

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE BAURU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

POSMAT

TESE DE DOUTORADO

FILMES FINOS FERROELÉTRICOS DO TIPO PBCT, PBST E PCST:

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

Aluna: Debora da Silva Lima Pontes

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

* Bolsista da FAPESP (Processo nº:2008/57150-6)

Bauru-SP

2012

Debora da Silva Lima Pontes

Filmes fino ferroelétricos do tipo PBCT, PBST e PCST: Estudo
experimental e teórico

Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do Título de Doutora em
Ciência e Tecnologia de Materiais do
Programa de Pós Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais, da Universidade
Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

* Bolsista da FAPESP (Processo nº:2008/57150-6)

Bauru-SP

2012

*II Timóteo 4:7 Combati o bom combate, acabei a
carreira, guardei a fé.*

"A chave do sucesso é: se você começar uma coisa, complete-a" (Henry Ford).

AGRADECIMENTOS

À **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA (UNESP-Bauru)**, por ter me recebido como aluna do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, possibilitando minha titulação.

Ao **Prof. Dr. Elson Longo da Silva**, diretor do CMDMC/INCTMN/, pela valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Ao **Prof. Dr. Juan Andrés e a Profa. Dra. Lurdes Gracia** pela ajuda e apoio quando do meu estágio na universidade de Jaume I – Espanha.

Ao **Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani**, do departamento de Física da UFSCar, pela disponibilidade e uso do Micro-Raman.

Ao **Prof. Dr. Adenilson José Chiquito**, do departamento de Física da UFSCar, pela disponibilidade e uso dos equipamentos de caracterização elétrica a baixa temperatura.

Ao **Prof. Dr. Fenelon**, que esteve presentes comigo durante toda a elaboração desse trabalho, me apoiando incondicionalmente. Muito obrigada, por estar comigo nessa jornada. Você merece toda a minha admiração, gratidão e amor.

Aos meus pais, Deucir e Lucia, por toda compreensão e apoio, e principalmente por todo carinho, amizade, amor, dedicação e ensinamentos de vida.

Ao meu filho Estevão, que apesar da pouca idade me apoiou, me incentivou nas horas mais difíceis.

Aos meus irmãos Danieli e Danillo, pela amizade e companheirismo.

Aos meus avôs Anésio e Angelina, pelo apoio e incentivo

Aos colegas de laboratório (LIEC- São Carlos) e grandes amigos (Zizo, Francini, Amanda, Dani, Priscila, Madalena, Gilda, Ricardo Tranquilin etc.) e ao Rorivaldo (técnico do microscópio eletrônico de varredura) pela ajuda na obtenção das imagens de microscopia.

A FAPESP, pelo financiamento deste projeto (Processo nº:2008/57150-6).

Resumo

Perovisquita é a estrutura mais comum vista nos materiais ferroelétricos, a qual tem sido amplamente utilizado na indústria de dispositivos nas últimas décadas. Dentre essa classe de materiais o PbTiO_3 é um dos materiais extensamente estudado devido a sua ampla faixa de aplicações como, por exemplo, capacitores, sensores piroelétrico e piezelétricos, memórias ferroelétricas. A substituição do Pb^{2+} pelos íons $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ no sistema PbTiO_3 , a qual conduziu a formação de sistemas PBCT, PBST e PCST, produziu varias mudanças nas propriedades elétricas e estruturais desses materiais. No entanto, poucos trabalhos têm sido dedicados a esses sistemas baseado numa incorporação complexa de dois diferentes íons no sitio A, com relação a um profundo estudo teórico e experimental. A caracterização experimental por difração de raios X, espectroscopia micro-Raman e FT-IR mostram uma diminuição no grau de tetragonalidade para esses materiais. Essa alteração estrutural em função dos substituintes foi também responsável pela diminuição do grau de polarização. Nesta tese, foi aplicado também o método computacional dos primeiros princípios para estudar esta importante classe de materiais. A estrutura eletrônica, energia do *band gap*, e densidade de estados (DOS) nos cristais ferroelétricos PBCT, PBST e PCST foram estudadas usando a teoria do funcional de densidade combinada com B3LYP. Os resultados teóricos foram correlacionados com os resultados experimentais para investigar e interpretar melhor a influência dos pares de íons Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr na ferroeletricidade do sistema PT. Pela análise teórica o grau de polarização bem como de tetragonalidade diminuiu no sistema PCST comparado ao PBCT e PBST, devido à presença agora de um forte caráter de ligações iônicas dentro do cristal, favorecendo o sistema ter uma maior simetria, ou seja, menor distorção tetragonal que conduz menor grau de polarização.

Abstract

Perovskites are the most commonly seen ferroelectrics, which have been widely used in the industry of devices in the last few decades. In addition, Lead titanate (PbTiO_3) is an extensively studied material with a wide range of application, for instance as capacitors, piezoelectric and pyroelectric sensors and ferroelectric memories. The substitution of Pb^{2+} ions by $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ and $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ ions in the PbTiO_3 system, which leads to the formation of the PBCT, PBST e PCST systems, induces several change in the electric and structural properties of these materials. However, PBCT, PBST and PCST systems based on the complex incorporation of two different ions at site A have not been thoroughly investigated and the literature contains few reports concerning their experimental and theoretical study of these materials. The characterization with X-ray diffraction, Raman spectroscopy and spectroscopy techniques on the infrared region of these samples showed a decrease of the tetragonality degree. These structural modifications were also responsible by the decrease in the polarization degree of these samples. In this thesis, we also have applied first-principles computational methods to the study this important class of materials. The electronic structure, energy band structure, and density of states (DOS) in ferroelectric crystal PBCT, PBST and PCST are studied by using density functional theory (DFT) combined with the B3LYP. The theoretical results were correlated with experimentals results to investigate and interpret better the influence of pairs of ions Ba/Ca, Ba/Sr and Ca/Sr on the ferroelectricity of the system PT. By theoretical analysis the degree of polarization as well as ferroelectricity in the PCST decreased compared with the systems PBCT and PBST, due to the presence of strong ionic character in this crystal, favoring the system has a higher symmetry, in other words, less tetragonal distortion leading lower degree of polarization.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv

Capítulo 1

1. Introdução: Aspectos Gerais	11
--------------------------------	----

Capítulo 2

2. Fundamentação Teórica dos Métodos Computacionais	20
2.1 Métodos Quânticos	21
2.1.1 Aspectos em relação ao método Hartree-Fock	21
2.1.2 Teoria do Funcional da Densidade	23
2.2. Métodos Periódicos	27
2.2.1 Programa Crystal e XCrySDen	30

Capítulo 3

3. Objetivos	32
--------------	----

Capítulo 4

4. Metodologia	33
4.1. Síntese química dos precursores poliméricos	33
4.2. Caracterização das amostras PBCT60, PBST60 e PCST60	38
4.2.1. Difração de raios X	38
4.2.2. Espectroscopia Micro-Raman e FT-IR	38
4.2.3. Método Rietveld de refinamento	39
4.2.4. Caracterização microestrutural	40
4.2.5. Caracterização elétrica	40
4.3. Estudo Teórico: Uma visão qualitativa do fenômeno ferroelétrico para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60	42
4.3.1. Detalhes computacionais	42

Capítulo 5

5. Resultados e Discussões	45
5.1. Caracterização estrutural por difração de raios X para os sistemas PBCT60, PBST60 E PCST60 na forma de pó	45
5.2. Caracterização estrutural por espectroscopia micro-Raman para os sistemas PBCT60, PBST60 E PCST60 na forma de pó	55

5.3. Estudo de transição de fase por espectroscopia micro-Raman para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de pó	64
5.4. Caracterização estrutural e elétrica para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de filmes finos	73
5.5. Caracterização estrutural por espectroscopia na região do infravermelho para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de filmes finos	95
5.6. Caracterização microestrutural dos filmes finos de PBCT60, PBST60 e PCST60	94
5.7. Estudo Teórico	100
Capítulo 6	
6. Conclusões	132
Capítulo 7	
7. Bibliografia	135

Capítulo 1

1. Introdução: Aspectos Gerais

No crescente campo para aplicações dos filmes finos ferroelétricos, esses materiais na concepção nanoestruturados têm constituído um dos mais importantes e excitantes campos de investigação tanto experimental como teórico (cálculo *ab initio*). As propriedades estruturais, elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas dos materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo entre 0,1 a 100 nm) são diferenciadas com relação aos demais materiais. Podem-se encontrar na literatura vários exemplos de como as propriedades químicas e físicas podem ser afetadas pelo tamanho das partículas [1-5]. Estes fatos conduziram a enormes expectativas sobre os nanomateriais, permitindo ser considerado um campo promissor de trabalho, que em curto ou médio prazo, mudará a direção dos avanços tecnológicos em um amplo campo de aplicações.

Entre as necessidades tecnológicas que se apresentam neste início de século está o armazenamento e transmissão de informações além da necessidade do uso, de forma mais eficiente, de fontes de energia limpa, leve e compacta. Isto leva, necessariamente, ao desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais eficazes, com menor perda de energia, que apresentem vida operacional longa, baixo custo de produção e possam trabalhar em temperaturas operacionais mais elevadas sem apresentar alterações em suas propriedades físicas (estrutura, microestrutura) e químicas (variação composicional em nível molecular) bem como em ambientes que possam estar expostos a alguns tipos de radiações nocivas ao ser humano (o ambiente

de radiação espacial possui certo risco para todos os componentes eletrônicos). O efeito acumulativo de danos causados por partículas carregadas presentes no ambiente espacial, tais como os elétrons e prótons sobre as memórias semicondutoras, pode ser significativa.

O volume de dados a serem armazenados e a demanda crescem vertiginosamente, sendo uma alternativa a utilização de dispositivos cada vez menores com preços acessíveis, para o transporte de sinais cada vez mais eficientes e rápidos. Esta demanda inclui a necessidade de materiais nanoestruturados com a capacidade de operar a baixa voltagem operacional e que possuam alta densidade de memória. Desta forma, os sistemas ferroelétricos nanoestruturados se apresentam como um forte candidato devido à combinação de numerosas funcionalidades em um único material.

A limitação das atuais memórias (SRAM, EPROM, Flash, etc.), tem demonstrado claramente a necessidade do desenvolvimento de novos dispositivos de memória. Vários candidatos têm surgido para este propósito, todos apresentando mecanismo de armazenamento de dados diferentes das atuais memórias semicondutoras como, por exemplo, uso do estado de polarização (FeRAM, FeFET, PFeRAM-“memórias poliméricas”), estado cristalográfico (PCM-“memórias de mudança de fase”), ou uso do spin eletrônico (spin Electron) [6,7].

A grande gama de fenômenos físicos envolvidos na construção de memórias semicondutoras ferroelétricas a partir de filmes finos ferroelétricos abrem perspectivas tanto para estudos fundamentais como também para o desenvolvimento de dispositivos baseados em propriedades anteriormente “acadêmicas” (por exemplo; manipulação da distribuição eletrônica, manipulação dos estados de polarização). Como ter acesso às

propriedades apresentadas por estes dispositivos e possibilitar o seu controle é um dos desafios que se apresentam atualmente para o futuro das *memórias semicondutoras ferroelétricas* na micro e nanoeletrônica.

Sistemas de memórias ferroelétricos nanoestruturados são fortes candidatos a essa missão devido à combinação de várias e interessantes funcionalidades em um único material. Nos últimos anos, estes sistemas têm sido empregados na forma de filmes finos nanoestruturados; em particular, as memórias DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) na qual o material se encontra acima da temperatura de transição ferroelétrica ou FeRAM (*Ferroelectric Random Access Memory*), onde no estado ferroelétrico, abaixo da temperatura de transição ferroelétrica, a capacidade para reorientar a polarização espontânea tem despertado o seu uso como elemento de memória não volátil. A idéia de que a informação eletrônica pode ser armazenada nos estados de polarização de um material ferroelétrico é conhecida há muito tempo [8,9]. Portanto, dada à necessidade de novas tecnologias de informações, é de conhecimento geral o grande incentivo dado ao desenvolvimento de materiais e métodos relacionados a dispositivos de *memórias semicondutoras ferroelétricas* por muitos países e empresas de alta tecnologia (por exemplo; Seiko Epson Corporation[®], Symetrix Corporation[®], IBM[®], Matsushita Electric[®], Sharp[®], Fujitsu[®], Ramtron International Corporation[®] e tantas outras) voltadas na busca de novos materiais que possibilitem a evolução dos atuais, ou preferencialmente, a criação de novas tecnologias [10-12]. Conseqüentemente, essas memórias têm-se expandido, sendo empregadas em telefones celulares, câmeras digitais, veículos elétricos, computadores (*notebooks* ou PCs), *smart cards*, etc. Neste mercado estratégico está ainda a

possibilidade do uso em produtos como cartão do tipo “ID tags” onde as grandes empresas de informática e telecomunicações estão envolvidas.

Há dois tipos principais de arquitetura para uma célula de memória que pode operar como DRAM e FeRAM. A estrutura de célula do tipo capacitor ferroelétrico é essencialmente a mesma que a DRAM, exceto devido à presença da *plate line*. A Figura 1 ilustra as duas arquiteturas e suas diferenças.

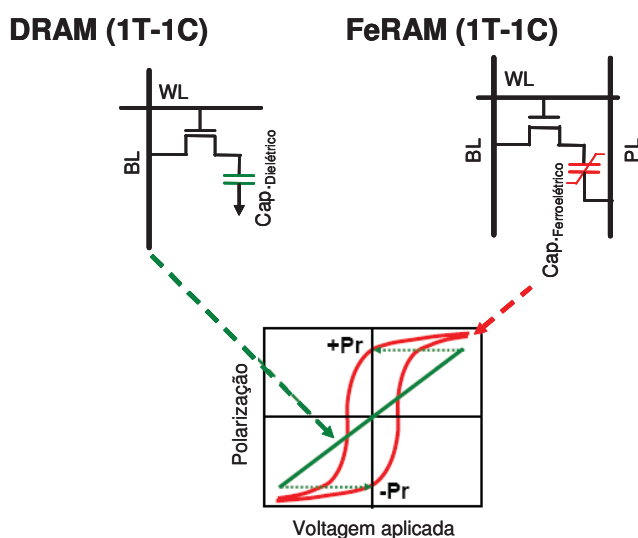


Figura 1: Arquitetura para uma célula de memória DRAM e FeRAM do tipo 1T-1C.

A utilização de memórias ferroelétricas baseia-se na polarização remanescente da estrutura cristalina do ferroelétrico para campo elétrico nulo com a capacidade de reverter os domínios ferroelétricos na direção da polarização do campo aplicado. Em um campo nulo, existem dois estados de polarização, $+P_r$ ou $-P_r$, que viabiliza um dispositivo de estado binário na forma de um capacitor ferroelétrico e que pode ser revertido eletricamente. Sendo assim estes dois estados estáveis são à base da

aplicação da memória FeRAM. A Figura 2 ilustra os estados de polarização de um material ferroelétrico candidato a memória semicondutora ferroelétrica [13,14].

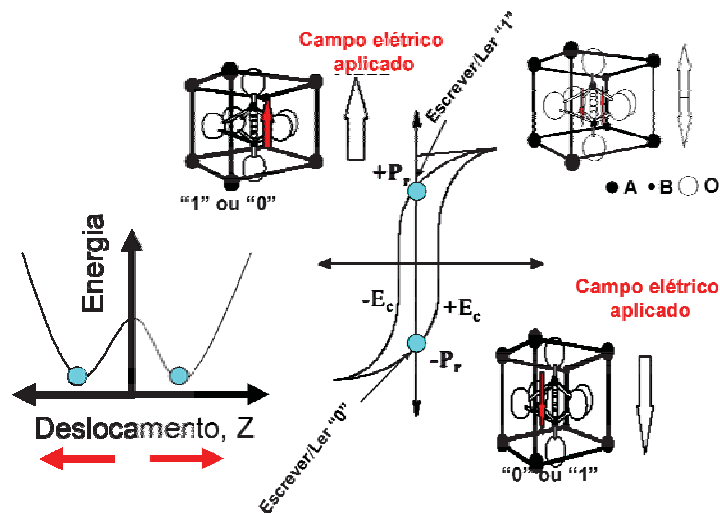


Figura 2: Mecanismo de polarização para um ferroelétrico apresentando dois estados estáveis o qual é à base da memória semicondutora.

Quaisquer destes dois estados podem ser codificados como os binários 1 ou 0 na memória de um semicondutor ferroelétrico. Uma vez que a polarização deve ser revertida para ler ou escrever os dados na cela de memória, alguns problemas podem surgir, como por exemplo, a fadiga, a qual pode tornar-se um grande obstáculo para a utilização prática de filmes finos ferroelétricos. Outra propriedade muito importante para

o desempenho de filmes ferroelétricos em memórias é a retenção (habilidade de um elemento de memória para manter um dado estado de “1” ou “0”).

Devido à grande diferença da permissividade dielétrica entre um material ferroelétrico típico e o dióxido de silício (SiO_2) (da ordem de 300-1000 para um material ferroelétrico quando comparado a 3-4 para o SiO_2), a próxima revolução na indústria de microeletrônica será a substituição do SiO_2 , usado na fabricação dos transistores, por um filme fino de óxido complexo com alta constante dielétrica; e os óxidos do tipo perovskita ABO_3 são os mais fortes candidatos [15,16].

Durante as últimas décadas, os esforços na área de nanoeletrônica foram dirigidos para tópicos como nanotubos de carbono, nanofitas, nanofios, nanodiodos e transistores de um elétron [17,18]. Entretanto, este é um campo de particular importância para o desenvolvimento de conhecimento e tecnologias relacionadas às propriedades e aplicações em escala macro e nanométrica de memórias semicondutoras ferroelétrica. Surpreendentemente, a área de memórias semicondutoras ferroelétricas é relativamente pouco explorada. E entre estes materiais destaca-se o que apresenta estrutura do tipo perovskita (composição **ABO_3**) com sua alta integração com vários substratos desde metais, isolantes e com a indústria de semicondutores.

Em materiais óxidos ferroelétricos (dielétricos), o fenômeno da ferroeletricidade em óxidos complexos do tipo **ABO_3** pode ser controlado se o tamanho característico do cristal puder também ser controlado (em um determinado tamanho crítico [19,20], a ferroeletricidade pode até mesmo ser suprimida). O entendimento experimental e teórico das propriedades dos filmes **ABO_3** e sua inter-relação em escala nanométrica

poderá ser a base para o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos que permita a já esperada transição da microeletrônica para a nanoeletrônica.

Muitos dos filmes finos ferroelétricos têm sido preparados a partir de compostos com estrutura do tipo perovisquita. As perovisquitas atualmente são importantes na ciência dos materiais tanto do ponto de vista experimental como teórico (calculado *ab initio*) [21,22]. Por outro lado, as propriedades dos filmes finos ferroelétricos geralmente integrados sobre um substrato semicondutor (por exemplo) são bem conhecidas por exibir desvios de suas propriedades comparadas com os mesmos materiais na forma cerâmica *bulk* ou cristal. Estes são dependentes da microestrutura, orientação e particularmente do tamanho de grão.

Em particular, o efeito do tamanho de grão e as variações composicionais têm um papel fundamental nas mudanças das propriedades ferroelétricas e transição de fase em compostos do tipo perovskita de fórmula ABO_3 . Uchino e colaboradores [23] reportaram um tamanho crítico de 120 nm para partículas de $BaTiO_3$, abaixo do qual a fase tetragonal não foi identificada, conseqüentemente a ferroeletricidade desapareceu. Entretanto, Wang e Zhang [24] observaram um tamanho crítico de 55 nm em filmes finos de $BaTiO_3$. Várias técnicas têm sido utilizadas na preparação de filmes finos. Nanoestruturas epitaxiais de $BaTiO_3$ foram fabricadas sobre o substrato condutor de $SrTiO_3:Nb$ usando a deposição por laser pulsado (PLD) [25]. Na mesma tendência tecnológica Szafranik e colaboradores [26] prepararam nanoilhas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) sobre o substrato de $SrTiO_3:Nb$ usando a rota sol-gel. Os autores observaram por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) um relacionamento epitaxial entre o substrato e as nanoilhas. Por exemplo, no que se

refere ao crescimento de filmes orientados, observa-se que para obter-se alto grau de orientação com métodos químicos de síntese, é fundamental induzir a cristalização na interface filme/substrato e evitar a cristalização superficial, para que ocorra o crescimento de estruturas colunares com alto grau de orientação.

O interesse nos filmes finos ferroelétricos, especialmente nos filmes finos a base de chumbo (Pb), como por exemplo PbTiO_3 é motivado pelo seu potencial em aplicações como dispositivos em memórias ferroelétricos não voláteis, sendo esta aplicação baseada no longo período de retenção da polarização e uma baixa fadiga da polarização. Ambos os parâmetros estão relacionados ao fenômeno de degradação que fortemente depende do processo de preparação.

Recentemente, esforços têm sido direcionados para diminuir a temperatura de cristalização bem como melhorar as propriedades ferroelétricas de sistemas a base de PbTiO_3 e suas variações substitucionais tanto no sítio do Pb como no sítio do Ti produzindo materiais tais como; $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [27-30].

O titanato de chumbo puro tem uma grande distorção tetragonal, $c/a \cong 1,06$, a qual causa trincas no material quando este passa de uma fase de transição para outra, durante seu resfriamento de uma alta temperatura para a temperatura ambiente. Tal efeito é muitas vezes superado pela substituição parcial do Pb na estrutura perovisquita por outros íons. A substituição de Pb^{2+} por Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Ba^{2+} , apresenta uma redução na temperatura de Curie, T_c , a qual implica numa diminuição do campo coercitivo, E_c , a temperatura ambiente. Ademais, os íons Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Ba^{2+} podem ser incorporados ao PbTiO_3 numa grande extensão de uma solução sólida resultando no $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$,

$\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$. A substituição do Pb^{2+} pelo Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Ba^{2+} mantém o material com boas propriedades ferroelétricas.

O PbTiO_3 é um dos materiais mais conhecidos, com estrutura tetragonal (grupo espacial $P4/mmm$), enquanto o CaTiO_3 tem estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pnma$), BaTiO_3 possui estrutura tetragonal (grupo espacial $P4mm$) e o SrTiO_3 possui estrutura cúbica (grupo espacial $Pm3m$), ambos a temperatura ambiente. Estes filmes têm sido amplamente estudados e preparados por vários métodos tais como, sputtering, PLD, MOCVD, sol-gel, etc. [31-34]. Por outro lado, devido à sua estrutura de cristal simples, e à variedade das transições estruturais de fase, o sistema PbTiO_3 e suas variações nos sítios A e B é apropriado para o estudo experimental e para testar modelos teóricos.

Visando, então, controlar as propriedades ferroelétricas, o acoplamento entre as propriedades do PbTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 e SrTiO_3 abre novas possibilidades de armazenamento de dados em elementos de memória ferroelétrica podendo ser criadas de forma a maximizar a capacidade de memória em um pequeno volume. Portanto, para atingir o grande potencial dos filmes finos do tipo PBCT, PBST e PCST (formados a partir da combinação das perovisquitas PbTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 e SrTiO_3) para aplicações em memórias ferroelétricas, é necessário conhecê-los tanto do ponto de vista experimental como teórico. Mais que isso, pouco se conhece na literatura sobre a preparação e caracterização de filmes finos de PBCT, PBST e PCST com boas propriedades ferroelétricas, especialmente sobre a sua síntese por métodos químicos.

Capítulo 2

2. Fundamentação Teórica dos Métodos Computacionais

As técnicas computacionais atuais têm o potencial de desenvolver e aperfeiçoar materiais com características específicas. Atualmente tem-se observado um progresso significativo na realização de cálculos cada vez mais precisos sobre as estruturas cristalinas e propriedades dos sólidos, defeitos e impurezas, que normalmente controlam aspectos importantes das propriedades dos sólidos. Além disso, podem simular as propriedades de sólidos em condições extremas e de difícil acesso a técnicas experimentais. As previsões, mediante simulações computacionais periódicas das propriedades de sistemas complexos, não constituem motivos para o abandono das determinações experimentais. Na verdade torna-se uma ferramenta útil, e certas vezes indispensável para a compreensão dos resultados experimentais.

A modelagem em Estado Sólido permite fazer um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos materiais, além de complementar, auxiliar e dar subsídios para uma melhor interpretação dos resultados experimentais [35]. Os princípios da Física e da Química do estado sólido têm auxiliando o desenvolvimento de novos materiais e aplicações, tais como: catalisadores, células solares, capacitores, sensores de gases, memórias, entre outros [36,37].

A relação capacidade/precisão de realização de cálculos mais complexos vem crescendo aproximadamente numa ordem de magnitude a cada 5-7 anos, cogitando-se a continuidade desta tendência [38].

A teoria do estado sólido aliada à mecânica quântica e às técnicas computacionais são de grande importância para o estudo de materiais. Esses materiais estão sendo simulados com grande fidelidade nos mais diversos níveis de teoria.

2.1 Métodos Quânticos

Os métodos quânticos que se baseiam na resolução da equação de Schrödinger, fazem uso de conceitos como parâmetro de rede, coordenadas internas, ângulos, grupo de simetria espacial e átomos para definição do sistema a ser investigado [39,40]. A partir desses dados e dos conjuntos de base para cada átomo, o programa utiliza as operações de simetria, permitidas pelo grupo espacial, para o cálculo da estrutura eletrônica do material. Estes métodos são comumente divididos em duas classes: (a) **Método semi-empírico**, que desprezam completamente os cálculos de certas integrais e/ou substituem algumas por parâmetros determinados experimentalmente e (b) **Método “ab-initio”** (que significa “a partir do início”) em que todas as integrais da teoria são calculadas analítica ou numericamente, podendo ser classificado em:

2.1.1) Método Hartree-Fock e

2.1.2) Teoria do Funcional da Densidade

2.1.1 Aspectos em relação ao método Hartree-Fock

A grande maioria dos métodos existentes hoje tem como referência o método desenvolvido intuitivamente por Hartree e elaborado por Fock e por Slater, conhecido atualmente como o método Hartree-Fock (HF). O método de HF alcança o seu auge a

partir da formulação feita por Roothaan. É interessante mencionar que Roothaan transformou as equações íntegro-diferenciais de Hartree-Fock em equações matriciais.

No método *Hartree-Fock-Roothaan* são consideradas três aproximações mais relevantes para os cálculos [41].

- Separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, aproximação denominada “*Born Oppenheimer*”. Isto significa que a função de onda eletrônica depende somente da posição do núcleo e não de seu movimento. A aproximação está baseada na grande diferença entre as massas dos elétrons e núcleos. A consequência dessa diferença é que o núcleo move-se tão lentamente em relação ao movimento dos elétrons, que estes têm sua distribuição instantaneamente ajustada, de tal forma que, a variação da energia potencial, devido ao movimento relativo de elétrons e núcleos, pode ser desprezada [42].
- Separação dos movimentos dos elétrons (aproximação *Hartree-Fock*). Nesse caso, usualmente, representa-se a função de onda como a soma dos produtos, na forma de um determinante de funções de onda monoelétrônicas. Isto é, admite-se que cada elétron se move sob a ação de um campo central, resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos elétrons.
- Representação de orbitais moleculares individuais em termos de combinações lineares de orbitais atômicos, centradas em átomos ou orbitais atômicos, aproximação denominada “LCAO”. Isto reduz o problema de encontrar a melhor forma funcional, para o problema mais simples de encontrar o melhor conjunto de coeficientes lineares.

A energia obtida pelo método de Hartree-Fock possui inerentemente um erro: o erro de correlação. A energia de HF é a melhor possível para o caso específico de um único determinante. As interações eletrônicas perderam seus detalhes e foram tratadas por uma interação média auto-consistente. Não mais se contabiliza o movimento correlacionado entre as partículas. Este é um erro característico do método variacional usando um único determinante. Assim, a energia de correlação é definida como sendo a diferença entre a energia obtida pelo método de HF e a energia exata não relativística do problema descrita pela equação I:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}} \text{ (I)}$$

Ou seja, a energia eletrônica total de um sistema atômico ou molecular pode convenientemente ser dividida em duas partes. Uma é a energia auto-consistente (SCF: self-consistent-field) de HF que é obtida de uma função de onda consistindo de um único determinante e a outra parte é a energia de correlação. Embora o método SCF, freqüentemente, obtenha mais de 99% da energia total (não relativística) do sistema, este aproximadamente 1% restante, que é a energia de correlação, é essencial para a descrição precisa dos processos eletrônicos [43].

2.1.2 Teoria do Funcional da Densidade

Uma alternativa aos métodos HF é a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Deve-se ressaltar que sua popularidade tem crescido na última década, anteriormente restrita quase que exclusivamente à área de estado sólido. A DFT tem sido aplicada de

forma crescente em química quântica, física molecular e em estrutura eletrônica de líquidos.

Recentemente, Longo et al.,[44] fez cálculos mecânico quânticos, baseados na teoria funcional de densidade (DFT), utilizando o funcional B3LYP para investigar as propriedades fotoluminescentes do $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$, partindo dos resultados experimentais de XANES que indicaram que na fase amorfa de materiais do tipo perovisquita coexistem dois tipos de ambientes para o Ti, um em que o titânio está coordenado por 5 oxigênios em conformação na base da pirâmide (penta coordenado) $[\text{TiO}_5]$, e o outro onde o Ti está coordenado por 6 oxigênios em um ambiente octaédrico (hexa coordenado) $[\text{TiO}_6]$. Estes defeitos foram então simulados, e os resultados teóricos indicaram a formação de níveis intermediários de energia acima da banda de valência e abaixo da banda de condução com conseqüente diminuição do valor do gap no modelo desordenado, estando estes em conformidade com os resultados experimentais obtidos por UV-vis e PL (fotoluminescência) que indicaram que as estruturas de bandas do BST amorfo geram estados localizados no gap.

A idéia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica [45,46]. Para um sistema de n elétrons, $\rho(r)$ denota a densidade eletrônica total em um ponto particular do espaço r . A energia eletrônica é dita ser um funcional da densidade eletrônica, denotada por $E(\rho)$, no sentido que para uma dada função $\rho(r)$, existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para a energia era à base de alguns modelos aproximativos tal como o método de Thomas-Fermi e o método $X\alpha$ [47-49]. A

DFT atinge sua forma mais moderna a partir de dois teoremas mostrados por Hohenberg e Kohn [50].

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn mostra que o potencial externo do sistema é determinado pela densidade eletrônica. Se a densidade de elétrons também determina o número de elétrons, segue que a densidade determina a função de onda e, assim, todas as propriedades do sistema no seu estado fundamental. Resumidamente, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn prova a existência de um funcional para a energia total do sistema, mas isso ainda não resolve o problema de muitos corpos.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn prevê o princípio variacional: para uma dada densidade de prova não-negativa que integra o número total de elétrons N , a energia obtida é sempre maior ou igual do que a energia do estado fundamental, ou seja, a densidade eletrônica do estado fundamental minimiza o funcional da energia:

$$E_0 \leq E(\rho_{\text{de prova}}) \text{ (II)}$$

Os dois teoremas de Hohenberg-Kohn fornecem uma justificativa formal para a teoria de Thomas-Fermi e para a fundação da DFT moderna. Eles efetivamente reduzem o problema de minimização de energia de um sistema de $3N$ dimensional através da determinação de suas funções de onda, para um problema de minimização de energia para o mesmo sistema, através da determinação dos funcionais de densidade. Ou seja, a densidade é determinada de forma inequívoca pelo potencial e a energia do estado fundamental é mínima para esta densidade. Infelizmente, o teorema, ou nada posterior, não nos ensinou ainda como obter o funcional exato. Aplicações

práticas foram então desenvolvidas a partir do método formulado por Kohn e Sham [51] que assumem um funcional composto por um termo de energia cinética e um termo de troca-correlação **Exc** (ρ). Na prática, cálculos Kohn-Sham são auto-consistentes e resolvidos iterativamente de forma similar às equações de HF. Aqui, é de interesse apenas mencionar que em aplicações práticas é usual dividir a energia de troca-correlação em dois termos,

$$\mathbf{Exc}(\rho) = \mathbf{Ex}(\rho) + \mathbf{Ec}(\rho) \text{ (III)}$$

Métodos DFT necessitam então de um termo de troca **Ec**(ρ) e de um termo de correlação **Ec**(ρ).

Os termos de troca e correlação podem ser de natureza local ou não-local. Uma aproximação de troca local é dada pela aproximação LDA (*local density approximation*), sendo que ρ é escolhido de tal forma que Ex^{LDA} reproduza a energia do gás de elétrons. Correções de gradiente podem ser introduzidas. Na área de moléculas, Becke formulou gradientes para corrigir o funcional de troca que se tornou um dos funcionais mais utilizados atualmente na literatura.

Um funcional de correlação que ganhou muita aceitação foi desenvolvido por Lee, Yang e Parr [52]. Assim, um método referido como “BLYP” significa que se usa o termo de troca de *Becke* e o de correlação de *Lee-Yang-Parr*. Os funcionais híbridos misturam elementos dos métodos HF e Kohn-Shan, e têm sido eficientemente empregados no estudo de estrutura de *cristais*, *bulk* e superfície de sólidos. Em particular, o funcional híbrido proposto inicialmente por Becke [53] em 1993 e

conhecido genericamente por B3LYP, tem recebido grande aceitação, onde o 3 indica um funcional de três parâmetros determinados por Becke. Dois servem para misturar termos de troca e o terceiro parâmetro mistura termos de correlação Lee-Yang-Parr com aqueles desenvolvidos por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [54]. O funcional híbrido B3LYP tem sido utilizado com sucesso quando da descrição de propriedades eletrônicas e estruturais de materiais do tipo perovisquita [55,56].

2.2. Métodos Periódicos

O chamado Método Periódico tem sido empregado preferencialmente para descrever as propriedades físicas e químicas de sistemas em estado sólido. Este método define um cristal como um sistema de infinitos pontos regularmente arranjados em todo o espaço, constituindo a rede de *Bravais*. Desses pontos da rede, sempre se pode separar um conjunto mínimo de tal forma que este represente todo o espaço. A rede de *Bravais* possui simetria de translação, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente a outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede [57]. Por essa razão, a energia potencial deste sistema tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade da rede em questão, isto é:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}) \quad (\text{IV})$$

onde $\mathbf{R}_n$ é um vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro, n indica o sítio. Com a célula unitária definida na rede de Bravais, três vetores primitivos de translação

a_1 , a_2 e a_3 , linearmente independentes, podem ser escolhidos como base. O vetor R pode ser escrito em termos dessa base como:

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^3 l n_i \mathbf{a}_i \quad (\text{V}),$$

onde $(i) = 1, 2, 3$ sendo inteiros

As operações de simetria de um cristal são translações, rotações próprias ou impróprias, inversões e reflexões. Devido à condição de contorno periódica imposta pela simetria translacional, o cristal torna-se finito por meio da célula unitária, e o conjunto das operações de simetria constitui um grupo finito. Os estados eletrônicos de um cristal são descritos pela equação de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{VI})$$

onde $\hat{H}$ é o *hamiltoniano* do sistema cristalino, tendo o potencial a propriedade (Equação V). Esse *hamiltoniano* comuta com todas as operações de simetria do sistema, ou seja,

$$O\hat{H} = \hat{H}O \quad (\text{VII})$$

para qualquer operação de simetria O do cristal. As operações de translação, rotação, inversão e reflexão que levam o cristal de uma a outra configuração geometricamente equivalente constituem o denominado grupo espacial.

Nos modelos periódicos é necessária a aplicação da simetria translacional para o estudo da ordem a longo alcance. Nesse modelo, a simetria translacional é

fundamentada na célula unitária e nas operações de simetria dos 230 grupos espaciais pertencentes às 14 redes de Bravais [58]. A repetição ordenada dessa célula unitária por um determinado grupo espacial gera o sistema cristalino de interesse. Para uma determinação completa da estrutura cristalina elementar de um sólido é necessário a definição da forma geométrica da rede bem como o estabelecimento das posições dos átomos na célula unitária, esses últimos denominados pontos reticulares.

As propriedades que dependem explicitamente da periodicidade do cristal são descritas com a utilização de representações que exploram a simetria translacional do sólido como a estrutura de bandas e densidade de estados (DOS). No método periódico um requisito importante é escolher o conjunto de base adequado para o modelo.

Em particular, a periodicidade do sólido propicia que os orbitais cristalinos sejam descritos pela combinação linear de funções de base, as quais são moldadas à simetria translacional do sistema na forma de funções de Bloch moduladas através da rede infinita do sólido [59,60].

O teorema de Bloch é interpretado como sendo uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um sistema periódico [57].

Representações periódicas têm sido extensivamente empregadas em importantes estudos teóricos por possibilitar uma análise sistemática das propriedades do estado.

2.2.1 Programa Crystal e XCrySDen

O CRYSTAL é um dos programas mais populares para o estudo de sólidos cristalinos. A primeira versão foi liberada em 1988 e, depois deste ano cinco versões foram lançadas, sendo elas: CRYSTAL92, CRYSTAL95, CRYSTAL98, CRYSTAL03, CRYSTAL06 e a mais recente, lançada em setembro de 2009, o CRYSTAL09. Realiza cálculos *ab-initio* do estado de energia fundamental, função eletrônica de onda e estrutura eletrônica de sistemas periódicos utilizando a teoria Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade, e funciona em ambiente Linux. O programa pode ser utilizado para executar estudos consistentes da estrutura física, eletrônica e magnética das moléculas, dos polímeros, das superfícies e de sólidos cristalinos. O programa CRYSTAL permite trabalhar com a simetria espacial (230 grupos espaciais, 80 grupos planares, 99 grupos lineares e 45 grupos pontuais). O pacote permite a simulação de sistemas periódicos em: 0 (moléculas, 0D), 1 (polímeros, 1D), 2 (*slabs*, 2D) e 3 dimensões (cristais, 3D), além da distorção elástica dos parâmetros de rede ou a criação de uma supercélula com defeitos [50]. Em cada caso a aproximação fundamental feita é a expansão das funções simples de onda-partícula como uma combinação linear das funções de Bloch definidas em termos de funções locais. As funções locais são, combinações lineares sucessivas das funções tipo Gaussianas cujos coeficientes e expoentes são definidos por entradas. Um fato importante no arquivo de entrada que pode ser destacado é a escolha do conjunto de bases, devido à variedade de ligações encontradas num sistema periódico, sendo este um dos pontos críticos. Com o programa é possível usar as funções de simetria s, p (na ordem px, py

,pz) e d (na ordem dz^2 , dxz , d_{yz} , dx^2-y^2 , d_{xy}), bem como avaliar as camadas sp (camadas s e p, partilhada de um mesmo conjunto de expoentes), o que permite a redução de tempo computacional.

Ferramentas de entrada permitem a geração de *slabs* ou *clusters* a partir de uma estrutura cristalina, a distorção elástica do retículo, a criação de supercélulas e uma grande variedade de estruturas.

O XCrySDen[®] é um programa de visualização gráfica de estruturas moleculares e cristalinas [61]. O nome do programa *X-Window Crystalline Structures and Densities* corresponde a: Estrutura Cristalina e Densidades e por ele ser executado no ambiente *X-Window*, *usa-se o X*. Este é um programa utilizado para a exibição de superfícies, isosuperfícies, estruturas, mapas de densidade e contornos. Possui também ferramentas para a análise das propriedades no espaço recíproco, tal como a seleção interativa dos pontos K na zona de *Brillouin* [62], para confecção e análise de gráficos da estrutura de bandas e densidade de estados e também permite a visualização da superfície de Fermi. Para a realização dos cálculos mecânicos-quânticos periódicos deste trabalho, usou-se o programa CRYSTAL06, que nos forneceu resultados da estrutura de bandas, da energia de Fermi e da densidade de estados, para analisar as propriedades estruturais e eletrônicas das perovisquitas aqui estudadas. O XCrySDen[®] também foi usado neste trabalho.

De forma geral, este trabalho propõe a investigação experimental e teórica de estruturas do tipo perovisquita ABO_3 usando os sistemas PBCT, PBST e PCST como possíveis candidatos a memórias semicondutoras ferroelétricas.

Capítulo 3

3. Objetivos

Do ponto de vista de métodos Experimentais e princípios Teóricos os objetivos podem ser resumidos da seguinte forma:

- i) Preparar filmes finos complexos a partir de uma solução sólida entre o PbTiO_3 (tetragonal), BaTiO_3 (tetragonal), CaTiO_3 (ortorrômbica) e o SrTiO_3 (cúbica) construídos artificialmente com controle em nível molecular da solução precursora para obter os sistemas PBCT, PBST e PCST.
- ii) Apresentar uma classe de materiais ferroelétricos, na qual a composição do óxido ferroelétrico é modulada, estabelecendo assim um caminho para manipular suas simetrias e, portanto, suas propriedades físicas (por exemplo, propriedades dielétricas e ferroelétricas).
- iii) Explorar as propriedades ferroelétricas, em resposta a um aumento ou diminuição da polarização para os sistemas PbTiO_3 substituídos pelos pares Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr na sub-rede B.
- iv) Correlacionar os resultados experimentais com estudo teórico (cálculo *ab initio*), explorando parâmetros como: tipo de ligação (grau de hibridização), simetria (estrutura cristalina) e estrutura eletrônica (polarização).

Capítulo 4

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese química dos precursores poliméricos

As soluções precursoras PBCT, PBST e PCST foram preparadas pelo *método dos precursores poliméricos* [63,64]. A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados na síntese.

Tabela 1: Reagentes para a síntese das resinas precursoras.

Reagentes	Marca	Pureza (%)
CaCO ₃	Aldrich	99,98
BaCO ₃	Aldrich	99,98
SrCO ₃	Aldrich	99,98
Pb (CH ₃ COO) ₂ .3H ₂ O	Aldrich	99,98
Ti{OCH(CH ₃) ₂ } ₄	Aldrich	99,97
C ₆ H ₈ O ₇	Merck	99,99
C ₂ H ₆ O ₂	Synth	99,60

Este método foi desenvolvido originalmente por Pechini. As reações no processo ocorrem em meio aquoso, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo. Há duas

reações básicas envolvidas no processo Pechini para a síntese dos precursores: (1) a quelação entre os cátions metálicos e um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) e (2) a poliesterificação do ácido hidroxicarboxílico com o etileno glicol em uma solução ligeiramente acidificada. Os íons metálicos são quelados pelos grupos carboxílicos e permanecem homogeneamente distribuídos em toda a rede polimérica. A solução é então depositada sobre um substrato e subsequenteiramente tratada termicamente para formar o óxido desejado. O processo Pechini oferece várias vantagens sobre outras técnicas para o processamento de filmes finos cerâmicos, incluindo baixo custo, boa homogeneidade composicional, e relativamente baixa temperatura de processamento. A solução preparada, via Pechini, tem alta estabilidade durante a estocagem, visto que o processo de polimerização ou gelificação depende primariamente da temperatura de tratamento. O fluxograma (Figura 3) ilustra o processo de preparação da solução precursora e obtenção do filme fino e pó.

Os filmes foram depositados pela técnica *spin-coating* sobre diferentes substratos (ver Tabela 2), com velocidade de rotação 6500 rpm e tempo de 20 segundos.

Antes das deposições os substratos (Si, SiO₂, LaAlO₃(100) e Si/SiO₂/Ti/Pt) foram limpos por imersão em solução sulfocrômica, seguida por lavagem com água deionizada e secos com jato de ar quente. Após as deposições (4 camadas), os substratos foram colocados sobre uma placa aquecida a aproximadamente 150°C por 20 minutos para a evaporação do solvente. Os filmes foram tratados termicamente a 400°C, por 4 horas, para a eliminação da maior parte do material orgânico, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Na seqüência os filmes foram submetidos a

tratamento térmico em forno tubo a 700°C em atmosfera de oxigênio, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. por 2 horas. A espessura foi controlada com repetidas seqüências de cristalização e deposição até obter a espessura desejada para as distintas caracterizações.

Tabela 2: Substratos usados na preparação de filmes finos PBCT60, PBST60 e PCST60.

Substratos	<i>Filmes finos</i>
Si/SiO ₂ /Ti/Pt	PBCT60, PBST60 e PCST60
Si	PBCT60, PBST60 e PCST60
LaAlO ₃ (001)	PBCT60, PBST60 e PCST60
SiO ₂	PBCT60, PBST60 e PCST60

A Tabela 3 resume as proporções de interesse preparadas neste trabalho.

Tabela 3: Proporções em percentagem por mol dos substituintes na matriz PbTiO₃.

	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	Pb
PBST60	-	20	20	60
PBCT60	20	-	20	60
PCST60	20	20	-	60

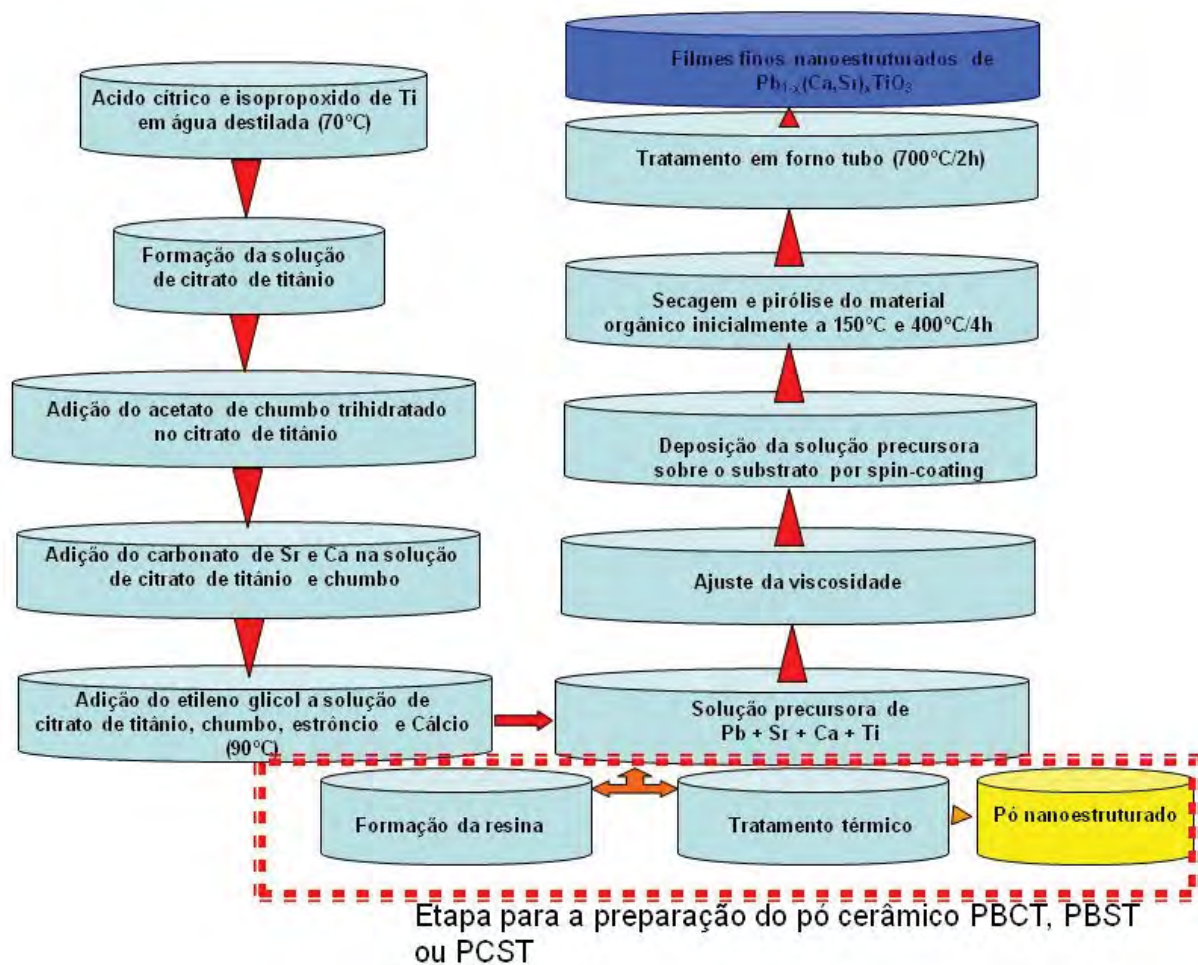


Figura 3: Fluxograma do método dos precursores poliméricos para a obtenção do sistema $Pb_{1-x-y}Ba_xSr_yTiO_3$ (PBST), $Pb_{1-x-y}Ba_xCa_yTiO_3$ (PBCT) e $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$ (PCST).

Para a preparação do eletrodo óxido de LaNiO_3 também foi utilizado o método dos precursores poliméricos. A Figura 4 ilustra o fluxograma simplificado para o processo.

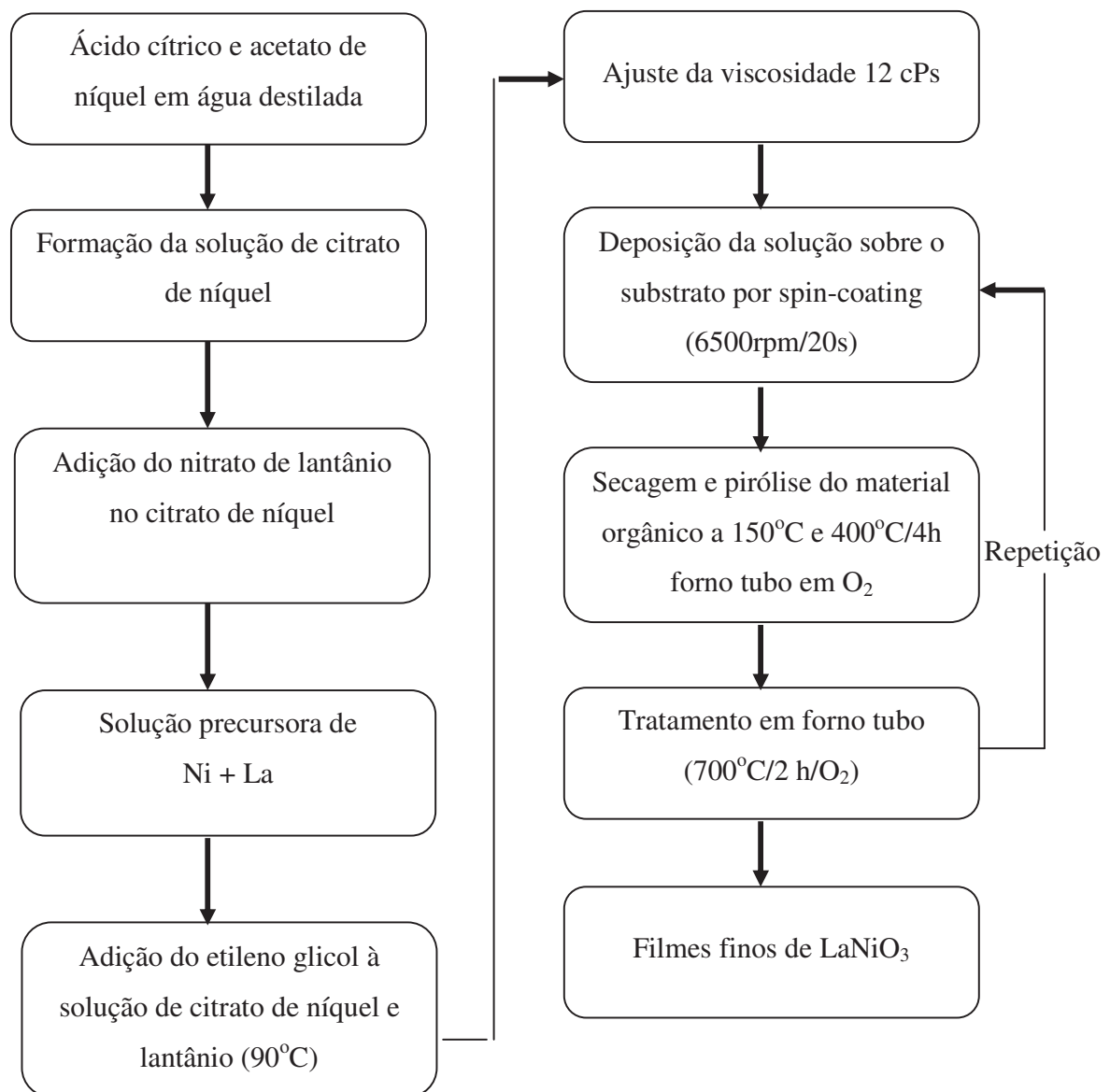


Figura 4: Fluxograma simplificado para a preparação da solução precursora e dos filmes finos de LaNiO_3 .

4.2 Caracterização das amostras PBCT60, PBST60 e PCST60

4.2.1 Difração de raios X

A cristalinidade das amostras na forma de filmes finos obtidos por “spin-coating” foi analisada por difração de raios X (com incidência rasante). Um baixo ângulo de incidência se fez necessário neste experimento, devido à necessidade de limitar a profundidade de penetração do feixe de raios X. Estes ensaios foram realizados usando um difratômetro da marca Rigaku modelo DMax 2500PC, utilizando uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ (40Kv, 150 mA, $1,54056\text{\AA}$) no intervalo entre 20° - 60° . Para as amostras na forma de pó foi utilizado o mesmo equipamento no intervalo entre 5° - 75° para rotina rápida (passo $0,002^\circ$ e velocidade de scan 6) e no intervalo entre 10° - 110° para rotina longa (passo $0,002^\circ$ e velocidade de scan 1).

4.2.2. Método Rietveld de refinamento

O método de refinamento Rietveld foi utilizado para obter importantes informações estruturais. O método tem por objetivo principal gerar o refinamento dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos do padrão de difração de raios X do material na forma policristalina. Atualmente existem diversos programas de refinamento Rietveld, os quais cabem citar o DBWS[®], GSAS[®], Fullprof[®]. O método Rietveld baseia-se na minimização por mínimos quadrados residual. O programa

procura minimizar uma função que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração de raios X da diferença entre a intensidade observada e calculada.

O programa utilizado para o refinamento dos dados de difração de raios X para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 foi o GSAS[®] (General Structure Analysis System). Os refinamentos para todos os sistemas foram iniciados considerando como modelo a estrutural tetragonal do PbTiO_3 de grupo espacial $P4mm$.

4.2.3. Espectroscopia Micro-Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os filmes finos foram caracterizados também em função da variação estrutural a partir das mudanças dos modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho.

Para estas caracterizações foi usada a *espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)* usando um equipamento Equinox/55 com a técnica de reflectância a 30° com resolução de 2 cm^{-1} e a *espectroscopia Micro-Raman*, usando um equipamento modelo T-64000 Jobin-Yvon com monocromador triplo acoplado a um detector CCD usando potência 15 mW de um laser de Argônio na linha 514,5 nm.

A espectroscopia Micro-Raman também foi utilizada para estudar a transição de fase dos sistemas PBCT, PBST e PCST em função da temperatura. Para o estudo a temperatura acima de 298 K foi utilizado um micro forno marca Linkam Scientific Instruments Ltd, modelo TMS 93, acoplado a um controlador de temperatura, o qual foi posicionado sob o microscópio.

4.2.4. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss, DSM 940 A) e FEG-VP Zeiss Supra 35, operando em baixa voltagem (entre 3-5kV). A técnica foi usada para a visualização superficial das amostras, a fim de obter parâmetros como o tamanho médio de grão, presença ou não de trincas ou micro-trincas. Também foi utilizada para a determinação da espessura dos filmes finos, analisada pela seção transversal dos mesmos.

4.2.5. Caracterização elétrica

Foram preparados capacitores de placas paralelas para a caracterização elétrica dos filmes finos nanoestruturados. O eletrodo da base pode ser de Platina (Pt) ou LaNiO_3 (LNO), enquanto para os eletrodos do topo foi utilizado ouro (Au). Os eletrodos de Au foram depositados sobre os filmes finos pela técnica “vaporização” usando uma máscara de 10cm x 10cm com diâmetro médio de ~ 0,20 mm para cada furo na máscara, tendo desta maneira uma configuração do tipo MFM (metal-ferroelétrico-metal). A Figura 5 ilustra o esquema do capacitor de placas paralelas utilizado para esta caracterização.

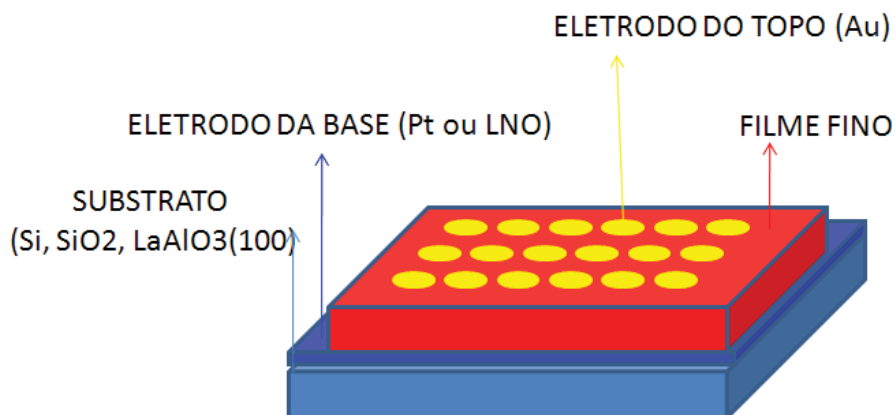


Figura 5: Configuração do tipo Metal-ferroelétrico-metal (MFM).

As propriedades dielétricas (permissividade dielétrica) dos filmes finos foram caracterizadas à temperatura ambiente usando um analisador de impedância (Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer), no intervalo de 100Hz a 1MHz. Para a determinação das curvas C-V (capacitância versus voltagem aplicada), foi utilizada a mesma configuração MFM, usando para aquisição dos dados um pequeno sinal AC de 10 mV. Para os testes ferroelétricos foram realizadas medidas de histerese, utilizando um equipamento Radiant Premier Precision II.

4.3. Estudo Teórico: Uma Visão qualitativa do fenômeno ferroelétrico para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60

4.3.1. Detalhes computacionais

Cálculos baseados nos primeiros princípios têm sido muito bem sucedidos no estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de materiais cristalinos e amorfos. Correlações entre técnicas experimentais e teóricas trazem esclarecimentos sobre estruturas cristalinas, portanto, a teoria do funcional de densidade (DFT) pode fornecer importantes informações acerca das propriedades dos sólidos e aprofundar a interpretação de resultados experimentais.

Dentro dos métodos computacionais da quântica que permitem predizer, tanto de modo quantitativo como de modo qualitativo, a estrutura e as propriedades de sistemas em fases condensadas, podem se distinguir dois grupos: i) sólidos cristalinos; ii) sólidos amorfos. Este estudo estará restrito aos sólidos do primeiro grupo.

A simetria e a rigidez da rede cristalina e de suas superfícies facilitam a construção de estruturas, que podem ser diferenciadas em duas classes: estruturas finitas, denominadas de aglomerados ou modelos de “cluster” e estruturas periódicas, que consistem na repetição ordenada de átomos ou conjuntos de átomos em uma, duas ou três direções. As unidades que se repetem são idênticas e podem ser obtidas mediante operações de simetrias de uma célula unitária.

Os cálculos foram desenvolvidos com o programa Crystal06, aplicando-se a teoria do funcional de densidade, como o funcional híbrido B3LYP e os conjuntos de funções de bases utilizados foram: Pb_[DB]-31G, Ti_86-411-d(31), O_6-31d1G, Ba-

311(1d)G, Sr-311(3d)G, Ca_86-511d(21)G. As bases utilizadas podem ser encontradas na homepage do CRYSTAL (www.crystal.unito.it).

Para correlacionar os resultados experimentais com os cálculos teóricos foi adotada a mesma fase tetragonal para o PbTiO_3 , $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, assumindo um grupo de simetria de número 99 ($P4mm$). A célula unitária do PT é definida por um átomo de Ti no centro de um octaedro formado por seis átomos oxigênio, localizado na face do cubo, com átomos de chumbo situados nos vértices. Foram construídas supercélulas de $1 \times 1 \times 5$ para os sistemas PBCT60/20/20, PBST60/20/20 e PCST60/20/20 partindo do PT e substituindo os átomos 2 e 4 por Ba, Ca ou Sr (Figura 6), para manter a proporção 60/20/20 para cada sistema. Para a realização destes cálculos foram utilizados os dados do refinamento Rietveld para os parâmetros de rede e as posições atômicas. Os dados utilizados para cada sistema estão descritos na Tabela 4.

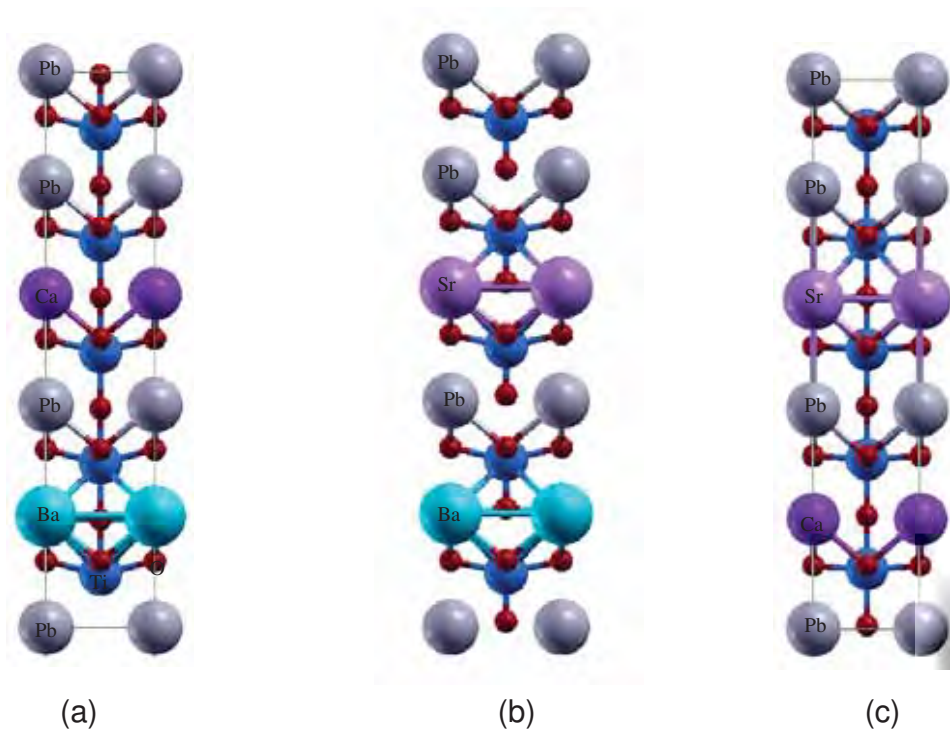


Figura 6: Representação da supercélula para os sistemas: (a) PBCT60, (b) PBST60 e (c) PCST60.

TABELA 4: Parâmetros de rede e posições atômicas obtidos por refinamento Rietveld para os sistemas PT, PBCT60/20/20, PBST60/20/20 e PCST60/20/20.

SISTEMA	PT	PBCT60/20/20	PBST60/20/20	PCST60/20/20
a = b	3,908	3,919	3,931	3,905
c	4,110	4,021	4,006	3,966
c/a	1,052	1,026	1,019	1,016
Pb/Ba/Ca/Sr (x,y,z)	(0,0 0,0 0,0)	(0,0 0,0 0,0)	(0,0 0,0 0,0)	(0,0 0,0 0,0)
Ti (x,y,z)	(0,5 0,5 0,4740)	(0,5 0,5 0,4788)	(0,5 0,5 0,4701)	(0,5 0,5 0,5451)
O1 (x,y,z)	(0,5 0,5 0,0121)	(0,5 0,0 -0,0301)	(0,5 0,5 0,0507)	(0,5 0,5 0,0299)
O2 (x,y,z)	(0,5 0,0 0,5084)	(0,5 0,5 0,5976)	(0,5 0,0 0,5873)	(0,5 0,0 0,5756)

Obs.: As unidades estão em Å

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização estrutural por difração de raios X para os sistemas PBCT60, PBST60 E PCST60 na forma de pó

Primeiramente os óxidos do tipo PBCT60, PBST60 E PCST60 foram caracterizados na forma de pó tratados termicamente em diferentes temperaturas. Esta caracterização foi utilizada para verificar a formação da fase cristalina com ou sem a presença de uma ou várias fases intermediárias (amorfa, pirocloro etc.), ou mesmo a separação de fases do tipo PbTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 ou SrTiO_3 . As Figuras 7, 8 e 9 ilustram os padrões de difração de raios X para os diferentes sistemas. Todos os padrões estão na mesma escala de intensidade.

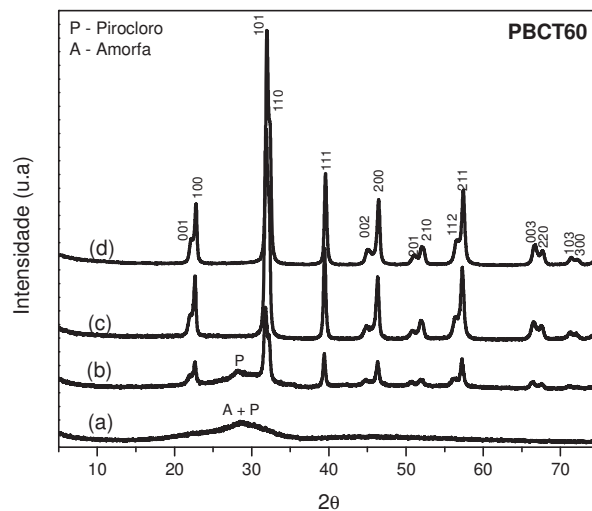


Figura 7: Padrão de difração de raios X para o sistema PBCT60 em diferentes temperaturas. a) 400; b) 500; c) 600 e d) 700 °C por 2 horas.

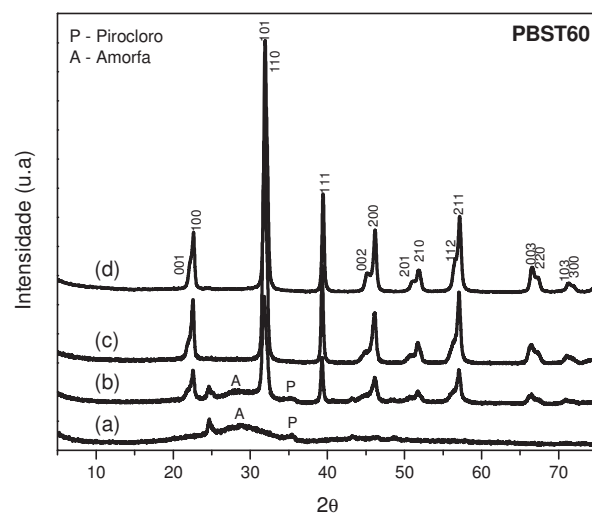


Figura 8: Padrão de difração de raios X para o sistema PBST60 em diferentes temperaturas. a) 400; b) 500; c) 600 e d) 700 °C por 2 horas.

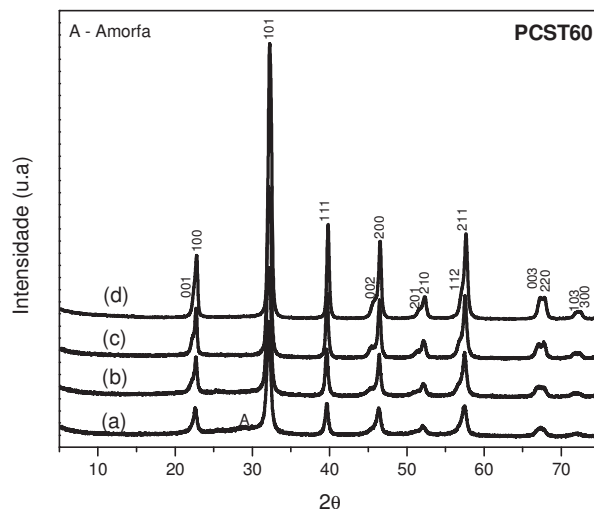


Figura 9: Padrão de difração de raios X para o sistema PCST60 em diferentes temperaturas. a) 400; b) 500; c) 600 e d) 700 °C por 2 horas.

A primeira observação destes resultados é a obtenção de uma fase pura de PBCT60, PBST60 e PCST60 nas temperaturas entre 600 e 700 °C. Também se observa que a fase policristalina pura evoluiu a partir de uma fase amorfa com a presença da fase pirocloro. A fase pirocloro é comum em sistema do tipo PbTiO_3 e PZT. Outra importante constatação dos resultados de DRX é que a temperatura de início da cristalização aumentou em função do tipo de pares de cátions substituintes na rede hospedeira do PbTiO_3 , na seguinte ordem $\text{Ca/Sr} < \text{Ba/Sr} < \text{Ba/Ca}$, principalmente para o sistema PCST60 na qual para a temperatura de 400°C são observados intensos picos de difração da fase policristalina, ver Figura 9. Por outro lado, a presença do Ba nos sistemas PBCT60 e PBST60, retardou o início da temperatura de cristalização. Este resultado é consistente com as temperaturas de cristalização, volta de 600°C, para os óxidos perovisquita CaTiO_3 e SrTiO_3 puros. No entanto, todos os sistemas

evoluem em direção a um sistema complexo com estrutura tetragonal, apesar de ser observada uma diminuição da tetragonalidade na seguinte ordem PBCT60, PBST60 e PCST60, respectivamente. Com base nesses dados e assumindo uma simetria tetragonal para todas as amostras em estudo, foram calculados os parâmetros de rede (a , b e c) para as amostras policristalinas obtidas a 700°C por 2 horas, ver Tabela 5. Esses cálculos foram realizados pelo método dos mínimos quadrados (programa rede93).

Tabela 5: Parâmetros de rede para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60.

Sistema	Estrutura	Parâmetros	c/a	<i>Grupo espacial</i>
*PbTiO ₃	Tetragonal	$a=b= 3,899; c= 4,153$	1,065	P4mm
*CaTiO ₃	Ortorrômbica	$a=5,3796; b=5,4423; c= 7,6401$	1,420	Pbnm
*SrTiO ₃	Cúbica	$a=b=c= 3,905$	1,000	Pm3m
*BaTiO ₃	Tetragonal	$a=b= 3,994; c= 4,038$	1,011	P4mm
PBCT60	Tetragonal	$a=b=3,92; c= 4,02$	1,025	P4mm
PBST60	Tetragonal	$a=b=3,93; c= 4,01$	1,020	P4mm
PCST60	Tetragonal	$a=b=3,91; c= 3,96$	1,012	P4mm

Obs.: A unidade dos parâmetros a, b, c estão em Å; * dados extraídos das fichas JCPDS.

A Figura 10 compara as três amostras, revelando a diminuição da tetragonalidade acompanhada pela observação dos picos de difração 101/110.

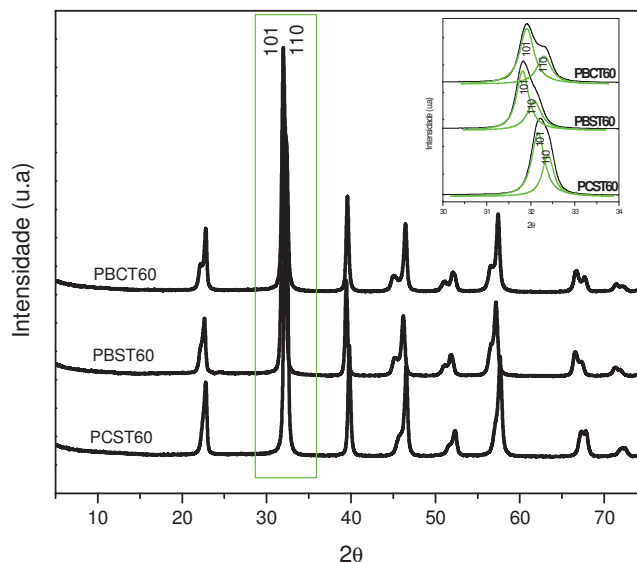


Figura 10: Padrão de difração de raios X comparativo para as amostras PBCT60, PBST60 e PCST60 na temperatura de 700 °C por 2 horas. O *inset* ilustra o detalhe do pico 101 e 110.

Uma análise mais detalhada para obtenção de informações quantitativas a partir da difração de raios X é aplicação do refinamento dos parâmetros estruturais utilizando o método de Rietveld. Este método consiste no refinamento de estruturais policristalinas a partir de dados de difração de raios X para a obtenção de valores mais precisos dos parâmetros da estrutura cristalina e a partir desses dados a construção da possível estrutura do sistema de interesse. Importantes parâmetros podem ser obtidos pelo método Rietveld tais como: posições atômicas, parâmetros de ocupação dos sítios, parâmetros de rede, quantidade de fase amorfa e o ajuste de diferentes fases cristalinas existentes na amostra.

Desta forma, a partir do difratograma de raios X experimental para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60, a estrutura foi refinada de modo que o difratograma calculado se aproxime o máximo do difratograma experimental. A Figura 11 ilustra o padrão de raios X utilizando uma coleta longa de dados com varredura passo a passo com incrementos em 2θ ($10-110^\circ$) da ordem de $0,002^\circ$ e velocidade de scan 1.

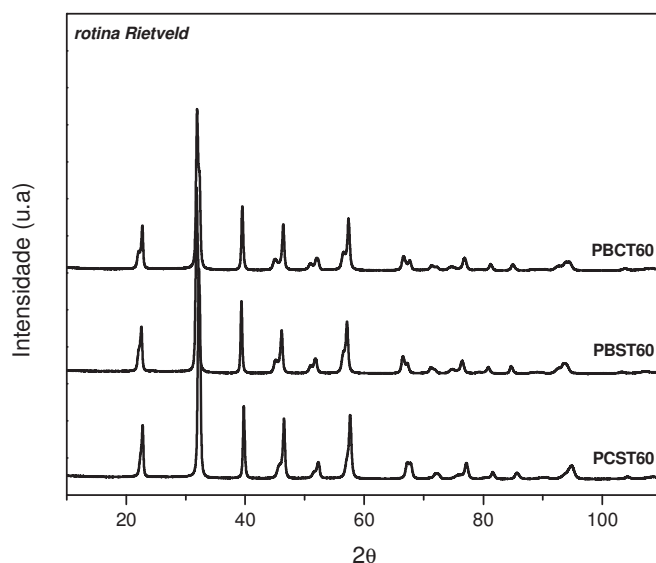


Figura 11: Padrão de difração de raios X obtidos para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60, com coleta longa de dados para o refinamento Rietveld. Pó tratado a 700°C por 2 horas.

Após a coleta dos dados e obtenção dos difratograma de raios X, o refinamento Rietveld foi realizado com o auxílio do programa GSAS[®]. Foram utilizados como ponto de partida os arquivos cristalográficos conhecidos para algumas estruturas, esses arquivos são conhecidos como CIF (*Crystallographic Information File*). Inicialmente foi utilizado o arquivo CIF do composto PbTiO_3 com simetria tetragonal (ICSD-15453).

O refinamento foi iniciado inserindo um modelo estrutural no programa que serviu como ponto de partida para o ajuste das posições atômicas, da simetria e dos parâmetros de rede. Portanto, foi inserido o arquivo CIF, adicionado os parâmetros instrumentais e a partir deste ponto o difratograma da amostra foi refinado. O resultado final do refinamento para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 é apresentado na Tabela 6, na qual estão apresentados os melhores coeficientes de confiabilidade, ou seja, aqueles refinamentos que apresentaram os menores valores de R_{Bragg} e χ^2 . Considera-se um bom refinamento aquele em que os ajustes apresentem valores de R_{Bragg} e χ^2 da ordem de 1 a 5.

Tabela 6: Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60.

Amostras	a	c	c/a	R_{Bragg}	χ^2
PBCT60	3,919	4,021	1,026	1,92	3,75
PBST60	3,931	4,006	1,019	1,03	3,29
PCST60	3,905	3,966	1,019	1,89	3,25

Obs.: A unidade dos parâmetros a;b;c estão em Å.

Os resultados dos parâmetros de rede calculados pelo programa rede93[®] e refinamento Rietveld são muito próximos, apesar dos difratogramas terem sido obtidos por diferentes rotinas. No caso para os cálculos realizados com o rede93[®] os difratogramas foram obtidos com passo de 0,002^º e velocidade de scan 6 (rotina rápida). Por outro lado, os cálculos realizados com o refinamento Rietveld foram

obtidos com passo de 0,002° e velocidade de scan 1 (rotina longa). Esses resultados mostram a boa qualidade das amostras e das análises realizadas.

Uma comparação do padrão de raios X experimental e teórico para o PBCT60, PBST60 e PCST60 é apresentada nas Figuras 12, 13 e 14. Observando a curva que foi gerada pela diferença entre os dados coletados experimentalmente e os dados teóricos obtidos a partir do refinamento Rietveld foi possível observar que os refinamentos para todas as amostras apresentam uma boa qualidade. De maneira geral, ao final do refinamento para cada sistema foi observado que os parâmetros de qualidade (R_{Bragg} e χ^2) apresentaram valores típicos de um bom refinamento, ver Tabela 6.

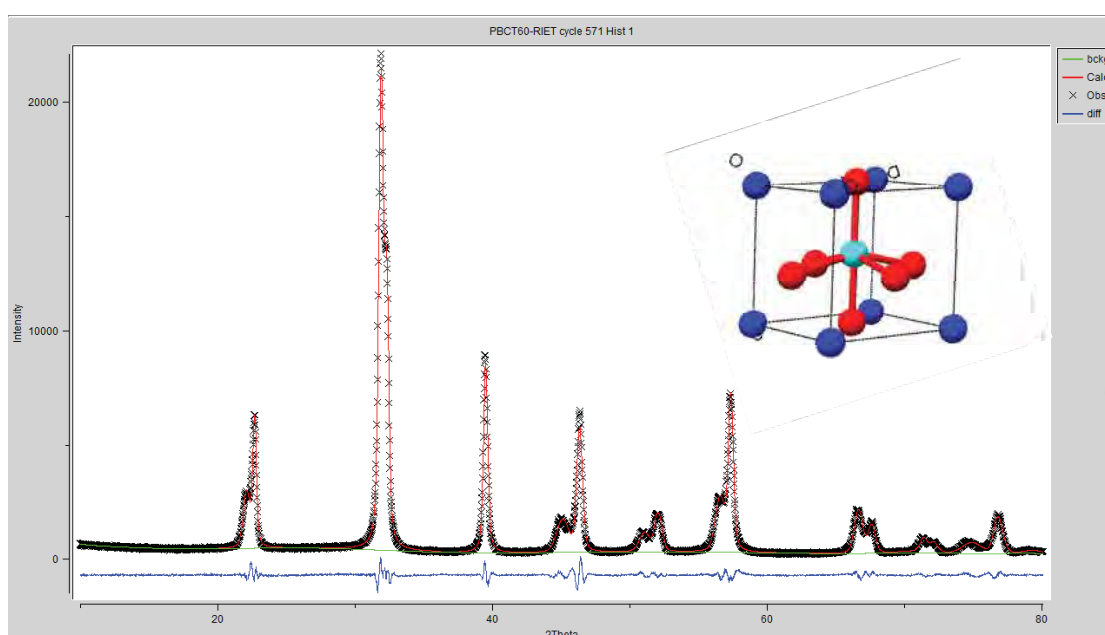


Figura 12: Padrão de difração de raios X experimental e calculado para o sistema PBCT60. O inset ilustra a estrutura cristalina construída pelo programa Drawxtl51[®].

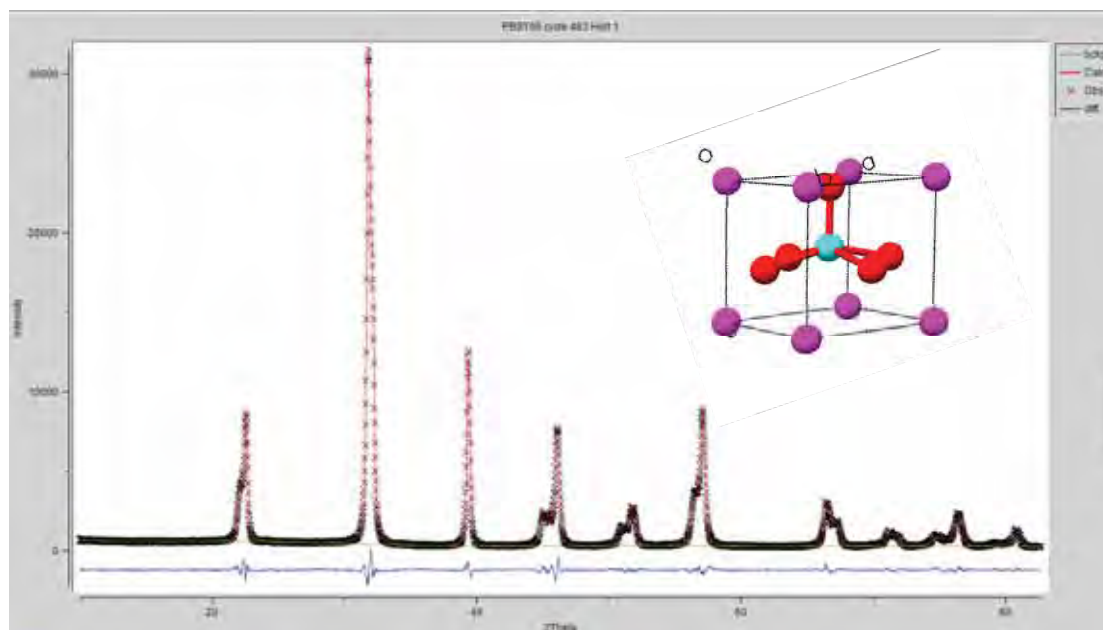


Figura 13: Padrão de difração de raios X experimental e calculado para o sistema PBST60. O inset ilustra a estrutura cristalina construída pelo programa Drawxtl51[®].

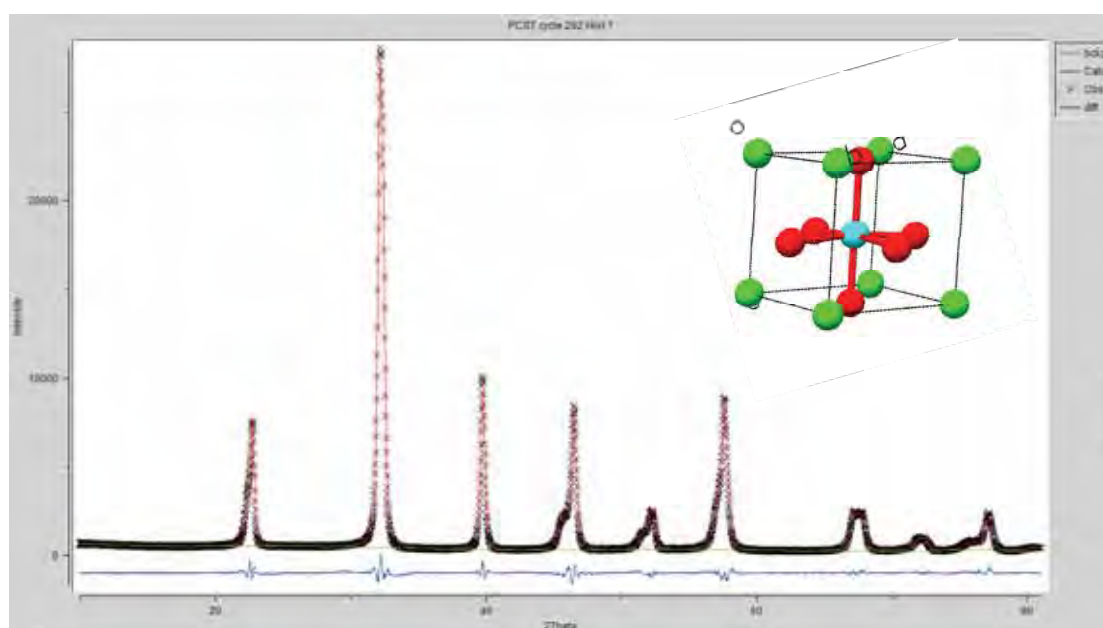


Figura 14: Padrão de difração de raios X experimental e calculado para o sistema PCST60. O inset ilustra a estrutura cristalina construída pelo programa Drawxtl51[®].

A análise do refinamento mostra uma diminuição no grau de tetragonalidade na seguinte ordem PBCT60 > PBST60 > PCST60. Esta diminuição se deve ao fato de que o sistema PBCT60 apresenta unidades de clusters $\text{BaO}_{12}/\text{CaO}_{12}$ os quais estão propícios a uma maior distorção na simetria cristalina, uma vez que os sistemas BaTiO_3 e PbTiO_3 tem uma simetria tetragonal, e o sistema CaTiO_3 possui uma simetria ortorrômbica, ambas as simetrias são altamente distorcidas.

Sendo assim, a formação de uma solução sólida entre os três sistemas PT-BT-CT, pode ser um fator que leva ao sistema final PBCT60 a manter uma memória de distorção. Por outro lado, o sistema PBST60 contendo unidades de clusters $\text{BaO}_{12}/\text{SrO}_{12}$ em substituição às unidades de clusters PbO_{12} leva a um menor grau de tetragonalidade quando comparada ao PBCT60. Isto se deve ao fato que na rede cristalina a presença de unidade de clusters SrO_{12} levam o sistema a ser mais centrossimétrico. Neste caso a solução sólida é formada por um sistema, SrTiO_3 de simetria cúbica, que propicia uma simetria mais centrossimétrica.

Este resultado é mais visível no sistema PCST60, onde a presença das unidades de clusters $\text{SrO}_{12}/\text{CaO}_{12}$ leva o sistema a possuir uma estrutura muito mais centrossimétrica em torno das unidades de clusters do TiO_6 quando comparada ao PBCT60 e PBST60. A partir do refinamento Rietveld foi possível então gerar as possíveis estruturas cristalinas do PBCT60, PBST60 e PCST60 mostrando o grau de distorção para a unidade de clusters do TiO_6 , ver Figura 12, 13 e 14 (inset).

5.2. Caracterização estrutural por espectroscopia micro-Raman para os sistemas PBCT60, PBST60 E PCST60 na forma de pó

Para iniciar a análise por espectroscopia micro-Raman se faz necessário introduzir as características espectroscópicas da amostra hospedeira, PbTiO_3 . O sistema PbTiO_3 apresenta simetria tetragonal pertencente ao grupo pontual C_{4v} . De acordo com a direção de propagação com respeito a sua polarização os modos podem ser ópticos longitudinais (LO) ou ópticos transversais (TO), de simetria A_1 e E conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Representação dos modos ópticos de acordo com a direção de propagação para o PbTiO_3 .

DIREÇÃO DE PROPAGAÇÃO	MODOS ÓPTICOS		
	E(X)	E(Y)	A_1 (Z)
X	LO	TO	TO
Y	TO	LO	TO
Z	TO	TO	LO

O PbTiO_3 apresenta 12 modos ópticos, os quais podem ser divididos da seguinte maneira: 3 A_1 +8 E+ 1 B_1 . Para o grupo C_{4v} , os modos são denominados A_1 (TO), A_1 (LO), E(TO1), E(LO) e B_1 . Os modos de menor frequência E(1TO) e A_1 (1TO) são

denominados *soft modes*. A Figura 15 representa esquematicamente as vibrações dos modos ópticos transversais.

Figura 15: Representações das vibrações dos modos ópticos transversais dos átomos de uma cela de PbTiO_3 .

Portanto, para corroborar a hipótese que o sistema evolui em direção a diminuição da tetragonalidade (razão c/a), foi realizada análise por espectroscopia Micro-Raman nas mesmas amostras na forma de pó (amostras tratadas termicamente no intervalo entre 400-700°C por 2h). As Figuras 16, 17 e 18 ilustram o espectro Raman em função da temperatura de tratamento térmico. Como podem ser observados todos os modos Raman ativo estão de acordo com os resultados de Freire e colaboradores [65].

Observou-se uma gradual evolução da fase amorfa para a fase cristalina em função da temperatura de cristalização. Resultados estes que corroboram a análise realizada por DRX. À primeira vista, é revelada pela atividade Raman uma organização periódica a curto-alcance para as amostras tratadas a 400°C (por exemplo, modos Raman de baixa intensidade), observada para o sistema PCST60. Enquanto que, para temperaturas entre 500 e 700°C a organização periódica se estende por todo o cristal, ou seja, observa-se agora uma organização periódica a curta e longa distância.

Ademais, todas as amostras se encontram com estrutura tetragonal. Por outro lado, os sistemas PBCT e PBST apresentaram início de uma organização a partir de 500°C. Acima desta temperatura o sistema se torna cristalino. Esses resultados corroboram com a análise feita por DRX, aonde todos os sistemas se encontram com estrutura tetragonal.

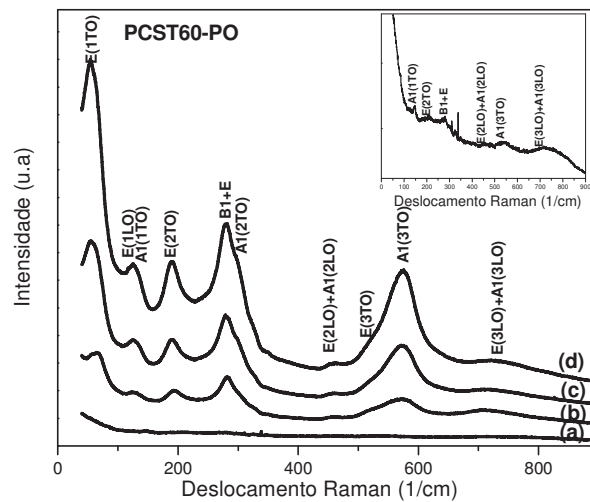


Figura 16: Espectro Raman para o sistema PCST60 em função da temperatura de tratamento térmico. a) 400 °C; b) 500 °C; c) 600 °C e d) 700 °C/ 2 horas. O inset mostra o detalhe para a amostra a 400°C.

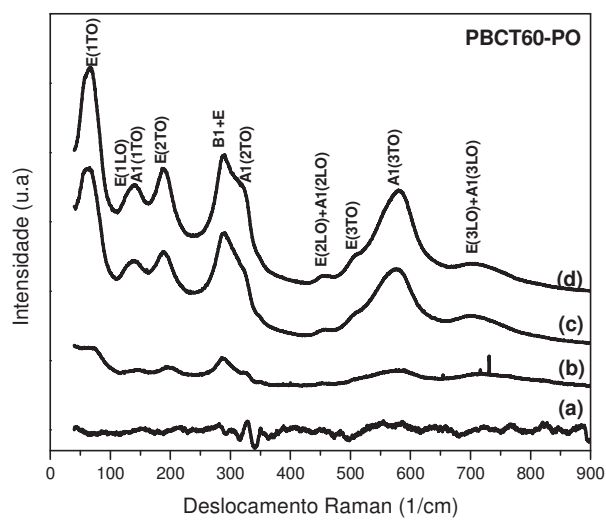


Figura 17: Espectro Raman para o sistema PBCT60 em função da temperatura de tratamento térmico. a) 400 °C; b) 500 °C; c) 600 °C e d) 700 °C/ 2 horas.

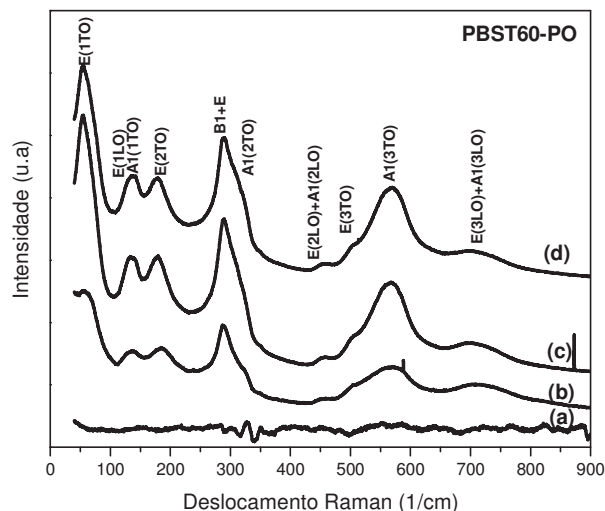


Figura 18: Espectro Raman para o sistema PBST60 em função da temperatura de tratamento térmico. a) 400 °C; b) 500 °C; c) 600 °C e d) 700 °C/ 2 horas.

A Figura 19 ilustra o espectro de micro-Raman comparativo para os três sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 estudados juntamente com o PbTiO_3 como padrão de referência. É claramente observada uma diminuição da tetragonalidade quando comparado ao PbTiO_3 , principalmente pelo *overlap* dos modos Raman E(1LO)/A1(1TO) e B1+E/A1(2TO), pelos deslocamentos dos modos E(1TO), E(2TO) e A1(3TO) à medida que os íons Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr são incorporados ao sistema PbTiO_3 . Ainda foi observado o deslocamento do *soft mode* E(1TO) para números de onda menores. Este resultado é uma indicação de que está ocorrendo uma transição de fase acompanhada por uma mudança de estrutura cristalina como, por exemplo, a diminuição no grau de tetragonalidade. Ainda pode-se observar o alargamento de alguns picos Raman com a presença dos substituintes Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr na rede cristalina do PbTiO_3 . Em particular, foi calculada a largura a meia altura (FWHM) para o

modo Raman E(1TO). Os valores calculados para FWHM foram 19, 47, 37 e 33 cm^{-1} para o PbTiO_3 , PBCT6, PBST600 e PCST60, respectivamente. Este resultado indica que a incorporação simultânea dos pares Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr na rede cristalina do PbTiO_3 resulta numa desordem estrutural acompanhada por uma mudança na estrutura cristalina. A Tabela 8 apresenta as variações dos modos Raman ativos para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 comparados com o sistema PbTiO_3 puro. As posições de cada pico foram ajustadas usando o programa PeakFit v4[®].

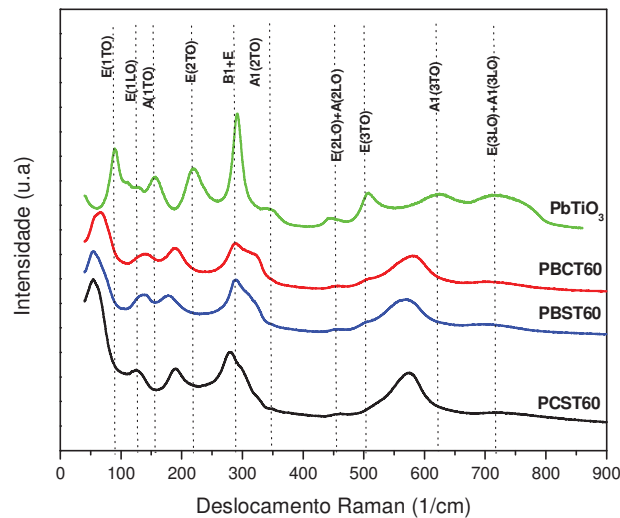


Figura 19: Espectro micro-Raman para os sistemas PbTiO_3 , PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de pó.

De forma geral, sabe-se que a frequência do modo ω está relacionada à constante de força k do “soft mode” pela relação abaixo

$$\omega = \sqrt{k/\mu} \quad (1),$$

onde ω é a frequência do modo, k constante de força e μ é a massa reduzida efetiva [41].

Portanto, o deslocamento observado de ω pode ser reflexo da diminuição em k ou devido ao aumento da massa reduzida efetiva à medida que ocorre a substituição simultânea pelas espécies $\text{Ba}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$, $\text{Ba}^{+2}/\text{Sr}^{+2}$ e $\text{Ca}^{+2}/\text{Sr}^{+2}$. Isso é esperado uma vez que com as substituições no sítio A do PbTiO_3 , aumenta a desordem na rede, modificando assim as constantes de força associadas às vibrações entre os átomos.

O cálculo teórico possibilitou também uma análise comparativa entre o resultado experimental obtido por espectroscopia micro-Raman dos modos ativos para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60.

O resultado indicou uma boa concordância entre os modos Raman ativos experimental e calculados, mostrando teoricamente os resultados anteriormente obtidos experimentalmente, de que ocorre o deslocamento do *soft-mode* para regiões de menores frequências indicando um aumento da simetria dos sistemas a curta distancia, sendo o PBCT o sistema menos simétrico seguido pelos sistemas PBST e PCST, respectivamente.

Uma análise mais detalhada dos resultados apresentados na Tabela 8, revelou variações nas posições relativas aos correspondentes modos Raman ativo obtido experimentalmente com o resultado teórico. De fato é aceitável que a presença de defeitos, força de interação entre os clusters, bem como o grau de ordem e desordem na rede, pode ser responsável por este comportamento.

A Tabela 8 mostra a comparação entre as posições relativas dos modos Raman ativo entre a região de 50 cm^{-1} a 900 cm^{-1} para o PBCT60, PBST60 e PCST60 obtidos experimentalmente e calculados. A Tabela 9 apresenta alguns resultados da literatura para o sistema PbTiO_3 tomado como referência.

Tabela 8: Modos Raman para os sistemas PbTiO_3 , PBCT60, PBST60 e PCST60 unidades em cm^{-1} . Resultados comparativos entre os modos Raman ativo experimental e teórico.

<i>Modos</i>	<i>PbTiO₃</i>	<i>PBCT60</i>		<i>PBST60</i>		<i>PCST60</i>	
		<i>Exp.</i>	<i>Teo.</i>	<i>Exp.</i>	<i>Teo.</i>	<i>Exp.</i>	<i>Teo.</i>
E(1TO)	89	63	65	54	47	54	46
E(1LO)	120	127	131	127	136	119	126
A1(1TO)	156	143	145	140	----	132	----
E(2TO)	220	189	190	178	177	192	191
B1+E	291	289	289	289	293	279	281
A1(2TO)	342	320	317	314	320	302	312
E(2LO)+A(2LO)	445	451	452	451	466	456	----
E(3TO)	507	507	505	504	505	520	520
A1(3TO)	623	582	563	568	581	573	574
E(3LO)+A1(3LO)	717	714	718	708	-----	720	773

Tabela 9: Deslocamento do modo Raman para o PbTiO_3 a temperatura ambiente de acordo com a literatura.

	Burns et al. (1973)	Cerdeira et al. (1975)	Frey et al. (1976)	Foster et al. (1993)
E(TO)	89	85	88	87.5
	221	205	220	218.5
	508	502	505	505
E(LO)	128	-	128	128
	445	-	439	440.5
	717	-	723	687
B_1+E	-	289	289	-
$A_1(\text{TO})$	127?	117?	147	148.5
	364	350	359	359.5
	651	634	646	647
$A_1(\text{LO})$	215	-	189	194
	445	-	465	465
	797	-	796	795

5.3. Estudo de transição de fase por espectroscopia micro-Raman para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de pó

Serão apresentados os espectros Raman para os sistemas PbTiO_3 , PBCT60, PBST60 e PCST60 para temperaturas variando entre 298 – 823 K (25-550°C), Figuras 20, 22, 23 e 24, respectivamente. Este estudo teve como objetivo a observação do comportamento das bandas Raman com a elevação da temperatura, bem como a procura de indícios de mudanças estruturais. A Figura 20 ilustra o espectro Raman para o sistema PbTiO_3 puro obtido em uma ampla faixa de temperatura. A identificação dos modos Raman é dada no espectro Raman a 298 K.

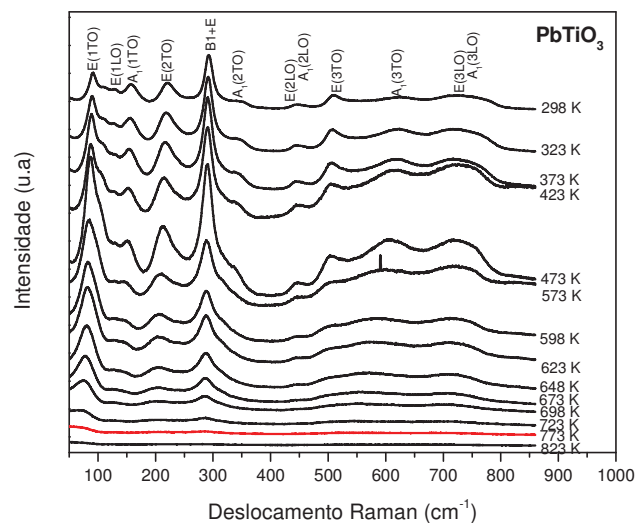


Figura 20: Espectro Raman para o sistema PbTiO_3 em função da temperatura em direção a transição tetragonal-cúbica.

É conhecido da literatura [66,67] que os modos Raman ativos $E(1TO)$ e $A_1(1TO)$ para o PbTiO_3 puro, e em particular o modo $E(1TO)$, são conhecidos como *soft mode*,

os quais são diretamente relacionados a uma transição do tipo deslocamento tetragonal para cúbica. Como apresentado na Figura 20, a frequência do modo A1(1TO) é maior do que o modo E(1LO) à temperatura ambiente. Visto que esse modo é também identificado como o *soft mode*, esses dois modos deverão se cruzar à elevada temperatura. Portanto, é utilizado com propriedade o modo E(1TO) como sendo o mais adequado para determinar a temperatura de transição de fase.

Pode-se, então, observar com maior detalhe a partir da Figura 21 uma gradual evolução do *soft mode* E(1TO) em função da temperatura para o PbTiO₃ utilizado como referência de comparação para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60.

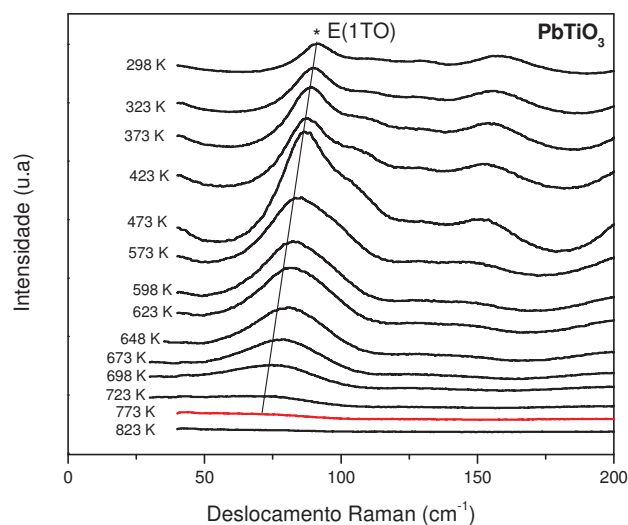


Figura 21: Detalhe do *soft mode* em função da temperatura para o sistema PbTiO₃ na forma de pó.

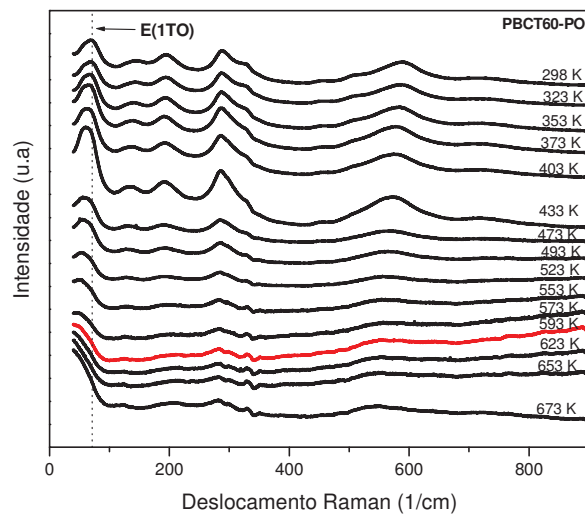


Figura 22: Espectro Raman para o sistema PBCT60 em função da temperatura em direção a transição tetragonal-cúbica.

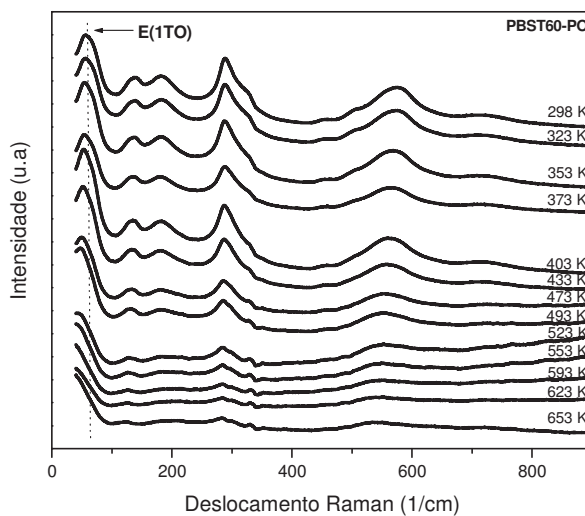


Figura 23: Espectro Raman para o sistema PBST60 em função da temperatura em direção a transição tetragonal-cúbica.

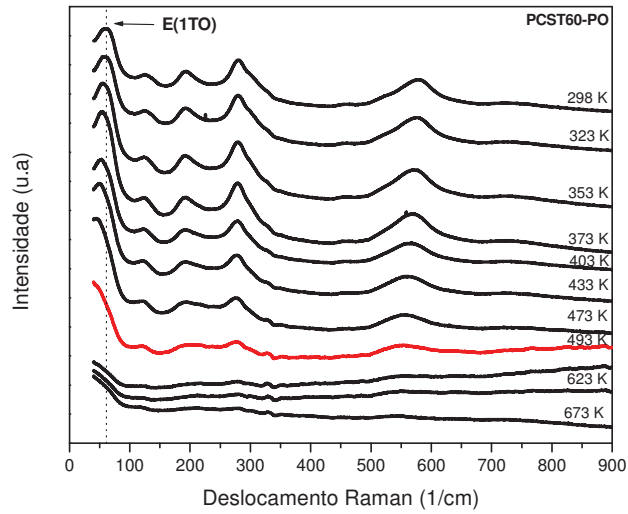


Figura 24: Espectro Raman para o sistema PCST60 em função da temperatura em direção a transição tetragonal-cúbica.

Nas Figuras 25, 26 e 27 pode-se observar os valores ajustados de frequência com a temperatura para todos os modos Raman ativo do PBCT60, PBST60 e PCST60, acompanhada de ajuste linear no intervalo de 298K a 700K.

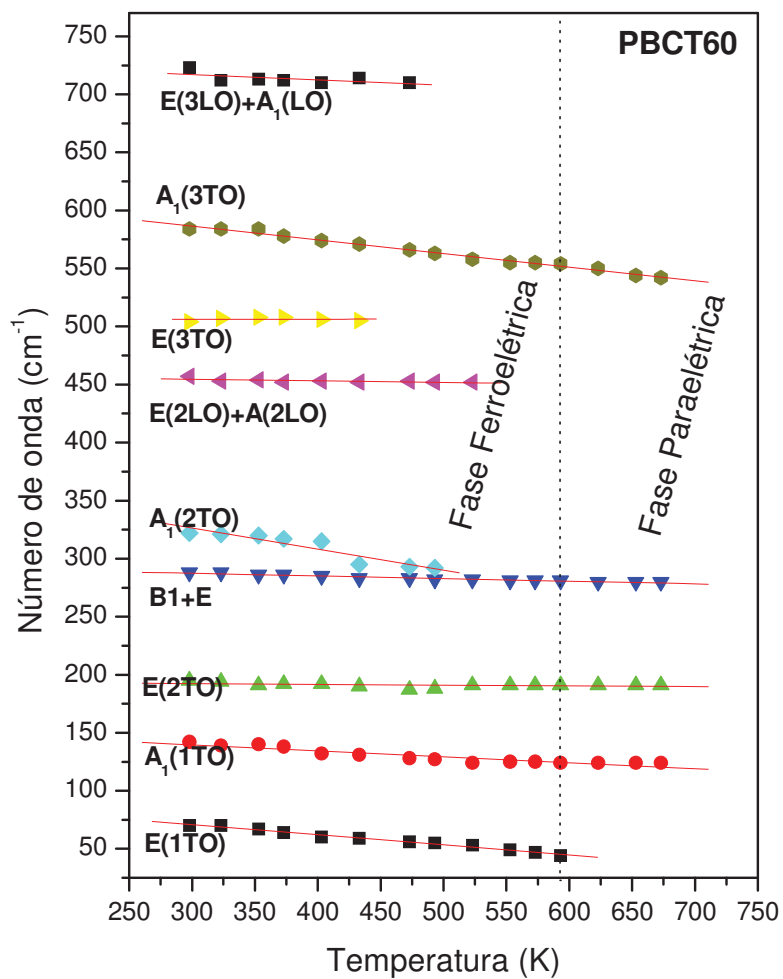


Figura 25: Mudança nas posições dos modos Raman ativo em função da temperatura para o sistema PBCT60 na forma de pó.

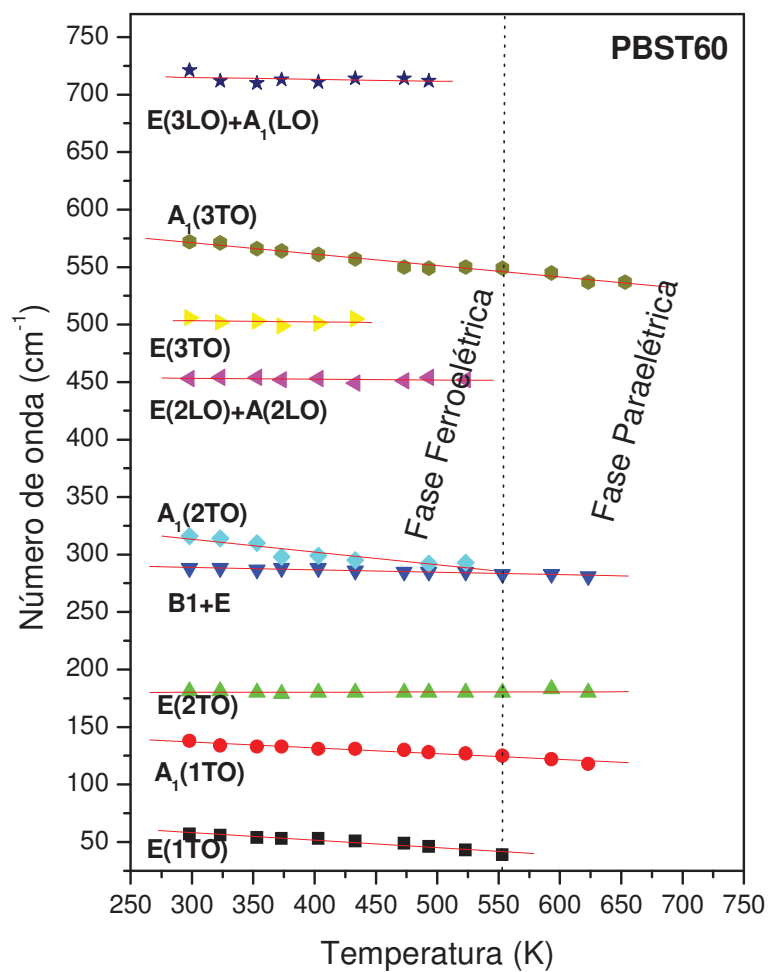


Figura 26: Mudança nas posições dos modos Raman ativo em função da temperatura para o sistema PBST60 na forma de pó.

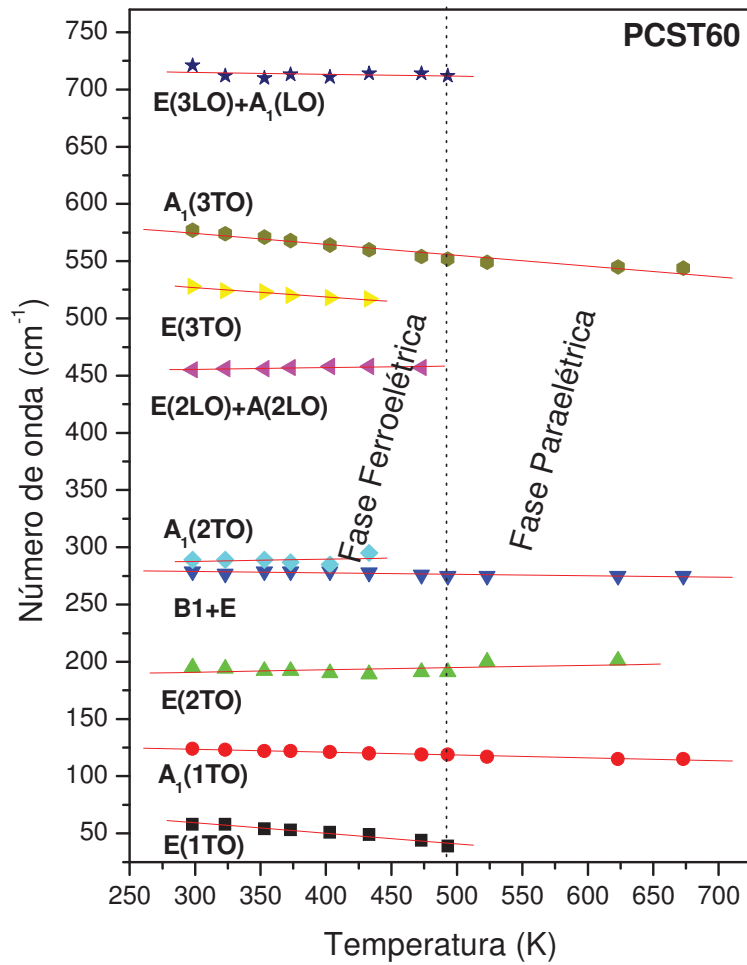


Figura 27: Mudança nas posições dos modos Raman ativos em função da temperatura para o sistema PCST60 na forma de pó.

Nesse intervalo observa-se de maneira geral para todos os sistemas, uma diminuição dos valores de frequência com a temperatura, especialmente para os modos transversais ópticos devido ao acoplamento desses com o *soft mode*. Por outro lado, alguns modos permanecem praticamente inalterados enquanto outros modos apresentam significativo deslocamento em direção a menor número de onda quando a

temperatura aumenta. No entanto, pode-se observar a presença de modos Raman ativo em temperaturas superiores a de transição de fase, os quais podem ser atribuídos a desordem estrutural a curta distância na fase cúbica oriunda da presença de diferentes cátions no sistema. Esta desordem destrói a simetria cúbica local, tornando a amostra Raman ativa mesmo acima de T_c , que é característica de fase tetragonal desordenada. Também não se pode descartar a possibilidade da influência da própria temperatura, que mantém o sistema em constante vibração, originou a presença dessas bandas mesmo em menor intensidade. Comportamento este observado para todos os sistemas.

Uma análise quantitativa foi realizada para o modo de mais baixa frequência *soft mode*, o qual é o mais sensível aos efeitos de mudanças estruturais, além de estar intimamente associado à transição de fase. O *soft mode* E(1TO) na fase tetragonal para o PbTiO_3 corresponde às vibrações do íon Pb^{2+} com respeito ao octaedro TiO_6 distorcido. Assim, foi realizada uma análise quantitativa para este modo, calculando a variação do quadrado de sua frequência [68] em função da temperatura para o sistema PbTiO_3 , PBCT60, PBST60 e PCST60, apresentada na Figura 28.

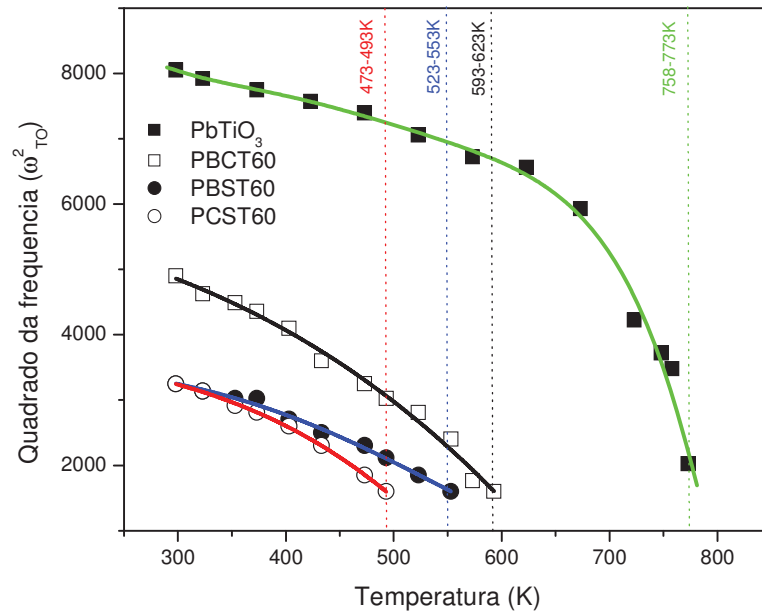


Figura 28: Quadrado da frequência do *soft mode* para os sistemas PbTiO₃, PBCT60, PBST60 e PCST60 em função da temperatura.

A temperatura de transição de fase pode ser determinada por espectroscopia Raman observando-se a temperatura na qual o *soft mode* desaparece. Sendo assim, uma análise da Figura 28 revela que para o sistema PBCT60 no intervalo de temperatura entre 298 – 473K o deslocamento da frequência do *soft mode* é relativamente pequeno, quando o sistema se aproxima da temperatura de transição de fase uma abrupta queda em direção a uma frequência menor é observado, culminando com o seu desaparecimento entre o intervalo de 593-623K, para o PBCT60, ou seja, a temperatura de transição de fase tetragonal para cúbica. Para os demais sistemas o comportamento é similar para as primeiras temperaturas e no final o desaparecimento do *soft mode* nos seguintes intervalos 523-553K, 473-493K para o PBST60 e PCST60,

respectivamente. Este comportamento é devido à presença de uma contribuição mais intensa das vibrações agora do tipo Ca-TiO_6 e Sr-TiO_6 competindo com as unidades Pb-TiO_6 , contribuindo mais intensamente para o deslocamento do *soft mode* em direção à menor frequência de vibração. A diminuição da frequência (menor número de onda) significa um considerável amortecimento da constante de força correspondente à vibração da rede cristalina, visto que átomos mais leves Ca (40,08g/mol) e Sr (87,62 g/mol), quando comparado ao átomo de Ba (137,32 g/mol) e Pb (207,4 g/mol), têm uma tendência a aumentar a frequência de vibração.

5.4.Caracterização estrutural e elétrica para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de filmes finos

A partir da análise dos óxidos perovisquitos PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de pó e a confirmação da incorporação dos pares de íons Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr na matriz PbTiO_3 de forma a não apresentar uma segunda fase, foram então preparados e caracterizados os filmes finos sobre diferentes substratos. A Figura 29 ilustram as possibilidades de crescimento de filmes finos de acordo com a similaridade de parâmetros de rede entre o filme e substrato.

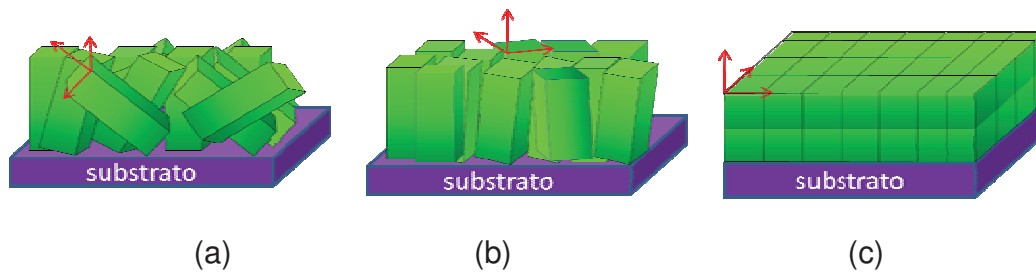


Figura 29: Diagrama esquemático de cristaltos em; (a) filme policristalino com orientação aleatoria, (b) filme texturizado com pequena orientação preferencial, (c) filme Epitaxial com forte orientação preferencial.

Desta maneira a escolha adequada do substrato com seus respectivos parâmetros de rede a e c é um importante aliado para se obter filmes finos com orientação preferencial. A Figura 30 ilustra a escolha adequada para o crescimento preferencial dos filmes finos de PBCT60, PBST60 e PCST60. Para obter um bom ajuste entre a interface filme/substrato a diferença entre os parâmetros de rede deve ser menor do que 5%. A equação abaixo foi utilizada para calcular este parametro.

$$\delta = \frac{a_{\text{filme}} - a_{\text{substrato}}}{a_{\text{substrato}}}$$

onde a_{filme} = parâmetro de rede do filme (no plano) e $a_{\text{substrato}}$ = parametro de rede do substrato (no plano)

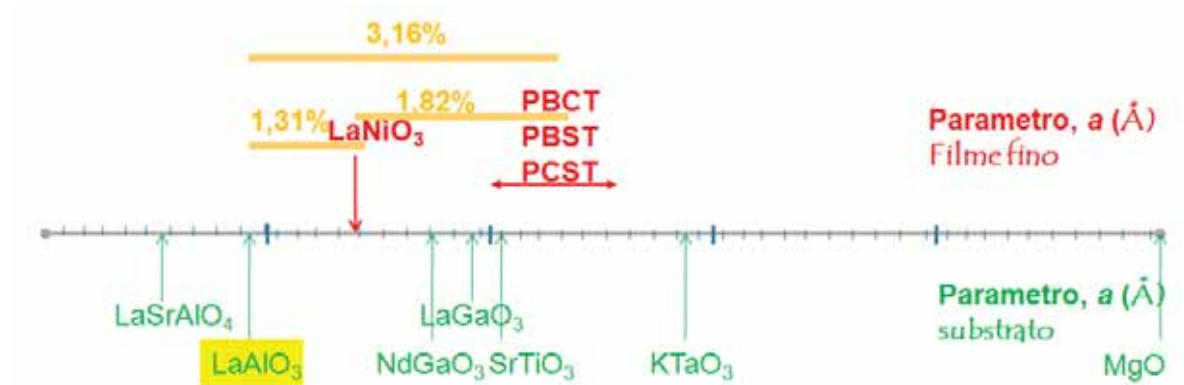


Figura 30: Escolha adequada do substrato para um crescimento preferencial.

Durante o crescimento preferencial tensões podem ser geradas de acordo com a variação dos parâmetros de rede na interface filme/substrato. Essas tensões podem ser compressivas (*compressive strain*) ou extensivas (*tensile strain*) de acordo com o esquema apresentado na Figura 31.

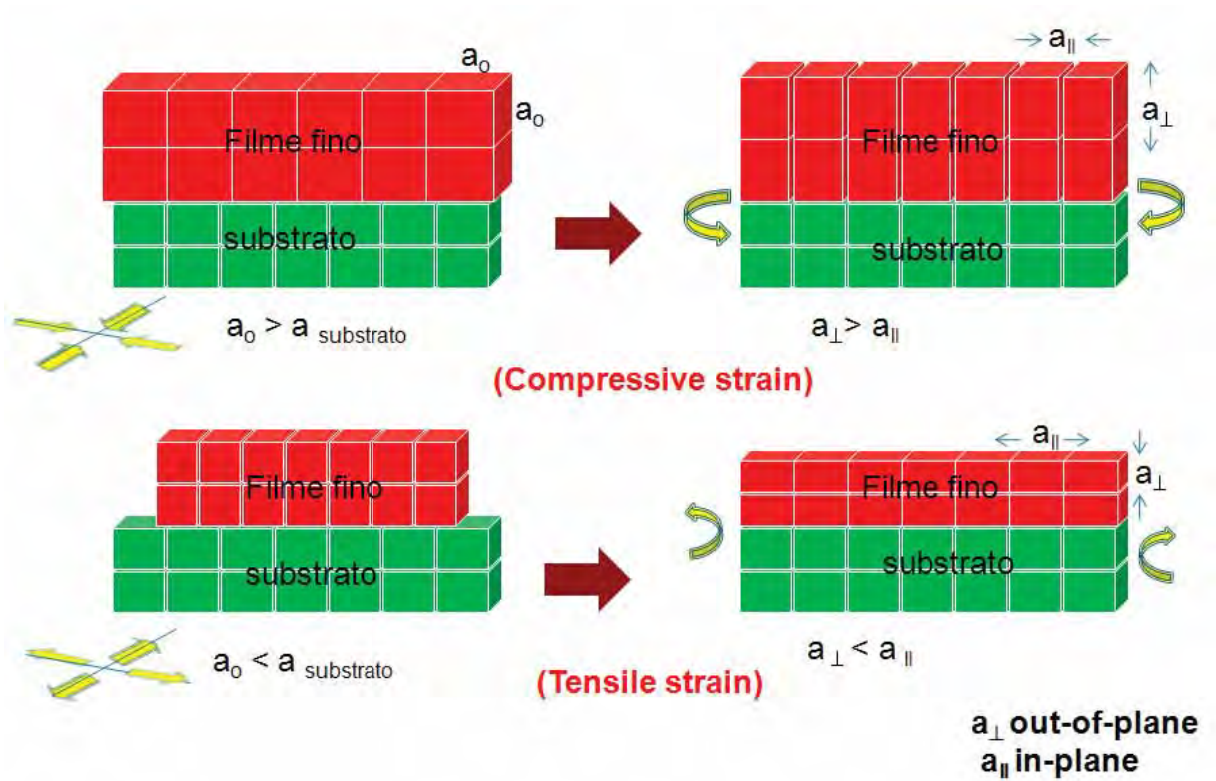


Figura 31: Tensoes geradas na interface filme/substrato durante o crescimento preferencial.

Filmes finos de PCST60 e LaNiO_3 (utilizado como eletrodo de base) foram caracterizados por difração de raios X. Os filmes finos de PCST60 e LaNiO_3 foram preparados por spin-coating (6500 rpm/20s) e tratados em forno tubo a $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de oxigênio. A Figura 32 ilustra os filmes finos sobre diferentes substratos. Uma vez obtido o crescimento epitaxial nos filmes finos de LaNiO_3 sobre os substratos monocristalinos de LaAlO_3 (100), os filmes finos de PCST60 foram depositados sobre esta arquitetura, ou seja, $\text{LaAlO}_3(100)/\text{LaNiO}_3/\text{filme fino}$. A presença dos únicos picos intensos de difração (100 e 200) indica que ambos os filmes finos apresentaram alto grau de orientação (epitaxial) quando depositados sobre os substratos monocristalinos de LaAlO_3 (100), em outras palavras, ambos os filmes cresceram na mesma orientação do substrato monocristalino, Figuras 33 e 34. Para verificação da orientação os filmes finos de LaNiO_3 foram depositados sobre substrato de $\text{Si}(100)$ e o crescimento foi policristalino, como ilustra bem a difração de raios X, ver Figura 33. Uma consequência da epitaxia ou orientação preferencial nestes filmes finos pode estar relacionada a uma melhor cristalização na interface filme/substrato, devido a um dos parâmetros da célula unitária (a , b ou c) do LaAlO_3 (0,379nm), LaNiO_3 (0,384nm) e PCST60 (0,391nm/0,395nm) ser próximos, sendo esta uma das condições ideais para o crescimento preferencial ou epitaxial de filmes finos, ver Figura 35. Outras possíveis condições podem ser: (a) camadas ultrafinas inicialmente depositadas sobre os substratos, na qual há possibilidade de uma melhor acomodação dos átomos na interface filme/substrato, (b) formas de tratamento térmico, por exemplo, *sputtering*, micro-ondas, MBE *molecular beam epitaxia*.

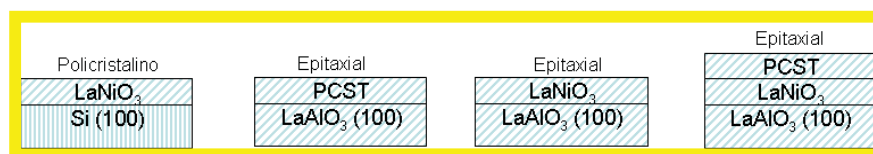


Figura 32: Filmes finos de LaNiO₃ e Pb_{0,60}Ca_{0,20}Sr_{0,20}TiO₃ (PCST60) sobre substrato monocristalino de LaAlO₃ (100) e Si (100).

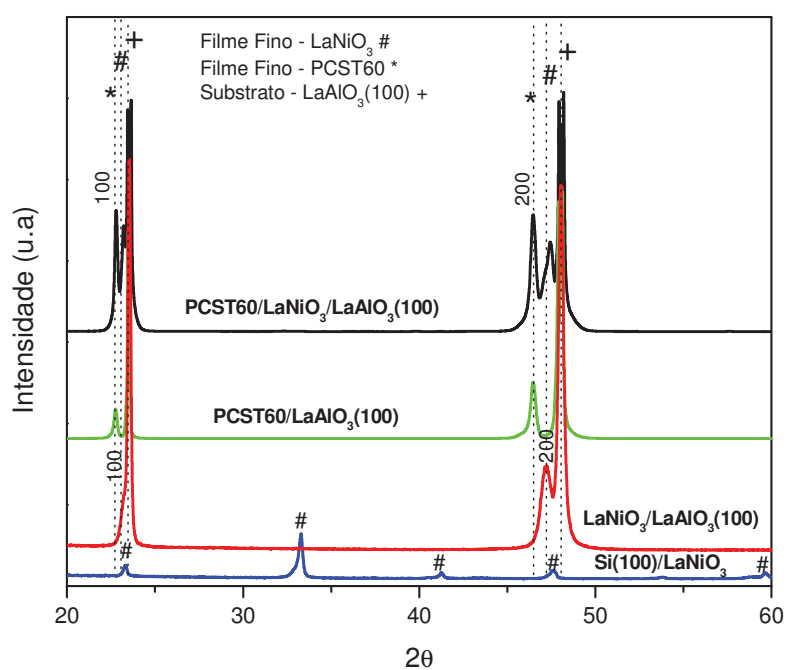


Figura 33: Padrão de difração de raios X para os filmes finos de LaNiO₃ e PCST60 sobre o substrato de LaAlO₃ (100).

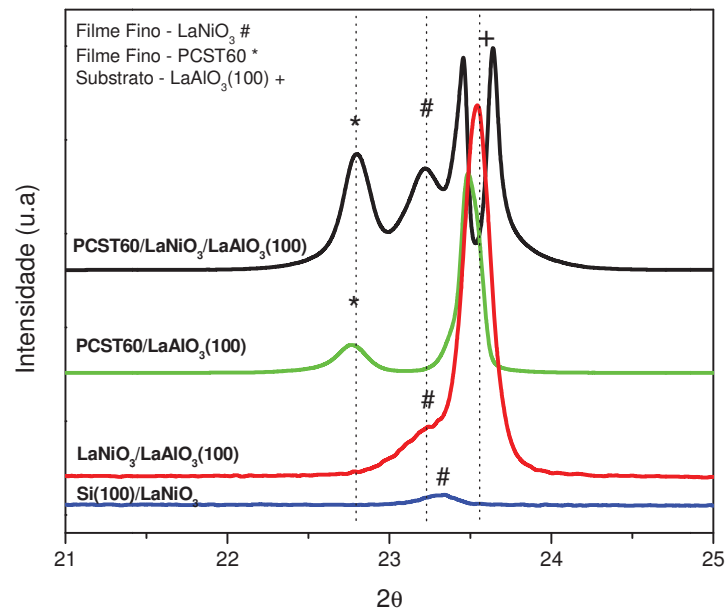


Figura 34: Detalhe do padrão de difração de raios X para os filmes finos de LaNiO₃ e PCST60 sobre substrato de LaAlO₃ (100).

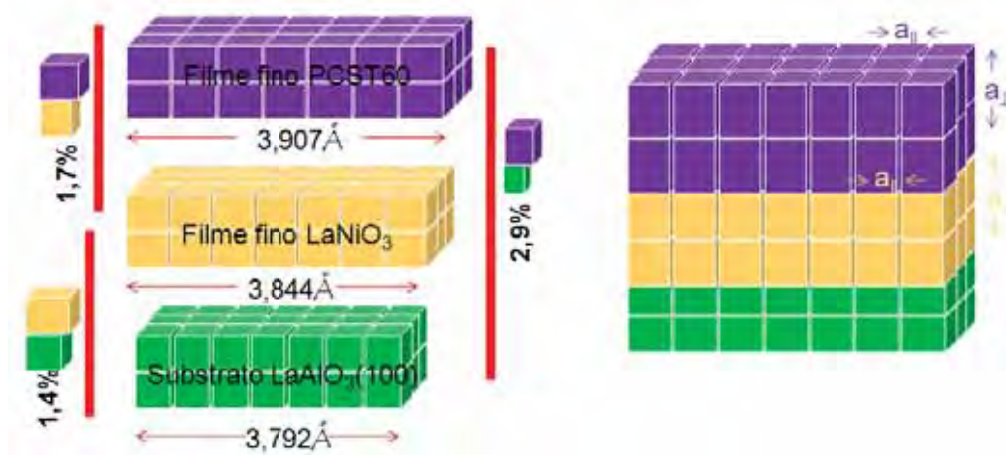


Figura 35: Diagrama esquemático para o crescimento preferencial para os filmes finos de PCST60 sobre LaAlO₃(100).

Os filmes finos de LaNiO_3 e PCST60 foram também depositados sobre substrato de quartzo (SiO_2) e Si (100) com tratamento térmico em forno tubo em fluxo de oxigênio a $700^\circ\text{C}/2\text{h}$. Os filmes finos de PCST60 foram preparados por spin-coating (6500 rpm/20s). Neste caso ambos os filmes finos de LaNiO_3 e PCST60 foram policristalinos sobre os respectivos substratos, SiO_2 e Si (100). Os filmes finos de PCST60 também foram depositados sobre substrato de Si/ SiO_2 /Ti/Pt. O resultado revelou um crescimento policristalino para o filme fino, ver Figuras 36, 37 e 38. A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros de rede calculados pelo programa rede93[®].

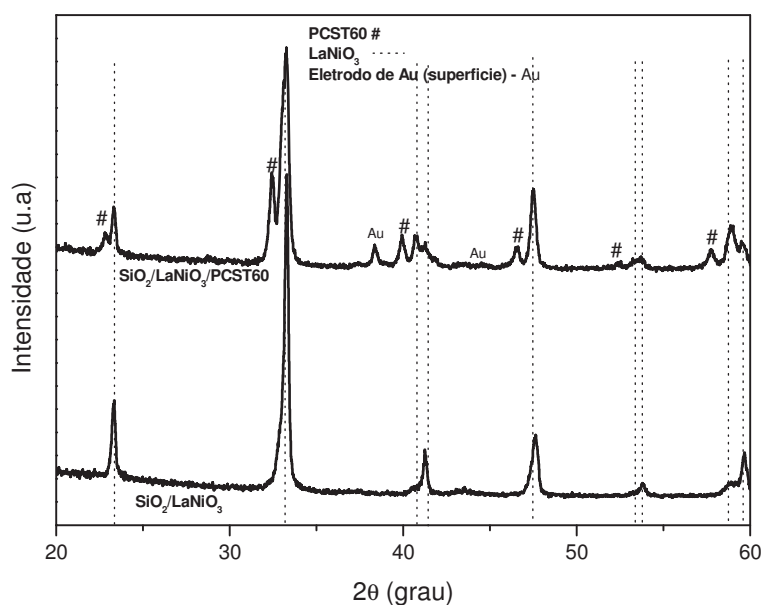


Figura 36: Padrão de difração de raios X para os filmes finos de LaNiO_3 e PCST60 sobre SiO_2 (Quartzo).

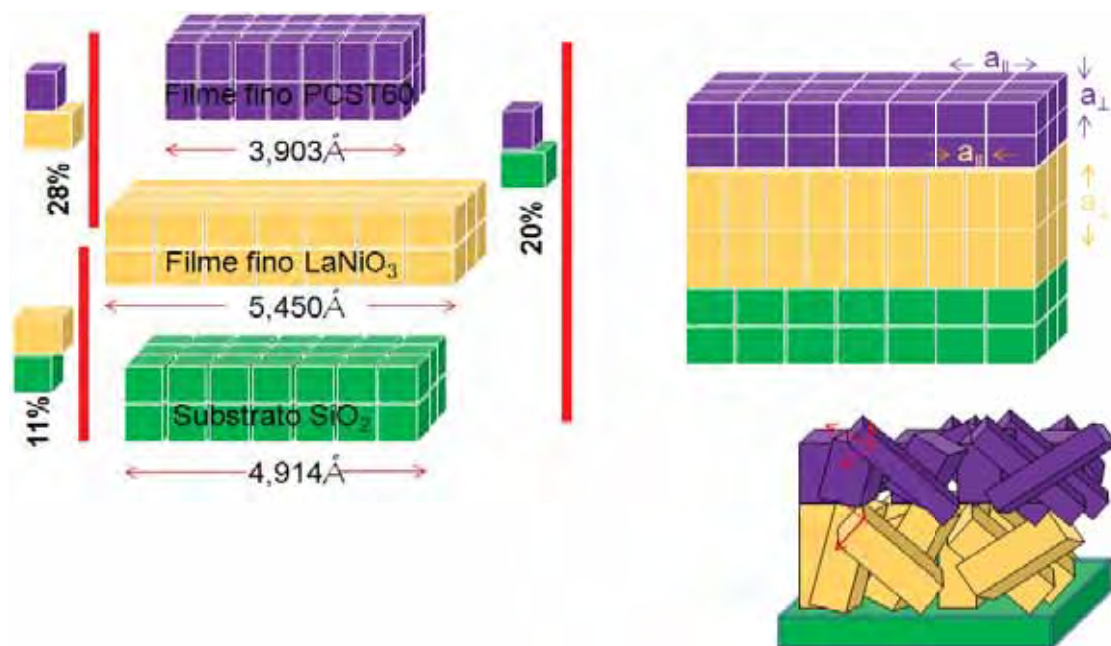


Figura 37: Diagrama esquemático para o crescimento policristalino para os filmes finos de PCST60 sobre substrato de SiO₂.

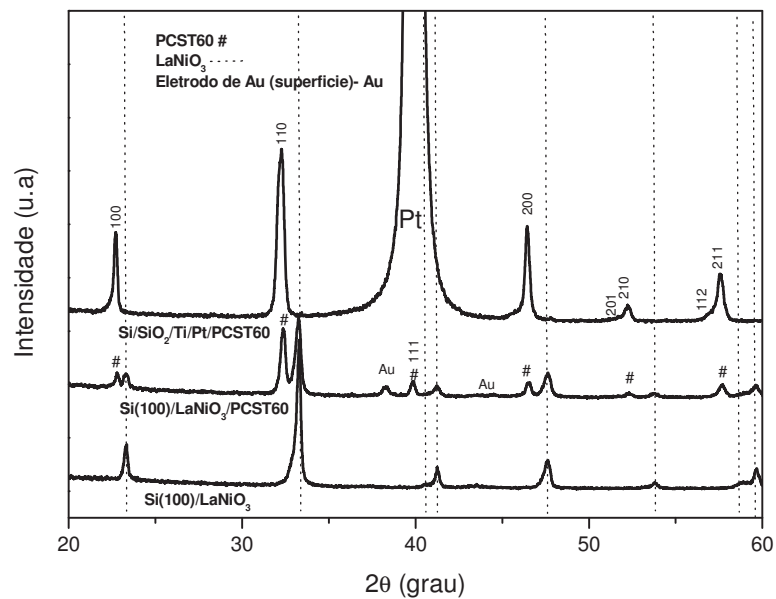


Figura 38: Padrão de difração de raios X para os filmes finos de LaNiO₃ e PCST60 sobre Si (100) e Si/SiO₂/Ti/Pt.

Tabela 10: Parâmetros de rede para o sistema PCST60 na forma de filmes finos sobre diferentes arquiteturas de crescimento.

Filmes	PCST	PCST	PCST	PCST
Parâmetro de rede, c/a	1,007	1,010	1,005	1,015
Estrutura	PCST LaNiO₃ LaAlO₃ (100)	PCST LaNiO₃ Si(100)	PCST LaNiO₃ SiO₂	PCST Si/SiO₂/Ti/Pt

Atualmente, a pesquisa na preparação de filmes finos revelou que óxidos metálicos relacionados com a estrutura perovisquita deverão ser empregados como eletrodos para melhorar as propriedades elétricas dos filmes finos ferroelétricos [69-71]. Sendo assim, o LaNiO_3 o qual é um óxido metálico com estrutura do tipo perovisquita foi usado como eletrodo da base.

Para estudar a influência do eletrodo de LaNiO_3 nas propriedades elétricas foi usada à estrutura dos filmes finos crescidos sobre os substratos de SiO_2 , Si (100) e LaAlO_3 (100), Figura 39.

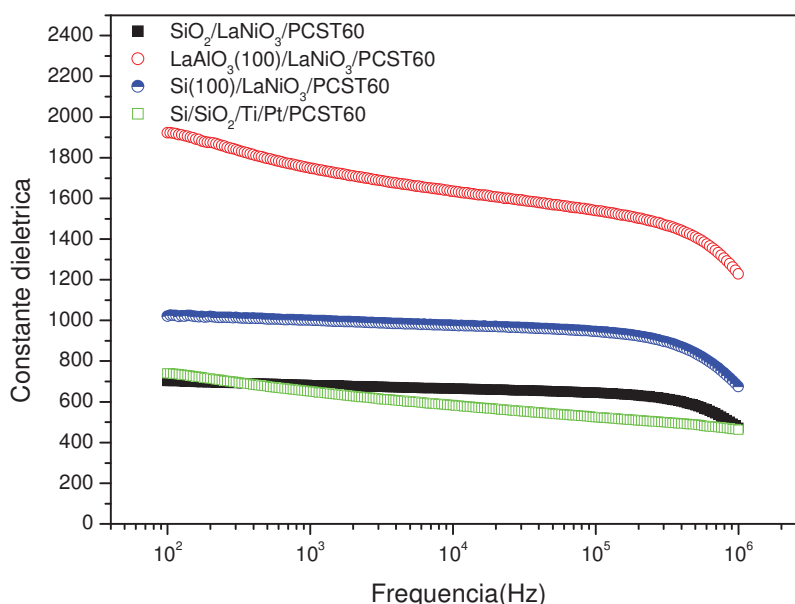
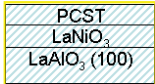
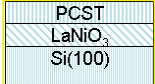
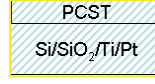


Figura 39: Constante dielétrica para os filmes finos de PCST60 sobre eletrodo de LaNiO_3 crescido sobre diferentes substratos.

Os valores da constante dielétrica para o filme fino altamente orientado com a arquitetura do tipo $\text{LaAlO}_3(100)/\text{LaNiO}_3/\text{PCST60}$ excede em muito os valores obtidos

para as demais arquiteturas, bem como os valores para os filmes finos preparados sobre substrato de silício-platina (Ver Tabela 11). A alta constante dielétrica se deve a alguns fatores tais como: (i) melhor acomodação na interface filme/substrato; (ii) a orientação; (iii) e o eletrodo da base LaNiO_3 possuir a mesma estrutura tipo perovisquita (ABO_3) que o filme PCST60, tais fatores proporcionou estes altos valores da constante dielétrica. Desta maneira, fica claro que este tipo de arquitetura deva melhorar a qualidade na interface substrato/eletrodo/filme. Outros autores também apresentaram resultados satisfatórios com a utilização do eletrodo óxido de LaNiO_3 [12-14].

Tabela 11: Valores da constante dielétrica para as diferentes arquiteturas dos filmes finos de PCST60.

Const. Dielétrica \ Filmes	PCST60	PCST60	PCST60	PCST60
1K	1748	1001	682	651
10K	1635	975	664	583
100K	1539	946	644	524
Estrutura				

Filmes finos de PBCT60 e PBST60 foram depositados sobre eletrodos de LaNiO_3 por spin-coating (6500 rpm/20s) e tratados em forno tubo a $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de oxigênio e suas estruturas foram caracterizadas por difração de raios X. Semelhantemente aos filmes finos de PCST60, os filmes finos de PBCT60 e PBST60 apresentaram crescimento policristalino sobre a arquitetura $\text{Si}(100)/\text{LaNiO}_3/\text{Filme fino}$, conforme ilustra a Figura 40. Todos os filmes finos nanoestruturados foram de natureza policristalina e de única fase. A característica tetragonal do filme fino vai diminuindo em função da substituição dos íons Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr no sítio A. A construção da arquitetura $\text{Si}(100)/\text{LaNiO}_3/\text{Filme}$, manteve a memória das camadas individuais caracterizada pela presença dos picos de difração para cada camada individual do material na heteroestrutura $\text{Si}(100)\text{LaNiO}_3/\text{Filme}$, ou seja, não ocorreu a sobreposição de picos de difração entre o eletrodo óxido de LaNiO_3 e os filmes finos.

Os parâmetros de rede foram calculados pelo método dos mínimos quadrados utilizando o programa rede93° , os resultados são apresentados na Tabela 12.

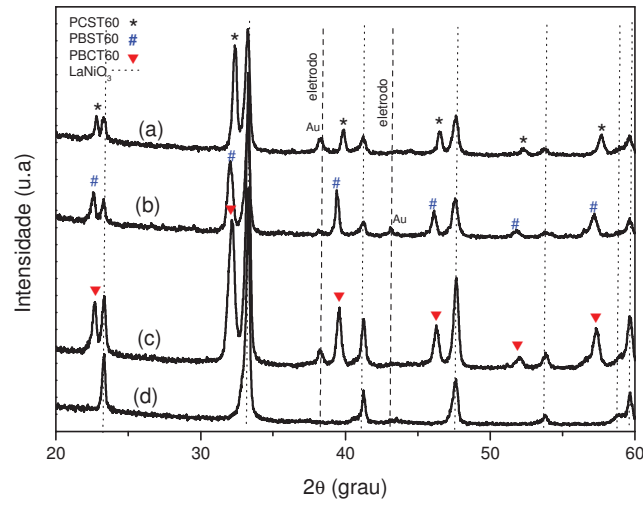


Figura 40: Padrão de difração de raios X para os filmes finos sobre a arquitetura Si(100)/LaNiO₃. (a) PCST60, (b) PBST60, (c) PBCT60 e (d) LaNiO₃, tratados termicamente a 700°C/2h em fluxo de oxigênio.

Tabela 12: Parâmetros de rede para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de filmes finos sobre Si(100)/LaNiO₃.

<i>Sistema</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Grupo Espacial</i>	<i>Razão c/a</i>
*PbTiO ₃	Tetragonal	a=b=3,899; c= 4,153	P4mm	1,065
*CaTiO ₃	Ortorrômbica	a=5,379; b=5,442;c=7,640	Pbnm	1,420
*BaTiO ₃	Tetragonal	a = b = 3,994; c = 4,038	P4mm	1,011
*SrTiO ₃	Cúbica	a=b=c= 3,905	Pm3m	1,000
PBCT60	Tetragonal	a=b=3,922;c= 4,006	P4mm	1,021
PBST60	Tetragonal	a=b=3,934;c= 4,012	P4mm	1,019
PCST60	Tetragonal	a=b=3,897;c= 3,938	P4mm	1,010

Obs.: A unidade dos parâmetros a,b;c estão em Å; * dados extraídos das fichas JCPDS.

Após apresentarem um crescimento policristalino os filmes foram caracterizados quanto as suas propriedades elétricas. O resultado revelou que as estruturas utilizando eletrodos de LaNiO₃ apresentaram bons valores para a constante dielétrica. Os resultados são apresentados na Figura 41.

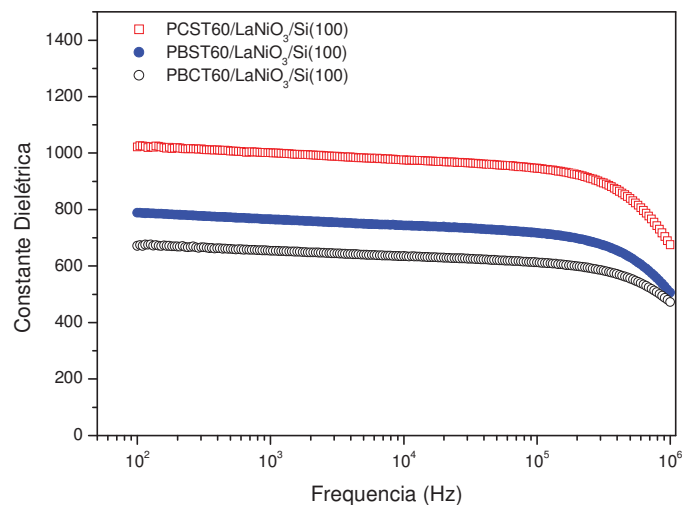


Figura 41: Constante dielétrica para os filmes finos de PCST60, PBCT60 e PBST60 sobre eletrodo de LaNiO₃ crescido sobre o substrato de Si(100).

A Figura 42 ilustra as curvas de capacitância versus voltagem aplicada para os filmes finos de PCST60, PBCT60 e PBST60. Este gráfico apresenta duas medidas: uma varredura de um campo elétrico negativo para positivo (*sweep up*), e uma varredura do campo positivo para o negativo (*sweep down*). Para todos os sistemas estudados as curvas das medidas de *sweep up* e *sweep down* são simétricas e não sobrepostas devido à natureza ferroelétrica do filme fino apresentando, desta maneira, um comportamento típico de materiais ferroelétricos, ou seja, a presença de polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo.

Uma análise das curvas (ver Figura 42) revelou que os diferentes pares de substituintes produziu diferentes separação entre as curvas *sweep up* e *sweep down*. O sistema PBCT60 apresenta a maior separação entre as curvas “*sweep up*” e “*sweep down*”, apresentando forte caráter ferroelétrico quando comparado aos sistemas

PBST60 e PCST60. O sistema PCST60 é o que apresentou menor separação entre as curvas “*sweep up*” e “*sweep down*”. Entretanto, pode-se observar ainda um forte efeito da polarização a longo alcance devido à atuação das forças coloumbicas, para o PCST60.

Pode-se, então, interpretar tal comportamento da seguinte maneira: a ferroeletricidade é caracterizada pela presença de uma polarização macroscópica permanente devido à presença de momentos de dipolos dentro da rede cristalina do material. Esta presença é percebida nas curvas C-V do tipo *butterfly*. Entretanto, percebe-se que com a presença de $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ na rede do PbTiO_3 a separação entre os máximos positivo e negativo diminui. Isto ocorre devido a um menor deslocamento do íon central Ti em relação ao seu eixo polar, induzida pelo forte caráter de ligação iônica do $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, os quais provocam uma menor distorção dentro da rede cristalina (razão c/a) tentando estabilizar a ligação Ti-O no octaedro. Isto pode ser analisado do ponto de vista que os íons Ca^{2+} e Sr^{2+} , sendo um pouco menores que o íon Pb^{2+} pode provocar uma maior estabilização do íon Ti em sua posição central, resultando num menor octaedro e evitando o deslocamento *off-center* da estrutura octaédrica.

Como tanto a fase ferroelétrica e o fenômeno de polarização estão relacionados ao deslocamento atômico dentro da estrutura cristalina do PbTiO_3 , é possível supor, então, que a presença dos íons $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ na rede cristalina diminua esse deslocamento atômico, responsável pelo surgimento da polarização, mais do que os sistemas $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$. Esses resultados foram confirmados pela análise teórica usando a teoria do funcional de densidade (TFD).

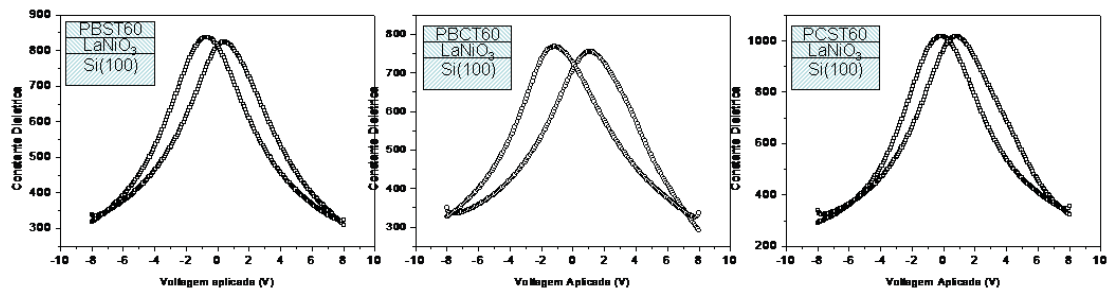


Figura 42: Curvas da constante dielétrica para os sistemas PCST60, PBCT60 e PBST60. Medida realizada usando o equipamento Agilent 4294A na frequência de 100 kHz.

As medidas de polarização versus campo elétrico aplicado (curvas de histerese) também foram realizadas para confirmar a ferroeletricidade nos filmes finos, como verificado na Figura 43. A análise é a mesma discutida acima. Ou seja, a estabilização do íon Ti^{4+} nos clusters de TiO_6 leva a um menor deslocamento de sua posição com relação ao seu eixo polar diminuindo o momento de dipolo e, conseqüentemente, a polarização macroscópica permanente. Os valores da polarização remanescente, campo coercitivo, constante dielétrica (ϵ) e espessura para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Propriedades elétricas para os filmes finos de PBCT60, PBST60 e PCST60 sobre a arquitetura Si/LaNiO₃ tratados termicamente a 700°C/2 em fluxo de oxigênio.

Filme Fino	Esp.(nm)	ϵ (100K)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (Kv/cm)
PBCT60/LNO/Si	256	612	10	96
PBST60/LNO/Si	268	717	7	76
PCST60/LNO/Si	330	946	4	35

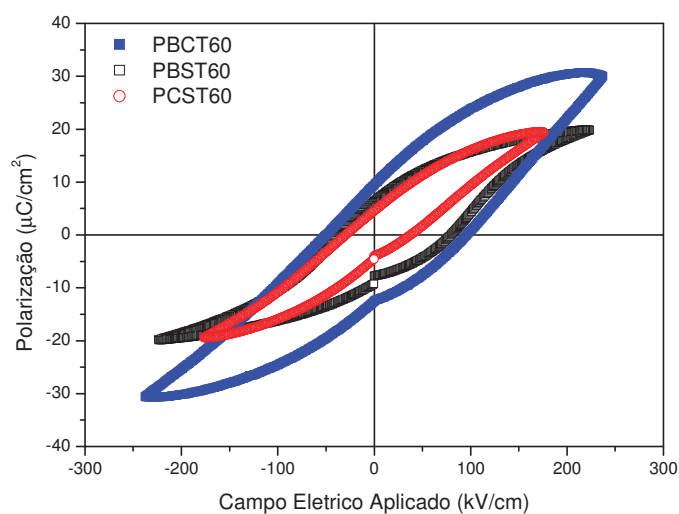


Figura 43: Curva de histerese para os filmes finos de PBCT60, PBST60 e PCST60 sobre a arquitetura Si(100)/LaNiO₃. Medida realizada no Radiant Premier Precision II.

As transições de fases dos filmes finos de PBCT60, PBST60 e PCST60 também foram estudadas por caracterização elétrica em função da frequência (1K, 10K e 100K) e temperatura. Transições de fases estruturais são mudanças na estrutura do cristal provocadas por alterações de um parâmetro de ordem, que é definido como qualquer quantidade física descrevendo a transição de fase. Nos ferroelétricos, existe uma temperatura, chamada de temperatura de Curie, T_c , na qual se observa uma transição estrutural entre as fases paraelétrica e ferroelétrica, associada à mudança na estrutura cristalina do material para uma nova simetria. Uma característica importante da transição de fase ferroelétrica é que a permissividade dielétrica aumenta consideravelmente na temperatura de transição. As Figuras 44, 45 e 46 ilustram a temperatura de transição de fase para os filmes finos PBCT60, PBST60 e PCST60, respectivamente.

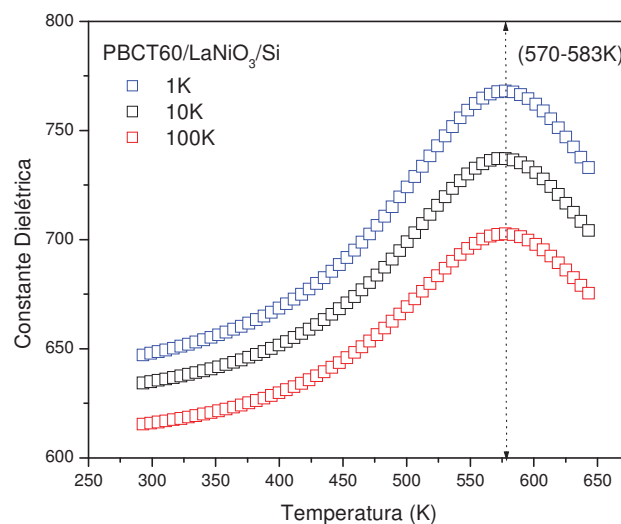


Figura 44: Dependência da constante dielétrica em função da frequência e temperatura para o filme fino de PBCT60 sobre Si(100)/LaNiO₃.

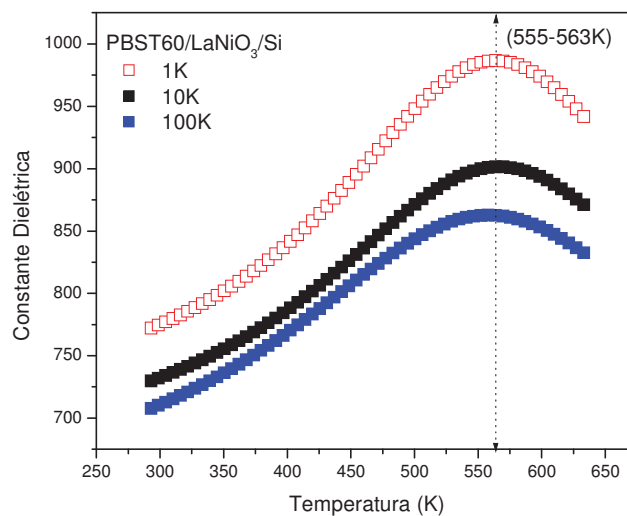


Figura 45: Dependência da constante dielétrica em função da frequência e temperatura para o filme fino de PBST60 sobre Si(100)/LaNiO₃.

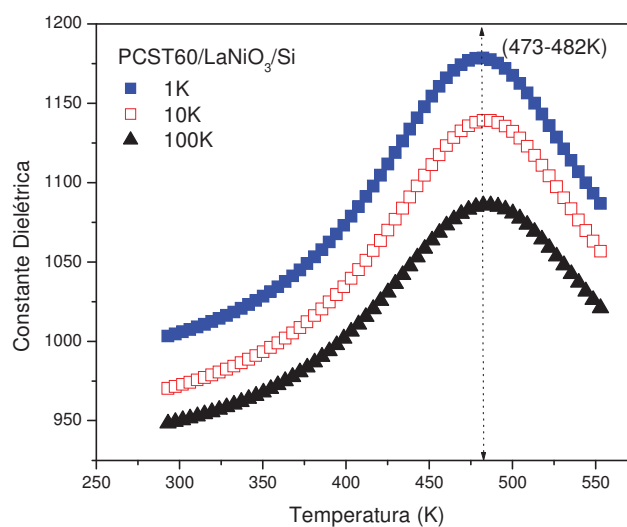


Figura 46: Dependência da constante dielétrica em função da frequência e temperatura para o filme fino de PCST60 sobre Si(100)/LaNiO₃.

Importante constatação desses resultados é que o máximo da temperatura de transição de fase não mudou em função da frequência aplicada à medida. Comportamento este característico para uma transição de fase de um ferroelétrico clássico. Para sistemas nos quais a temperatura de transição de fase tem uma dependência com a frequência os ferroelétricos são conhecidos como relaxor, ou seja, a temperatura máxima de transição de fase desloca quando diferente frequência é aplicada à medida.

Foi verificado também uma diminuição na temperatura de transição de fase em função dos diferentes substituintes na rede hospedeira do PbTiO_3 . O comportamento da diminuição da T_c é esperado uma vez que um dos extremos da composição, o PbTiO_3 , apresenta uma $T_c \sim 763\text{K}$, enquanto o SrTiO_3 apresenta $T_c \sim 105\text{K}$ e o $\text{BaTiO}_3 \sim 393\text{K}$ para uma transição ferroelétrica para paraelétrica acompanhada por uma mudança de estrutura tetragonal para cúbica, respectivamente. Ao contrário, o CaTiO_3 apresenta estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente e tetragonal a 1500K e, finalmente, cúbica a $T_c \sim 1580\text{K}$. Esses resultados corroboram com a análise de transição de fase realizada por micro-Raman. O sistema PCST60 é o que apresentou a menor temperatura de transição de fase, acompanha pelo PBST60 e PBCT60. Portanto, nossos resultados confirmam mais uma vez a forte influência dos substituintes $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ sobre os demais pares substituintes $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ em sua competição dentro da rede cristalina do PT.

5.5. Caracterização estrutural por espectroscopia na região do infravermelho para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 na forma de filmes finos

A Figura 47 ilustra os espectros de reflectância para os filmes finos de PBCT60, PBST60 e PCST60, bem como os padrões para os sistemas PbTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 e CaTiO_3 . Todos os filmes foram depositados sobre substrato de $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt}$. Estes padrões são importantes para verificar com melhor clareza a evolução estrutural.

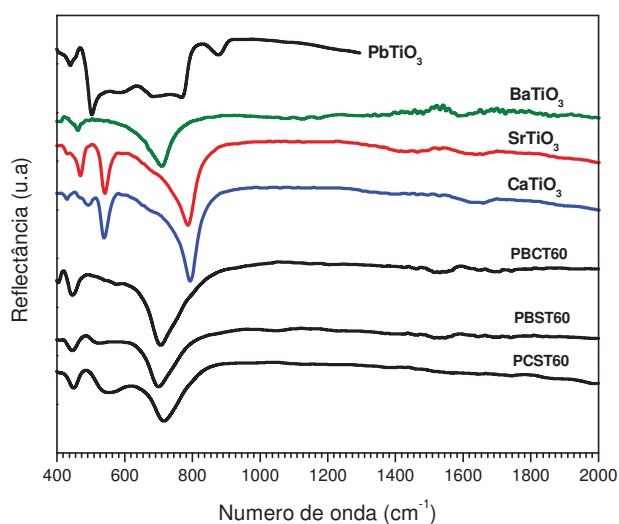


Figura 47: Espectro de infravermelho no modo reflectância com ângulo de 30° para os filmes finos de PBCT60, PBST60, PCST60, PbTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 e SrTiO_3 .

Os espectros apresentaram bandas bem definidas e características de um material bem cristalino. As bandas na região entre $400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ são devido aos modos ópticos longitudinal (LO) e transversal (TO), os quais estão associados com a cristalinidade do material [72-74]. Essas bandas de absorção obtidas pela técnica de reflectância no espectro de infravermelho são causadas pela excitação das vibrações

opticamente ativas. A principal banda observada para os diferentes filmes localizada na região de $600-800\text{cm}^{-1}$ pode ser caracterizada pela vibração de estiramento da ligação Ti-O (metal-oxigênio- TiO_6). As bandas na região de menor comprimento de onda podem ser atribuídas às vibrações de estiramento Pb-O, Ba-O, Ca-O ou Sr-O.

No espectro de FT-IV obtidos por reflectância, as mudanças nos modos vibracionais e deslocamentos dos mesmos são indicações da evolução estrutural, ou seja, mudança de uma fase tetragonal para uma fase pseudocúbica, cúbica ou ortorrômbica.

Portanto, o tratamento vibracional desses materiais revelou diversas mudanças nos modos vibracionais. Essas mudanças ocorreram tanto em nível de deslocamento como na largura das bandas dos modos vibracionais. Desta forma, a substituição no sítio dodecaedro AO_{12} no sistema ABO_3 corresponde a uma alteração nas distâncias das ligações A-O e/ou B-O, sendo essa substituição a responsável pelo grande efeito de acoplamento nas bandas de maior energia.

Os espectros mostram que há uma grande diferença entre o espectro de PbTiO_3 com os três sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60. Por outro lado, é observado uma semelhança desses mesmos sistemas com os espectros de BaTiO_3 , SrTiO_3 e CaTiO_3 . No entanto, a comparação com BaTiO_3 , CaTiO_3 e SrTiO_3 sugere que os pares de substituintes impõem diferentes distorções na simetria do cristal. Para o par substituinte Ba/Ca o espectro apresenta característica do BaTiO_3 , com apenas um modo vibracional ativo para baixo número de onda. Quando os substituintes são Ba/Sr e Ca/Sr, tem-se a presença de dois modo vibracionais ativos na região entre $400-600\text{cm}^{-1}$, os quais também estão presentes no SrTiO_3 e CaTiO_3 . Revelando a similaridade do

PBST60 e PCST60 com os espectros CaTiO_3 e SrTiO_3 . Ademais o espectro do PCST60 revela muito mais similaridade com o espectro SrTiO_3 do que os demais sistemas. Portanto, a simplicidade desta análise qualitativa sugere que o ambiente octaedral do sítio B é ligeiramente mais simétrico para o PCST60 do que para o PBCT60 e PBST60, refletindo pequenas distorções para a estrutura tetragonal, a qual foi confirmada pela análise de Rietveld, ver Figura 11.

5.6. Caracterização microestrutural dos filmes finos de PBCT60, PBST60 e PCST60

As Figuras 48 e 49 ilustram a seção transversal e a microestrutura superficial para os filmes finos de PBCT60, PBST60 e PCST60 com espessuras aproximadamente de 256, 268 e 330 nm, respectivamente. A morfologia superficial revelou grãos da ordem de 30-50 nm para todas as amostras. Enquanto para os filmes finos de LaNiO_3 (LNO), a morfologia superficial revelou grãos da ordem de 50-80 nm. Todas as amostras apresentaram uma microestrutura livres de trincas e precipitados.

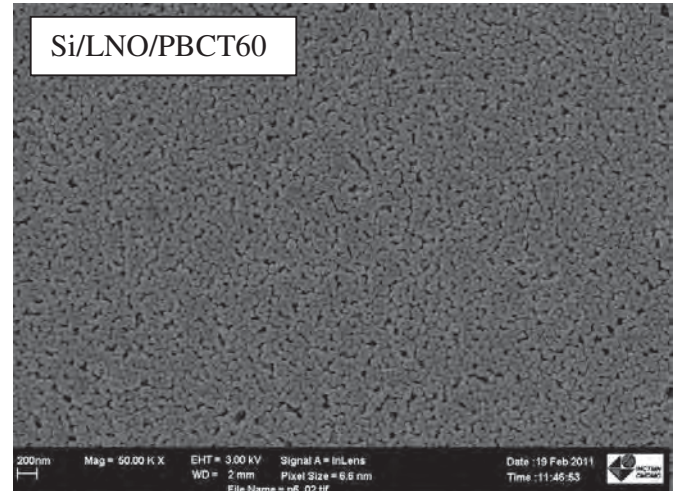
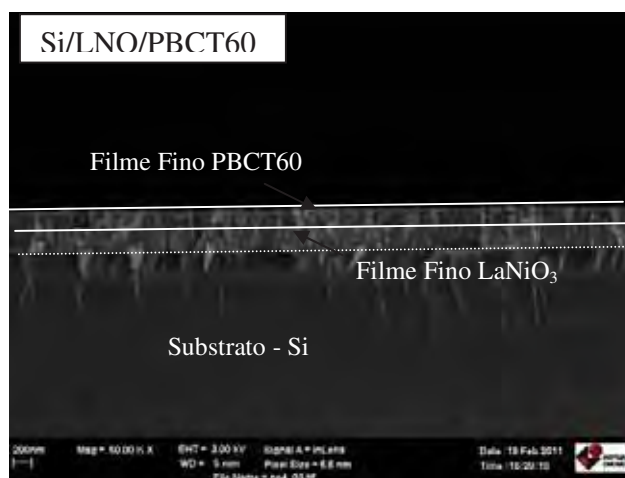
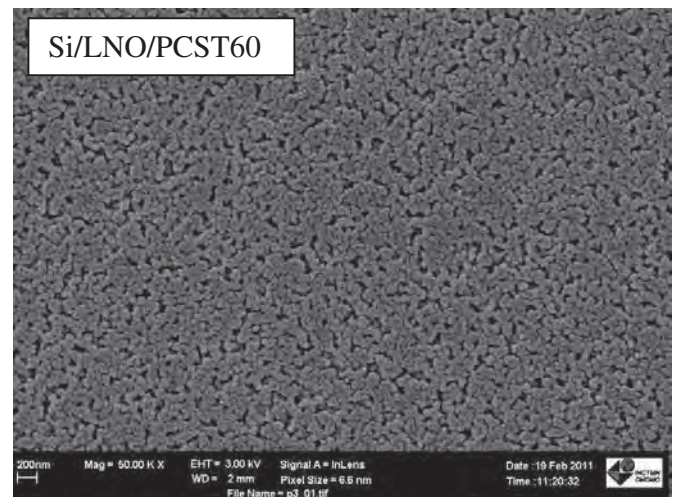
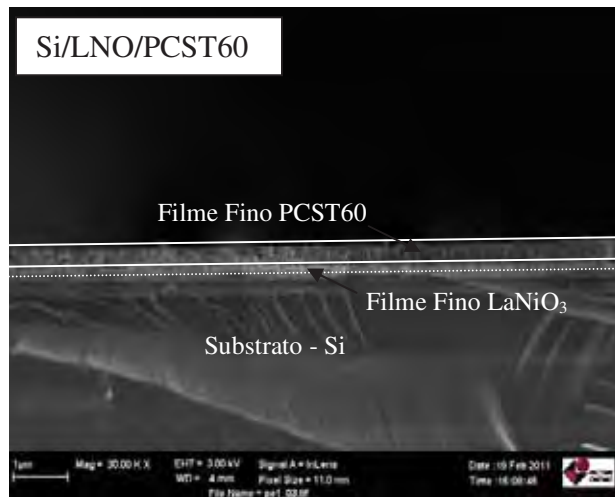


Figura 48: Seção transversal e microestrutura superficial realizada por FEG para os sistemas PCST60 e PBCT60.

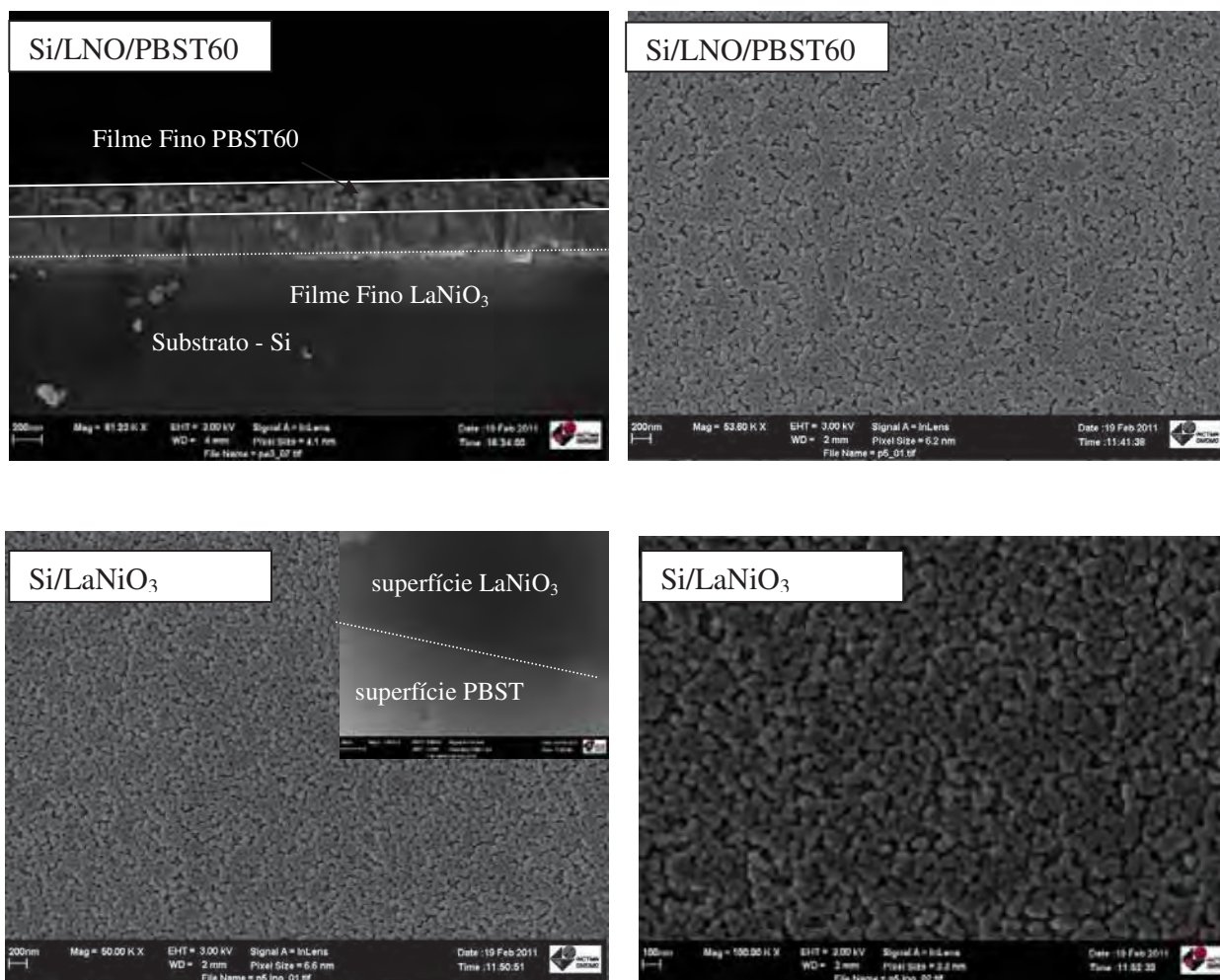


Figura 49: Seção transversal e microestrutura superficial realizada por FEG para os sistemas PBST60 e LaNiO₃.

5.7. Estudo Teórico

Nesta seção será realizado um estudo sistemático das propriedades estruturais, eletrônicas e ferroelétricas dos sistemas PBCT60/20/20, PBST60/20/20 e PCST60/20/20, baseados nos resultados do diagrama de estrutura de bandas, densidade de estados, cargas de Mulliken e mapas de densidades de cargas, utilizando o método mecânico-quântico periódico (CRYSTAL06).

É conhecido que a substituição parcial do átomo Pb na célula unitária do PbTiO_3 , por diferentes átomos gera diferentes modificações estruturais verificadas na célula unitária, por exemplo, mudança das posições atômicas dos átomos levando a uma diminuição da tetragonalidade do sistema e em alguns casos o desaparecimento das propriedades ferroelétricas (polarização permanente mesmo na ausência de um campo elétrico externo).

Em todos os cristais ferroelétricos conhecidos, a polarização espontânea ocorre devido à posição dos íons na rede não serem centrosimétricas. As Figuras 50-52 representam as estruturas para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60 obtidas pelo refinamento Rietveld. É possível observar claramente esta distorção da rede com relação à posição do átomo de Titânio (representado pela esfera azul claro). Os valores das posições atômicas do Ti e do O, obtidos pelo método Rietveld estão na Tabela 4.

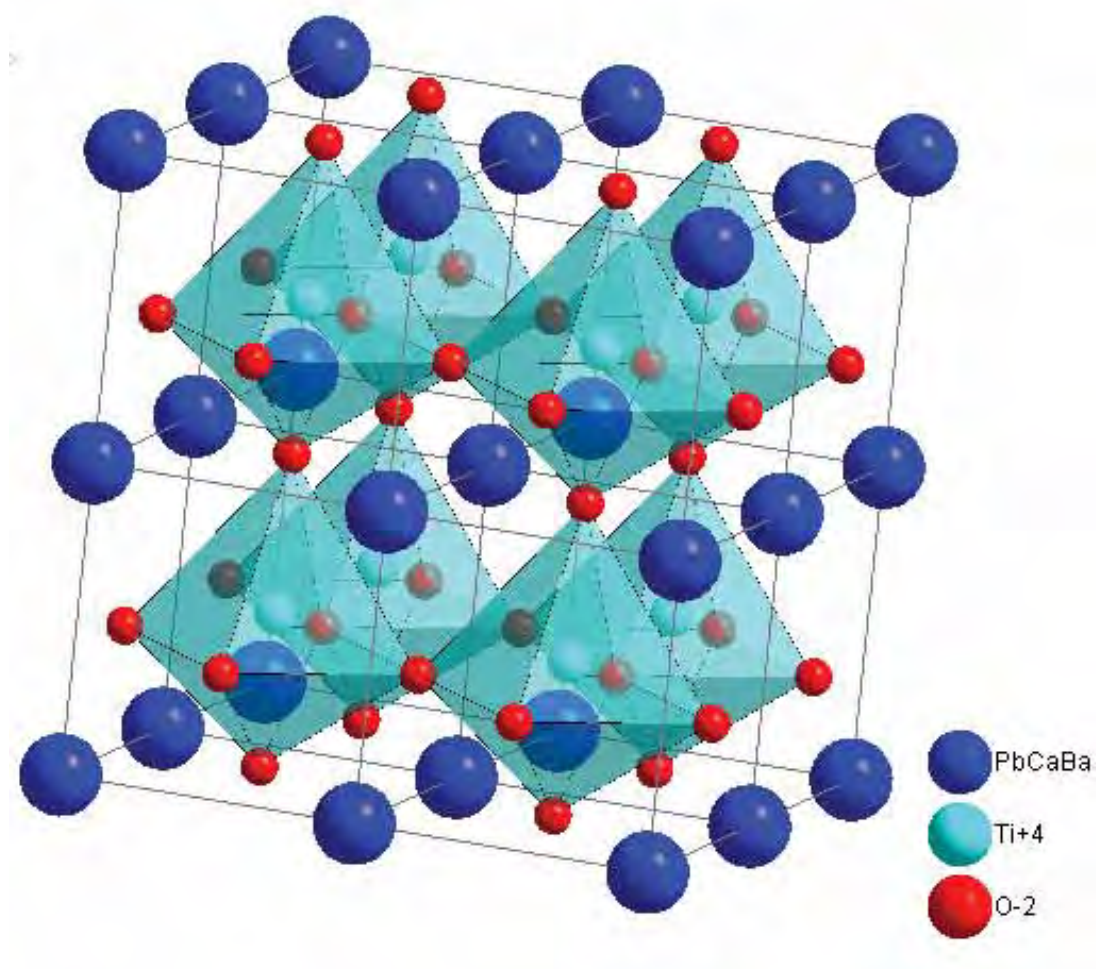


Figura 50: Estruturas representativas para o sistema PBCT60 obtida a partir do refinamento Rietveld.

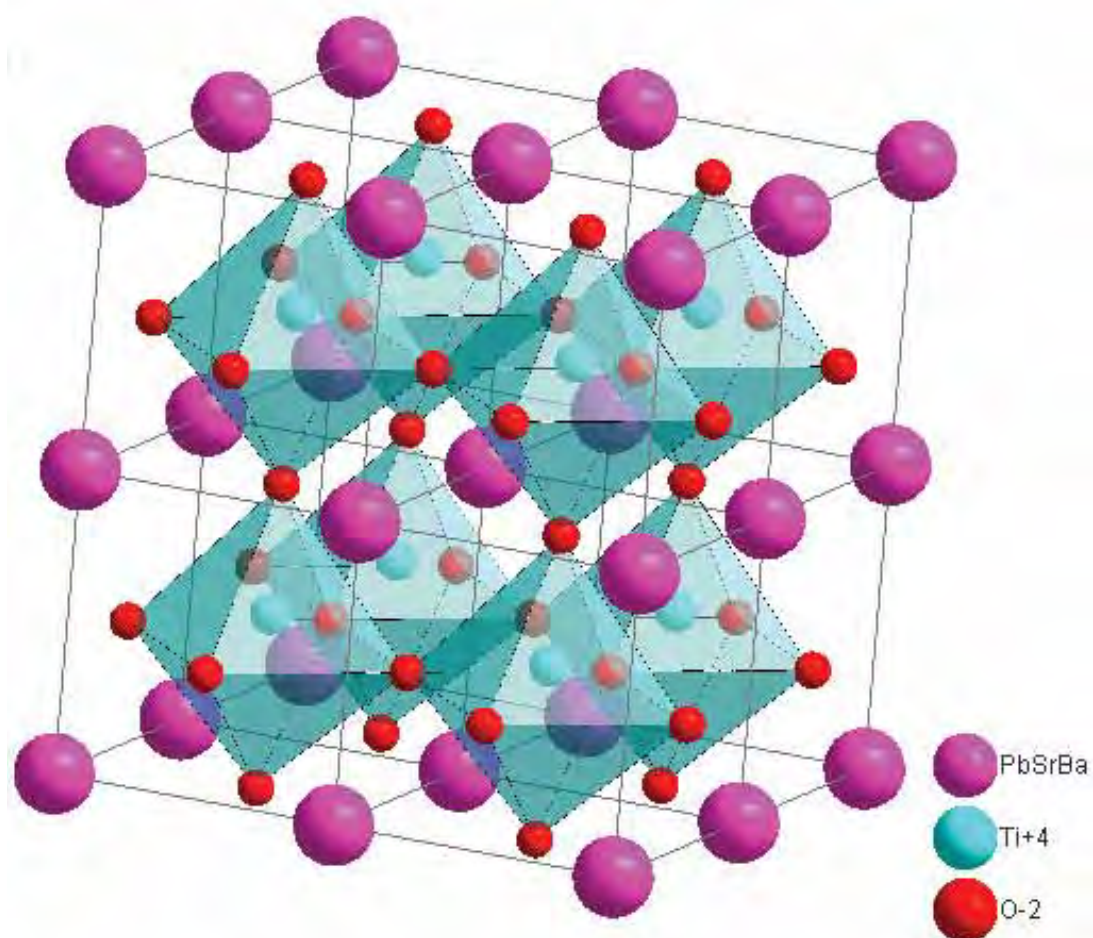


Figura 51: Estruturas representativas para o sistema PBST60 obtida a partir do refinamento Rietveld.

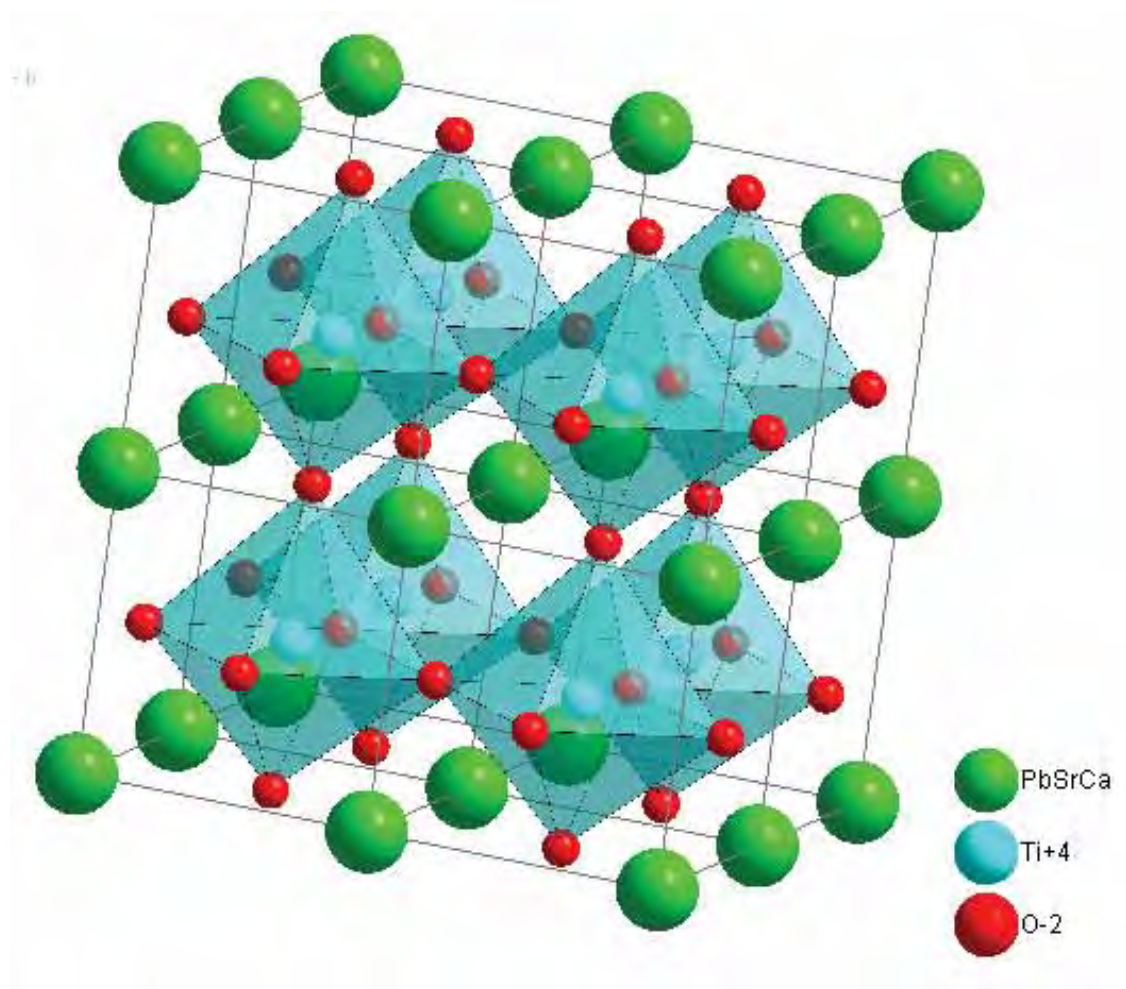


Figura 52: Estruturas representativas para o sistema PCST60 obtida a partir do refinamento Rietveld.

O deslocamento do átomo central, Ti ao longo do eixo cristalográfico z, direção $[0\ 0\ 1]$, nos três sistemas (PBCT, PBST e PCST), gerou um deslocamento do átomo de O com relação ao átomo modificador da rede (Pb, Ba, Ca ou Sr). O sistema em que o deslocamento foi maior é o PBCT, seguido pelos sistemas PBST e PCST respectivamente. Tem sido verificado que a escala do deslocamento é quase linear com a polarização, portanto pode-se dizer com base nestes deslocamentos que o

sistema que possui maior polarização é o PBCT, e o que tem menor polarização dentre os três é o PCST, sendo que este resultado está coerente com os obtidos experimentalmente.

Analisando os mapas de densidades de carga para o PbTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, foi observado que para o sistema PT (Figura 53a) há uma total conexão entre as regiões de carga dos átomos de Pb e O de tal forma que não é possível observar as isolinhas do O, indicando a existência de uma forte ligação covalente entre o Pb-O para este sistema. No BT (Figura 53b) as densidades de cargas entre os átomos de Ba e O quase se conectam, enquanto que no CT e ST cúbico as densidades de cargas entre Ca e O e Sr e O estão um pouco mais longe de se conectarem (Figuras 53c e 53d), indicando um caráter menos covalente e mais iônico nas ligações Ba-O, Ca-O e Sr-O respectivamente. Quando adicionados os pares de átomos de Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr no sistema PT, observa-se uma mudança com relação ao forte caráter covalente desse sistema, tendendo a ter uma sutil diminuição desse caráter quando analisadas as ligações entre os átomos A-O do sistema como um todo, onde A pode ser Pb, Ba, Ca ou Sr. Entre os três sistemas substituídos os mais covalentes são: PBCT e PBST, sendo que o sistema menos covalente é o PCST, como pode ser observado nas Figuras 53e, 53f e 53g.

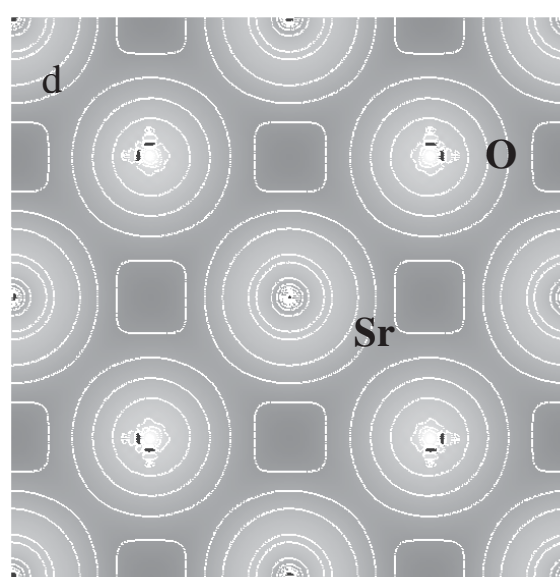
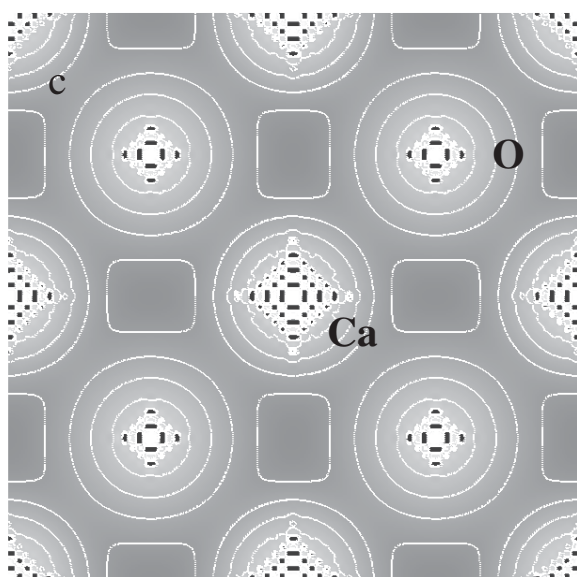
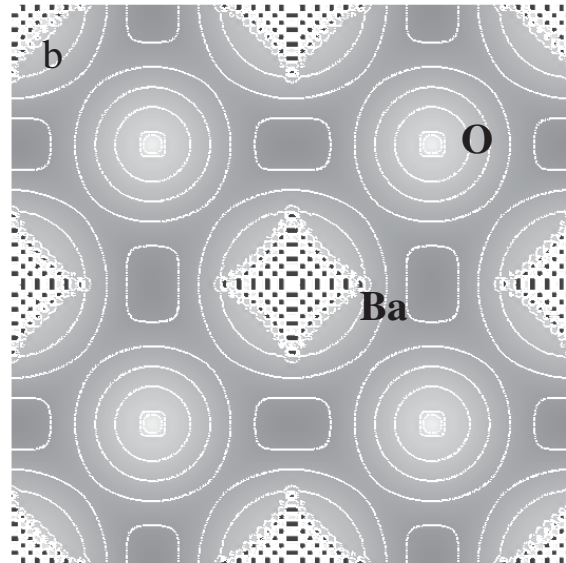
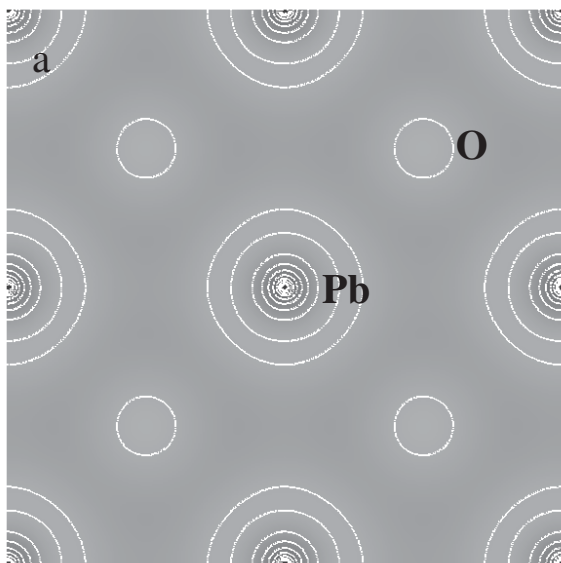


Figura 53: Mapas de densidades de carga para os sistemas: (a) PbTiO_3 , (b) BaTiO_3 , (c) CaTiO_3 , (d) SrTiO_3 , (e) $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$, (f) $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ e (g) $\text{Pb}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$.

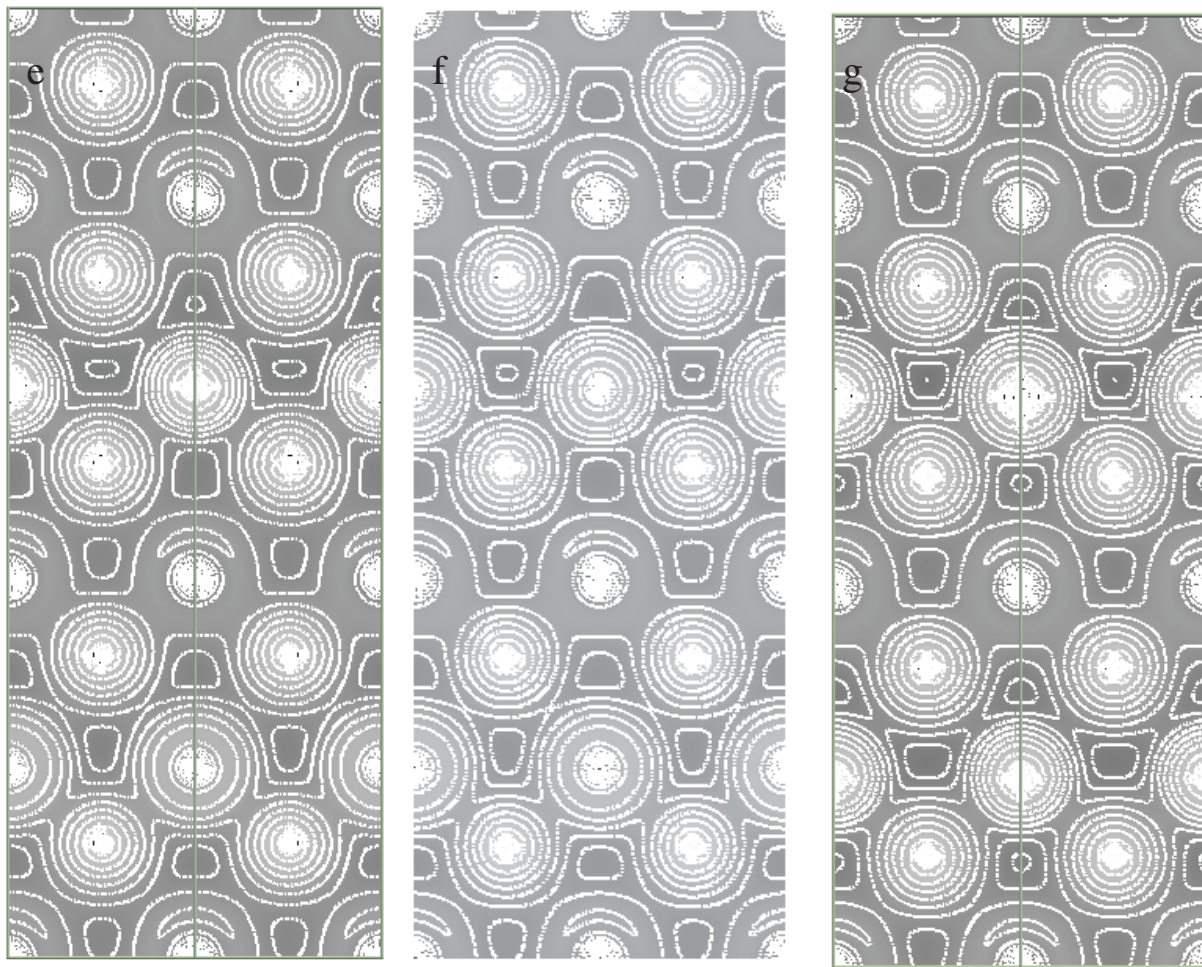


Figura 53: Mapas de densidades de carga para os sistemas: (a) PbTiO_3 , (b) BaTiO_3 , (c) CaTiO_3 , (d) SrTiO_3 , (e) $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$, (f) $\text{Pb}_{0,6}\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ e (g) $\text{Pb}_{0,6}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$.

Para que fosse possível fazer uma análise mais profunda sobre a ferroeletricidade para estes sistemas quando adicionados os átomos de Ba, Ca e Sr no sistema do PT, foi feito o cálculo de densidade de estados (DOS) para os sistemas PT, PBCT, PBST e PCST, Figuras 54-57.

Quando introduzidos os átomos de Ba/Ca, Ba/Sr e Ca/Sr na rede do Pb, observou-se que estes átomos não contribuem diretamente para a densidade de estados, mas causam uma perturbação no sistema, levando o mesmo a uma redistribuição nas suas contribuições para cada par de átomos adicionados. Estas mudanças das contribuições estão relacionadas com modificações nos níveis de energia dos estados do PBCT, PBST e PCST, podendo ser constatadas pela variação da energia de Fermi quando comparada ao sistema PT (ver Figuras 54-57).

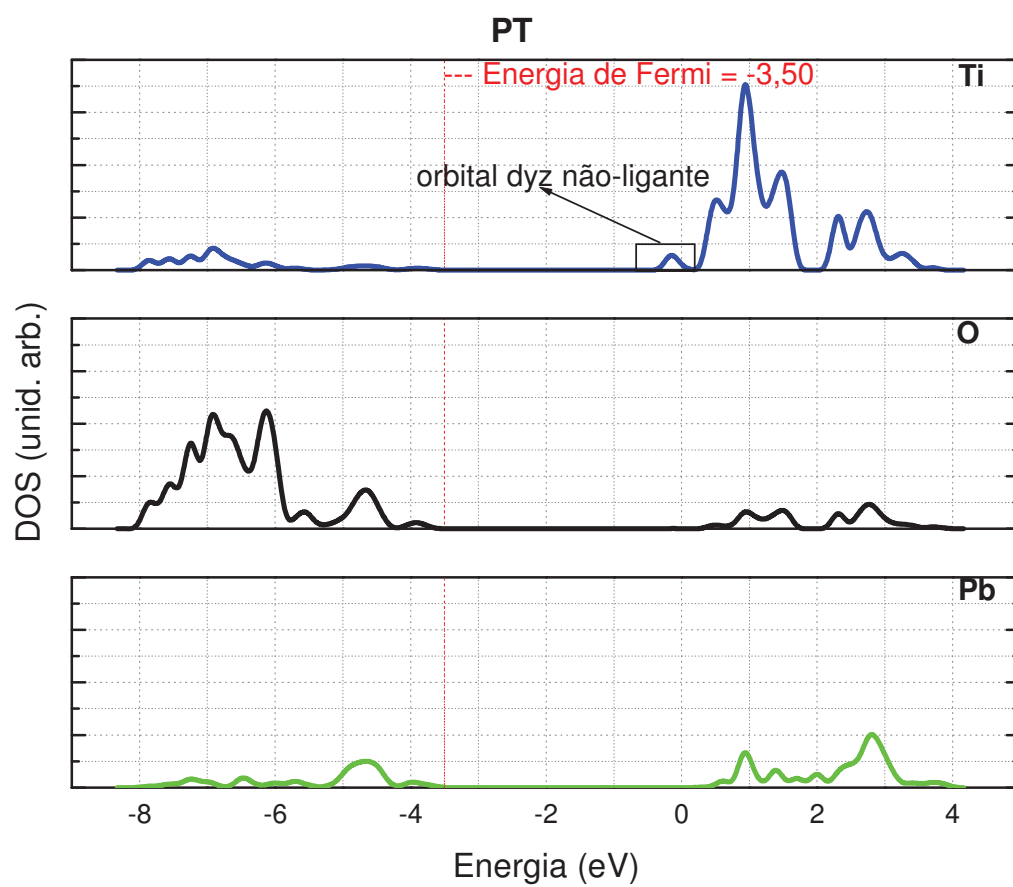


Figura 54: Projeção da densidade de estados (DOS) dos átomos de Ti, O e Pb, para o sistema PbTiO_3 .

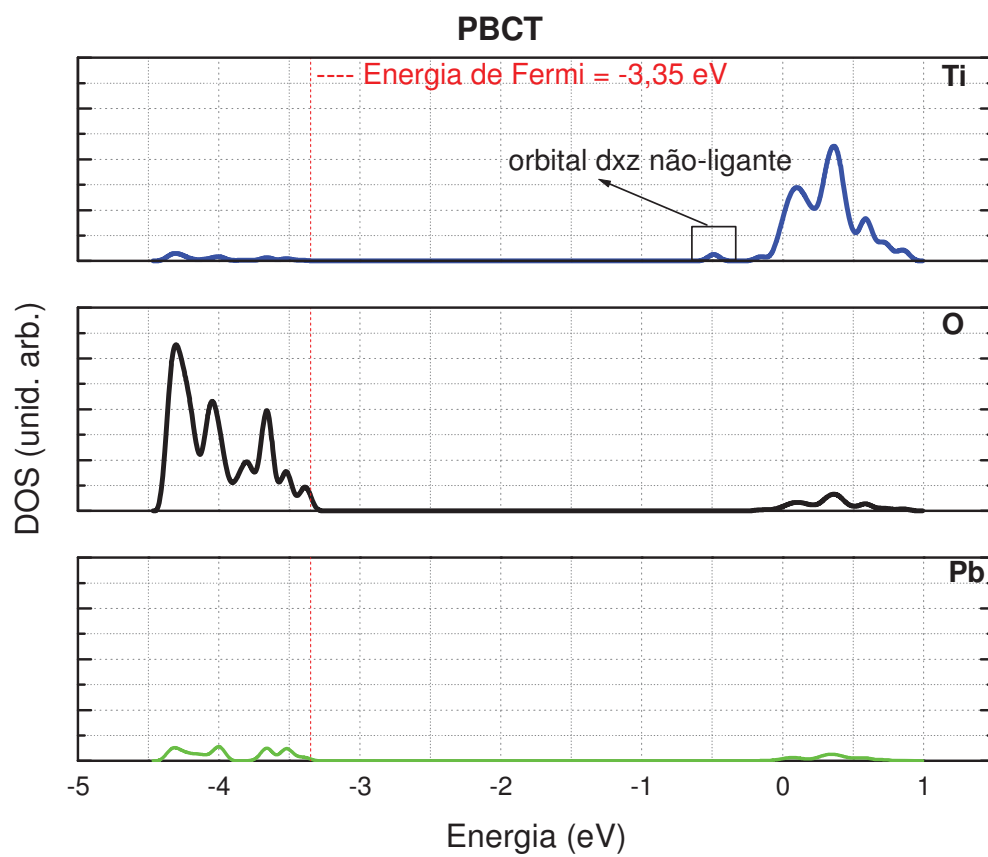


Figura 55: Projeção da densidade de estados (DOS) dos átomos de Ti, O e Pb, para o sistema PBCT60.

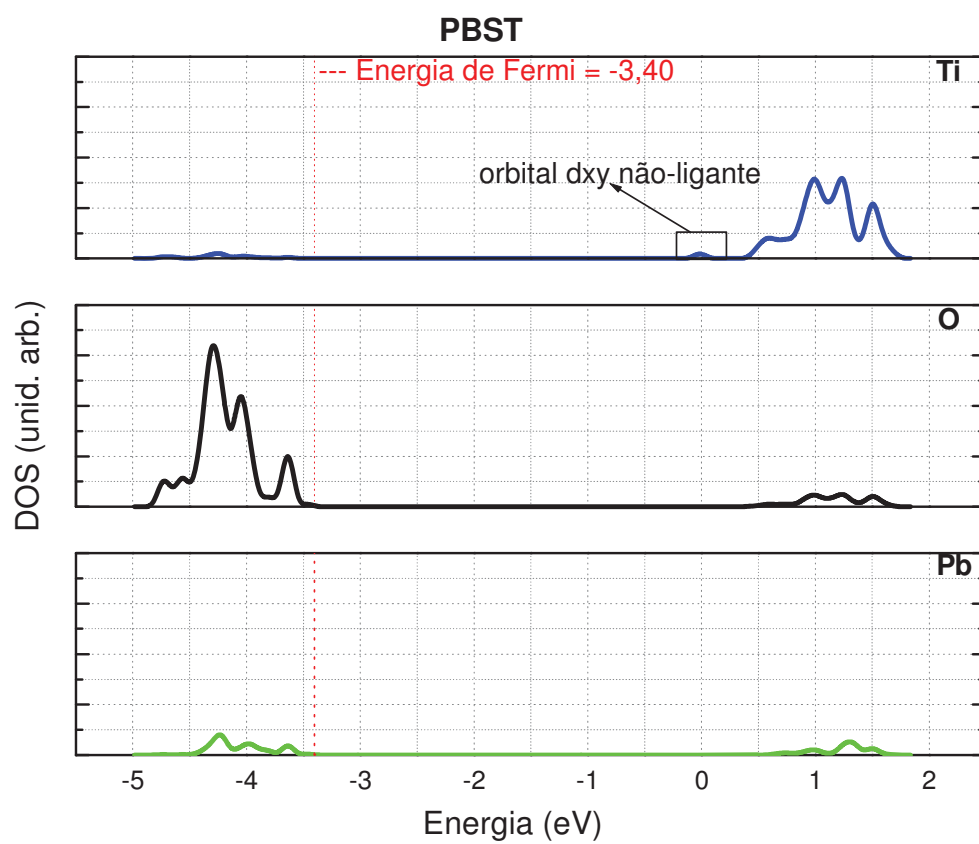


Figura 56: Projeção da densidade de estados (DOS) dos átomos de Ti, O e Pb, para o sistema PBST60.

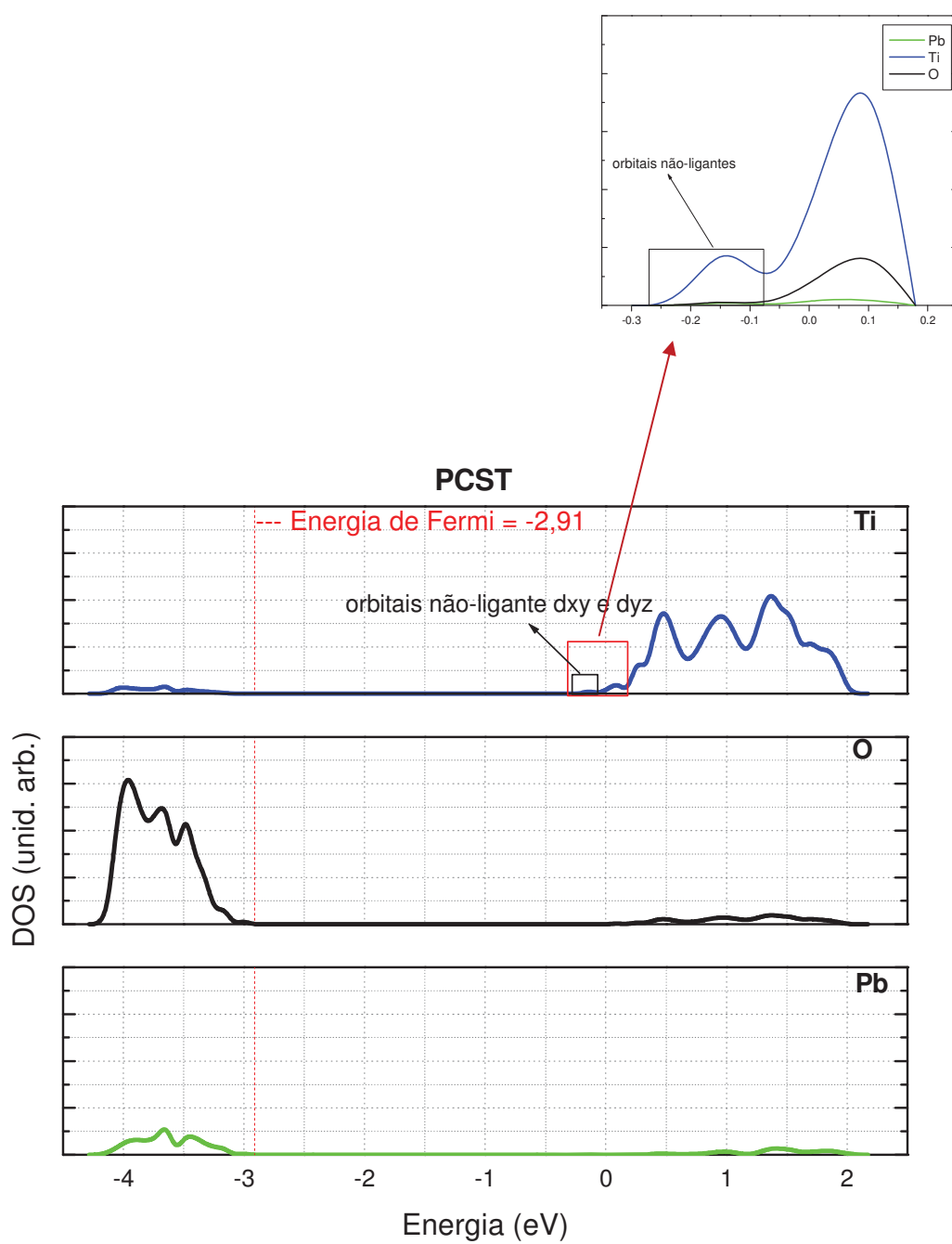
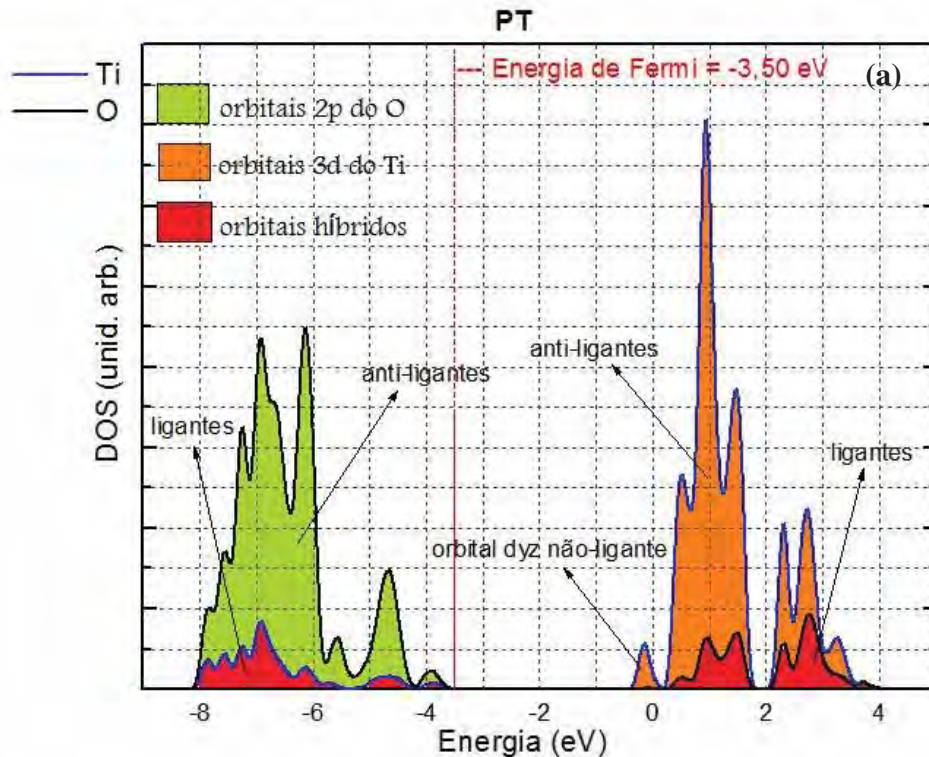
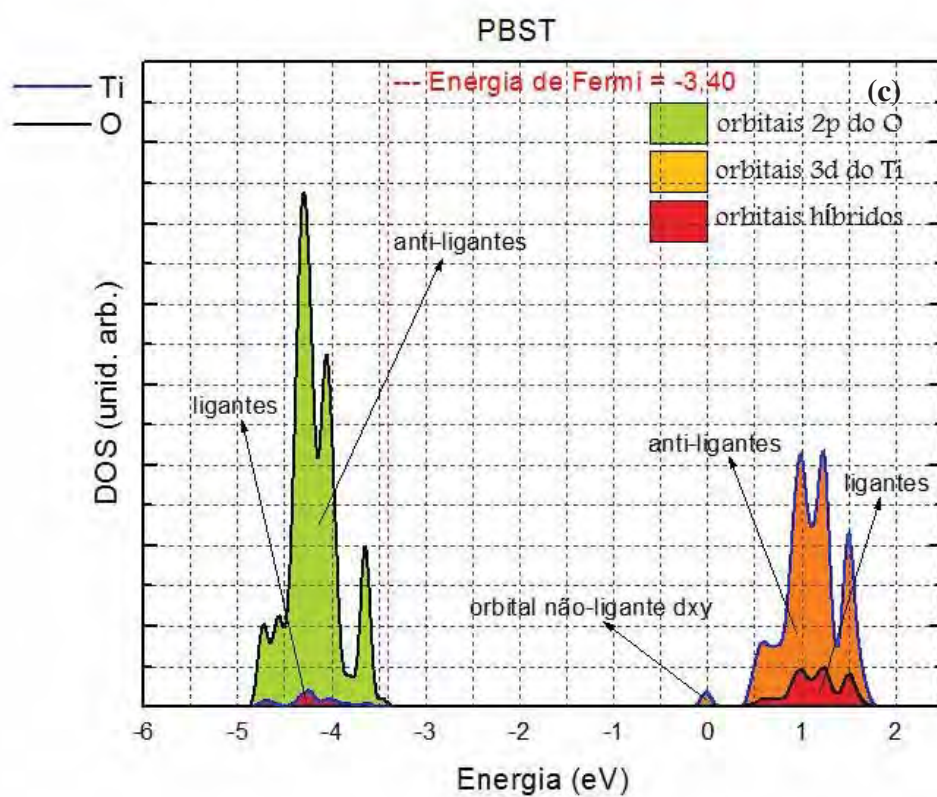
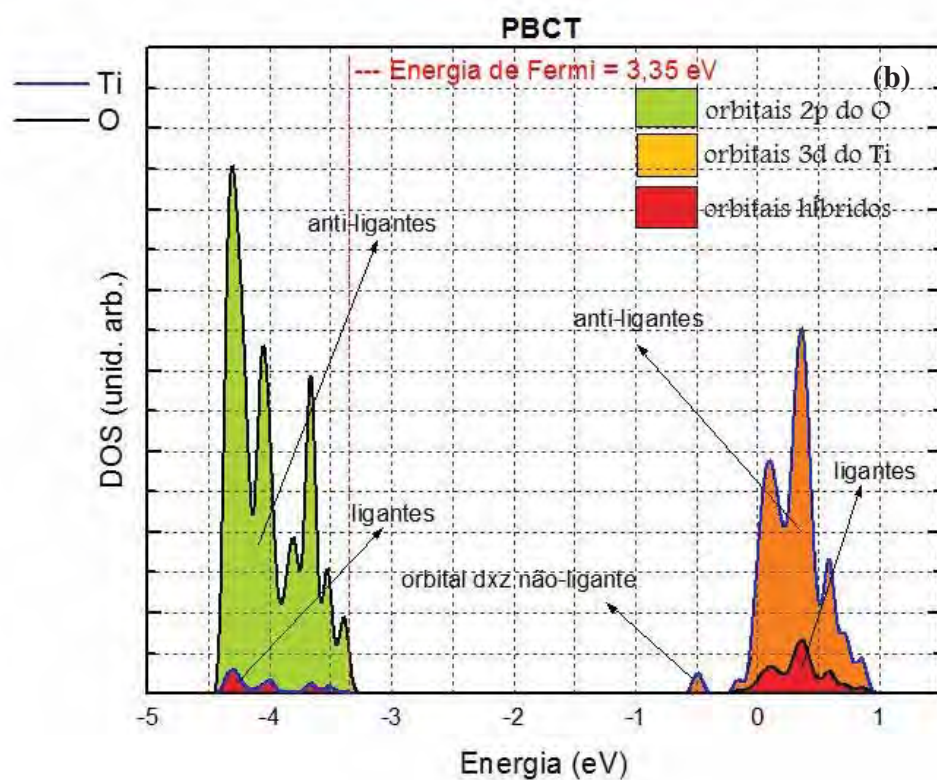


Figura 57: Projeção da densidade de estados (DOS) dos átomos de Ti, O e Pb, para o sistema PCST60.

A densidade de estados (DOS) do sistema periódico, nas Figuras 58a, b, c e d ilustram claramente que os oxigênios estão na região da banda de valência (BV) e os titânios estão contribuindo na região da banda de condução (BC). Neste caso há uma hibridização do titânio com os oxigênios na região da banda de valência e também na banda de condução. Na região em que ocorre a hibridização são encontrados os orbitais ligantes. Na banda de valência e na banda de condução existe também a formação dos orbitais anti-ligantes e não ligantes. Os anti-ligantes caracterizam as repulsões eletrônicas mais significativas entre os oxigênios e os titânios no retículo cristalino. Por outro lado, os não ligantes refletem os orbitais que não participam na formação das ligações químicas.





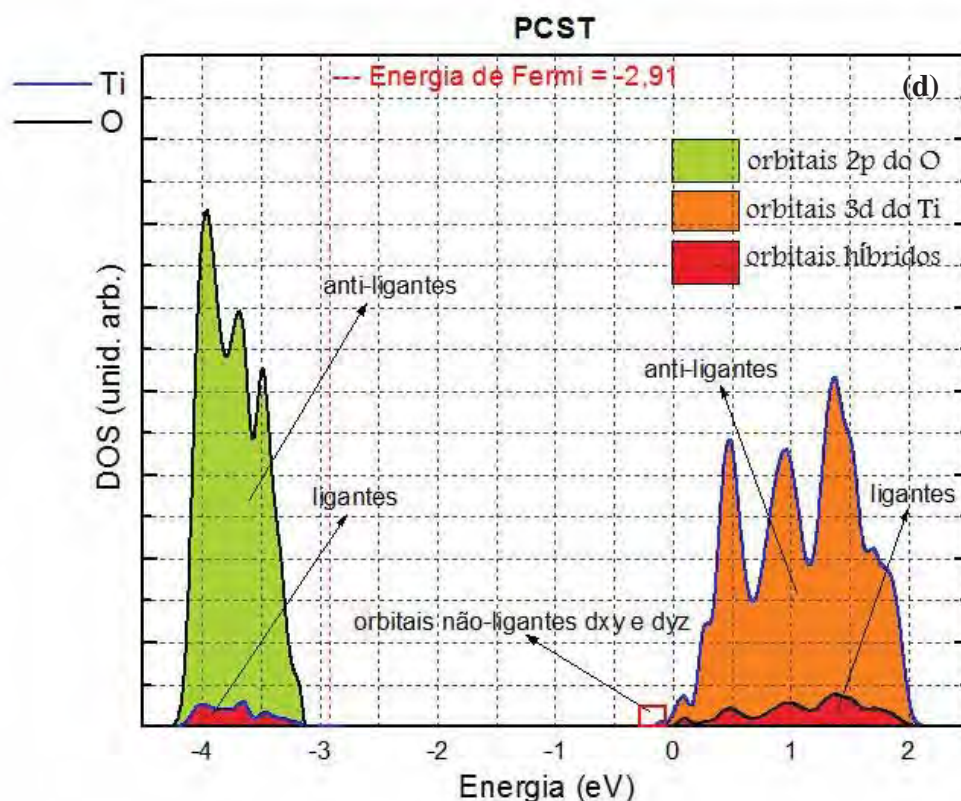


Figura 58: Projeção da densidade de estados (DOS) para os átomos de O e Ti, para os sistemas: (a) PbTiO_3 , (b) PBCT60, (c) PBST60 e (d) PCST60.

Observou-se uma forte hibridização entre os átomos de Pb e O na banda de valência, ocorrendo principalmente entre os orbitais 6s do Pb e $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do O (Figura 59). Portanto, a forte ligação covalente Pb-O no sistema PbTiO_3 , tem a sua origem na hibridização dos orbitais 6s do Pb e 2p do O, hibridização que também foi observada nos sistemas PBCT, PBST e PCST (Figuras 60-62), desempenhando dessa forma um papel crucial para as grandes ferroeletricidades desse sistema.

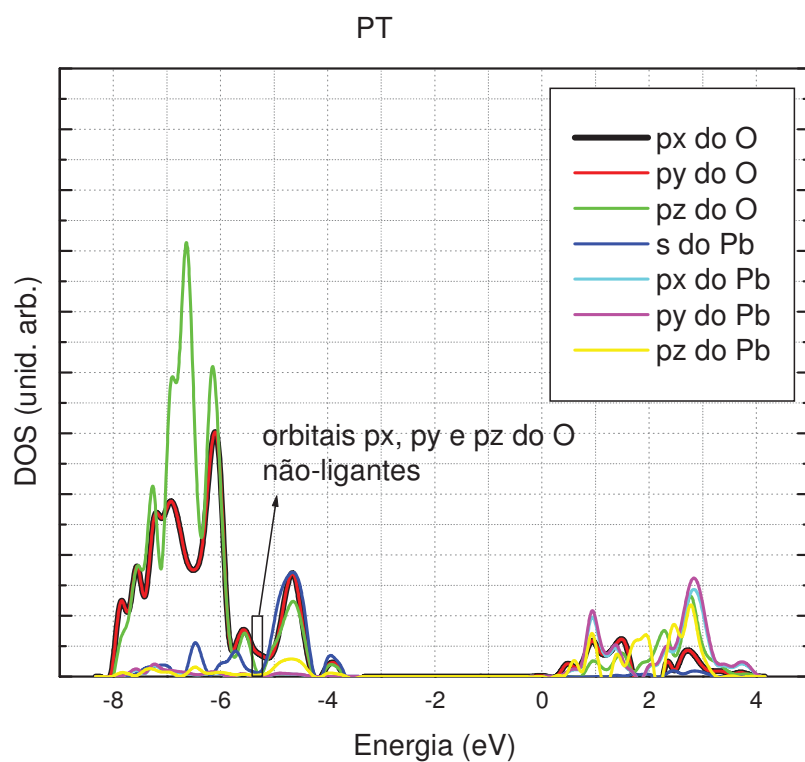


Figura 59: Projeção da densidade de estados (DOS) para os orbitais dos átomos de O e Pb, para o sistema PbTiO_3 .

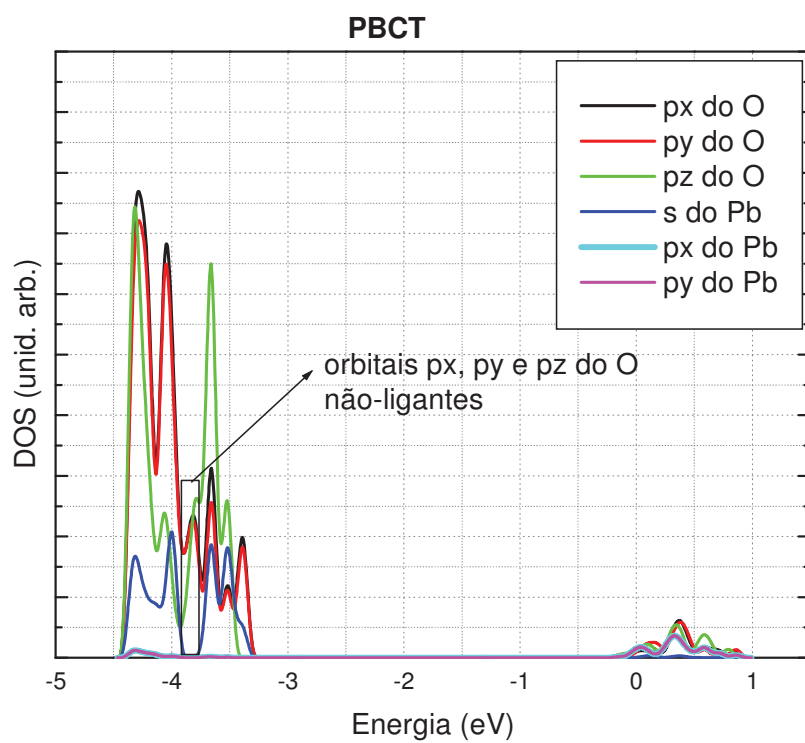


Figura 60: Projeção da densidade de estados (DOS) para os orbitais dos átomos de O e Pb, para o sistema PBCT60.

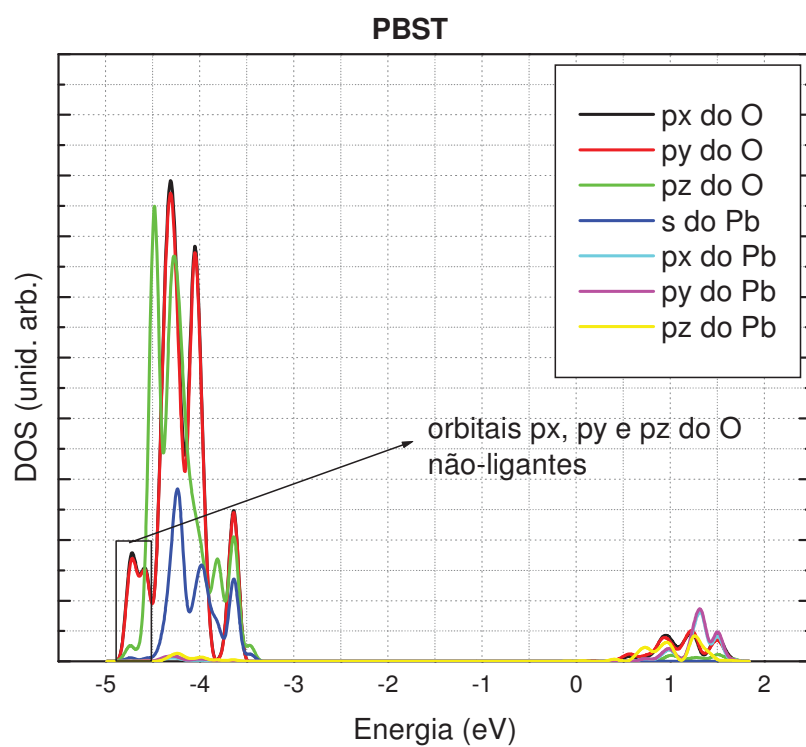


Figura 61: Projeção da densidade de estados (DOS) para os orbitais dos átomos de O e Pb, para o sistema PBST60.

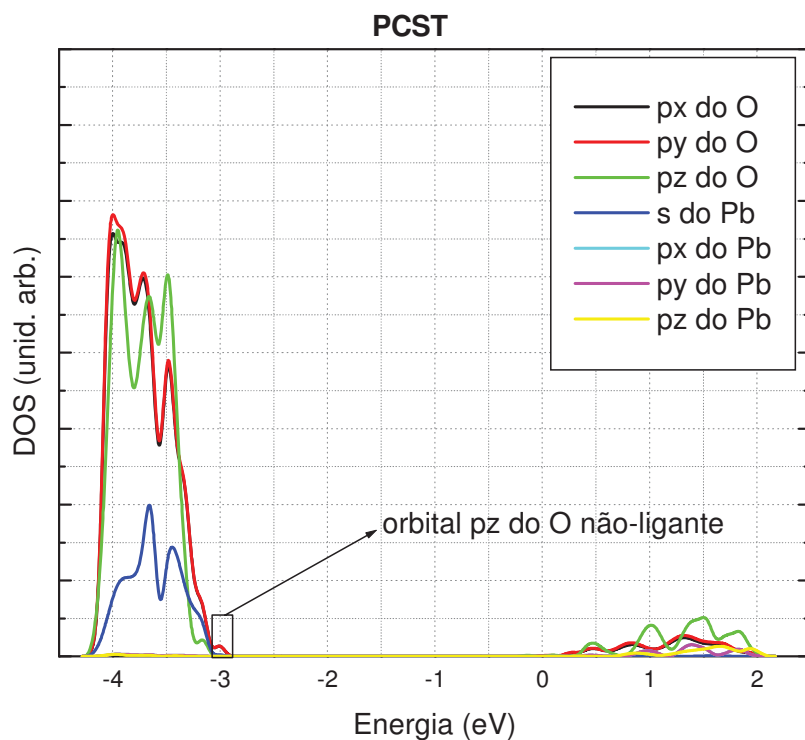


Figura 62: Projeção da densidade de estados (DOS) para os orbitais dos átomos de O e Pb, para o sistema PCST60.

Os cálculos da densidade de estado revelaram que a ligação covalente entre o átomo de Ti e o átomo de O surge devido à hibridização entre os estados 3d do Ti e o 2p do O, sendo que esta ligação covalente entre Ti-O é um dos fatores que contribuem para o surgimento da ferroeletricidade nas perovisquitas.

Outra importante informação está relacionada com os orbitais não-ligantes. Quando analisado o DOS do PT podemos observar a presença de orbital não-ligante d_{yz} , na região de energia entre -0,45 eV e 0,14 eV, ver Figura 59. Para o sistema PBCT (ver Figura 60) também podemos observar a presença de orbital não-ligante d_{xz} , em

uma faixa de energia que vai de -0,64 eV até -0,36 eV, com menor intensidade quando comparado com o do PT. No PBST (ver Figura 61) também encontramos orbital não-ligante d_{xy} , com energia entre -0,20 eV e 0,12 eV, sendo que a intensidade destes orbitais é menor do que o do PT e do PBCT, no entanto para o sistema PCST (ver Figura 62), os orbitais não-ligantes, d_{yz} e d_{xy} possuem baixíssima intensidade com energia entre -0,26 eV e -0,05 eV. Com base nestes dados pode-se afirmar que a presença de orbitais não-ligantes no sistema influencia na polarização do sistema, visto que o PCST é o que tem menor caráter ferroelétrico e a menor contribuição de orbitais não-ligantes na banda de condução, ocupando um ΔE de 0,21 eV. O sistema PT é o que ocupa o maior ΔE , 0,59 eV, com os orbitais não-ligantes, e a maior intensidade, já para o sistema PBCT o orbital não-ligante ocupa um ΔE de 0,34 eV e intensidade inferior a do sistema puro PT, mas superior a do sistema PBST, cujos orbitais não-ligantes ocupam um ΔE de 0,32 eV. Portanto o átomo de Pb é o responsável pela diminuição do caráter ligante do Ti, pois facilita dessa forma o seu deslocamento e gera conseqüentemente altas polarizações, portanto quando o Pb é substituído parcialmente temos um aumento do caráter ligante do Ti levando a uma diminuição da polarização para os sistemas PBCT, PBST e PCST, respectivamente. Com relação ao surgimento da ferroeletricidade para estes sistemas, mais importante do que a hibridização entre Ti e O é a presença dos orbitais não-ligantes do Ti, para que dessa forma, seja possível o seu deslocamento e como conseqüência gerar a polarização permanente mesmo na ausência de um campo elétrico externo.

Uma análise feita com relação ao deslocamento do Ti em função do ΔE ($E_d - E_0$) para os três objetos de estudos (PBCT, PBST e PCST), apresentou o seguinte comportamento, como ilustrado na Figura 63.

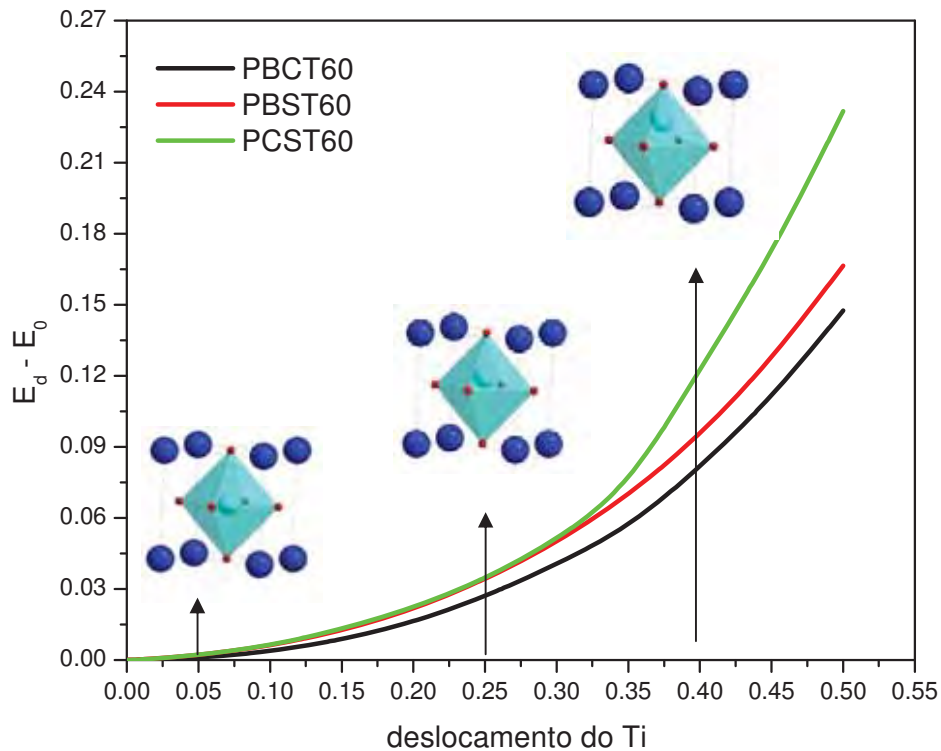


Figura 63: Variação do ΔE com relação ao deslocamento ($\text{\AA}$) do átomo de Ti no octaedro na direção do eixo z para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60.

O resultado revela que para deslocar o Ti no sistema PBCT o ΔE necessário foi menor do que o necessário para deslocar o mesmo átomo de Ti nos sistemas PBST e PCST, respectivamente, revelando que no PBCT o átomo de Ti é mais facilmente deslocado gerando maiores polarizações do que os dois outros sistemas, e que o sistema PCST é o que tem mais baixa polarização devido a sua dificuldade em

deslocar o Ti. Resultado este que corrobora com os resultados do DOS de que os orbitais não-ligantes facilitam o deslocamento do Ti gerando dessa forma a ferroeletricidade para estes sistemas.

Outra análise teórica realizada foi o estudo das cargas de Mulliken para os clusters TiO_6 , PbO_{12} , CaO_{12} , SrO_{12} e BaO_{12} .

Com a introdução de diferentes pares de átomos no sistema PT, têm-se diferentes cargas para os clusters AO_{12} ($A = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}$ e Sr), obtendo uma desordem estrutural no modificador da rede do material, e podendo ser designada como $[\text{PbO}_{12}]$ - $[\text{SrO}_{11} \cdot V_o^z]$, $[\text{PbO}_{12}]$ - $[\text{BaO}_{11} \cdot V_o^z]$ ou $[\text{PbO}_{12}]$ - $[\text{CaO}_{11} \cdot V_o^z]$ (em que $V_o^z = V_o^x$, $V_o^\bullet$ e $V_o^{\bullet\bullet}$; sendo V_o^x uma vacância neutra, $V_o^\bullet$ uma vacância monoionizada e $V_o^{\bullet\bullet}$ uma vacância duplamente carregada),

O deslocamento do Ti para os sistemas estudados gerou uma célula unitária assimétrica, assim, esse modelo assimétrico, representa uma desordem estrutural no formador da rede e pode ser descrita como $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_5 \cdot V_o^z]$, Tabela 14.

Tabela 14: Cargas de Mulliken para os diferentes tipos de clusters.

	TiO_6 ($h^\bullet$)	TiO_6 ($e^\bullet$)	PbO_{12} ($e^\bullet$)	CaO_{12} ($h^\bullet$)	BaO_{12} ($h^\bullet$)	SrO_{12} ($h^\bullet$)
PBCT	-1,393	-1,689	-2,377	-2,165	-2,228	-----
PBST	-1,257	-1,604	-2,296	-----	-2,160	-2,106
PCST	-1,175	-1,421	-2,283	-2,000	-----	-1,935

Para cada um dos três sistemas, PBCT, PBST e PCST, têm-se diferentes cargas para os clusters PbO_{12} e TiO_6 , sendo que nos sistemas em que as cargas dos clusters PbO_{12} são menores (PBST e PCST, respectivamente), as cargas dos clusters

TiO₆ também serão menores, indicando uma influência direta do cluster PbO₁₂ no cluster TiO₆, como observado anteriormente na análise do DOS.

Nesse trabalho, assumiu-se que a redistribuição de cargas leva à formação de elétrons-buracos gerando éxcitons [75-78] localizados, sendo este um dos fatores responsáveis pela presença da polarização para os sistemas aqui estudados, da mesma forma que ocorre com a fotoluminescência [79,80]; formação de éxcitons. Portanto, quanto menores as cargas para os clusters PbO₁₂, menores serão as polarizações para os sistemas.

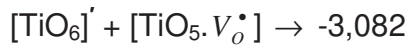
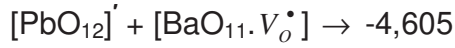
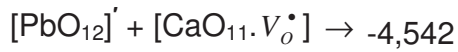
Adotaram-se para o sistema PBCT as equações (i), (ii) e (iv), para o sistema PBST as equações (ii), (iii) e (iv) e para o sistema PCST as equações (i), (iii) e (iv) a seguir, onde a notação de Kröger-Vink é utilizada:



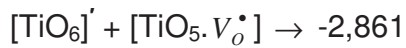
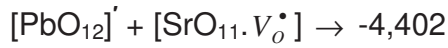
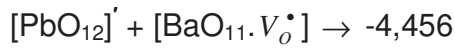
Onde [TiO₆]' ou o [PbO₁₂]' são doadores, e o [TiO₅ · V_o[•]], [CaO₁₁ · V_o[•]], [BaO₁₁ · V_o[•]] e o [SrO₁₁ · V_o[•]] são aceptores.

A partir das cargas de Mulliken para todos os clusters, pode ser feita uma análise qualitativa com relação à polarização, visto que a combinação de elétrons (e⁻) buracos (h[•]) gera éxcitons localizados, portanto utilizando as equações citadas acima para cada sistema, é possível saber qualitativamente qual sistema é mais polarizado.

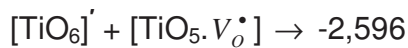
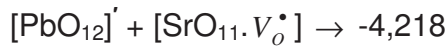
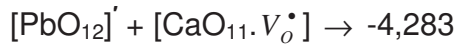
- Sistema PBCT60



- Sistema PBST60



- Sistema PCST60



A partir desta interpretação puderam ser confirmados os resultados com relação à presença de um maior ou menor grau de polarização para os distintos sistemas estudados. Há um maior grau de polarização para o sistema PBCT do que os sistemas PBST e PCST, respectivamente, corroborando mais uma vez os resultados obtidos anteriormente com relação às polarizações dos sistemas.

Os resultados obtidos pela análise das cargas de Mulliken apresentados acima podem também ser observados através dos mapas de densidade de cargas para elétrons (e') e buracos ($h^\bullet$), originados devido às vacâncias de oxigênios existentes nos

clusters dos modificadores de rede (Pb, Ba, Ca e Sr) e dos formadores de rede (Ti), onde a área vermelha representa a densidade de buracos e as isolínhas na área verde representam a densidade de elétrons. As Figuras 64a, 64b e 64c, ilustram os mapas teóricos das densidades de elétrons (e') e buracos ($h^\bullet$) existentes nos clusters dos modificadores de rede para os sistemas PBCT, PBST e PCST. As Figuras 65a, 65b e 65c representam as densidades de elétrons (e') e buracos ($h^\bullet$) existentes nos clusters do formador de rede para os três sistemas.

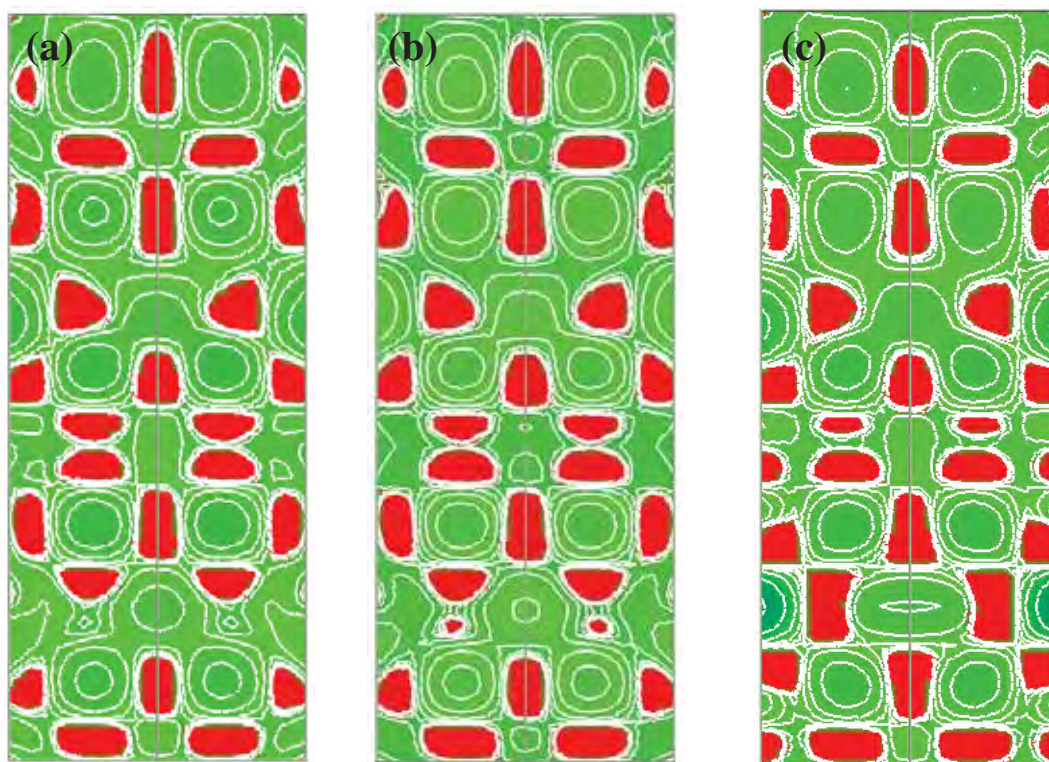


Figura 64: Mapa da densidade de carga representando as regiões elétrons e buracos para o plano contendo os modificadores de rede: (a) plano Pb, Ca e Ba, (b) plano Pb, Sr e Ba, e (c) plano Pb, Ca e Sr. Elétron ■ ; Buraco ■

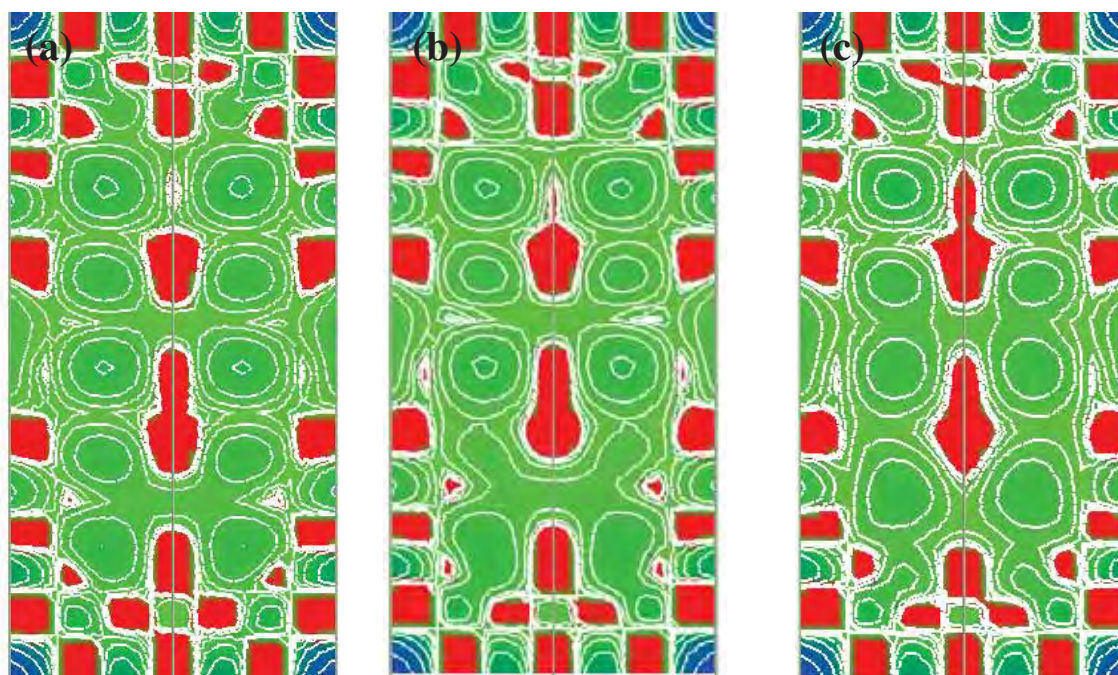


Figura 65: Mapa da densidade de carga representando as regiões elétrons e buracos para o plano contendo o formador de rede: (a) PBCT, (b) PBST, e (c) PCST.

Elétron  ; Buraco 

Quando analisado o mapa de densidade de cargas para o plano AO ($A = \text{Pb, Ba, Ca ou Sr}$) e para o plano TiO_2 observou-se que para os diferentes sistemas (PBCT, PBST e PCST) teremos densidades de elétrons e buracos diferentes e consequentemente diferente grau de formação de excitons, e portanto, polarizações diferentes para cada sistema.

Um conceito de muita utilidade na análise da estrutura eletrônica de sistemas periódicos é a estruturas de bandas, que é equivalente a um diagrama de níveis de energia em sistemas finitos. As Figuras 66-69 ilustram as estruturas de bandas para os quatro sistemas, PT, PBCT60, PBST60 e PCST60.

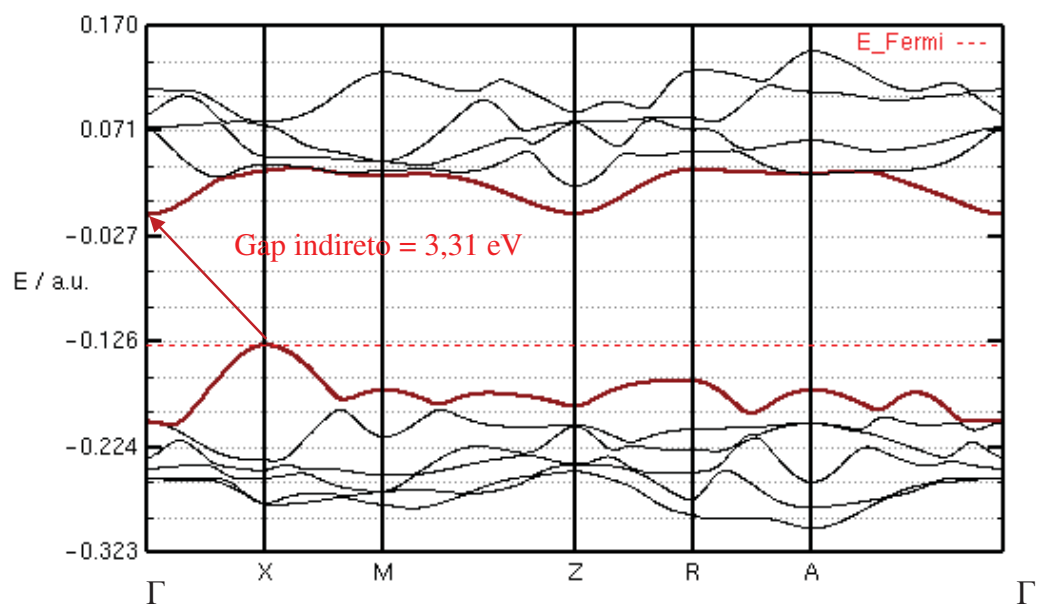


Figura 66: Diagrama de estrutura de bandas para o sistema PT.

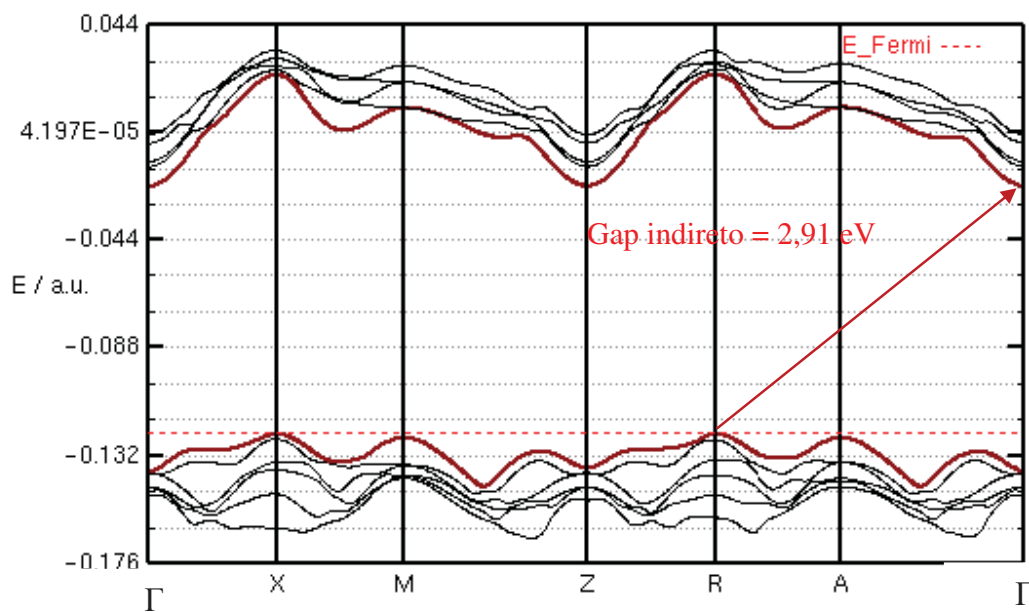


Figura 67: Diagrama de estrutura de bandas para o sistema PBCT60.

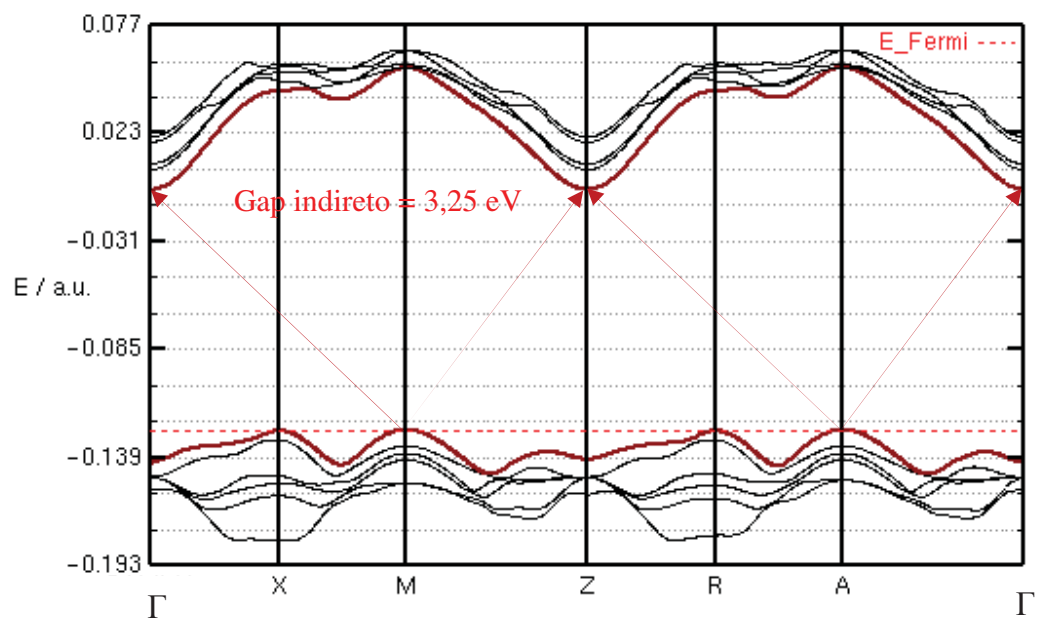


Figura 68: Diagrama de estrutura de bandas para o sistema PBST60.

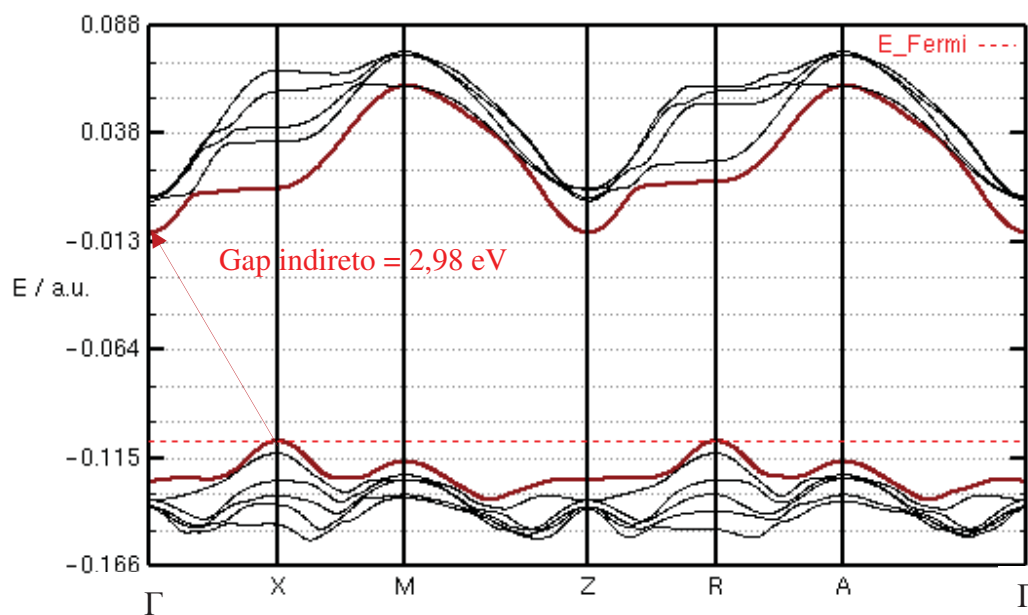


Figura 69: Diagrama de estrutura de bandas para o sistema PCST60.

Analisando as estruturas de bandas do PT observa-se que na BV o ponto X é o de maior energia; por outro lado, o ponto Γ é o de menor energia na BC, portanto para este sistema o gap de menor energia é de 3,31 eV entre X – Γ , para o sistema PBCT60 o gap de menor energia ocorre entre R – Γ e o seu valor é de 2,91 eV, já para o modelo PBST60 o gap de menor energia é de 3,25 eV e ocorre entre M – Γ , A – Γ , M – Z e A – Z, e para o sistema PCST60 o ponto X é o de maior energia na BV e o ponto Γ é o de menor energia na BC, sendo que o gap de menor energia (X – Γ) é de 3,03 eV, para todos os quatro sistemas os gaps de menor energia foram indiretos, e todos os três sistemas dopados tiveram gap menores que o sistema puro PT, isto indica que quando introduzimos o Ba, Ca e Sr no sistema do PbTiO_3 , introduziram defeitos. Estes valores de gap teóricos foram obtidos pela análise da altura de bandas nos diagramas das bandas de energias e diagramas de energia. Os valores dos gap teóricos e experimentais estão ilustrados na Tabela 15.

TABELA 15: Band Gap teórico e experimental (eV) e Energia de Fermi (E_F) para os modelos PBCT, PBST e PCST.

Band Gap (eV)	E_F	$\Gamma - \Gamma$	X - Γ	R - Γ	A - Γ	M - Γ	M - Z	A - Z	Exp. (direto)
PBCT	-3,35	3,34	2,92	2,91	2,96	2,96	2,96	2,96	3,58
PBST	-3,40	3,70	3,26	3,26	3,25	3,25	3,25	3,25	3,82
PCST	-2,91	3,55	2,98	3,04	3,30	3,30	3,30	3,30	3,62

O “band gap” experimental (E_g)

g

ncia e a energia dos . A equac

:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu}$$

em que h , ν e ncia, n é o termo que determina o tipo de transição (direta ou indireta permitida ou proibida) e E_g energia do “band gap” . Portanto um gráfico construído plotando $(\alpha h\nu)$ versus $h\nu$ foi obtido para estimar o band gap experimental. A Figura 70 ilustra o espectro de transmitância para os filmes finos depositados sobre substrato de SiO_2 .

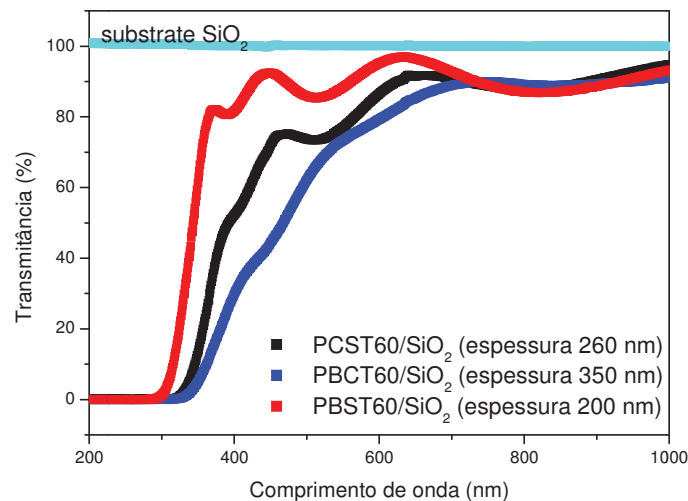


Figura 70: Espectro de transmitância para os filmes finos sobre substrato de SiO_2 tratados termicamente a 700°C por 2 horas em oxigênio.

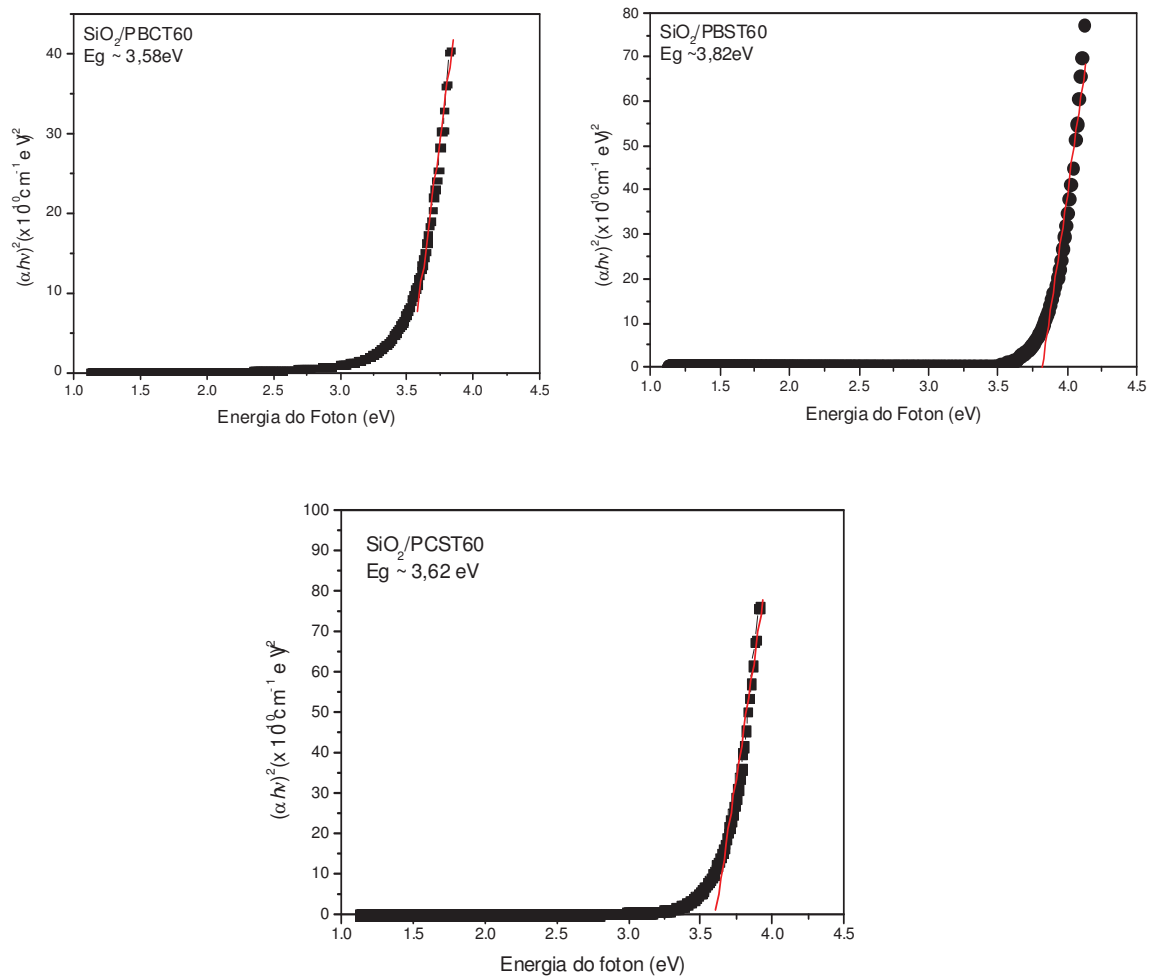


Figura 71: Obtenção do band gap a partir da curva de $(\alpha h\nu)$ versus $h\nu$ para os filmes finos.

Capítulo 6

6. Conclusões

- a) O método dos precursores poliméricos produziu com sucesso um sistema complexo de incorporação simultânea de dois diferentes íons $\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ no sítio A, em substituição aos íons Pb^{2+} para os sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60.
- b) Em relação a análise da estrutura a longa distância e média realizada pelas técnicas de DRX e micro-Raman, respectivamente, verifica-se uma diminuição no grau de tetragonalidade devido à presença dos pares de cátions substituintes na rede hospedeira do PbTiO_3 . Estas alterações foram atribuídas à formação de distorções na rede cristalina em virtude das mudanças ocorridas no tipo de ligação química (caráter covalente ou caráter iônico) dentro dos diferentes tipos de clusters.
- c) Estas alterações estruturais em função dos diferentes pares substituintes ($\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$) são também responsáveis pela redução da temperatura de transição de fase em relação ao sistema hospedeiro PbTiO_3 . Verifica-se que a presença de clusters SrO_{12} como um dos elementos nos pares substituintes é responsável para causar uma redução na temperatura de transição de fase quando comparada com os clusters BaO_{12} e CaO_{12} .

- d) Estudos realizados com os eletrodos óxidos cerâmicos LaNiO_3 revelaram ser um excelente candidato como eletrodo da base.
- e) Foi verificado experimentalmente que o grau de polarização e tetragonalidade diminuíra na seguinte ordem de substituição $\text{BaO}_{12}/\text{CaO}_{12} > \text{BaO}_{12}/\text{SrO}_{12} > \text{CaO}_{12}/\text{SrO}_{12}$. Este resultado mostra a grande capacidade dos íons Sr^{2+} induzirem o sistema a possuir uma maior organização devido ao seu caráter iônico causando desta forma uma menor distorção tetragonal, este resultado foi confirmado pelos cálculos mecânico-quântico.
- f) Os cálculos da densidade de estado revelaram que a ligação covalente entre o átomo de Ti e o átomo de O surge devido à hibridização entre os estados 3d do Ti e o 2p do O, sendo que esta ligação covalente entre Ti-O é um dos fatores que contribuem para o surgimento da ferroeletricidade nas perovisquitas.
- g) Verifica-se também uma redução no deslocamento do átomo de Ti em relação ao centro dos clusters, octaedros TiO_6 com a presença dos pares substituintes. Este deslocamento é menor para o sistema que apresenta os clusters $\text{CaO}_{12}/\text{SrO}_{12}$, resultado este obtido por cálculos realizados pela teoria de densidade de funcional.
- h) A forte ligação covalente Pb-O no sistema PbTiO_3 , tem a sua origem na hibridização dos orbitais 6s do Pb e 2p do O, hibridização que também foi observada nos sistemas PBCT60, PBST60 e PCST60, desempenhando dessa forma um papel crucial para o surgimento da ferroeletricidade desses sistemas.
- i) Com relação ao surgimento da ferroeletricidade para estes sistemas, mais importante do que a hibridização entre Ti e O é a presença dos orbitais não-

ligantes do Ti, para que dessa forma, seja possível o seu deslocamento e como consequência gerar a polarização permanente mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Neste caso foi verificado que a contribuição dos orbitais não-ligantes foi menor para o sistema com os pares de clusters $\text{CaO}_{12}/\text{SrO}_{12}$, gerando menor grau de polarização.

Capítulo 7

7. Bibliografia

- [1] LIN, H. M- ET AL.; *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 157, **2003**.
- [2] YU, H. ET. AL.; *Review Advanced Materials*, 4, 55, **2003**.
- [3] ZHU, B. L. ET. AL.; *Journal of Materials Science: Materials in Eletronic*, 14, 521, **2003**.
- [4] STARKE, T. K. H. ET. AL.; *Sensors and Actuators B*, 88, 227, **2003**.
- [5] HONG, J.W.; FANG, D.N.; *Applied Physics Letters*, 92, 012906, **2008**.
- [6] KOMOTO G. *An Introduction to emerging memory Technologies*, Intel, **2007**.
- [7] JEONG H. *Trends and Vision for the future memory*, Samsung, **2007**.
- [8] MOLL T. L. ET AL.: *A New Solid State Memory Resistor. IEEE Trans. Electron Devices, Vol.ED-10*, 338, **1963**
- [9] EATON S. S. ET AL.: *A Ferroelectric Nonvolatile Memory. IEEE International Solid-State Circuits Conference*, 130, **1988**.
- [10] DAGLISH M. AND KEMMITT T., *Ipenz Transactions*, 27, 21, **2000**.
- [11] CATALDO A., *Fujitsu sets production sked for 1-Mbit FRAM, EE Times*, March 28, **2000**.
- [12] MULLER G., NAGEL N., PINNOW C. U AND ROHR T., *Emerging Non-Volatile Memory Technologies*, **2004**.
- [13] SHEIKHOLESAMI A. and GULAK P. G., *Proceedings of the IEEE*, 88, 667 **2000**.

- [14] ISHIWARA H., *FED Journal* ,11, 27, **2000**.
- [15] DAWBER M., RABE K. M., AND SCOTT J. F., *Rev. Mod. Phys.* 77, 1083, **2005**.
- [16] BHALLA A.S., GUO R., AND ROY R., *Mat. Res. Innovat* 4, 3, **2000**.
- [17] KINGON A. I., AND SRINIVASAN S., *Nature Materials* 4, 233, **2005**.
- [18] WANG L., YU J., WANG Y., AND GAO J., *J. Mater. Sci: Mater. Electron* 17, 509, **2006**
- [19] LEE J. C., PARK K. S., KIM T. G., CHOI H. J., AND SUNG Y. M., *Nanotechnology* 17, 4317, **2006**.
- [20] MCDERMOTT J., RODRIGUEZ A. M., KONISHI H., H. XU, *Nature Materials* 2, 821, **2003**.
- [21] GUO, Y.; AKAI, D.; SAWADA, K.; AND ISHIDA, M.; *Solid State Communications*, 145, 413, **2008**.
- [22] YANG, F.; TANG, M. H. , Y.; ZHOU, C.; LIU, F.; MA, Y.; ZHENG, X. J.; , TANG, J. X.; XU, H. Y.; ZHAO, W. F.; AND SUN, Z. H.; *Applied Physics Letters* 92, 022908, **2008**.
- [23] UCHINO, K.; SADANAGA, E.; AND HIROSE, T.; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72, 1555, **1989**.
- [24] WANG, B.; AND ZHANG, L.; *Phys. Stat. Sol. (a)* 169, 57, **1998**.
- [25] MA, W.; AND HESSE, D.; *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2871, **2004**.
- [26] SZAFRANIAK, I.; HARNAGEA, C.; SCHOLZ, R.; BHATTACHARYYA, S.; HESSE, D.; AND ALEXE, M.; *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2211, **2003**.
- [27] WANG L. YU H., J., WEN X. Y., WANG Y. B., GAO J. X., LIU F., WEI C. G., REN T. L., *Int. Ferroelectric*, 89, 3, **2007**.

- [28] VENKATESWARLU P., VICTOR P., AND KRUPANIDHI S. B., *Int. Ferroelectric*, 46, 133, **2002**.
- [29] FUJII T., AND ADACHI M., *J. J. Appl. Phys Part 1*, 44, 692, **2005**.
- [30] NEGI N. S., SHARMA D. R., RASTOGI A. C., *J. Phys. Chem. Sol.* 69, 41, **2008**.
- [31] BRETOS I., JIMENEZ R., CALZADA M. L., VAN BAELE M. K., HARDY A., VAN GENECHTEN D., AND MULLENS J., *Chem. Materials*, 18, 6448, **2006**.
- [32] CHEN L., SHEN M.R., FANG L., AND XU Y., *Thin Solid Films*, 516, 1285, **2008**.
- [33] CHOUDHURY P. R. AND KRUPANIDHI S. B., *Appl. Phys. Lett.* 92, 102903, **2008**.
- [34] WU J. G., ZHU J. L., XIAO D. Q., ZHU J. G., TAN J. Z., ZHANG Q. L., *Ferroelectrics*, 357, 835, **2007**.
- [35] CATLOW C.R.A, GALE J.D. ET AL. *J. of Solid State Chemistry*. 106, 1, 13 **1993**.
- [36] BALCELLS, L.; CALVO, E.; FONTCUBERTA,. *J. Magn. Magn. Mater.*, 242, 1166, **2002**.
- [37] VIVIANI, M.; BUSCAGLIA, M. T.; BUSCAGLIA, V.; LEONI, M.; NANNI, P. *J. European Ceram.Soc.*, 21, 1981, **2001**.
- [38] FITZGERALD, G.; GOLDBECK-WOOD, G.; KUNG, P.; PETERSEN, M.; SUBRAMANIAN, L.; WESCOTT, *CMES-Comp. Model. Eng. Sci.*, 24,169, **2008**
- [39] ZERNER, M., *Semiempirical Molecular Orbital Methods*, in Lipkowitz, K.B. & Boyd, D.B., *Reviews in Computational Chemistry II*, VCH, Weinheim, 313,**1990**.
- [40] STEWART, J. J.P., *Semiempirical Molecular Orbital Methods*, in Lipkowitz, K.B. & Boyd, D.B., *Reviews in Computational Chemistry*, VCH, Weinheim, 45,**1989**.
- [41] ROOHTAAN, C. C. J. *New Developments in Molecular Orbital Theory. Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, **1951**.

- [42] LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*, ed: Prentice Hall, 4. ed, **1991**.
- [43] HUSSEIN, M. S. & SALINAS, S. R. A. *100 anos de física quântica*. Editora Livraria da Física. **2001**.
- [44] LONGO E., ET AL., *Physical Review B* 69, 125115, **2004**.
- [45] BORMAN S., *Chem. Eng. News* 22, 91, **1990**.
- [46] ZIEGLER T., *Chem. Rev.* 91, 651, **1990**.
- [47] FERMI E., *Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Priorieta dell' Atome*, Rend. Accad. Naz. Lincei, **1927**.
- [48] THOMAS L. H., (1927) *The Calculation of Atomic Fields*, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542, **1927**.
- [49] SLATER J.C., *Phys. Rev.* 78, 748, **1950**.
- [50] HOHENBERG P. & W. Kohn, *Phys. Review*, 136, B864, **1964**.
- [51] KOHN W & SHAM J., *Phys. Review*, 140, A1133, **1965**.
- [52] LEE, C., YANG, W. & PARR, R. G. *Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron-density*. *Phys. Rev. B*, 37, 785, **1988**.
- [53] BECKE, A. D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. *Phys. Rev. A*, 38, 3098, **1998**.
- [54] VOSLO, H., WILK, L. & NUSAIR, M., *Can. J. Phys.* 58, 1200, **1980**.
- [55] VALERIA M.L., ET AL., *J. Phys. Chem. C*, 115, 5207, **2011**.
- [56] SCZANCOSKI J.C ET AL., *Current Applied Physics*, 10, 614, **2010**.
- [57] FAZZIO, A., CANUTO, S., VIANNA, J. D *Teória quântica de moléculas e sólidos: - simulação computacional*. Editora livraria da Física, **2004**.
- [58] PERDEW, J. P., *Phys. Rev. B*, 33, 8822, **1986**.

- [59] MURPHY, R. B.; PHILIPP, D. M.; FRIESNER, R. A., *Chemical Physics Letters*, 321,113, **2000**.
- [60] SAUNDERS, V. R.; DOVESI R.; ROETTI, C.; CAUSA, M.; HARRISON, N.M.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C.M. *CRYSTAL98 User's Manual. Torino, University of Torino,1998*.
- [61] KOKALJ A., *J. Mol. Graphics Modelling*, , 17, 176, **1999**.
- [62] Léon Brillouin Les électrons dans les métaux et le classement des ondes de de Broglie correspondantes Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 191, 292, **1930**.
- [63] PONTES F. M. et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 3001, **2003**.
- [64] PONTES F. M. et al., *J. Alloys and Comp.* 477, 608, **2009**.
- [65] FREIRE J. D., KATYAR R. S., *Phys. Rev. B* 37, 2074, **1988**.
- [66] TORGASHEV V. I., YUZYUK I. YU., LEMANOV V. V. KUNTSCHER C. A., *Phys. Sol. State*, 48, 717, **2006**.
- [67] DOBAL P. S., KATYAR R. S., *J. Raman Spectrosc.*, 33, 405, **2002**.
- [68] BURNS G., SCOTT B. A., *Phys. Rev. Lett.*, 25, 167, **1970**.
- [69] ESCOTE M. T. et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2341, **2005**.
- [70] MARTINEZ R., KUMAR A., PALAI R., KATYAR R. S., SCOTT J. F., *J. Appl. Phys.*, 107, 114107, **2010**.
- [71] KIM T. K., Kim C., *Thin Solid Films*, 447, 651, **2004**.
- [72] SIVASUBRAMANIAN, V.; MURTHY, V. R. K.; VISWANATHAN, B.; AND SIESKIND, M.; *J. Phys.: Condens. Matter.*, 8, 2447, **1996**.
- [73] ADAMS D. M., *Metal-Ligand and Related Vibration*, Edward Arnold, London, **1967**.

- [74] CHEN, H. Y.; LIN, J.; TAN, K. L.; AND FENG, Z. C.; *Thin Solid Films*, 289, 59, **1996**.
- [75] VALENTIN S..V., ET AL., *Physical Review B*, 65, 104304, **2002**.
- [76] KOTOMIN E.A., MAIER J., EGLITIS R.I., BORSTEL G., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191, 22, **2002**.
- [77] VIKHNIN V.S., *Solid State Communications*, 127, 283, **2003**.
- [78] KOTOMIN E.A., EGLITIS R. I., BORSTEL G., *J. Phys.: Condens. Matter* 12, L557, **2000**.
- [79] PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.;LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; MAGNANI, R.; VAREZA, J.A.; PIZANI, P.S.;BOSCHI, T.M.; LANCIOTTI, F., *Applied Physics A Materials Science & Processeng*, 77, 1, 81, **2003**.
- [80] PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.;LONGO, E.; LEITE, E.R.; LAZARO, S.R.; MAGNANI,. R.; PIZANI, P.S.; BOSCHI, T.M.; LANCIOTI, F., *Journal of Luminescence*, 104, 3. 175, **2003**.
- [81] WOOD D. L.; TAUC J.; *Phys. Rev. B*. 5, 3144, **1972**.