

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ EM
SUBSTRATO DE SILÍCIO/NIQUELATO DE LANTÂNIO E O ESTUDO DA
CRISTALIZAÇÃO POR EFEITO DA PRESSÃO**

Doutorando: Thiago Sequinel

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

**ARARAQUARA
2013**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ EM
SUBSTRATO DE SILÍCIO/NIQUELATO DE LANTÂNIO E O ESTUDO DA
CRISTALIZAÇÃO POR EFEITO DA PRESSÃO**

Tese de doutorado realizada no Instituto de Química de Araraquara com a finalidade de estudar o comportamento e o efeito da pressão na geração de materiais com aplicações eletrônicas.

Thiago Sequinel

**ARARAQUARA
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA

S479s Sequinel, Thiago
Síntese e caracterização de filmes finos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ em substrato de silício/niquelato de lantânio e o estudo da cristalização por efeito da pressão / Thiago Sequinel. – Araraquara : [s.n], 2013
87 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Arana Varela
Coorientador: Sergio Mazurek Tebcherani

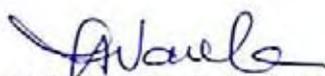
1. Físico-química. 2. Filmes finos.
3. Propriedades dielétricas. 4. Efeito da pressão. I. Título.

THIAGO SEQUINEL

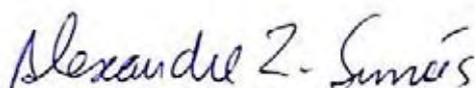
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 08 de abril de 2013.

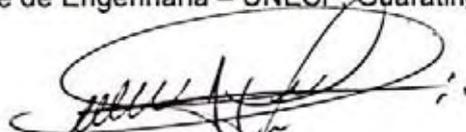
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Arana Varela (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



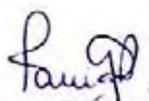
Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá



Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda
Instituto de Química de São Carlos – USP, São Carlos



Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Ponta Grossa



Profª Drª Tania Régina Giraldi
Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas, Campus
Avançado de Poços de Caldas – UNIFAL, Poços de Caldas

DADOS CURRICULARES

1. Dados pessoais:

Nome: Thiago Sequinel

Nome como citado: SEQUINEL, T.

Endereço: Rua prof Francisco Degni, 55. Bairro Quitandinha. Araraquara – SP.

LIEC – Instituto de Química de Araraquara

2. Formação Acadêmica

2002 – 2006 – Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Brasil.

2007 – 2008 – Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais.

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Brasil.

2009 – 2012 – Doutorando em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

3. Projetos de pesquisa

2010 – 2012 – Preparação e caracterização de filmes finos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à alta pressão em substratos de silício com diferentes eletrodos.

Coordenador: Prof. Dr. José Arana Varela

4. Prêmios e Títulos

2009 – Campeão do IDEA TO PRODUCT LATIN AMERICAN COMPETITION - FGVcenn CHALLENGE, Fundação Getulio Vargas.

2009 – Campeão do IDEA TO PRODUCT LATIN AMERICAN COMPETITION - 3M 2009 I2P, Fundação Getulio Vargas.

2009 – Campeão do IDEA TO PRODUCT GLOBAL COMPETITION - Cockrell School of Engineering Global Championship, University of Texas at Austin.

2009 – Moção de Aplauso n 271/2009, Câmara Municipal de Ponta Grossa.

2009 – Moção de Aplauso n 273/2009, Câmara Municipal de Ponta Grossa.

2009 – Congratulações n 0636/2009, Câmara Municipal de Araraquara.

2009 – Reconhecimento Público aos relevantes serviços prestados em prol da Tecnologia, Associação Comercial, Industrial e Empresarial de Ponta Grossa - ACIPG..

2009 – Cumprimentos pela importante conquista no I2P, Presidência da República.

5. Produções

5.1 Artigos completos publicados em periódicos

- Sequinel, T.; Cava, S.; Pimenta, J.O.; Pianaro, S.A.; Tebcherani, S.M.; Varela, J.A. IR reflectance characterization of glass-ceramic films obtained by high pressure impregnation of SnO₂ nanopowders on float glass. *Ceramics International*, v. 37, p. 1533-1536, 2011.

- Cava, S.; Sequinel, T.; Tebcherani, S.M.; Michel, M.D.; Lepienski, C.M.; Varela, J.A. Nanomechanical properties of glass ceramic films obtained by pressure impregnation of oxide powders on commercial float glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, p. 215-219, 2010.

- Cava, S.; Sequinel, T.; Tebcherani, S.M.; Tebcherani, S.M.; Lazaro, S.R.; Pianaro, S.A.; Varela, J.A. Effect of temperature on glass-ceramics films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure. *Thin Solid Films*, v. 518, p. 5889-5891, 2010.

- Bento, A.C.; Kubaski, E.T.; Sequinel, T.; Pianaro, S.A.; Varela, J.A.; Tebcherani, S.M. Glass Foam of Macroporosity Using Glass Waste and Sodium Hydroxide as the Foaming Agent. *Ceramics International*, v. 39, n. 3, p.2423-2430, 2013.

- Brankovic, G.; Brankovic, Z.; Sequinel, T.; Zunic, M.; Vukovic, M.; Tasic, N.; Marinkovic, B.A.; Cilence, M.; Varela, J.A.; Longo, E. High-voltage electrophoretic deposition of preferentially oriented films from multiferroic YMn₂O₅ nanopowders. *Ceramics International*, v. 39, n. 2, pg 2065-2068, 2013.

5.2 Artigos completos aceitos para publicação em periódicos

- Silvestri, S.; Kubaski, E.T.; Sequinel, T.; Pianaro, S.A.; Varela, J.A.; Tebcherani, S.M. Optical properties of the MoO₃-TiO₂ particulate system and its use as a ceramic pigment. *Particulate Science and Technology*, in press, 2013. DOI: 10.1080/02726351.2013.773388

- Berger, D. ; KUBASKI, E. T. ; SEQUINEL, T. ; da Silva, R. M. ; TEBCHERANI, S. M. ; Varela, J. A. . Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. *Luminescence* (Chichester, England Print), 2012.

5.4 Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S M; KUBASKI, E. T.; OLIVEIRA, LH; SIU LI, M; VARELA, J A. Crystallization and optical properties of CCTO thin films under pressure influence. *In: TechConnect World, 2012, Santa Clara, CA. Nanotech 2012.*

5.5 Resumos publicados em anais de congressos

- SEQUINEL, T.; KUBASKI, E.T.; SCHMIDT, S.; SILVA, G.A. dos Santos; SILVA, R.M.; TEBCHERANI, SM; VARELA, JA. Estimative of impregnation deepness of SnO₂ films on glass surface. *In: SBPMat MRS Meeting, 2011, Gramado. X Encontro da SBPMat, 2011.*

- SEQUINEL, T.; KUBASKI, E.T; SCHEIDT, G.; SCHMIDT, S.; PIANARO, SA; TEBCHERANI, SM ; VARELA, JA. IR reflectance analysis of SnO₂ thin films by high pressure. *In: SBPMat MRS Meeting, 2011, Gramado. X Encontro da SBPMat, 2011.*

- PIMENTA, J.O.; KUBASKI, E.T.; SEQUINEL, T.; SCHMIDT, S.; BENTO, A.C.; TEBCHERANI, SM; VARELA, JA. High gas pressure impregnation: temperature effect and microstructure in ceramic particles. *In: SBPMat MRS Meeting, 2011, Gramado. X Encontro da SBPMat, 2011.*

- PIMENTA, J.O. ; KUBASKI, E.T. ; SEQUINEL, T.; OLCHANHSKI, L.R.; PILEGGI, M.; TEBCHERANI, SM; VARELA, JA. Obtaining of bactericidal ceramics using forced impregnation method. *In: SBPMat MRS Meeting, 2011, Gramado. X Encontro da SBPMat, 2011.*

- BENTO, A.C.; SEQUINEL, T.; KUBASKI, E.T; PIMENTA, J.O.; TEBCHERANI, SM; CAVA, S; VARELA, JA. Chemical synthesis of SnO₂ microspheres. *In: SBPMat MRS Meeting, 2011, Gramado. X Encontro da SBPMat, 2011.*

- SEQUINEL, T. ; PIMENTA, J. O. ; FELIX, A. A. ; TAKEHARA, K. A. ; VARELA, J A ; LAZARO, S. R. . New method to impregnate thin film on solid substrate. *In:*

Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, 2010, Ouro Preto. IX SBPMat, 2010.

- SEQUINEL, T.; SILVESTRI S.; RAMIREZ, MA; TEBCHERANI, SM; VARELA, JA; PIANARO, SA. SnO₂ nanoparticles processed via chemical route. *In: Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais*, 2010, Ouro Preto. IX SBPMat, 2010.

- BERGER, D; SEQUINEL, T.; VARELA, JA; TEBCHERANI, SM; LAZARO, S.R.; SCHMIDT, S. Effect of temperature on SnO₂ glass-ceramic thin films prepared by high gas pressure. *In: Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais*, 2010, Ouro Preto. IX SBPMat, 2010.

- BERGER, D; SEQUINEL, T.; VARELA, JA; TEBCHERANI, SM; LAZARO, S.R.; BENTO, A.C. Nanoindentation studies on glass-ceramic films surfaces obtained by pressure impregnation. *In: Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais*, 2010, Ouro Preto. IX SBPMat, 2010.

- SALVINO J.O.; MOREIRA, ML ; TEBCHERANI, SM ; SEQUINEL, T ; LONGO, E; VARELA, JA. Study of sintering of SnO₂-CoO synthesized by microwave-assisted hydrothermal. *In: Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais*, 2010, Ouro Preto. IX SBPMat, 2010.

Orientador: Prof° Dr° José Arana Varela

Co-orientador: Prof° Dr° Sergio Mazurek Tebcherani

Agência financiadora: FAPESP

Dedico este trabalho aos meus pais
Jose Carlos e Sueli Terezinha

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui o meu agradecimento a todos que contribuíram com a realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. José Arana Varela pela orientação, dedicação, companheirismo e todas as discussões para o andamento deste projeto.

Ao prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani pela co-orientação, paciência, e principalmente pela amizade e suporte em todos os momentos.

Ao prof. Dr. Mario Cilense por todo auxílio, suporte e colaboração durante o desenvolvimento dos trabalhos que realizamos.

A profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete que sempre apoiou e se mostrou uma grande companheira.

Ao prof. Dr. Elson Longo pelo suporte e discussão que muito colaborou no desenvolvimento deste projeto.

Aos profs. Drs. Goran e Zorika Brankovic pelos ensinamentos e amizade.

Ao prof. Dr. Miguel Angel Ramirez que me recebeu e me ajudou muito na chegada a Araraquara.

Ao prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões pela contribuição nas realizações das medidas elétricas.

A todos os professores do programa.

Ao programa de pós graduação em Química do Instituto de Química da UNESP.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao prof. Rene Jose Rodrigues Fernandes (FGV) na contribuição dos conhecimentos para entendimento da pesquisa tecnológica.

A todos os colegas de laboratório (Pedro, Poli, Samara, Danielle, Ranilson, Felipe, Euripedes, Anderson, Juliana, Ederson, Milan, Ronald, Camila, Gisane, Gisele, Guilhermina, Glenda, Silvia, Daniela, Cibele) pelo companheirismo e amizade.

A todos os amigos do Instituto de Química (Murilo, José Renato, Jardes, Tanabi, Marcao, João, Gabriel, Lima Neto, Pia).

A Rose, secretaria do LIEC, que sempre esteve presente.

Ao Tarek, pelas análises de microscopia, pelas conversas e amizade.

A Neide, pelos ensaios de difração de raios X.

Ao pessoal da secretaria da Pós-Graduação, em especial a Adélia, Célia, Sandra e Wenia pelo profissionalismo e prontidão.

E para finalizar estes agradecimentos, gostaria de agradecer em ESPECIAL a minha família (MEUS PAIS JOSE CARLOS E SUELI E IRMÃOS RODRIGO E VANESSA) pela contribuição em todas minhas conquistas, e a ÍRIS que apareceu tão de repente e de uma forma surpreendente me completou, suportou e apoiou em todos os momentos.

RESUMO

Este trabalho consistiu na síntese do titanato de cálcio e cobre (CCTO) a partir do método dos precursores poliméricos (método Pechini). Em seguida o material foi depositado na forma de filmes finos através de dois métodos (*spin coating* e elevada pressão) sobre substrato de silício/LaNiO₃. O método de deposições de solução química pelo *spin coating* foi utilizado para deposição de 10 camadas, variando as temperaturas de calcinação em 500, 600 e 700 °C. Para o método de deposição por elevada pressão partiu dos pós de CCTO na fase cristalina, obtido pela calcinação da resina Pechini. Neste método o sistema pó de CCTO/substrato foi tratado a 340 °C por 32 horas usando 2 MPa de pressão em ar. Para identificar a menor temperatura de cristalização de CCTO, quando os filmes foram tratados por pressão durante um determinado tempo, utilizou-se das técnicas de caracterização de difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura. Os filmes obtidos e tratados por pressão apresentaram-se mais densos e homogêneos em relação aos filmes via *spin coating*. Quando investigadas as propriedades óticas de fotoluminescência observou-se a desordem dos *clusters* TiO₅V_O^Z após tratamento a pressão. Nas caracterizações elétricas e dielétricas ficou evidente a influência da pressão no deslocamento dos *clusters* TiO₆, levando a troca de cargas com o *cluster* TiO₅V_O^Z. Nesta análise percebeu-se o surgimentos de polarons entre as vacâncias de oxigênio e os elétrons desemparelhados do Cu'_{Cu}, o que resultou no aumento da permissividade dielétrica para o filme Si/LNO/CCTO.

Palavras-chave: Filmes finos, deposição química, deposição física, fotoluminescência, propriedades dielétricas.

ABSTRACT

This project consists in the calcium and copper titanate (CCTO) synthesis by chemistry method (Pechini's method). After that, physical and chemical deposition methods were used to obtain CCTO thin films on Si/LNO substrate. CCTO chemical route (Pechini's method) used spin coating to deposit 10 layers and, different thermal annealing at 500, 600 and 700 °C was evaluated. In the other hand, physical deposition used the CCTO powder, and the CCTO/substrate system had treatment at 340 °C for 32 hours and 2 MPa of pressure in air. Both films obtained by chemical and physical methods were characterized by XRD and FEG-SEM. Pressure treatment decreases the CCTO chemical film crystallization temperature to 500 °C, showing more dense and homogeneous films too. Photoluminescence analysis reveals a higher emission signal at intense green light to pressure films, leading to disorder the $\text{TiO}_5V_O^z$ cluster. Electric measurement confirms the TiO_6 clusters displacement from pressure treatment, leading the charge transfers to $\text{TiO}_5V_O^z$ clusters, favoring the polaron origins between the oxygen vacancies and unpaired electrons from the Cu'_{Cu} , increasing the dielectric constant to the Si/LNO/CCTO thin films.

Keywords: Thin films, chemistry deposition, physic deposition, photoluminescence and dielectric properties.

LISTA DE SÍMBOLOS

A = área do eletrodo

α = coeficiente de não linearidade

C = capacitância

C_0 = capacitância com vácuo como dielétrico

d = espessura do filme

E_r = campo elétrico de ruptura

ϵ = permissividade elétrica do material

ϵ_0 = permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N.m}^2$)

I_f = corrente de fuga

κ = permissividade dielétrica

λ = comprimento de onda em nm

θ = ângulo de difração

q = carga elétrica

R = reflectância

s = segundos

t = tempo

T = temperatura

$\tan \delta$ = perda dielétrica

V = tensão elétrica

V_r = tensão de ruptura

LISTA DE ABREVIações

RPM = rotação por minuto

CCTO = titanato de cálcio e cobre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)

LNO = niquelato de lantânio (LaNiO_3)

Si/Pt = substrato de Si/TiO₂/SiO₂/Pt

Si/LNO = substrato de silício/niquelato de lantânio

DRX = difração de raios X

MEV-FEG = microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

TG = termogravimetria

DTA = análise térmica diferencial

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura de algumas células unitárias do titanato de cálcio e cobre, mostrando os octaedros TiO_6	25
Figura 4.1. Ilustração do capacitor MOM montado para a realização da caracterização elétrica.	39
Figura 5.1. Análise térmica e diferencial para a resina Pechini do CCTO usando atmosfera de a) O_2 e b) N_2	42
Figura 5.2 Difratoograma de raios X para o pó de CCTO obtidos a 900 °C em atmosfera de O_2	45
Figura 5.3. Difratoogramas de raios X para os pós de LNO obtidos a 900 °C. ..	46
Figura 5.4. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para os pós de a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e b) LaNiO_3	47
Figura 5.5. DRX de filme de LaNiO_3 depositado sobre substrato de silício com tratamento térmico de 800 °C por 4 h	49
Figura 5.6 MEV-FEG de filme de LaNiO_3 depositado sobre o silício.....	50
Figura 5.7. DRX dos filmes finos de CCTO depositados pelo método químico com tratamento a: a) 340 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.	51
Figura 5.8. MEV-FEG dos filmes de CCTO depositados pelo método químico e tratados a a) 340 °C, b) 500 °C, c) 600 °C; d) 700 °C.	53
Figura 5.9. Imagens das secções transversais obtidas por MEV-FEG para os filmes de CCTO depositados pelo método químico e tratados camada a camada por: a) 340 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.	54
Figura 5.10. Difratoogramas por DRX para os filmes de CCTO depositados por <i>spin coating</i> calcinados há a) 340 °C, b) 500 °C, c) 600 °C e d) 700 °C, seguidos de tratamento a pressão de 2 MPa durante 32 horas na temperatura de 340 °C.	56
Figura 5.11. Difratoogramas de DRX para os filmes de CCTO depositados com o efeito da pressão em 2 MPa, durante 32 horas na temperatura de 340 °C	58
Figura 5.12. Micrografias por MEV-FEG do filme fino de CCTO depositado pelo método físico de tratamento por pressão; sob os planos a) superficial e b) secção transversal.	59

- Figura 5.13. Espectro de fotoluminescência dos filmes finos de Si/LNO/CCTO obtidos via *spin coating* e calcinados a 340 °C, antes e após serem tratados a pressão de 2 MPa, durante 32 horas. 61
- Figura 5.14. Espectro de fotoluminescência dos filmes finos de CCTO obtidos por *spin coating*, com e sem tratamento por pressão, na temperatura de síntese em (a) 500 e (b) 600 °C..... 63
- Figura 5.15. Espectro de fotoluminescência dos filmes finos de CCTO via *spin coating*, calcinado na temperatura de 700 °C com e sem tratamento por pressão e comparando com o filme depositado por efeito da pressão de 2 MPa, na temperatura de 340 °C e durante 32 horas. 64
- Figura 5.16. Densidade de corrente em função do campo elétrico para os filmes finos Si/LNO/CCTO calcinados a (a) 500 °C, (b) 600 °C e (c) 700 °C com e sem pressão. 68
- Figura 5.17. Curva $J \times E$ para o filme de CCTO depositado com efeito da pressão. 73
- Figura 5.18. Comportamento dielétrico dos filmes Si/LNO/CCTO depositados por *spin coating* nas temperaturas de calcinação de (a) 500 °C, (b) 600 °C e (c) 700 °C com e sem tratamento por pressão..... 75

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Filmes finos	21
2.2 Tipos de deposição de filmes finos.....	21
2.3 Titanato de cálcio e cobre e suas aplicações	24
2.4 A propriedade dielétrica do CCTO.....	27
3. OBJETIVOS.....	31
3.1 Geral.....	31
3.2 Específicos	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS:	32
4.1 Síntese do titanato de cálcio e cobre.....	32
4.2 Síntese do niquelato de lantânio	34
4.3 Caracterização dos pós de CCTO e LNO	34
4.4 Limpeza dos substratos.....	35
4.4.1 Deposição do eletrodo condutor sobre o substrato de silício	36
4.4.2 Deposição de filmes finos de CCTO via solução química	36
4.4.3 Influência da pressão sobre os filmes via solução química.....	37
4.4.4 Deposição de filmes finos de CCTO via rota física	37
4.5 Caracterizações dos filmes.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 Caracterizações dos pós de CCTO e LNO.....	42

5.2	Caracterização do substrato Si/LNO	48
5.3	Caracterização dos filmes finos de CCTO.....	51
5.3.1	Síntese dos filmes finos de CCTO via solução química.....	51
5.3.2	Influência da pressão nos filmes de CCTO obtidos via deposição da solução química por <i>spin coating</i>	55
5.3.3	Filmes finos de CCTO obtidos por elevada pressão	57
5.4	Caracterização das propriedades óticas	60
5.5	Caracterização elétrica dos filmes de CCTO.....	66
6.	CONCLUSÕES.....	79
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	80

1. INTRODUÇÃO

Apesar do estudo sobre filmes finos ser recente dentro da comunidade científica, a arte de cobrir outros materiais (os chamados substratos) existe na sociedade há muitos anos, quando o revestimento em ouro de utensílios era utilizado para peças de adorno. Hoje os filmes finos são utilizados para acrescentar propriedades às superfícies dos substratos, associando a uma redução de custo pela fina camada utilizada.

Algumas técnicas tradicionais de deposição de filmes em substratos, tais como, a deposição de solução química através de rotação (*spin coating*), o *spray* eletrostático, a deposição de soluções iônicas e a pulverização catódica (*sputtering*), dentre outras, utilizam temperaturas relativamente baixas para formação de filmes finos homogêneos.

Os filmes finos resultam em óxidos metálicos sob os substratos a partir dos sais precursores que, por sua vez, são originários de compostos organometálicos, de sais solúveis ou de outras fontes diferentes de óxidos.

Uma maneira diferente de gerar filmes finos em relação às metodologias tradicionais é apresentada neste trabalho [1].

Esta diferente ideia de preparação de filmes finos consiste no tratamento com pressão (igual ou superior a 2 MPa) por determinado tempo, em temperatura, normalmente abaixo das temperaturas usadas nos métodos tradicionais.

Outras vantagens desta metodologia é que o filme fino pode ser obtido por deposição direta do óxido ou a partir dos sais precursores, além do tempo de tratamento definir o aumento da cristalinidade dos referidos filmes.

Em busca de novos materiais com apelo para deposições em filmes finos, um material que tem chamado atenção dos pesquisadores é o titanato de cálcio e cobre (CCTO) [2], devido sua aplicação e características para a miniaturização de dispositivos eletrônicos, como por exemplo, os dispositivos de memória resistiva. Este composto tem apresentado alto valor de permissividade dielétrica, associado à baixa variação na perda dielétrica em baixa frequência [3].

Os materiais dielétricos são assim classificados pela sua capacidade de armazenar cargas, ou, em outros termos, alinhar sua estrutura iônica após a aplicação de um campo elétrico externo, processo esse denominado de polarização. Estes materiais são encontrados em todos os circuitos eletrônicos, surgindo à necessidade das tecnologias atuais em melhorar sua polarização em busca da miniaturização dos capacitores e dos dispositivos de memória. O parâmetro que rege a capacidade de polarização dos dielétricos é a sua permissividade dielétrica (k).

Os materiais com estrutura perovskita geralmente apresentam elevados valores de permissividade dielétrica. Neste contexto, ganha destaque o titanato de cálcio e cobre apresentando um valor de k na ordem de 10^5 , permanecendo estável em um faixa de temperatura compreendida entre 350 e 600 °C [3].

Os defeitos estruturais geralmente apresentados pelos materiais com estrutura perovskita, como ordem-desordem entre os *clusters* e a presença de vacâncias de oxigênio, favorecem também o caráter fotoluminescente, propriedade que recentemente foi reportada para o CCTO [4].

Pela multifuncionalidade relatada para o titanato de cálcio e cobre, esta tese de doutorado propôs o estudo de filmes finos de CCTO. Este material foi sintetizado pelo método Pechini (método dos precursores poliméricos).

Visando aprimorar as propriedades do CCTO foram utilizadas duas técnicas de deposição de filmes, uma deposição através da solução química pelo *spin coating* e outra técnica envolvendo elevada pressão, sendo possível controlar a influência de variáveis como tempo, temperatura e pressão sobre as propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas dos filmes finos de CCTO.

A deposição e o tratamento dos filmes finos de CCTO envolvendo elevada pressão foram testados com a finalidade de provocar desordem nos *clusters* TiO_6 do titanato de cálcio e cobre, mirando a formação e a troca de elétrons com *clusters* $\text{TiO}_5V_O^Z$, etapa necessária para melhorar a emissão fotoluminescente e a propriedade dielétrica dos filmes finos de CCTO.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Filmes finos*

A preparação de filmes finos é considerada uma arte muito antiga, ao mesmo tempo em que contrasta com a tecnologia refinada dos dias atuais para obtenção desses revestimentos [5]. Historicamente, tem-se o registro de uma imagem na superfície de uma tumba do Egito Antigo, datada de 2500 a.C., referente ao cobrimento de pedras e outros utensílios com ouro derretido, resultando em peças de adorno. Por sua vez, o ouro sempre foi muito utilizado em camadas protetoras e ornamentais, devido a sua beleza e a durabilidade. As camadas de recobrimento de ouro possuíam uma espessura média de aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$ [5, 6].

Hoje em dia, procura-se desenvolver filmes finos para adicionar novas propriedades às superfícies dos substratos. Essas novas propriedades estão associadas às adições de dopantes ou aditivos que acarretem em modificações nas propriedades de origem. As alterações nas propriedades, sejam elas físicas ou químicas, muitas vezes são fundamentais para a melhoria na aplicabilidade do material em desenvolvimento [7].

2.2 *Tipos de deposição de filmes finos*

Os filmes presentes na superfície de um substrato podem diferenciar-se entre si quanto a cristalinidade, a estabilidade química, a transmissão óptica e outras propriedades físico-químicas [7]. Por sua vez, as modificações nas

superfícies dos materiais são dependentes da escolha da técnica de síntese mais adequada, sendo elas classificadas em deposições químicas e/ou físicas.

As deposições químicas ocorrem quando as soluções (resinas, fluidos, etc.) são depositadas sobre a superfície de um substrato sólido, sofrendo posteriores tratamentos (em geral, térmicos) até formar a fase final do filme.

Algumas técnicas de deposição química de filmes são: a de *spin coating* [8 - 13], a de soluções iônicas de metais [14, 15] e a por vapor químico [16 - 18].

A deposição acoplada por *spin coating* [8 - 13] é uma técnica comum para a síntese de filmes finos. Este método utiliza soluções organometálicas com viscosidade controlada, que são aplicadas (na forma de gotas) sobre um substrato que é submetido à determinada rotação. A força centrífuga proveniente da rotação favorece o espalhamento de uma fina camada úmida na superfície do substrato. Após o tratamento térmico tem-se a obtenção do filme [9, 10].

A deposição de soluções iônicas de metais [14, 15] consiste na atração elétrica do metal com um substrato condutor, semelhante à oxidação/redução ocorrida em um processo eletroquímico. A fase final do filme é obtida após oxidação do metal depositado.

A deposição por vapor químico [16 - 18] utiliza um gás como precursor, o qual é condensado sobre a superfície do substrato. Geralmente são usados gases de haletos, hidretos e alguns gases organometálicos.

Por outro lado, as deposições físicas utilizam métodos mecânicos, eletromecânicos ou termodinâmicos (por exemplo, eletroquímico) para a formação de filmes sólidos. Estas técnicas não alteram as características

químicas do material depositado. As técnicas de deposição com arco catódico [19], de pulverização catódica ou *sputtering* [21, 22], de deposição de spray eletrostático [23], de eletroforese [24] e de deposição por meio da pressão [1], são exemplos de técnicas físicas de deposição.

A deposição com arco catódico [19] é semelhante a um feixe de elétrons, onde o cátodo é transferido para o substrato através de um denso plasma criado por uma alta densidade de corrente e densidade de potência. Uma limitação desta técnica, é que ela só se aplica a amostras sólidas condutoras [20].

A técnica de pulverização catódica ou *sputtering* [21, 22] utiliza um plasma para pulverizar partículas de um alvo. O alvo é composto pelo óxido ou metal pelo qual se deseja formar o filme. Esta técnica é muito usada para fabricação de dispositivos eletrônicos pela facilidade em controlar a espessura do filme, a taxa de deposição e a baixa temperatura exposta ao alvo [21].

A deposição de spray eletrostático [23] e de eletroforese [24] utilizam basicamente o mesmo mecanismo. Ambas as técnicas utilizam um campo elétrico para atrair nanopartículas polarizadas, que estão dispersas em um líquido, para um dos polos (positivo ou negativo) onde se encontra o substrato.

A deposição por meio da pressão [1] é uma técnica recente que produz filmes a partir de óxidos ou compostos precursores e pode produzir o filme ou aumentar a cristalinidade do mesmo, dependendo do tempo de exposição da amostra à técnica [1, 25]. Devido à influência da pressão os filmes são gerados em temperaturas relativamente baixas quando comparado a outros métodos físicos usuais.

Estes métodos de deposição de filmes finos diferenciam-se entre si principalmente pela taxa de deposição, temperatura do substrato durante a deposição, materiais precursores utilizados no processo, equipamento necessário e na qualidade dos filmes resultantes [25, 26].

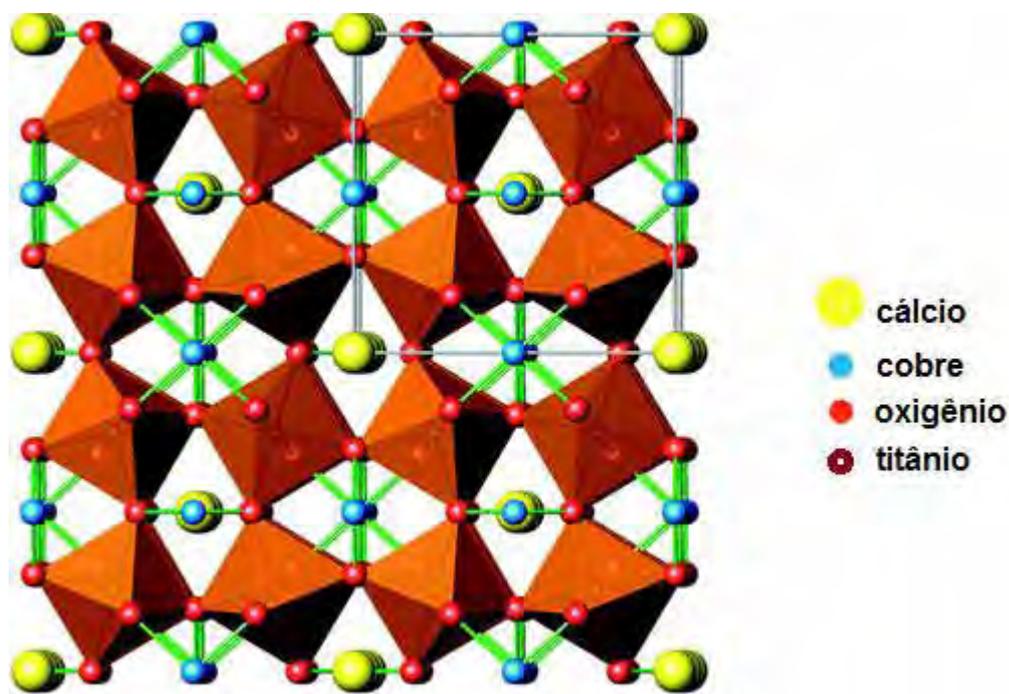
Os filmes formados por essas diferentes técnicas podem ser modificadores das propriedades mecânicas, através do modo elástico, dureza ou tenacidade [27, 28], das propriedades elétricas [29], das propriedades ópticas de transmitância [30] e de luminescência [31], que até agora foram estudadas.

2.3 Titanato de cálcio e cobre e suas aplicações

Alguns óxidos apresentam propriedades características quando na forma de filmes finos. Algumas propriedades específicas de certos filmes finos são investigadas para aplicações tecnológicas, exemplo disto, são os filmes finos compostos com estrutura da perovskita, mais comumente os titanatos.

O titanato de cálcio e cobre (CCTO) é um exemplo disto e possui a estrutura cristalina representada na figura 3.1.

Figura 2.1. Estrutura de algumas células unitárias do titanato de cálcio e cobre, mostrando os octaedros TiO_6



Fonte: C.C. Homes et. al. [2]

O CCTO ilustrado na figura 3.1 possui uma estrutura cúbica típica das perovskitas, com o cálcio presente nos vértices e no centro deste cubo, o cobre ocupando as faces e arestas da célula, que ainda contem octaedros de oxigênio inclinados com o átomo de titânio no centro destes octaedros. A estrutura do CCTO tem se revelado altamente estável ao ponto de não sofrer transições de fase durante tratamento térmico [2, 32].

Pelo fato do CCTO apresentar elevada permissividade dielétrica à temperatura ambiente (κ na ordem de 10^4 - 10^5) [3, 33], e não apresentar variações na região de baixa frequência em amostras tratadas entre 350 e 600 °C [2, 34], esta perovskita surge como uma boa alternativa para aplicação em dispositivos microeletrônicos [3, 33, 35].

Desta forma, pode-se perceber que a faixa de temperatura para aproveitamento desse material é bastante extensa.

Nos últimos anos muitos autores [9, 34, 36] têm estudado o CCTO na forma de filmes finos, principalmente para melhor entender os mecanismos de suas elevadas propriedades físicas, bem como para a viabilização de sua aplicação em dispositivos microeletrônicos.

Os filmes de CCTO têm sido obtidos em substratos de silício/platina a partir das técnicas comuns de deposição de filmes, sejam as químicas ou as físicas. O método de sol-gel permite o controle da espessura durante a deposição do filme, o que possibilita uma avaliação na dependência da espessura sobre as propriedades elétricas do material [9, 36].

Um problema encontrado na deposição de filmes finos de CCTO sobre substratos de silício/platina é a interação entre a platina do substrato e o próprio filme. A difusão da platina com o filme acaba prejudicando os resultados das medidas elétricas e dielétricas destes filmes.

Procurando corrigir o problema da difusão da platina no filme de CCTO, têm-se depositado óxidos metálicos como eletrodos no lugar da platina. Os óxidos metálicos com propriedade de eletrodo são chamados de óxidos condutores e os mais usados são os de cobaltato de lantânio e estrôncio, de aluminato de lantânio, de niquelato de lantânio e de rutênio entre outros [37, 38].

Estudos no comportamento elétrico do CCTO, por meio da curva corrente *versus* tensão mostram que este material apresenta um coeficiente não-linear (α) compreendido entre 10 - 900 [39, 40]. Por apresentar um

coeficiente não-linear mais elevado que os materiais à base de SnO_2 , viabiliza o CCTO para aplicação como varistores [41].

Devido à estrutura típica da perovskita do CCTO, materiais como titanatos apresentam caráter fotoluminescente a temperatura ambiente devido a transferência de carga entre dois *clusters*, que são, o TiO_5 e o TiO_6 . A transferência de carga ocorre pela redução da energia da banda proibida (*gap*) na estrutura desordenada gerada pelos novos níveis na banda de valência e de condução [4, 42, 43].

Filmes de CCTO tratados em diferentes temperaturas apresentaram propriedades fotoluminescentes devido à vacância de oxigênio existente nos *clusters* do material precursor, independente do material constituinte do substrato [44].

2.4 A propriedade dielétrica do CCTO

A propriedade dielétrica do titanato de cálcio e cobre tem sido reportada em função da estrutura da perovskita que contribui aos bons resultados encontrados [46].

Também é relatada a elevada permissividade dielétrica do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pela característica ferroelétrica que se assemelha ao titanato de bário. É sugerido que a elevada permissividade dielétrica ocorre pela assimetria no *cluster* TiO_6 , gerando dipolos polarizáveis [47].

Todavia, o CCTO não apresenta nenhuma alteração estrutural e seu grupo espacial (*Im-3*) não possui simetria que confirme esta relação, descontinuando a relação com o comportamento ferroelétrico [3].

As teorias que explicam o comportamento dielétrico do CCTO começaram a ser mais aceitas a partir do estudo do titanato de cálcio (CaTiO_3). O titanato de cálcio é outro material com estrutura perovskita, que pode ser transformado em $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ apenas pela adição molar de cobre. A adição de cobre nos compostos de titanatos (de bário, estrôncio e cálcio) resulta em altas constantes dielétricas, que estão associadas à criação de barreiras de contorno de grãos (teoria conhecida pela sigla em inglês GGBL – *grain boundary barrier layer*) [48]. Esta teoria surgiu a partir do estudo da resistividade dos grãos semicondutores de materiais termistores, relacionando as propriedades elétricas deste material à formação de uma camada isolante na região dos contornos dos grãos.

Uma evolução da teoria de contorno de grãos foi proposta através do efeito de dopantes doadores e aceptores de elétrons na formação da camada isolante, levando Sinclair e colaboradores [49] a simplificar a teoria em função destas barreiras internas formadas pelos dopantes (sigla em inglês IBLC – *internal barrier layer capacitor*). Estes autores também obtiveram o titanato de cálcio e cobre com diferentes temperaturas e atmosferas, revelando que a propriedade dielétrica deste material não depende de tratamentos térmicos após o processo de sinterização [49].

A associação da teoria da barreira interna com o tamanho médio de grão permite supor que partículas menores resultem em mais contornos de grãos, gerando um aumento no acúmulo de carga [50].

Por outro lado, estudos posteriores revelaram que as propriedades dielétricas do CCO obtidos em diferentes tempos de sinterização também podem resultar em um aumento da permissividade dielétrica, mesmo com o

material mantendo sua microestrutura (sem crescimento de grão) [51]. Isto porque, tratamentos térmicos com tempo prolongado geram algumas estruturas orientadas aleatoriamente (domínios de grãos) no interior dos grãos. A orientação aleatória induz a formação de defeitos planares responsáveis por uma alta permissividade dielétrica [33, 52].

Procurando explicar os bons resultados da permissividade dielétrica do CCTO, Fang e outros [52] sugeriram que, se em um único grão existirem inúmeros domínios, grãos maiores aumentariam a permissividade dielétrica devido ao maior volume de domínios [2, 33].

Mais recentemente, um novo modelo foi criado para elucidar o comportamento dielétrico do titanato de cálcio. O modelo conhecido como o modelo das nano barreiras (sigla em inglês NBLC – *nanosized barrier layer capacitor*) leva em conta os domínios de grãos (parâmetros intrínsecos) e a barreira interna (IBLC) que são parâmetros extrínsecos.

A teoria das nano barreiras postula que os defeitos planares provenientes dos domínios de grãos resultam também em defeitos polarônicos (polaron). O defeito polarônico é o aprisionamento de um elétron em certos sítios da estrutura (como por exemplo, uma vacância), capaz de provocar distorções nas ligações locais [53-55].

A associação de barreiras nanométricas com a presença do polaron, no caso do CCTO, é definida pela notação de Kröger-Vink $\text{TiO}_5.V_O^\bullet-Cu'_{Cu}$ [55], o que permite um bom entendimento para o aumento da permissividade dielétrica, mesmo que exista uma redução da resistividade do titanato de cálcio e cobre.

Através da espectroscopia de impedância pode-se estabelecer a correlação entre a natureza, o tamanho de grãos e dos contornos de grãos para a propriedade dielétrica. Comumente, observam-se barreiras de potenciais em baixas frequências e polarização dipolar da estrutura do grão em altas frequências [40].

A maior contribuição para a permissividade dielétrica do CCTO é proveniente das barreiras de potenciais formadas nos contornos de grãos quando as frequências são inferiores a 10 kHz [54, 69]. Já em frequências altas (até 1 MHz) a contribuição da propriedade dielétrica vem dos grãos [54, 69]. A redução da permissividade dielétrica na região interna dos grãos ocorre porque a alta frequência não gera energia suficiente para orientar os dipolos intragranulares.

Conhecendo as características do titanato de cálcio e cobre, neste trabalho de doutorado foi proposto o estudo e a influência da pressão sobre a estrutura dos filmes finos de CCTO com a finalidade de melhorar seu comportamento dielétrico, bem como sua emissão de fotoluminescência. A descrição da metodologia para a realização deste estudo está detalhada a seguir.

3. OBJETIVOS

Esta tese de doutorado teve como objetivos:

3.1 *Geral*

Sintetizar e caracterizar filmes finos de titanato de cálcio e cobre depositados pela técnica convencional de *spin coating* investigando a influência da pressão na síntese dos filmes finos.

3.2 *Específicos*

Reduzir as temperaturas necessárias para a formação dos filmes finos de CCTO obtidos por deposição da solução química pela técnica de *spin coating* com o auxílio do tratamento à elevada pressão.

Avaliar o efeito da pressão sobre a ordem-desordem dos filmes cristalinos de CCTO por meio do comportamento fotoluminescente.

Averiguar as interferências da pressão nas regiões internas e nos contornos de grãos buscando uma melhoria nas propriedades dielétricas para os filmes finos de CCTO.

Comparar as vantagens e desvantagens entre as técnicas de deposição dos filmes finos aplicadas nesse trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS:

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram estudadas duas técnicas diferentes de sínteses de filmes finos de titanato de cálcio e cobre depositados em substratos de silício/niquelato de lantânio e as propriedades destes filmes foram investigadas. A metodologia adotada no desenvolvimento deste trabalho está descrita a seguir.

4.1 Síntese do titanato de cálcio e cobre

O CCTO foi obtido via método químico, pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) [56-58]. Devido à grande reatividade do isopropóxido de titânio com a água presente na atmosfera (umidade) e também, em função da higroscopia dos reagentes de carbonato de cálcio hidratado e de carbonato de cobre básico, prepararam-se soluções estáveis dos cátions metálicos com citratos para garantir a estequiometria do composto final.

Devido o isopropóxido de titânio (Aldrich, 99,999 %) ser muito reativo com a água, dissolveu-se este alcóxido em álcool isopropílico (Synth 99,5 %). Na solução alcoólica de titânio foi adicionado ácido cítrico (Aldrich, 99,5%) na razão molar de 4 partes de ácido cítrico para 1 parte de íon de titânio.

Após a formação do citrato de titânio adicionou-se água e aqueceu-se a 70 °C, por 4 horas, garantindo a eliminação do álcool isopropílico. Com este processo, substituiu-se o solvente de álcool isopropílico da solução de citrato de titânio pela água.

O citrato de cálcio e o citrato de cobre foram obtidos separadamente. Para isso, os reagentes de carbonato de cálcio hidratado (Aldrich, 99,999 %) e de carbonato de cobre básico (Aldrich, 99,99 %) foram inicialmente dissolvidos em água sob aquecimento a 70 °C. Em seguida, adicionaram-se a razão molar de quatro partes de ácido cítrico para cada parte de íon metálico.

Os citratos de titânio, de cálcio e de cobre foram padronizados por gravimetria, com posterior análise por difração de raios X, para quantificar os cátions presentes em cada solução de citrato.

A padronização gravimétrica permitiu a mistura estequiométrica das soluções de citratos. A homogeneização das soluções de citratos ocorreu à temperatura de 80 °C.

A polimerização da resina Pechini, favorecida pela adição etilenoglicol (Synth, 99 %) na proporção de 1 íon metálico : 16 etilenoglicol e em temperatura próxima 90 °C, foi percebida pela presença de uma solução límpida e azulada [60].

Controlando-se a quantidade de água na solução Pechini de CCTO, obteve-se uma solução com viscosidade de 20 cP. Esta viscosidade foi mantida para a posterior formação dos filmes finos via deposição da solução química utilizando-se o *spin coating*.

O tratamento térmico da solução Pechini a 400 °C durante o período de 4 horas favoreceu a eliminação da matéria orgânica. Já o pó de CCTO foi obtido após a calcinação a 900 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 8 horas e em presença de fluxo de O₂.

4.2 Síntese do niquelato de lantânio

A síntese do niquelato de lantânio (LaNiO_3 , LNO) também foi realizada pelo método Pechini. Os sais de nitrato de níquel hexahidratado (Aldrich, 99,5 %) e de carbonato de lantânio (Aldrich, 99,9 %) foram dissolvidos em água separadamente, em duas soluções distintas. Nas duas soluções foi adicionado ácido cítrico na razão molar 4:1.

Com a realização das gravimetrias da solução de citrato de níquel e da solução de citrato de lantânio, determinou-se a concentração de sólidos presentes nas soluções.

Em seguida os citratos foram misturados estequiometricamente para a formação do LNO.

A polimerização desta solução ocorreu após adição de etilenoglicol na razão molar de 1 íon metálico : 16 etilenoglicol e aquecimento a 90 °C. A solução Pechini de LNO teve sua viscosidade mantida em 20 cP através do controle da quantidade de água na solução. Esta viscosidade foi utilizada para a posterior deposição dos filmes finos.

O niquelato de lantânio, na forma de pó, foi obtido após tratamento térmico da solução Pechini a 400 °C por 4 horas para eliminação da matéria orgânica, com posterior calcinação a 900 °C por 4 horas.

4.3 Caracterização dos pós de CCTO e LNO

Com a finalidade investigar as possíveis perdas de massa, as transições de fases ocorridas, além de determinar a temperatura e a atmosfera ideal para a formação do composto titanato de cálcio e cobre realizou-se a análise térmica

simultânea TG/DTA (NETZSCH – Thermische Analyse). O TG/DTA foi realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa constante de aquecimento de 5 °C/min, tanto em atmosfera oxidante de O₂, como em atmosfera redutora de N₂.

OS pós do titanato de cálcio e cobre e do niquelato de lantânio, tiveram seus planos de difração verificados por difração de raios X (Rigaku modelo RINT2000) usando radiação CuK α , na faixa 2 θ entre 20-80° com passo de varredura de 0,04 °/s.

Para análise morfológica, os pós de CCTO e LNO foram triturados em almofariz para desaglomerar os grãos. Uma amostra de 0,1 mg de cada desaglomerado de óxido foi disperso em 2 mL de álcool isopropílico (Synth 99,5 %) através de banho ultrassônico. Uma gota desta dispersão foi depositada sobre um substrato de silício e secada em estufa a 80 °C. Em seguida, os pós de CCTO e de LNO sobre os substratos de silício tiveram suas morfologias observadas no microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (JEOL JSM-7500F).

4.4 Limpeza dos substratos

Os filmes finos foram preparados em substrato de silício por meio de deposição da solução química Pechini, utilizando-se a técnica de *spin coating*, e através da técnica de deposição física do pó utilizando elevada pressão.

Os substratos foram lavados em solução tensoativa contendo 10 % de Extran[®], seguidos de banhos ultrassônicos em álcool isopropílico e água

destilada. Assim os substratos de silício ficaram limpos para receber os filmes finos segundo as técnicas descritas a seguir.

4.4.1 Deposição do eletrodo condutor sobre o substrato de silício

Sobre o substrato de silício (100) foram depositadas três camadas de niquelato de lantânio, formando o substrato condutor de silício/LNO. As deposições da solução Pechini de niquelato de lantânio ocorreram pela da técnica *spin coating*, em rotação de 4000 RPM, durante 30 segundos.

Após a deposição de cada camada do LNO realizou-se o tratamento térmico a 400 °C, com taxa constante de aquecimento de 2 °C/min durante o período de 8 horas para eliminação da matéria orgânica. Em seguida, a cada tratamento térmico o sistema foi submetido à sinterização em 800 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min durante 4 horas, em forno convencional, obtendo-se assim os substratos de Si/LNO.

4.4.2 Deposição de filmes finos de CCTO via solução química

A partir da resina Pechini com a viscosidade controlada em 20 cP, depositaram-se 10 camadas da resina de CCTO pela técnica de *spin coating* sobre os substratos de Si/LNO. Após a deposição de cada camada de resina de CCTO, aqueceu-se o substrato a 340 °C por 4 horas para eliminação da matéria orgânica.

A fim de se observar a cristalização na formação dos filmes finos em função da temperatura, os filmes foram calcinados em temperaturas diferentes

de 500, 600 e 700 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 3 °C/min durante 4 horas.

4.4.3 Influência da pressão sobre os filmes via solução química

Depois de calcinados em diferentes temperaturas, os filmes depositados pelo método de *spin coating* foram expostos ao tratamento com pressão, durante determinado tempo [1]. Neste processo, os filmes de CCTO foram submetidos às condições de 340 °C por 32 horas e 2 MPa de pressão em ar para investigar o efeito da influência da pressão nos filmes finos de CCTO já cristalinos. Estes parâmetros de temperatura, tempo e pressão utilizados aqui foram determinados em trabalhos prévios [1, 25, 27].

4.4.4 Deposição de filmes finos de CCTO via rota física

A técnica de deposição por pressão também foi utilizada para sintetizar uma camada de CCTO sobre os substratos de Si/LNO. Neste método o pó de óxido de CCTO foi disperso em álcool isopropílico, gotejando de 3 a 4 gotas sobre a superfície do substrato Si/LNO. A dispersão do pó de CCTO em álcool garante uma melhor homogeneidade de deposição do pó sobre a superfície do substrato.

Após secagem do álcool em temperatura ambiente, o sistema formado pelo pó de CCTO espalhado sobre a superfície do Si/LNO foi inserido dentro de uma bomba calorimétrica hermeticamente fechada, onde foi inserido aproximadamente 0,8 MPa de ar atmosférico com o auxílio de um compressor de ar. Após aquecimento a 340 °C, a pressão dentro da bomba calorimétrica

atingiu 2 MPa. O tratamento a 340 °C e 2 MPa de pressão foi mantido durante 32 horas.

4.5 Caracterizações dos filmes

Os filmes finos de CCTO foram caracterizados por difração de raios X (Rigaku modelo RINT2000) usando a técnica de ângulo rasante, variando o θ entre 20-60° com passo de varredura de 0,02 °/s.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (JEOL JSM-7500F, *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*) para verificação da morfologia superficial e determinação da espessura dos filmes pela análise da secção transversal.

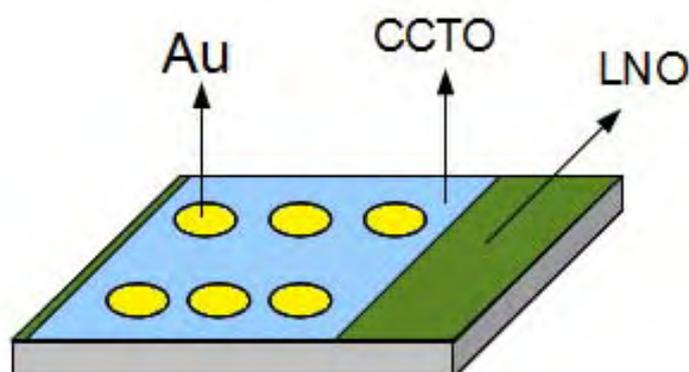
As imagens na microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG) foram obtidas através da detecção dos elétrons secundários [61] para a superfície dos filmes. Estes elétrons secundários são extraídos da amostra através de interações inelásticas entre a amostra e os elétrons do feixe. Este modo de varredura é usado para as obtenções de imagens de alta definição que permite uma análise topográfica da superfície [61, 62].

Na secção transversal dos filmes, além da detecção dos elétrons secundários, foi também utilizada à detecção de elétrons retroespalhados. Neste modo, o feixe de varredura do microscópio extrai os elétrons de maior energia da amostra através de interações elásticas [62]. Assim, materiais com maiores números atômicos apresentam uma maior densidade eletrônica em relação a matérias com menores números atômicos, resultando em imagens com maiores brilhos. Desta forma, o modo de detecção de elétrons retroespalhado torna-se muito útil para análise da composição [61, 62].

As propriedades ópticas de fotoluminescência dos filmes finos de CCTO foram determinadas por meio de um monocromador da marca *Thermo Jarrel Ash Monospec 27* com o fotomultiplicador *Hamamatsu R955* acoplado, utilizando-se laser iônico de criptônio (*Coherent Innova 200*) com comprimento de onda do laser de 350 nm e com potencia nominal de 60 mW. Nesta caracterização, o laser iônico atinge a superfície do filme de CCTO, provocando a excitação de seus elétrons para níveis de energia superiores. O posterior decaimento dos elétrons para seus níveis de energia padrão resultam na emissão da fotoluminescência.

As propriedades elétricas e o caráter ôhmico dos filmes finos de CCTO foram estudas através da curva corrente versus tensão e pela técnica de espectroscopia de impedância. As medidas elétricas foram realizadas em um sistema tipo capacitor MOM (metal-óxido-metal), constituída de substrato de LNO, filme de CCTO e ouro como eletrodo superior, como ilustrado na figura 4.1.

Figura 4.1. Ilustração do capacitor MOM montado para a realização da caracterização elétrica.



Fonte: próprio autor

A não linearidade na corrente-tensão dos filmes foi estudada usando uma fonte de tensão (Keithley 6430), sendo as curvas de densidade de corrente (J) vs campo elétrico (E), obtidas a partir da corrente elétrica (I) gerada quando as amostras foram submetidas a uma diferença de potencial (V), conforme a equação 4.1,

$$J = \frac{I}{A} \qquad E = \frac{V}{d} \qquad 4.1$$

sendo que, J é a densidade de corrente em mA/cm², I é a corrente elétrica em mA, A é a área do eletrodo em cm², E é o campo elétrico em V/cm, V é a diferença de potencial em volt e d é a espessura do filme em cm.

O coeficiente não linear α da curva $J \times E$ foi obtido através da regressão linear entre 1 mA/cm² e 10 mA/cm². Das curvas de densidade de corrente versus campo elétrico foi possível determinar o campo de ruptura E_r , que é o campo elétrico quando a densidade de corrente é igual a 1 mA/cm², e a corrente de fuga I_f que pôde ser determinada quando o campo elétrico é igual a 80% do campo de ruptura.

As medidas de espectroscopia de impedância com varredura entre 10 Hz a 1 MHz foram realizadas usando o potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT30 com um módulo de análise de resposta em frequência. Através da conversão das partes real Z' e imaginárias Z'' da impedância em capacitância real C' e imaginária C'' pela equação 4.2,

$$C' = \frac{Z''}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot |Z|} \qquad C'' = \frac{Z'}{(2 \cdot \pi \cdot f \cdot |Z|)} \qquad 4.2$$

sendo $|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$, sendo possível determinar a permissividade dielétrica (κ) pela equação 4.3:

$$\kappa = \sqrt{\left(\frac{C' \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A}\right)^2 + \left(\frac{C'' \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A}\right)^2} \quad 4.3$$

sendo, d a espessura do filme em metros, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$) e A a área do eletrodo em m^2 . A propriedade dielétrica obtida pela equação 4.3 é muito importante para a miniaturização de dispositivos microeletrônicos, pois seu elevado valor indica uma maior capacidade de armazenamento elétrico.

A perda dielétrica ($\tan \delta$) foi calculada pela equação 4.4:

$$\tan \delta = \frac{C'' \cdot d / \varepsilon_0 \cdot A}{C' \cdot d / \varepsilon_0 \cdot A} \quad 4.4$$

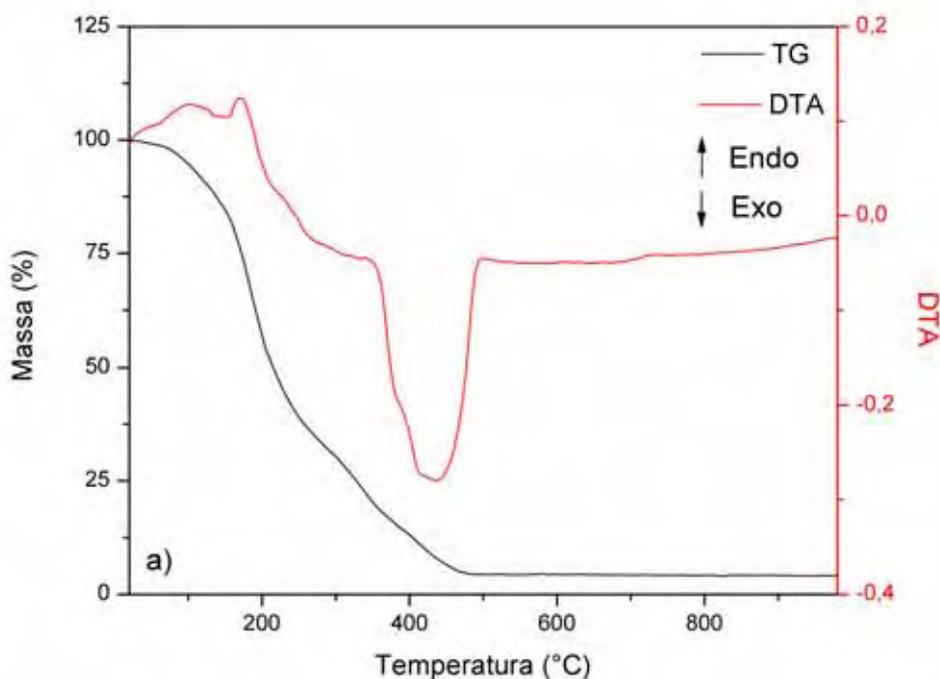
A perda dielétrica está associada à energia absorvida pelo capacitor, ou seja, é a razão entre a dissipação e o armazenamento de energia descrita pelas porções imaginárias C'' e reais C' da capacitância na equação 4.4.

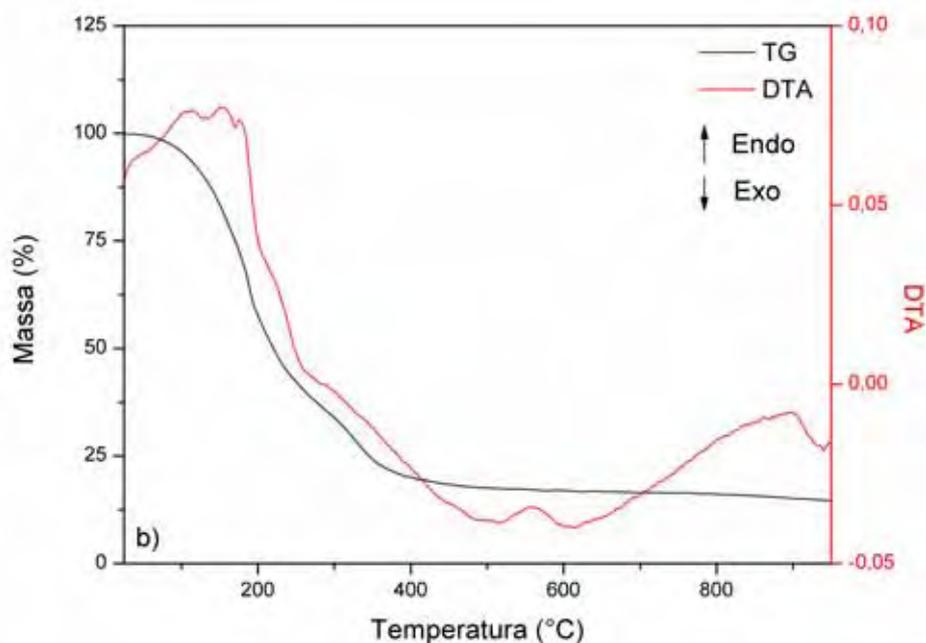
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações dos pós de CCTO e LNO

Após a preparação da solução Pechini de titanato de cálcio e cobre, foi realizada a análise térmica simultânea TG/DTA para determinar a atmosfera ideal a ser utilizada na síntese do CCTO. A figura 5.1 ilustra as perdas de massa e as transições de fases para o CCTO, obtidos na TG/DTA.

Figura 5.1. Análise térmica e diferencial para a resina Pechini do CCTO usando atmosfera de a) O_2 e b) N_2 .





Fonte: próprio autor

As análises térmicas por TG/DTA do CCTO apresentada na figura 5.1, indicam uma perda inicial de massa próximo a 50 %, referente à massa de etilenoglicol e água, até uma temperatura de aproximadamente 200 °C seja para atmosfera de O₂ como a de N₂.

O contínuo aquecimento até 400 °C provocou a perda de massa proveniente da queima da matéria orgânica (decomposição dos grupos carboxílicos) em 45 % e 30 %, para as atmosferas de O₂ e N₂, respectivamente.

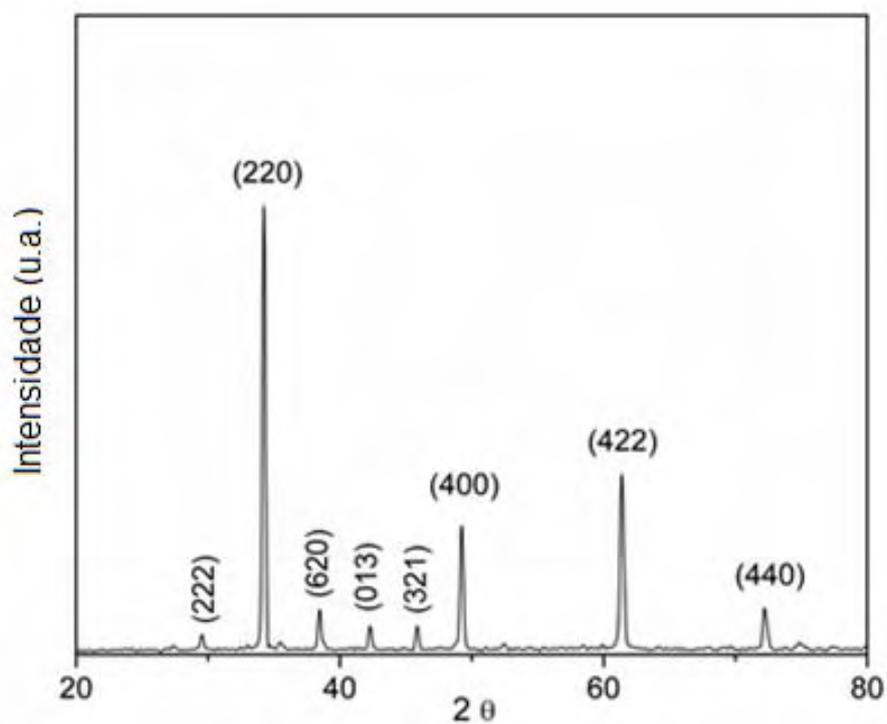
Na temperatura superior a 450 °C, as variações das curvas de massa da TG/DTA foram em função das diferentes atmosferas. Quando se utilizou a atmosfera de oxigênio, não houve variação significativa de massa após 450 °C e a fase de CCTO foi obtida (figura 5.1 a).

Já para a atmosfera de nitrogênio (figura 5.1 b), na faixa de temperatura entre 400 °C e 1000 °C é possível observar a perda de massa de aproximadamente 6%, devido à eliminação residual gradativa de matéria orgânica, retardada pela presença da atmosfera de nitrogênio. A atmosfera redutora também pode contribuir para uma redução do cobre (de Cu^{+2} para Cu^{+1}), sendo uma possível explicação para os dois picos de transição de fase na curva diferencial, em 580 °C e em 900 °C (figura 5.1b), porém outras análises são necessárias (por exemplo, espectroscopia de fotoelétrons).

A melhor condição de síntese para o CCTO foi quando se utilizou a atmosfera de oxigênio, a temperatura de calcinação de 900 °C e a taxa constante de aquecimento de 5 °C/min, sendo estas condições adotadas para a síntese do CCTO neste trabalho.

A investigação da presença de fases para o CCTO se deu pela técnica de difratometria de raios X a partir do pó e está ilustrada na figura 5.2.

Figura 5.2 Difratoograma de raios X para o pó de CCTO obtidos a 900 °C em atmosfera de O₂.

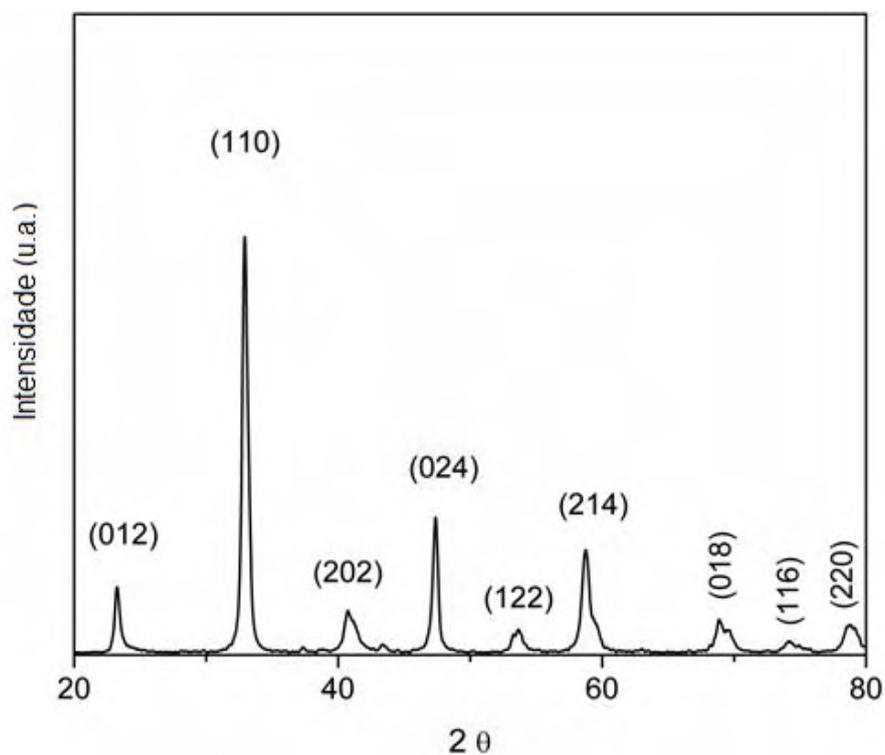


Fonte: próprio autor

De acordo com a figura 5.2, percebe-se a formação apenas da fase cúbica com grupamento espacial ($Im-3$) do CCTO, quando comparado com a ficha JCPDS n° 75-2188.

O niquelato de lantânio também foi caracterizado pela técnica de difratometria de raios X e o difratograma pode ser observado na figura 5.3

Figura 5.3. Difratogramas de raios X para os pós de LNO obtidos a 900 °C.

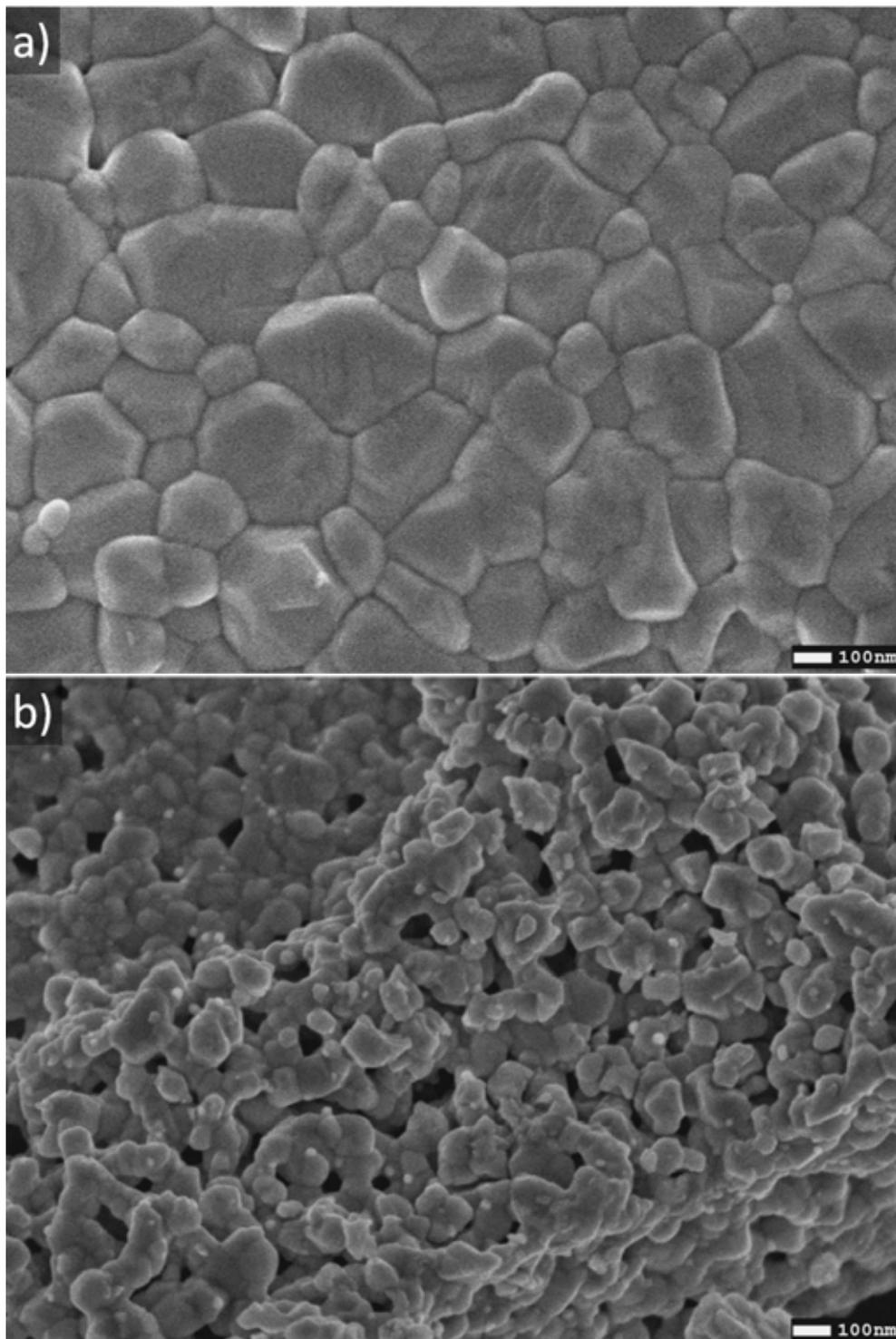


Fonte: próprio autor

A fase do niquelato de lantânio do difratograma da figura 5.3 é coerente com a ficha JCPDS n° 79-2451.

A figura 5.4 ilustra a morfologia dos pós de CCTO e de LNO, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura com efeito de campo (MEV-FEG).

Figura 5.4. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para os pós de a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e b) LaNiO_3 .



Fonte: próprio autor

De acordo com a figura 5.4 a, pode-se perceber que a micrografia do CCTO apresenta uma região de aglomerados de partículas com distribuição bem variada. A estimativa do tamanho médio de aglomerados determinados no próprio software do equipamento de MEV-FEG foi da ordem de 200 nm.

Referente à figura 5.4 b, o LNO também é possível verificar a presença de muitos aglomerados, porém, com maior homogeneidade entre os tamanhos de aglomerados. Neste caso, o tamanho médio dos aglomerados foi de aproximadamente 80 nm.

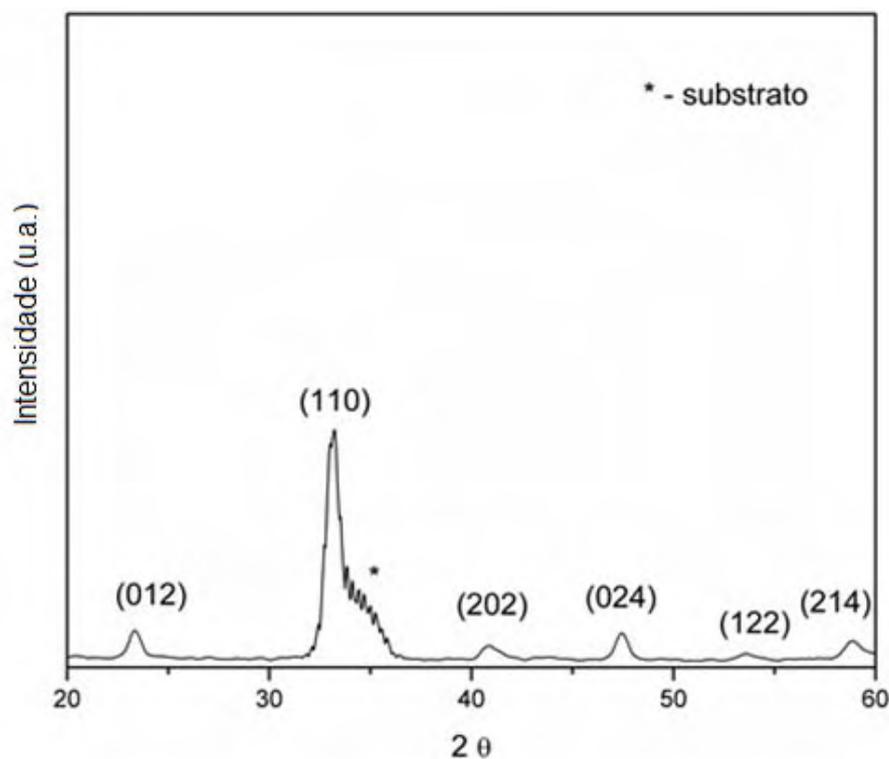
Ainda nas micrografias da figura 5.4 é perceptível a coalescência nos grãos do LNO, o que não se observa para os grãos de CCTO.

Após a caracterização dos pós de LNO e CCTO os filmes finos foram preparados segundo descrição apresentada na metodologia deste trabalho.

5.2 Caracterização do substrato Si/LNO

O niquelato de lantânio foi utilizado para conferir caráter condutor ao substrato de silício. As três camadas de LNO sobre o substrato de silício foram depositadas a partir da resina precursora via *spin coating* e seguido de tratamento térmico a 800 °C. O substrato formado de silício/niquelato de lantânio (Si/LNO) foi caracterizado por difração de raios X, cujo difratograma é apresentado na figura 5.5.

Figura 5.5. DRX de filme de LaNiO_3 depositado sobre substrato de silício com tratamento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h

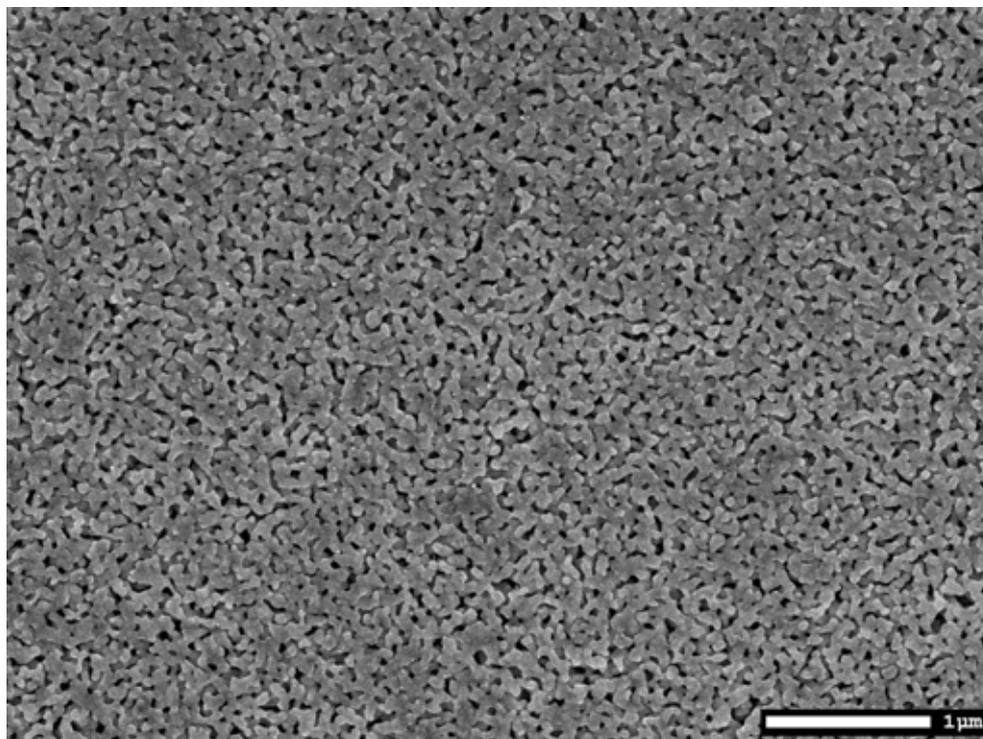


Fonte: próprio autor

Os picos presentes na figura 5.5 indicam a fase cristalina do LNO conforme a ficha cristalográfica JCPDS 79-2451. Observa-se também a sobreposição de picos referente ao substrato de silício (JCPDS do Si n° 72-1426 e do SiO_2 n° 82-1571).

A figura 5.6 corresponde à análise pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG) dos filmes finos de LNO, depositado pela técnica de *spin coating*, seguido de calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 horas.

Figura 5.6 MEV-FEG de filme de LaNiO_3 depositado sobre substrato de silício com tratamento térmico de 800 °C por 4 h



Fonte: próprio autor

A micrografia da análise da superfície do filme de niquelato de lantânio ilustrado na figura 5.6 apresenta uma morfologia homogênea na distribuição do filme, porém, com grande porosidade, que é comum nos filmes de LNO obtidos pela deposição química. A porosidade da figura 5.6 ocorre devido à grande quantidade de matéria orgânica, proveniente da solução Pechini, que é desprendida durante o tratamento térmico.

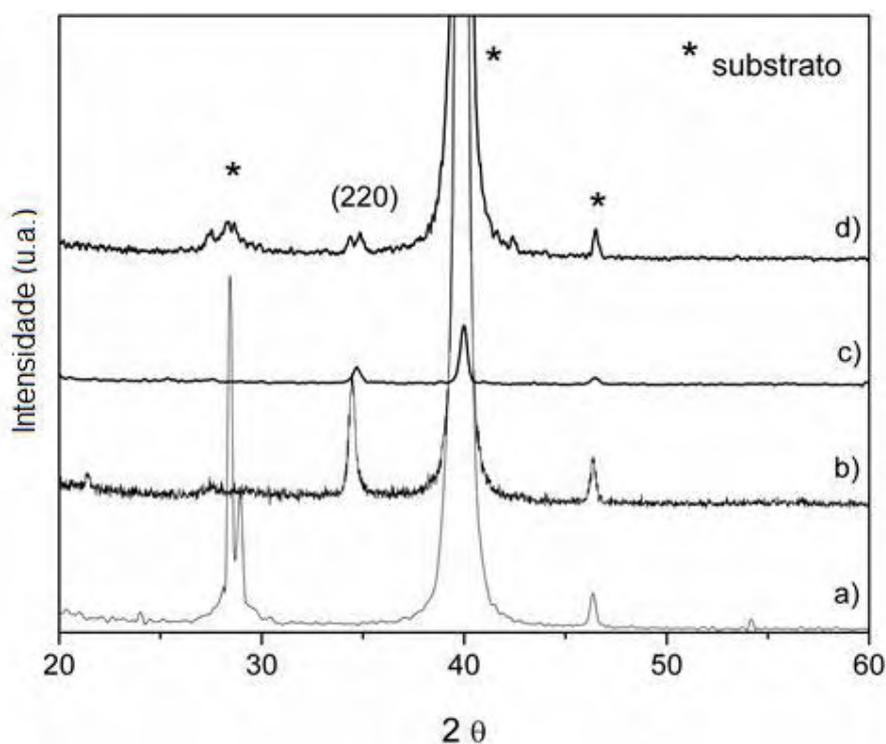
5.3 Caracterização dos filmes finos de CCTO

As caracterizações dos filmes de CCTO se deram por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e, são apresentadas a seguir.

5.3.1 Síntese dos filmes finos de CCTO via solução química

Os filmes de CCTO obtidos pelos diferentes métodos, foco deste trabalho, foram analisados por difração de raios X. A figura 5.7 corresponde aos difratogramas dos filmes de CCTO depositados pelo método químico usando o *spin coating*, quando tratados a 340, 500, 600 e 700 °C por 4 horas.

Figura 5.7. DRX dos filmes finos de CCTO depositados pelo método químico com tratamento a: a) 340 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.



Fonte: próprio autor

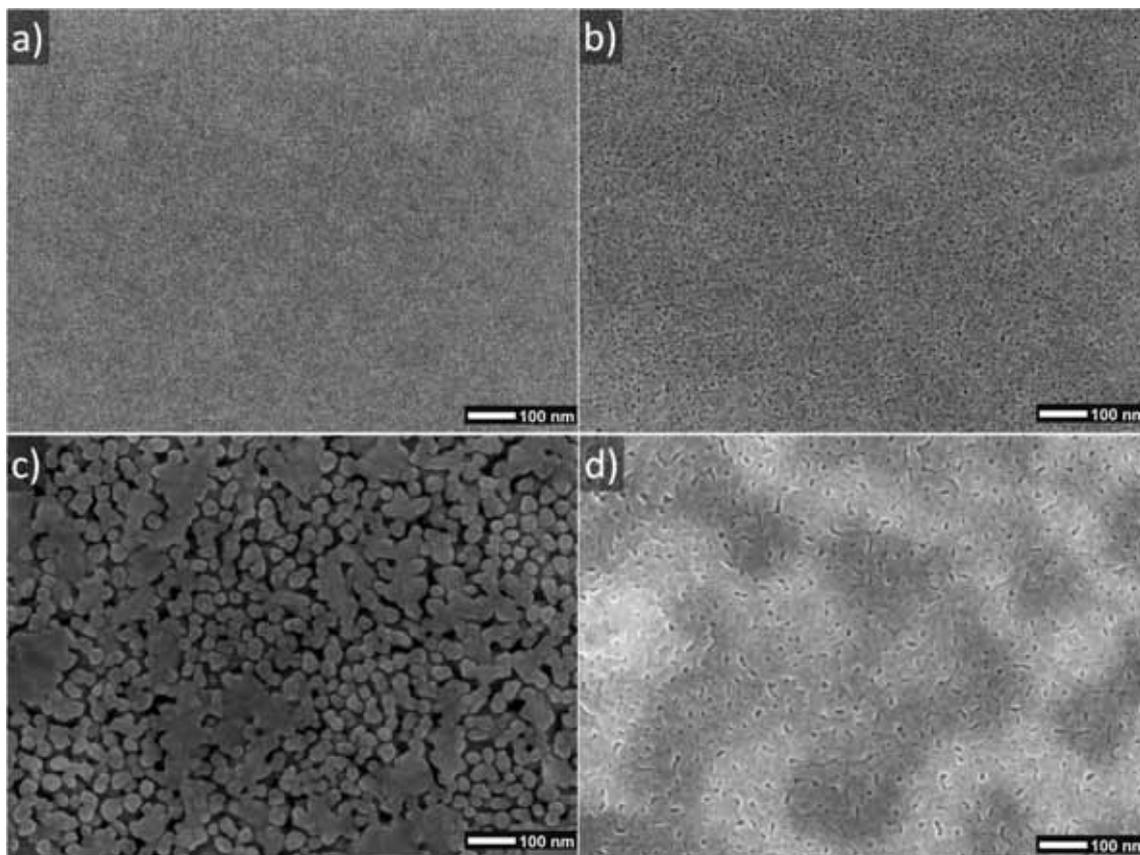
O tratamento térmico dos filmes de CCTO por *spin coating* a 340 °C resultou apenas para eliminação da matéria orgânica, conforme observado na figura 5.7 a. Esta temperatura não foi suficiente para a formação da fase do titanato de cálcio e cobre. Apenas os picos referentes ao substrato silício e LNO podem ser identificados na figura 5.7 a.

A fase do filme de CCTO depositado pelo método químico foi obtida nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C (figura 5.7 b, c, d), onde foi identificada a fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ de estrutura cúbica e grupo espacial (*Im-3* – 220 – JCPDS n° 75-2188). Picos referentes ao substrato também foram observados.

O efeito da temperatura de calcinação dos filmes finos de CCTO obtidos através do método de *spin coating* está ilustrada na figura 5.8. As imagens superficiais para os filmes de CCTO correspondem às amostras aquecidas até 340 °C (figura 5.8 a), a 500 °C (figura 5.8 b), a 600 °C (figura 5.8 c) e 700 °C (figura 5.8 d) por 4 horas.

Devido a grande quantidade de matéria orgânica presente na resina Pechini, proveniente do ácido cítrico e do etileno glicol, o tratamento térmico a 340 °C resultou na queima e eliminação destes componentes. Como resultado da eliminação desta grande parte da massa do filme e pela ausência de cristalização ocorrida a esta temperatura, a superfície do filme sem cristalização não apresentou nenhum crescimento de grão, conforme a figura 5.8(a).

Figura 5.8. MEV-FEG dos filmes de CCTO depositados pelo método químico e tratados a a) 340 °C, b) 500 °C, c) 600 °C; d) 700 °C.



Fonte: próprio autor

Já, para os filmes de CCTO tratados a temperatura de 500 °C percebe-se que, não existe o crescimento e a densificação efetiva, predominando a porosidade sobre a superfície dos filmes (figura 5.8 b).

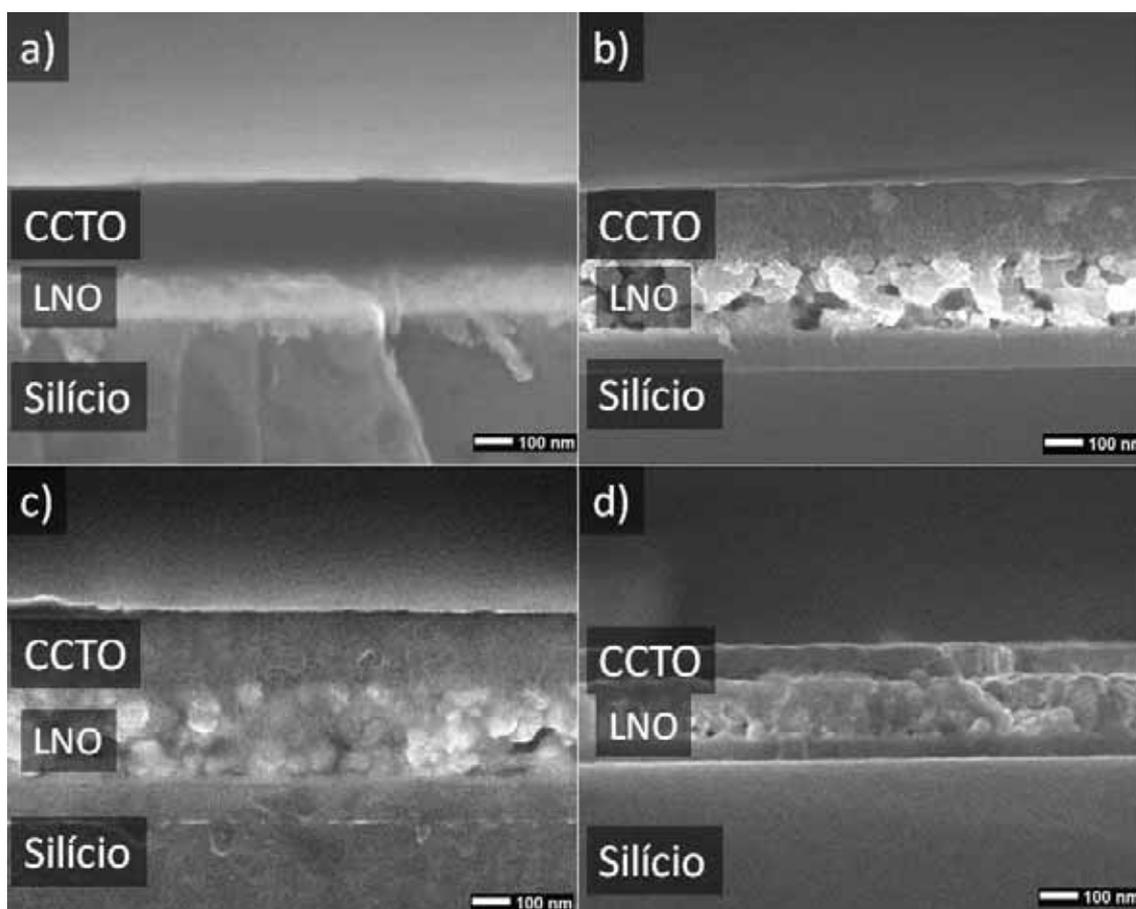
A 600 °C percebe-se o crescimento dos grãos, o início do processo de coalescência entre os grãos de CCTO (figura 5.8 c) e o início da redução de poros.

A densificação do filme de CCTO só foi efetiva quando o aquecimento foi a temperatura de 700 °C (figura 5.8 d), mesmo assim, ainda é possível observar a presença dos poros.

A presença dos poros nos filmes de CCTO obtidos neste trabalho por *spin coating* se mostrou comum em todas as temperaturas de sinterização, isso porque a grande porcentagem de massa eliminada durante o processo de calcinação dificulta a aproximação dos grãos, não favorecendo a sinterização do filme fino.

As micrografias eletrônicas de varredura realizadas na secção transversal da interface entre o filme de CCTO e do substrato de Si/LNO foram realizadas para amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos (500 °C, 600 °C e 700 °C) e estão ilustradas na figura 5.9.

Figura 5.9. Imagens das secções transversais obtidas por MEV-FEG para os filmes de CCTO depositados pelo método químico e tratados camada a camada por: a) 340 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C.



Fonte: próprio autor

De acordo com a figura 5.9 é possível visualizar a interface entre o substrato de silício, o filme de LNO e o filme de CCTO. A base das imagens da figura 5.9 é referente ao silício. Sobre o silício visualiza-se uma camada mais clara, em torno de 100 nm de espessura, referente às três camadas de niquelato de lantânio.

Sobre a superfície do filme de LNO aparecem depositadas as 10 camadas do filme fino de CCTO, com espessuras que variaram entre 80 e 200 nm. A redução da espessura está diretamente relacionada com o aumento da temperatura, fator que comanda a cristalização e densificação dos filmes finos.

Em baixas temperaturas (340 e 500 °C), a maior espessura dos filmes finos está relacionada ainda a presença de matéria orgânica, bem como a pouca compactação comprovada pela elada presença de poros (figuras 5.9a,b respectivamente). Já a temperaturas mais elevadas (600 e 700 °C) observa-se a redução da espessura pela consequente densificação (figuras 5.9c,d respectivamente).

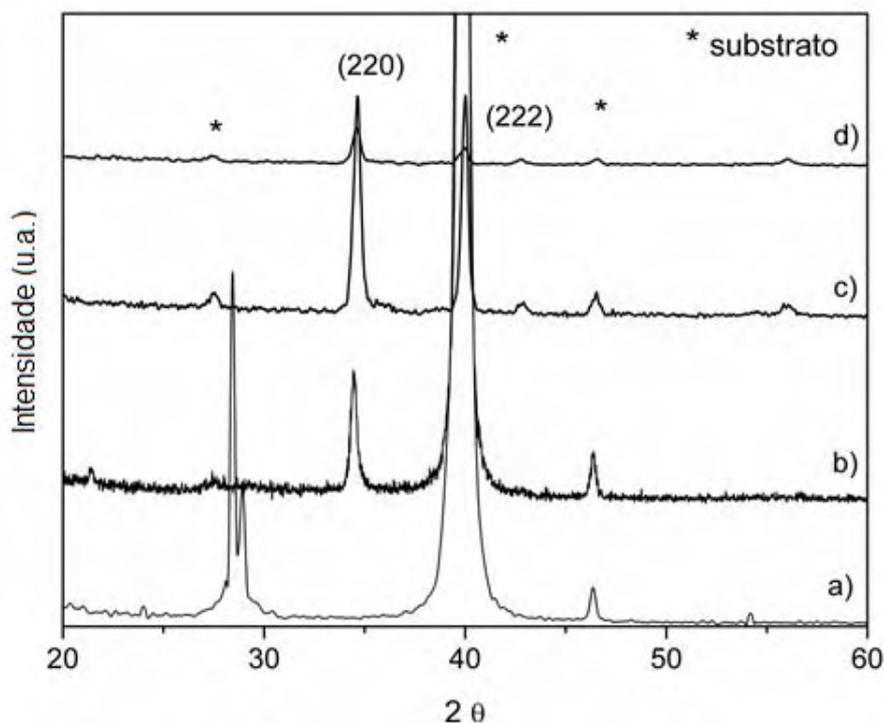
5.3.2 Influência da pressão nos filmes de CCTO obtidos via deposição da solução química por *spin coating*

Após a calcinação dos filmes finos de CCTO que foram obtidos pelo processo de *spin coating*, realizou-se um tratamento de cristalização com o filme obtido a 340 °C sob pressão de atmosfera de ar de 2 MPa durante 32 horas.

Os difratogramas da figura 5.10 ilustram a estrutura dos filmes finos de CCTO, calcinados a temperaturas de 340, 500, 600 e 700 °C por *spin coating* e

seguidos de tratamento térmico a temperatura de 340 °C sob pressão de atmosfera de ar de 2 MPa durante 32 horas.

Figura 5.10. Difratomogramas por DRX para os filmes de CCTO depositados por *spin coating* calcinados há a) 340 °C, b) 500 °C, c) 600 °C e d) 700 °C, seguidos de tratamento a pressão de 2 MPa durante 32 horas na temperatura de 340 °C.



Fonte: próprio autor

Quando os filmes finos de CCTO foram calcinados na temperatura de 340 °C (Figura 5.10 a) verifica-se somente o aparecimento de picos referente ao substrato.

Na temperatura de calcinação de 500 °C (figura 5.10 b) inicia-se o aparecimento de picos referente à presença de CCTO.

Todavia, quando as calcinações dos filmes finos são realizadas nas temperaturas de 600 °C (figura 5.10 c) e 700 °C (figura 5.10 d) identificam-se

os planos de difração (220) e (222) de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ de acordo com a ficha JCPDS n° 75-2188.

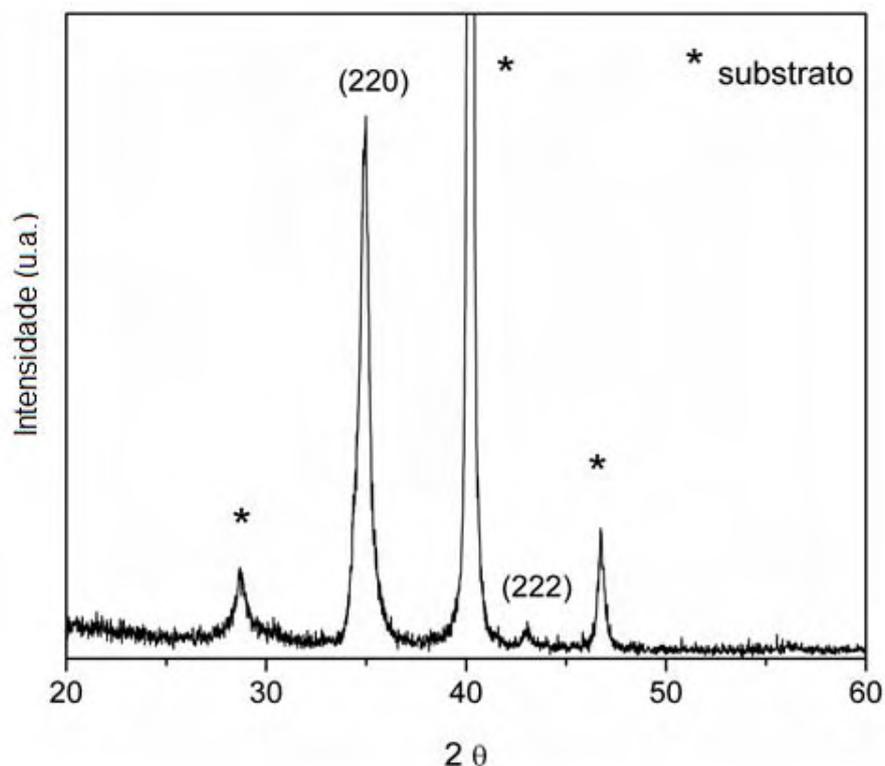
A influência da pressão na morfologia da superfície e transversal (espessura) dos filmes finos de CCTO também foi visualizada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, porém, nenhuma alteração na morfologia foi percebida após o tratamento a elevada pressão, mantendo as imagens semelhantes às aquelas ilustradas nas figuras 5.8 e 5.9.

5.3.3 Filmes finos de CCTO obtidos por elevada pressão

Os filmes finos de CCTO também foram obtidos por rota física que aplica pressão de ar comprimido em 2 MPa, na temperatura de 340 °C, durante um intervalo de tempo de 32 horas. O presente filme em estudo corresponde a deposição de 1 camada de óxido de CCTO. Uma vantagem em relação a outras técnicas de deposição de filmes é que este método permite depositar o óxido na forma de pó diretamente no substrato sem que haja a necessidade de um meio precursor, como, por exemplo, a solução Pechini.

Resultados de difração de raios X estão representados no difratograma da figura 5.11.

Figura 5.11. Difractogramas de DRX para os filmes de CCTO depositados com o efeito da pressão em 2 MPa, durante 32 horas na temperatura de 340 °C

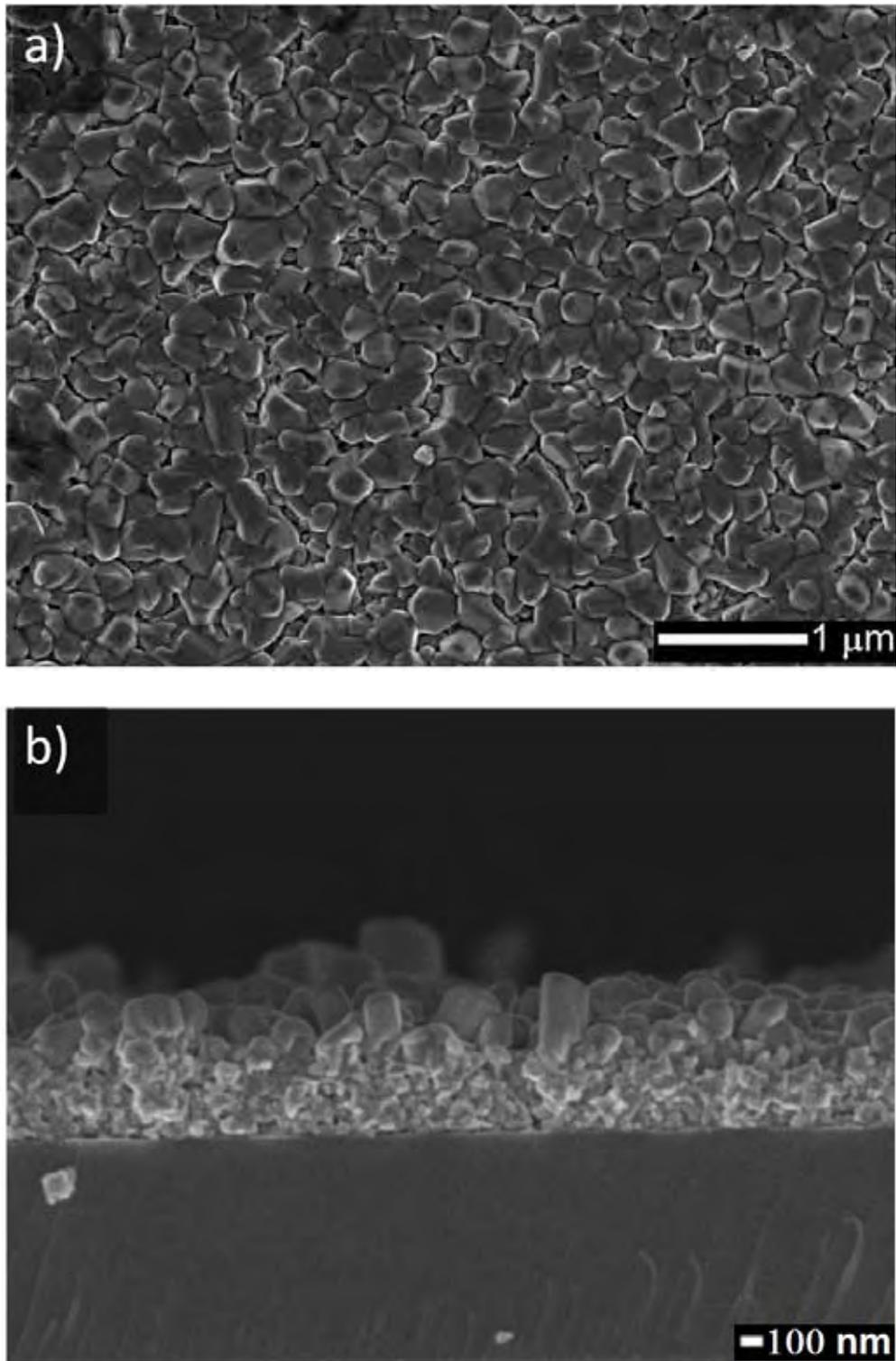


Fonte: próprio autor

Os picos 220 e 222 indicados na figura 5.11 correspondem à fase de CCTO conforme a ficha JCPDS n° 75-2188, porém, pelo fato do filme fino de CCTO formar uma camada muito delgada, picos referentes ao substrato marcados na figura por * também são detectados.

A morfologia dos filmes obtidos pela rota física que utiliza o tratamento por pressão pode ser acompanhada na figura 5.12, que representa a imagem superficial na secção transversal do filme de titanato de cálcio e cobre sobre o LNO e o substrato.

Figura 5.12. Micrografias por MEV-FEG do filme fino de CCTO depositado pelo método físico de tratamento por pressão; sob os planos a) superficial e b) secção transversal.



Fonte: próprio autor

O aspecto morfológico do filme representado na figura 5.12(a) é característico do adensamento de grãos na forma de filme de CCTO. Através deste método de síntese de filme foi possível reduzir a quantidade de poros (figura 5.12) quando comparado aos filmes preparados pela técnica de *spin coating*. Também é possível observar na figura 5.12(b) a interação existente na interface entre o filme e o substrato, bem como observar a espessura em torno de 400 nm.

Com respeito à cristalização do filme fino na superfície do substrato, conforme figura 5.12(b), é possível perceber que a sinterização do filme se faz através do gradiente, maior na superfície e menor no interior do filme, que, possivelmente ocorreu pelo aumento da energia cinética em função do aumento da pressão gerado sobre o sistema.

O resultado deste processo conduz a formação de um filme homogeneamente distribuído na superfície do substrato.

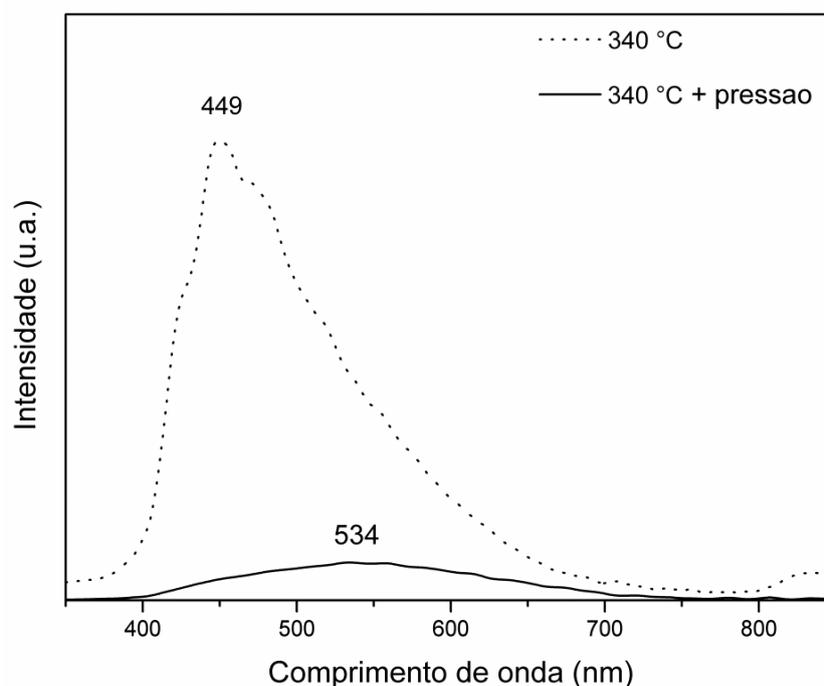
5.4 Caracterização das propriedades óticas

Os filmes finos de CCTO obtidos a partir dos diferentes métodos de deposição já descritos neste trabalho foram investigados quanto às propriedades óticas por fotoluminescência.

A figura 5.13 compara a espectroscopia de fotoluminescência dos filmes finos de CCTO depositados através da solução química e tratados termicamente a 340 °C para eliminação da matéria orgânica. Ainda na figura 5.13 investigou-se também a espectroscopia de fotoluminescência quando os

filmes foram expostos a 2 MPa de pressão em ar, durante 32 horas na temperatura de 340 °C.

Figura 5.13. Espectro de fotoluminescência dos filmes finos de Si/LNO/CCTO obtidos via *spin coating* e calcinados a 340 °C, antes e após serem tratados a pressão de 2 MPa, durante 32 horas.



Fonte: próprio autor.

Ao comparar a propriedade ótica de emissão de fotoluminescência dos espectros apresentados na figura 5.13 verifica-se que o filme que não foi submetido a tratamento por pressão, a banda em 449 nm, é característica da presença de carbono proveniente da matéria orgânica da resina precursora.

Todavia, quando o filme é submetido em tratamento com pressão, a banda que aparece na região de 534 nm, é característica da fase do titanato de cálcio e cobre. A menor intensidade da banda em 534 nm ocorre no início da

formação da fase do CCTO, resultando numa estrutura desordenada, também conhecida como, desordem a longo alcance.

A fotoluminescência estrutural está relacionada com o grau de ordem-desordem, seja de curto, de médio ou de longo alcance na estrutura do material [70 - 72] que pode estar associado ao aparecimento da banda do filme de CCTO quando tratado por pressão.

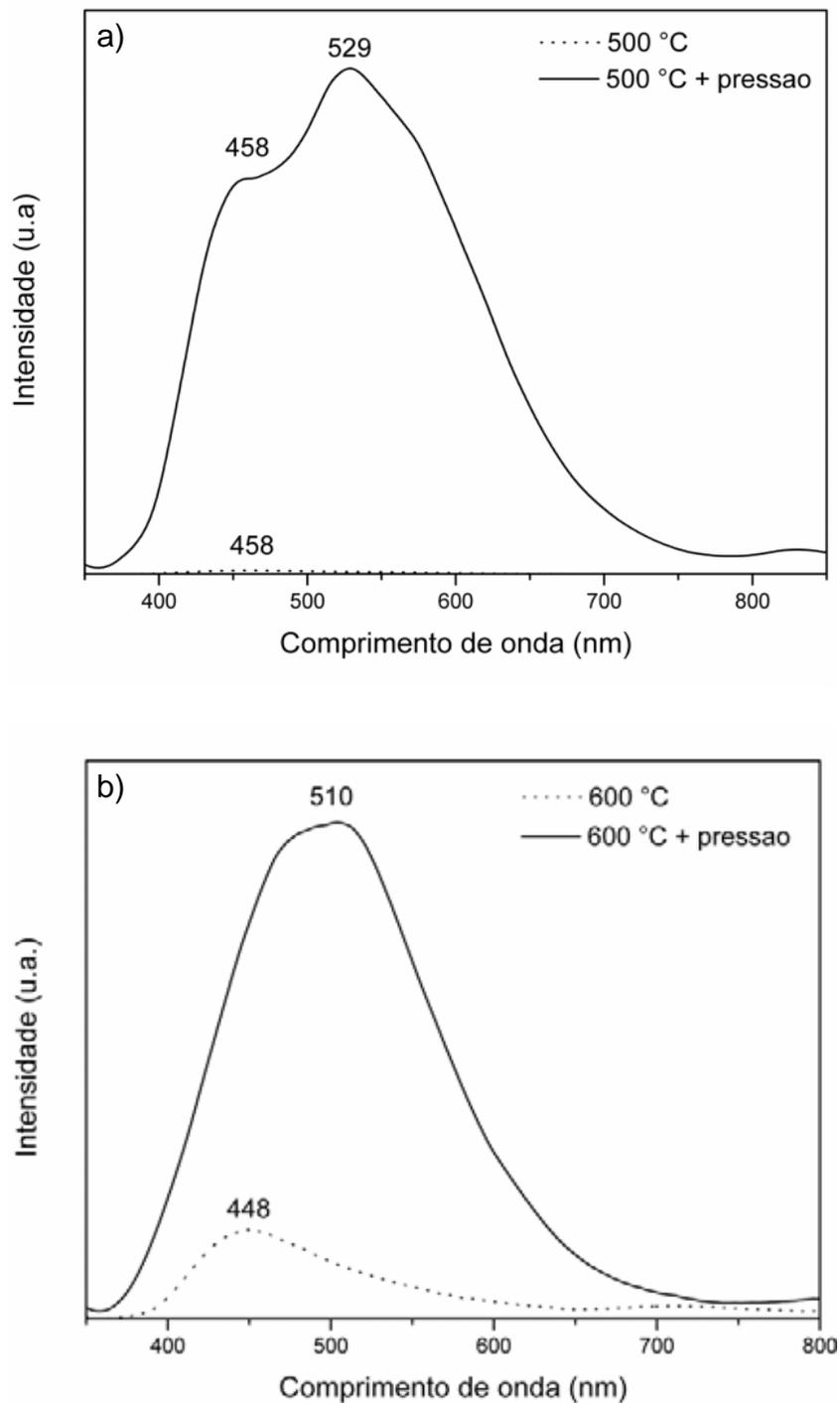
O CCTO possui estrutura perovskita cúbica de corpo centrado (CCC) da perovskita, e a propriedade ótica deste material ocorre devido a dois efeitos.

O primeiro está relacionado com a troca de carga entre os *clusters* TiO_6 e $\text{TiO}_5.V_O^z$, onde V_O^z é a vacância de oxigênio ($V_O^x, V_O^{\cdot}, V_O^{\cdot\cdot}$). Os *clusters* TiO_6 devem estar ligados com os *clusters* de CaO_{12} e CuO_4 , mesmo que, na literatura tem-se reportado a emissão de luz verde para o CCTO, compreendido na faixa de 500 até 570 nm [73, 74]. O fenômeno ocorre devido a transferência de carga do TiO_6 para $\text{TiO}_5V_O^z$, do $\text{TiO}_5V_O^z$ para o $\text{CaO}_{11}V_O^z$ e do $\text{TiO}_5V_O^z$ para o $(\text{CuO}_4)^x$ [44, 75].

O segundo efeito relaciona que a emissão do CCTO pode ser originada pelo deslocamento do átomo de Ti central do octaedro na direção (111), o que é comum para os *clusters* TiO_6 [2, 43].

Para avaliar a influência da temperatura na propriedade ótica dos filmes de titanato de cálcio e cobre, fez-se o estudo dos espectros de fotoluminescência para os filmes sintetizados a 500 °C e a 600 °C tanto sobre a influência da pressão, como os filmes produzidos sem influência da pressão, conforme representado na figura 5.14

Figura 5.14. Espectro de fotoluminescência dos filmes finos de CCTO obtidos por *spin coating*, com e sem tratamento por pressão, na temperatura de síntese em (a) 500 e (b) 600 °C.



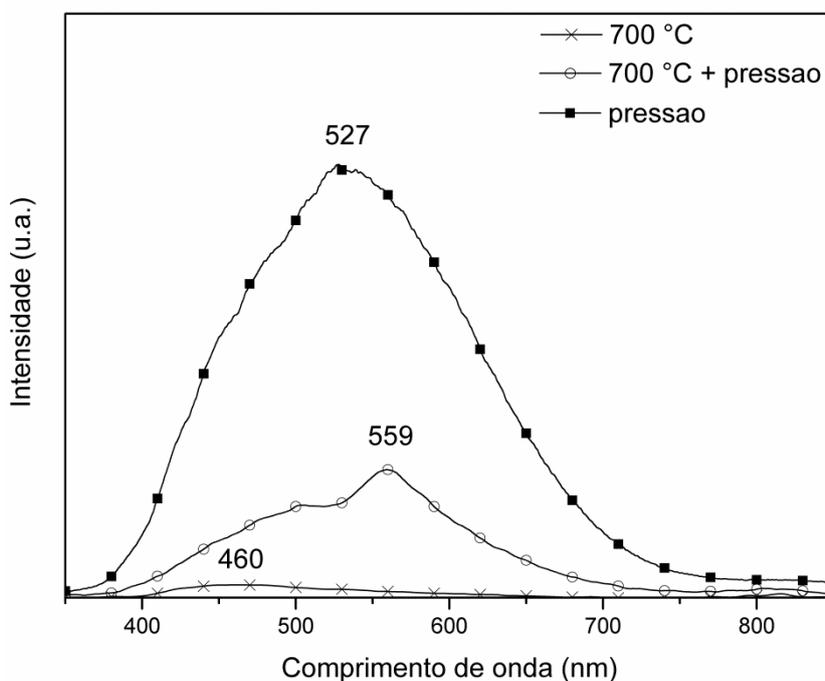
Fonte: próprio autor

De acordo com as diferentes temperaturas de calcinação, seja em 500 °C (figura 5.14 a) e em 600 °C (figura 5.14 b) percebe-se o deslocamento na banda máxima de emissão.

O deslocamento da banda de máxima emissão, que ocorre no sentido dos maiores comprimentos de onda, ou seja, para a direção da região vermelha, significa que foi necessária uma menor energia de excitação dos elétrons no estado fundamental para os níveis superiores (estado excitado).

No espectro do filme de CCTO calcinado a 500 °C (figura 5.14 a) notam-se duas bandas de emissão após o tratamento a elevada pressão, com picos de máxima emissão em 458 nm e 529 nm, o que não se observa em filmes sem tratamento por pressão.

Figura 5.15. Espectro de fotoluminescência dos filmes finos de CCTO via *spin coating*, calcinado na temperatura de 700 °C com e sem tratamento por pressão e comparando com o filme depositado por efeito da pressão de 2 MPa, na temperatura de 340 °C e durante 32 horas.



Fonte: próprio autor

A emissão de fotoluminescência dos filmes de CCTO tratados nas temperaturas de 500 °C (figura 5.14 a), 600 °C (figura 5.14 b) e 700 °C (figura 5.15), apresenta para os filmes obtidos por *spin coating* sem a presença do efeito da pressão, uma única banda de emissão na região azul (aproximadamente 450 nm). Por outro lado, após o tratamento a elevada pressão a emissão principal desloca-se para a região verde (aproximadamente 530 nm), conforme figuras 5.14 e 5.15.

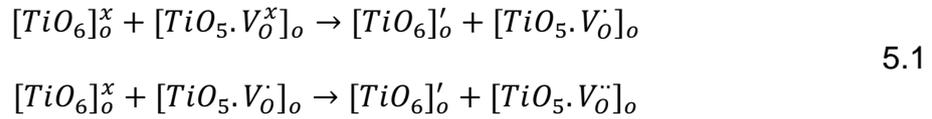
Conforme já mencionado, a cristalização do filme fino de CCTO foi obtida com tratamentos em temperatura acima de 500 °C, quando depositado via *spin coating*. Levando ao entendimento da figura 5.14 que a banda de 458 nm é referente à emissão do próprio CCTO.

O espectro de fotoluminescência da figura 5.15 é a comparação da propriedade ótica dos filmes de CCTO depositado via *spin coating*, seguido de calcinação a 700 °C durante 4 horas. Dos filmes obtidos por *spin coating*, fez-se a comparação de amostras sem e com tratamento por pressão a 2 MPa, na temperatura de 340 °C, durante 32 horas. Além disso, ainda investigou-se a propriedade ótica dos filmes de CCTO que foram depositados pelo método de pressão a 2 MPa, na temperatura de 340 °C e durante 32 horas.

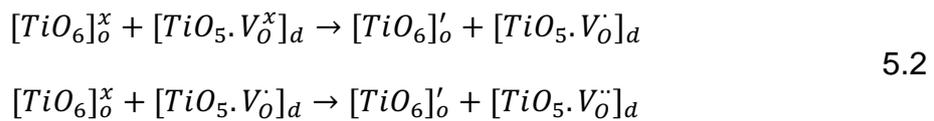
Diante desta comparação, pode-se verificar na figura 5.15, que o filme fino de CCTO depositado por pressão apresentou a maior intensidade de fotoluminescência, seguido pelo filme depositado por *spin coating* e tratado por pressão. A menor intensidade foi observada para o filme depositado pela técnica de *spin coating* sem o tratamento por pressão.

A maior intensidade na emissão da fotoluminescência indica que a pressão pode favorecer a desordem dos *clusters* de TiO_5V_0^Z .

Para melhor entender o efeito da emissão da fotoluminescência do CCTO, foram utilizadas as notações de Kröger-Vink [76], sendo propostas as seguintes equações para os filmes sem a influência da pressão:



Já as equações que justificam o efeito da emissão da fotoluminescência com a influência da pressão são:



A emissão de fotoluminescência do octaedro desordenado $[TiO_5V_O^z]_a$ (equação 5.2) é maior do que a emissão do octaedro ordenado $[TiO_5V_O^z]_o$ (equação 5.1), mostrando que a desordem causada pelo tratamento pela pressão favorece o aumento da intensidade na banda de máxima emissão, bem como o deslocamento para regiões de menores energia (*red shift*).

5.5 Caracterização elétrica dos filmes de CCTO

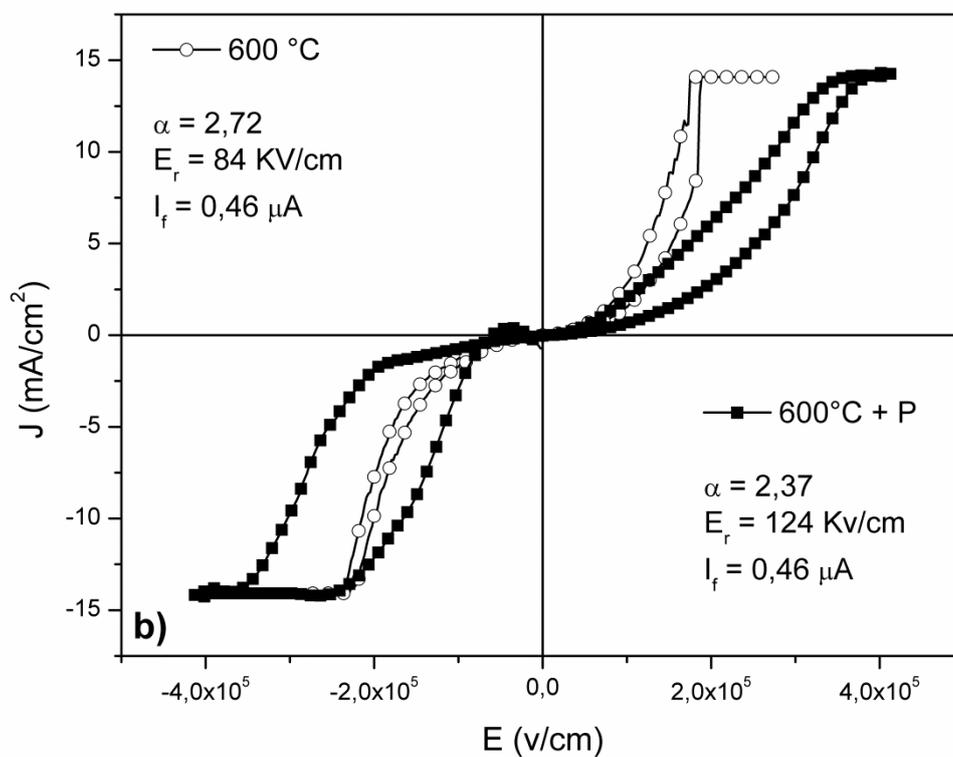
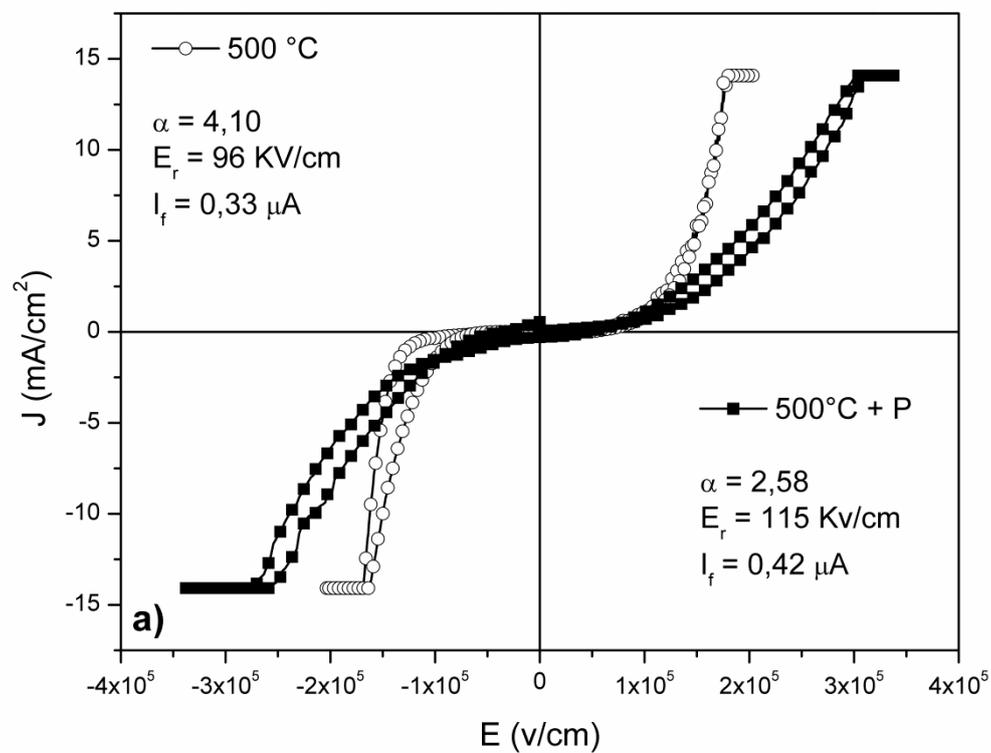
Os filmes finos de CCTO utilizados para caracterização das propriedades elétricas foram preparados na forma de dispositivos MOM, conforme já representado na figura 4.1.

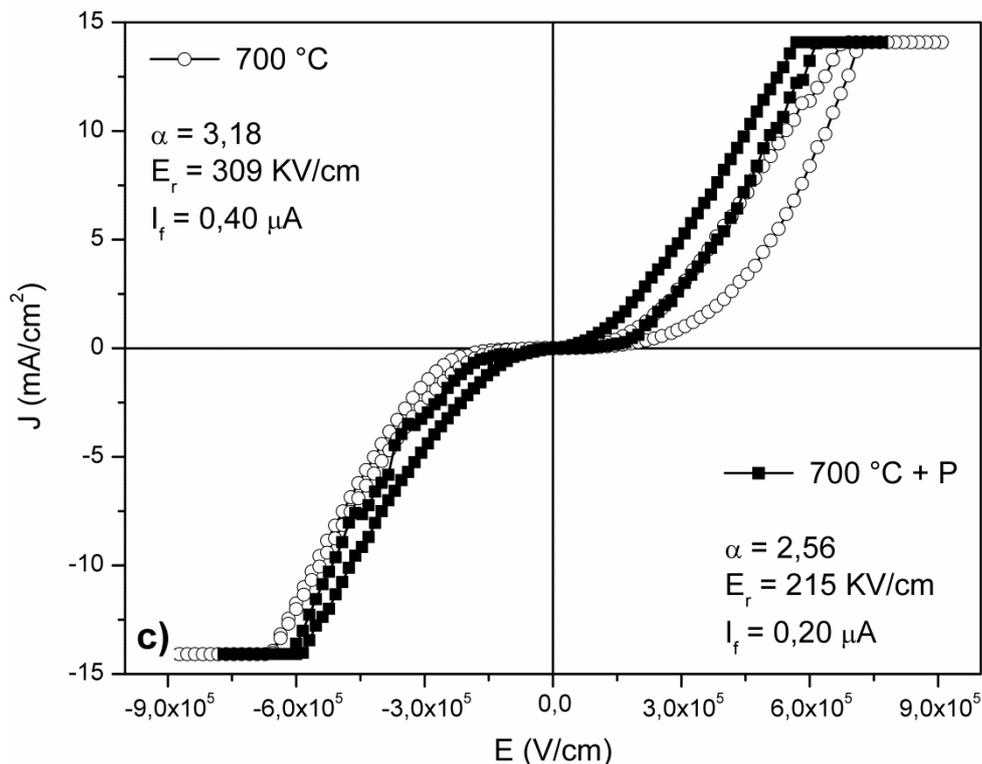
O comportamento não ôhmico dos filmes finos foi averiguado através da corrente contínua limitada em $10 \mu\text{A}$, em gráficos das coordenadas de corrente (I) vs tensão (V), descrevendo o ciclo $0 \rightarrow +V \rightarrow 0 \rightarrow -V \rightarrow 0$. A limitação da corrente serviu para prevenir degradação dos filmes.

A partir destes resultados foi possível obter a correspondência entre a densidade de corrente (J) e o campo elétrico (E) usando a equação 4.1.

A figura 5.16 diz respeito à curva de densidade de corrente em função do campo elétrico para o filme fino de titanato de cálcio e cobre depositado sobre o substrato de Si/LNO após calcinação na temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Na figura 5.16, para as três temperaturas de calcinação também foi avaliado o comportamento elétrico considerando-se o efeito da influência do tratamento por pressão, quando comparado com os filmes sem o tratamento por pressão.

Figura 5.16. Densidade de corrente em função do campo elétrico para os filmes finos Si/LNO/CCTO calcinados a (a) 500 °C, (b) 600 °C e (c) 700 °C com e sem pressão.





Fonte: próprio autor

A não linearidade na curva $J \times E$ foi observada nas três temperaturas de calcinação, revelando o caráter não ôhmico para os filmes de CCTO.

O fenômeno de histerese, comumente observado em heteroestruturas de filmes finos ferroelétricos [78] também foi observado nas curvas apresentadas na figura 5.16. Com base na literatura o fenômeno de histerese do CCTO está relacionado a defeitos intrínsecos (formação de dipolos) [53], como distorção na rede cristalina, impurezas, vacâncias de oxigênio, surgimento de polarons [9, 55, 79, 80], ou até mesmo a relaxação de cargas aprisionadas na interface filme/eletrodo provocando uma modificação nas barreiras do tipo Schottky [81].

A histerese das curvas ilustradas na figura 5.16 sugere a aplicabilidade tecnológica em memórias resistivas para os filmes de CCTO, por coexistir um

estado de baixa resistência e outro de alta resistência, porém, este comportamento não é viável para aplicações como varistores.

Conforme já se fez referência aos filmes de CCTO, produzidos por *spin coating*, calcinados a 500 °C e seguidos de tratamento por pressão, ainda apresentam um tamanho de grãos pequenos e com bastante porosidade, quando comparados a filmes de CCTO que sofrem calcinação em temperaturas mais elevadas (600 e 700 °C) e também são tratados por pressão (seção 5.3.1).

Conforme se observa na figura 5.16 (a), o efeito da pressão no tratamento do filme fino de CCTO, calcinado em 500 °C é o mais acentuado, deslocando a curva $J \times E$ para um campo elétrico maior.

Este deslocamento reduziu na medida em que se aumenta a temperatura de calcinação para 600 °C (figura 5.16 b), e mais ainda, quando se eleva a temperatura de calcinação para 700 °C (figura 5.16 c), onde as curvas de histerese são bastante próximas entre o filme de CCTO tratado por pressão e o filme de CCTO que não sofre tratamento por pressão.

Ainda com referência a figura 5.16, era de se esperar que a calcinação a 700 °C apresentasse uma melhor curva de histerese devido a maior cristalização, homogeneidade e densificação do filme fino de CCTO.

Todavia, nas temperaturas mais baixas, como as de 500 e 600 °C é indicativa de que existe a possibilidade de reduzir a temperatura de calcinação dos filmes de CCTO por *spin coating*, quando se realiza um tratamento com pressão.

Sendo o coeficiente não linear (α) definido pelo inverso da diferença no campo elétrico no intervalo de densidade de corrente entre 10 mA/cm² a 1 mA/cm², conforme a equação 5.3:

$$\alpha = \frac{1}{\log(E_{10mA.cm^{-2}}) - \log(E_{1mA.cm^{-2}})} \quad 5.3$$

obteve-se a tabela 5-1 que fornece os parâmetros elétricos a partir das curvas $J \times E$ que foram representadas na figura 5.16.

Tabela 5-1. Características elétricas para os filmes Si/LNO/CCTO tratados a diferentes temperaturas (500, 600 e 700 °C), com e sem tratamento com pressão.

	α	E_r (KV/cm)	I_f (μA)
500 °C	4,10	96	0,33
500 °C + pressão	2,58	115	0,42
600 °C	2,72	84	0,46
600 °C + pressão	2,37	124	0,46
700 °C	3,18	309	0,40
700 °C + pressão	2,56	215	0,20

Chung e colaboradores [82] reportaram um coeficiente não linear de 900 para o titanato de cálcio e cobre, porém, quando utilizaram uma medida não convencional, no intervalo de 5 a 100 mA.

Para Ramirez e colaboradores [40], o aumento da não linearidade do CCTO/CTO de 65 (medido da forma convencional) para 1500 ocorreu a partir do intervalo de 3 a 30 mA.

Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho não foram tão baixo quando comparados com a literatura.

Até o presente momento, pode-se considerar neste trabalho que a pressão não influenciou a morfologia dos filmes finos de CCTO quando depositados via *spin coating* (como descrito na seção 5.3.2), e também, que houve uma possível distorção/desordem nos *clusters* TiO_6 (seção 5.4).

A distorção dos *clusters* sugerem que a desordem criada pode favorecer a troca de carga entre os *clusters* TiO_6 e $\text{TiO}_5V_O^z$, afetando as medidas elétricas tanto pela distorção da rede cristalina, como pela liberação de vacâncias de oxigênio ou pela formação de polarons (associação entre a vacância de oxigênio proveniente do *cluster* $\text{TiO}_5V_O^z$ e cargas negativas do Cu'_{Cu}) [9, 53-55].

Os valores do campo de ruptura apresentados na tabela 5-1, favorece o aumento da resistência quando se trata com pressão os filmes finos de CCTO calcinados nas temperaturas de 500 °C e 600 °C.

O aumento da resistência, ocasionado pelo efeito da pressão, possivelmente é oriundo da geração de polarons e barreiras de potenciais dos filmes finos de CCTO que ainda não se encontram totalmente cristalinos.

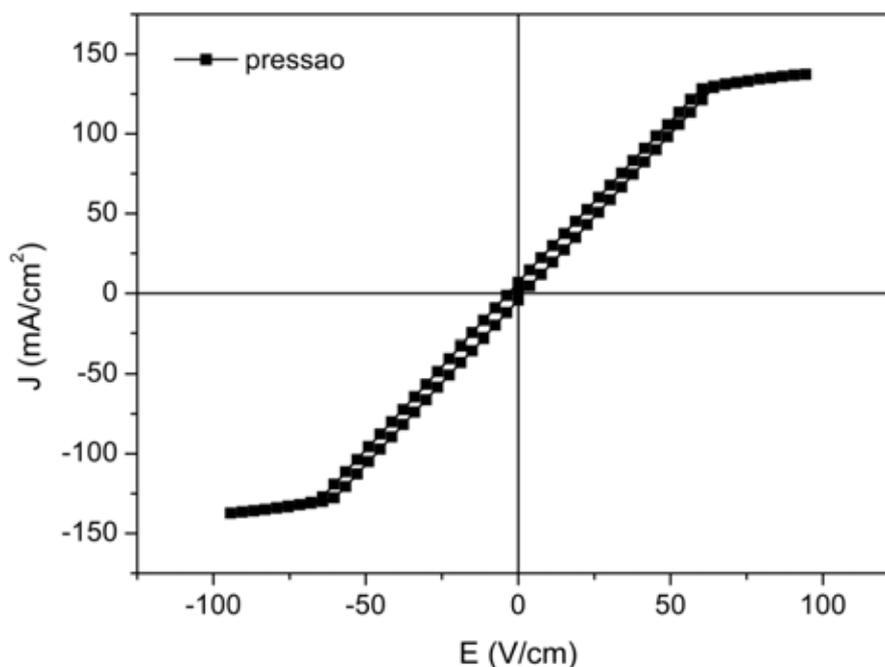
Por outro lado, o filme Si/LNO/CCTO, calcinado a 700 °C, por se encontrar mais cristalino, reduz a interferência da pressão mediante a caracterização elétrica.

Ainda referente às curvas $J \times E$ da figura 5.16, a simetria entre as partes negativas e positivas do campo elétrico indica a ausência de defeitos do tipo Schottky ocasionado na interface eletrodo/filme [83, 84].

A ausência de defeitos do tipo Schottky significa que os capacitores em estudo (figura 4.1) são adequados para as caracterizações elétricas realizadas neste projeto.

Os filmes finos de titanato de cálcio e de cobre depositados em substrato de Si/LNO através do método físico de pressão de 2 MPa, durante 32 horas na temperatura de 340 °C também foi caracterizado eletricamente pela curva densidade de corrente vs campo elétrico estão apresentados na figura 5.17.

Figura 5.17. Curva $J \times E$ para o filme de CCTO depositado com efeito da pressão.



Fonte: próprio autor

Nos filmes finos de CCTO depositados por pressão verifica-se um comportamento linear na análise da curva $J \times E$ (figura 5.17) que é característico de contato ôhmico.

Além do comportamento linear, as resistências dos filmes depositados por pressão foram bem menores que os filmes obtidos via *spin coating*, sejam eles tratados com pressão ou não.

Exemplo disto foram os filmes depositados por pressão (figura 5.17) que apresentaram um campo elétrico de apenas 7 V/cm, que é cerca de três ordem de grandeza menor que os filmes depositados por *spin coating* (figura 5.16) que apresentaram densidade de corrente de 10 μA .

Isto mostra que os grãos de CCTO são extremamente condutores, favorecido na morfologia destes filmes por apresentarem grãos bem maiores (figura 5.12) que os filmes finos de CCTO via *spin coating*.

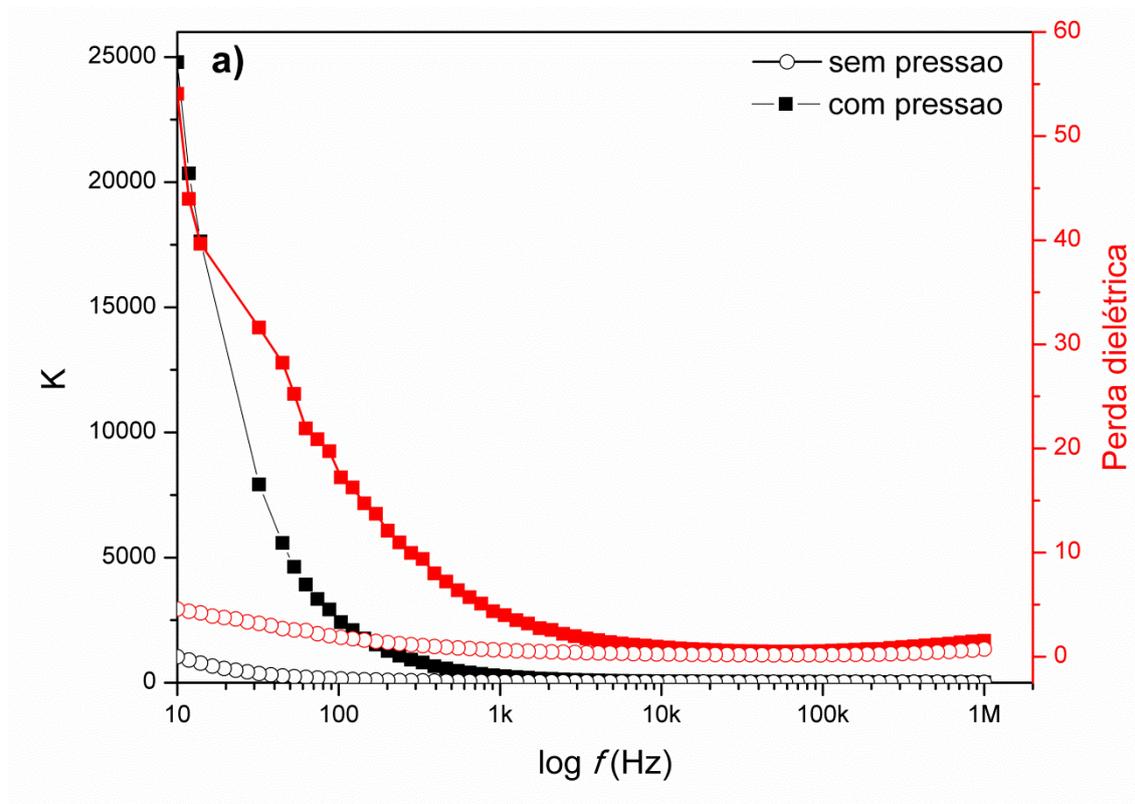
Devido à alta condutividade dos filmes finos de CCTO via processo de pressão não se conseguiu uma resposta na caracterização por corrente alternada (espectroscopia de impedância), uma vez que, os grãos destes filmes apresentaram uma resistência muito baixa.

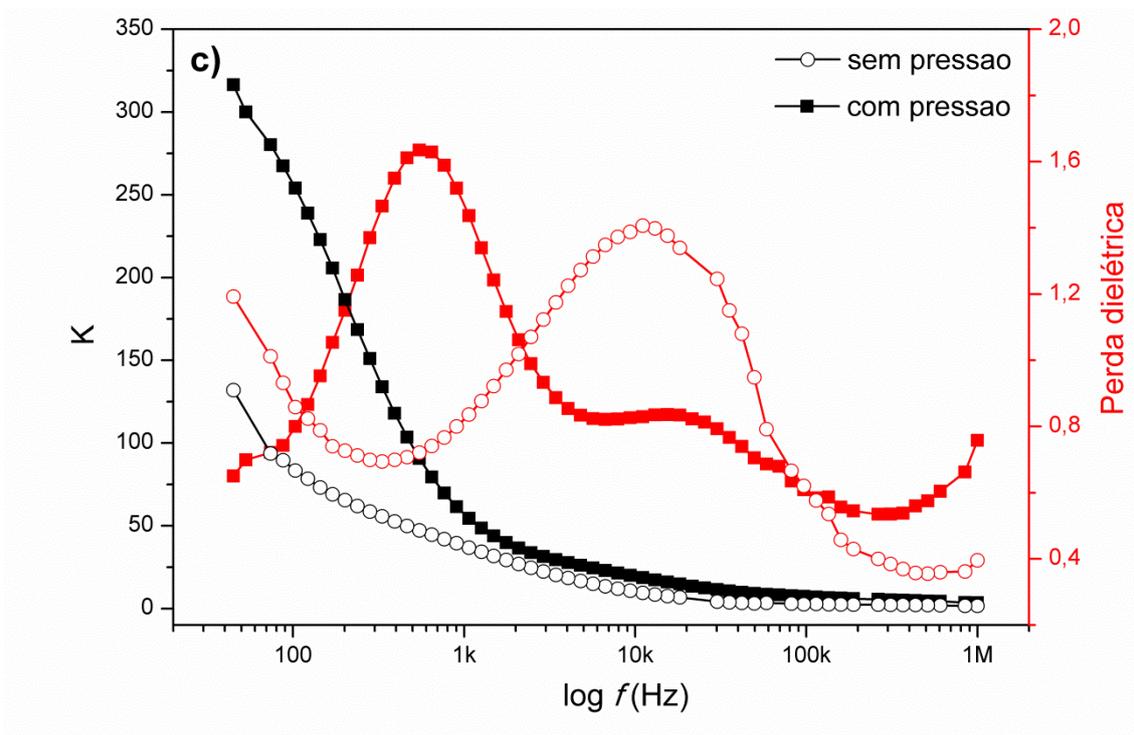
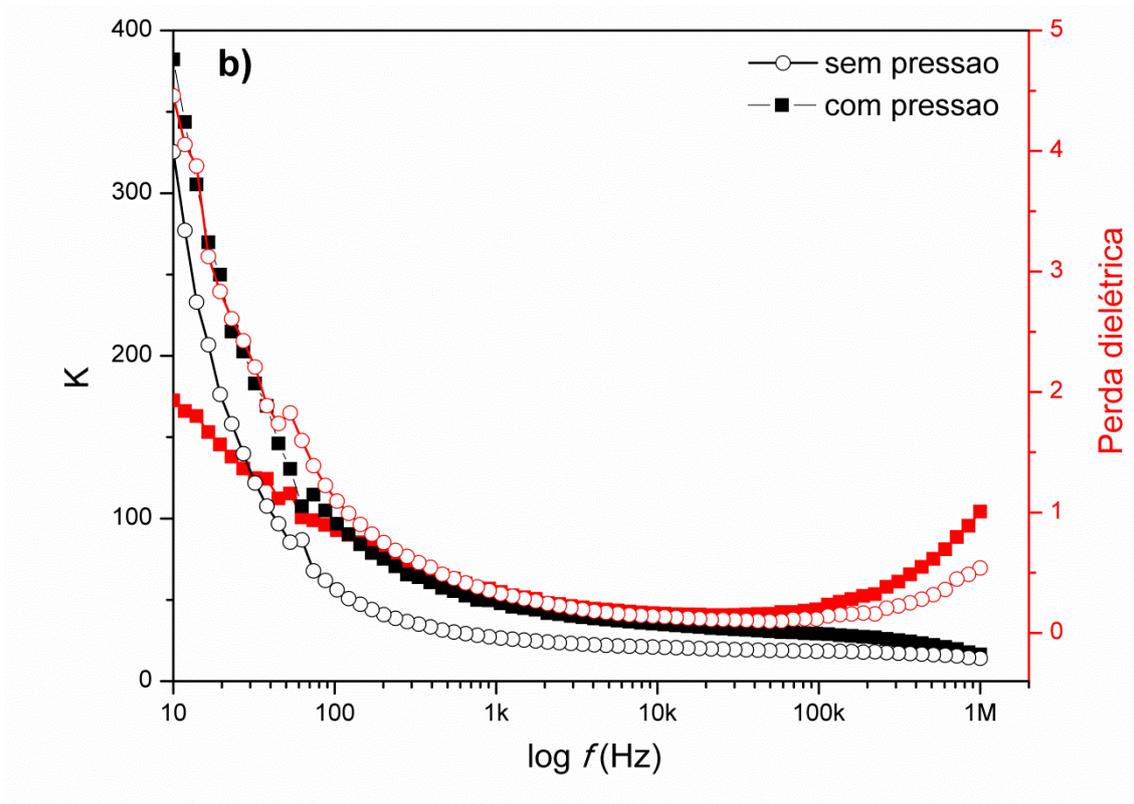
Portanto, somente os filmes de titanato de cálcio e cobre depositados por *spin coating* puderam ser caracterizados quanto ao comportamento do transporte em campo alternado através da técnica de espectroscopia de impedância.

Com a resposta dos filmes finos de CCTO através da varredura na frequência aplicada foi possível determinar o comportamento dielétrico dos filmes, que esta relacionada com a capacidade do material em armazenar energia.

A figura 5.18 ilustra o comportamento dielétrico do filme Si/LNO/CCTO após a calcinação nas temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C, com e sem o tratamento da pressão.

Figura 5.18. Comportamento dielétrico dos filmes Si/LNO/CCTO depositados por *spin coating* nas temperaturas de calcinação de (a) 500 °C, (b) 600 °C e (c) 700 °C com e sem tratamento por pressão.





Fonte: próprio autor.

O comportamento dielétrico dos filmes finos de CCTO depositados por *spin coating* e calcinados em diferentes temperaturas apresentam valores mais elevados de permissividade dielétricas na região de frequências inferiores a 1 KHz, conforme a figura 5.18, independente da temperatura de calcinação.

Estes elevados valores de permissividade dielétrica são provenientes das barreiras de potenciais (contornos de grãos), como já relatado na literatura [40, 54, 69].

Porém, os filmes finos de CCTO que sofreram tratamento por pressão, apresentaram um aumento nas medidas da permissividade dielétrica, conforme valores apresentados na tabela 5-2.

Tabela 5-2. Comparação das características dielétricas para os filmes Si/LNO/CCTO obtidos a diferentes temperaturas

	K (1 KHz)	tan δ (1 KHz)	K (100 KHz)	tan δ (100 KHz)
500 °C	43,56	0,61	21,75	0,17
500 °C + pressão	256,72	3,97	30,91	0,52
600 °C	26,45	0,32	18,22	0,12
600 °C + pressão	47,76	0,34	29,21	0,19
700 °C	39,79	0,84	2,57	0,62
700 °C + pressão	54,48	1,44	7,34	0,61

Na tabela 5-2, verifica-se que a permissividade dielétrica do filme fino de titanato de cálcio e cobre sintetizado a 500 °C possui um valor de 256,72, quando tratada por pressão.

De acordo com o a figura 5.18, a permissividade dielétrica atingiu a ordem de 25.000 na região de baixa frequência, que é ocasionada pela contribuição dos contornos de grãos.

Ainda na figura 5.18, verifica-se um aumento das propriedades dielétricas dos filmes finos de Si/LNO/CCTO em todas as temperaturas de calcinação. Associando a ideia que a pressão foi capaz de provocar a desordem do *cluster* $TiO_5V_O^Z$, por analogia, pode-se supor que o efeito da pressão atua como facilitador no aumento do número de barreiras de potenciais, facilitando o aprisionamento das cargas dentro dos domínios criados pelas nano barreiras [53-55] e, conseqüentemente, aumentando a permissividade dielétrica dos filmes tratados por pressão.

6. CONCLUSÕES

Os filmes finos de CCTO depositados por *spin coating* foram obtidos com tratamento térmico superior a 500 °C, formando a fase cúbica com grupamento espacial (*Im-3*). Porém, através das análises morfológicas, percebeu-se que esta temperatura de 500 °C forneceu filmes porosos e sem crescimento de grãos, sendo sua densificação atingida apenas a 700 °C.

Quando foi utilizado o método de deposição por pressão (2 MPa) tornou-se possível reduzir para 340 °C a temperatura de síntese dos filmes finos de CCTO, após exposição por 32 horas. Além disso, os filmes via deposição por elevada pressão apresentou maior homogeneidade e densificação em relação aos filmes via *spin coating*.

A partir das propriedades óticas pode-se avaliar a desordem a médio alcance dos filmes de CCTO provocados pelo tratamento com pressão, resultando no aumento da intensidade da emissão da fotoluminescência. O deslocamento nas bandas de máxima emissão da região azul para a verde também pode ser observado após o tratamento dos filmes por pressão, dando indício de que a pressão provoca a desordem dos *clusters* $TiO_5V_0^z$.

Deslocamentos nas curvas $Jx E$ e alterações nos comportamentos dielétricos provocados pelo deslocamento dos *clusters* dos filmes revelam a importância do tratamento térmico e do efeito da pressão na deposição do titanato de cálcio e cobre.

Mesmo que as propriedades dielétricas tenham sido reduzidas pelo aumento da temperatura de calcinação dos filmes via *spin coating*, o tratamento por pressão nos mesmos filmes em questão favoreceram a

desordem nos *clusters* $TiO_5V_O^z$, resultando na formação de polarons ($TiO_5.V_O^{\bullet-}Cu'_{Cu}$) e, conseqüentemente um possível favorecimento do aprisionamento de cargas nas nano barreiras.

7. TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a aplicação dos filmes finos de CCTO com e sem o efeito da pressão em aplicações de memórias, fazendo testes para verificar a não volatilidade deste material em termos de perda da resistência em função do tempo.

Estudar a influência de pressões maiores, para verificar o comportamento interno dos grãos no comportamento elétrico e dielétrico.

Verificar a ordem-desordem a curto alcance dos filmes com e sem a interferência da pressão.

Realizar o estudo do comportamento de sensor de gás dos filmes de CCTO a partir dos métodos de deposição utilizados neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A. Microstructure of ceramic particles infiltrated into float glass surfaces by high gas pressure impregnation. **J. Alloys Compd.**, v. 484, p. 877-881, 2009.
- 2 HOMES, C. C.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M.; WAKIMOTO, S.; RAMIREZ, A.P. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. **Science**, v. 293, p. 673-676, 2001.
- 3 RAMIREZ, A. P.; SUBRAMANIAN, M. A.; GARDEL, M.; BLUMBERG, G.; LI, D.; VOGT, T.; SHAPIRO, S. M. Giant dielectric constant response in a copper-titanate. **Solid State Com.**, v. 115, p. 217-220, 2000.
- 4 PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃. **Mater. Chem. Phys.**, v. 78, p. 227-233, 2002.
- 5 OHRING, M. **The materials science of thin films**. San Diego: Academic Press, 1936.
- 6 NICHOLSON, E. D. The ancient craft of gold beating. **Gold Bull.**, v. 12, p. 161-166, 1979.
- 7 TAGANTSEV, D. K.; KARAPETYAN, G. O.; LIPOVSKII, A. A.; LOBODA, V. V. Formation of thick-glass-ceramics films by ion-exchange. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 2015-2018, 2001.
- 8 MIYATA, H.; KURODA, K. Formation of a continuous mesoporous silica film with fully aligned mesochannels on a glass substrate. **Chem. Mat.**, v. 12, p. 49-54, 2000.
- 9 RAMIREZ, M. A.; SIMÕES, A. Z.; FELIX, A. A.; TARARAM, R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electric and dielectric behavior of CaCu₃Ti₄O₁₂-based thin films obtained by soft chemical method. **J. Alloys Compd.**, v. 509, p. 9930-9933, 2011.
- 10 SAKAMOTO, H.; QIU, J.; MAKISHIMA, A. The preparation and properties of CeO₂-TiO₂ film by sol-gel spin-coating process. **Sci. Technol. Adv. Mat.**, v. 4, n. 1, p. 69-76, 2003.
- 11 PAREEK, R.; JOSHI, A. S.; GUPTA, P. D.; BISWAS, P. K.; DAS, S. Sol-gel based anti-reflection coatings on wedged laser rods using a spin coater. **Opt. Laser Technol.**, v. 37, n. 5, p. 369-374, 2005.
- 12 LAWRENCE, C. J.; ZHOU, W. Spin coating of non-Newtonian fluids. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v. 39, n. 2, p. 137-187, 1991.

- 13 HANAOR, D. A. H.; TRIANI, G.; SORRELL, C. C. Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. **Surf. Coat. Technol.**, v. 205, n. 12, p. 3658-3664, 2011.
- 14 ZHANG, A. Y.; SUETSUGU, T.; KADONO, K. Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 353, p. 44-50, 2007.
- 15 PUSHPAVANAM, M.; RAMAN, V.; SHENOI, B. A. Rhodium - electrodeposition and applications. **Surf. Technol.**, v. 12, n. 4, 351-360, 1981.
- 16 LAI, S.; DUDUKOVIC, M. P.; RAMACHANDRAN, P. A. Chemical vapor deposition and homogeneous nucleation in fluidized bed reactors: silicon from silane. **Chem. Eng. Sci.**, v. 41, n. 4, p. 633-641, 1986.
- 17 DANAFAR, F.; FAKHRU'L-RAZI, A.; SALLEH, M. A. M.; BIAK, D. R. A. Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes - a review. **Chem. Eng. J.**, v. 155, n. 1/2, p. 37-48, 2009.
- 18 CHEIMARIOS, N.; GARNELIS, S.; KOKKORIS, G.; BOUDOUVIS, A. G. Multiscale modeling of chemical vapor deposition of silicon. **Comp. Aided Chem. Eng.**, v. 29, p. 131-135, 2011.
- 19 LI, C.; LI, X. C.; YAN, P. X.; CHONG, E. M.; LIU, Y.; YUE, G. H.; FAN, X. Y. Research on the properties of ZnO thin films deposited by using filtered cathodic arc plasma technique on glass substrate under different flow rate of O₂. **Appl. Surf. Sci.**, v. 253, n. 8, p. 4000-4005, 2007.
- 20 ANDERS, A. Energetic deposition using filtered cathodic arc plasmas. **Vacuum**, v. 67, n. 3/4, p. 673-686, 2002.
- 21 ROSSNAGEL, S. M.; HOPWOOD, J. Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 12, p. 449-453, 1994.
- 22 ELIDRISSI, B.; ADDOU, M.; REGRAGUI, M.; MONTY, C.; BOUGRINE, A.; KACHOUANE, A. Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v. 379, n. 1/2, p. 23-27, 2000.
- 23 GÓMEZ-POZOS, H.; MALDONADO, A.; OLVERA, M. de la L. Effect of the [Al/Zn] ratio in the starting solution and deposition temperature on the physical properties of sprayed ZnO:Al thin films. **Mat. Lett.**, v. 61, p. 1460-1464, 2007.
- 24 BRANKOVIC, G.; BRANKOVIC, Z.; SEQUINEL, T.; ZUNIC, M.; VUKOVIC, M.; TASIC, N.; MARINKOVIC, B.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. High-voltage electrophoretic deposition of preferentially oriented multiferroic YMn₂O₅ films from suspension of hydrothermally synthesized nanopowders. **Ceram. Int.**, v. 39, n. 2, p. 2065-2068, 2012.

- 25 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of temperature on glass-ceramic films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 5889-5891, 2010.
- 26 WILL, J.; MITTERDORFER, A.; KLEINLOGEL, C.; PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1/2, p. 79-96, 2000.
- 27 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LEPIENSKI, C. M.; VARELA, J. A. Nanomechanical properties of glass-ceramic films obtained by pressure impregnation of oxide powders on commercial float glass surfaces. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 356, p. 215-219, 2010.
- 28 ZIEMATH, E. C.; SAGGIORO, B. Z.; FOSSA, J. S. Physical properties of silicate glasses doped with SnO₂. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 351, n. 52/54, p. 3870-3878, 2005.
- 29 SHARMA, B. I.; SRINIVASAN, A. Electrical properties of V₂O₅-CaO-P₂O₅ glasses exhibiting majority charge carrier reversal. **J. Mat. Sci.**, v. 40, p. 5125-5131, 2005.
- 30 ULLAH, M. H.; KIM, J.; HA, C. Highly transparent α -PDA functionalized ZnS-polymer nanocomposite thin films with high refractive index. **Mat. Lett.**, v. 62, p. 2249-2252, 2008.
- 31 PUNPAI, P.; MORIMOTO, S.; KHONTHON, S.; ARAI, Y.; SUZUKI, T.; OHISHI, Y. Effect of carbon addition and TeO₂ concentration on NIR luminescent characteristics of TeO₂-doped soda-lime-silicate glasses. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 354, p. 5529-5532, 2008.
- 32 SUBRAMANIAN, M. A.; SLEIGHT, A. W. ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ru₄O₁₂ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. **Solid State Sci.**, v. 4, p. 347-351, 2002.
- 33 SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases. **J. Solid State Chem.**, v. 151, p. 323-325, 2000.
- 34 FANG, L.; SHEN, M. Deposition and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ thin films on Pt/Ti/SiO₂-Si substrates using pulsed-laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 440, p. 60-65, 2003.
- 35 THOMAS, P.; DWARAKANATH, K.; VARMA, K. B. R.; KUTTY, T. R. N. Nanoparticles of the giant dielectric material, CaCu₃Ti₄O₁₂ from a precursor route. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 69, n. 10, p. 2594-2604, 2008.
- 36 CHANG, L. C.; LEE, D. Y.; HO, C. C.; CHIOU, B. S. Thickness-dependent microstructures and electrical properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ films derived from sol-gel process. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 454-459, 2007.

- 37 WANG, G. S.; LAI, Z. Q.; YU, J.; GUO, S. L.; CHU, J. H.; LI, G.; LU, Q. H. Preparation and properties of lanthanum strontium cobalt films on Si (100) by metallorganic chemical liquid deposition. **J. Cryst. Growth**, v. 233, p. 512-516, 2001.
- 38 WU, D.; LI, A.; LIU, Z.; LING, H.; GE, C. Z.; LIU, X.; WANG, H.; WANG, M.; LÜ, P.; MING, N. Fabrication and electrical properties of sol-gel derived (BaSr)TiO₃ thin films with metallic LaNiO₃ electrode. **Thin Solid Films**, v. 336, p. 172-175, 1998.
- 39 LIN, Y. H.; CAI, J.; LI, M.; NAN, C. W.; HE, J. High dielectric and nonlinear electrical behaviors in TiO-rich CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 172902/1-172902/3, 2006.
- 40 RAMIREZ, M. A.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Non-Ohmic and dielectric properties of a Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂ polycrystalline system. **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, p. 212102/1-212102/3, 2006.
- 41 CHUNG, S. Y.; LEE, S. I.; CHOI, J. H.; CHOI, S. Y. Initial cation stoichiometry and current-voltage behavior in Sc-doped calcium copper titanate. **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, p. 191907/1-191907/3, 2006.
- 42 LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LAZARO, S. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004.
- 43 MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; LONGO, V. M.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescent behavior of SrZrO₃/SrTiO₃ multilayer thin films. **Chem. Phys. Lett.**, v. 473, p. 293-298, 2009.
- 44 PARRA, R.; JOANNI, E.; ESPINOSA, J. W. M.; TARARAM, R.; CILENSE, M.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescent CaCu₃Ti₄O₁₂-based thin films synthesized by a sol-gel method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, n. 12, p. 4162-4164, 2008.
- 45 ROTHSCHILD, A.; TULLER, H. L. Gas sensors: new materials and processing approaches. **J. Electroceram.**, v. 17, p. 1005-1012, 2006.
- 46 HE, L.; NEATON, J. B.; COHEN, M. H.; VANDERBILT, D.; HOMES, C. C. First-principles study of the structure and lattice dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 214112/1-214112/11, 2002.
- 47 PRAKASH, B. S.; VARMA, K. B. R. Ferroelectric like and pyroelectric behavior of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 90, n. 8, p. 082903/1-082903/3, 2007.
- 48 YANG, C. F. Improvement of the sintering and dielectric characteristics of surface barrier layer capacitors by CuO addition. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 35, n. 3, p. 1806-1813, 1996.

- 49 SINCLAIR, D. C.; ADAMS, T. B.; MORRISON, F. D.; WEST, A. R. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, p. 2153-2155, 2002.
- 50 ADAMS, T. B.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Adv. Mater.**, v. 14, n. 18, p. 1321-1323, 2002.
- 51 AYGÜN, S.; TAN, X.; MARIA, J. P.; CANN, D. Effects of processing conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **J. Electroceram.**, v. 15, p. 203-208, 2005.
- 52 FANG, T. T.; SHIAU, H. K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 87, n. 11, p. 2172-2179, 2004.
- 53 BUENO, P. R.; TARARAN, R.; PARRA, R.; JOANNI, E.; RAMIREZ, M. A.; RIBEIRO, W. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A polaronic stacking fault defect model for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 42, p. 055404/1-055404/9, 2009.
- 54 RIBEIRO, W. C.; JOANNI, E.; SAVU, R.; BUENO, P.R. Nanoscale effects and polaronic relaxation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds. **Solid State Comm.**, v. 151, p. 173-176, 2011.
- 55 TARARAM, R.; JOANNI, E.; SAVU, R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A resistive-switching behavior in polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanorods. **Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, p. 500-504, 2011.
- 56 SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United State). M. P. Pechini. **Barium titanatum, citrate, barium titanate and processes for producing same**. U.S. 3231328, 19 mar. 1962, 25 jan. 1966.
- 57 SIMÕES, A. Z.; RAMIREZ, M. A.; RICCARDI, C. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of oxidizing atmosphere on the electrical properties of $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ thin films obtained by the polymeric precursor method. **Solid State Sci.**, v. 10, n. 12, p. 1951-1957, 2008.
- 58 GONZALEZ, A. H. M.; SIMÕES, A. Z.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; RICCARDI, C. S. Soft chemical deposition of BiFeO_3 multiferroic thin films. **J. Appl. Phys. Lett.**, v. 90, p. 052906/1-052906/3, 2007.
- 59 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **The physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- 60 SHEN, Y. S.; CHIOU, B. S.; HO, C. C. Effects of annealing temperature on the resistance switching behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1209-1213, 2008.
- 61 REIMER, L. **Scanning electron microscopy**. 2nd ed. Berlin: Springer, 1998. p. 7-8; 135-165. (Springer series in optical science, v. 45).

62 GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG, J. R. A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and X ray microanalysis**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. p. 90-115.

63 KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Einbeitrag zur Optik der farbanstriche. **Für.Tech. Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.

64 MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Rev. Mex. Fis. S**, v. 53, n. 5, p. 18-22, 2007.

65 LAGORIO, M.G. Why do marbles become paler on grinding? Reflectance, spectroscopy, color, and particle size. **J. Chem. Educ.**, v. 81, n. 11, p.1607-1611, 2004.

66 SMITH, R. A. **Semiconductors**. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1978.

67 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Phys. Rev.B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

68 MASINGBOON, C.; THONGBAI, P.; MAENSIRI, S.; YAMWONG, T.; SERAPHIN, S. Synthesis and giant dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by polymerized complex method. **Mater.Chem. Phys.**, v. 109, n. 2/3, p. 262-270, 2008.

69 MOURA, F.; AGUIAR, E. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SIMÕES, A. Z. Dielectric properties of soft chemical method derived $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films onto Pt/TiO₂/Si(100) substrates. **J. Alloys Compd.**, v. 509, n. 9, p. 3817-3821, 2011.

70 FIGUEIREDO, A. T.; LAZARO, S. R.; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 2904-2911, 2006.

71 SALMON, P.S. Amorphous materials: order within disorder. **Nat. Mater.**, v. 1, p. 87-88, 2002.

72 HUFNAGEL, T.C. Amorphous materials: finding order in disorder. **Nat. Mater.**, v. 3, p. 666-667, 2004.

73 WHANGBO, M. H.; SUBRAMANIAN, M. A. Structural model of planar defects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ exhibiting a giant dielectric constant. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 3257-3260, 2006.

74 CAVALCANTE, L. S.; ANICETE-SANTOS, M.; SCZANCOSKI, C.; SIMÕES, L. G. P.; SANTOS, M. R. M. C.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. Intense and broad photoluminescence at room temperature in structurally disordered $\text{Ba}[\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}]\text{O}_3$ powders: an experimental/theoretical correlation. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 69, n. 7, p. 1782-1789, 2008.

75 OLIVEIRA, L. H.; MOURA, A. P. de; MAZZO, T. M.; RAMÍREZ, M. A.; CAVALCANTE, L. S.; ANTONIO, S. G.; AVANSI, W.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ microcrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. **Mater. Chem. Phys.**, v. 136, n. 1, p. 130-139, 2012.

76 KRÖGER, F. A; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. **J. Phys. Chem. Sol.**, v. 5, n. 3, p. 208-23, 1958.

77 ZHOU, D.; HUANGA, G.; CHEN, X.; XU, J.; GONGA, S. Synthesis of LaAlO_3 via ethylene diaminetetraacetic acid precursor. **Mater. Chem. Phys.**, v. 84, n. 1, p. 33-36, 2004.

78 HUANG, Y.; ZHAO, K.; LU, H. B.; JIN, K. J.; HE, M.; CHEN, Z. H.; ZHOU, Y. L.; YANG, G. Z. Multifunctional characteristics of $\text{BaNb}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3/\text{Si}$ p-n junctions. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 061919/1-061919/3, 2006.

79 SHI, J. P.; ZHAO, Y. G.; ZHANG, H. J.; TIAN, H. F.; ZHANG, X.P. Oxygen electromigration induced nonvolatile resistance switching at $\text{Ag}/\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ interface. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, p. 192103/1-192103/3, 2009.

80 SZOT, K.; SPEIER, W.; BIHLMAYER, G.; WASER, R. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . **Nat. Mater.**, v. 5, p. 312-320, 2006.

81 LUO, X. J.; YANG, C. P.; CHEN, S. S.; SONG, X. P.; WANG, H.; BARNER, K. The trap state relaxation related polarization in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **J. Appl. Phys.**, v. 108, p. 014107/1-014107/5, 2010.

82 CHUNG, S.; KIM, I.; KANG, S. L. Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nat. Mater.**, v. 3, p. 774-778, 2004.

83 FELIX, A. A.; RUPP, J. L. M.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O. Multi-functional properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 112, n. 5, p. 054512/1-054512/7, 2012.

84 LI, Y. W.; HU, Z. G.; SUN, J. L.; MENG, X. J.; CHU, J. H. Preparation and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film grown on LaNiO_3 -coated silicon by sol-gel process. **J. Cryst. Growth**, v. 310, p. 378-381, 2008.