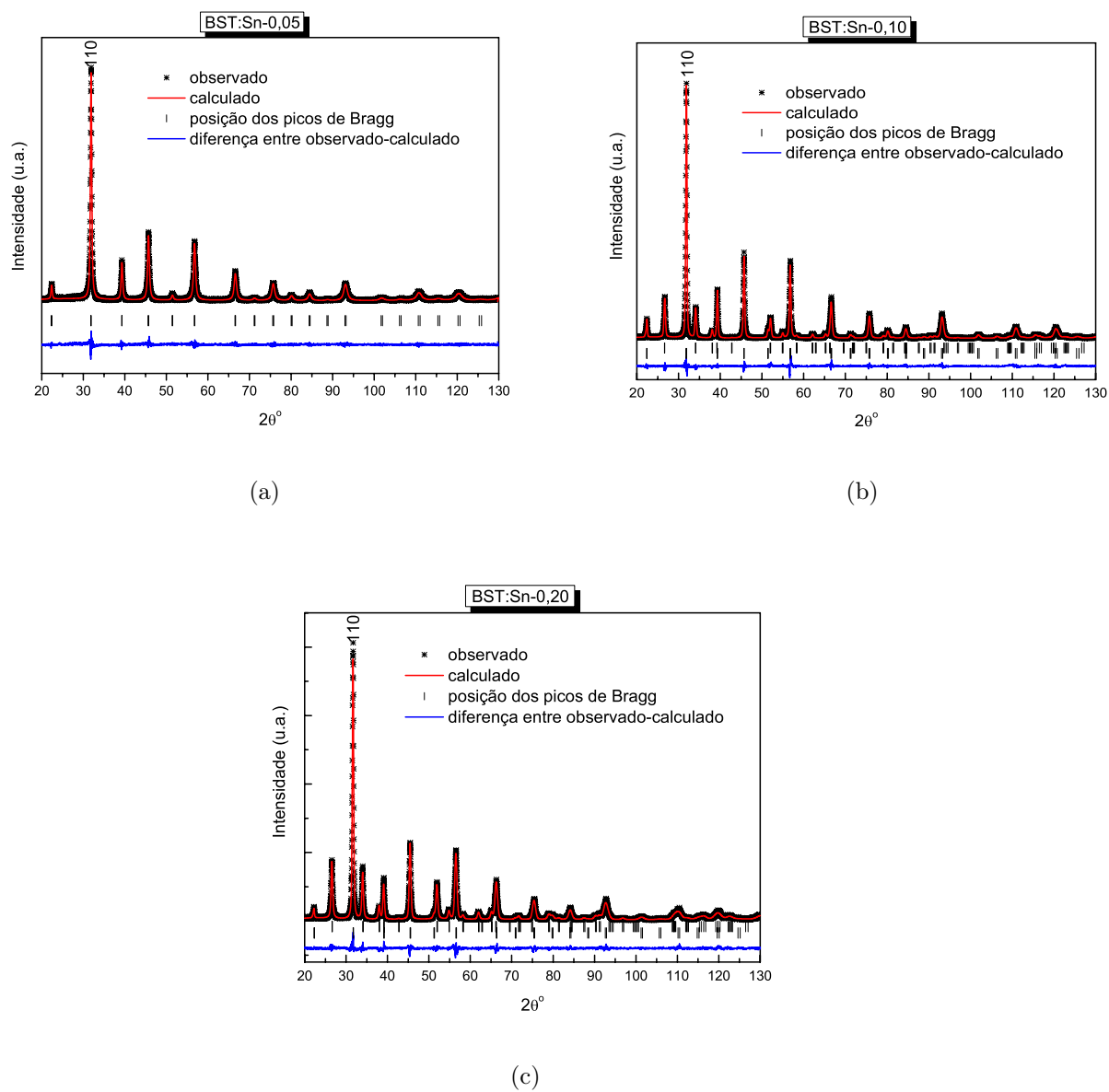


Figura 4.7: Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para: (a) BST:Sn(0,05), (b) BST:Sn(0,10) e (c) BST:Sn(0,20)

Tabela 4.2: Cella unitária, volume da cela unitária, densidade, coordenadas atômicas e índices Rs do BST:Sn-0,05 obtidos por Rietveld.

grupo espacial: Pm3m				
a = 3,976(2)Å; V = 62,85(1)Å ³ ; d = 5,216g/cm ³				
átomos	x	y	z	fator de ocupação
Ba	0,0	0,0	0,0	0,248(6)
Sr	0,0	0,0	0,0	0,752(6)
Ti	0,5	0,5	0,5	0,942(3)
Sn	0,5	0,5	0,5	0,058(3)
O ₁	0,5	0,5	0,0	1,0
Rwp = 18,41%; R _{F2} = 7,60%; S = 1.41				

Tabela 4.3: Cella unitária, volume da cela unitária, densidade, coordenadas atômicas e índices Rs do BST:Sn-0,10 obtidos por Rietveld.

grupo espacial: Pm3m				
a = 3,977(8)Å; V = 62,90(4)Å ³ ; d = 5,352g/cm ³				
átomos	x	y	z	fator de ocupação
Ba	0,0	0,0	0,0	0,282(2)
Sr	0,0	0,0	0,0	0,718(2)
Ti	0,5	0,5	0,5	0,937(7)
Sn	0,5	0,5	0,5	0,063(7)
O ₁	0,5	0,5	0,0	(1,0)
Rwp = 12,87%; R _{F2} = 5,84%; S = 1.26				

Tabela 4.4: Cella unitária, volume da cela unitária, densidade, coordenadas atômicas e índices Rs do BST:Sn-0,20 obtidos por Rietveld.

grupo espacial: Pm3m				
a = 3,985(1)Å; V = 63,28(6)Å ³ ; d = 6,092g/cm ³				
átomos	x	y	z	fator de ocupação
Ba	0,0	0,0	0,0	0,60(1)
Sr	0,0	0,0	0,0	0,39(1)
Ti	0,5	0,5	0,5	0,74(5)
Sn	0,5	0,5	0,5	0,26(5)
O ₁	0,5	0,5	0,0	1,0
Rwp = 12,40%; R _{F2} = 3,93%; S = 1,22				

4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido freqüentemente utilizada, até os dias atuais, para avaliação de informações estruturais de materiais semicondutores, tais como:

1. Composição
2. Evolução de fases
 - em função das impurezas
 - em função do tratamento térmico

Sabe-se que num cristal deve-se considerar os movimentos oscilatórios na rede cristalina, que são as vibrações de cada átomo influenciando os movimentos dos átomos vizinhos. Devido ao modelo periódico, os movimentos dos modos vibracionais corresponderão a ondas de deslocamentos que caminham através do cristal, constituindo as vibrações da rede, isto é, as vibrações dos átomos, com determinadas freqüências, darão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre uma célula e a célula vizinha. Se o deslocamento dos átomos for paralelo à direção da propagação da onda, teremos as chamadas ondas longitudinais. Se o deslocamento dos átomos for perpendicular à direção de propagação da onda, teremos as ondas transversais.

É importante salientar que para haver interação entre as vibrações da rede e a radiação eletromagnética, onde o comprimento de onda é da ordem de “ 10^5 \AA ” para a região infravermelho e “ 5000 \AA ” para a região do visível, é preciso que as vibrações da rede tenham comprimento de onda pelo menos comparável ao destas radiações.

Alguns pesquisadores estudaram e descreveram detalhadamente as vibrações características do BT. Estas freqüências vibracionais encontradas para o BT⁷⁶ foram comparadas com as freqüências de vibrações do sistema BST e apresentadas na Figura 4.8. Observe nesta Figura que os modos de estiramentos ou modos vibracionais $A_1(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{TO}_2)$ and $A_1(\text{TO}_3)$ acontecem em torno de 155, 260 e 518 cm^{-1} , respectivamente⁷⁷⁻⁷⁹. Os modos vibracionais $E(\text{TO})$ associados com a transição de fase tetragonal-pseudocúbica^{80,81} aparecem em 305 cm^{-1} , enquanto $A_1(\text{LO}_1)$ e $A_1(\text{LO}_2)$ revelam modos de estiramento a

189 e 470 cm^{-1} , respectivamente. O espectro Raman da amostra de BST (Figura 4.8) mostra as mesmas bandas do BT⁸², mas as intensidades, em sua maioria, apresentaram uma diminuição e chegaram quase a desaparecer em alguns casos. O pico em 518 cm^{-1} no espectro do BT é o de maior intensidade, porém diminuiu bastante no espectro do BST. A banda observada em 718 cm^{-1} no espectro do BT, que nessa escala chega a desaparecer no espectro do BST, também foi considerada como sendo associada a uma transformação cristalográfica da fase tetragonal para a pseudocúbica, já que esta vibração está diretamente ligada com a tetragonalidade do material.

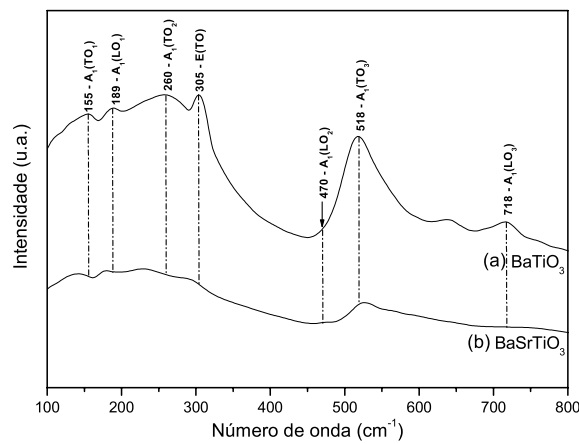


Figura 4.8: Espectroscopia Raman despolariada a temperatura ambiente para os pós de BT e BST²

Nas composições dopadas com estanho, os espectros Raman foram similares ao espectro do BST, porém os modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) tendem a desaparecer com o aumento da porcentagem de estanho (Figura 4.9). Isto pode estar relacionado com a transição de fase pseudocúbica-cúbica.

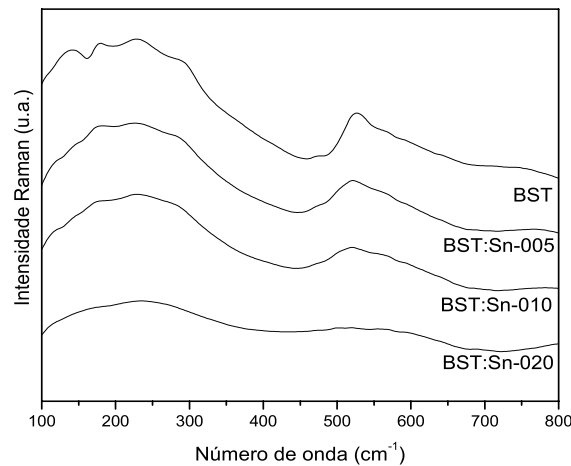


Figura 4.9: Espectroscopia Raman despolarizado a temperatura ambiente para os pós de BST e BST:Sn

4.3 Fotoluminescência

As amostras em forma de pós dos sistemas $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BST) e $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}(\text{Ti}_{1-y}\text{Sn}_y)\text{O}_3$ ($y=0,05, 0,10$ e $0,20$) (BST:Sn) calcinadas a 300°C por diferentes tempos e a 700°C por 4h foram analisadas quanto a fotoluminescência.

Os filmes finos de BST e BST:Sn calcinados a 350°C por diferentes tempos e 700°C por 2h, respectivamente, também foram analisados.

A Figura 4.10 ilustra os aspectos de fotoluminescência (PL) em temperatura ambiente dos pós cerâmicos de BST tratados termicamente a 300°C , em fluxo de oxigênio, durante (a)20h, (b)30h e (c)40h, e (d) calcinado a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$.

As bandas fotoluminescentes deste sistema, no estado desordenado, encontram-se todas na região do visível com um máximo de intensidade em torno de 595nm, Figura 4.10 (b), emissão que ocorre na cor laranja. O espectro ilustrado na Figura 4.10 (a) representa um material ainda rico em matéria orgânica, enquanto a Figura 4.10 (c) mostra o espectro da fase mais organizada do material desordenado, que com o aumento da organização a intensidade tende a zero, caracterizando a fase cristalina do mesmo (Figura 4.10 (d)).

A fase muito rica em carbono prejudica a intensidade fotoluminescente, pois, no material desordenado existe a fase inorgânica (desordenada) e outra fase constituída de matéria orgânica⁴⁴. A propriedade fotoluminescente observada é devido a esta fase inorgânica de-

sordenada, logo à medida que a matéria orgânica é eliminada pela calcinação, a intensidade de fotoluminescência aumenta até determinado ponto e depois começa a diminuir^{30,45}.

Na Figura 4.11 está ilustrada a dependência espectral da absorbância para $(\text{BST})_{ord}$, tratado a 700°C por 4h e $(\text{BST})_{des}$ tratado a 300°C por 30h, ambos em atmosfera de oxigênio.

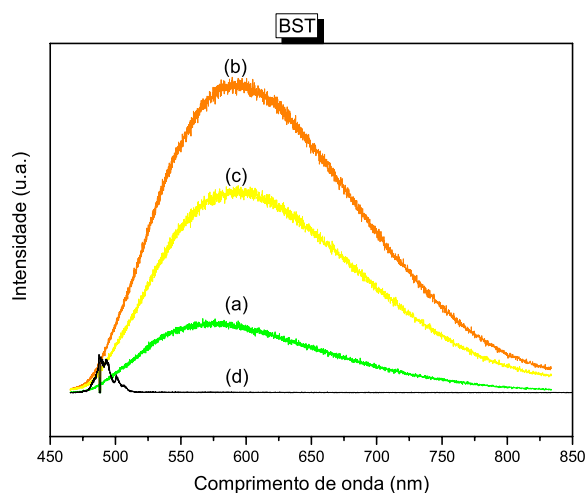


Figura 4.10: Espectro de fotoluminescência para os pós de BST desordenados calcinados a 300°C , em fluxo de oxigênio, por (a)20h, (b)30h e (c)40h, e (d) calcinado a $700^{\circ}\text{C}/4\text{h}^2$

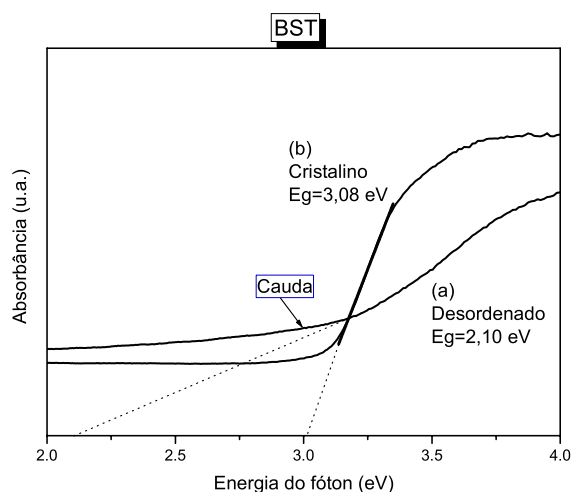


Figura 4.11: Dependência espectral da absorbância para os pós de BaSrTiO_3 cristalino ($E_g=3,08\text{eV}$) e desordenado ($E_g=2,10\text{eV}$)²

É importante observar que na região de alta energia da curva de absorvância, a energia do gap de banda está relacionada com a absorvância e a energia do fóton pela equação:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap}^{opt})^2 \quad (4.1)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência, α é o coeficiente de absorção e $(h\nu - E_{gap}^{opt})^2$ é o “gap” de banda, também conhecido como “gap” de Tauc⁷¹. Usando a equação de Wood-Tauc a expressão para a absorvância no eixo das ordenadas torna-se $(E\alpha)^{0,5}$.

Os valores das energias dos “gap’s” de banda para $(\text{BST})_{ord}$ e $(\text{BST})_{des}$ são 3,08 e 2,10eV respectivamente (Figura 4.11).

A Figura 4.12 ilustra os aspectos de fotoluminescência (PL) dos pós de $(\text{BST:Sn-0,05})_{ord}$ tratado a 700°C por 4h, e $(\text{BST:Sn-0,05})_{des}$ tratado a 300°C por 20h, 30h, 40h e 50h, todos em temperatura ambiente e em atmosfera de oxigênio. Aqui a dopagem com estanho retarda a organização do material desordenado, ocorrendo uma discreta diminuição da intensidade do espectro fotoluminescente.

Diversas discussões têm sido geradas na comunidade científica para a definição do estado desordenado. O estado desordenado possui uma desordem a longo alcance e uma ordem a curto alcance. Esta última pode estar associada às emissões fotoluminescentes de óxidos obtidos pelo método Pechini, que produz nanopartículas com um razoável controle estequiométrico.

As nanopartículas, por diminuição do estresse estrutural, conduzem o sistema à estrutura mais simétrica, ou seja, estrutura pseudocúbica com distorções locais. Estas distorções são defeitos a curta distância e numa estrutura periódica (organização a longa distância). A Figura 4.13 ilustra o gráfico da absorvância dos pós de BST:Sn cristalino (700°C/4h) e desordenado (300°C/30h) em função da energia do fóton e mostra a dependência espectral da absorvância para estes materiais.

As energias do “band gap” para o material desordenado (300°C/30h) e cristalino (700°C/4h) foram calculados usando a equação de Tauc, obtendo-se os valores 2,20 eV e 3,30 eV, respectivamente.

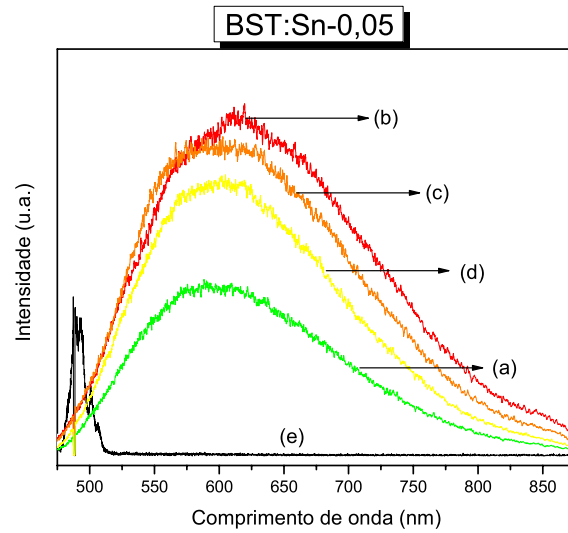


Figura 4.12: Espectro de fotoluminescência para os pós de BST:Sn desordenados calcinados a 300°C , em fluxo de oxigênio, por (a)20h, (b)30h, (c)40h e (d)50h e (e) cristalino calcinado a $700^{\circ}\text{C}/4\text{h}$

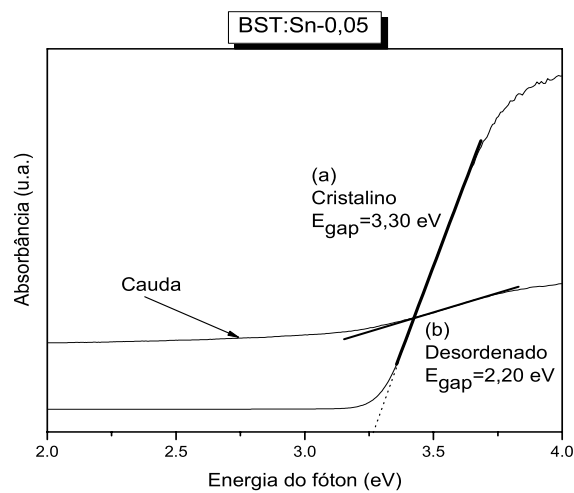


Figura 4.13: Dependência espectral da absorvância para os pós de BST:Sn cristalino ($E_{\text{gap}}=3,30\text{eV}$) e BST:Sn desordenado ($E_{\text{gap}}=2,20\text{eV}$)

A Figura 4.14 ilustra o espectro de fotoluminescência dos filmes finos de BST calcinados a 350°C em atmosfera de oxigênio por (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h e (d) 16h e a (e) 700°C por 2h.

Observa-se nesta Figura 4.14 um aumento na intensidade fotoluminescente até o tempo de 16 horas de tratamento térmico. Após este tempo ocorre um decréscimo na intensidade da fotoluminescência indicando o início da cristalização do filme fino. Isto foi verificado também com os pós de BST, como mostrado anteriormente, porém o decréscimo da intensidade luminescente começa com maiores intervalos de tempo.

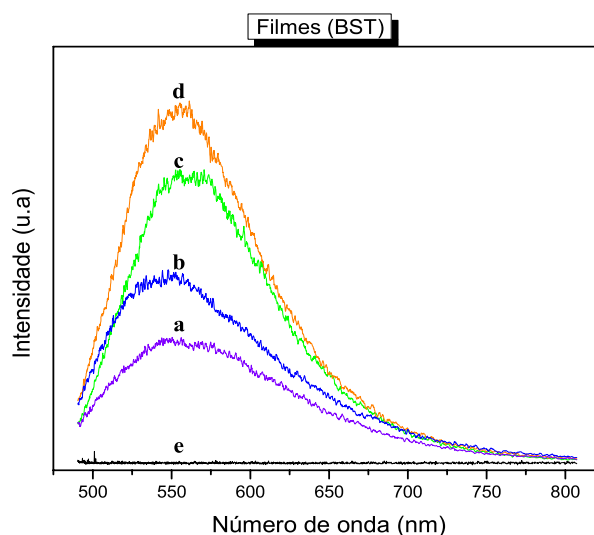


Figura 4.14: Espectro de fotoluminescência dos filmes finos de BST calcinados a 350°C, em atmosfera de oxigênio, por (a)2h, (b)4h, (c)8h e (d)16h e a (e)700°C/2h

A Figura 4.15 ilustra o espectro de fotoluminescência dos filmes finos de BST:Sn calcinados a 350°C, em atmosfera de oxigênio, por (a)14h, (b)21h e (c)28h, e a (d)700°C por 2h.

Observa-se um aumento na intensidade fotoluminescente até o tempo de 21 horas (b). Após este tempo de calcinação em atmosfera de oxigênio ocorre um decréscimo na intensidade da fotoluminescência (c), indicando também o início da cristalização do filme fino de BST:Sn-0,20.

Vale salientar que nos filmes finos foram determinados, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espessura de cada filme. Os valores das intensidades foram divididos pelas espessuras dos filmes correspondentes, normalizando as mesmas.

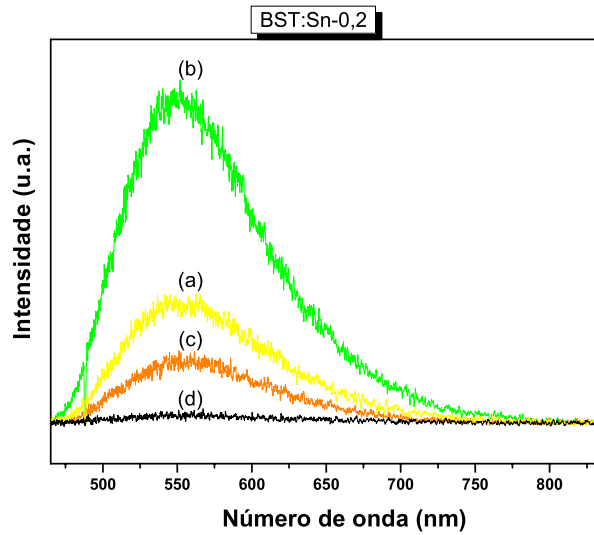


Figura 4.15: Espectro de fotoluminescência para os filmes finos de BST:Sn-0,20 calcinados a 350°C por (a)14h, (b)21h e (c)28h e (d) (700°C/2h), em atmosfera de oxigênio

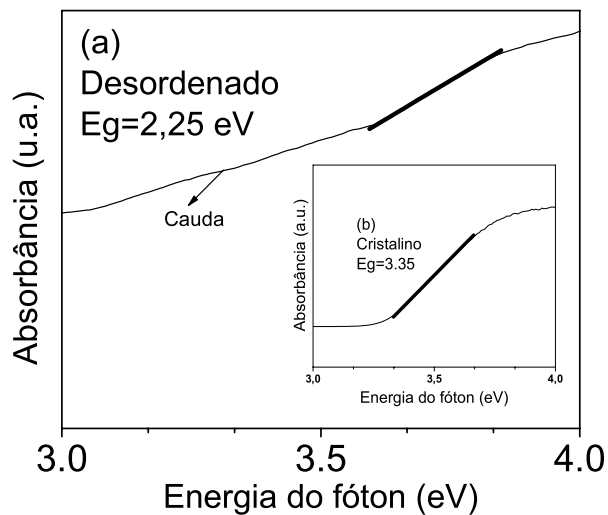


Figura 4.16: Dependência espectral da absorvância para os filmes finos de BST:Sn-0,20 desordenado tratado a 350°C/21h (a) e cristalino tratado a 700°C/2h (b)

Os “gap’s” para BST:Sn-0,20 cristalino (700°C/2h) e BST:Sn-0,20 desordenado (350°/21h)) também foram calculados usando a equação de Wood-Tauc e os valores encontrados foram 3,35 eV e 2,25 eV, respectivamente, como mostrado na Fig 4.16

De acordo com ORHAN et al e LONGO et al^{40,83} o grau de organização é evidenciado pelo distanciamento e pelo comprimento das ligações dos titanatos ($\text{TiO}_6\text{-O-TiO}_5$), tungstatos ($\text{WO}_4\text{-O-WO}_3$), etc., alterando a cor de emissão. Estruturas do tipo $\text{WO}_4\text{-O-WO}_3$ favorecem emissões fotoluminescentes nas cores verde e amarela enquanto que a estrutura $\text{TiO}_6\text{-O-TiO}_5$ favorecem emissões fotoluminescentes nas cores laranja e vermelho.

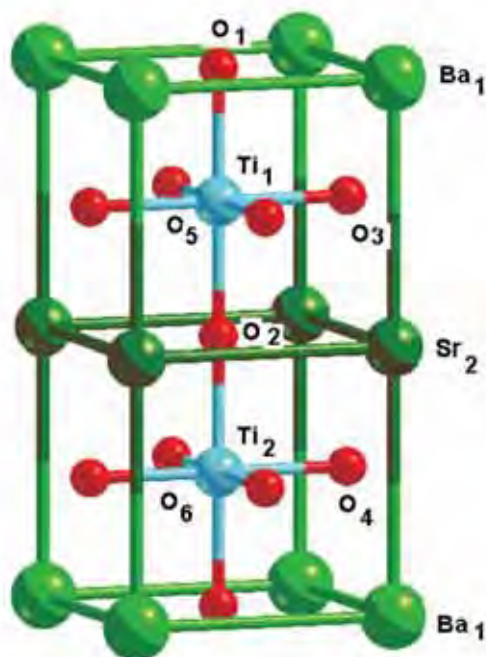
Todas as cores que as emissões fotoluminescentes favorecem e respectivos comprimentos de onda estão apresentados no espectro de luz visível ilustrado na Figura 2.14 do capítulo 2.

4.4 Mecânica-quântica: estudo dos pós cerâmicos de BST

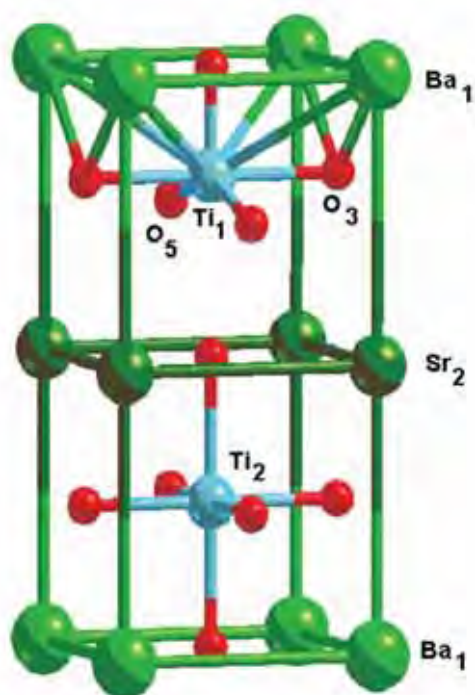
Verificando o modelo periódico da supercela 1x1x2 do BST, os átomos de estrôncio e de bário estão nos vértices da célula unitária e o átomo de titânio no centro (Figura 4.17(a)), onde este último encontra-se circundado de seis átomos de oxigênios que ocupam os pontos médios das faces, resultando numa configuração octaédrica. O modelo cristalino do BST, denominado estrutura ordenada (BST-o)(Figura 4.17(a)), está caracterizado por $[\text{TiO}_6]\text{-}[\text{TiO}_6]$. O $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$, aqui, tem o titânio hexacoordenado numa estrutura octaédrica.

O modelo que representa a fase desordenada do BST, denominado estrutura desordenada (BST-d) (Figura 4.17(b)), está caracterizado por $[\text{TiO}_5]\text{-}[\text{TiO}_6]$. Neste caso o TiO_5 representa um titânio pentacoordenado numa estrutura formada por duas pirâmides justapostas pela base (bipirâmie). A partir destes modelos foram estudadas as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas deste material⁸⁴.

As projeções das densidades de estados para os átomos de oxigênios e de titânio estão representados nas Figuras 4.18(a), (b) e (c). Observam-se nessas Figuras que as contribuições dos orbitais atômicos dos oxigênios estão presentes na região da banda



(a) BST-o



(b) BST-d

Figura 4.17: Supercela 1 x 1 x 2 da cela unitária do BST cúbico ordenado (BST-o) (a) e desordenado (BST-d) (b)²

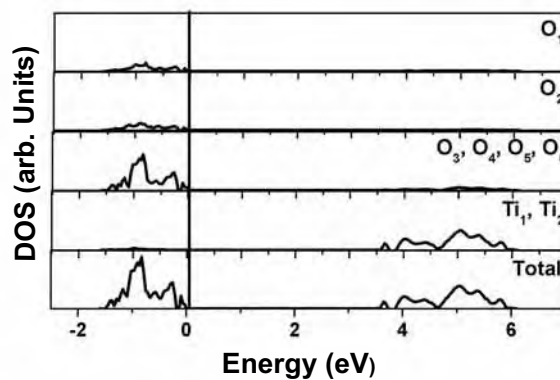
de valência, e na região oposta (banda de condução) aparecem os orbitais dos átomos de titânio. Na estrutura desordenada vê-se claramente que os orbitais dos átomos de oxigênio 2 (O_2) são os principais responsáveis pela diminuição do “gap” (Figura 4.18(b)). Observa-se que as contribuições dos oxigênios são todas diferentes, e que a contribuição do oxigênio 1 (O_1) é bem menor que as outras contribuições. Isto provavelmente ocorre devido ao deslocamento do titânio 1 (Ti_1) e oxigênio 3 (O_3) ilustrados na Figura 4.17(b).

Longo⁸³ relaciona a diminuição no valor do gap com as desestabilizações dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio e ainda dos orbitais 3d do átomo de titânio. Esta desordem estrutural induz, no presente caso, o surgimento de novos níveis eletrônicos na região da banda de valência e na região da banda de condução^{85,86}. Portanto, este material (BST) quando se encontra na estrutura desordenada apresenta o fenômeno da PL em temperatura ambiente e na região do espectro visível.

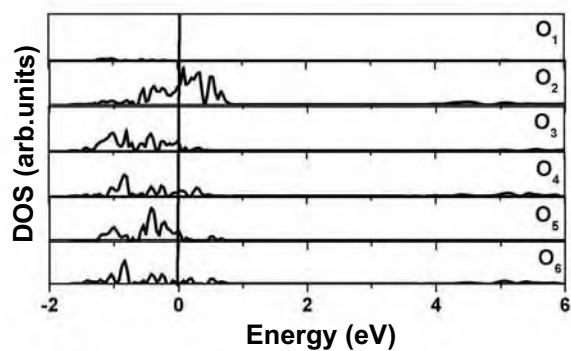
A Tabela 4.5 mostra os valores dos “gap’s” experimental e teórico do BST.

Tabela 4.5: Valores de gap teórico (A- Γ) e gap experimental (óptico) para o BST

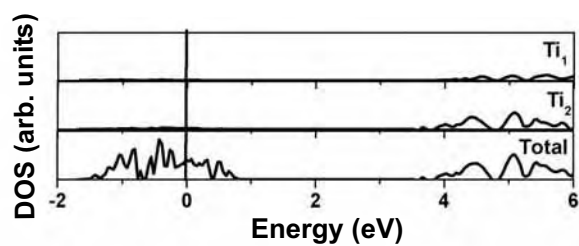
Natureza do Gap	Valor (eV)
gap A- Γ Estrutura ordenada	3,78
gap A- Γ Estrutura desordenada	3,06
gap óptico Estrutura ordenada (2h/700°C)	3,08
gap óptico Estrutura desordenada (30h/300°C)	2,10



(a)



(b)

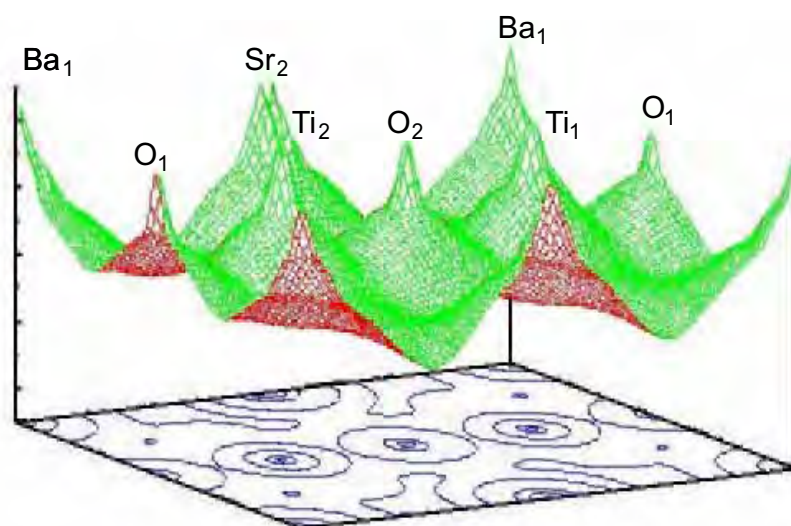


(c)

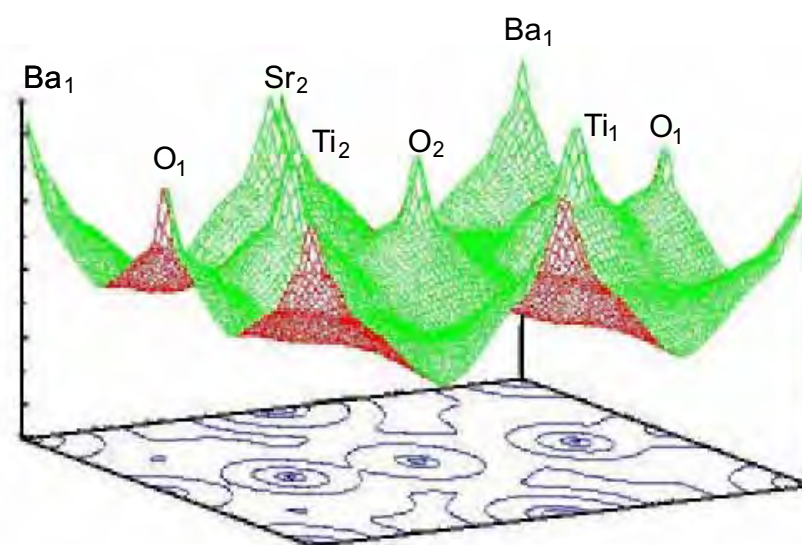
Figura 4.18: Projeções das densidades de estados para o BST total ordenado (a), estruturas desordenadas do oxigênio (b) e do titânio (c)²

As Figuras 4.19(a) e (b) apresentam diagramas das densidades eletrônicas para os modelos periódicos do BST-o e BST-d. A Figura 4.19(a) ilustra o “design” das linhas de contorno da estrutura ordenada que apresenta uma homogeneidade nas projeções das distribuições das densidades eletrônicas. Na Figura 4.19(b) observa-se que não ocorre mais uma homogeneidade nas projeções das linhas de contorno, isto se deve ao deslocamento dos átomos Ti_1-O_3 , ocasionando uma desordem na estrutura, que é causada pelo rompimento das ligações dos átomos. Conforme a literatura esta desordem na estrutura provoca uma desestabilização dos orbitais p do átomo de oxigênio 2 (O_2) e dos orbitais d do átomo de titânio 1 (Ti_1), portanto novos níveis eletrônicos surgem na banda de valência e na banda de condução⁸⁷⁻⁸⁹.

Estes níveis de energia intermediários estão localizados na região do “band gap”, induzem uma diminuição significativa no seu valor e, conseqüentemente, pode-se observar o fenômeno da PL nos pós e filmes do BST e BST:Sn.



(a)



(b)

Figura 4.19: Densidades eletrônicas dos átomos de titânio e oxigênio para a estruturas ordenada (a) e desordenada (b) do BST^2

4.5 Caracterização microestrutural

A microestrutura do material é sensivelmente alterada pela adição de dopantes, principalmente quando o átomo substituinte tem características diferentes das apresentadas pelo átomo central a ser substituído. Por exemplo, valência (carga do íon). A dopagem, de modo geral, tende a influenciar o mecanismo de crescimento das partículas.

A adição de estanho ao BST sintetizado pelo MPP, conduz a um aumento no tamanho médio do cristalito e a um aumento na deformação estrutural do material, além de aumentar o tempo de cristalização.

4.5.1 Micrografia de força atômica

Foram realizadas análises de MFA para os filmes de BST no modo contato, usando cantilever de forma triangular de 200-micron. A velocidade de verredura variou no intervalo de 1 a 2 Hz e uma força aplicada entre 10 a 50 nN, dependendo da interação amostra/tip. A rugosidade superficial (rms) foi calculada usando uma rotina no software do equipamento. O tamanho médio dos grãos também foi estimado utilizando o MFA e comparado com a literatura⁹⁰.

A Figura 4.20 ilustra imagens 2D e 3D para o filme de BST tratado a 700°C por 2h, que foi caracterizado por uma pequena rugosidade superficial, uniforme e uma microestrutura livre de trincas. O tamanho médio de grão e rugosidade superficial para o filme de BST foi aproximadamente de 60 nm e 3,6 nm, respectivamente. Este valor da rugosidade é menor do que o valor obtido por Jang et al.⁹¹. Este parâmetro é extremamente importante visto que as propriedades ferroelétricas e ópticas dos filmes finos não dependem unicamente de uma microestrutura bem definida, mas também de uma boa interface filme/substrato. Os parâmetros microestruturais obtidos para os filmes finos de BST nesta pesquisa estão em concordância com outros valores encontrados na literatura^{92,93}.

Foram realizadas análises de MFA para os filmes de BST:Sn-0,20 tratados a 350°C durante 14h (Figura 4.21), 21h (Figura 4.22) e 28h (Figura 4.23) e também a 700°C por 2h sob atmosfera de oxigênio (Figura 4.24). A metodologia utilizada foi a mesma citada para os filmes de BST puro. O tamanho médio de grão e rugosidade superficial para

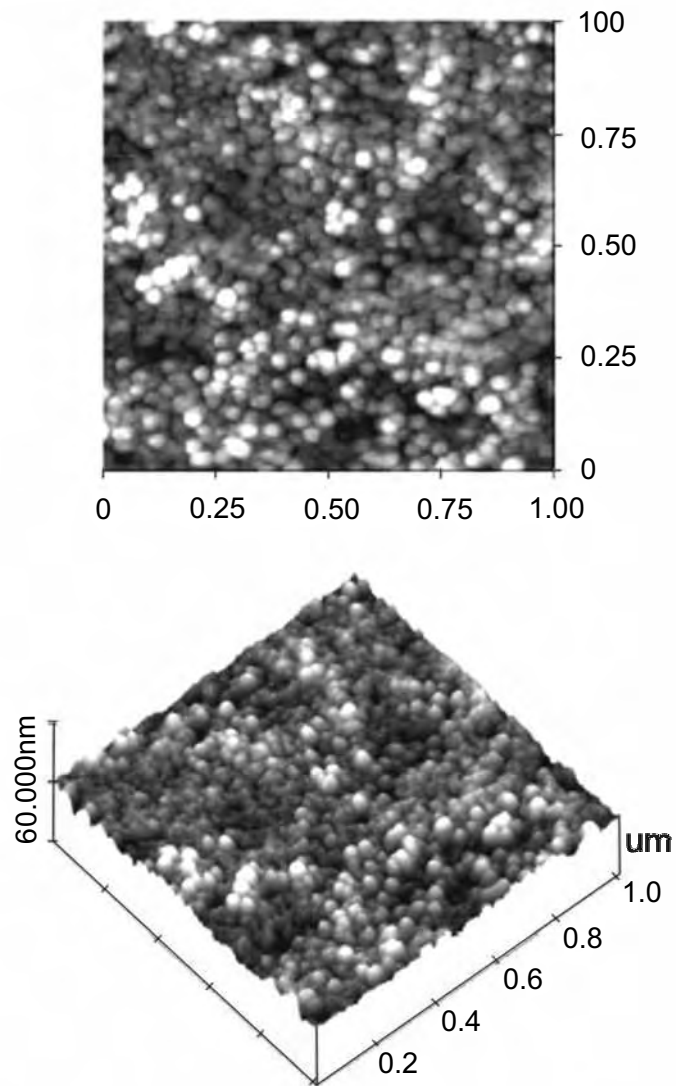


Figura 4.20: Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt

o filme de BST:Sn cristalino foi aproximadamente de 100 nm e 4 nm, respectivamente. Estes valores são maiores que os filmes de BST, citados anteriormente, podendo ser este o principal motivo para o aumento da polarização remanescente (P_r) desta composição, em relação ao BST puro, como mostrado no item 4.7.2.

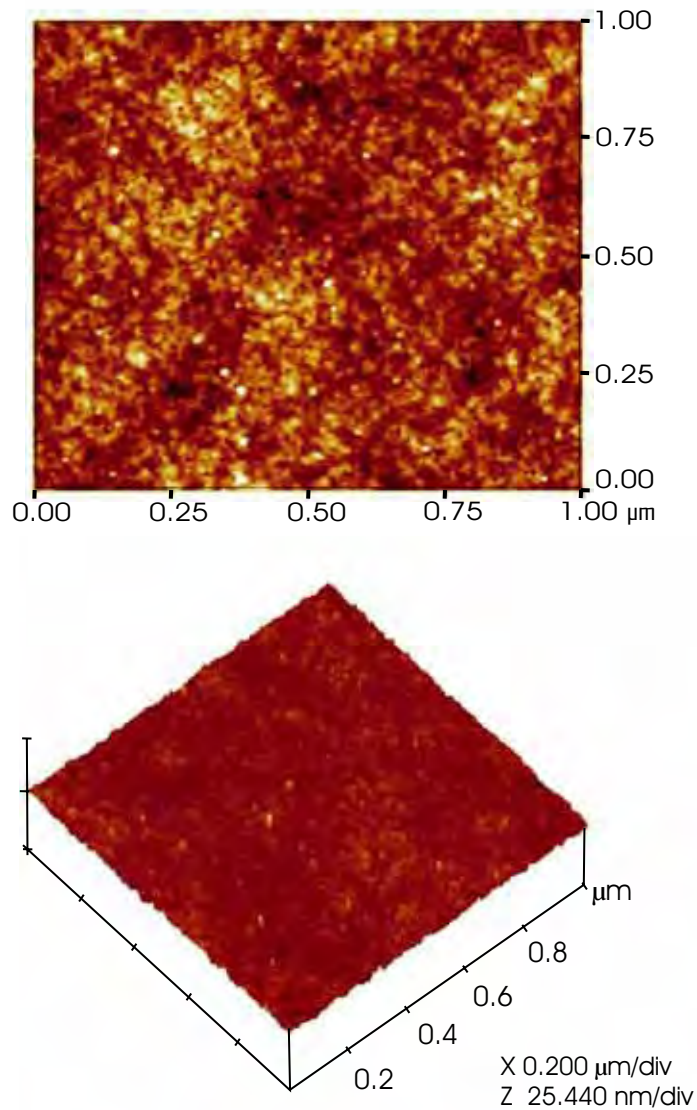


Figura 4.21: Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST:Sn-0,20 tratados a 300°C/14h sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt

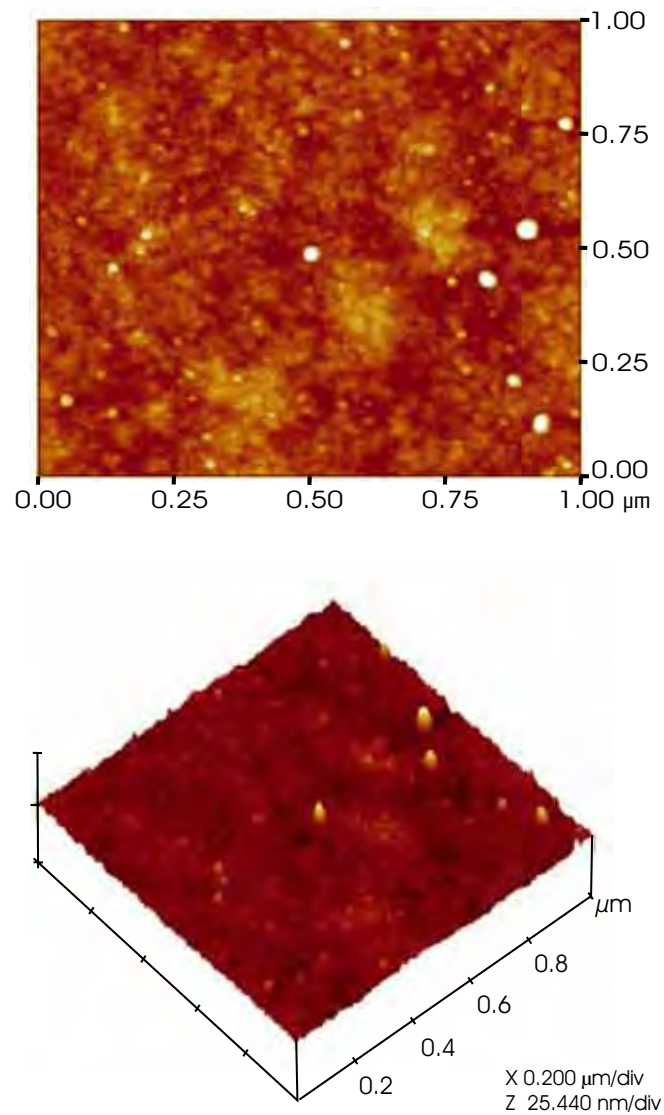


Figura 4.22: Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST:Sn-0,20 tratados a 300°C/21h sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt

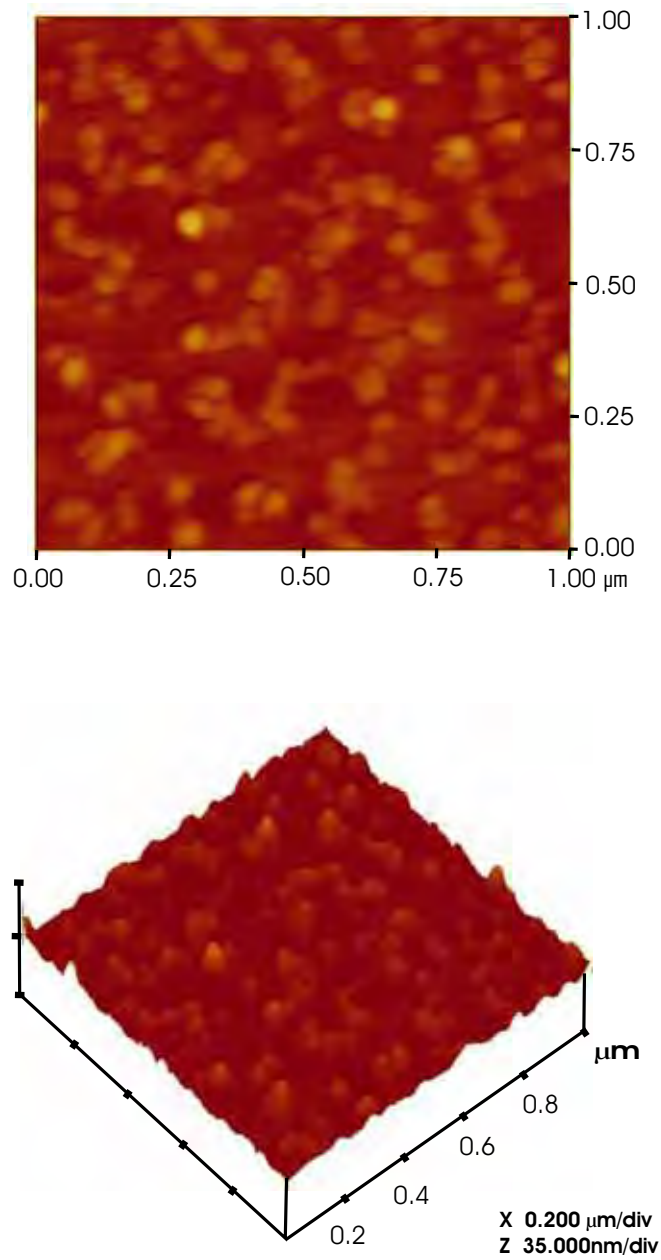


Figura 4.23: Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST:Sn-0,20 tratados a $300^{\circ}\text{C}/28\text{h}$ sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt

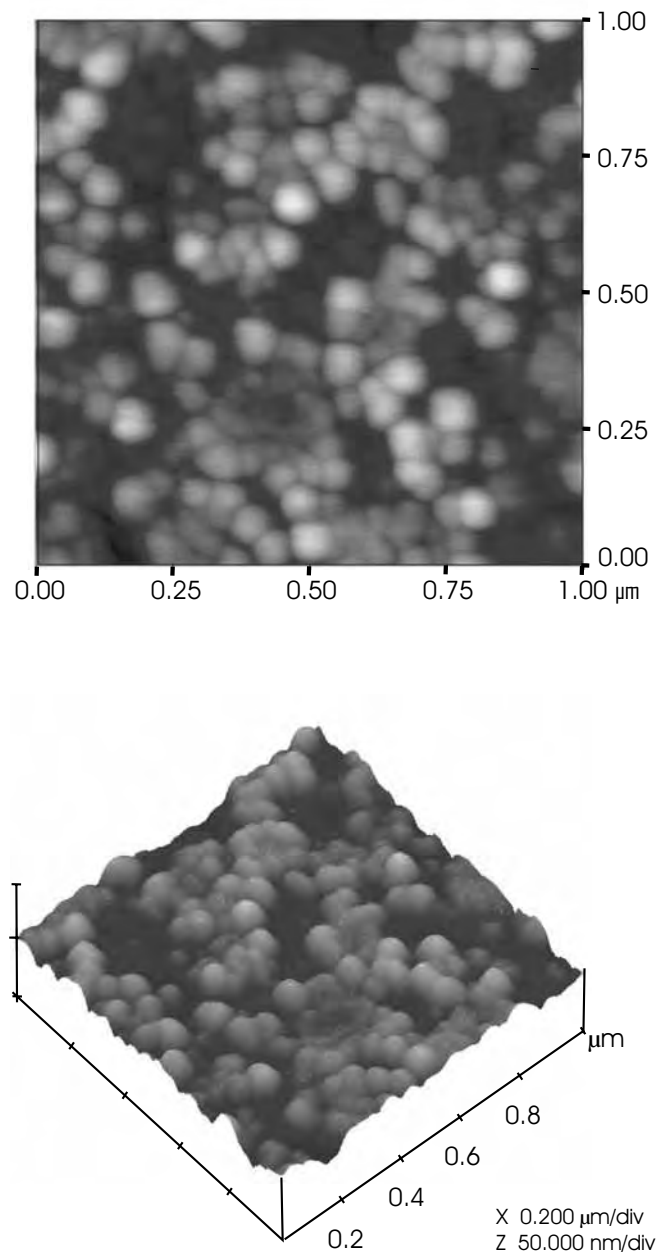


Figura 4.24: Micrografia de força atômica para os filmes finos de BST:Sn-0,20 tratados a $700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt

4.5.2 Micrografia de transmissão

Imagens em MET

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordância, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase. A imagem observada em MET é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície, pois ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposição.

O contraste nas imagens obtidas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão. Discutiremos a seguir dois casos: (1) sólidos amorfos (contraste de massa) e (2) sólidos cristalinos (difração).

1. Sólidos amorfos

Durante a passagem de elétrons através de uma lâmina fina de sólidos amorfos ocorre espalhamento dos elétrons em quase todas as direções. Este espalhamento é causado pela interação de elétrons incidente com o núcleo dos átomos da amostra. Ele é tanto mais intenso quanto mais denso for o material, mais espessa a amostra e maior o número atômico do material da amostra. Na Figura 4.25(a) encontra-se a imagem de campo claro obtida por MET do pó amorfo (300°C/30h) de BST:Sn-0,20. A imagem inserida na Figura 4.25(a) foi obtida por difração de elétrons e apresenta halos largos e concêntricos sem nenhum ponto de difração.

2. Sólidos cristalinos

Enquanto que para sólidos amorfos é razoável supor uma distribuição uniforme de elétrons espalhados, para sólidos cristalinos a transparência a elétrons depende das condições de difração que diferem bastante conforme a direção. Quando um feixe de elétrons passa por uma lâmina de material cristalino, somente aqueles planos quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a figura de difração.

Figura 4.25(b) tem-se imagem de campo claro do pó cristalino ($700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$) do BST:Sn-0,20. A imagem inserida na Figura 4.25(b) apresenta difração de elétrons exibindo halos concêntricos e difusos, com pontos de difração uniformemente distribuídos em círculos indicando cristalinidade. Esses pontos são referentes aos principais planos da estrutura quase quase cúbica do BST:Sn. Os nomes campo claro e campo escuro deve-se a utilização de elétrons transmitidos e elétrons difratados, respectivamente, para formação de imagens.

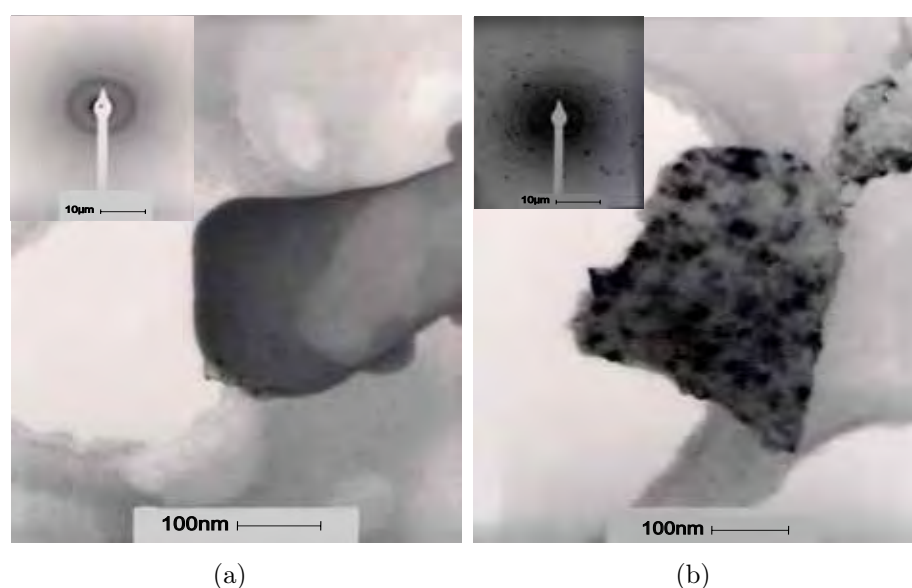


Figura 4.25: Projeção da microestrutura do pó de BST:Sn-0,20 em duas situações diferentes: (a) desordenado ($300^{\circ}\text{C}/30\text{h}$) e (b) cristalino ($700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$), com respectivas difrações de elétrons inseridas

Difração de elétrons em MET

Toda marca ou mancha (“spot”) de difração em MET representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano (hkl) no espaço real.

A análise das figuras de difração geralmente permite a determinação da estrutura cristalina e dos respectivos parâmetros de reticulados, assim como a orientação da micro-região analisada. Se a área selecionada para análise contiver duas fases, por exemplo um precipitado disperso em uma matriz, a figura de difração formada será a superposição dos diagramas de difração das duas fases.

A Figura 4.26 mostrada abaixo, obtida por difração de elétrons, trata-se de um sólido semi-cristalino do BST:Sn-0,20 (600°C/2h) e apresenta pontos de difração sobrepostos. As imagens obtidas por MET do BST com menores % de Sn em sua matriz apresentaram figuras de difração similares, com diminuição no tamanho das partículas.



Figura 4.26: Difração de elétrons do BST:Sn-0,20 semi-cristalino (600°C/2h)

4.6 Dilatometria, sinterização e densidade dos pós de BST e BST:Sn

Para verificação da melhor temperatura de sinterização das amostras foram realizadas curvas de dilatometria. A amostra de BST pura foi sinterizada a 1280°C tendo em vista que a maior taxa de retração linear foi 1275°C (Figura 4.27).

Na Figura 4.28(a), (b) e (c) verifica-se que as temperaturas onde ocorrem as maiores taxas de retração linear estão entre 1330°C e 1350°C, assim, todas as amostras foram sinterizadas a 1350°C para garantir a densificação em BST:Sn. A atmosfera usada foi oxigênio e a taxa de aquecimento 10°C/min.

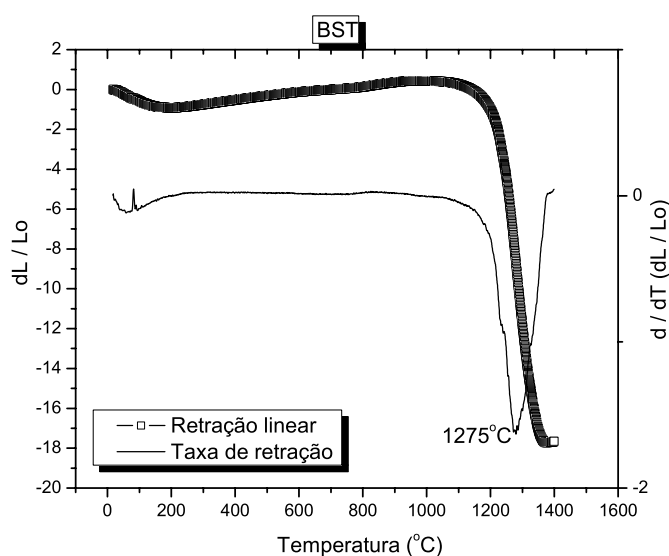


Figura 4.27: Dados obtidos por dilatométria para a amostra $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$

A densidade das amostras foram verificadas utilizando o método de “Arquimedes”, tendo-se como referência o valor teórico da densidade do BST (5,68). O valor obtido para a densidade do BST puro após sinterização foi 5,50, enquanto as amostras dopadas com 0,10% e 0,20% de estanho tiveram valores 5,55 e 5,60, respectivamente.

A adição de dióxido de estanho (SnO_2) ao óxido central (TiO_2), presente no BST, altera o caráter da ligação, as propriedades químicas da mistura e, conseqüentemente, o mecanismo de transporte de massa. Com a presença do SnO_2 o mecanismo de evaporação–condensação deve diminuir e um mecanismo de transporte, via contorno de grão, tal como no TiO_2 puro, deve surgir, o que naturalmente levaria a densificação^{94–96}. Esta hipótese reforça o fato de que o BST:Sn tenha maior densificação que o BST puro.

O SnO_2 é um semicondutor do tipo “n” e destaca-se pelo fato de ser aplicado em muitos campos, graças a algumas propriedades, tais como alta condutividade elétrica⁹⁷, alta transparência na região do visível⁹⁸ e alta estabilidade térmica⁹⁹. Portanto, a adição deste átomo ao BST melhora consideravelmente as propriedades ferroelétricas do mesmo, como veremos na seção seguinte.

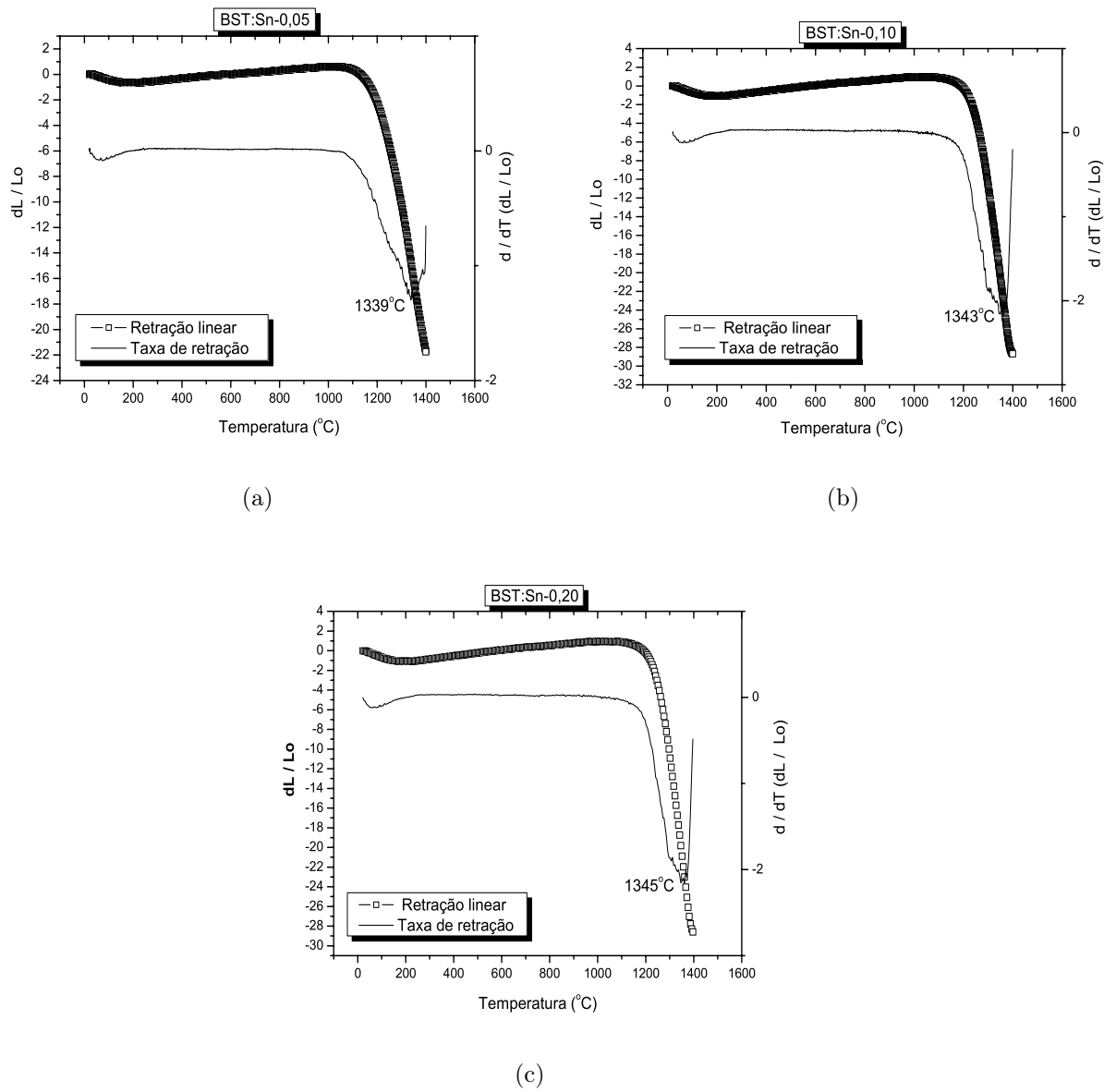


Figura 4.28: Dados obtidos por dilatometria para as amostras: (a) BST:Sn-0,05, (b) BST:Sn-0,10 e (c) BST:Sn-0,20

4.7 Caracterização ferroelétrica dos pós e filmes de BST e BST:Sn

4.7.1 Materiais dielétricos e polarização

Os materiais com grande “gap” de energia entre as bandas de valência e de condução, não tem elétrons nesta banda e por isso são isolantes elétricos (cerâmicas de óxidos inorgânicos). Entretanto, os elétrons livres não são os únicos responsáveis pela resposta dos materiais a um campo elétrico externo. Geralmente os isolantes tem íons e moléculas que, sob ação de um campo externo, sofrem pequenos deslocamentos ou reorientações. Desta forma, mesmo sem produzir corrente elétrica, esses materiais apresentam uma resposta ao campo elétrico. Tais materiais são chamados materiais dielétricos.

Os materiais dielétricos encontram inúmeras aplicações na eletrônica desde o seu surgimento no início do século. Nos últimos anos estas aplicações tornaram-se mais diversificadas e sofisticadas com a descoberta de novos materiais e fenômenos e com o desenvolvimento da óptica-eletrônica. Este também é o caso das cerâmicas luminescentes a base de BST que encontram aplicações cada vez mais sofisticadas em mostradores, telas de vídeo, etc.

O comportamento dos materiais dielétricos num campo elétrico externo é determinado pelas propriedades de seus dipolos elétricos microscópicos, que podem ser permanentes ou induzidos pelo campo elétrico externos. Eles são produzidos pela separação entre as cargas positivas dos núcleos e as negativas dos elétrons, nos átomos, íons ou moléculas que formam o material. Quando o material é submetido a um campo externo os dipolos ficam orientados e criam um campo que se superpõe ao campo externo e determinam a resposta dielétrica do material. Este dipolo criado pela separação de duas cargas tem momento dado pela equação

$$\vec{p} = q \times \vec{d} \quad (4.2)$$

onde q é a carga e \vec{d} o vetor deslocamento.

A resposta de um dielétrico a um campo externo varia com a frequência do campo. Em materiais a base de BST a frequência normalmente ocorre na região do ultravioleta visível.

4.7.2 Curvas de histerese ferroelétrica

A curva de histerese (polarização x campo elétrico) é uma das medidas mais importantes que pode ser feita para analisar o comportamento elétrico de uma cerâmica ferroelétrica¹⁰⁰. Uma grande quantidade de informação pode ser obtida por intermédio da curva de histerese, por exemplo, uma curva não linear, com polarização remanescente alta e baixo campo coercivo revela que o material tem memória ferroelétrica. Uma alta polarização remanescente está relacionada com alta polarização interna, acoplamento eletromecânico e atividade eletroóptica^{101,102}. O campo coercivo E_c serve como indicativo de tamanho de grãos em determinados materiais (valores de E_c mais baixos significam tamanho de grãos maiores e vice-versa). Curvas com forma de ciclo retangular, indica uma melhor homogeneidade e uniformidade de tamanho de grãos.

Foram realizadas medidas de histerese ferroelétrica para os pós sinterizados de BST (Figura 4.29(a)) e para as composições sinterizadas de BST:Sn (Figuras 4.29(b) e (c)). Esses valores foram melhores que os observados na literatura^{103,104}.

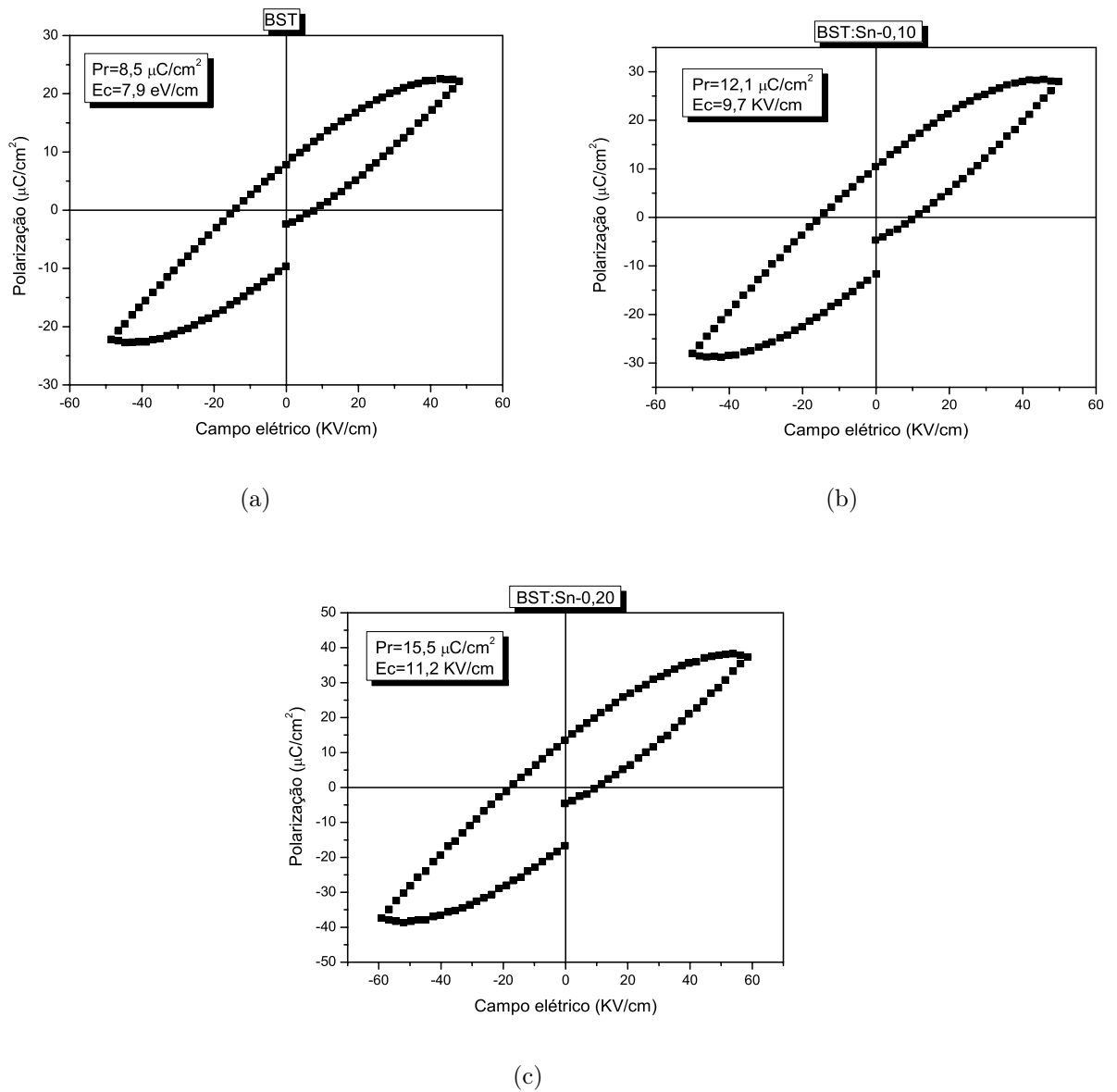


Figura 4.29: Curvas de histerese ferroelétrica para as amostras cerâmicas de BST, BST:Sn-0,10 e BST:Sn-0,20

Observou-se nessas curvas que as amostras de BST:Sn teve maiores valores de Pr e Ec. Observou-se também que quanto maior a porcentagem de estanho maior a Pr e o Ec.

Devido à natureza ferroelétrica dos filmes finos com composição $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0,4 \leq x \leq 0,8$) e BST:Sn-0,20 foram realizadas análises de polarização, em função do campo elétrico aplicado. Como já mencionado anteriormente, essa medida é o principal indicativo para verificar se o material é ferroelétrico⁴⁷. Observou-se “loop” de histerese bem saturado, o qual foi confirmado pelos resultados apresentados nas Figuras 4.30 ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$) e 4.31 ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Ti_{0,8}Sn_{0,2})O_3$). Valores similares aos da Figura 4.30 já tinham sido observados em 2001 por Pontes⁶³.

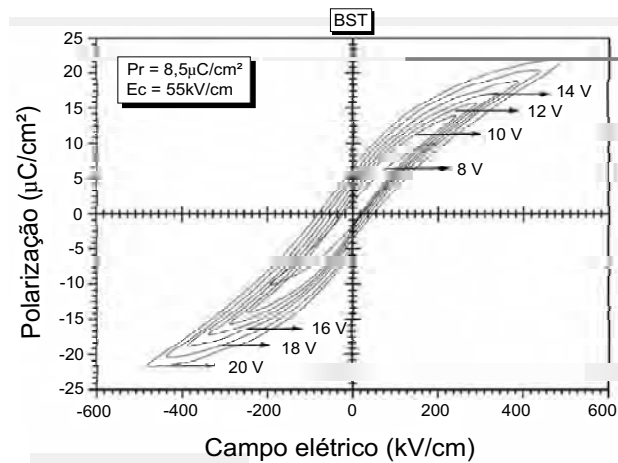


Figura 4.30: Curvas de histerese ferroelétrica para os filmes finos de BaSrTiO₃

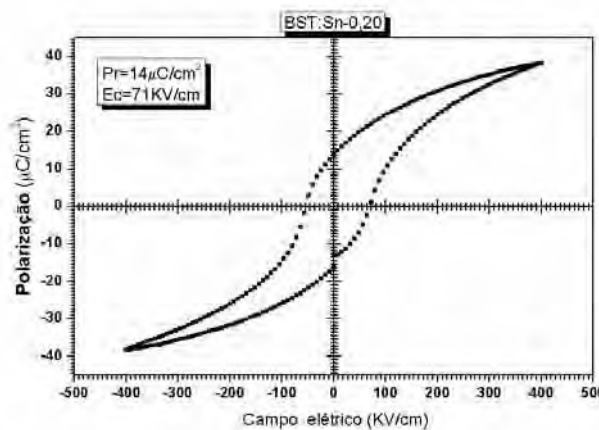


Figura 4.31: Curvas de histerese ferroelétrica para os filmes finos de BST:Sn-0,20

Os valores da polarização remanescente (P_r) e do campo coercivo (E_c) ficaram na faixa de 8.5 a $3,5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 20 a $55\text{kV}/\text{cm}$, respectivamente, no BST. Esses valores foram superiores aos obtidos por Cheng¹⁰⁵.

Nos filmes de BST:Sn foram observados valores de P_r e E_c em torno de $14\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $71\text{kV}/\text{cm}$, respectivamente.

A curva de histerese também serve para caracterizar o material cerâmico quanto a dureza, de acordo com o chamado campo coercivo, definido como o valor do campo para o qual a magnetização no ciclo de histerese se anula. Por exemplo, os materiais que possuem valor alto de campos coercivos, são considerados materiais duros, e são utilizados como elementos de memória em discos rígidos, ou como ímãs permanentes, existentes em alto-falantes, fechos, etc. Por outro lado, materiais com baixos campos coercivos (materiais magneticamente moles) podem ser utilizados como elementos de gravação magnética em fitas, como núcleos de transformadores, etc. A Figura 4.31 apresenta valor do campo coercivo na faixa de $71\text{kV}/\text{cm}$, o qual é superior aos valores encontrados por Cheng¹⁰⁵ e Pontes⁶³ em filmes finos de BST e por Wang em filmes finos de $\text{BS}_x\text{TS}^{106}$.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho preparou-se pós e filmes finos de titanato de estrôncio e bário puro (BST) e dopado com estanho (BST:Sn) em diferentes composições. Estes pós e filmes de BST e BST:Sn foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos, o qual permitiu uma síntese em atmosfera ambiente, uso de reagentes de baixo custo e, principalmente, utilização de equipamentos simples para preparação das soluções precursoras e deposição da mesma sobre os substratos, no caso dos filmes finos.

Propriedades microestruturais e ferroelétricas

Os Pós em forma de “bulk” e os filmes de BST e BST:Sn apresentaram comportamento ferroelétrico a temperatura ambiente com a presença da curva de histerese.

Os íons de estanho, usado como dopante, alteram a estrutura cristalina do sistema, pois, isso se verifica nas alterações das propriedades ferroelétricas do BST puro em relação ao BST:Sn.

No sistema $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Ti_{1-x}Sn_xO_3$ ($x=0,05; 0,10$ e $0,20$) o uso do dopante, nessas concentrações, contribuíram para uma maior densificação, facilitando a polarização do material e, conseqüentemente, melhorando suas propriedades ópticas e ferroelétricas, devido ao aumento da tetragonalidade do BST, que na porcentagem de 50% de Sr tende a estrutura pseudocúbica.

Os filmes de BST:Sn, depositados sobre substrato de silício monocristalino recoberto

com platina (Pt/Ti/SiO₂/Si), cresceram na mesma direção cristalográfica do substrato. Portanto, o método dos precursores poliméricos é adequado, também, para a preparação desses filmes. A polarização remanescente (Pr) e campo coercitivo (Ec) do BST foram de 8,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 66 kV/cm, respectivamente. No BST:Sn foram obtidos uma polarização remanescente de 14 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coersivo de 74 kV/cm para frequência de 1 MHz.

Propriedades ópticas

Os pós e filmes finos de BST e BST:Sn desordenados apresentaram emissão fotoluminescente em temperatura ambiente.

Houve para todas as composições uma redução na intensidade da emissão fotoluminescente, especialmente com o aumento do tempo de calcinação, o que nos leva a concluir que essa propriedade é bastante sensível ao grau de ordenamento da estrutura e que a fotoluminescência observada é uma propriedade intrínseca da fase inorgânica desordenada, formada durante este processo de calcinação do material.

Os cálculos mecânico-quânticos realizados para as estruturas cristalina e desordenada, os quais simulam a existência de átomos de titânio hexa e penta-coordenados, respectivamente, mostraram que este tipo de defeito leva à criação de novos níveis de energia localizados na região do “gap”, num modelo de banda larga, onde o processo de emissão ocorre através da recombinação “elétron buraco” a qual é a principal responsável pela emissão fotoluminescente.

As projeções das linhas de contorno ilustradas na densidade eletrônica do BST estão de acordo com o modelo periódico. O modelo que representa o material ordenado mostrou linhas de contorno homogêneas, caracterizando uma estrutura simétrica. Porém, não houve homogeneidade no modelo desordenado, indicando uma estrutura assimétrica.

Para os cálculos dos “gap’s” utilizando a equação de Wood-Tauc verificou-se que o coeficiente de determinação (R^2) ficou em torno de 0,9, indicando que o percentual da variância total que o modelo inferido explica é de aproximadamente 90%.

Referências

- 1 RAYMOND, M. V.; SMYTH, D. M. Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 57, n. 10, p. 1507–1511, 1996.
- 2 SOUZA, I. A. et al. Theoretical and experimental study of disordered $\text{Ba}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{TiO}_3$ photoluminescence at room temperature. *Chem. Phys.*, v. 322, p. 343–348, 2006.
- 3 WOLFRAM RESEARCH. *Michael Faraday*. Disponível em: <<http://scienceworld.wolfram.com/biography/Faraday.html>>. Acesso em: 15 jul. 2005.
- 4 FRASER, D. A. *The physics of semiconductor devices*. 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 1986.
- 5 REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- 6 KITTEL, S. M. *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- 7 SMITH, W. F. *Princípios de ciência e engenharia dos materiais*. 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.
- 8 SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic materials. *Acta Mater.*, v. 48, p. 151–178, 2000.
- 9 VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido-parte I: modelos teóricos. *Cerâmica*, v. 30, n. 172, p. 95–102, 2000.
- 10 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 57, p. 1046–1048, 1990.
- 11 LIU, H. M. et al. Observation of picosecond nonlinear optical response from porous silicon. *J. Lumin.*, v. 83, p. 37–41, 1999.
- 12 CHA, S. Y.; LEE, S. H.; LEE, H. C. Ti thickness effects in Pt/Ti bottom electrode on properties of $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ thin film. *Integr. Ferroelectrics*, v. 16, p. 183–190, 1997.
- 13 ZENG, H. et al. Preparation of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ pyroelectric ceramics by sol-gel technique. *J. Inorg. Mater.*, v. 14, p. 101–106, 1999.
- 14 GARCIA, S. et al. Effect of Nb doping on $(\text{Sr,Ba})\text{TiO}_3$ (BST) ceramic samples. *J. Electroceram.*, v. 6, p. 101–106, 2001.
- 15 LEVINE, I. R. *Quantum chemistry*. New Jersey: Prentice Hall, 1991.

- 16 HEHRE, W. J. *Ab initio molecular orbital theory*. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 17 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Mécanique quantique*. 3. ed. [s.l.]: Hermann, 1980.
- 18 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [s.l.]: Macmillan Publishing, 1982.
- 19 ATKINS, P. W. *Quanta: a handbook of concepts*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- 20 ROOTHAAN, C. C. J. A study of 2-center integrals useful in calculations on molecular structure .1. *J. Chem. Phys.*, v. 19, p. 1445–1458, 1951.
- 21 ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Modern Phys.*, v. 23, p. 69–89, 1951.
- 22 SAMBRANO, J. R. *Modelagem mecânico-quântica de óxidos*. 1999. 130 f. Tese (Doutorado em Química) — Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.
- 23 NASSAU, K. *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- 24 MILANEZ, K. D. *Measurement of photoluminescence*. New York: Academic Press, 1982.
- 25 ROOP, R. C. *Studies in inorganic chemistry 12: luminescence and the solid state*. Amsterdam: Elsevier Science, 1991.
- 26 GARLICK, G. F. *Luminescent materials*. Oxford: Oxford University Press, 1949.
- 27 LUMB, M. D. *Luminescence spectroscopy*. New York: Academic Press, 1978.
- 28 GOLDBERG, P. *Luminescence of inorganic solids*. New York: Academic Press, 1996.
- 29 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- 30 PINHEIRO, C. D. *Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes*. 2003. 129 f. Tese (Doutorado em Química) — Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 31 KORZHIK, M. V. et al. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals. *Phys. Status Solidi A*, v. 154, p. 779–788, 1996.
- 32 LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. *Phys. Rev. B*, v. 33, n. 12, p. 8649–8656, 1986.
- 33 ANICETE-SANTOS, M. et al. The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the $\text{BaZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ thin films. *Chem. Phys.*, v. 316, p. 260–266, 2005.

- 34 CIACO, F. R. C. et al. O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência do CaWO_4 . *Cerâmica*, v. 50, p. 43–49, 2004.
- 35 LEITE, E. R. et al. A novel approach for the development of photoluminescent material. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, v. 74, p. 529–532, 2002.
- 36 SOLEDADE, L. et al. Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, v. 75, p. 629–632, 2002.
- 37 PINHEIRO, C. D. et al. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO_3 . *Appl. Phys. A*, v. 77, p. 81–85, 2003.
- 38 PONTES, F. M. et al. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO_3 . *Mater. Chem. Phys.*, v. 78, p. 227–233, 2002.
- 39 PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, v. 77, p. 824–826, 2000.
- 40 ORHAN, E. et al. Ph dependent coprecipitated oxalate precursors - a thermal study of barium titanate. *Mater. Lett.*, v. 39, p. 359–363, 1999.
- 41 MAURERA, M. *Preparação de tungstatos cerâmicos do tipo scheelita com propriedades luminescentes*. 2002. 110 f. Tese (Doutorado em Química) — Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.
- 42 TANABE, Y.; SUGANO, S. Semiquantitative energy-level diagrams for octahedral symmetry. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 9, p. 753–766, 1954.
- 43 WERNICKE, R. Formation of second-phase layers in SrTiO_3 boundary layer capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 1, p. 261–271, 1981.
- 44 MENG, J. et al. Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO_3 and SrTiO_3 . *Phys. Lett. A*, v. 205, p. 72–76, 1995.
- 45 WOO-SEOK, C.; HAMADA, E. Planar defect and luminescence of BaTiO_3 particles synthesized by a polymerized complex method. *J. Alloys Compd.*, v. 268, p. 78–82, 1998.
- 46 LEE, J. D. *Química quântica não tão concisa*. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1997.
- 47 LABORATÓRIO DE CERÂMICA. *Filmes finos cerâmicos*. Disponível em: <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/filmesfinos/>>. Acesso em: 04 jan. 2005.
- 48 ZHANG, W. F.; YIN, Z.; ZHANG, M. S. Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, v. 70, p. 93–96, 2000.
- 49 PIZANI, P. S. et al. Visible photoluminescence in amorphous ABO_3 perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, v. 81, p. 253–255, 2002.
- 50 PONTES, F. M. et al. Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO_3 amorphous thin films prepared by the chemical route. *J. Lumin.*, v. 104, p. 175–185, 2003.

- 51 SILVA, M. S. et al. The nature of the photoluminescence in amorphized PZT. *J. Lumin.*, v. 111, p. 205–213, 2005.
- 52 ZHANG, M. S. et al. Study of structural and photoluminescent properties in barium titanate nanocrystals synthesized by hydrothermal process. *Solid State Comm.*, v. 119, p. 659–663, 2001.
- 53 EGLITIS, R. I.; KOTOMIN, E. A.; BORSTEL, G. Quantum chemical modelling of polarons and perovskite solid solutions. *Comput. Mater. Sci.*, v. 21, p. 530–534, 2001.
- 54 BERTULANE, C. A. *Conceitos básicos*. Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br/teaching/luz/cor.html>>. Acesso em: 24 maio 2005.
- 55 LESSING, P. Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, v. 68, n. 5, p. 1002–1007, 1989.
- 56 PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. US 3.330.697, 11 Jul. 1967.
- 57 LEITE, E. et al. Photoluminescence in amorphous TiO₂-PbO systems. *J. Appl. Phys. A*, v. 73, p. 567–569, 2001.
- 58 PINHEIRO, C. et al. Visible photoluminescence in BaSrTiO₃ amorphous thin films: theoretical and experimental study. *J. Lumin.*, v. 10, p. 81–89, 2000.
- 59 LEITE, E. R. et al. Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, v. 10, p. 235–240, 2000.
- 60 KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Síntesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 72, p. 1427–1443, 1999.
- 61 BERNARDI, M. I. B. *Desenvolvimento de filmes de SnO₂*. 2001. 167 f. Tese (Doutorado em Química) — Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- 62 BESSO, M. M. *Tin salts of citric acid and method of preparation*. US 3.213.120, 19 Oct. 1965.
- 63 PONTES, F. M. *Filmes finos de (Ba,Sr)TiO₃ para capacitores de alta densidade em memórias*. 2001. 151 f. Tese (Doutorado em Química) — Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- 64 PARK, S. J.; MITCHELL, T. E.; HEVER, A. H. Subsolidus equilibria in the TiO₂-SnO₂ system. *J. Ceram. Soc.*, v. 58, p. 43, 1975.
- 65 PARK, S. J.; HIROTA, K.; YAMAMURA, H. Densification of nonadditive SnO₂ by hot isostatic pressing. *Ceram. Inter.*, v. 10, p. 116, 1984.
- 66 MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, v. 32, p. 36–50, 1999.

- 67 LARSON, A. C.; VON-DREELE, R. B. *General structure analysis system (GSAS): user's manual*. [s.l.]: Los Alamos National Laboratory, 2004. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2005.
- 68 FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Cryst.*, v. 27, p. 892–900, 1994.
- 69 STEPHENS, P. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 32, n. 281-289, 1999.
- 70 TARTE, P. et al. Vibrational spectroscopy and solid state chemistry. *Solid State Ionic*, v. 42, p. 177–196, 1990.
- 71 WOOD, D.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B*, v. 5, p. 3144–3151, 1972.
- 72 SAUDERS, V. R. et al. *CRYSTAL98: user's manual*. Torino: University of Torino, 1998.
- 73 PRASADARAO, A. V.; SURESH, M.; KOMARNENI, S. pH dependent coprecipitated oxalate precursors - a thermal study of barium titanate. *Mater. Lett.*, v. 39, p. 359–363, 1999.
- 74 LAST, J. T. Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Phys. Rev.*, v. 105, n. 6, p. 1740–1750, 1957.
- 75 CHEN, W. K. et al. Study linear and nonlinear optical properties of distorted Ti–O₆ perovskite structure in Ba_xSr_{1-x}TiO₃. *J. Phys. Chem. Sol.*, v. 61, p. 969–977, 2000.
- 76 CHANG, M. C.; YU, S. C. Raman study for (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ and Ba(Ti_{1-y}Ca_y)O₃ crystalline ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 19, p. 1323–1325, 2000.
- 77 DIDOMENICO, M. et al. Raman spectrum of single-domain batio₃. *Phys. Rev.*, v. 174, p. 522–530, 1968.
- 78 SCALABRIN, A. et al. Temperature dependence of the a₁ and e optical phonons in BaTiO₃. *Status Solid B*, v. 79, p. 731–742, 1977.
- 79 CHAVES, A.; KATIYAR, R. S.; PORTO, S. P. S. Coupled modes with A₁ symmetry in tetragonal BaTiO₃. *Phys. Rev. B*, v. 10, n. 8, p. 3522–3533, 1974.
- 80 SANJURJO, J. A.; KATIYAR, R. S.; PORTO, S. P. S. Temperature dependence of dipolar modes in ferroelectric BaTiO₃ by infrared studies. *Phys. Rev. B*, v. 22, n. 5, p. 2396–2403, 1980.
- 81 BEGG, B. D.; FINNIE, K. S.; VANCE, E. R. Raman study of the relationship between room-temperature tetragonality and the curie point of barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 10, p. 2666–2672, 1996.
- 82 DOBAL, P. S. et al. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃–BaZrO₃ system. *J. Appl. Phys.*, v. 89, n. 12, p. 8085–8091, 2001.

- 83 LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: photoluminescent properties and structural disorder. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 1251151–1251157, 2004.
- 84 PINTO, H.; STASHANS, A. Computation study of self-trapped hole polarons in tetragonal BaTiO_3 . *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 1343041–1343046, 2002.
- 85 MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. *Chem. Phys. Lett.*, v. 42, p. 397–401, 2001.
- 86 BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.*, v. 18, p. 309–315, 1985.
- 87 SANDERS, V. R. et al. *CRYSTAL*. Disponível em: <<http://www.chimifm.unito.it/teorica/crystal/crystal.html>>. Acesso em: 19 jan. 2005.
- 88 TOWLER, M. *CRYSTAL98*: resource page. Disponível em: <<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html>>. Acesso em: 19 jan. 2005.
- 89 STASHANS, A.; PINTO, H.; SANCHEZ, P. Superconductivity and Jahn-Teller polarons in titanates. *J. Low Temp. Phys.*, v. 130, p. 415–423, 2003.
- 90 PONTES, F. M. et al. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin films by polymeric precursor method. *Mater. Lett.*, v. 43, p. 249–253, 2000.
- 91 JANG, S. I.; CHOI, B. C.; JANG, H. M. Phase-formation kinetics of xerogel and electrical properties of sol-gel-derived $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films. *J. Mater. Res.*, v. 12, p. 1327–1334, 1997.
- 92 AHN, J. H.; PARK, J. H.; KIM, H. G. Preparation and properties of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films with various bottom electrodes. *J. Kor. Phys. Soc.*, v. 32, p. 1513–1516, 1998.
- 93 HORIKAWA, T. et al. Dielectric-properties of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ thin-films deposited by rf-sputtering. *J. Appl. Phys.*, v. 32, p. 4126–4130, 1993.
- 94 NAMBU, S.; SATO, A.; SAGALA, D. A. Computer-simulation of kinetics of spinodal decomposition in the tetragonal TiO_2 - SnO_2 system. *J. Am. Ceramic Soc.*, v. 75, p. 1906–1913, 1992.
- 95 BUENO, P. R. *Obtenção de cerâmicas translúcidas a base de SnO_2 e TiO_2 para aplicações em dispositivos eletroópticos e fotoquímicos*. 1999. 182 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.
- 96 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F. Porosity evolution in SnO_2 xerogels during sintering under isothermal conditions. *Phys. Rev. B*, v. 51, p. 8801–8809, 1995.
- 97 DE, A.; RAY, S. A study of the structural and electronic-properties of magnetron sputtered tin oxide-films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 24, p. 719–726, 1991.

- 98 MORI, N. Superconductivity in transparent Sn-doped In_2O_3 films. *J. Appl. Phys.*, v. 73, p. 1327–1338, 1993.
- 99 TERAOKA, Y. et al. Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous silica by the repeated post-grafting of tin chloride. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 48, p. 151–158, 2001.
- 100 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 82, p. 797–818, 1999.
- 101 HALDER, S. et al. Pulsed excimer laser ablation growth and characterization of $\text{Ba}(\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ thin films. *Solid State Commun.*, v. 121, p. 329–332, 2002.
- 102 SIMÕES, A. Z. et al. Retention characteristics in $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by the polymeric precursor method. *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, p. 1129091–1129093, 2005.
- 103 BAUMERT, B. A. et al. A study of sputtered barium strontium titanate and strontium titanate thin films. *Integ. Ferroelec.*, v. 17, p. 165–178, 1997.
- 104 BAUMERT, B. A. et al. Characterization of sputtered barium strontium titanate and strontium titanate thin films. *J. Appl. Phys.*, v. 82, p. 2558–2566, 1997.
- 105 CHENG, J. G. et al. Ferroelectricity in sol-gel derived $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ thin films using a highly diluted precursor solution. *Appl. Phys. Lett.*, v. 75, p. 2132–2134, 1999.
- 106 WANG, M. C. et al. Structural and dielectric characterization of the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by radio frequency magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.*, v. 92, n. 4, p. 2100–2107, 2002.