

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Gilda Hisae Mabuchi

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

$\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x\text{TiO}_3$ (Me= Fe, Ni)

BAURU

2013

Gilda Hisae Mabuchi

Preparação e caracterização de filmes finos
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x\text{TiO}_3$ (Me = Fe, Ni)

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título De Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências, Campus Bauru

Orientador: Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes

FAPESP (Processo nº 2011/05163-0)

BAURU

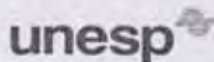
2013

Mabuchi, Gilda Hisae.

Preparação e caracterização de filmes finos
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x\text{TiO}_3$ (Me = Fe, Ni) / Gilda Hisae Mabuchi, 2013
89 f.

Orientador: Fenelon Martinho Lima Pontes

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

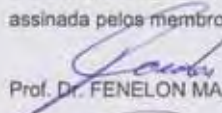


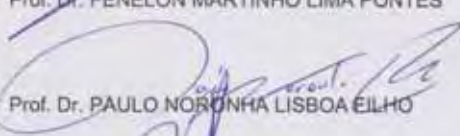
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

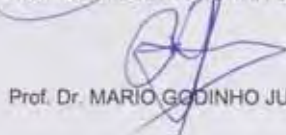
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GILDA HISAE MABUCHI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de setembro do ano de 2013, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MARIO GODINHO JUNIOR do(a) Campus de Catalão / Universidade Federal de Goiás, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GILDA HISAE MABUCHI, intitulada "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$ (Me= Fe, Ni)". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: _____

APROVADO Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. MARIO GODINHO JUNIOR

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”** (UNESP – Bauru) por ter possibilitado a minha inclusão como aluna do Programa de Pós-Graduação e Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Ao **Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes** pelos anos de orientação, principalmente pela compreensão, apoio, amizade, sem os quais esse trabalho não teria sido concluído.

Ao **Prof. Dr. Elson Longo da Silva**, pelo uso dos laboratórios/equipamentos do LIEC – UFSCar.

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 para deposição de eletrodos.

Ao **Prof. Dr. Edson Leite**, pela disponibilidade e uso dos equipamentos do Laboratório de Nanocaracterização da UFSCar.

Ao técnico **Rorivaldo** (técnico do microscópio eletrônico de varredura) pelas imagens de microscopia.

Ao **laboratório multiusuário do DF-FC, UNESP Campus Bauru** pela disponibilidade de uso do Difratormetro de raio X.

Aos meus **pais**, que sempre me ensinaram o melhor da vida, a enfrentar os obstáculos e por apoiaram nas minhas decisões.

Aos meus **irmãos e sobrinhas** pela grande amizade e companheirismo

A minha **avó** com seus grandes ensinamentos de vida.

Aos meus **amigos do laboratório**, que sempre me apoiaram, torceram por mim e alegraram meus dias.

A todos os meus **amigos** pelo apoio, incentivo, compreensão, companheirismo e animação.

A **FAPESP** (Processo nº 2011/05163-0), pelo financiamento deste projeto

MABUCHI, G.H. **Preparação e caracterização de filmes finos $\text{Sr}_{1-x}\text{Me}_x\text{TiO}_3$ (Me = Fe, Ni)**. 2013. 89f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.

Resumo

Neste trabalho de mestrado foram preparadas amostras do sistema SrTiO_3 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0,05$ e $0,10$, no qual foi utilizado o método dos precursores poliméricos e, a partir desse método, foram produzidas amostras na forma de pós e filmes finos nanoestruturados e caracterizar suas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e ópticas. As caracterizações estruturais e morfológicas foram realizadas utilizando as técnicas de difração de raios X, método de Rietveld, espectroscopia micro-Raman, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) e microscopia de força atômica (MFA). Os filmes finos foram preparados pela técnica “*spin-coating*” sobre substrato de $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt}$ e SiO_2 . O tratamento térmico das amostras na forma de pó e filme foram de $400^\circ\text{C}/4\text{horas}/5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e $700^\circ\text{C}/2\text{horas}/5^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Os pós e os filmes finos apresentaram estrutura do tipo Perovskita sem a presença de segunda fase. Foi possível obter uma solução sólida incorporação do íon Fe e Ni no sítio A na forma de pós e filmes finos. Os sítios A localizam-se dentro de um dodecaedro (AO_{12}) de doze oxigênios enquanto o sítio B no interior de um octaedro regular (BO_6) constituído de oito oxigênios. Portanto, as distorções ocorridas nestas estruturas produzem importantes mudanças e surgimento de novas propriedades. A introdução dos íons Fe e Ni não alteraram a característica paraelétrica do SrTiO_3 a temperatura ambiente, no entanto, apresentaram constante e perda dielétrica estáveis podendo ser considerada um grande candidato a aplicação que requerem estabilidade a altas frequências. Além disso, os filmes finos depositados sobre substrato de SiO_2 apresentaram altas

transmitância na região do UV-visível e diminuição do *band gap* e aumento do índice de refração dos filmes finos substituídos em relação ao puro.

Palavras chaves: Filmes finos, Ferro, Níquel, Titanato de estrôncio.

Abstract

In this master's degree work, samples of the systems SrTiO_3 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (with $x = 0.05$ and 0.10) were synthesized by the polymeric precursors' method, and from this material, powder and nanostructured thin films samples were produced to have their structural, morphological, electrical and optical properties characterized. The structural characterization and morphological was done by using X-ray diffraction techniques, Rietveld Method, micro-Raman spectroscopy, infrared region's spectroscopy techniques, field emission's electronic microscopy (FEG) and atomic force microscopy (AFM). The thin films were prepared by the 'spin-coating' technique on $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$ and SiO_2 substrates. The thermal treatment of the samples, in powder and film forms, was of $400^\circ\text{C}/4\text{h}/5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ and $700^\circ\text{C}/2\text{h}/5^\circ\text{Cmin}^{-1}$. The powders and thin films presented a Perovskite type of structure without the presence of the second phase. It was possible to obtain a complex incorporation system of the ions Fe and Ni at the site A as powder and thin films. The sites A are located inside a dodecahedron (AO_{12}) of twelve oxygens, while the site B, inside a regular octahedron (BO_6), formed by eight oxygens. Therefore, the distortions occurred on these structures produce important changes and the emergence of new properties. The introduction of the Fe and Ni ions don't change the SrTiO_3 paraelectric characteristics at room temperature, but, they presented stable constant and dielectric loss, what can be considered a great candidate to an application that requires stability and high frequencies. Moreover, the thin films that were deposited on the SiO_2 , presented high transmittance in the visible UV's region and the diminution of the STO's band gap, due to the doped-material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da estrutura Perovskita ABX_3	6
Figura 2: Representação esquemática da estrutura $SrTiO_3$	8
Figura 3: Representação esquemática do método precursor polimérico	14
Figura 4: Demonstrativo do tratamento térmico realizado	17
Figura 5: Demonstrativo do tratamento térmico realizado	18
Figura 6: Fluxograma do procedimento adotado para o preparo das amostras na forma de pó e filme fino	19
Figura 7: Demonstrativo do tratamento térmico realizado	21
Figura 8: Representação esquemática da difração de raio X	23
Figura 9: Ilustração do mecanismo de FT-IV	29
Figura 10: Ilustração do mecanismo da microscopia força atômica (MFA)	31
Figura 11: Ilustração do filme fino com caracterização metal-ferroelétrico-metal (MFM)	32
Figura 12: Esquema de blocos para a caracterização elétrica dos filmes finos	33
Figura 13: Esquema do suporte para as amostras (filmes finos) utilizado para a aquisição das medidas elétricas	34
Figura 14: Ilustração do comprimento de onda na região do visível	34
Figura 15: Difratoograma de raio X das amostras (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10	38
Figura 16: Detalhe do deslocamento do pico de difração (111) das amostras (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10	40
Figura 17: Difratoograma de raio X utilizado para o método de Rietveld (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10	41
Figura 18: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra STO	43
Figura 19: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra SFTO5	44
Figura 20: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra SFTO10	44
Figura 21: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra SNT05	45
Figura 22: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra SNT010	45
Figura 23: Representação esquemática da estruturas cristalinas STO	46
Figura 24: Representação esquemática da estruturas cristalinas SFTO5	47
Figura 25: Representação esquemática da estruturas cristalinas SFTO10	47
Figura 26: Representação esquemática da estruturas cristalinas SNT05	48
Figura 27: Representação esquemática da estruturas cristalinas SNT010	48

Figura 28: Espectro Raman para as amostras (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10.....	50
Figura 29: Representação esquemática do octaedro com substituição do Fe e Ni no sítio do Ti.....	51
Figura 30: Padrão do difratograma de raio X dos filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt.	53
Figura 31: Padrão do difratograma de raio X dos filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de SiO ₂	54
Figura 32: Espectro Raman dos filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	56
Figura 33: Espectros de FT-IR dos filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt.	58
Figura 34: Imagem da microestrutura superficial para os filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt obtidas por FEG 61	
Figura 35: Imagem da seção transversal dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt obtidas por FEG.	62
Figura 36: Imagem da microestrutura superficial para os filmes finos SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de SiO ₂ obtidas por FEG.....	63
Figura 37: Imagem da seção transversal dos filmes finos SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de SiO ₂ obtidas por FEG.	64
Figura 38: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino STO depositado sobre Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	66
Figura 39: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino SFTO 5 depositado sobre Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	67
Figura 40: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino SFTO 10 depositado sobre Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	68
Figura 41: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino SNT0 5 depositado sobre Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	69
Figura 42: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino SNT0 10 depositado sobre Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	70
Figura 43: Curvas das constantes dielétricas para os filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	71
Figura 44: Curvas das perdas dielétricas para os filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	72
Figura 45: Capacitância versus voltagem aplicada (curvas C-V) do filme fino STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositado sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt.....	74
Figura 46: Curvas de transmitância dos filmes finos STO e SFTO(5 e 10) depositados sobre substrato SiO ₂	75
Figura 47: Curvas de transmitância dos filmes finos STO e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato SiO ₂	76

Figura 48: Determinação do <i>band gap</i> dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) depositados sobre SiO ₂	77
Figura 49: Determinação do <i>band gap</i> dos filmes finos STO e SFTO(5 e 10) depositados sobre SiO ₂	78
Figura 50: Índice de refração dos filmes finos em função do comprimento de onda	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese das resinas precursoras	15
Tabela 2: Parâmetros de rede das amostras STO, SFTO(5 e 10) E SNT0(5 e 10) .	39
Tabela 3: Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)	43
Tabela 4: Modos vibracionais micro-Raman das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)	52
Tabela 5: Parâmetro de rede dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)	54
Tabela 6: Modos vibracionais micro-Raman das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)	57
Tabela 7: Dados obtidos pela caracterização elétrica dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt a 100kHz	73
Tabela 8: Valores dos <i>band gap</i> obtidos experimentalmente	79

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO:	1
2. MOTIVAÇÃO:	12
2.1 Objetivos:	12
3. METODOLOGIA:	13
3.1 Método dos precursores poliméricos	13
3.2 Síntese do citrato de titânio	15
3.3 Síntese das resinas precursoras de STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)	17
3.4 Preparo dos filmes finos	20
3.5 Caracterização das amostras	22
3.5.1 Difração de Raio X	22
3.5.2 Método de Rietveld	24
3.5.3 Caracterização Estrutural pela Técnica de Espectroscopia Micro-Raman	26
3.5.4 Caracterização estrutural pela técnica espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV)	28
3.5.5 Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de emissão de campo, FEG (Field Emission Gun)	29
3.5.6 Caracterização microestrutural por microscopia de força atômica (MFA)	30
3.5.7 Caracterização elétrica dos filmes finos	32
3.5.8 Caracterização óptica dos filmes finos transparente:	34
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO:	37
4.1 Caracterização estrutural das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) na forma de pó	37
4.1.1 Caracterização estrutural dos pós STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) por difração de raio x	37
4.1.2 Aplicação do método de Rietveld nos difratogramas de raio X das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)	41
4.1.3 Caracterização estrutural por espectroscopia micro-raman dos pós STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)	49
4.2 Caracterização das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) na forma de filmes finos.	52
4.2.1 Caracterização estrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) difração de raios x	52

4.2.2 Caracterização estrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) pela técnica espectroscopia de micro raman.....	55
4.2.3 Caracterização estrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) pela técnica espectroscopia na região do infravermelho (FT-IV)	57
4.2.4 Caracterização microestrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) por microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG –Field Emission Gun)	59
4.2.5 Caracterização microestrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) por microscopia de força atômica (AFM – Atomic Force Microscopy)	65
4.2.6 Caracterização elétrica dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt	71
4.2.7 Caracterização óptica dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de SiO ₂	75
 5. CONCLUSÃO:	 81
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 83

1. INTRODUÇÃO:

A limitação das atuais memórias utilizadas para o armazenamento de informações, tais como as memórias SRAM (*Static Random Access Memory*) e EPROM (*Erasable Programmable Read-Only Memory*), tem nitidamente demonstrado a necessidade do desenvolvimento de novos dispositivos de memória. Vários candidatos têm surgido para esse 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 (*Electron Spin*) (JEONG, 2007; KOMOTO, 2007)

De todas as possibilidades, a nova geração de dispositivos de memória, ou seja, o desenvolvimento das DRAMs e FeRAMs, é, de longe, a mais pesquisada entre os novos tipos de memórias.

Entre as necessidades tecnológicas que se apresentam hoje, está o armazenamento e transmissão de informações além da necessidade do uso, de forma mais eficiente, de fontes de energia limpa, leve e compacta. Isso leva, necessariamente, ao desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais eficazes que apresentem vida operacional longa, com 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).

No mundo atual, onde o acesso às informações necessita de alta velocidade e de um número cada vez maior de dados armazenados, tem-se direcionado o foco para os consumidores em equipamentos do tipo “*handheld e wireless*”. Nessa direção, as memórias semicondutoras ferroelétricas que possuem a capacidade de operar em baixas voltagens operacionais e que permitem alta densidade de armazenamento de informações (por exemplo, memórias DRAM ou FeRAM) (DERBENWICK, ISAACSON, 2001; HO e colaboradores, 2005), têm-se mostrado como uma solução inovadora caminhando para a solução do problema do processamento/ armazenamento de informações.

A primeira geração de chips de memórias semicondutoras já está sendo comercializada em pelo menos dois produtos: “*ID tags*” e os “*contactless- smart cards*”, usando memórias semicondutoras ferroelétricas de Tantalato de Bismuto Estrôncio (SBT) (HO e colaboradores, 2005). Um outro exemplo de memória comercialmente disponível é a memória ferroelétrica de PZT da Samsung feita com arquitetura de célula de memória do tipo 1T-1C (1Transistor-1Capacitor) de 4Mbit. Cada célula de memória consiste em um único transistor de acesso conectado em série com um capacitor ferroelétrico. O transistor atua como um interruptor que permite que o circuito de controle leia ou altere o valor armazenado no capacitor ferroelétrico ou dielétrico.

Dessa forma, o entendimento das propriedades fundamentais de filmes finos do tipo Perovskita e suas propriedades derivadas da escala nanométrica, podem ser considerados como a base essencial para o desenvolvimento de uma nova geração de revolucionários nanodispositivos na eletrônica, pois é necessário partir do conhecimento micro para o aprimoramento do macro (PONTES, 2012).

Devido à grande diferença da permissividade dielétrica entre um típico material ferroelétrico 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 filmes finos cerâmicos com alta constante dielétrica; e os óxidos do tipo Perovskita ABO_3 são um dos mais fortes candidatos (BHALLA, GUO, ROY, 2000; DAWBER, RABE, SCOTT, 2005).

Recentemente, pesquisas têm sido realizada com o objetivo de diminuir a temperatura de cristalização, bem como melhorar as propriedades ferroelétricas de sistemas à base de SrTiO_3 e suas variações substitucionais, tanto no sítio do Sr como no sítio do Ti produzindo materiais tais como: $\text{SrTi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ (WANG e colaboradores, 2001), $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (MINH, PHUONG, 2010), $\text{Ni}_x\text{La}_{1-x}\text{SrTiO}_3$ (JIA e colaboradores, 2010), $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (ZHU e colaboradores, 2008), $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (KIM e colaboradores, 2003), $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ (LIU, LIU, 2010).

O SrTiO_3 é considerado um modelo de óxido Perovskita e amplamente utilizado como substrato para o crescimento de filmes finos, além do seu potencial em aplicações como: dispositivos em memórias do tipo DRAM (JOSHI, KRUPANIDHI, 1993), sensores de gás (HARA, ISHIGURO, 2009) e também fonte de energia para processo fotoquímico (YIN, YE, ZHOU, 2004). Portanto, suas propriedades como a constante dielétrica, que é estável em função da temperatura e frequência, torna-o um material desejável para diversas aplicações como as referidas acima (CAI, WU, GAO, 2009; WU, ZHANG, ZHAN, 2010).

Minh e colaboradores (2010) estudaram o efeito da substituição do Fe no sítio do Ti, na matriz SrTiO_3 , na forma de pó (Bulk) a qual revelou uma diminuição no parâmetro de rede do sistema, à medida que a concentração de Fe aumentou na

matriz SrTiO_3 . Ademais, estudo realizado por espectroscopia Raman, a baixa temperatura, apresentou uma transição de fase que foi modulada pela concentração de Fe.

Outra característica com relação ao SrTiO_3 é que o mesmo, ao ser dopado com elementos de transição e/ou alguns elementos lantanídeos, apresenta uma condutividade elétrica do tipo metálica, ou seja, ocorre uma transição isolante para metal. Outra característica importante no SrTiO_3 dopado, baseado no TCOs (Transparent Conductive Oxide), poderá ter implicações na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, por exemplo, como detectores de fóton, células solares e os famosos LED (*light emitting diodes*) (RAVICHANDRAN e colaboradores, 2010; SON e colaboradores, 2010).

Recentemente, filmes finos epitaxiais de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-\delta}$ preparados pela técnica de deposição a laser pulsado (PLD) e crescidos epitaxialmente (com orientação preferencial) sobre substrato de $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}-(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,7}$ (LSAT) apresentaram características condutoras quando a concentração de La variou entre 5-15% (RAVICHANDRAN e colaboradores, 2010).

Visando então controlar as propriedades elétricas, estrutural e eletro-óptica, o acoplamento entre as propriedades do SrTiO_3 com óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de níquel (NiO) abre novas possibilidades de aplicações como DRAM, TCOs, sensores de gás, etc.

O óxido de ferro é um material magnético importante e apresenta estabilidade química e térmica, dureza, não é tóxico, não é radioativo, dessa forma vem sendo aplicado em uma variedade de aplicações tecnológicas. A substituição de íons Fe na rede cristalina do SrTiO_3 leva à aquisição de ambas propriedades, ferromagnéticas e ferroelétricas, melhorando as propriedades dielétricas em

comparação ao SrTiO_3 puro (HAMIE e colaboradores, 2010; KONGWUT e colaboradores, 2010; REN e colaboradores, 2008). Outro composto de característica peculiar é óxido de níquel (NiO) que possui uma ampla gama de aplicações devido a sua excelente estabilidade química e durabilidade, bem como suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas. O sistema mais utilizado com Ni é o LaNiO_3 que é usado como eletrodo metálico (CHEN, KUO, SUN, 2010; LU e colaboradores, 2002; ROMERO e colaboradores, 2010).

1.2 Perovskitas: um breve histórico

Perovskitas são óxidos cerâmicos com fórmula química ABX_3 descrita originalmente pelo geólogo Gustav Rosa que, em 1830, descobriu o mineral CaTiO_3 nos montes Urais na Rússia e a denominou de Perovskita em homenagem ao mineralogista Lev Aleksevich von Perovski (MANAN e colaboradores, 2008; SCHWARTZ, 1997).

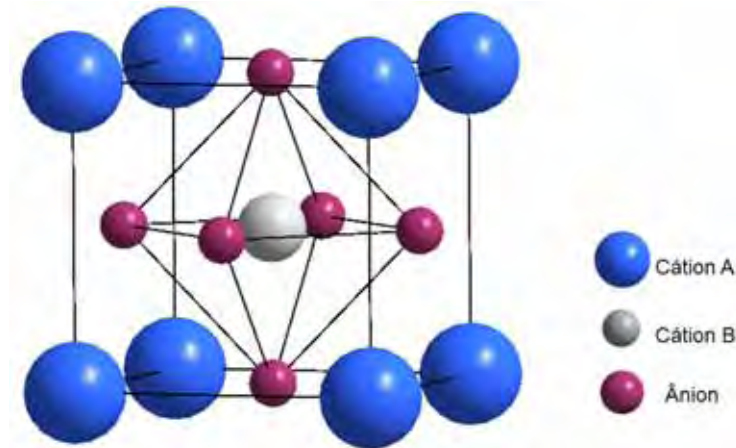


Figura 1: Representação esquemática da estrutura Perovskita ABX_3

Na estrutura Perovskita, o cátion A possui um raio iônico maior que o cátion B sendo coordenado por doze ânions X, e cada cátion B coordenado por seis ânions X, e os ânions coordenados por dois cátions do sítio B e quatro cátions do sítio A (PEÑA e FIERRO, 2001).

A estrutura ideal Perovskita é a estrutura cúbica (grupo espacial $Pm3m-O_h$), com os átomos ligados uns aos outros, numa distância de B-O igual a $a/2$ onde a é a unidade do parâmetro de rede, enquanto a distância A-O é $a/\sqrt{2}$ e a seguinte relação entre os raios iônicos, estão descritos na equação (1.1 e 1.2)

$$r_A + r_O = \sqrt{2(r_B + r_O)} \quad 1.1$$

Como muitos óxidos de estrutura Perovskita ABO_3 não obedecem exatamente a essa relação, Goldschmidt estabeleceu um fator de tolerância que permite estimar o grau de desvio da estrutura real em relação à estrutura Perovskita através da equação:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2(r_B + r_O)} \quad 1.2$$

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos empíricos dos respectivos íons. Uma estrutura é considerada Perovskita, quando o fator de tolerância estabelecido por Goldschmidt se encontra entre $0,75 < t < 1$, e, quanto mais próximo de 1, significa que a estrutura se encontra na forma cúbica (DAVIES e colaboradores, 2008; MANAN e colaboradores, 2008; PEÑA, FIERRO, 2001)

A estrutura de Perovskita pode ser modificada, adequadamente, pela substituição parcial dos cátions nos sítios A e B, obtendo um grande número de compostos com fórmulas $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$ (PEÑA, FIERRO, 2001). Consequentemente, devido a essas substituições, ocorrem mudanças nas propriedades físicas, ampliando as possibilidades de aplicações e também algumas propriedades singulares desse óxido dependerão do tipo de íons que ocupará os sítios A e B. Além disso, a quantidade e a natureza dos substituintes nos sítios A e B podem ocasionar pequenos desvios de estequiometria, concentração de impurezas, vacâncias de oxigênio e relevância no tamanho de grãos, exercendo um grande efeito sobre as variadas propriedades desses óxidos, do tipo Perovskita, por exemplo, a substituição no sítio A pode estabilizar os estados de oxidação de B e/ou gerar vacâncias aniônicas no sólido, podendo ocasionar algumas mudanças nas propriedades físico-químicas favorecendo o transporte de íons para a estrutura (PEÑA, FIERRO, 2001).

Devido a sua flexibilidade de modificação estrutural e consequentes melhoras nas propriedades químicas e físicas, a Perovskita tem despertado atenção na área tecnológica por apresentar propriedades como ferroeletricidade (FONG e colaboradores, 2004; JUNQUERA e GHOSSEZ, 2002), magnetismo (RIGHI e colaboradores, 1997) e condutividade (BEDNORZ e MULLER, 1987).

O STO tem sido alvo de vários estudos devido as suas propriedades físicas e estruturais que possibilitam aplicação tecnológica. O composto possui alta constante dielétrica, propriedades piezoelétricas e optoeletrônicas, é um material isolante, e apresenta um *band gap* entre 3,2 - 3,6 eV (BENTHEM e colaboradores, 2001; ISHIWATA, KOCHIMIZU, 2006). Além disso, possui uma estrutura estável sob uma grande faixa de temperatura, com transição de fase a 110K da simetria cúbica para tetragonal. (BAO e colaboradores, 2001; WANG, e colaboradores, 2001)

Quando o STO é modificado quimicamente, conseqüentemente ocorre uma modificação nas suas propriedades físicas, como, por exemplo, passando de um material isolante para material semicondutor, ou, a baixas temperaturas, um supercondutor. A modificação na estrutura ocasiona a formação de vacâncias de oxigênio que consistem, na ausência de um átomo de oxigênio em um dos sítios X da estrutura, originando a ausência de dois elétrons, uma vez que nessa estrutura os ânions de oxigênio possuem um par de elétrons a mais. Dessa forma, a vacância passa a ser considerada uma doadora de elétrons alterando as propriedades do STO (HOFMAN, HOFFMAN, WASER, 1997; OHLY e colaboradores, 2001).

Hara e colaboradores (2008) estudaram a viabilidade da aplicação dos filmes finos SrTiO_3 , Cr:SrTiO_3 e Fe:SrTiO_3 depositados pela técnica PLD como sensores de oxigênio. Observaram que a aplicação do SrTiO_3 é inviabilizada devido ao alto valor da resistência elétrica e que pode ser controlada pela substituição de cátions doadores, porém a diminuição da resistividade elétrica reduz também a sensibilidade ao O_2 . Nessa mesma linha de pesquisa, com a substituição de cátions doadores, ainda tem se o trabalho de Wang e colaboradores (2001), com relação às propriedades ópticas e de transporte eletrônico.

A substituição de um cátion da estrutura STO é ocasionada também por uma impureza aceitadora ou doadora, a qual depende do nox do substituinte. Quando são substituídas por uma impureza aceitadora, a solução sólida resultante apresenta propriedades de um semicondutor do tipo p e, quando substituído por uma impureza doadora, a solução sólida resultante apresenta propriedades de um semicondutor do tipo n (HARA e colaboradores, 2005).

Joshi e Krupanidhi (1993) estudaram a aplicação do STO para memórias do tipo DRAM (*Dynamic Random Access Memory*). Nesse trabalho, os autores prepararam filmes finos policristalinos de STO pela técnica MOSD (metallo-organic solution deposition technique), depositados substratos de Si/SiO₂/Ti/Pt, nos quais obtiveram filmes finos cristalinos, uniformes e sem trincas, aplicando o tratamento térmico a 700°C e também propriedades dielétricas com valor da constante e perda dielétrica próximo de 225 e 0,008, respectivamente, o que é importante na aplicação em DRAM. Pontes e colaboradores (2001) propuseram, um outro método de preparo das amostras - o método dos precursores poliméricos e deposição pela técnica *spin coating* - e obtiveram filmes finos policristalinos com propriedades semelhantes às apresentadas por Joshi e Krupanidhi (1993).

1.4 Filmes finos

Filmes finos são definidos como camadas de material, com espessura abaixo de 1µm, suportadas em um substrato. A possibilidade de fabricação de filmes finos alavancou a indústria eletrônica com aplicação na microeletrônica, e também em

outros setores, como nas telecomunicações, nos revestimentos protetores, nos revestimentos ópticos, entre outros. Dentro da microeletrônica, destacam-se filmes finos na forma de semicondutores que são materiais cuja condutividade está entre a dos metais e a dos isolantes. Tem-se como exemplo os semicondutores silício ou germânio ou compostos como arseneto de gálio ou seleneto de cádmio (SILVA, 2010).

Ainda, podem ser citados os filmes finos de óxidos condutores transparentes (TCO) que vêm desempenhando um importante papel na estrutura de célula solares, telas de cristal líquido (LCD), dispositivos para painéis de aviões, desembaçadores de vidros de automóveis, descongeladores de janelas de freezers, entre outros. O TCO é um semicondutor com alta concentração de elétrons livres na sua banda de condução. A alta concentração de elétrons livres causa absorção de radiação eletromagnética na região do visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para que o TCO seja considerado de qualidade e aplicável, deve apresentar uma alta transmitância óptica na região do visível, valor acima de 80%, baixa resistividade elétrica ($\sim 10^{-3} - 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) e estabilidade química (AMRANI e colaboradores, 2010; SAP e colaboradores, 2011; ZEMAN, POORTMANS, 2006). Os exemplos clássicos de óxidos metálicos condutores e transparentes são os óxidos de índio dopado com estanho conhecido como ITO (ZEMAN, POORTMANS, 2006) e também o óxido de índio dopado com estanho e zinco (CARRERAS e colaboradores, 2011; SAJI, JAYARAJ, 2008).

2. MOTIVAÇÃO:

Estudar as estruturas do tipo Perovskita ABX_3 , através dos sistemas $Sr_{1-x}Me_xTiO_3$ ($Me = Fe, Ni$), por serem ainda pouco explorados, observando os efeitos dessa substituição em relação às suas propriedades químicas e físicas.

2.1 Objetivos:

- i. Preparar resinas altamente estáveis do sistema $Sr_{1-x}Fe_xTiO_3$ e $Sr_{1-x}Ni_xTiO_3$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos.
- ii. Verificar o efeito das substituições no sítio do Sr, com relação às propriedades elétricas/conductividade, estruturais e ópticas, através das caracterizações estruturais, microestruturais, elétricas e ópticas.

3. METODOLOGIA:

3.1 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos é uma variação do método Pechini desenvolvido em 1967 (PECHINI, 1967; PONTES e colaboradores, 2003). Esse método tem possibilitado a síntese de vários óxidos policatiônicos na forma de pó ou filmes finos.

Esse método é baseado na formação de quelatos ou complexos de cátions metálicos formados a partir de cátion metálicos com um ácido hidroxicarboxílico, nesse caso o ácido cítrico, em solução aquosa. Após a síntese da solução de citrato, sem a presença de nenhuma partícula em suspensão, é adicionado um poliálcool, o etilenoglicol, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol, mediante aquecimento a uma temperatura entre 90 – 100°C, obtendo uma resina poliéster transparente, sem a segregação de fase.

O ácido cítrico é o ácido mais utilizado na síntese de materiais cerâmicos pelo método dos precursores poliméricos, por ser um ácido que contém três grupos carboxílicos, que promove a formação de um complexo metal-citrato estável, como mostra a Figura 3.

Na etapa final do processo, a resina polimérica é aquecida, dando início à pirólise do material orgânico, ou seja, à quebra das cadeias poliméricas nas quais os

íons metálicos estão fracamente ligados. Assim, durante o processo de calcinação, esses íons são oxidados para formarem a fase desejada.

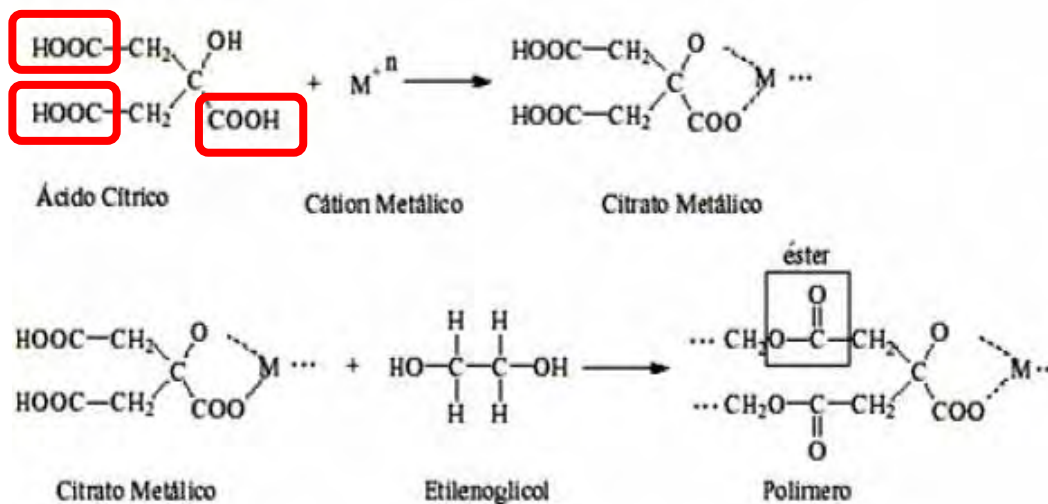


Figura 3: Representação esquemática do Método Precursor Polimérico

O método dos precursores poliméricos oferece várias vantagens sobre outras técnicas para o processamento de filmes finos cerâmicos, incluindo baixo custo, boa homogeneidade composicional e temperatura relativamente baixa de processamento. A resina polimérica obtida por esse método ainda apresenta alta estabilidade durante a estocagem, visto que o processo de polimerização ou gelificação depende primariamente da temperatura de tratamento.

As desvantagens do método dos precursores poliméricos são a grande quantidade de massa perdida e a formação de fortes aglomerados durante a calcinação. A decomposição de matéria orgânica durante a calcinação provoca um aquecimento local, levando à formação de agregados parcialmente sinterizados.

Então, a redução da perda de massa, assim como o controle da decomposição térmica dos precursores utilizados são fundamentais para melhorar esse método.

3.2 Síntese do citrato de titânio

Nesta etapa será apresentada a síntese do citrato de titânio. O citrato foi preparado com razão molar ácido cítrico/titânio 3:1 e razão massa ácido cítrico/etilenoglicol 60:40 (TAI e LESSING,1992). Os reagentes, bem como suas características estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese das resinas precursoras

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Isopropóxido de titânio (Ti)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	<i>Aldrich</i>	97
Ácido cítrico anidro (Ac)	$C_6H_8O_7$	<i>Synth</i>	99,5
Etilenoglicol	HOC_2H_4OH	<i>Synth</i>	
Nitrato de estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	<i>Synth</i>	99
Nitrato de ferro nonohidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	<i>Synth</i>	99
Acetato de níquel tetrahidratado	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	<i>Aldrich</i>	98

O preparo da solução de citrato de titânio consistiu na dissolução de 100g de ácido cítrico em aproximadamente 250mL de água destilada sob constante agitação e aquecimento a uma temperatura aproximadamente entre 80-90°C. Após completa solubilização do ácido cítrico, foram adicionados aproximadamente 52mL (valor calculado para estequiometria correspondente) de isopropóxido de titânio, de forma cuidadosa, em pequenas frações, para que todo o conteúdo fosse completamente solubilizado. O sistema foi mantido sob aquecimento e agitação. Ao atingir o volume desejado, o aquecimento foi desligado e a agitação foi mantida constante por aproximadamente 24 horas. No final do processo, foi obtido um líquido transparente levemente amarelado. Em seguida, o volume foi corrigido em um balão volumétrico de 250mL, filtrado e armazenado em frasco adequado.

Para determinar a concentração de Ti na solução de citrato de titânio, foi realizada a gravimetria. Para isso, foram utilizados três cadinhos de porcelana devidamente limpos e secos. Primeiro os cadinhos foram pesados vazios e em seguida, com 10 mL de citrato de titânio. Esses foram colocados sobre uma placa de aquecimento até obterem uma característica viscosa e, na sequência, foram submetidos à calcinação, em forno mufla convencional, procedimento este, resumido na Figura 4.

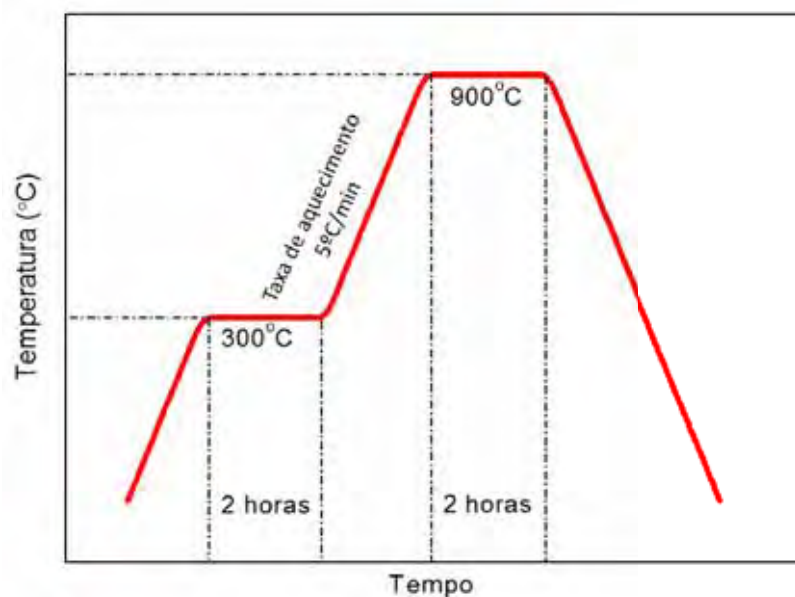


Figura 4: Demonstrativo do tratamento térmico realizado

Ao final, os cadinhos com os pós calcinados, foram pesados novamente. Com a média do valor do peso inicial e final, foi obtida a concentração em gramas de TiO_2 por grama da solução de citrato ($\text{g}_{\text{TiO}_2}/\text{g}_{\text{citrato}}$).

3.3 Síntese das resinas precursoras de STO, SFTO(5 e 10) e SNT(5 e 10)

Para o preparo de 2 gramas de resina STO, SFTO(5 e 10) e SNT(5 e 10), foi calculado a massa proporcional de citrato de titânio e dos sais correspondentes de cada resina polimérica.

No Becker, foi colocada a fração de citrato de titânio e, cuidadosamente, adicionada a massa dos sais sob agitação e aquecimento constante. Toda massa dos reagentes foi previamente calculada na concentração desejada. Após total

solubilização dos sais, foi adicionado o etilenoglicol na razão 60 AC /40 EG em massa, pois é a razão apropriada para se obter uma resina polimérica (TAI e LESSING, 1992). O aquecimento foi mantido até que a resina obtivesse uma viscosidade próxima de 10cp (centipoise). A viscosidade das resinas foi ajustada com o auxílio do equipamento Programmable Rheometer, DV-III Ultra da Brookfield.

A resina foi pré-calcinada no forno mufla, a fim de eliminar parte do material orgânico (pirólise), sob atmosfera de ar, a uma taxa de aquecimento $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a uma temperatura de $300^{\circ}\text{C}/4\text{h}$. Após esse tratamento térmico, o pó resultante foi macerado num almofariz de ágata e novamente calcinado nas condições resumidas na Figura 5. O tratamento térmico foi realizado em forno tubo, EDG10P-S

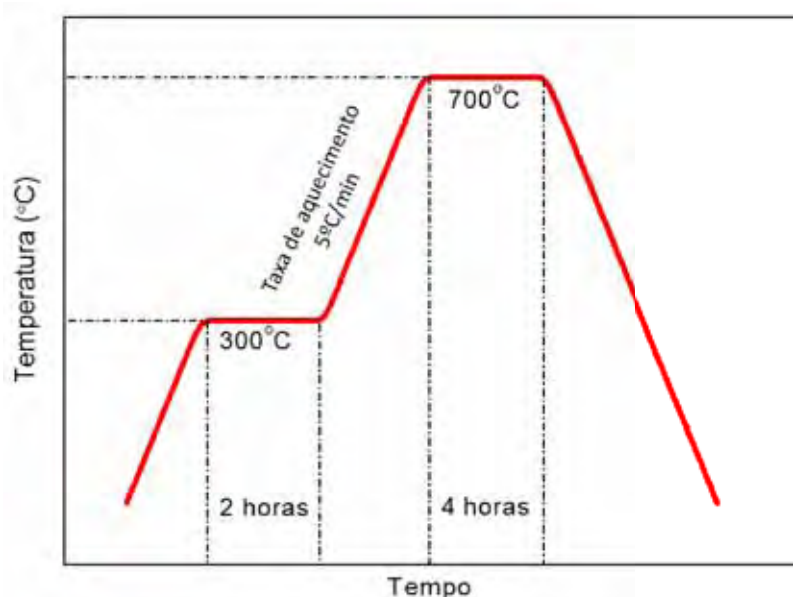


Figura 5: Demonstrativo do tratamento térmico realizado

Todo processo de síntese da resina polimérica e dos filmes finos está apresentado no fluxograma na Figura 6.

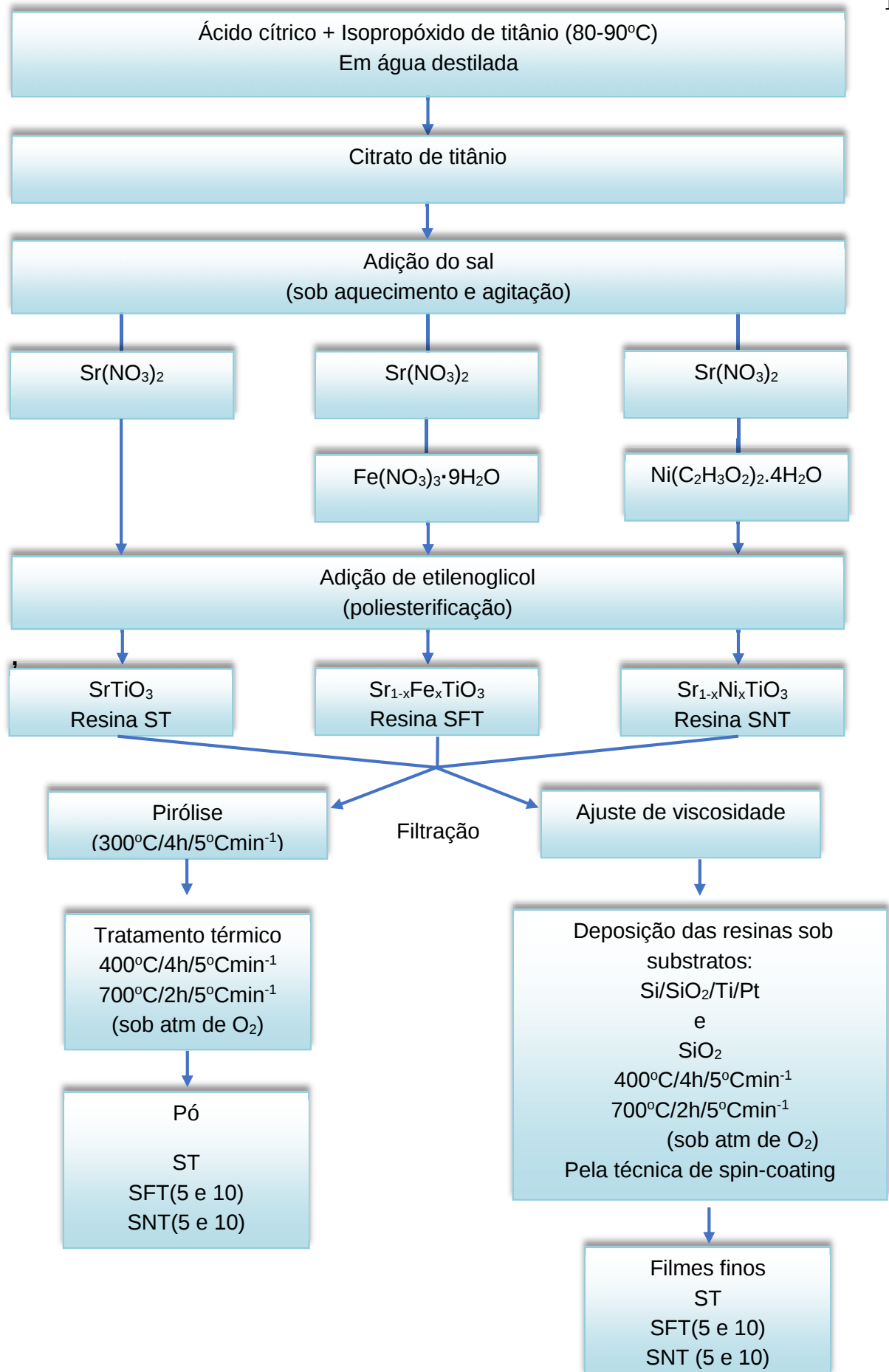


Figura 6: Fluxograma do procedimento adotado para o preparo das amostras na forma de pó e filme fino

3.4 Preparo dos filmes finos

Os filmes são confeccionados por meio de dois métodos, o físico e o químico. No método físico, o crescimento dos filmes ocorre a partir de um fluxo de partículas atingindo a superfície de um substrato e, no método químico, o crescimento do filme é determinado por reações químicas nas proximidades e/ou na superfície de um substrato (SILVA,2010).

No presente trabalho, os filmes finos foram preparados pelo método químico, métodos dos precursores poliméricos, sendo os filmes depositados pela técnica *spin coating*.

A técnica *spin coating* consiste em depositar uma pequena quantidade de solução líquida do material sobre o substrato e este, por sua vez, é submetido a rotações de altas velocidades (0-10000 RPM). A aceleração centrífuga faz o fluido se espalhar para as bordas do substrato, deixando um filme fino do fluido na superfície. A espessura final do filme e outras propriedades dependem da natureza do material, como a viscosidade, e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação. Fatores tais como aceleração, velocidade final de rotação e exaustão de vapores contribuem para a definição das propriedades dos filmes depositados.

Para o preparo dos filmes finos, primeiro os substratos foram limpos por imersão em solução “piranha”, seguida por lavagem com água deionizada em um banho, no ultrassom, e secos com jato de ar quente. A solução “piranha” consiste na mistura de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio na razão molar 3:1.

Os filmes finos de STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) foram preparados pela técnica *spin coating* com controle da rotação 7500(rpm) por 30 segundos e,

depositados sobre substratos de Si/SiO₂/Ti/Pt para realizar a caracterização estrutural e elétrica, e sobre substrato quartzo (SiO₂) para a determinação dos parâmetros ópticos. Em cada camada depositada de filme foi realizado tratamento térmico em forno tubo com fluxo de oxigênio constante nas seguintes condições, resumidas na Figura 7.

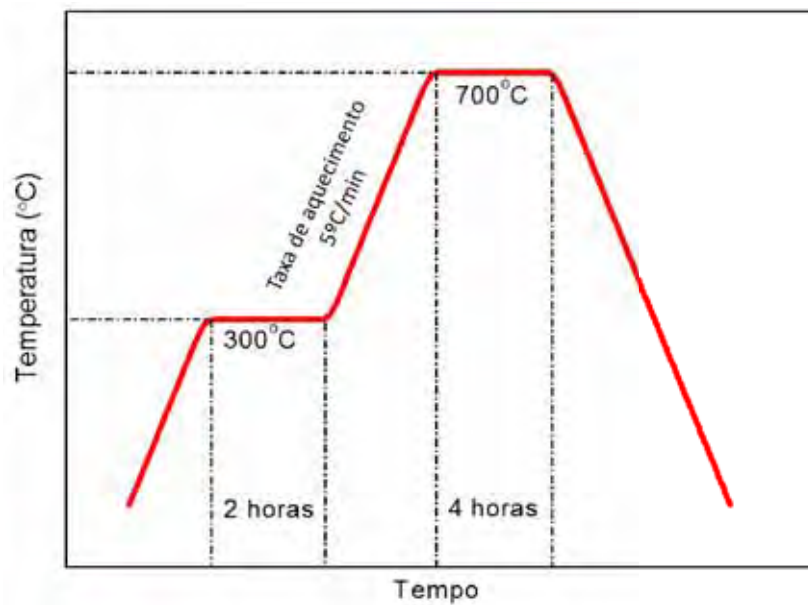


Figura 7: Demonstrativo do tratamento térmico realizado

O procedimento de deposição foi realizado de quatro a cinco vezes.

3.5 Caracterização das amostras

3.5.1 Difração de Raio X

A técnica de difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente.

Quando um feixe de raios X incide na superfície de um cristal a um ângulo θ , parte dele é espalhado pela camada de átomos na superfície. A parte do feixe não espalhada penetra na segunda camada de átomos, quando novamente uma fração é espalhada e o restante passa para a terceira camada e assim, sucessivamente (Figura 8). O efeito cumulativo desses centros de espalhamento regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe. As condições para a difração de raios X são: primeiro, o espaçamento entre camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e segundo, os centros de espalhamento devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo regular (HOLLER, 2009).

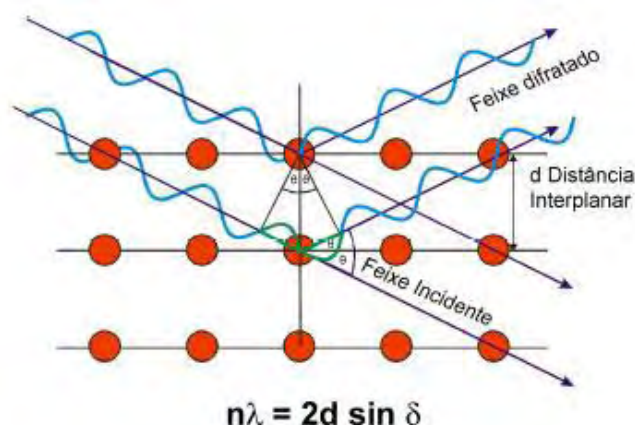


Figura 8: Representação esquemática da difração de raio X (GOBBO, 2009)

Essa condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) (CALLISTER, 2008).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons nos átomos, e, adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam distintas para diversos planos cristalinos (CALLISTER, 2008).

A cristalinidade das amostras, na forma de filmes finos, foi analisada por difração de raios X (com incidência rasante). Um baixo ângulo de incidência se fez necessário nesse experimento, devido à necessidade de limitar a profundidade de penetração do feixe de raios X. Esses ensaios foram realizados usando um difratômetro da marca Rigaku modelo DMax 2500PC, utilizando uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ (40Kv, 150 mA, 1,54056Å) no intervalo entre 20° - 60°. Para as amostras na forma de pó foi utilizado o mesmo equipamento, no intervalo entre 20°-60°, para rotina

rápida (passo $0,02^\circ$ e velocidade de scan 6) e, no intervalo entre 20° - 80° , para rotina longa (passo $0,02^\circ$ e velocidade de scan 1). Para analisar as fases da amostra, foram consultadas as fichas JCPDS - ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*) as quais contêm informações sobre os difratogramas característicos.

3.5.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas no qual se faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons com o objetivo de ajustar o padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração de medido experimentalmente, permitindo extrair informações sobre os parâmetros de rede e o volume de uma cela unitária, as posições dos átomos e os ângulos interatômicos, a ocorrência de orientação preferencial e o cálculo de tamanho de cristalito e a microdeformação (SANTOS, 2011).

Para a aplicação do método de Rietveld, é necessário o conhecimento das fases componentes da amostra e dados difratométricos de qualidade. Assim, o difratograma deve ser obtido com coletas longas, em processo de varredura passo a passo, com incremento $\Delta 2\theta$ constante (PAIVA-SANTOS, 2009).

O refinamento é feito ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis.

Ao se utilizar o método de Rietveld, fazem-se algumas associações entre características do pico e parâmetros que estão sendo refinados. Os principais parâmetros de refinamento pelo método de Rietveld são o fator de escala, linha base (background), perfil de pico, parâmetros de cela, fator de estrutura, deslocamento e orientação preferencial os quais serão discutidos abaixo.

A versão computacional utilizada neste trabalho é o GSAS (*General Structure Analysis System*) desenvolvido por Larson e Von Dreele em 1988.

Para realizar o refinamento, Post e Bish (1989) propuseram uma metodologia na qual consiste em etapas de refinamento da estrutura cristalina de uma amostra qualquer. É sugerido que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, e em seguida a execução de vários ciclos com inclusão de outros parâmetros. Durante o refinamento, devem ser observados as diferenças entre os espectros dos padrões calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de background e também irregularidades do perfil de pico. As diferenças das difrações são importantes para a verificação de fase e qualidade do refinamento (GOBBO, 2009; SANTOS, 2011).

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculo) e após o termino deste para verificar se o refinamento está procedendo de modo satisfatório. Alguns dos parâmetros observados para a evolução de um refinamento são:

O R_{exp} é uma análise estatística dos dados com intenção de prever o valor final do refinamento, ou seja, do R_{wp} .

$$R_{exp} = \left(\frac{(N-P)}{\sum_j w_j (y_{oi})^2} \right)^{1/2} \quad (3.5.2.1)$$

O R_{wp} , uma vez que está diminuindo com o refinamento, indica a convergência dos parâmetros e, quando se mantém constante, é sinal de que o mínimo foi atingido (SANTOS, 2011).

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum j w_j (y_{oi} - y_i)^2}{\sum j w_j (y_{oi})^2} \right)^{1/2} \quad (3.5.2.2)$$

O parâmetro χ^2 é a razão entre R_{wp} e R_{exp} . Quando o refinamento está sendo satisfatório, o valor de χ^2 tende a convergir para o valor próximo a 1.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum j (y_{oi} - y_i)^2}{(N - P)}} \quad (3.5.2.3)$$

N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados.

O R_{Bragg} é descrito como a função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado entre as intensidades observadas, calculadas, pois essas intensidades integradas estão relacionadas à estrutura cristalina.

$$R_{Bragg} = \left(\frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \right) \quad (3.5.2.4)$$

3.5.3 Caracterização Estrutural pela Técnica de Espectroscopia Micro-Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização complementar do DRX e infravermelho, a qual não exige preparação específica da amostra e pode ser realizada com pequena quantidade de amostra.

Os espectros Raman é uma técnica muito utilizada para analisar estruturas moleculares, cristais e polímeros (SUETAKA, 1995) e fornecem informações como as forças interatômicas em várias moléculas. Os diferentes tipos de ligações apresentam diferentes graus de resistência ao alongamento e à flexão, que são mais ou menos independentes das moléculas nas quais ocorre a ligação (WILSON, 1980).

Um espectrômetro Raman consiste em uma fonte de laser, um sistema de iluminação da amostra e um espectrômetro apropriado. As fontes empregadas na espectrometria Raman são lasers devido à necessidade de alta intensidade para produzir o espalhamento Raman de intensidade suficiente, para ser possível medir com uma razão sinal/ruído aceitável.

Esses espectros são adquiridos irradiando-se a amostra com uma potente fonte de laser de radiação monocromática visível ou infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido a algum ângulo com um espectrômetro apropriado. Para se evitar a fluorescência em alguns materiais, os comprimentos de onda de excitação são geralmente afastados de uma banda de absorção da amostra (HOLLER, 2009).

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. No efeito Raman, a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula, pelo campo elétrico da radiação. Ainda, tanto moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade, pois em ambos os casos ocorre variação da polarizabilidade com a vibração.

Os pós e filmes finos foram caracterizados pela espectroscopia de micro-Raman com laser de Argônio, com diferentes comprimentos de onda. Para essa caracterização foi empregado um equipamento T-64000 da Jobin-Yvon com

monocromador triplo, acoplado a um detector CCD, usando potência 18mW de um laser de Argônio na linha 514nm – Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

3.5.4 Caracterização estrutural pela técnica espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV)

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica analítica de caracterização estrutural de materiais quanto a sua morfologia.

O princípio básico da espectroscopia de infravermelho é a medida da quantidade de radiação infravermelho absorvida por uma amostra em função do comprimento de onda. O espectro de infravermelho é obtido através da passagem da radiação infravermelha pela amostra, determinando a fração da radiação incidente absorvida em um determinado comprimento de onda (DUYGU e colaboradores, 2009).

O instrumento consiste em um interferômetro, um divisor de feixe, um espelho fixo e móvel. O feixe é emitido por uma fonte e dividido em duas partes pelo divisor de feixe, em que um dos feixes vai para o espelho fixo e é refletido para o divisor de feixes e a outra parte para o espelho móvel. Em seguida, os dois feixes são refletidos e retornam para o divisor de feixe onde interferem um no outro e se recombinam obtendo uma interferência construtiva ou destrutiva, dependendo da diferença de trajeto óptico entre os dois braços do interferômetro. O sinal é, então, registrado pelo detector.

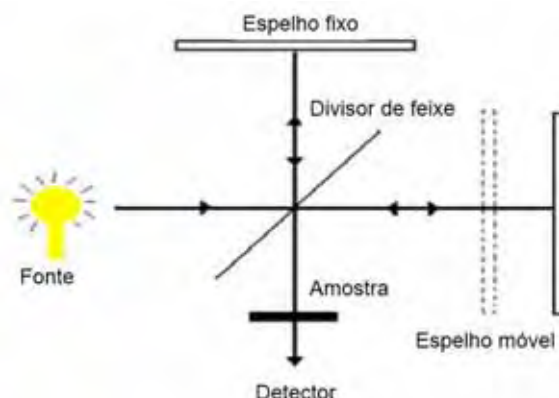


Figura 9: Ilustração do mecanismo de FT-IV (DOLE, 2011)

O feixe gerado pela combinação dos dois feixes produzidos pelo divisor de feixes atravessa, então, a amostra. Quando faz isso, a amostra absorve de forma simultânea, todos os comprimentos de onda, frequência, normalmente encontrados em seu espectro infravermelho. (DOLE, 2011).

Os filmes finos depositados sobre substratos de Si/SiO₂/Ti/Pt foram caracterizados através da espectroscopia, na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV), usando um equipamento Equinox/55 com a técnica de reflectância a 30° – Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

3.5.5 Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de emissão de campo, FEG (Field Emission Gun)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural baseada na interação de um fino feixe de elétrons focalizados sobre a

área ou microvolume a ser analisado, o qual possibilita caracterizar propriedades da amostra, como a homogeneidade da superfície e/ou o surgimento de trincas, bem como verificar a espessura de um filme fino.

O microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo, FEG (*Field Emission Gun*), é um instrumento que através da superfície da ponta hemisférica de uma agulha muito fina, fornece uma imagem que se amplia até 10 milhões de vezes (1mm sobre a imagem representa 0,1nm sobre o objeto). O raio da ponta é constituído de um único cristal da ordem de 10nm. Através de um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG) é possível obter imagens de alta resolução dos materiais (VENABLES e COX, 1987).

A avaliação das características da superfície dos filmes, tais como, homogeneidade e presença de trincas e também sua espessura, foi realizada a partir do microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG), FEG-VP Zeiss Supra 35, operado em baixa voltagem (entre 3-5kV).

3.5.6 Caracterização microestrutural por microscopia de força atômica (MFA)

O Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy –AFM*) é uma ferramenta de varredura que possibilita a caracterização de gama de materiais, de altas resoluções e medidas em 3 dimensões (3D) das superfícies e rugosidade.

Um MFA é composto basicamente por uma ponta ou sonda que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície em diferentes regiões e os resultados são apresentados na forma de imagens topográficas da amostra. Tradicionalmente, a amostra é montada

sobre um tubo piezoelétrico que realiza varredura nas direções x, y e z (JALILI, LAXMINARAYANA, 2004).

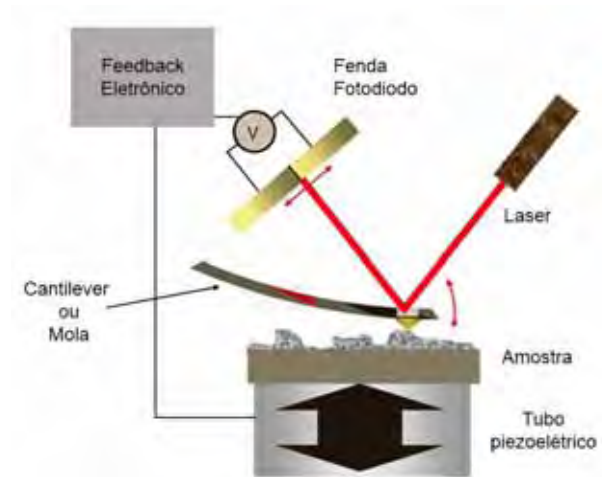


Figura 10: Ilustração do mecanismo da microscopia força atômica (MFA) (JALILI, 2004)

No presente trabalho, foi utilizado o modo de contato, pelo qual se obtêm características da amostra através do monitoramento das forças de interação, enquanto a ponta do *cantilever* permanece em contato com a amostra. No microscópio de força atômica, uma ponta é acoplada a uma mola do tipo plana ou denominada ponteira (“*cantilever*”). Em resposta à força de interação entre a ponta e a superfície, a mola é defletida. Os valores da constante de deformação da mola estão situados tipicamente na faixa de 0,001 - 100 N/m e os movimentos da ordem de 0,1 Å são detectados. A interação entre duas ligações covalentes é da ordem de 10^{-9} N, com uma distância de separação em torno de $\sim 1\text{Å}$. Essa pequena força de interação permite, portanto, a obtenção de imagens sem a destruição da superfície da amostra pela técnica AFM (LIU, WANG, 2011)

Os filmes finos depositados sobre substratos de Si/SiO₂/Ti/Pt foram caracterizados pela microscopia de força atômica (MFA), para avaliar a rugosidade superficial média e o tamanho médio de grãos. Para este ensaio foi utilizado um microscópio Nanosurf Flex System.

3.5.7 Caracterização elétrica dos filmes finos

Para a caracterização elétrica dos filmes finos foram preparados capacitores de placas paralelas, em que os filmes finos nanoestruturados formaram um “sandwiche” entre os eletrodos da base e do topo. A platina (Pt) será utilizada como eletrodo de base enquanto que para os eletrodos do topo serão utilizados eletrodos de ouro (Au), que será depositado sobre os filmes finos pela técnica de evaporação ou *sputtering*, usando uma máscara de 10x10 mm com diâmetro de 0,20 mm para cada furo na máscara.

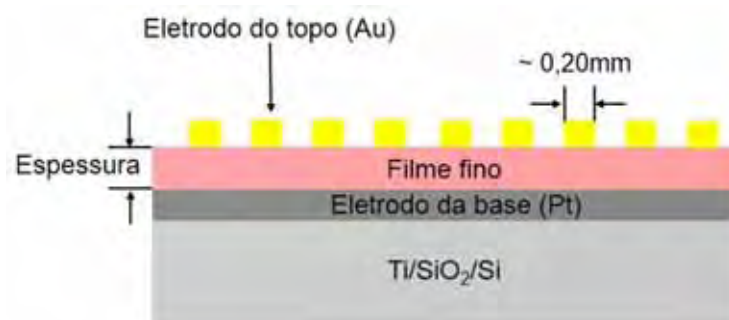


Figura 11: Ilustração do filme fino com caracterização metal-ferroelétrico-metal (MFM)

Em seguida, os dispositivos foram submetidos a uma caracterização inicial para a determinação da qualidade, avaliando-se a faixa de voltagens em que o sistema opera.

A caracterização elétrica inicial dos dispositivos (capacitores) baseia-se em técnicas de monitoramento de impedância, da qual se obtém a capacitância, a condutância, a resistividade entre outras propriedades das estruturas como função da voltagem, frequência e temperatura.

A partir dos dados da capacitância em função da frequência (1KHz para 1MHz), se determina a constante dielétrica pela relação

$$K = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot A \quad (3.5.1)$$

onde C é a capacitância, d é a espessura do filme fino nanoestruturado, A é a área do eletrodo, ϵ_0 é a permissividade no vácuo e k é a constante dielétrica.

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. As medidas foram realizadas usando um analisador de impedância da marca Agilent 4294A (*Precision Impedance Analyzer*)

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As figuras 12 e 13 ilustram o esquema de blocos utilizado para a aquisição dos dados



Figura 12: Esquema de blocos para a caracterização elétrica dos filmes finos

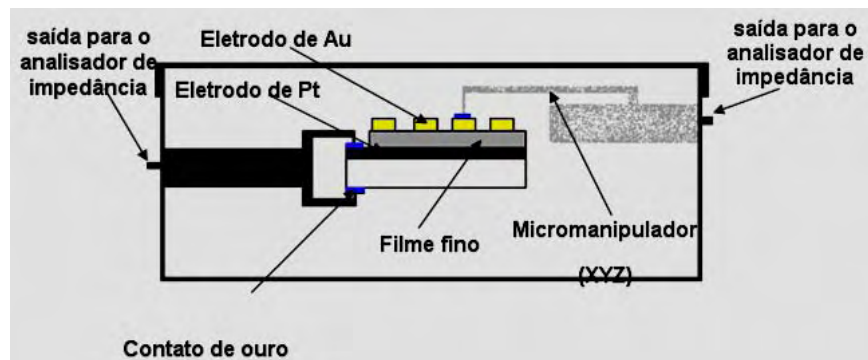


Figura 13: Esquema do suporte para as amostras (filmes finos) utilizado para a aquisição das medidas elétricas

3.5.8 Caracterização óptica dos filmes finos transparente:

Uma das técnicas utilizadas para caracterização óptica dos materiais é a técnica de espectroscopia ultravioleta – visível – infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), no qual é possível analisar a transmissão, a absorção e reflexão do material em função do comprimento de onda. As transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR), conforme mostrado na Figura 14 (ROSA,2013).

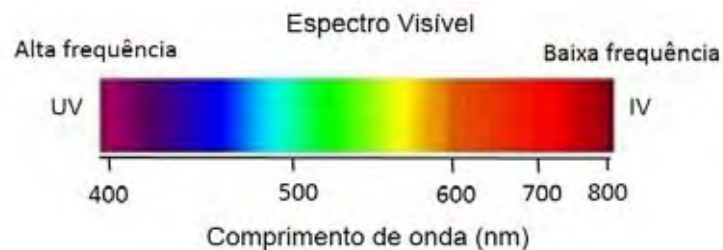


Figura 14: Ilustração do comprimento de onda na região do visível (ROSA, 2013)

As medidas utilizadas nessa técnica se dão através de um espectrômetro composto por uma fonte de radiação, que emitem sobre a amostra ondas eletromagnéticas de comprimentos característicos; e de um fotodetector, que capta a intensidade luminosa que consegue atravessar a amostra. Dessa forma, a partir do software é possível plotar o gráfico de intensidade em função do comprimento de onda λ (ROSA, 2013).

A partir dessa técnica é possível determinar o *band gap* óptico e o índice de refração de um material.

O “*band gap*” (E_g) foi calculado pelo método de WOOD e TAUC (1972). Esse método E_g está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e tem sido largamente empregado no estudo de novos compostos. A equação para o cálculo está representada abaixo:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^n \quad (3.5.8.1)$$

Em que h é a constante de plank, ν é a frequência, α é a absorbância, E_g é a energia do “*band gap*” óptico e $n = 1/2, 2, 3, 3/2$ (YANG e colaboradores, 2009)

O índice de refração foi calculado pelo método do envelope (MANIFACIER e colaboradores, 1976) que é baseada na seguinte equação:

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}}]^{1/2} \quad (3.5.8.2)$$

$$N = 2n_s^2 \left(\frac{1}{T_{min}} - \frac{1}{T_{max}} \right) + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (3.5.8.3)$$

onde n é o índice de refração, n_s o índice de refração do substrato, T_{min} e T_{max} , corresponde a transmitância mínima e máxima, respectivamente.

Para a caracterização óptica os filmes finos foram depositados sobre substrato monocristalino de SiO_2 . Esses serão caracterizados na região do UV-Vis, no modo transmitância, no equipamento UV-Vis 1240 da Shimadzu, para avaliar a natureza transparente dos filmes finos em função das substituições e também determinar o *band gap*.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 Caracterização estrutural das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) na forma de pó.

4.1.1 Caracterização estrutural dos pós STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) por difração de raio x

Primeiramente, as amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) foram caracterizados na forma de pó para verificar a formação da fase cristalina do STO com ou sem a presença de fases intermediárias (amorfa, carbonatos, etc.), ou mesmo a separação de fases do tipo Fe_2O_3 , NiO. Os difratogramas de raio X dos pós estão apresentados na Figura 15 e seus respectivos parâmetros de rede na Tabela 2.

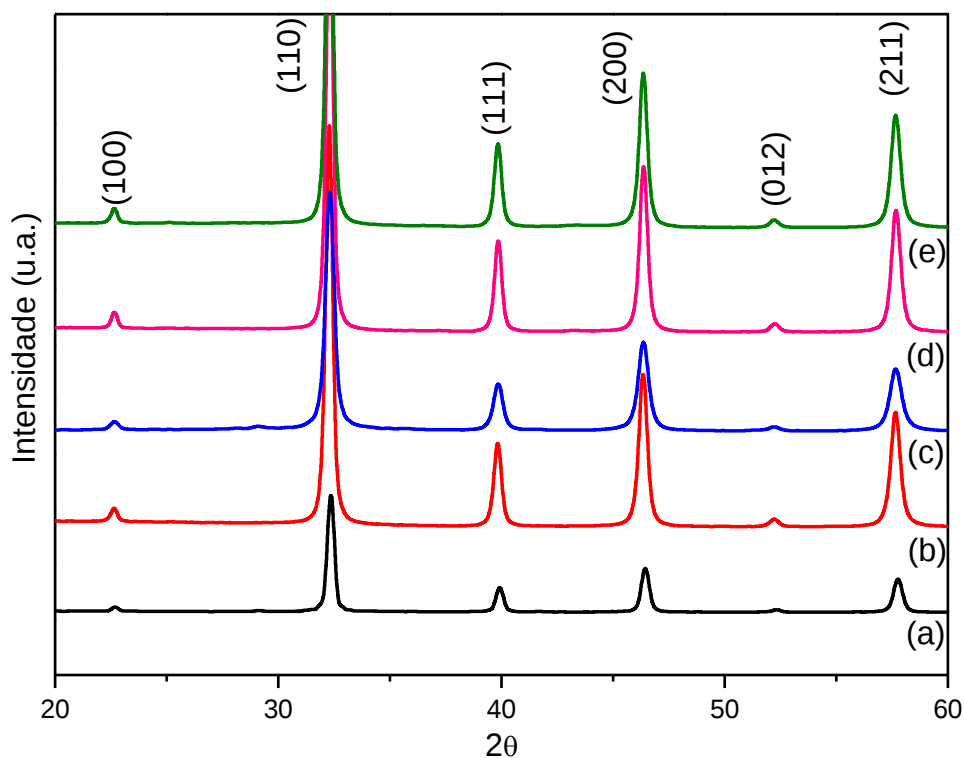


Figura 15: Difratoograma de raio X das amostras (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10

Através dos difratogramas, foi observado a obtenção de amostras puras, com fase policristalina, à temperatura de calcinação 700°C (BAO e colaboradores, 1998; MA e colaboradores, 2006; WU e colaboradores, 2010). Os picos apresentados são referentes à fase cúbica do STO de estrutura Perovskita o qual é semelhante ao padrão da ficha cristalográfica (JCPDS – 35-0734)

A partir dos dados da Tabela 2 observou-se que, devido à baixa concentração de substituintes, não houve mudanças nos parâmetros de rede das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10). Na Figura 16, são apresentados os difratogramas em destaque para uma análise mais detalhada, no qual foi observado o deslocamento do pico (111) para ângulos menores, indicando modificação na rede devido às distorções e tensões internas na estrutura, com a presença dos substituintes Fe e Ni (MIYAUCHI, TAKASHIO, TOBIMATSU, 2004). De acordo com o trabalho de

Kongwut e colaboradores (2010) a substituição do Fe no sítio do Ti causa o deslocamento dos picos para ângulos de difração superiores e diminuição do parâmetro de rede, portanto, em ângulos de difração menores, ocorrerá o aumento no parâmetro de rede e, como foi observado, há ligeira alteração na amostra de SFTO10.

Os parâmetros a das amostras STO, SFTO(5 e 10), SNT0(5 e 10) foram obtidos pelo programa GSAS[®] com o método dos mínimos quadrados.

Tabela 2: Parâmetros de rede das amostras STO, SFTO(5 e 10) E SNT0(5 e 10)

Amostra	Estrutura	Parâmetros de rede (Å)
STO	Cúbica	$a = 3,9(0)$
SFTO5	Cúbica	$a = 3,9(0)$
SFTO10	Cúbica	$a = 3,9(2)$
SNT05	Cúbica	$a = 3,9(0)$
SNT010	Cúbica	$a = 3,9(0)$

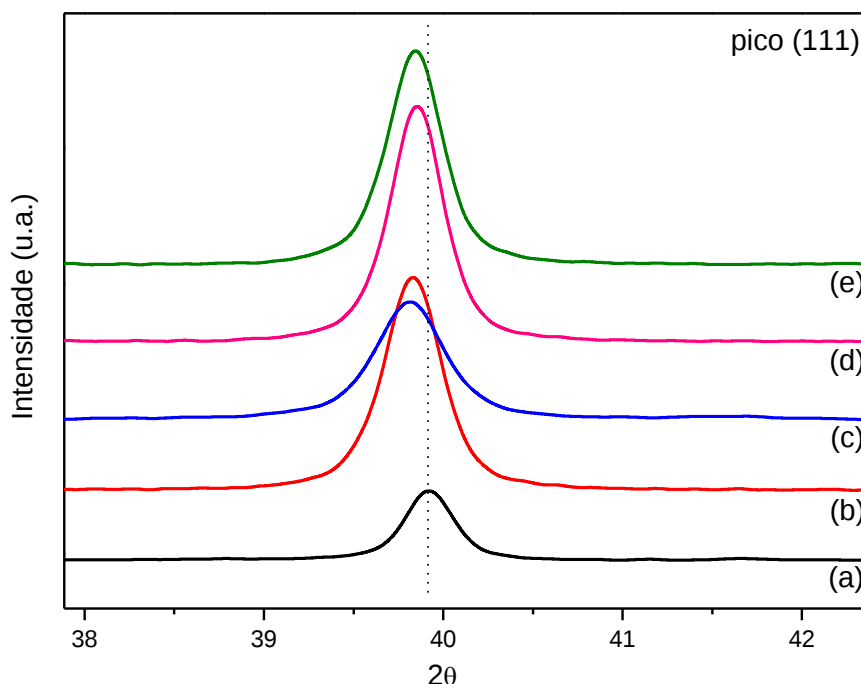


Figura 16: Detalhe do deslocamento do pico de difração (111) das amostras (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10

O ligeiro deslocamento dos picos está relacionado com a diferença entre os raios iônicos do Sr^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} que são respectivamente 1,18, 0,78 e 0,69 Å, pois o raio iônico do Sr^{2+} é aproximadamente o dobro do Fe^{3+} e Ni^{2+} , causando uma distorção/tensão na estrutura. Não houve alterações nos parâmetros de rede, devido à alta estabilidade da estrutura do STO e à baixa concentração de substituintes, como também foi observado por Kongwut e colaboradores (2010) e Neri e colaboradores (2007).

De acordo com Banerjee e colaboradores (2012), a intensidade relativa dos picos está relacionada com o melhoramento das fases pela presença dos substituintes, sendo um papel positivo na cristalização das amostras.

4.1.2 Aplicação do método de Rietveld nos difratogramas de raio X das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)

Para uma análise mais detalhada sobre informações quantitativas, foi aplicado o método de Rietveld (detalhado na seção 3.5.2.) nos difratogramas de raios X das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10).

A Figura 17 apresenta o padrão de raios X com varredura passo a passo com incrementos em 2θ (20-80°) da ordem de 0,02° e velocidade de scan 1.

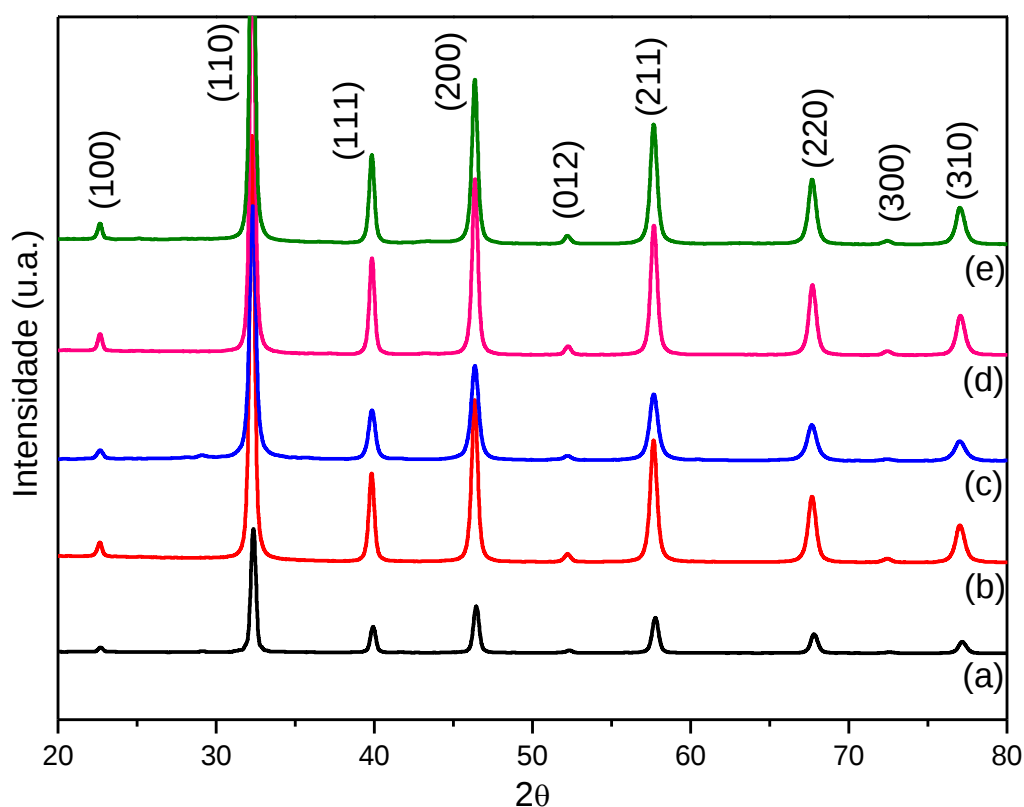


Figura 17: Difratograma de raio X utilizado para o método de Rietveld (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10

A partir dos dados coletados e a obtenção do difratogramas de raios X, o refinamento Rietveld foi realizado através do programa GSAS[®]. Foram utilizados como ponto de partida os arquivos cristalográficos conhecidos para algumas estruturas, que são denominados CIF (*Crystallographic Information File*).

Primeiramente foi utilizado o arquivo CIF do composto SrTiO₃, de simetria cúbica (JCPDS – 35-0734), como ponto de partida para o ajuste das posições atômicas, da simetria e dos parâmetros de rede, adicionando os parâmetros instrumentais e, a partir desse ponto, o difratograma da amostra foi refinado. O resultado dos refinamentos para as amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) está apresentado na Tabela 3 e contém os fatores de mérito, ou seja, aqueles refinamentos que apresentaram os menores valores de CHI² (*Goodness of Fit*).

Nas figuras 18, 19, 20, 21 e 22 são apresentados os difratogramas de raios X experimental e teórico das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10). A curva gerada pela diferença entre os dados experimentais e os dados teóricos obtidos a partir do refinamento Rietveld (linha azul) é pequena, indicando que os dados experimentais estão coerentes com os dados teóricos. Os dados referentes a estes gráficos estão inseridos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)

Amostra	CHI ²	Rf ² (%)	Rwp(%)	Parâmetros de rede (Å)
STO	1,282	4,86	7,74	$a = 3,9(0)$
SFTO5	1,912	2,18	6,09	$a = 3,9(0)$
SFTO10	1,849	3,31	5,09	$a = 3,9(2)$
SNT05	2,196	0,94	6,54	$a = 3,9(0)$
SNT010	2,190	2,20	6,41	$a = 3,9(0)$

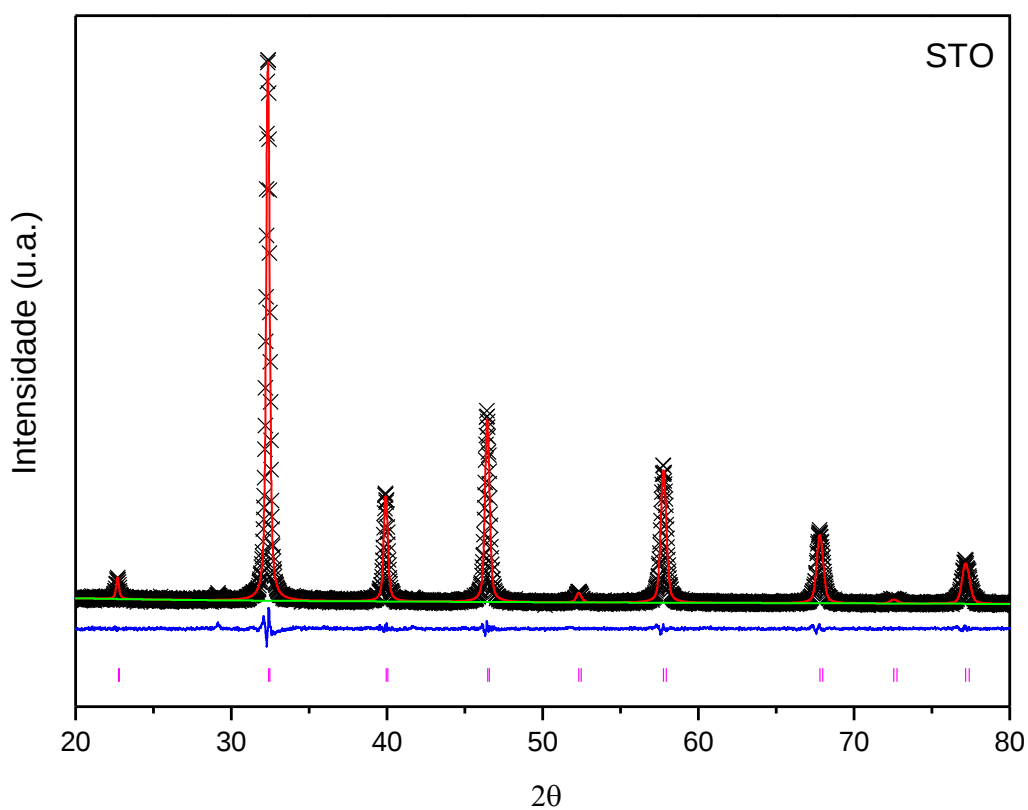


Figura 18: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra STO

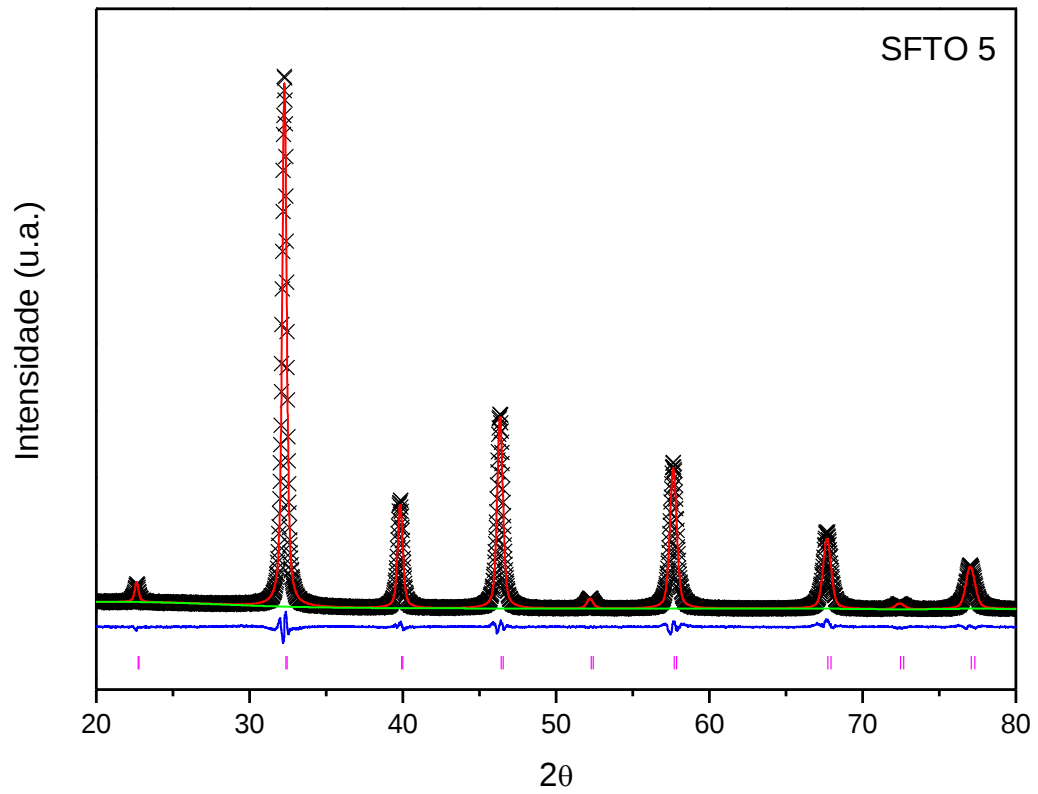


Figura 19: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra SFTO5

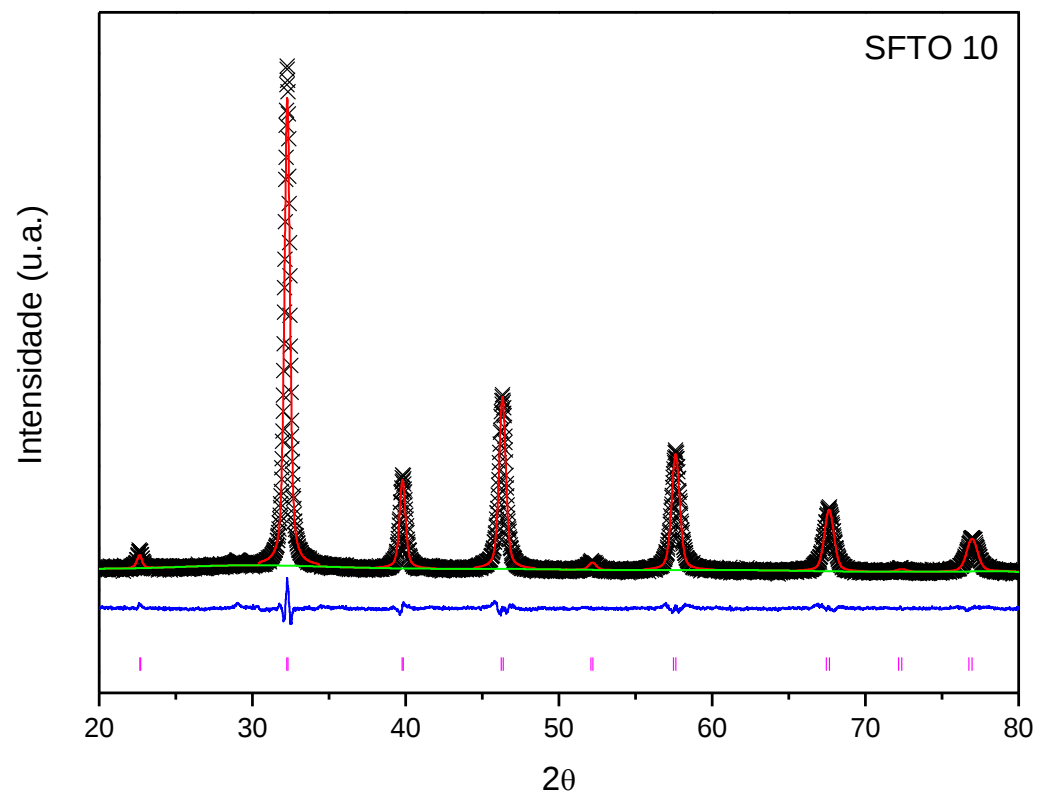


Figura 20: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra SFTO10

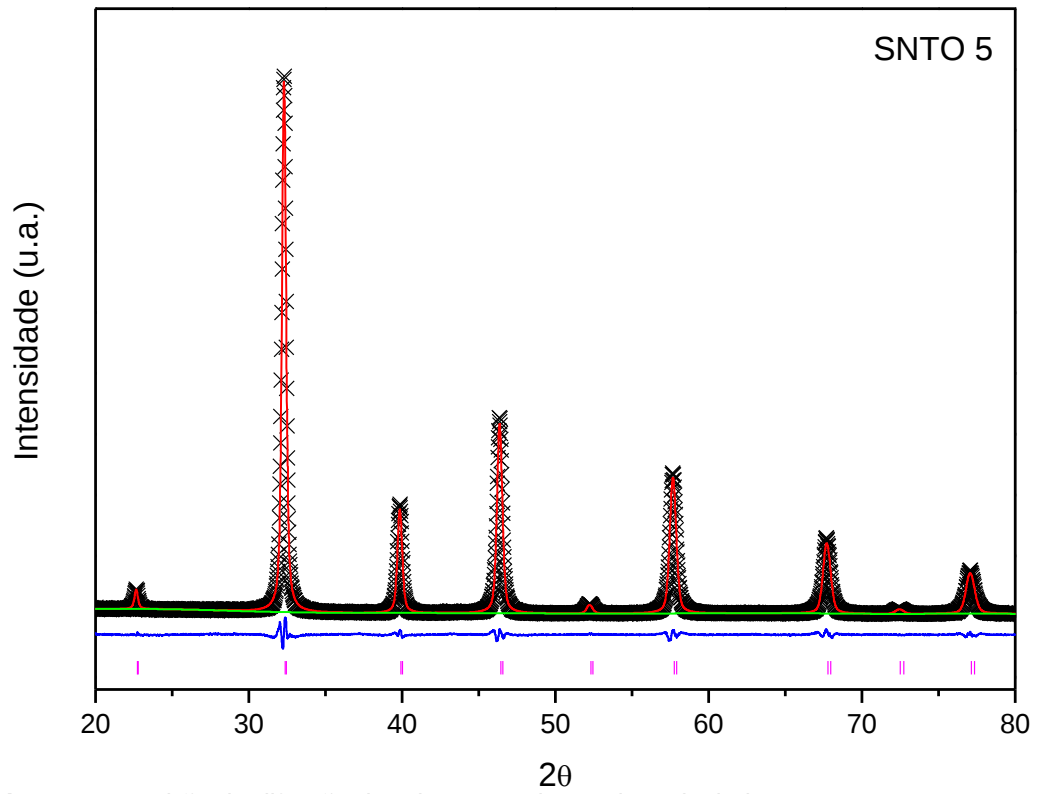


Figura 21: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra SNT05

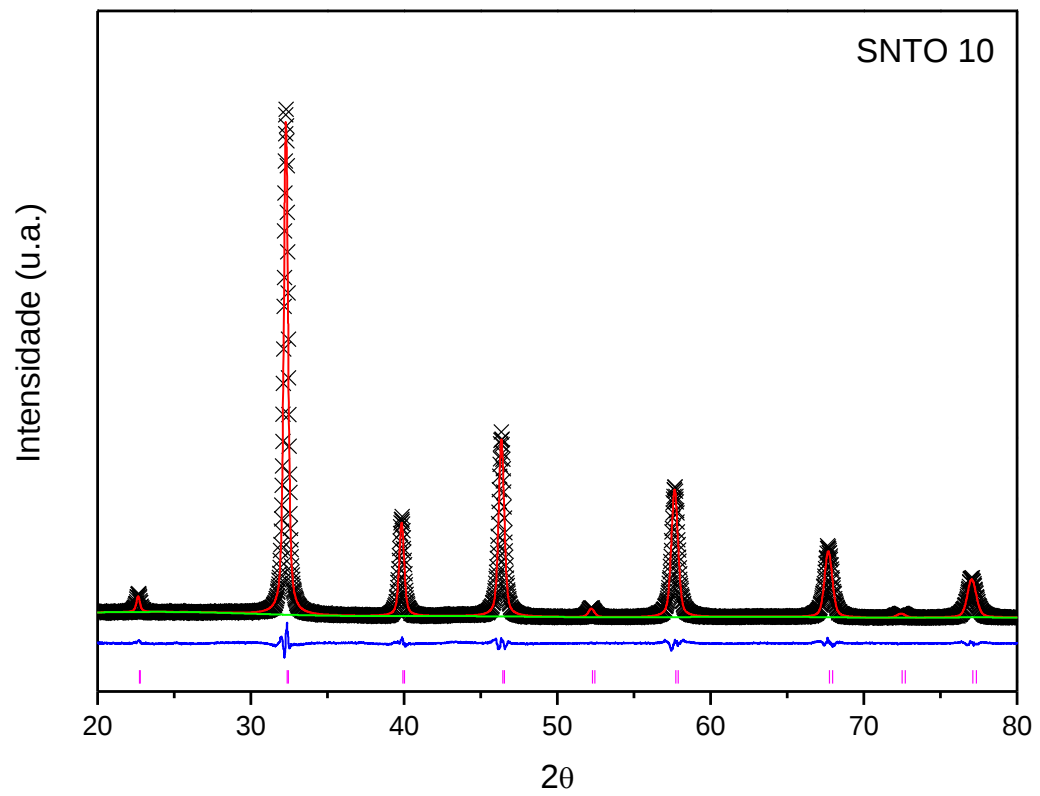


Figura 22: Padrão de difração de raio X experimental e calculado para a amostra SNT010

A partir dos dados obtidos por Rietveld foram construídas as células para os sistemas STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10), através do software Diamond 3.0®. Com as informações fornecidas pelo software Diamond 3.0®, como distância das ligações e volume da célula, foram observadas ligeiras distorções na célula, devido à baixa concentração de substituintes (Figuras 23 a 27).

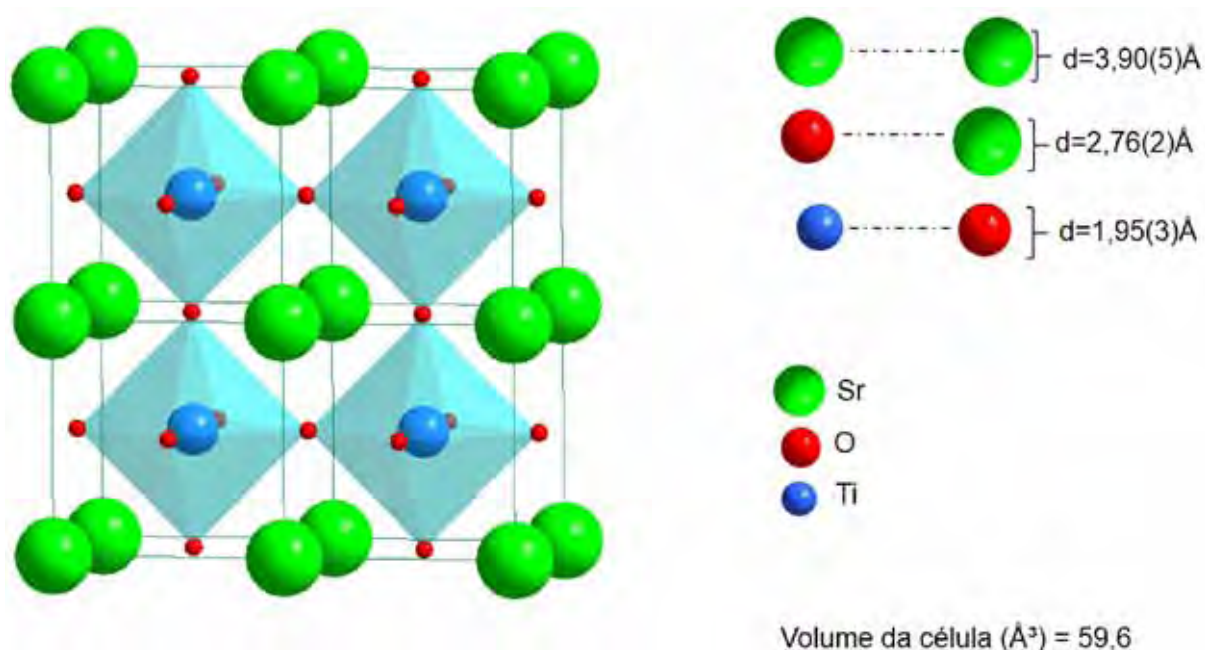


Figura 23: Representação esquemática da estruturas cristalinas STO

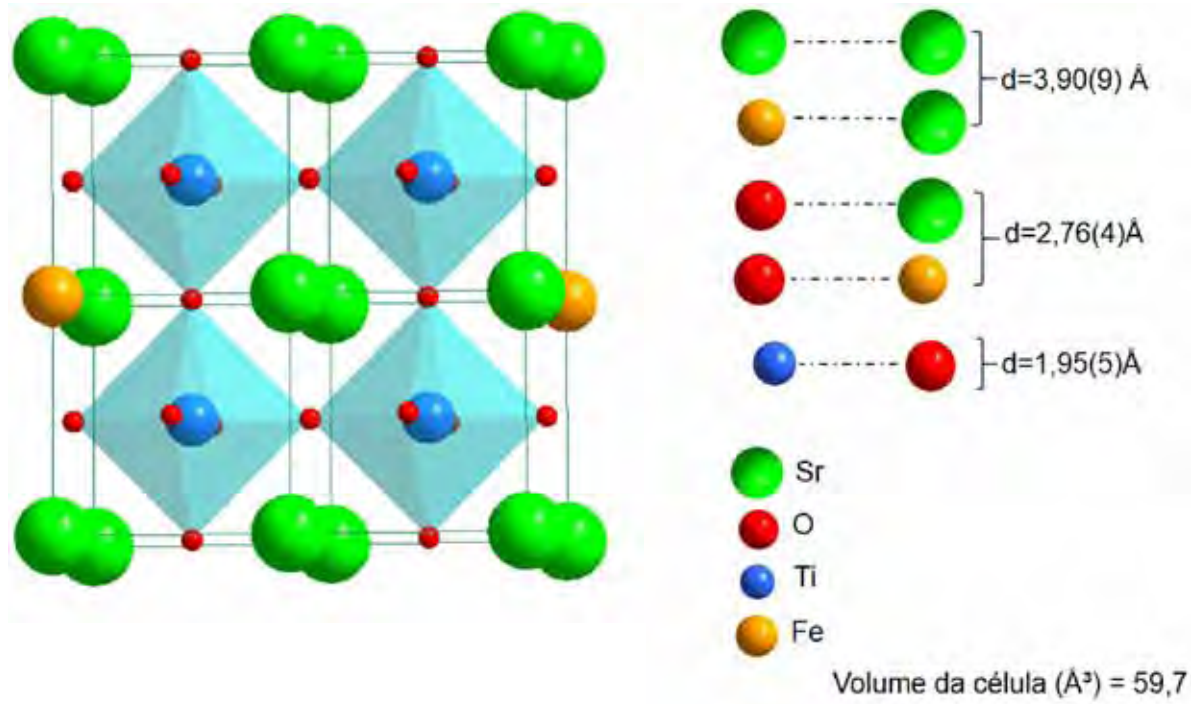


Figura 24: Representação esquemática da estruturas cristalinas SFTO5

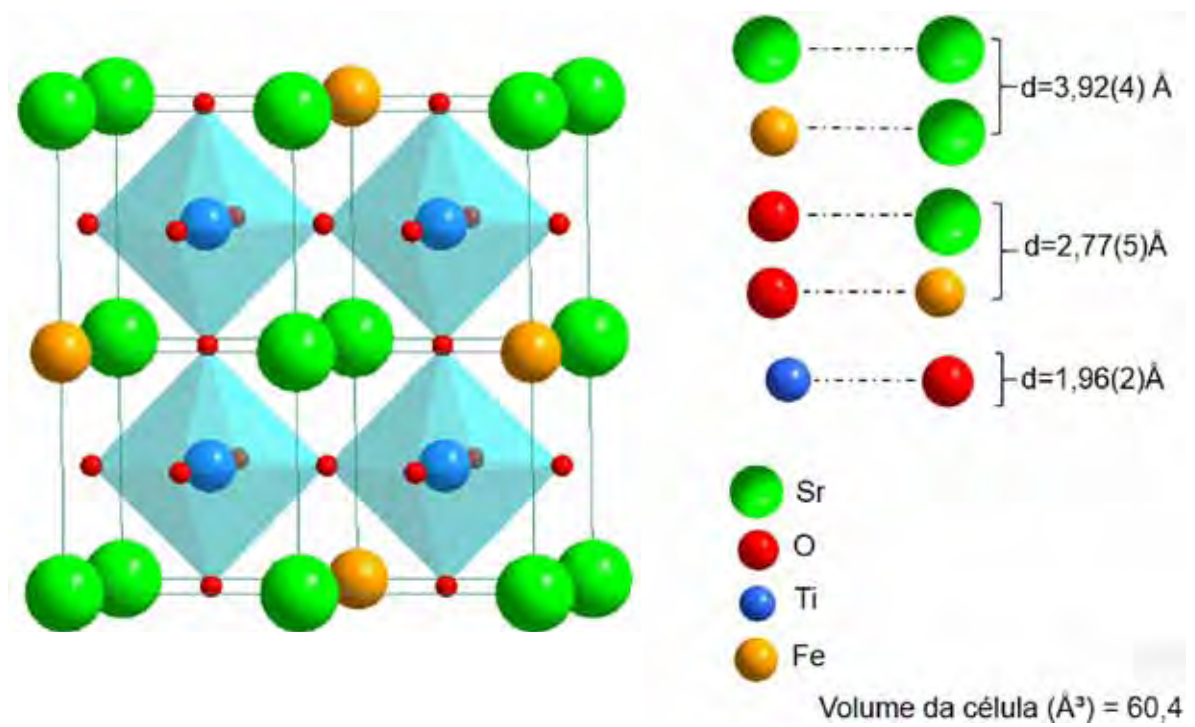


Figura 25: Representação esquemática da estruturas cristalinas SFTO10

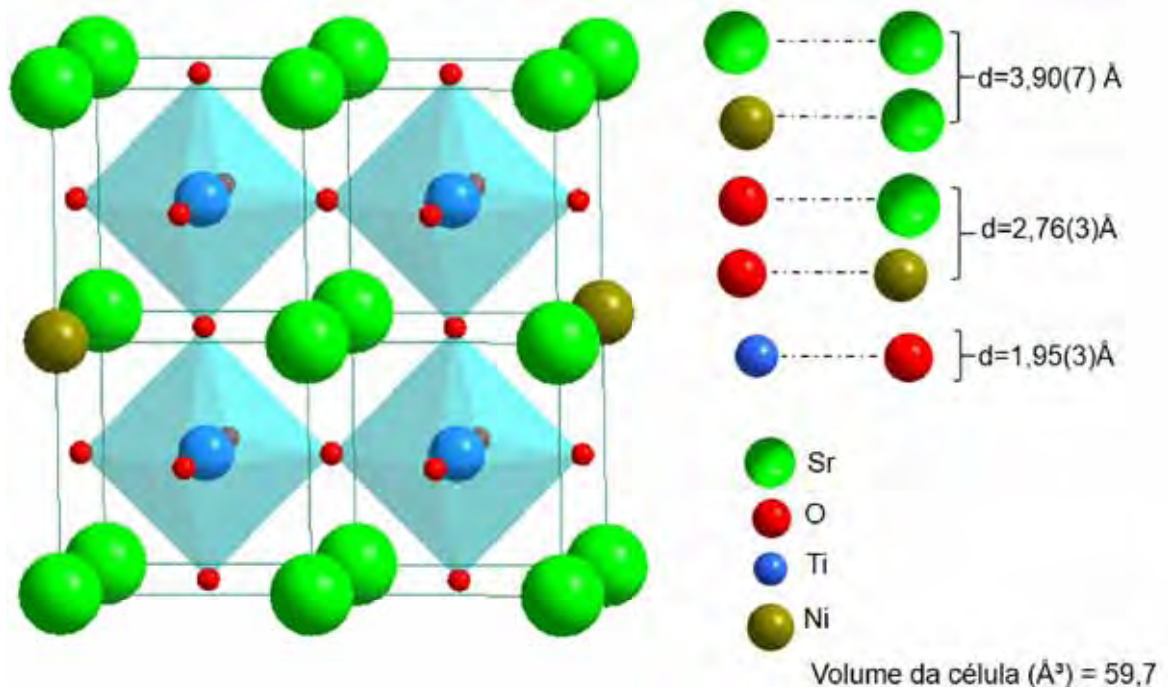


Figura 26: Representação esquemática da estruturas cristalinas SNT05

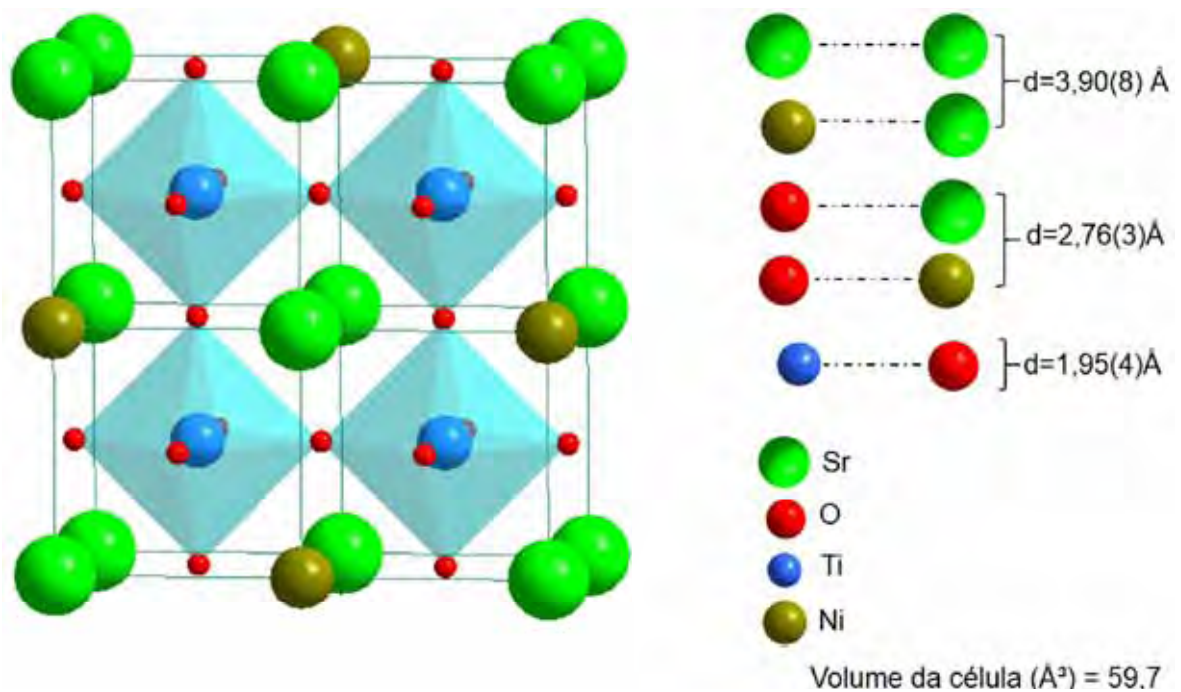


Figura 27: Representação esquemática da estruturas cristalinas SNT010

4.1.3 Caracterização estrutural por espectroscopia micro-raman dos pós STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)

A caracterização de micro-Raman é uma técnica que permite obter informações estruturais a médio e curto alcance. Assim, as amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10), na forma de pó, foram caracterizadas pela espectroscopia micro-Raman para analisar possíveis mudanças estruturais. Na Figura 28, são apresentados os espectros de micro-Raman das amostras citadas anteriormente.

O STO possui estrutura cúbica à temperatura ambiente, sendo os espectros de segunda ordem entre $200 - 500\text{cm}^{-1}$ e $600 - 800\text{cm}^{-1}$, bem como uma banda acentuada próxima de 80cm^{-1} , característicos dessa estrutura (MINH, PHUONG, 2010; QIN e colaboradores, 2002)

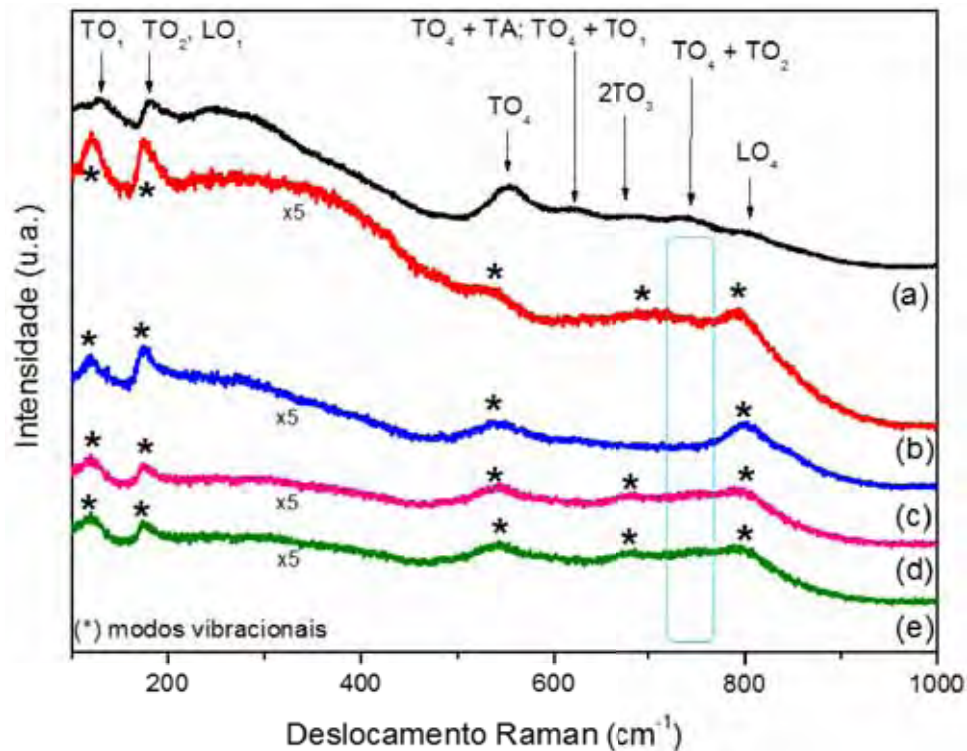


Figura 28: Espectro Raman para as amostras (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10

Através do gráfico, Figura 28, foram observados os modos vibracionais e os deslocamentos Raman que estão apresentados na Tabela 4. O titanato de estrôncio tem uma estrutura Perovskita cúbica à temperatura ambiente, com grupo espacial $Pm3m(Oh)$. Na fase cúbica nenhum dos modos F_{1u} e F_{2u} é ativo no Raman, de modo que nenhuma linha Raman de primeira ordem é esperada (NILSEN, SKINNER, 1968).

As amostras com substituições apresentaram ligeiro deslocamento Raman, alargamento das bandas e também desaparecimento de alguns modos vibracionais ou a sobreposição dos mesmos. Essas alterações indicam que houve modificação estrutural com distorções/tensões no octaedro, devido às substituições com Fe e Ni. De acordo com Minh e Phuong (2010), quando a substituição por metal de transição ocorre no sistema STO, a probabilidade é que este ocupe o sítio B e, através da

análise de micro Raman, esse tipo de substituição apresenta a formação de uma banda intensa em 720cm^{-1} para o Fe (MINH, PHUONG, 2010) e 740 cm^{-1} para o Ni (QIAN e colaboradores, 2011) (Figura 29).

De acordo com o gráfico, as intensidades das bandas TO_4 e LO_4 aumentam com o aumento da concentração dos substituintes. De acordo com Dang e colaboradores (2011), isso ocorre devido à incorporação de um metal de transição na matriz que causa uma desordem estrutural, modificando assim, a simetria de translação, sendo que, em concentrações mais altas de substituintes, ocorre a formação de uma nova banda, resultante do acoplamento das bandas TO_4 e LO_4 .

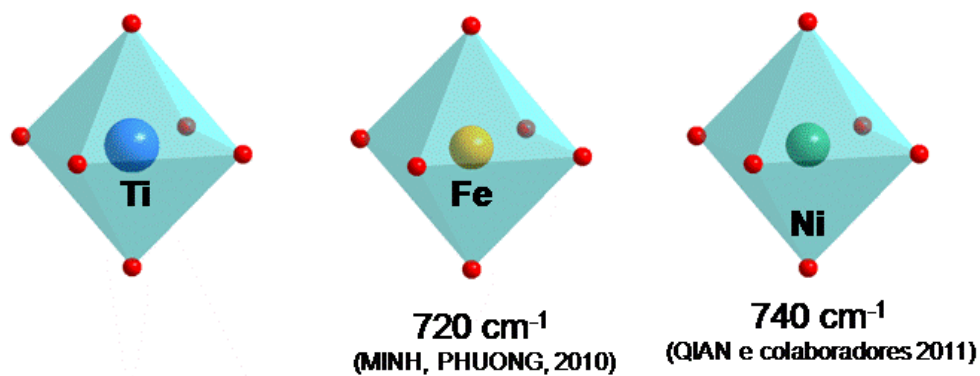


Figura 29: Representação esquemática do octaedro com substituição do Fe e Ni no sítio do Ti

Tabela 4: Modos vibracionais micro-Raman das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)

MODOS VIBRACIONAIS	STO	SFTO5	SFTO10	SNT05	SNT010
TO1	123	122	121	118	118
TO2, LO1	177	179	177	176	176
TO4	548	521	541	543	542
TO4 + TA; TO4 + TO1	609	---	---	---	---
2TO3	672	696	---	687	685
TO4 + TO2	727	---	---	757	---
LO4	785	788	798	788	790

4.2 Caracterização das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) na forma de filmes finos.

4.2.1 Caracterização estrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) difração de raios x.

Após a caracterização das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) na forma de pós e a confirmação da incorporação do Fe e Ni na matriz SrTiO_3 , foram preparados e caracterizados os filmes finos sobre substratos de Si/SiO₂/Ti/Pt, para caracterização estrutural e elétrica e sobre quartzo (SiO₂), para caracterização óptica.

Os filmes finos foram depositados pela técnica *spin coating* e tratados termicamente em forno tubo a 700°C, por duas horas, em atmosfera de oxigênio X dos filmes finos depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt e SiO₂. O resultado mostrou um crescimento policristalino para os filmes finos. Os parâmetros de rede, Tabela 5, foram calculados pelo programa Rede93®.

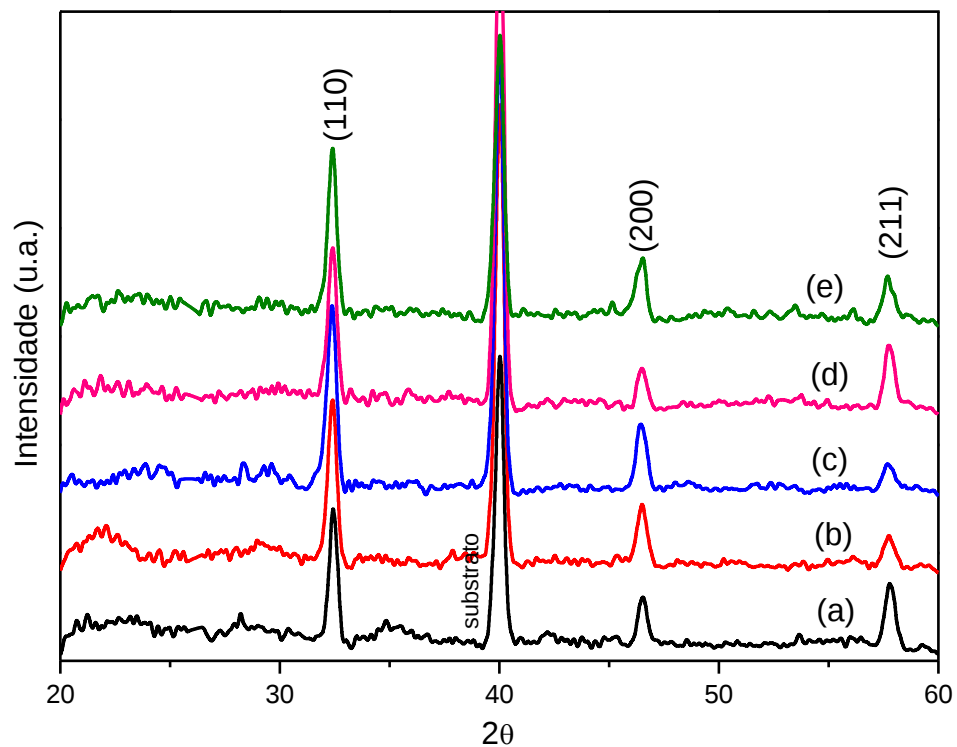


Figura 30: Padrão do difratograma de raio X dos filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt.

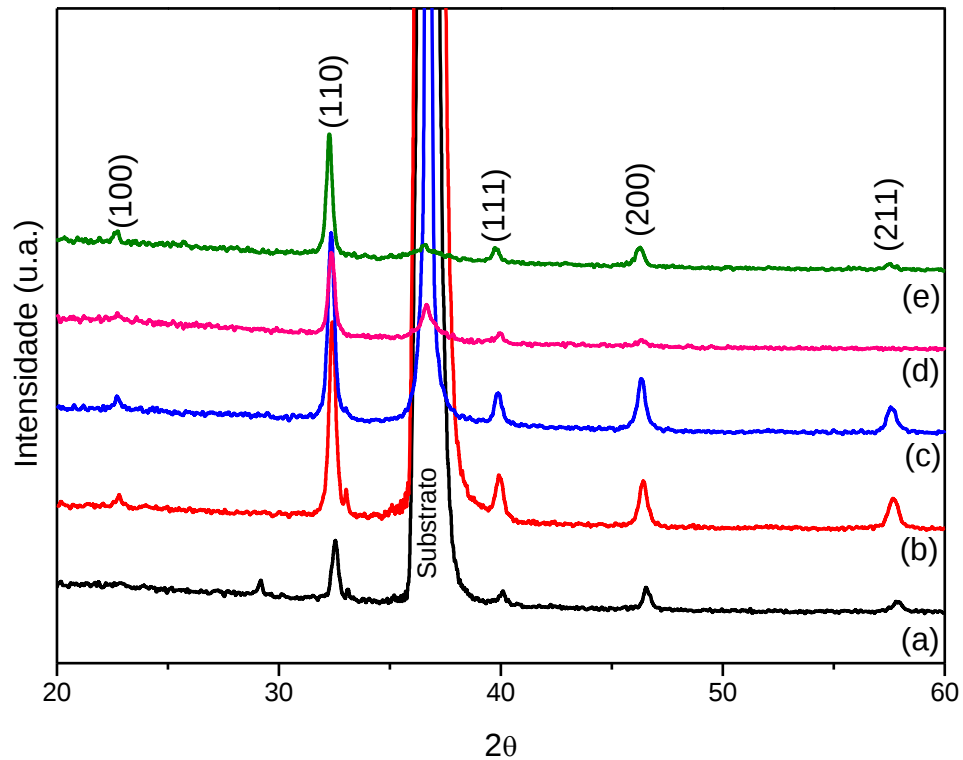


Figura 31: Padrão do difratograma de raio X dos filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de SiO_2

Tabela 5: Parâmetro de rede dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)

Amostras	Parâmetro de rede ($\text{\AA}$)	
	Substrato de Si/SiO ₂ /Ti/Pt	Substrato de SiO ₂
STO	3,9(0)	3,8(9)
SFTO5	3,9(0)	3,9(1)
SFTO10	3,9(0)	3,9(0)
SNT05	3,9(0)	3,9(4)
SNT010	3,9(0)	3,9(2)

Como já relatado na seção 4.1.1 para as amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) na forma de pós, nos filmes finos também foram observados picos de difração referente à fase cúbica do STO, indicando a formação da fase Perovskita. Os

picos de difração de raio X são semelhantes ao padrão que foi obtido pela ficha cristalográfica (JCPDS – 35-0734).

Os filmes finos depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt apresentaram picos intensos, indicando alta cristalinidade, e ocorreu o mesmo efeito do deslocamento dos picos para ângulos menores, após a substituição, como apresentado pelos pós.

Já o crescimento dos filmes finos sobre o substrato de SiO₂ apresentou os picos das fases mas com baixa intensidade, pois o pico do substrato, muito intenso, mascara os picos da fase (DANG e colaboradores, 2011). No entanto as amostras foram policristalinas, com fase Perovskita cúbica.

4.2.2 Caracterização estrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) pela técnica espectroscopia de micro raman

Os filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) foram caracterizados pela espectroscopia micro-Raman para analisar possíveis mudanças estruturais. Na Figura 32 são apresentados os espectros de micro-Raman dos filmes finos citados anteriormente.

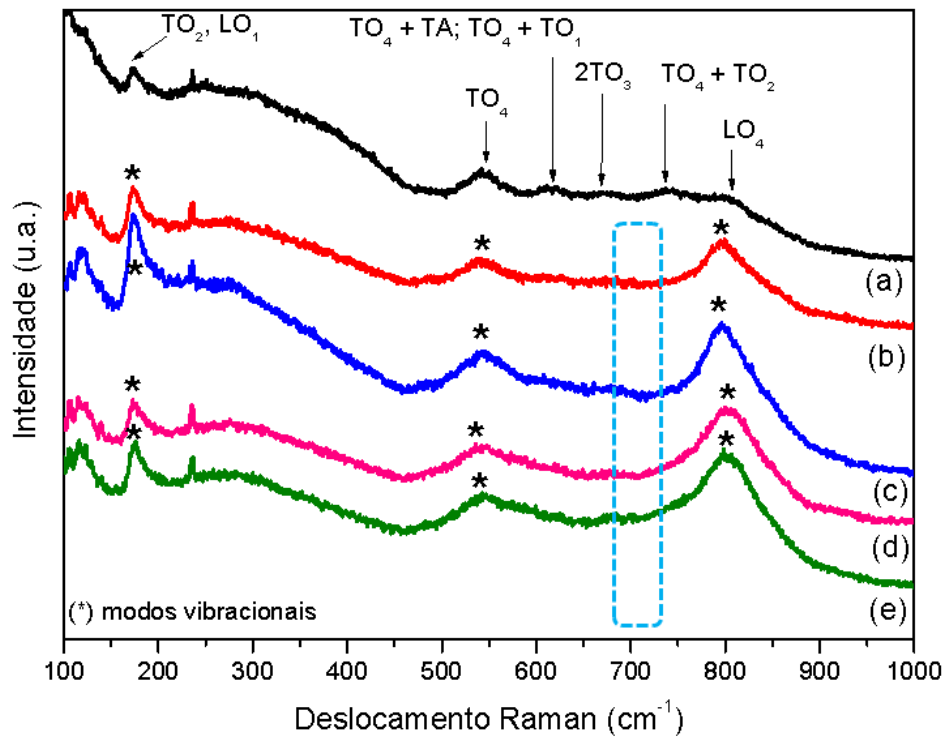


Figura 32: Espectro Raman dos filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre Si/SiO₂/Ti/Pt

Como já relatado na seção 4.1.3, os picos presentes no espectro do filme fino STO dentre 550 – 780 cm⁻¹ desapareceram, o pico em ~540cm⁻¹ sofreu ligeiro deslocamento/alargamento e o pico em ~790cm⁻¹ aumentou visivelmente a sua intensidade com as substituições dos cátions Fe e Ni, indicando que ocorreu distorção/tensão na estrutura e consequentemente modificações na rede. O aumento da intensidade do pico em ~790cm⁻¹ foi causado pela sobreposição dos picos do STO e da presença dos substituintes.

Os modos vibracionais e o deslocamento Raman estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Modos vibracionais micro-Raman das amostras STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10)

MODOS VIBRACIONAIS	STO	SFTO5	SFTO10	SNT05	SNT010
TO2, LO1	175	175	176	176	176
TO4	543	542	544	550	556
TO4 + TA; TO4 + TO1	614	---	---	---	---
2TO3	673	---	---	---	---
TO4 + TO2	739	---	---	---	---
LO4	792	797	797	799	799

4.2.3 Caracterização estrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) pela técnica espectroscopia na região do infravermelho (FT-IV)

Na Figura 33, são apresentados os espectros de reflectância para os filmes finos de STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10). Depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt.

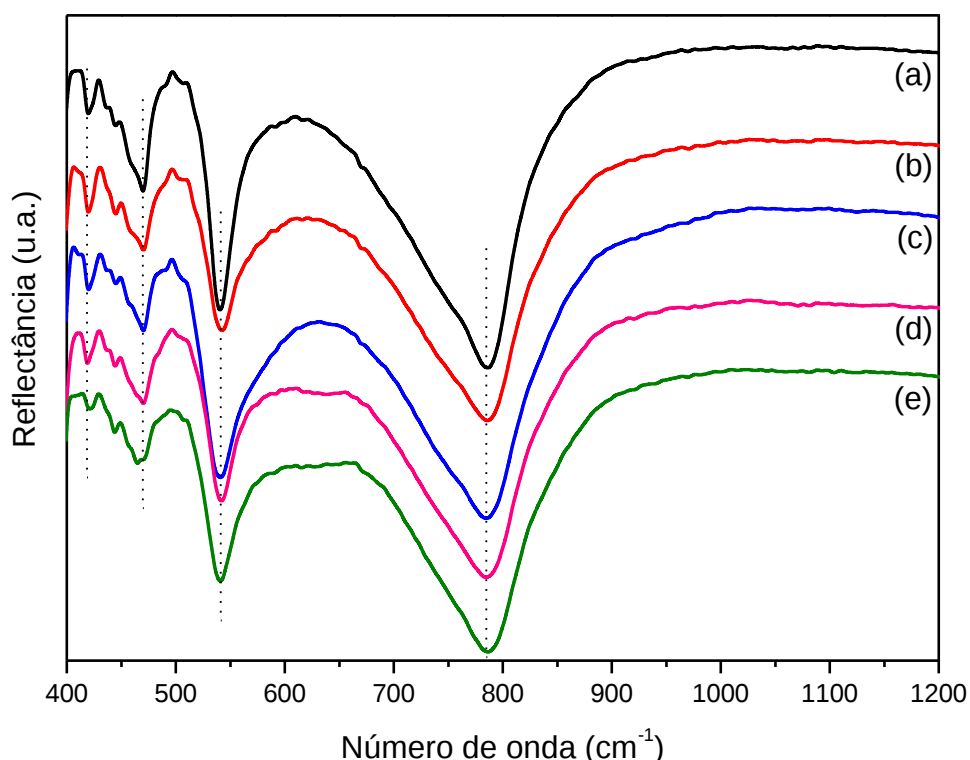


Figura 33: Espectros de FT-IR dos filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt.

De acordo com a Figura 33, foram observadas bandas bem definidas, características de material cristalino, corroborando os dados de DRX e RAMAN e indicando que o tratamento térmico em 700°C é uma temperatura onde o material se encontra em fase cristalina. Bandas na região entre 400 – 1000cm⁻¹ existem devido aos modos ópticos longitudinal (LO) e transversal (TO) os quais estão associados com a cristalinidade do material (PONTES, 2012). Tais bandas de absorção são obtidas pela técnica de refletância no espectro de infravermelho e causadas pela excitação das vibrações opticamente ativas. A banda localizada na região de 650 – 900cm⁻¹, caracterizada pela vibração de estiramento da ligação Ti-O (estiramento Ti-O no qual os cátions Ti⁴⁺ são coordenados octaetricamente), sofreu alargamento e ligeiro deslocamento das bandas. As vibrações do estiramento Sr-O, Fe-O e Ni-O são as bandas na região de menor comprimento de onda (QIAO e colaboradores,2009), as

quais apresentaram diferentes intensidades e leve deslocamento. Esses resultados corroboram com os obtidos por DRX e micro – Raman, indicando que ocorreu distorção na estrutura com a incorporação dos substituintes à rede do sistema STO. Além disso, a substituição no sítio A no 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 das bandas de maior energia

Ainda é possível enfatizar a importância da realização de várias técnicas de caracterização estrutural para analisar a estrutura por longo, médio e curto alcance, DRX, FT-IV e micro-Raman, respectivamente.

4.2.4 Caracterização microestrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) por microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG –Field Emission Gun)

As Figuras 34 a 37 ilustram a microestrutura superficial e a seção transversal para os filmes finos de STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt e SiO₂. A morfologia superficial dos filmes finos com um aumento de 100000x em uma área de 1µm, apresentou homogeneidade e algumas microtrincas, sem a presença de precipitados, com grãos muito pequenos, cujo tamanho não foi possível medir por meio dessa técnica, sendo necessário o uso da técnica de AFM. A partir das imagens obtidas, é possível enfatizar a eficiência do método de preparo das amostras. Os filmes finos depositados sobre substrato de

Si/SiO₂/Ti/Pt e SiO₂ apresentaram espessura entre 290 a 480 nm e 310 a 700nm, respectivamente.

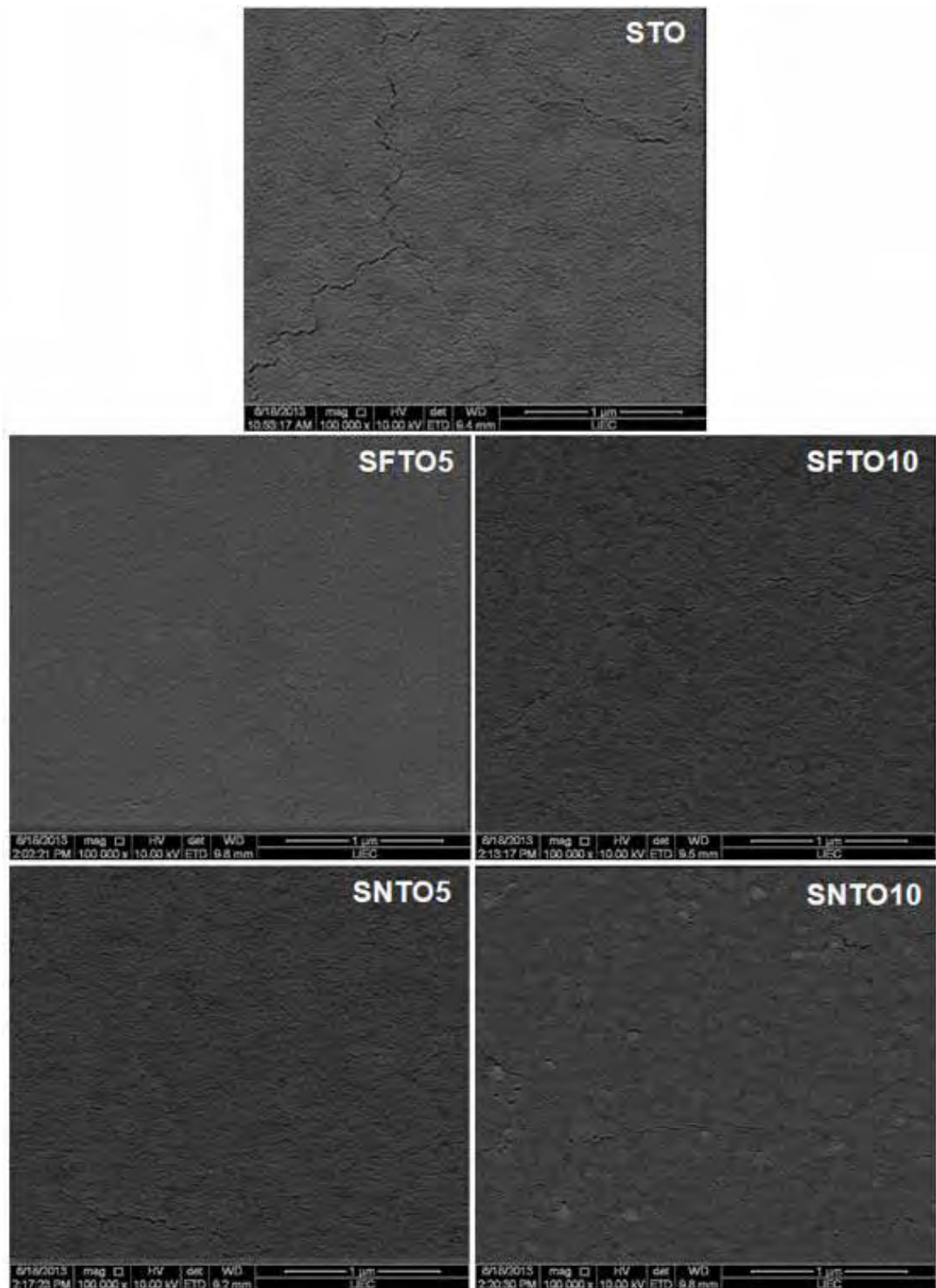


Figura 34: Imagem da microestrutura superficial para os filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt obtidas por FEG

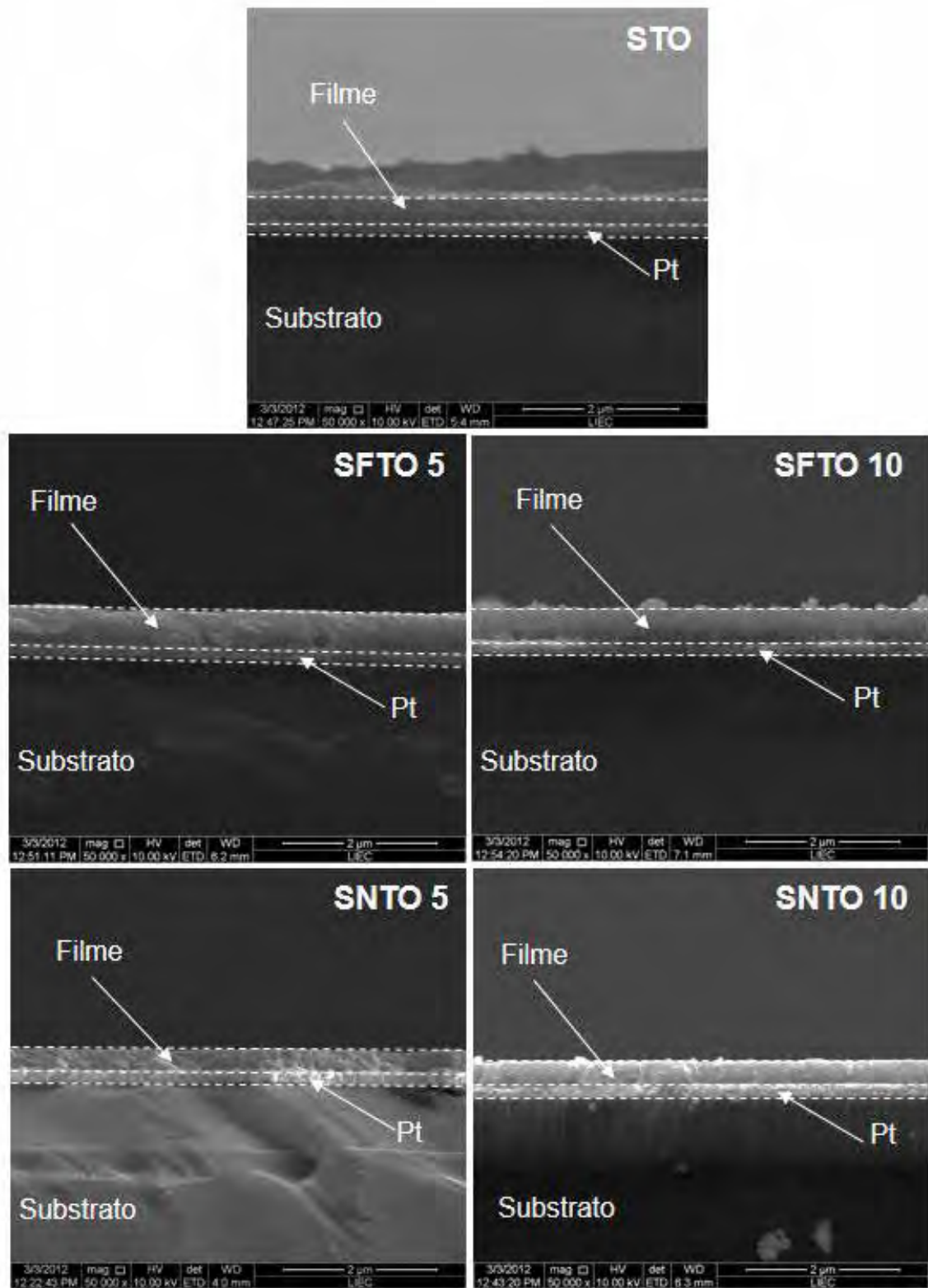


Figura 35: Imagem da seção transversal dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt obtidas por FEG.

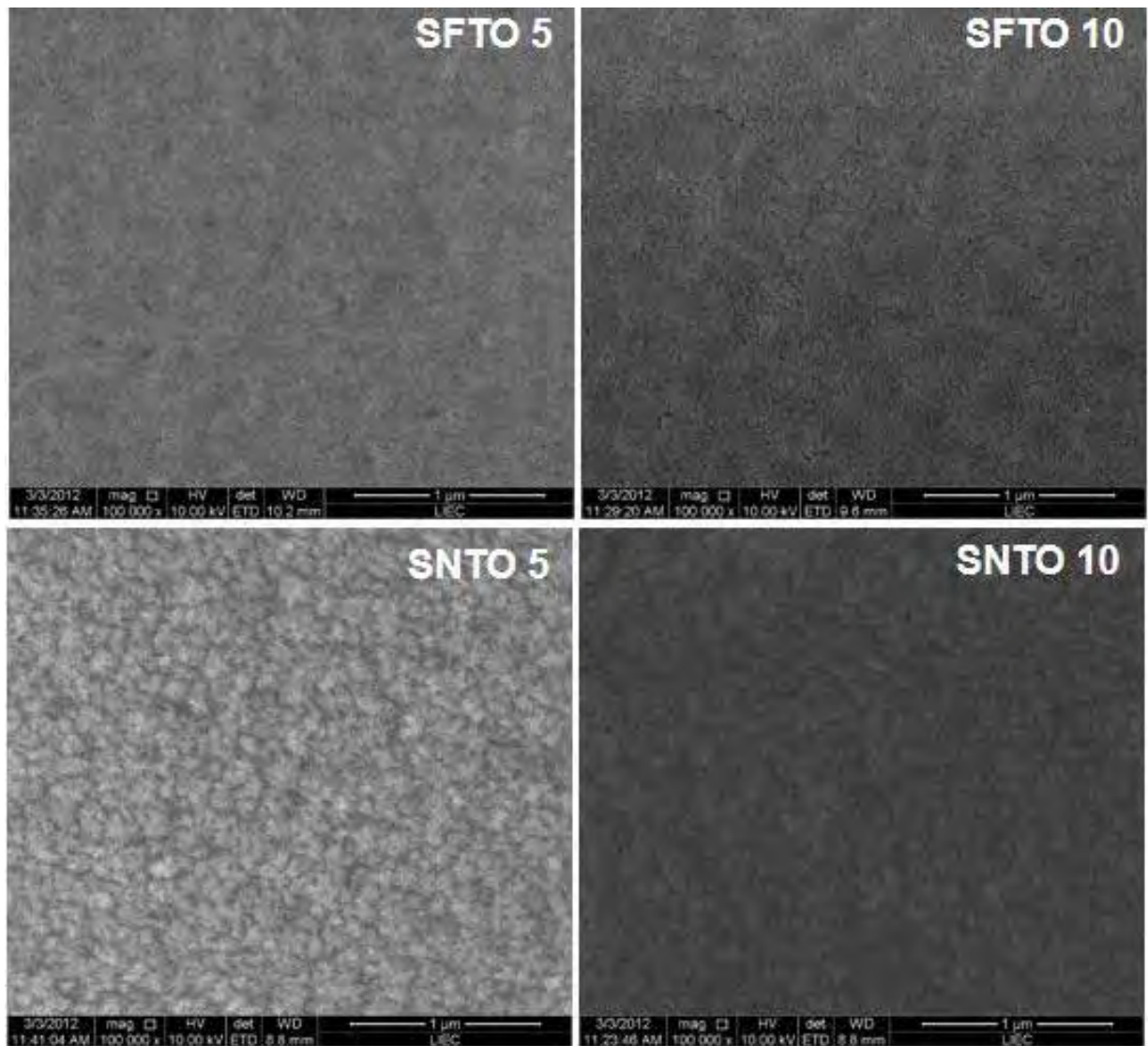


Figura 36: Imagem da microestrutura superficial para os filmes finos SFTO(5 e 10) e SNTO(5 e 10) depositados sobre substrato de SiO_2 obtidas por FEG.

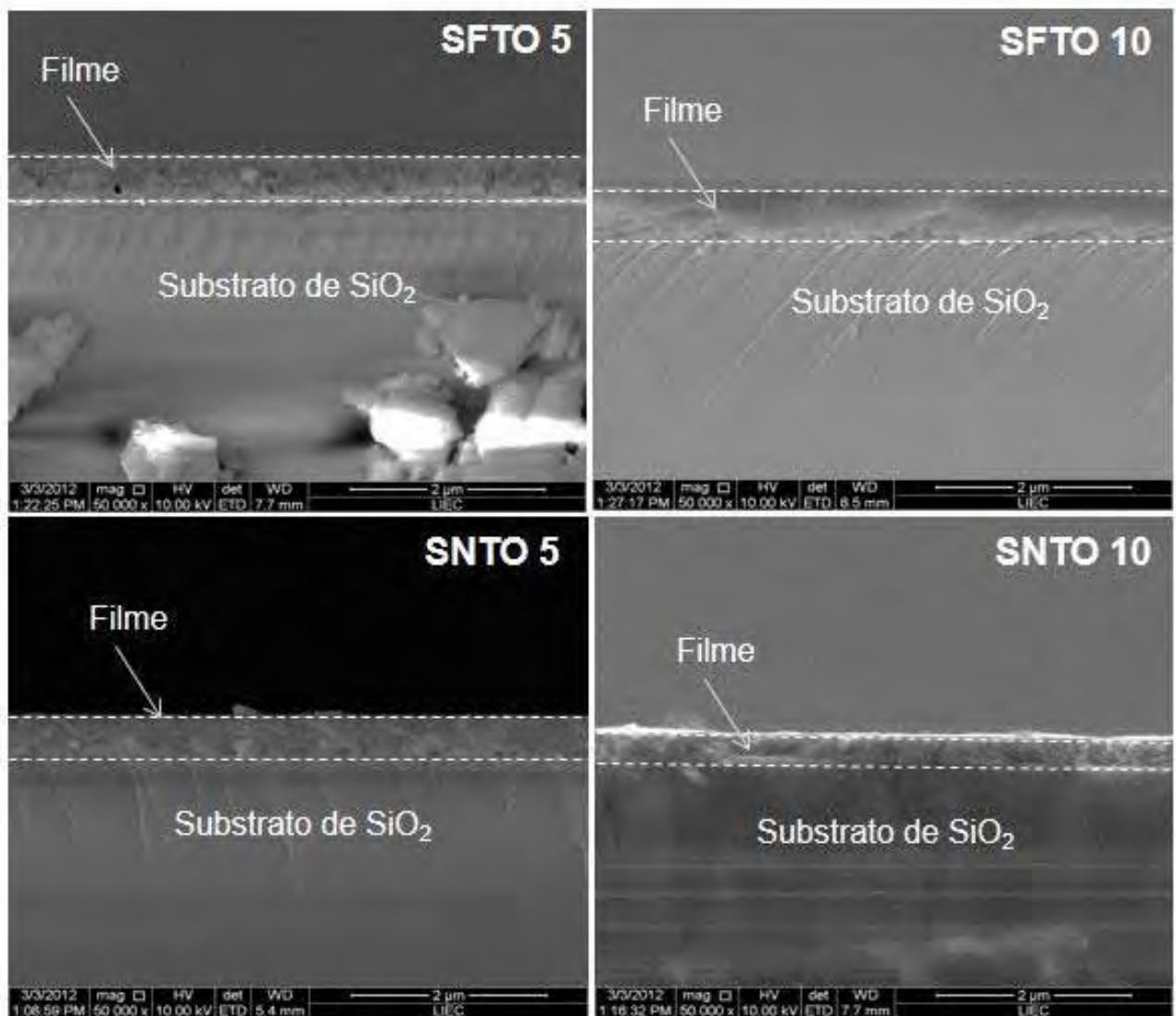


Figura 37: Imagem da seção transversal dos filmes finos SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de SiO₂ obtidas por FEG.

A diferença entre a espessura dos filmes finos para cada substrato é justificada devido às interações superficiais entre os substratos e resina polimérica, serem distintas. Além disso, a diferença entre os filmes ocorre devido à diferença na viscosidade de cada resina polimérica. A espessura dos filmes finos são parâmetros importantes para o cálculo do *band gap* pelo método Wood, Tauc (1972) e também para o cálculo da constante dielétrica (Figuras 35 e 37).

4.2.5 Caracterização microestrutural dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) por microscopia de força atômica (AFM – Atomic Force Microscopy)

Os filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt foram caracterizados por microscopia de força atômica (MFA) sendo analisados em uma área de 5µm x 5µm e 2µm x 2µm (Figuras 38 a 42). As imagens foram tratadas pelo software Gwyddion 2.26[®] e Image J[®] sendo possível obter a rugosidade média superficial e o tamanho médio dos grãos dos filmes finos, respectivamente.

Através das imagens, foram observadas a formação de pequenos grãos que variaram entre 40 a 50nm e baixa rugosidade média quadrática entre 2 a 3 nm, indicando que os filmes finos cresceram de forma uniforme e homogênea, corroborando as imagens obtidas por Qiao e colaboradores (2009).

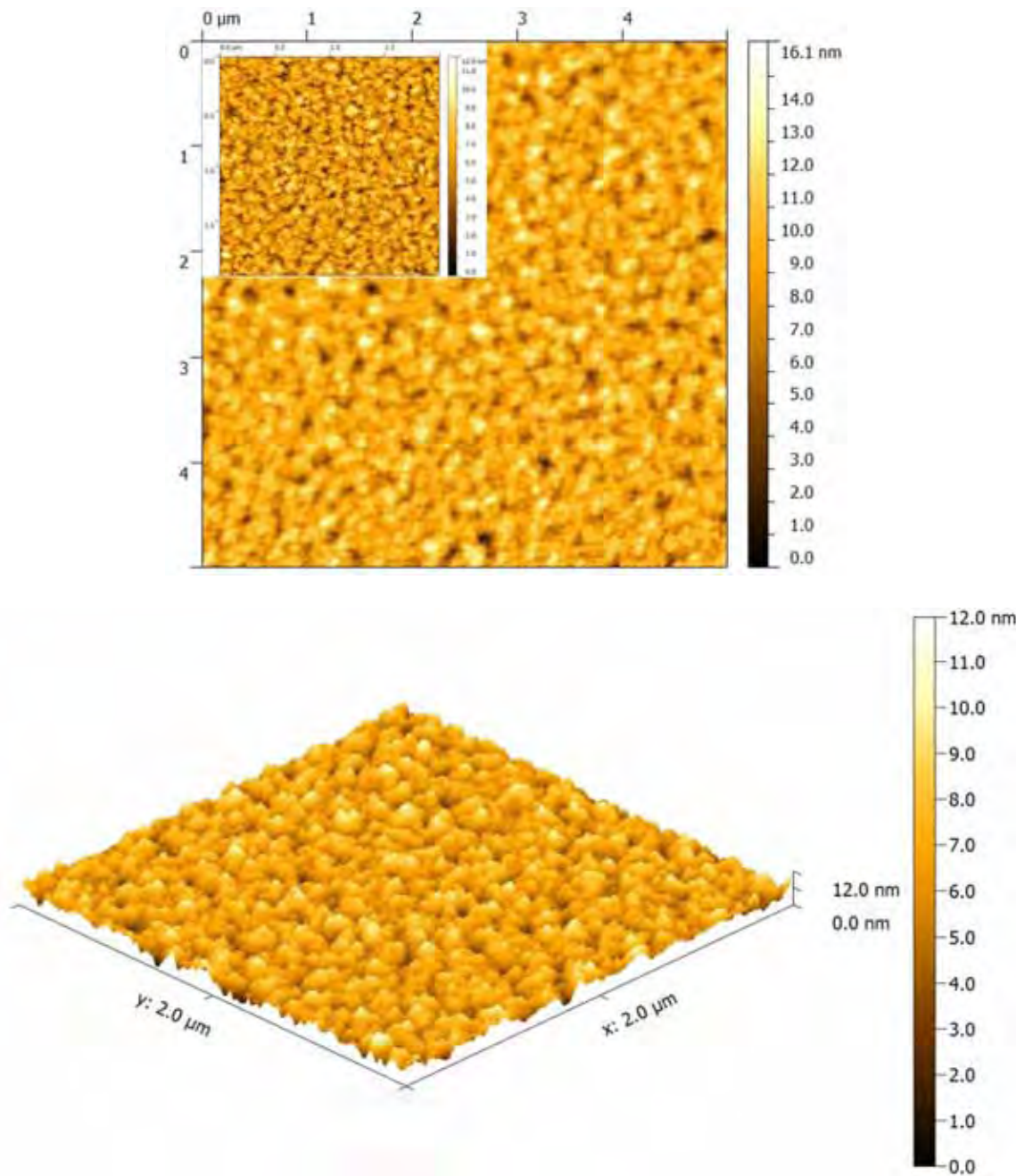


Figura 38: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino STO depositado sobre Si/SiO₂/Ti/Pt

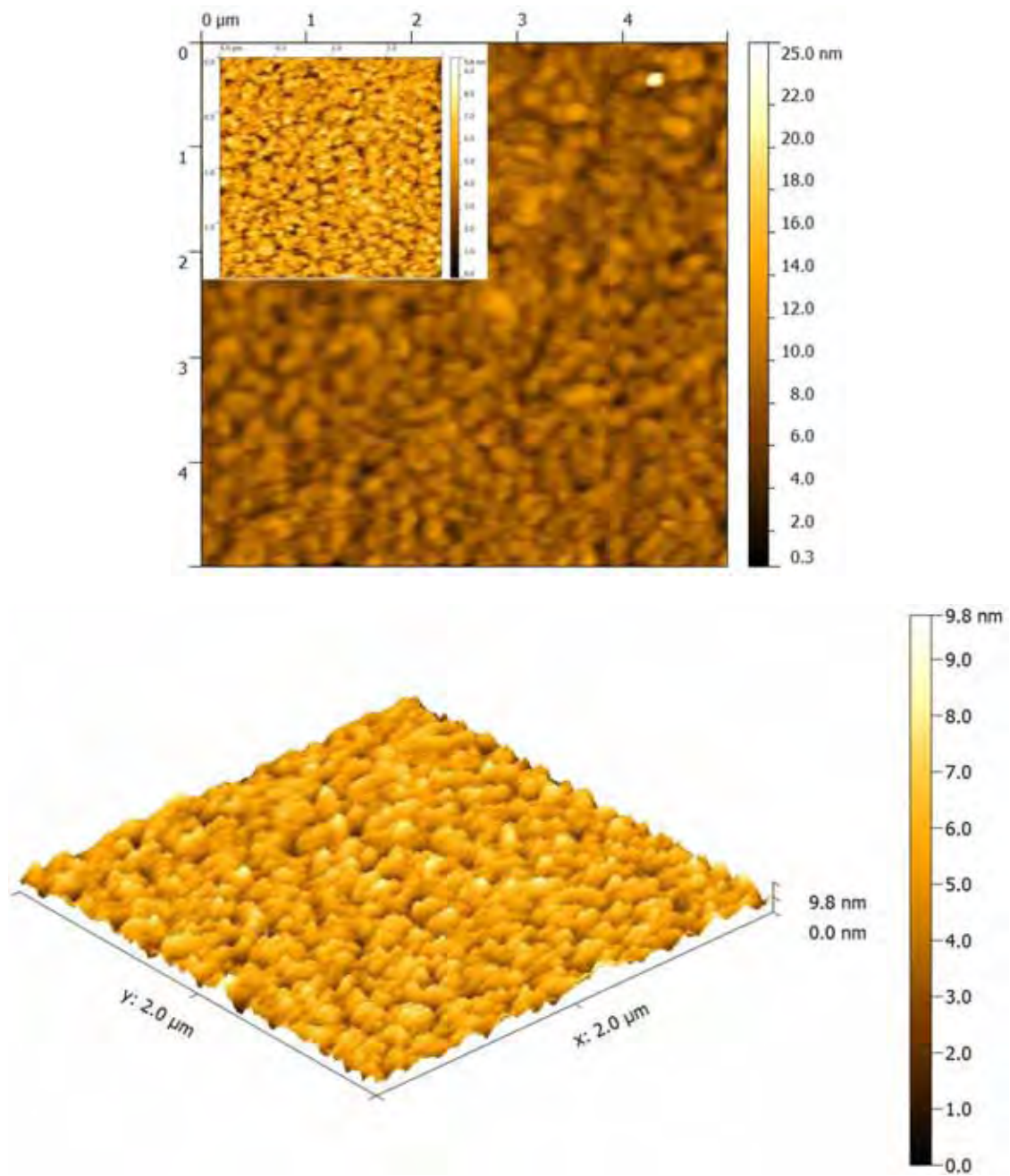


Figura 39: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino SFTO 5 depositado sobre Si/SiO₂/Ti/Pt

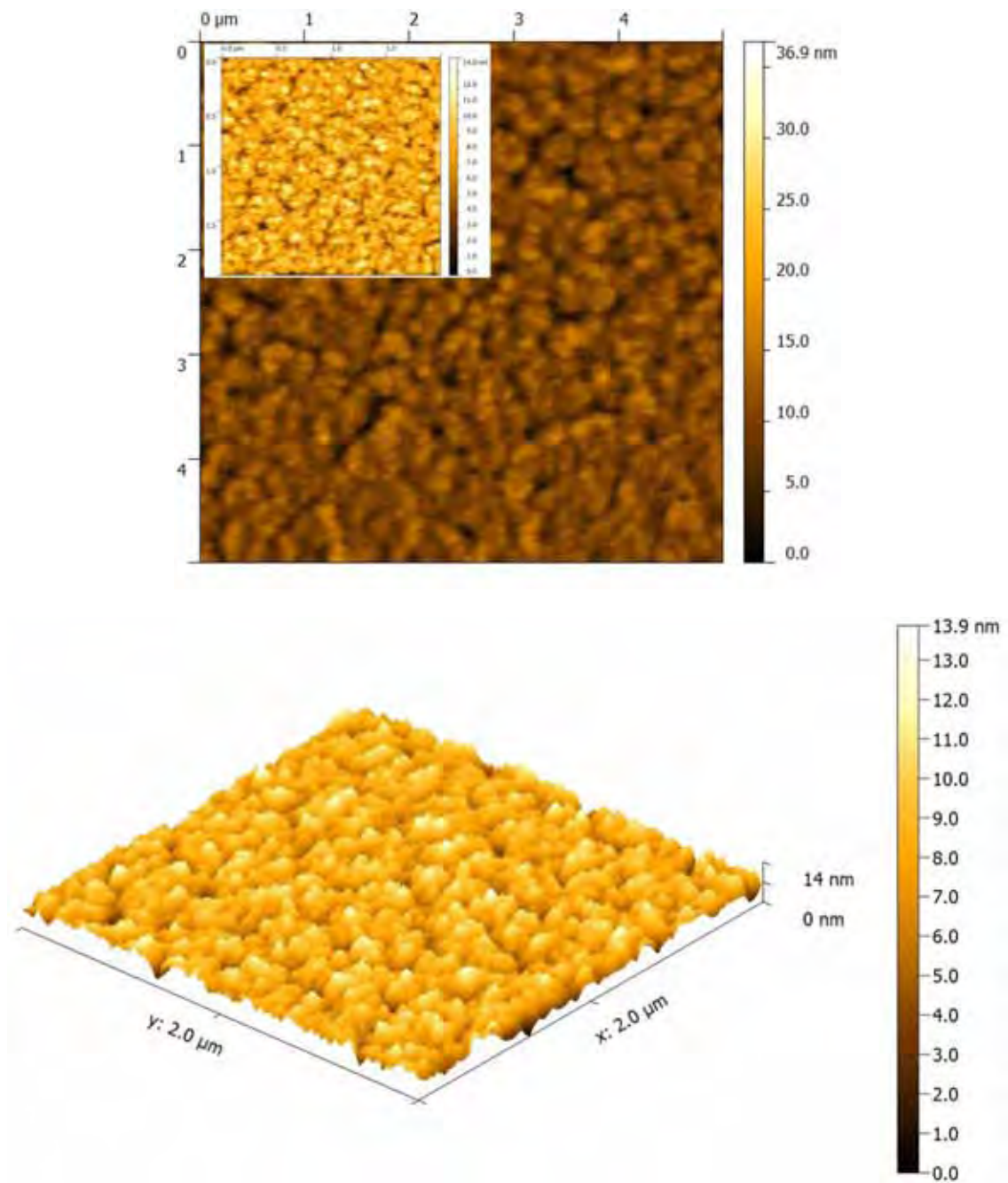


Figura 40: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino SFTO 10 depositado sobre Si/SiO₂/Ti/Pt

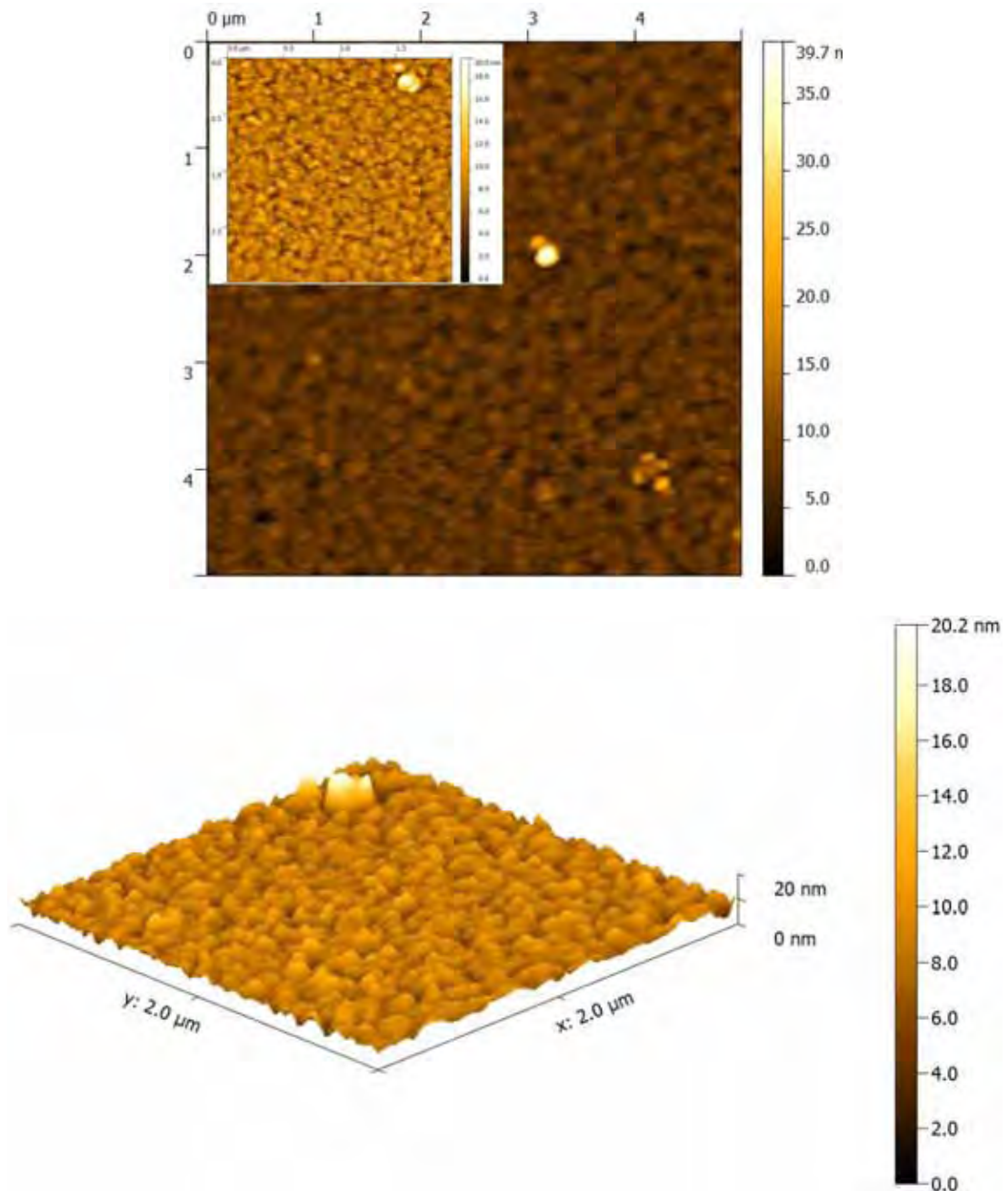


Figura 41: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino SNTO 5 depositado sobre Si/SiO₂/Ti/Pt

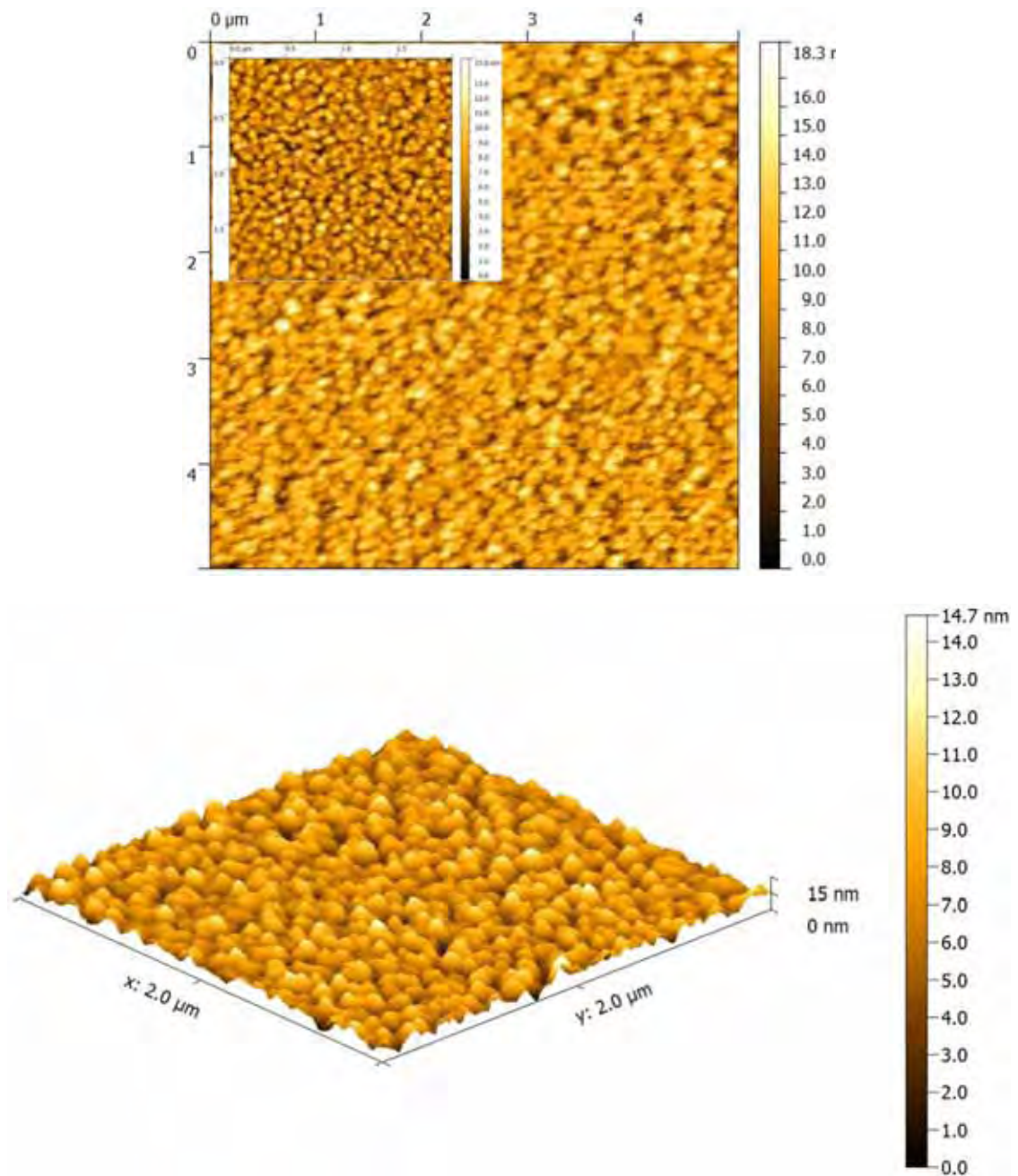


Figura 42: Imagem obtida por microscopia de força atômica (MFA) para o filme fino SNT0 10 depositado sobre Si/SiO₂/Ti/Pt

4.2.6 Caracterização elétrica dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt

Os filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt foram caracterizados quanto às suas propriedades elétricas, constante dielétrica, perda dielétrica e ferroeletricidade. Na Figura 43 está apresentado o gráfico da constante dielétrica e na Figura 44 a perda dielétrica em função da frequência

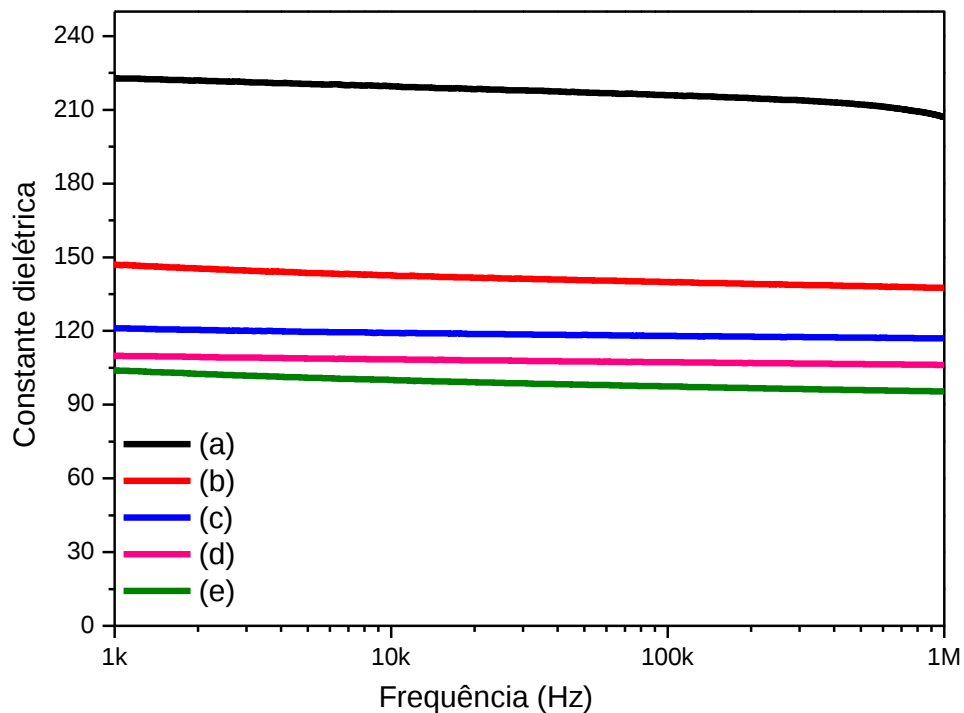


Figura 43: Curvas das constantes dielétricas para os filmes finos (a)STO, (b)SFTO 5, (c)SFTO 10, (d)SNT0 5, (e)SNT0 10 depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt

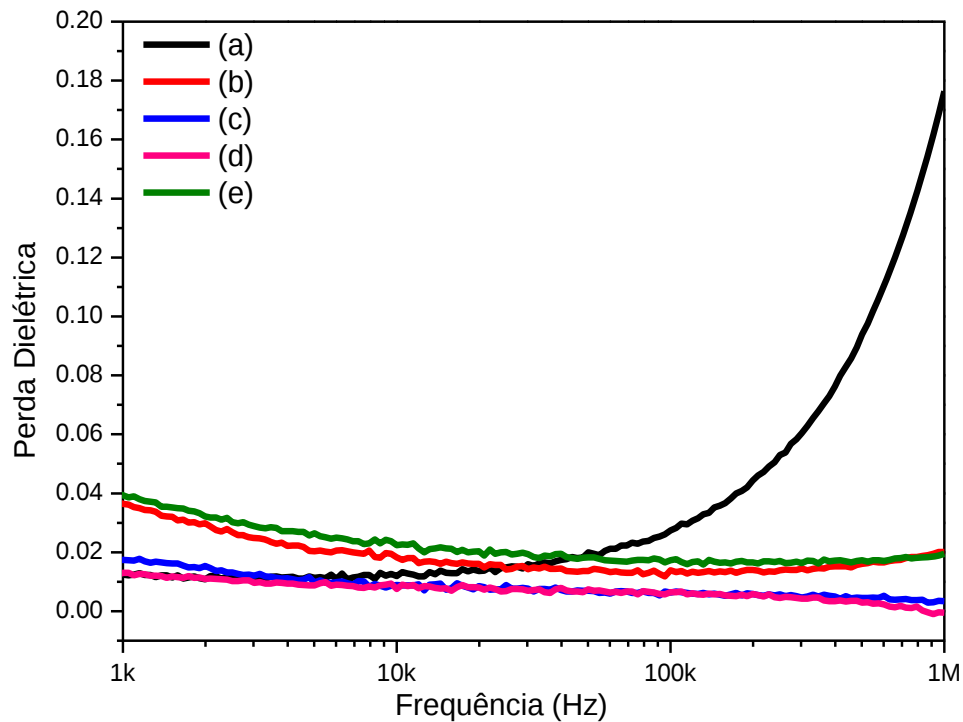


Figura 44: Curvas das perdas dielétricas para os filmes finos (a) STO, (b) SFTO 5, (c) SFTO 10, (d) SNT0 5, (e) SNT0 10 depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt

A constante dielétrica (K) dos filmes finos foi calculada pela equação $K = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot A$, onde C é a capacitância, d é a espessura do filme fino nanoestruturado, A é a área do eletrodo, ϵ_0 é a permissividade no vácuo e k é a constante dielétrica.

Neste trabalho foram obtidas constantes e perda dielétricas próximo ao que tem sido encontrado na literatura (Tabela 7). Pontes e colaboradores, 2001, prepararam filmes finos STO pelo método Pechini e obtiveram constante e perda dielétrica, próximo a 250 e 13% em 100KHz.

De acordo com as Figuras 43 e 44, foram observadas que a constante e a perda dielétrica do sistema STO diminuíram com a substituição por Fe e Ni, variando com a concentração de substituintes. Ye e colaboradores (2009) relataram que, no caso do STO, quando substituído por metal de transição, há uma diminuição do tamanho médio de grãos e isso conduz à diminuição da constante e da perda dielétrica

em altas frequências. (BANERJEE, MUKHERJEE, MAITRA, 2012; HOFMAN, HOFFMAN, WASER, 1997; JEON, SEO, YOON, 2001).

Tabela 7: Dados obtidos pela caracterização elétrica dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt a 100kHz

Amostra	Constante dielétrica	Perda dielétrica
STO	216	0,027
SFTO 5	140	0,013
SFTO 10	117	0,005
SNT0 5	107	0,005
SNT0 10	97	0,017

Além disso, nas Figuras 43 e 44 foram observados que os filmes finos que sofreram substituição mantiveram a constante e perda dielétrica estáveis com a variação da frequência, indicando que esse material é um grande candidato a aplicações que requerem estabilidade em altas frequências.

A Figura 45 apresenta as curvas de capacitância versus voltagem aplicada para os filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10). Esse gráfico apresenta duas medidas: uma varredura de um campo elétrico negativo para o positivo (*sweep up*), e uma varredura do campo positivo para o negativo (*sweep down*). De acordo com a literatura, filme fino STO possui características paraelétricas em temperatura ambiente, ou seja, as curvas das medidas de “*sweep up*” e “*sweep down*” são sobrepostas devido à falta de uma efetiva polarização local e de longo alcance. Sendo

assim, essa análise confirma a natureza cúbica para esse sistema, à temperatura ambiente, a qual foi confirmada por análise de DRX, micro-Raman e FT-IV.

Com a incorporação dos íons Fe e Ni não ocorreu alteração na característica paraelétrica do filme fino STO. Qiu e colaboradores estudaram a relação da substituição por Fe em uma matriz ferroelétrica à temperatura ambiente, o BaTiO_3 , no qual se observou que, após a substituição com Fe, o caráter ferroelétrico da matriz diminuiu mesmo em concentrações pequenas de substituinte (GONG e colaboradores, 2007; JEON, SEO, YOON, 2001; SHEN-YU e colaboradores, 2010)

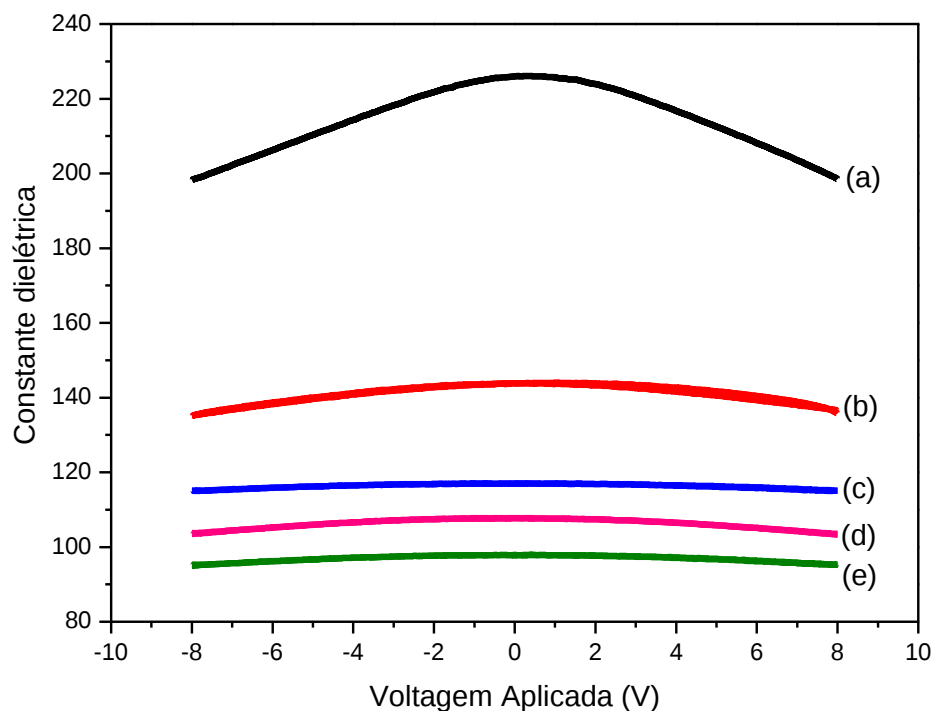


Figura 45: Capacitância versus voltagem aplicada (curvas C-V) do filme fino STO, (b) SFTO 5, (c) SFTO 10, (d) SNT0 5, (e) SNT0 10 depositado sobre substrato de $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti/Pt}$

4.2.7 Caracterização óptica dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato de SiO_2

Nas Figuras 46 e 47, estão apresentados os espectros de transmitância versus comprimento de onda dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10), depositados sobre substrato SiO_2 , num comprimento de onda entre 200 a 1200 nm.

Para melhor visualização dos espectros, eles estão apresentados em dois gráficos.

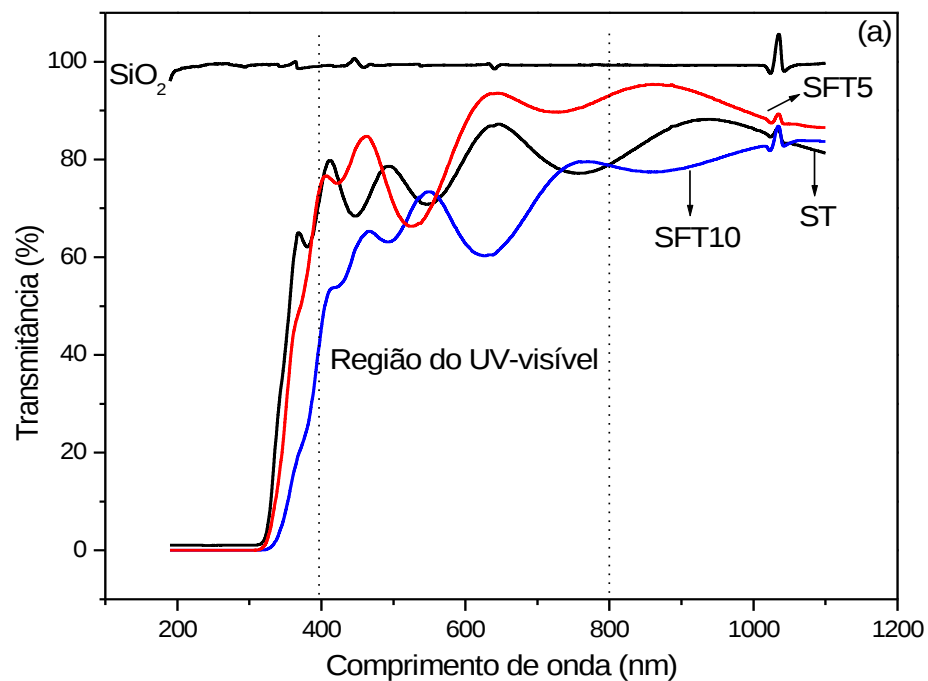


Figura 46: Curvas de transmitância dos filmes finos STO e SFTO(5 e 10) depositados sobre substrato SiO_2

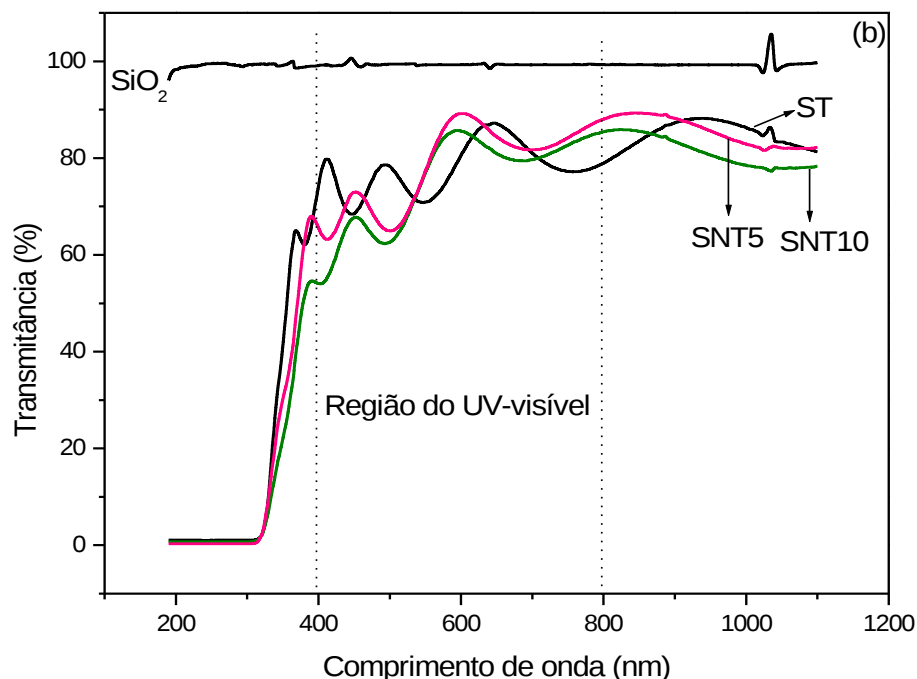


Figura 47: Curvas de transmitância dos filmes finos STO e SNT0(5 e 10) depositados sobre substrato SiO_2

Os filmes finos para aplicação como TCO, como já citado na seção 1.4, deve possuir uma transmitância acima de 80% na região do UV-visível. De acordo com as Figuras 46 e 47, os filmes finos apresentaram alta transparência na região do UV-visível com transmitância próxima a 80%, porém, devido às substituições, em alguns comprimentos de onda ocorre a diminuição da transmitância, pois, com a substituição, a resina e os filmes mudam de cor de acordo com cada cátion, ferro alaranjado e níquel verde (ZHU e colaboradores, 2008). A alta transmitância, ainda, indica que os filmes finos possuem microestrutura cristalina e homogênea, corroborando as imagens obtidas por FEG (BAO e colaboradores, 1998; SHEN-YU e colaboradores, 2010; WU, ZHANG, ZHAN, 2010).

A partir desses resultados foi possível determinar o *band gap* de cada um dos filmes finos.

O gráfico com os respectivos *band gap* e o *inset* das fotografias dos filmes finos que mostram sua transparência, estão apresentados nas Figuras 48 e 49.

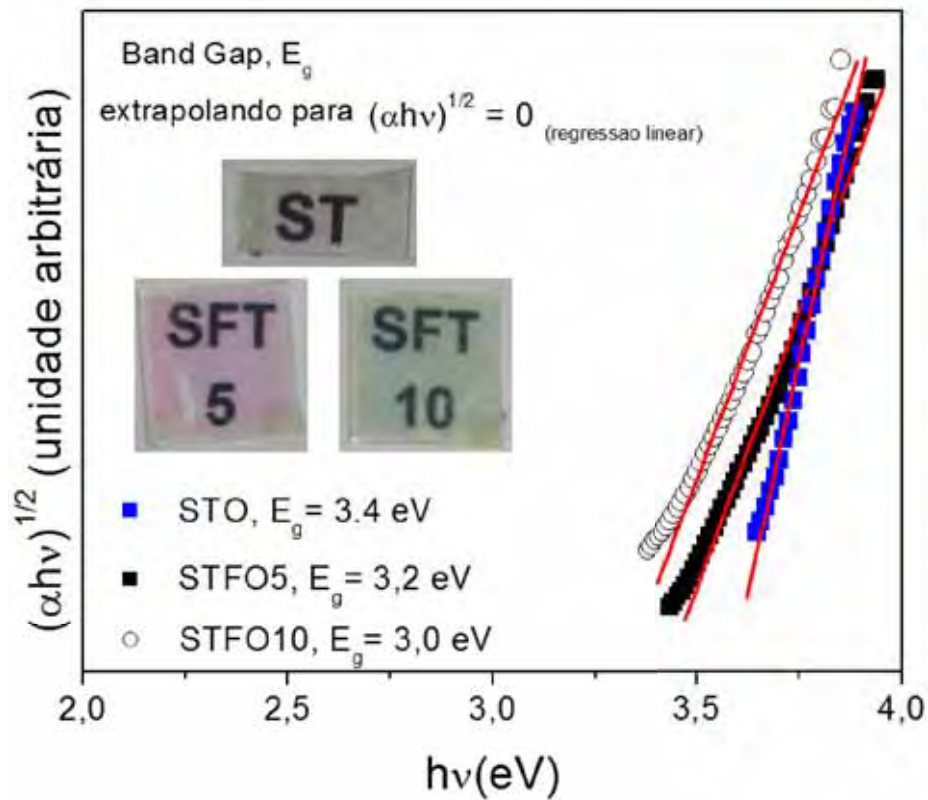


Figura 48: Determinação do *band gap* dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) depositados sobre SiO_2

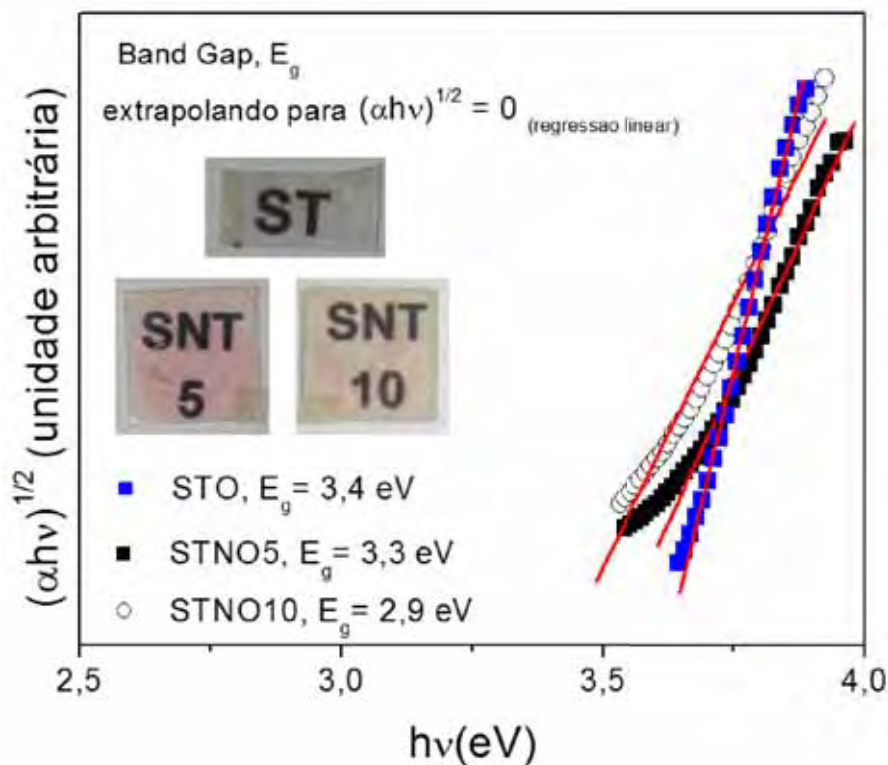


Figura 49: Determinação do *band gap* dos filmes finos STO e SNTO(5 e 10) depositados sobre SiO₂

Bao e colaboradores (2001) relataram, em seu trabalho, a correlação entre a espessura dos filmes finos e os valores de *band gap*, em que observaram que o *band gap* do filme fino, com espessura abaixo de 200 nm, apresentou *band gap* maior e, acima dessa espessura, o *band gap* do filme fino diminuiu. Como relatado na seção 4.3.4 do FEG, o filme fino SFTO10 apresentou maior espessura e, conseqüentemente, o menor *band gap* (KONGWUT e colaboradores, 2010). Além disso, os valores obtidos do *band gap* referentes aos filmes finos substituídos estão coerentes com a literatura, podendo ser citado o trabalho de Wu e colaboradores (2010) observaram a diminuição do *band gap* com a substituição por Ni no sistema BTO. A diminuição do *band gap* é atribuída às vacâncias de oxigênio, impurezas, distorções das ligações, defeitos na estrutura os quais modificações nos níveis eletrônicos localizados no *band gap* do material.

Na Tabela 8 estão apresentados valores dos *band gaps* obtidos experimentalmente.

Tabela 8: Valores dos *band gap* obtidos experimentalmente

Amostras	<i>Band gap</i> (eV)
STO	3,4
SFTO 5	3,2
SFTO 10	3,0
SNT0 5	3,3
SNT0 10	2,9

A Figura 50 apresenta o gráfico do índice de refração em função do comprimento de onda dos filmes finos STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) que foi calculado a partir do método do envelope (MANIFACIER e colaboradores, 1976; WANG e colaboradores, 2008), apresentado na seção 3.5.8. O índice de refração dos filmes finos, analisado no comprimento de onda entre 350 a 750nm, diminuiu com o aumento do comprimento de onda, sendo que os substituídos apresentaram maior índice de refração do que o filme fino puro, com semelhante comportamento ao do *band gap*. Esse comportamento, de acordo com Kongwut e colaboradores (2010), está relacionado com a cristalinidade e densidade dos filmes finos, estando de acordo com as imagens obtidas por FEG, seção 4.3.4., cujo filmes finos, apresentaram alta densidade.

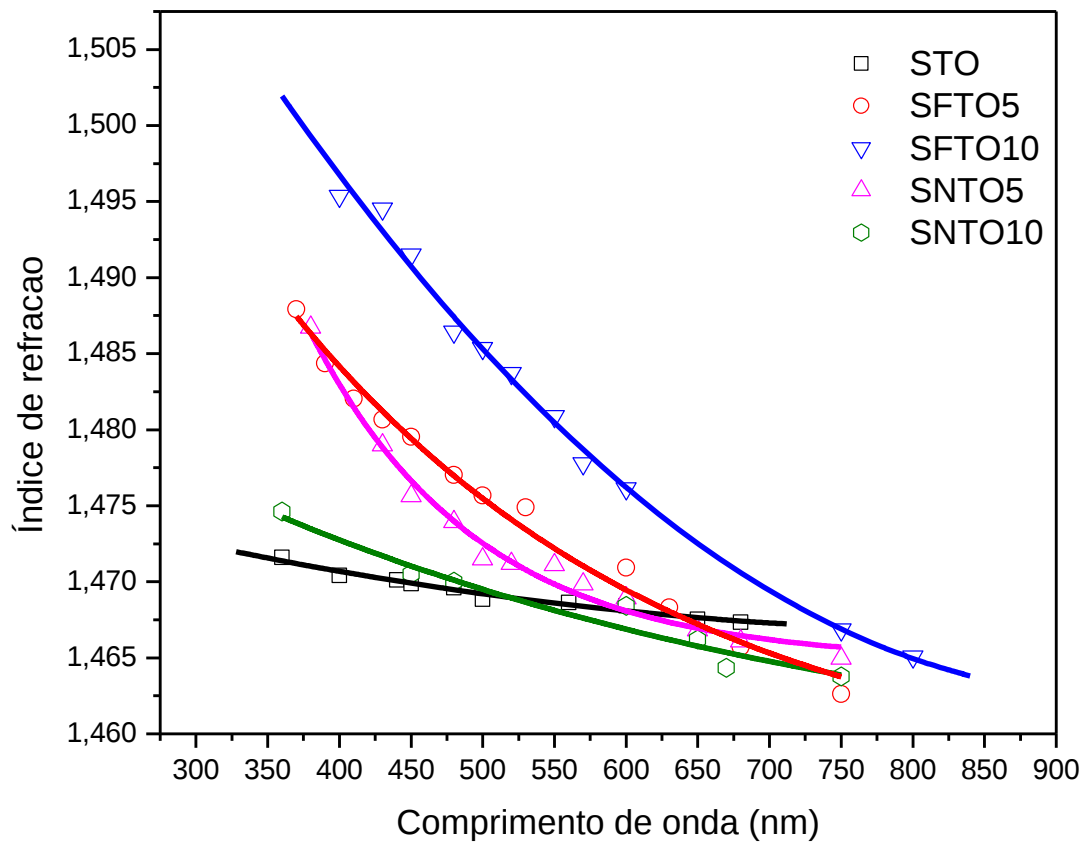


Figura 50: Índice de refração dos filmes finos em função do comprimento de onda

5. CONCLUSÃO:

No presente trabalho, foram estudadas amostras do sistema STO, SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10), na forma de pó e filme fino, onde através da caracterização estrutural por difração de raio X, observou-se a incorporação dos cátions Fe e Ni no sistema STO e, devido a substituição, os ângulos de difração se deslocaram para ângulos menores indicando distorção e tensão na estrutura. A caracterização por micro-Raman e FT-IV corroborou com os resultados obtidos pela difração de raio X, indicando a incorporação dos cátions Fe e Ni no sistema STO e, que possivelmente ocorreu a incorporação dos cátions no sítio A do STO, como foi proposto pelo trabalho, através do não surgimento de banda nos comprimentos de onda característicos do Fe e Ni no sítio B. Ainda, o método de Rietveld, mostrou que os dados obtidos experimentalmente estão próximos dos valores teóricos.

As microscopias FEG e MFA revelaram superfícies com microtrincas, crescimento homogêneo, com formação de grãos nanométricos e baixa rugosidade média quadrática.

Através das caracterizações elétricas, observou-se que a constante e perda dielétrica do sistema STO diminuem e se mantem muito estáveis em função da frequência após as substituições e também que seu caráter paraelétrico não foi alterado, visto que Fe e Ni, de acordo com a literatura, diminuem a ferroeletricidade.

Os espectros de UV-Vis demonstraram que todos os sistemas apresentaram alta transmitância na região do uv-visível, o índice de refração dos filmes finos decresceram em função do comprimento de onda e, os filmes finos SFTO(5 e 10) e SNT0(5 e 10) apresentaram índices de refração maiores do que o

filme fino STO e, os cálculos de *band gap*, observou-se que o *band gap* diminui devido à substituição do sistema STO que está associada com vacâncias de oxigênio, impurezas, distorções nas ligações e defeitos na estrutura.

Assim, a partir dos resultados obtidos, concluímos que a proposta inicial do trabalho, de substituição do Fe ou do Ni no sítio do Sr do sistema STO, foi atingida, enfatizando o fato de ser uma proposta diferente do que se encontra na literatura, na qual apresenta trabalhos com a proposta Fe e Ni no sítio do Ti.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMRANI, A. E. et al. *Electronic transport and optical properties of thin oxide films*. **Thin Solid Films**, v.518, p.4582 – 4585, 2010.

BANERJEE M., MUKHERJEE S., MAITRA S., *Synthesis and characterization of nickel oxide doped barium strontium titanate ceramics*, **Ceramic** v.58, p. 99 – 104, 2012.

BAO, D. et. al. *Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO₃ thin films*. **Applied Physics Letters**, v.79, p.3767-3769, set. 2001.

BAO, D. et. al. *Structure and optical properties of SrTiO₃ thin films prepared by a sol-gel technique*. **Physics State Solid**, v.169, p.227 – 233, 1998.

BEDNORZ, J.G., MULLER, K.A., *Perovskite-type oxides: The new approach to high-T, superconductivity*. **IBM Research Division**, 1987.

BENTHEM, K. et al. *Bulk electronic structure of SrTiO₃ : Experiment and theory*. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 12, p. 6156 – 6164, 2001.

BHALLA A.S., GUO R., ROY R. *The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology*. **Material Research Innovations**, v.4, n.3, p. 3 - 26 2000.

CAI H. L., WUB X. S., GAO J., *Effect of oxygen content on structural and transport properties in SrTiO_{3-x} thin films*. **Chemical Physics Letters**, v.467, p.313–317, 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**, 7ª edição, Editora LTC (Livros Técnicos e Científicos), 2008.

CARRERAS, P. et al. *Electrical and optical properties of Zn–In–Sn–O transparent conducting thin films*. **Thin Solid Films**, v.520, p.1223 – 1227 , 2011.

CHEN S.C., KUO T.Y., SUN T.H., *Microstructures, electrical and optical properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films by radio frequency reactive sputtering*. **Surface & Coatings Technology**, v.205, p.236–240, 2010.

COSTA M.G.S., **Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário**. 2009. 106f. Tese (Doutorado – Instituto de Química) Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

DANG N.V. et al., *Structural, optical and magnetic properties of polycrystalline BaTi_{1-x}FeO₃ ceramics*. **Journal of Applied Physics**, v.110, p. 0493914, 2011.

DAVIES P.K. et al. *Crystal chemistry of complex Perovskites: new cation-ordered dielectric oxides*. **Annual Review Materials**, v.38, p.369-401, 2008.

DAWBER M., RABE K. M., SCOTT J. F., *Physics of thin-film ferroelectric oxides*. **Reviews of Modern Physics**, v.77, p.1083 – 1130, 2005.

DERBENWICK, G. F., ISAACSON, A. F., *Ferroelectric memory: on the brink of breaking through*. **Circuits & Devices**, v.20, p.20 – 30, 2001.

DIAO, X. G. et al. *Magnetic properties of Perovskite-type Fe–Ni nitrides γ' -(Fe_{1-x}Ni_x)₄N (0 < x < 0.9)*. **Journal of Applied Physics**, v.85, p.4485 - 4487, 1999.

DOLE, M. N. et al. *Advance Applications of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v.7, p.159 – 166, 2011.

DUYGU, D. et al. *Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy for Biological Studies*, **Journal of Science**, v.22, p.117 – 121, 2009.

EGILMEZ, M. et al. *Origin of magnetism in La and Fe doped SrTiO_{3-δ} films*. **Journal of Applied Physics**, v.108, p. 123912, 2010.

FONG, D. D. et al. *Ferroelectricity in ultrathin Perovskite films*. **Science**, v.304, p.1650 – 1653, jun. 2004.

GOBBO, L.A., **Aplicação da Difração de Raios-X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland**. 2009. 194f. Tese (Doutorado - Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia), Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2009.

GONG, J. et al. *Improvement in dielectric and tunable properties of Fe-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films grown by pulsed-laser deposition*. **IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control**, v. 54, p. 2579 – 2581, 2007.

HADDADI, K. et al. *First-principles investigation of the ternary scandium based inverse-perovskite carbides Sc₃AC (A= Al, Ga, In and Tl)*. **Solid State Sciences**, v.14, p. 175-1185, 2012.

HAMIE, A. et al. *Structural, optical, and magnetic properties of the ferromagnetic semiconductor hematite-ilmenite Fe_{2-x}Ti_xO_{3-δ} thin films on SrTiO₃(001) prepared by pulsed laser deposition*. **Journal of Applied Physics** v.108, p. 093710, 2010.

HARA, T. et al. *Oxygen sensing properties of SrTiO₃ thin films*. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.47, p.7486 – 7489, 2008.

HARA, T., ISHIGURO T. *Oxygen sensitivity of SrTiO₃ thin film prepared using atomic layer deposition*. **Sensors and Actuators B**, v.136, p.489–493, 2009.

HO, I. et. al, *A 1.0 Mbit SBT ferroelectric memory with trinion cell architecture*. **IEEE**, 2005.

HOFMAN, W., HOFFMAN, S., WASER, R., *Dopant influence on dielectric losses, leakage behaviour, and resistance degradation of SrTiO₃ thin films*. **Thin Solid Films**, v.305, p.66 – 76, 1997.

HOLLER, F.J., SKOOG, D.A., CROUCH, S.R., **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª edição, Bookman, 2009.

ISHIWATA, K., MOCHIZUKI, S., *Structural and optical properties of as-deposited and annealed SrTiO_3 films prepared by laser ablation*. **Physics State Solids**, v.3, n.10, p. 3516–3519, 2006.

JALILI, N., LAXMINARAYANA, K., *A Review of Atomic Force Microscopy Imaging Systems: application to Molecular Metrology and Biological Sciences*. **Mechatronics**, v.14, p.907 – 945, 2004.

JEON, Y., SEO, T., YOON, S., *Effect of Ni doping on improvement of the tunability and dielectric loss of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films for microwave tunable devices*. **Journal Applied Physics**, v.40, p.6496 – 6500, 2001.

JEONG, H., **Trends and Vision for the future memory**, Samsung, 2007

JIA, A. et al. *Synthesis and the effect of calcination temperature on the physical-chemical properties and photocatalytic activities of Ni,La codoped SrTiO_3* . **Journal of Hazardous Materials**, v.178, p.233 – 242, 2010.

JOSHI, P.C., KRUPANIDHI, S.B., *Structural and electrical characteristics of SrTiO_3 thin films for dynamic random access memory applications*. **Journal Applied Physics**, v.73, p.7627 – 7634, 1993.

JUNQUERA, J., GHOSEZ, P. *Critical thickness for ferroelectricity in Perovskite ultrathin films*. **Nature**, v.422, p. 506 – 509, abr. 2002.

KIM, K. et al. *Epitaxial $(\text{La},\text{Sr})\text{TiO}_3$ as a conductive buffer for high temperature superconducting coated conductors*. **Solid-State Electronics**, v.47, p.2177 – 2181, 2003.

KOMOTO, G. **An Introduction to Emerging Memory Technologies**, Intel, 2007.

KONGWUT, O. et al. *Influence of gamma irradiation on the refractive index of Fe-doped barium titanate thin films*. **Thin Solid Films**, v.518, p.7407–7411, 2010.

LARSON, A. C., VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory report LAUR 86-748, 2004.

LIU C., LIU P. *Two kinds of anomalous dielectric phenomena in Pr-doped SrTiO_3 ceramics: The Debye-like and ferroelectric-like behaviors*. **Physica B**, v. 405, p.4881–4885, 2010.

LIU, S., WANG, Y. *A Review of the Application of Atomic Force Microscopy (AFM) in Food Science and Technology*. **Advances in Food and Nutrition Research**, v.62, cap.6, 2011.

MANAN, A. et al. *A Review on Perovskites and investigation into phase and microstructure of PbTiO_3 samples prepared by Mixed Oxide Route*. **J Pak Mater Soc**, 2008.

MANIFACIER, J.C., GASLOT, J., FILLARD, J.P., *A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film*. **Journal Physics E**, v.9, n.11, p. 1002 – 1004, 1976.

MINH, N.V., PHUONG D.T.T., *Dopant effects on the structural, low temperature Raman scattering and electrical transport properties in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoparticles synthesized by sol gel method*. **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 55, p. 255 – 260, 2010.

MITZI, D.B. et al. *Transport, optical, and magnetic properties of the conducting halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$* . **Journal of Solid State Chemistry**, v.114, p.159 – 163, 1995.

MIYAUCHI, M.; TAKASHIO, M., TOBIMATSU H. *Photocatalytic Activity of SrTiO_3 codoped with nitrogen and lanthanum under visible light illumination*. **Langmuir**, v.20, p. 232-236, 2004.

NERI, G. et al. *Resistive λ -sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO_3 nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)*, **Sensors and Actuators B**, v.126, p.258–265, 2007

NILSEN W.G., SKINNER J.G., *Raman Spectrum of Strontium Titanate*. **The journal of Chemical Physics**, v.48, p.2240-2247, 1968.

OHLY, C. et al. *Electrical conductivity and segregation effects of doped SrTiO_3 thin films*. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.1673 – 1676 ,2001.

PAIVA-SANTOS, C.O., **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do método de Scarlett-Madsen**, Instituto de Química UNESP Araraquara.

PECHINI, M. *“Method of preparing lead and alkaline – earth titanates and niobates and coatings method using the same to form a capacitor*. **US Patent No 3.330.796**, jul. 1967.

PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G. *Chemical structures and performance of Perovskite oxides*. **Chemical Review**, v.101, p.1981 – 2017, 2001.

PONTES, D.S.L., **Filmes finos ferroelétricos do tipo PBCT, PBST e PCST: estudo experimental e teórico**. 2012. 104f. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista, UNESP, Bauru, 2012.

PONTES, F. M. et al. *Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO_3 thin films prepared by chemical solution route*. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p. 419 – 426, 2001.

PONTES, F. M. et al. *Synthesis, Ferroelectric and Optical Properties of (Pb,Ca)TiO₃ Thin Films by Soft Solution Processing*. **Journal of Sol-Gel Science And Technology**, v.27, p.137 – 147, jul. 2003.

QIAN, L. et al. *Influence of Ni-dopant on structural and optical properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films by sol-gel technique*. **Journal of Physics: Conference Series**, v.276, p.012183, 2011.

QIAO, H. et al. *Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by anodic arc plasma method*. **Journal of Nanometarials**, 2009.

QIN, S. et al. *Micro-raman study of perovskites in the CaTiO₃-SrTiO₃ system*. **Journal Chemistry Society**, p. 3751 – 3755, 2002.

RAVICHANDRAN, J. et al. *An Epitaxial Transparent Conducting Perovskite Oxide: Double-Doped SrTiO₃*. **Chemistry of Materials**, v.22, p.3983-3987, 2010.

REN, S. et al. *Transport properties in iron–iron oxide film near percolation threshold*. **Journal of Alloys and Compounds**, v.465, p.417– 421, 2008.

RIGHI, L. et al. *Influence of Fe in giant magnetoresistance ratio and magnetic properties of La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO₃ perovskite type compounds*. **Journal Applied Physics**, v.81, p.5767 – 5769, 1997.

ROMERO, R. et al. *Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis*. **Thin Solid Films**, v.518, p.4499– 4502, 2010.

RONNEBRO, E. et al. *Investigation of the Perovskite related structures of NaMgH₃, NaMgF₃ and Na₃AlH₆*, **Journal Alloys and Compounds**, v.299, p.101 – 106, 2000.

ROSA, A.M., **Análise Morfológica de Filmes Finos de Óxido de Zinco**. 2013. 93f. Dissertação (Mestrado pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista, UNESP, Sorocaba, 2013.

SAJI K.J., JAYARAJ M.K. *Optical and electrical properties of co-sputtered amorphous transparent conducting zinc indium tin oxide thin films*. **Thin Solid Films**, v.516, p.6002 – 6007, 2008.

SANTOS, C.M., **Síntese e caracterização de compostos HoMn_{1-x}(Ni,Co)xO₃**. 2011. 106f. Tese (Doutorado - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista UNESP – Bauru, 2011.

SAP, J.A. et al. *Extraction of optical properties of flat and surface-textured transparent conductive oxide films in a broad wavelength range*. **Thin Solid Films**, v.520, p.1096 – 1101, 2011.

SCHWARTZ, R. W., *Chemical solution deposition of Perovskite thin films*, **Chemical Materials**, v.9, p.2325-2340, 1997.

SHEN-YU, Q. et al. *Phase evolution and room temperature ferroelectric and magnetic properties of Fe-doped BaTiO₃ ceramics*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.20, p. 1911 – 1915, 2010.

SILVA, L.F., **Síntese e Caracterização do Composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ Nanoestruturado**. 2009. 98f. *Dissertação* (Mestrado - Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SILVA, M.R.S., **Obtenção de pós e filmes finos do sistema SrTiO₃:Nd**. 2010. 220f. *Tese* (Doutorado - Universidade Federal da Paraíba), 2010.

SILVA, L. F. et al., *An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles*. **Materials Chemistry and Physics**, v.125, p.168 – 173, 2011.

SON, J. et al. *Epitaxial SrTiO₃ films with electron mobilities exceeding 30,000 cm² V⁻¹ s⁻¹*. **Nature Materials**, v.9, p.482 – 484, 2010.

SUETAKA, W., YATES J.T., **Surface Infrared and Raman Spectroscopy – Methods and Applications**, Editora Plenum, 1995.

TAI, L., LESSING, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors, **Journal Materials Research**, v. 7, nº 2, 1992.

VENABLES J.A., COX G. *Computer Modelling of Field Emission Gun Scanning Electron Microscope Columns*, **Ultramicroscopy** v.21, p.33 – 46, 1987.

WANG, H. et al. *Optical and transport properties of Sb-doped SrTiO₃ thin films*. **Journal of Applied Physics**, v 90, n 9, p. 4664 – 4667, 2001

WANG, J. et al. *Microstructure, dielectric and optical properties of compositionally graded Ba_{1-x}Sr_xTiO₃*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p. 542 – 545, 2008.

WILSON E.B., DECIUS J.C., CROSS P.C. *Molecular Vibrations*, Editora Dover, 1980.

WOOD D. L., TAUC J. *Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors*. **Physical Review B**. v.5, p.1972, 3144.

WU, H., ZHANG, R., ZHAN, Y.G. *Dielectric properties in strained SrTiO₃ thin film*. **Physics Letters A** v.374, p.4779–4783, 2010.

WU, M. et al. *Composition dependence of optical constants in ferroelectric Ba(Ti_{1-x}Ni_x)O₃ thin films by optical transmittance technique*. **Thin Solid Films**, v.518, p. 7007 – 7011, 2010.

YANG, J. et al. *Structural and optical properties of Ba(Ti_{1-x}Ni_x)O₃ thin films prepared by sol-gel process*. **Applied Surface Science**, n. 256, p. 17–20, 2009.

YE, Y., GUO T., *Dielectric properties of Fe-doped $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ thin films fabricated by the sol-gel method*. **Ceramics International**, v.35, p. 2761 – 2765, 2009.

YIN, J., YE, J., ZOU, Z., *Enhanced photoelectrolysis of water with photoanode Nb:SrTiO₃*. **Applied Physics Letters**, v.85, n.4, p. 689 – 691, 2004.

YOUNG R. A., **The Rietveld Method**. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.

ZEMAN M., in: Poortmans J., V. Archipov (Eds.), **Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications**, Wiley, p. 173, 2006.

ZHU, Y. et al. *UV-visible spectra of perovskite iron-doped $Ba_{0.72}Sr_{0.28}TiO_3$* . **Materials Letters**, v. 62, p. 407–409, (2008).