

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JOÃO ELIAS FIGUEIREDO SOARES RODRIGUES

ORDENAMENTO EM PEROVSQUITAS COMPLEXAS

SÃO LUÍS

2012

JOÃO ELIAS FIGUEIREDO SOARES RODRIGUES

ORDENAMENTO EM PEROVSQUITAS COMPLEXAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

ORIENTADOR:

PROF. DR. CARLOS WILLIAM DE ARAÚJO PASCHOAL

CO-ORIENTADOR:

PROF. DR. ADEILTON PEREIRA MACIEL

SÃO LUÍS

2012

RODRIGUES, JOÃO ELIAS FIGUEIREDO SOARES.

Ordenamento em Perovskitas Complexas / João Elias Figueiredo Soares Rodrigues. – 2012.

119 f

Impresso por computador (Fotocópia).

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal

Co-Orientador: Adelson Pereira Maciel.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.

1. Física do Estado Sólido. 2. Perovskitas Complexas. 3. Ordenamento Estrutural. 4. Filmes Finos. 5. Pechini I. Título

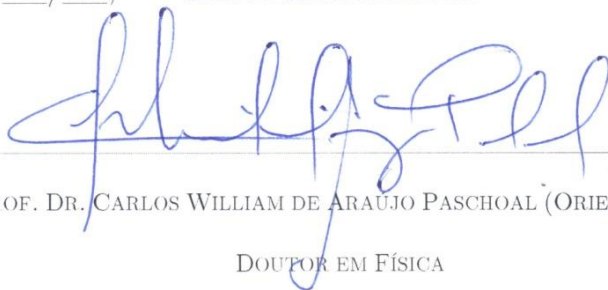
CDU 539.2

JOÃO ELIAS FIGUEIREDO SOARES RODRIGUES

Ordenamento em Perovskitas Complexas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada em 28/07/12, BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. CARLOS WILLIAM DE ARAUJO PASCHOAL (ORIENTADOR)

DOUTOR EM FÍSICA

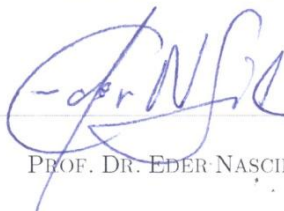
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO



PROF. DR. ADEILTON PEREIRA MACIEL (CO-ORIENTADOR)

DOUTOR EM QUÍMICA

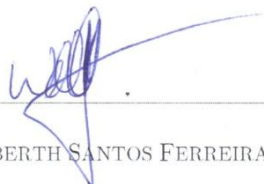
UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO



PROF. DR. EDER NASCIMENTO SILVA

DOUTOR EM FÍSICA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO



PROF. DR. WELBERTH SANTOS FERREIRA

DOUTOR EM FÍSICA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO

Dedicatória

Aos meus pais Aíla Maria e Dorival de Oliveira e a minha irmã Letícia

À memória daqueles que revolucionaram o pensamento humano

À Débora

Agradecimentos

Ao Deus misericordioso que a mim concedeu o dom da vida e por ter estado ao meu lado nos momentos mais críticos nos quais muitas vezes pensei em recuar.

Aos meus pais Aíla Maria e Dorival de Oliveira pelo amor infindável, carinho, dedicação e cuidado prestados à minha formação como ser humano e cidadão brasileiro.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal pela orientação, fraterna amizade e conselhos durante as iniciações científicas e o mestrado. Agradeço por ter representado para mim um exemplo de profissional, pai e amigo, em especial pela paciência demonstrada em vista das minhas decisões e escolhas.

Ao Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel pelas valiosas sugestões e dicas fundamentais para o desenvolvimento do presente trabalho repassadas durante os diálogos no NCCA/UFMA e à Débora Morais Bezerra pela incondicional presteza no desenvolvimento dos precursores poliméricos.

Ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala pela recepção calorosa na Universidade Federal do Ceará durante as medidas de difração de raios X, espectroscopia Raman em função da temperatura, mapeamento Raman e AFM junto ao Laboratório de Espalhamento de Luz.

Ao Dr. Alexandre Rocha Paschoal por ter me auxiliado nas medidas de mapeamento Raman e AFM nos filmes finos de BZN, bem como na análise parcial dos resultados obtidos.

Aos Profs. Drs. Clenilton Costa dos Santos e Eder Nascimento Silva pela leitura cuidadosa desta dissertação e contribuições dadas para melhoria do texto.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Física pela formação profissional concedida nos cursos de Mecânica Quântica, Eletrodinâmica e Mecânica Estatística, em especial aos Profs. Drs. Manoel Messias e Antônio Soares.

À Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física na pessoa da funcionária Josy pelo auxílio em problemas de cunho burocrático relativo à minha inscrição no mestrado em Física.

Ao meu amigo Manoel Castro Jr. e a sua esposa Susy por terem me acolhido durante as viagens científicas à Fortaleza/CE e pelos momentos de descontração. Um grande abraço Manoel e Susy.

Aos nobres amigos e companheiros do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância/UFMA pelas lutas, decepções e vitórias que passamos juntos durante os últimos anos, em especial a Rafael, Raffael, Wanessa, Diego, Sônia, Katiane, Rodolpho, Renan, Adriano, Phelipe, Flávio, Francisco, Raimundo e Ulisses.

À Universidade Federal do Maranhão por ter me concedido a oportunidade de realizar a minha formação acadêmica.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMA pela concessão da bolsa de mestrado e investimentos financeiros na realização do trabalho.

“Sem um desvio do normal, progresso é impossível.”

Frank Zappa.

RESUMO

Neste trabalho, desenvolveu-se a síntese e as propriedades de perovsquitas complexas com fórmula geral $Ba_3MNb_2O_9$, onde $M = Ca$ (BCN) e Zn (BZN), na forma de cerâmicas em pó, pastilhas sinterizadas e filmes finos obtidos pelo método de Pechini. O alvo do trabalho consistiu na observação da formação da fase perovsquita ordenada e parcialmente ordenada na forma 1:2 através das medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman dos sistemas em estudo. Abordaram-se sucintamente os aspectos estruturais e propriedades gerais em perovsquitas simples e complexas, enfatizando nesta última a importância da fase ordenada nas propriedades físicas. A teoria fenomenológica de Landau foi empregada no entendimento da dinâmica da transição de fase ordem-desordem nos ordenamentos convergente e não convergente. Realizou-se a sondagem da cinética de cristalização das cerâmicas em pó de BCN e BZN, observando-se a formação da fase parcialmente ordenada livre de impurezas a partir de $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ com tamanho médio das partículas estimado em 100 nm. Mediante o ajuste dos espectros Raman coletados, correlacionou-se ambas a posição e a largura das bandas próximas a 800 cm^{-1} com a temperatura de calcinação a partir do comportamento do modo *stretching* A_{1g} . Mostrou-se a formação da fase parcialmente ordenada de BCN em pastilhas sinterizadas a $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$, cujo parâmetro de ordem estimado pelos espectros Raman aproximou-se de 0,97. Por outro lado, o parâmetro de ordem estimado pela difração de raios X chegou a 0,50 em pastilhas de BZN sinterizadas pelo método cerâmico de alta temperatura. Por fim, mapeou-se a impureza de niobato de bário na superfície dos filmes finos de BZN através de mapas Raman no plano $x-y$. Medidas de mapeamento Raman em profundidade revelaram que tais filmes possuem espessuras entre 1,7 μm e 2,1 μm .

Palavras-chave: Perovsquita complexa, Ordenamento estrutural 1:2, Filmes finos, Pechini.

ABSTRACT

In the present work, it was developed the synthesis and properties of complex perovskites with general formula $\text{Ba}_3\text{MNb}_2\text{O}_9$, where $\text{M} = \text{Ca}$ (BCN) e Zn (BZN), in the form of ceramics powders, sintered pellets, and thin films by Pechini method. The key point of the study incorporated the observation of the formation of ordered and partially ordered perovskite phase like 1:2 form by measuring the X-ray diffraction and Raman spectroscopy of the systems under study. It was discussed briefly the general properties and structural aspects in simple and complex perovskites, the latter emphasizing the importance of the ordered phase in physical properties. The phenomenological theory of Landau was employed in understanding the dynamics of order-disorder transition in convergent and non convergent cation ordering. The probing of the kinetics of crystallization of the BCN and BZN ceramic powders was made reaching the formation of partially ordered phase impurities free at $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ with average particle size estimated at 100 nm. By adjusting the collected spectra, we were able to correlate both the position and width of the band near to 800 cm^{-1} with annealing temperature from A_{1g} *stretching* mode behavior. It was showed the formation of partially ordered phase of BCN pellets sintered at $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$, whose order parameter estimated by the Raman spectra approached 0.97. Moreover, the order parameter as estimated by X-ray diffraction reached 0.50 in the BZN sintered pellets by the high temperature ceramic method. Finally, the barium niobate impurity was mapped on the surface of the BZN thin films using Raman maps in the x - y plane. Measurements revealed that Raman depth in such films have thicknesses between 1,7 μm and 2,1 μm .

Keywords: Complex perovskite, 1:2 Structural ordering, Thin films, Pechini.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. PEROVSQUITA IDEAL	1
1.2. PEROVSQUITA COMPLEXA	6
1.2.1. Ordenamento 1:2.....	10
1.3. OBJETIVO DO TRABALHO.....	14
1.3.1. BCN.....	14
1.3.2. BZN	16
2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	19
2.1. SÍNTESE CERÂMICA	19
2.1.1. Método Cerâmico de Alta Temperatura.....	20
2.1.2. Método Químico.....	20
2.1.3. Métodos de Deposição Química de Filmes Finos.....	23
2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	25
2.2.1. Difração de Raios X de pó.....	25
2.2.2. Espectroscopia Raman.....	26
2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
2.2.4. Microscopia de Força Atômica	28
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
3.1. PÓS CERÂMICOS DE BCN E BZN	29
3.2. ORDENAMENTO POR TRATAMENTO TÉRMICO	41
3.3. ESPECTROS RAMAN DO BCN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	54
3.4. FILMES FINOS DE BZN.....	58
4. CONCLUSÕES	70

5. PERSPECTIVAS.....	72
6. APÊNDICE.....	73
6.1. TEORIA FENOMENOLÓGICA PARA O ORDENAMENTO	73
6.2. PROBLEMA DO SPIN-COATING.....	81
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

Lista de Símbolos e Abreviações

PMN	$\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$
PMT	$\text{Pb}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$
CCN	$\text{Ca}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$
BCN	$\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$
BZN	$\text{Ba}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$
BMT	$\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$
BZT	$\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9$
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
SAED	Selected Area Electron Diffraction
t	Fator de Tolerância
Q	Parâmetro de Ordem
ϵ_r	Permissividade Elétrica Relativa
\hat{Q}	Fator de Qualidade
$\tan\delta$	Tangente de Perdas
T_c	Temperatura Crítica
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
ICDD	International Centre for Diffraction Data
CSD	Cambridge Structural Database
FWHM	Full Width at Half Maximum
SEM	Scanning Electron Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
CCD	Charge-coupled Device

Lista de Figuras

Figura 1.1. Representação pictórica da perovskita ideal. Os cátions do tipo B estão desenhados na forma de esferas brancas, coordenados na estrutura do octaedro pelos ânions do tipo X em vermelho. No centro do cubo encontra-se o cátion do tipo A (esfera verde) [1].	1
Figura 1.2. Visualização da seção transversal ($x-y$) do octaedro BX_6 (a) e corte transversal paralelo a qualquer uma das faces do cubo a meia-altura da aresta (b).	2
Figura 1.3. Tipo de rotações octaedrais: (a) rotação nula, (b) rotação em fase e (c) rotação fora de fase [11].	4
Figura 1.4. Diagrama das relações de grupo-subgrupo entre os possíveis grupos espaciais das perovskitas simples. As linhas pretas indicam transições de fase de segunda ordem e as linhas vermelhas pontilhadas representam transições de fase de primeira ordem.	4
Figura 1.5. Representação pictórica da célula unitária do sistema supercondutor YBCO (tipo-II), no qual se destacam os planos formados pelas ligações entre subjacentes de Cu-O.	7
Figura 1.6. Diagrama das relações de grupo-subgrupo entre os possíveis grupos espaciais das perovskitas complexas com ordenamento 1:2. As linhas pretas indicam transições de fase de segunda ordem e as linhas vermelhas pontilhadas representam transições de fase de primeira ordem.	9
Figura 1.7. Estrutura cristalina da perovskita ideal (a) e a estrutura ordenada do BZT (b) destacando os planos de Zn e Ta na diagonal do cubo da fase desordenada [39].	11
Figura 1.8. Correlação entre a permissividade elétrica relativa com o fator de tolerância para vários óxidos com ordenamento 1:2 [41].	13
Figura 1.9. Micrografias de HRTEM da cerâmica BCN (a) e padrões de SAED nos eixos da célula pseudo-cúbica (b) $[5 -2 3]$, (c) $[1 -1 -1]$ e (d) $[1 -1 2]$. As reflexões superestruturais estão indicadas pelas setas [55].	15
Figura 1.10. Micrografia de TEM do pós da cerâmica BZN produzido pelo método do gel citrato calcinado a $1000^\circ\text{C}/4\text{h}$ [68].	18
Figura 2.1. Complexo amoniacal de nióbio precipitado (a) e o precursor polimérico (b) [73].	21
Figura 2.2. Fluxograma do processo de obtenção dos pós precursores pelo método de Pechini [73].	22
Figura 2.3. Ilustrações de possíveis erros cometidos no processo de formação de um filme fino depositado por <i>spin-coating</i> [81].	24
Figura 3.1. Difractogramas de raios X dos pós das cerâmicas BCN e BZN calcinados a 700, 900, 1100 e $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$. O símbolo de diamante representa as subfases de BaNb_2O_6 para ambas as amostras de BCN e BZN.	30
Figura 3.2. Célula Unitária trigonal da estrutura $\text{Ba}_3\text{MnNb}_2\text{O}_9$ [67].	31

Figura 3.3. Espectros Raman das cerâmicas BCN e BZN calcinadas a 700, 900, 1100 e 1300°C/2h.....	33
Figura 3.4. Deconvolução dos espectros Raman dos pós de BCN (a) e de BZN (b) calcinados a 1300°C/2h. Dados experimentais (○) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.....	35
Figura 3.5. Deconvolução dos espectros Raman dos pós de BCN (a) e BZN (b) no intervalo 650-950 cm ⁻¹ com variação da temperatura de calcinação. Dados experimentais (○) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.....	37
Figura 3.6. Correlação entre número de onda e largura-a-meia-altura (FWHM) do modo Raman A _{1g} com variação da temperatura de calcinação das perovskitas de BCN e BZN.....	38
Figura 3.7. Micrografias de SEM dos pós cerâmicos de BCN (a)-(b) e BZN (c)-(d) calcinados a 900°C/2h.....	39
Figura 3.8. Distribuição Estatística do Tamanho da Partícula para as micrografias das cerâmicas BCN e BZN.	40
Figura 3.9. Espectros Raman das pastilhas de BCN e BZN sinterizadas a 1300, 1400, 1500 e 1600°C/2h.....	42
Figura 3.10. Espectros Raman das pastilhas de BCN e BZN sinterizadas por 2h, 4h, 8h e 16h/1300°C.....	43
Figura 3.11. Deconvolução do espectro Raman da pastilha de BCN sinterizada a 1600°C/2h. Dados experimentais (○) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.....	45
Figura 3.12. Vibrações livres ativas no Raman do octaedro NbO ₆ [4].	47
Figura 3.13. Deconvolução dos espectros Raman das pastilhas de BCN no intervalo 700-900 cm ⁻¹ com variação da temperatura (a) e do tempo de sinterização (b). Dados experimentais (○) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.....	48
Figura 3.14. Comportamento da quantidade $\psi_{Ca,Nb}$ em função da temperatura e do logaritmo do tempo de sinterização na base 2 das pastilhas de BCN.	49
Figura 3.15. Difratoograma de raios X do pó da perovskita BZN calcinado a 1350°C/8h. Os planos de reflexão cristalográfica estão indexados segundo uma supercélula trigonal em conformidade com a estrutura ordenada.....	51
Figura 3.16. Deconvolução do espectro Raman da pastilha de BZN sinterizada a 1350°C/4h. Dados experimentais (○) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.....	53
Figura 3.17. Espectros Raman em função da temperatura durante o aquecimento (a) e no regime de resfriamento (b) da amostra de BCN 1600°C/2h.....	54
Figura 3.18. Dependência com a temperatura da posição dos modos Raman em torno de 86 cm ⁻¹ , 90 cm ⁻¹ e 134 cm ⁻¹ da cerâmica BCN 1600°C/2h.....	55
Figura 3.19. Dependência com a temperatura da posição dos modos Raman em torno de 250 cm ⁻¹ , 282 cm ⁻¹ e 354 cm ⁻¹ da cerâmica BCN 1600°C/2h.....	56
Figura 3.20. Dependência com a temperatura da posição dos modos Raman em torno de 411 cm ⁻¹ , 754 cm ⁻¹ e 824 cm ⁻¹ da cerâmica BCN 1600°C/2h.....	56

Figura 3.21. Dependência com a temperatura da intensidade normalizada das bandas 12 e 13 da cerâmica BCN 1600°C/2h.	57
Figura 3.22. Difratoograma de raios X dos filmes finos de BZN tratados a 900°C. Percebe-se o aparecimento das reflexões provenientes da platina e do silício. O símbolo de diamante destaca a reflexão provavelmente associada ao titânio.	60
Figura 3.23. Espectros Raman coletados nos filmes finos de BZN cristalizados a 900°C por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 64h (esq.) e cristalizados a 900°C por 4h variando-se o número de deposições (dir.) em atmosfera de ar sintético. Os pontos vermelhos destacados representam os modos vibracionais da subfase BaNb ₂ O ₆	61
Figura 3.24. Mapas Raman no plano <i>x-y</i> coletados na superfície do filme fino de BZN cristalizado a 900°C/64h centralizados nas bandas correspondentes à subfase de BaNb ₂ O ₆ em torno de 860 cm ⁻¹ (a) e 985 cm ⁻¹ (b).	62
Figura 3.25. Micrografia de AFM da superfície de 25 μm ² do filme fino de BZN tratado termicamente a 900°C/4h com seis camadas depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100).	63
Figura 3.26. Micrografia de AFM da superfície de 100 μm ² do filme fino de BZN tratado termicamente a 900°C/4h com seis camadas depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100).	65
Figura 3.27. Mapas Raman nos planos <i>x-y</i> (a) e <i>x-z</i> (b) coletados no filme fino de BZN cristalizado a 900°C/32h centralizados na banda em torno de 100 cm ⁻¹	66
Figura 3.28. Ajustes aplicados ao perfil de iluminação nas medidas de mapeamento Raman em profundidade fazendo-se uso da distribuição gaussiana e lorentziana.	68
Figura 3.29. Espessuras estimadas para filmes finos de BZN variando-se o número de deposições e o tempo de calcinação em 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 64h.	69
Figura 6.1. Comparação entre a entropia configuracional S _{conf} com a entropia de Landau S _L . Ambas igualam-se na situação de ordenamento total (Q = 1). Os cálculos foram realizados para proporções equivalentes de átomos A e B entre dois sítios cristalográficos por célula unitária. A linha tracejada na descreve uma situação na qual a entropia configuracional varia com o quadrado do parâmetro de ordem, válida para valores acima de Q ~ 0,9 [20].	75
Figura 6.2. Gráfico da variação do parâmetro de ordem em função da temperatura. Mostra-se a comparação entre a expansão de Landau L _C e mesma com termos de correção L _{NC} que modificam a curva de Q de forma que haja uma saturação [20].	76
Figura 6.3. Dependência com a temperatura do parâmetro de ordem (a) e o parâmetro de inversão x (b) correspondente ao fator de ocupação do cátion na rede do espinélio definido anteriormente. Os círculos representam os dados obtidos através do IPNS (Fonte de Nêutron Intensa Pulsada) e os símbolos X para aqueles obtidos no ISIS (Fonte de Nêutron por Fricção). A curva cheia na parte (b) é o traço do modelo de Landau e a curva pontilhada traz o traço do modelo de O' Neill-Navrotsky [129,130].	79

Figura 6.4. Susceptibilidade normalizada (esq.) em função da temperatura para amostras calcinadas a 513°C. Inicialmente, mostra-se uma ferrita tratada na forma de *quench* de 900°C (linha tracejada). As curvas preenchidas representam o comportamento da susceptibilidade para ferritas calcinadas por (1) 23 h, (2) 38 h, (3) 106 h, (4) 194 h e (5) 694 h. Curva do parâmetro de ordem Q (dir.) em função do tempo de calcinação para amostras calcinadas a 500°C juntamente com o ajuste segundo o modelo de Landau..... 80

Figura 6.5. Esquema de deposição de um filme utilizando um *spinner* [75]..... 82

Figura 6.6. Evolução temporal da distribuição gaussiana como superfície de contorno [74]..... 89

Figura 6.7. Evolução temporal da distribuição esférica como superfície de contorno. 90

Figura 6.8. Evolução temporal da distribuição *slowly falling* como superfície de contorno [74]. 91

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Parâmetros estruturais refinados para o BCN seguindo o modelo do ordenamento parcial 1:2 [55].....	16
Tabela 1.2. Parâmetros estruturais refinados para o BZN seguindo o modelo do ordenamento parcial 1:2 [10].....	18
Tabela 3.1. Distribuição de modos da perovskita com estrutura cristalina pertencente ao grupo espacial trigonal.....	32
Tabela 3.2. Distribuição de modos para os sítios adicionais no modelo ordem-desordem em perovskitas 1:2.....	33
Tabela 3.3. Parâmetros calculados pelo ajuste e atribuições para as perovskitas BCN e BZN calcinada a 1300°C/2h.....	36
Tabela 3.4. Parâmetros utilizados na sinterização das pastilhas de BCN e BZN. O símbolo x representa as pastilhas sintetizadas.....	41
Tabela 3.5. Parâmetros calculados pelo ajuste e atribuições para a perovskita de BCN sinterizada a 1600°C/2h.....	46
Tabela 3.6. Parâmetros utilizados síntese de filmes finos de BZN. O símbolo x representa os filmes finos sintetizadas.....	59
Tabela 3.7. Parâmetro da rugosidade determinados diretamente da micrografia de AFM da superfície de 25 μm^2 do filme fino de BZN tratado termicamente a 900°C/4h com seis camadas depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100).....	64
Tabela 3.8. Parâmetro da rugosidade determinados diretamente da micrografia de AFM da superfície de 100 μm^2 do filme fino de BZN tratado termicamente a 900°C/4h com seis camadas depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100).....	65

1. Introdução

Neste capítulo são abordados os aspectos gerais sobre as estruturas de estado sólido denominadas de perovskitas, incluindo sua definição, variações, propriedades físicas e aplicações tecnológicas. Abordaremos as características das perovskitas com ordenamento 1:1, 1:2 e 1:3, enfatizando-se as relações entre o ordenamento dos sítios dos íons M e M' com os observáveis físicos que serão as ferramentas utilizadas nesta investigação. Por fim, elencam-se os objetivos do presente trabalho.

1.1. Perovskita Ideal

Compostos com estrutura cristalina classificada como perovskitas possuem fórmula geral ABX_3 , na qual A^{2+} e B^{4+} são cátions e X^{2-} representa uma espécie de ânion. Em sistemas naturais, tal ânion é comumente o elemento oxigênio. No entanto, outros átomos halógenos podem ocupar o referido sítio, como é o caso do flúor. Geometricamente, a estrutura pode ser visualizada mediante a identificação de octaedros BX_6 , devido à coordenação de seis ânions X do cátion B complementada pela coordenação de doze ânions do cátion A, denominada de subestrutura cubo-octaédrica AX_{12} (Figura 1.1) [1].

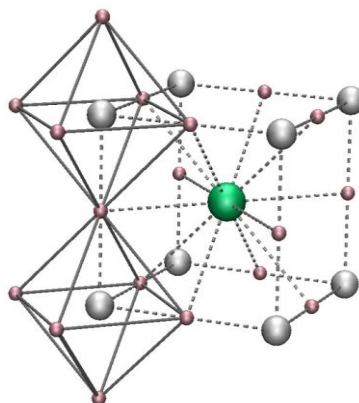


Figura 1.1. Representação pictórica da perovskita ideal. Os cátions do tipo B estão desenhados na forma de esferas brancas, coordenados na estrutura do octaedro pelos ânions do tipo X em vermelho. No centro do cubo encontra-se o cátion do tipo A (esfera verde) [1].

As perovskitas ideais cristalizam-se numa estrutura cuja simetria pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$, cujo parâmetro de rede a_{CUB} depende do tamanho da ligação B-X (d_{BX}), isto é, $a_{\text{CUB}} = 2 \cdot d_{\text{BX}}$. Por outro lado, o comprimento da ligação A-X (d_{AX}) tem a metade da dimensão da diagonal de qualquer uma das faces, ou seja, $a_{\text{CUB}} = d_{\text{AX}} \cdot (2)^{1/2}$. Cristalograficamente, os cátions B estão localizados no sítio 1a de Wyckoff segundo a coordenada $(0,0,0)$, enquanto que os íons A residem no sítio 1b de coordenada $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Os ânions X distribuem-se no sítio 3c com coordenada $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ou 3d $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Em geral, tais estruturas são classificadas como compostos iônicos, nos quais os íons, em primeira aproximação, são tidos como esferas de raios iguais aos raios iônicos de cada espécie de cátion e ânion (r_A , r_B e r_X) de acordo com a Figura 1.2. Em 1926, V. M. Goldschmidt [2] introduziu um parâmetro que ficaria conhecido como fator de tolerância t expresso matematicamente segundo a Eq. seguinte,

$$t = \frac{1}{(2)^{1/2}} \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} \quad (1.1)$$

No caso da estrutura ideal, $t=1$ representa um empacotamento ideal, no qual a estrutura minimiza a tensão das ligações B-X e A-X. Em casos reais, entretanto, os valores assumidos por t fica no intervalo $0,9 < t < 1$. Para valores em que $t < 0,9$, a tensão das ligações pode ser contornada mediante a rotação ou inclinação dos octaedros, resultando num desvio dos ângulos B-X-B de seu valor ideal de 180° [3–5].

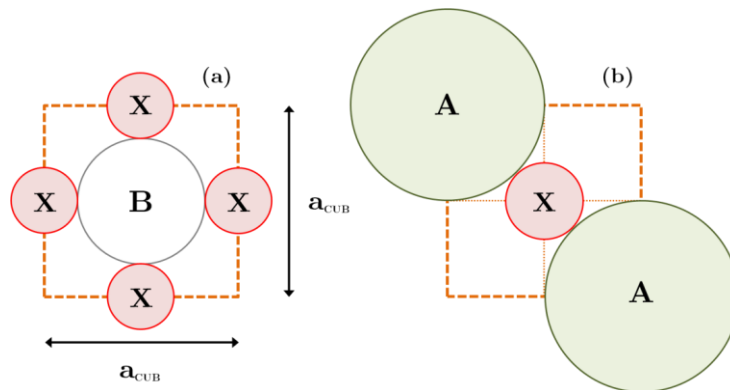


Figura 1.2. Visualização da seção transversal (x - y) do octaedro BX_6 (a) e corte transversal paralelo a qualquer uma das faces do cubo a meia-altura da aresta (b).

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) ou *tausonita* apresenta $t=1,002$, sendo considerado o exemplar de uma perovsquita ideal. Em casos ainda mais distorcidos, onde $0,75 < t < 0,9$, a conexão dos octaedros remete-nos a uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnma [6]. Nos casos extremos em que o fator de tolerância assume valores menores que 0,7, caso típico dos minerais MgTiO_3 e FeTiO_3 , a estrutura cristalina assume um empacotamento hexagonal, sendo conhecida pelo termo *ilmenita* cujas simetrias pertencem aos grupos espaciais $\text{R}\bar{3}\text{R}$ ou $\text{R}\bar{3}\text{H}$ [7,8]. Por fim, se $t > 1$ a estrutura esperada é a hexagonal $\text{P6}_3\text{cm}$. Portanto, o fator de tolerância norteia o entendimento da adaptação cristalográfica dos íons na estrutura perovsquita para determinados valores de temperatura e pressão. No entanto, devido a sua natureza apenas geométrica, tal fator não prevalece sobre outros fatores que igualmente distorcem os arranjos octaedrais, como o grau de covalência, interações metal-metal e efeito Jahn-Teller [9,10].

Distorções geradas de rotações ou inclinações dos octaedros ocorrem, em geral, quando o tamanho dos cátions A é grande o suficiente para quebrar a coordenação ideal de doze ânions, resultando nas inclinações que evitam tal quebra. Os sistemas octaedrais inclinam-se nas direções [001] e [110] dos eixos pseudocúbicos reduzindo a simetria do sistema de cúbica para tetragonal e tetragonal para ortorrômbica, na primeira e na segunda rotação sucessivamente. Caso a rotação seja realizada segundo a direção [111], há uma redução de simetria da fase cúbica para ortorrômbica diretamente.

De uma forma geral, o conjunto de todas as inclinações octaedrais foi condensado numa única notação idealizada por A. M. Glazer na qual se utiliza o referencial dos eixos cristalográficos representados por x , y e z . Especificam-se os graus de rotação dos octaedros sobre tais eixos pelas letras a , b e c . Quanto ao sentido, os símbolos +, - e 0 denotam rotações em fase, fora de fase e nula, respectivamente, em relação às camadas de octaedros sucessivas perpendiculares ao eixo de rotação na estrutura [5]. Desta

forma, estabeleceu-se três variedades de rotações dos octaedros da estrutura perovskita, a saber, rotações nulas, em fase e fora de fase (Figura 1.3) [11].

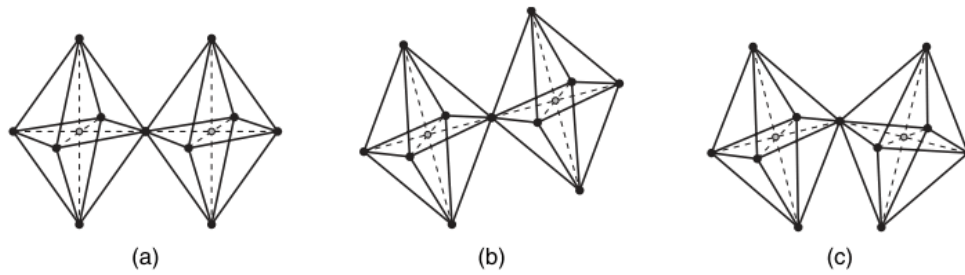


Figura 1.3. Tipo de rotações octaedrais: (a) rotação nula, (b) rotação em fase e (c) rotação fora de fase [11].

A nomenclatura de Glazer possibilitou a Howard *et al.* prever mudanças no grupo espacial da estrutura ideal, designada de aristotípica, ocasionadas por rotações octaedrais induzidas por temperatura, pressão ou composição produzindo estruturas derivadas, denominadas de heptotípicas [12,13]. A Figura 1.4 traz um mapa das possíveis estruturas perovskitas simples previstas por Howard.

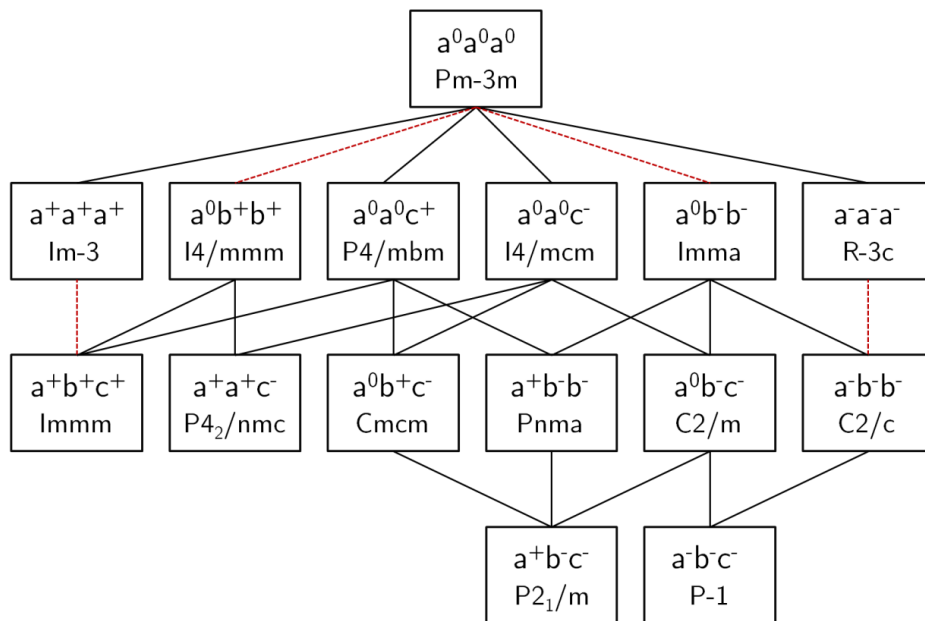


Figura 1.4. Diagrama das relações de grupo-subgrupo entre os possíveis grupos espaciais das perovskitas simples. As linhas pretas indicam transições de fase de segunda ordem e as linhas vermelhas pontilhadas representam transições de fase de primeira ordem.

No processo de obtenção dos graus de cada inclinação dos octaedros, Glazer introduziu métodos baseados em padrões de difração de raios X, no qual se inicia com a

identificação do sistema cristalino mediante as reflexões mais fortes, desprezando-se as reflexões mais fracas. Tais reflexões são atribuídas ao efeito de aumento de volume da célula unitária heptotípica [14].

1.2. Perovsqita Complexa

A possibilidade de substituições parciais na estrutura perovsqita simples, no que diz respeito à incorporação de íons metálicos nos sítios A e B, tornou as cerâmicas com esta estrutura uma fonte infindável de pesquisas e aplicações tecnológicas, uma vez que mediante a escolha adequada de cátions pode-se, em princípio, sintonizar diversas propriedades físicas no sentido da otimização, a exemplo das propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas, supercondutoras, multiferróicas etc. O notável no procedimento substitucional reside da formação de estruturas ordenadas, nas quais se verifica uma alternância lógica na população dos sítios substituídos, e aquelas desordenadas, onde a distribuição da população torna-se aleatória (consultar Apêndice) [1,15–17].

O conjunto de materiais nos quais ocorre o processo de substituição parcial dos cátions assume a fórmula $A_y A'_{1-y} M_{1-x} M'_x O_3$. Dependendo das escolhas dos parâmetros x e y , obtém-se uma variedade de estruturas susceptíveis ao ordenamento estrutural. Como exposto a seguir, o ordenamento estrutural dos cátions A ou ainda das vacâncias aniônicas mostram-se mais raro do que o equivalente para os cátions M e M' [15,16]. Portanto, neste trabalho trataremos de casos em que $y=0$.

As transições de ordem-desordem na configuração de cátions distribuídos num arranjo cristalino possuem papel fundamental na estabilidade e nas propriedades físicas e químicas numa gama de sistemas de estado sólido. Em muitos casos, variações no ordenamento estrutural alteram significativamente observáveis físicos, sobretudo aqueles obtidos em medidas magnéticas e elétricas, na qual incluímos as propriedades dielétricas, ferroelétricas, magneto-resistivas, condutividade iônica e eletrônica e comportamento magnético [15,16]. Investigações envolvendo métodos de difração em cristais e policristais, assim como técnicas espectroscópicas foram empregadas, ao longo das últimas décadas, em sistemas mineralógicos numa tentativa de caracterizar e modelar mudanças no ordenamento induzidas por temperatura e pressão em, por exemplo, espinélios, olivinas e feldspatos [18–20].

O processo de ordenamento estrutural tem início, como já apontamos, quando os sítios dos íons A, B e vacâncias aniônicas de oxigênio são artificialmente permutadas e misturadas formando um sistema estável, no qual ambas as espécies de cátions ocupam o mesmo sítio diferindo, entretanto, em coordenação, valência ou até mesmo em tamanho. O ordenamento do sítio A, bem como o ordenamento de ânions e vacâncias de oxigênio apresentam rara ocorrência experimental, a exemplo dos niobatos de tório e do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,\delta}$ (YBCO). No sistema $\text{ThNb}_4\text{O}_{12}$, a deficiência de Th no sítio A produz pelo menos três possibilidades na qual este pode ordenar-se, variando a simetria da estrutura conforme a concentração de vacâncias aumenta ou diminui [21]. Outro exemplo familiar de extrema importância estratégica consiste no sistema supercondutor YBCO, o primeiro supercondutor de alta T_C (Figura 1.5).

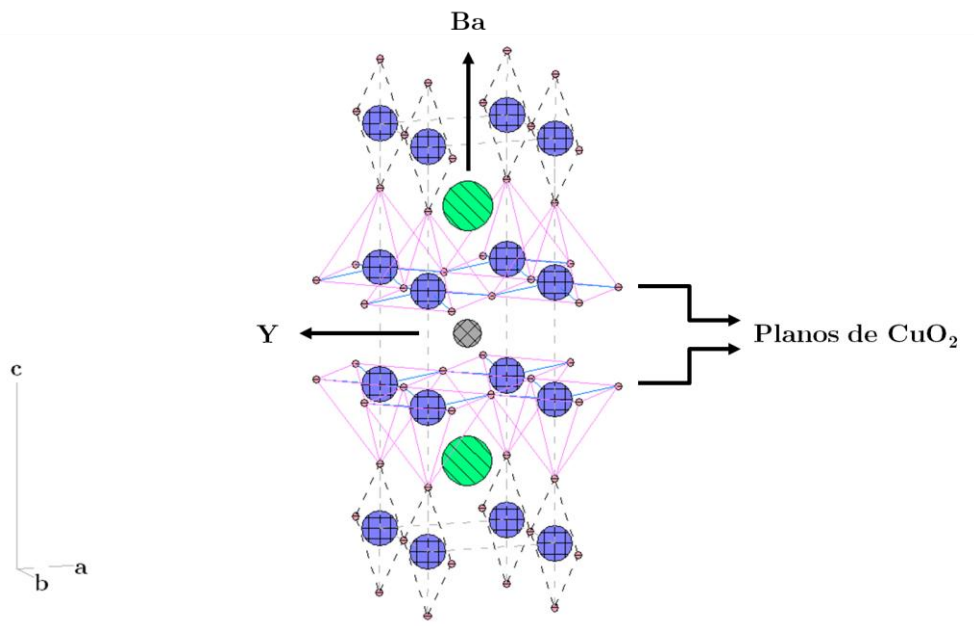


Figura 1.5. Representação pictórica da célula unitária do sistema supercondutor YBCO (tipo-II), no qual se destacam os planos formados pelas ligações entre subjacentes de Cu-O.

No YBCO, os íons Ba e Y encontram-se empilhados ao longo do eixo-c num ordenamento 1:1, enquanto os íons de Cu locam-se em dois sítios distintos (Cu1 e Cu2), dependendo do tipo de coordenação com os ânions de oxigênio. O resultado de tal arranjo consiste no empilhamento de camada de planos atômicos distribuídos segundo a regra $(\text{Cu1})(\text{Ba})(\text{Cu2})(\text{Y})(\text{Cu2})(\text{Ba})(\text{Cu1})$ [22], como visualizado na Figura 1.5. A

estrutura do YBCO mostra-se sensível à quantidade de oxigênio em sua fórmula química, sendo tal que a propriedade supercondutiva aparece na composição não estequiométrica ($\delta \neq 0$). No processo de síntese do YBCO, controla-se o fluxo de gás oxigênio em atmosferas controladas no intuito de obterem-se variações do parâmetro δ . De fato, transições estruturais resultantes do ordenamento induzido por altas concentrações aniônicas sintonizam a temperatura crítica. T_C é máxima em $\delta \approx 0,07$ ($T_C = 95$ K) e a supercondutividade cessa em $\delta \approx 0,65$ quando ocorre a transição da fase ortorrômbica para a tetragonal [23,24].

Para o ordenamento do cátion B, o caso mais comum de ordenamento catiônico, quase a totalidade de exemplos concentram-se naqueles cujas camadas de sítios ordenados encontram-se orientadas segundo a direção cúbica $\langle 111 \rangle$. A definição da disposição de tais camadas depende dos coeficientes α e β na composição $AM_\alpha M'_\beta O_3$, onde M e M' representam o sítio cristalográfico e o tipo de cátion segundo sua valência. Exemplos conhecidos constituem o ordenamento $\alpha:\beta = 1:1$, $1:2$ e $1:3$, os quais serão abordados em detalhes a seguir.

Partindo-se da célula unitária primitiva cúbica ABX_3 , o ordenamento para $x = \frac{1}{2}$ no sítio B provoca o surgimento de uma superestrutura cúbica de face centrada pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com o dobro da aresta da célula primitiva do caso simples, isto é, $a_p = 2 \cdot a_P$. Os cátions substituintes M e M' organizam-se num arranjo alternado de octaedros MO_6 e $M'O_6$ seguindo a razão 1:1 também denominado de “*rock salt*”. A estrutura resultante assume a fórmula química $A_2MM'O_6$. Uma segunda variedade de compostos de extrema relevância estratégica consiste na escolha de $x = \frac{2}{3}$ ou $x = \frac{1}{3}$. A estrutura resultante deve assumir um ordenamento 1:2 (ou 2:1), onde os octaedros dos cátions M e M' empilham-se de acordo com a disposição referida. Na prática, a estrutura pode ordenar-se parcialmente na forma 1:2, na qual o cátion M localiza-se no sítio do íon M' e vice-versa [10,25–27].

Há exemplos ainda em que a estequiometria da estrutura é descrita mediante a escolha $x = \frac{2}{3}$ ou $x = \frac{1}{3}$, no entanto o ordenamento segue a configuração “*rock salt*”. O exemplo mais conhecido deste tipo de comportamento pode-se encontrar nos sistemas ferroelétricos relaxores $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ (PMN) e $\text{Pb}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ (PMT) nos quais os domínios nanométricos ordenados têm papel fundamental nas propriedades relaxoras [28–30]. No ordenamento 1:2, total ou parcial, a fase de mais alta simetria cristaliza-se numa célula trigonal escrita na base hexagonal e grupo espacial $\text{P}\bar{3}\text{m1}$. As relações grupo-subgrupo resultantes das possíveis distorções octaédricas podem ser visualizadas na Figura 1.6 [12].

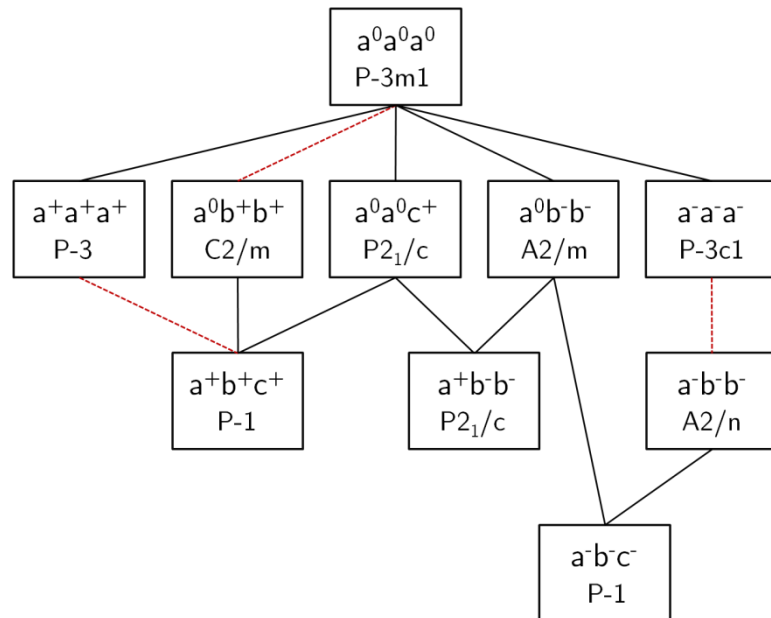


Figura 1.6. Diagrama das relações de grupo-subgrupo entre os possíveis grupos espaciais das perovskitas complexas com ordenamento 1:2. As linhas pretas indicam transições de fase de segunda ordem e as linhas vermelhas pontilhadas representam transições de fase de primeira ordem.

Outras possibilidades são teoricamente admissíveis para valores de x , embora experimentalmente tenha-se observado a preparação de compostos em que x assume frações de $x = \frac{3}{4}$ ou $x = \frac{1}{4}$. O ordenamento estrutural nesses casos segue a razão 1:3 (ou 3:1) para os octaedros MO_6 e $\text{M}'\text{O}_6$, com fórmula química $\text{A}_4\text{MM}'_3\text{O}_{12}$. A estrutura de mais alta simetria formada consiste numa célula cúbica de corpo centrado pertencente ao grupo espacial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ [31,32].

Recentemente, a estrutura ordenada 1:3 de camadas catiônicas foi identificada como metaestável para o sistema polimorfo $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Geometricamente, a célula unitária da supercélula ordenada foi indexada como monoclinica com $a_{\text{ORD}} = a \cdot (6)^{1/2}$, $b_{\text{ORD}} = a \cdot (2)^{1/2}$ e $c_{\text{ORD}} = 2 \cdot a \cdot (2)^{1/2}$. Tal fase monoclinica transforma-se na fase mais estável com ordenamento 1:2 do CCN, cuja fórmula química nessa fase é $\text{Ca}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ [33].

1.2.1. Ordenamento 1:2

Os exemplares típicos de perovskitas com ordenamento 1:2 no sítio do cátion B constituem-se da família de óxidos com fórmula geral $\text{A}_3\text{MM}'_2\text{O}_9$. Em particular, Galasso *et al.* descreveu a estrutura do $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$ (BST) na forma de ordenamento em camadas de Sr e Ta ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ da célula cúbica na ordem Sr-Ta-Ta... mediante uso de uma célula hexagonal de simetria $\text{P}\bar{3}\text{m}1$, nas quais os parâmetros de rede estão relacionados pelas expressões $a_{\text{HEX}} = a_{\text{CUB}}(2)^{1/2}$ e $c_{\text{HEX}} = a_{\text{CUB}}(3)^{1/2}$ [34] (Figura 1.7). O grupo espacial da célula na qual o sistema estabiliza-se assume ainda uma segunda possibilidade, típicas para óxidos com baixo fator de tolerância. Em tal variedade, como o caso do $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 = 3 \cdot \text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_9$ (CCN) as rotações octaedrais diminuem a simetria da célula para a fase monoclinica $\text{P}2_1/\text{c}$, na qual $a = a_{\text{CUB}}(6)^{1/2}$, $b = a_{\text{CUB}}(2)^{1/2}$ e $c = a_{\text{CUB}}3 \cdot (2)^{1/2}$ [33].

Em trabalhos posteriores, mais sistemas sólidos para os cátions $\text{A}^{2+} = \text{Ba}$, Ca, Sr, $\text{M}^{2+} = \text{Mg}$, Zn, Ni, Co, Sr, Ca, Mn, Cd e $\text{M}'^{5+} = \text{Nb}$, Ta foram indexados segundo a estrutura do BST e do CCN focando suas aplicações em ressonadores dielétricos para dispositivos de comunicação em microondas, passando a serem reconhecidos como cerâmicas ressonadoras [25,26,35–38].

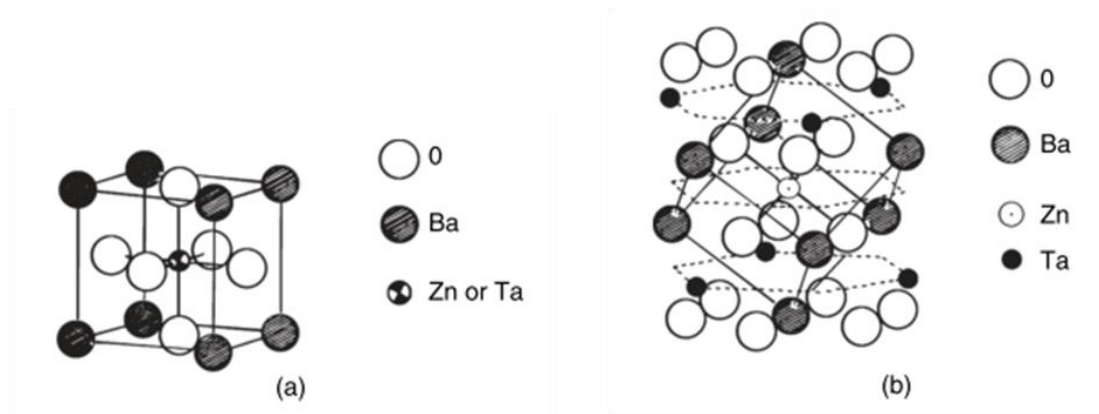


Figura 1.7. Estrutura cristalina da perovskita ideal (a) e a estrutura ordenada do BZT (b) destacando os planos de Zn e Ta na diagonal do cubo da fase desordenada [39].

A faixa de ressonância de tais dispositivos depende essencialmente da constante dielétrica e das dimensões do “*puck*” cerâmico em que o pó cerâmico transforma-se após as etapas de prensagem e sinterização. De fato, a frequência de ressonância e o tamanho do ressonador são inversamente proporcionais à raiz quadrada da permissividade elétrica (ϵ), o que aumenta o interesse por materiais com altos valores de ϵ . Porém, além deste parâmetro físico, existem duas outras variáveis que precisam ser levadas em consideração, a saber, o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância τ_f e a perda dielétrica $\tan\delta$ ou fator de qualidade $\hat{Q} = (\tan\delta)^{-1}$ [40,41]. Baixos valores para $\tan\delta$ estão relacionados à seletividade da frequência de trabalho, enquanto que valores de τ_f próximos de zero mantêm a estabilidade térmica da sintonia do dispositivo cerâmico ressonador [42,43].

Além do interesse comercial imediato, o campo científico encontra-se em aberto no que se diz ao entendimento entre as propriedades físicas, estrutura cristalina e química dessas cerâmicas. Embora muitos trabalhos tenham sido publicados nas últimas décadas, sabe-se ainda muito pouco a respeito de como observáveis físicos e químicos (defeitos, ordenamento de cátion num domínio, estrutura cristalina, impurezas etc.) e variáveis da síntese (método de obtenção dos pós, temperaturas e tempos de calcinação/sinterização, tamanho de partícula/grão, atmosfera inerte etc.) podem de fato influenciar os parâmetros dielétricos dessas cerâmicas (ϵ , τ_f e $\tan\delta$).

A formação do ordenamento depende da diminuição das perdas existentes entre os contornos dos grãos cuja redução de suas dimensões pode ser induzida por pequenas concentrações de íons que servem como redutores do volume total de tais contornos, como é o caso Zr^{4+} do no sistema BZN-BaZrO₃ [44]. Embora os niobatos e tantalatos exibam o ordenamento 1:2 nas suas respectivas estruturas, a estabilidade do ordenamento depende da diferença na covalência dos íons de Nb^{5+} e Ta^{5+} . Em geral, a temperatura crítica da transição ordem-desordem nos tantalatos é mais elevada do que as temperaturas dos niobatos, o que endereça o apelo econômico para este último.

No âmbito geral, exemplares da estrutura ordenada 1:2 possuem deslocamentos de seus cátions centrais nos octaedros ocasionados, sobretudo, pela valência dos cátions de orbital d^0 , como os casos dos íons Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} e W^{6+} . Ocorre, assim, o efeito Jahn-Teller de segunda ordem, no qual os octaedros distorcem-se provocando a variação na posição do átomo central a fim de acomodar os íons M^{2+} e M^{5+} de cargas e tamanhos distintos [9,36,45,46]. Tal efeito reside na quebra da degenerescência gerada da mistura dos orbitais tipo d^0 dos íons no sítio B com os orbitais do tipo p do ânions de oxigênio. A análise detalhada das distorções em termos quantitativos continua a ser efetuada pelo fator de tolerância t revisitado para esse tipo de ordenamento [1,2]. Toma-se a média ponderada dos raios dos cátion M^{2+} e M^{5+} do sítio B, reescrevendo-se a Eq. (1.1) segundo a expressão abaixo,

$$t = \frac{1}{(2)^{1/2}} \frac{r_A + r_O}{\frac{r_M + 2 \cdot r_{M'}}{3} + r_O} \quad (1.2)$$

Em trabalhos anteriores, de fato, associações com o fator de tolerância permitiram a melhoria das propriedades eletrônicas em diversos materiais. Na Figura 1.8, visualizamos um mapa desta correlação. Para valores $t < 0,965$, as rotações nos octaedros fora de fase e em fase induzem um ordenamento na fase monoclínica

isoestruturais ao CCN. As rotações nulas e fora de fase a partir de $t > 0,965$ ordenam-se, como mencionamos anteriormente, segundo o grupo espacial trigonal $P\bar{3}m1$.

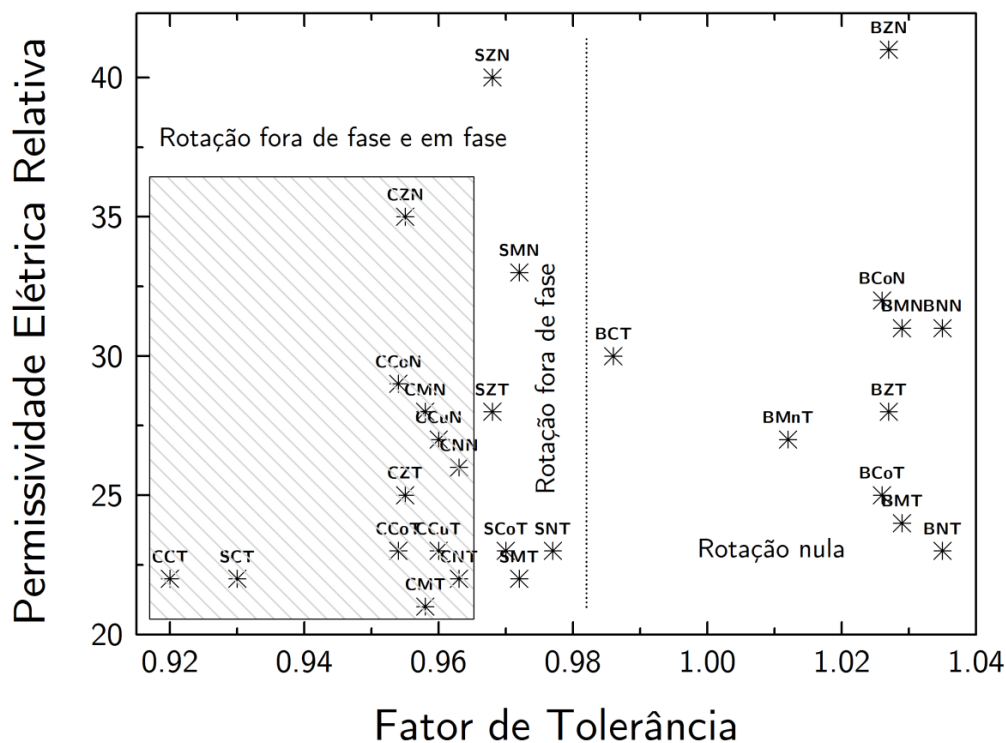


Figura 1.8. Correlação entre a permissividade elétrica relativa com o fator de tolerância para vários óxidos com ordenamento 1:2 [41].

Uma característica fundamental nos niobatos e tantalatos com ordenamento 1:2 reside na sua estabilidade quando pequenos desvios da estequiometria ideal ocorrem nos processos de síntese, acidentais ou induzidos. Resultados de substituições parciais isovalentes dos cátions Zn^{2+} e Ni^{2+} ou Co^{2+} permitem, por exemplo, a sintonia de τ_f para valores próximos de zero nos sistemas BZNN e BZCoN, uma vez que o BZN apresenta $\tau_f = 30$ ppm/°C [47,48], sendo que coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para os óxidos BNN e BCoN valem $\tau_f = -18$ ppm/°C [49] e $\tau_f = -12$ ppm/°C [50,51], respectivamente.

1.3. Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho consiste no estudo do ordenamento estrutural de perovskitas 1:2 com aplicações na indústria de dispositivos móveis de comunicação em microondas na forma de ressonadores dielétricos e filtros [25,26,34,35,44,52]. Propõe-se em especial avaliar a influência dos métodos de preparação nas propriedades estruturais fixando-se na estrutura cristalina e no comportamento vibracional dos compostos em estudo. As fases em investigação incorporam o grupo de materiais $Ba_3MNb_2O_9$ ($M = Ca$ e Zn). Logo a seguir, realizamos uma sucinta revisão bibliográfica de tais compostos, enfatizando os métodos de preparação e caracterizações físicas até o presente momento realizada nas cerâmicas $Ba_3CaNb_2O_9$ (BCN) e $Ba_3ZnNb_2O_9$ (BZN).

1.3.1. BCN

As perovskitas complexas com ordenamento 1:2, como mencionado, chamam a atenção pelas suas propriedades dielétricas na região de microondas visando aplicações na forma de ressonadores. Grande parte dessa motivação é devido aos altos valores obtidos para os fatores de qualidade, baixas perdas dielétricas e constantes dielétricas elevadas em compostos isoestruturais à cerâmica BCN [25,35,45,52–54]. Em trabalhos recentes, sintetizou-se o BCN segundo o método do sal fundido no qual se refinou a estrutura cristalina numa rede parcialmente ordenada na célula unitária hexagonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}m1$. O parâmetro de ordem Q fora determinado através do refino dos fatores de ocupação (SOF), sendo obtido um valor de $Q=0,44$ relativamente baixo quando comparado ao valor ideal de $Q=1$ [55]. Mediante micrografias de HRTEM confirmaram-se as reflexões estruturais, em especial a reflexão (100) ou (010), advindas da célula unitária trigonal como mostra a Figura 1.9 (a).

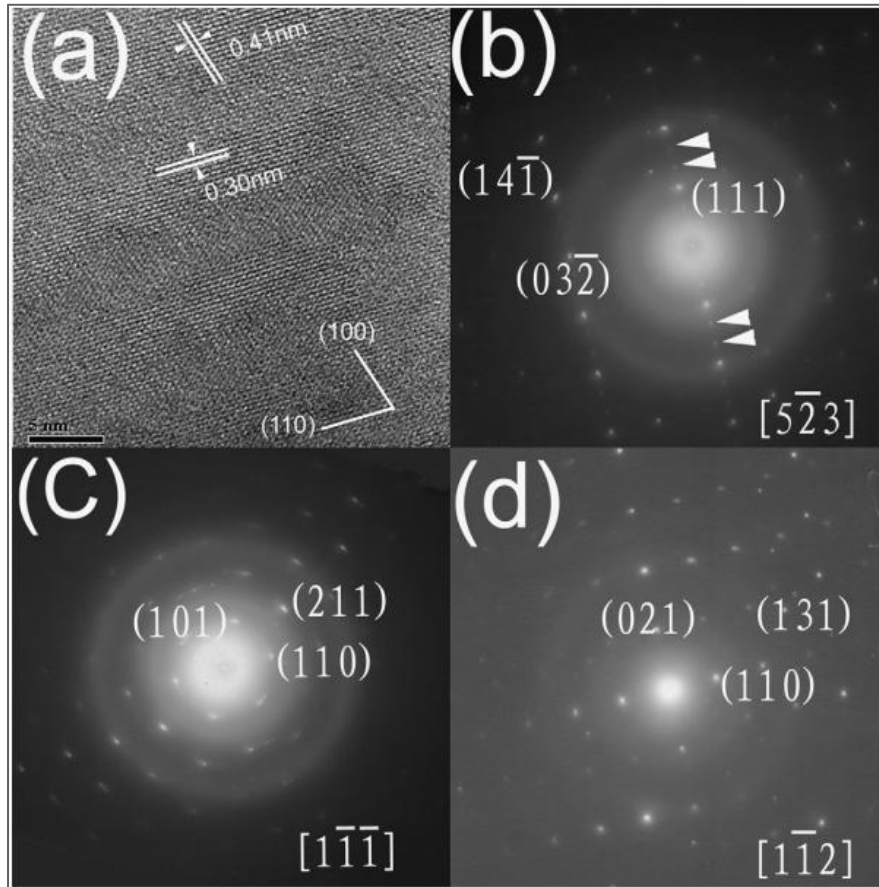


Figura 1.9. Micrografias de HRTEM da cerâmica BCN (a) e padrões de SAED nos eixos da célula pseudo-cúbica (b) $[5 -2 3]$, (c) $[1 -1 -1]$ e (d) $[1 -1 2]$. As reflexões superestruturais estão indicadas pelas setas [55].

Os pontos difusos na Figura 1.9 (b) indicados pelas setas são as reflexões da superestrutura trigonal ordenada na direção no espaço recíproco $\langle 111 \rangle^*$, confirmando a síntese de uma estrutura ordenada na forma 1:2. Tais reflexões extras são do tipo $(h \pm 1/3, k \pm 1/3, l \pm 1/3)$ segundo a descrição da célula pseudo-cúbica. Através dos dados coletados de difração de raios X, os parâmetros estruturais da cerâmica de BCN foram refinados segundo o método de Rietveld tomando como base o modelo de ordenamento parcial. Os parâmetros de rede calculados para célula trigonal na base hexagonal foram $a_h = 5,9037(7)$ Å, $c_h = 7,2636(3)$ e $c_h/a_h = 1,2303$. A Tabela 1.1 mostra o conjunto de parâmetros determinados pelo refinamento, em especial o SOF (Fator de Ocupação Estrutural) a partir do qual se determinou o parâmetro de ordem Q, a saber, $Q = 0,81 - 0,37 = 0,63 - 0,19 = 0,44$.

Tabela 1.1. Parâmetros estruturais refinados para o BCN seguindo o modelo do ordenamento parcial 1:2 [55].

Átomo	Sítio	x	y	z	B (Å)	SOF
Ba1	1a	0	0	0	1,251(0)	1
Ba2	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,67271(4)	1,251(0)	1
Ca1/Nb1	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,236(8)	0,63/0,37
Nb2/Ca2	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,16576(6)	0,883(0)	0,81/0,19
O1	6i	0,17337(15)	0,82663(15)	0,33702(23)	1,692(6)	1
O2	3e	$\frac{1}{2}$	0	0	1,692(6)	1

As propriedades elétricas em microondas foram determinadas em pastilhas de BCN sintetizadas pelo método do sal fundido com o parâmetro de ordem estimado em torno de $Q=0,9996$ obtidos mediante medidas de difração de nêutrons de pó, mostrando-se que $\epsilon_r=47,11$, $\hat{Q} \cdot f = 1389$ GHz e $\tau_f=113$ ppm/°C. O espectro Raman do BCN fora coletado em temperatura ambiente para a fase mais ordenada indexando-se os modos vibracionais da estrutura trigonal, em especial aqueles associados ao ordenamento no intervalo de 120 cm^{-1} a 320 cm^{-1} [37]. Testou-se ainda o efeito da substituição do íon de Ti no sítio do Nb no BCN para aplicações em célula a combustível através de medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura variando-se a atmosfera controlada. Valores máximos para a condutividade foram determinados para a amostra $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82-x}\text{Ti}_x\text{O}_{9,6}$ ($x=0,15$ e $x=0,25$) em torno de $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 400°C em N_2 (3% de H_2O) [56]. Sendo, portanto, necessário avaliar o efeito do método de síntese no processo de ordenamento estrutural no BCN fazendo-se uso da espectroscopia Raman como técnica para observação desta fenomenologia. Avaliamos ainda tais espectros em função da temperatura no intervalo de 100 K a 300 K.

1.3.2. BZN

Em 1977, Kawashima *et al.* [57] reportou a cerâmica BZN como um material dielétrico com baixa perda na região de microondas, a exemplo do BMT e BZT [34,45]. A síntese do BZN foi realizada pelo método convencional de estado sólido a partir da moagem no moinho de bolas dos reagentes (BaCO_3 , ZnO e Nb_2O_5), tratamento térmico

na calcinação a 1100°C-1200°C e sinterização no intervalo de 1400°C-1500°C. Em estudos posteriores, a adição de dopantes vítreos e cerâmicos junto ao pó calcinado de BZN mostrou-se capaz de reduzir a temperatura de sinterização exigida para a formação da fase ordenada 1:2 [58–60]. Em particular, Roulland *et al.* verificou que a temperatura de sinterização é reduzida para 1000°C com a adição de 10 mol% B₂O₃ + 5 mol% LiF [59]. No processo de síntese do BZN, as subfases comumente encontradas foram Ba₅Nb₄O₁₅ e BaNb₂O₆, evidentes nos pós cerâmicos preparados por métodos químicos. A formação de tais subfases foi atribuída à evaporação do óxido de zinco junto à superfície nanométrica dos grãos obtidos [61]. Para temperaturas acima de 1500°C, verifica-se a formação da fase cúbica desordenada com parâmetro de rede $a = 4,09 \text{ \AA}$ [62].

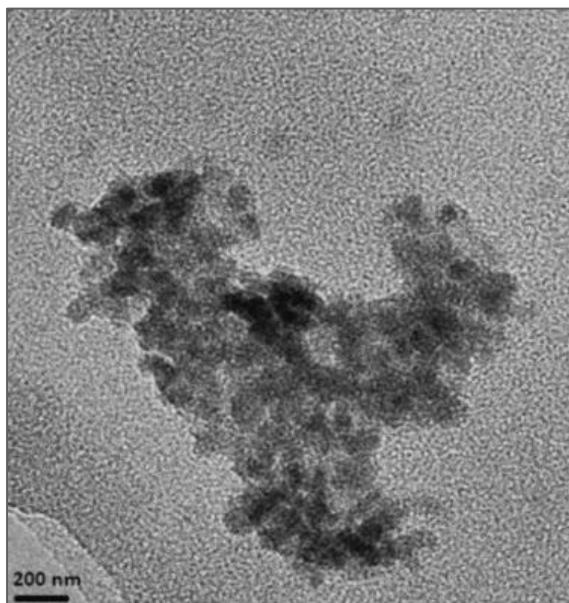
Medidas elétricas revelaram que a cerâmica BZN possui $\epsilon_r = 41$, $\hat{Q} \cdot f = 80.000 \text{ GHz}$ e $\tau_f = 30 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ [48,50,62]. Noh *et al.* [63] sintetizou pastilhas de BZN a vários valores de temperatura de sinterização concluindo sobre a importância do tamanho dos grãos e da densidade na otimização do fator de qualidade. Os autores reportaram a evaporação do ZnO e a formação de fases secundárias. O alto valor de τ_f para o BZN limita seu uso em aplicações práticas. Alguns estudos, como dito anteriormente, investigaram formas de reduzir o coeficiente de temperatura mediante o acréscimo de dopantes, a exemplo do B₂O₃ e Sb₂O₃+B₂O₃, ou a formação de soluções sólidas com perovskitas simples e complexas de τ_f negativo [50,64–66].

O refinamento da estrutura do BZN sintetizado pelo método convencional de reação de estado sólido segundo o modelo de ordenamento parcial foi realizado por Lufaso [10], partir do qual se determinou o parâmetro de ordem Q, isto é, $Q = 0,96-0,08 = 0,92-0,04 = 0,88$. A Tabela 1.2 mostra o conjunto de parâmetros ajustados pelo refinamento Rietveld. Mani *et al.* [67] obteve a fase totalmente ordenada ($Q = 1$) da cerâmica BZN a 1100°C fazendo-se uso do método do precursor óxido contendo Li. A formação da fase ordenada a baixas temperaturas evita a problemática da evaporação do óxido de zinco acarretando na não ocorrência de subfases.

Tabela 1.2. Parâmetros estruturais refinados para o BZN seguindo o modelo do ordenamento parcial 1:2 [10].

Átomo	Sítio	x	y	z	U	SOF
Ba1	1a	0	0	0	0,0088(8)	1
Ba2	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,6661(4)	0,0062(4)	1
Zn1/Nb1	1b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,0081(1)	0,92(6)/0,08(6)
Nb2/Zn2	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,17669(35)	0,0035(4)	0,96(3)/0,04(3)
O1	6i	0,17107(14)	0,34214(29)	0,32552(23)	0,0096(2)	1
O2	3e	$\frac{1}{2}$	0	0	0,0096(4)	1

Em estudo recente, pós nanométricos de BZN foram preparados pelo método químico partindo-se, em particular, da formação do fluoreto de nióbio como precursor do referido metal. Os autores mostraram a obtenção de grãos cujos tamanhos variam entre 70 nm a 110 nm livres de subfase a partir de 1000°C [68].

**Figura 1.10.** Micrografia de TEM do pós da cerâmica BZN produzido pelo método do gel citrato calcinado a 1000°C/4h [68].

Faz-se necessário, portanto, o estudo da influência dos métodos de síntese na formação da estrutura ordenada ou parcialmente ordenada de BZN, bem como a produção de filmes finos depositados pelo método químico via *spin-coating*, estimulando o campo de investigação da preparação de filmes finos para aplicações em sistemas de comunicação sem fio [25,69,70].

2. Métodos Experimentais

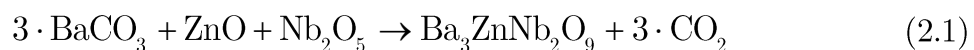
O presente capítulo aborda sucintamente os métodos envolvidos na síntese das cerâmicas BCN e BZN, bem como as técnicas físicas envolvidas nas caracterizações estruturais, vibracionais e morfológicas dos sistemas investigados. A preparação das amostras estudadas neste trabalho envolveu (i) a preparação de cerâmicas em pó de BCN e BZN pelo método de Pechini, (ii) sinterização de pastilhas de BCN e BZN a partir dos pós obtidos por Pechini, (iii) síntese da pastilha de BZN utilizando-se os pós calcinados pelo método cerâmico de alta temperatura e (iv) filmes finos de BZN depositados por *spin-coating*. A seguir, descrevemos o processo de obtenção de cada um dos conjuntos de amostras.

2.1. Síntese Cerâmica

Os primórdios da fabricação de materiais remontam aos tempos Pré-Históricos quando os primeiros humanos iniciaram a confecção de pequenos objetos de pedra com aplicação na caça e na coleta de alimentos. Com o desenvolvimento agrícola, novas técnicas foram inventadas até o descobrimento da fundição metálica. Grandes revoluções econômicas e culturais emergiram deste ponto em diante culminando no aparecimento de sofisticadas civilizações nas margens de grandes rios, a exemplo da civilização egípcia, mesopotâmica, assíria, chinesa, inca etc. Em particular, destacam-se a fabricação de materiais cerâmicos definidos como sistemas formados da união de metais e ametais. Atualmente, há uma infinidade de técnicas de produção de sistemas cerâmicos na forma de *bulk* ou de filme fino [71]. Em particular, utilizaremos o método cerâmico de alta temperatura e o método químico na síntese dos materiais envolvidos no presente trabalho como parte da investigação da influência dos métodos de obtenção nas propriedades estruturais e vibracionais das perovskitas BCN e BZN com ordenamento catiônico 1:2.

2.1.1. Método Cerâmico de Alta Temperatura

No método cerâmico de alta temperatura, também designado de método de estado sólido convencional, misturam-se pelo menos dois reagentes sólidos sendo submetidos ao aquecimento a temperaturas acima de 1000°C por algumas dezenas ou até centenas de horas em atmosfera ambiente ou controlada. Os grãos dos óxidos reagentes contatam-se aglomerando as primeiras camadas que constituirão o material cerâmico ao final do processo. Inicia-se a partir de então o processo de difusão dos íons ao longo dos grãos aglomerados, onde a temperatura induz a ocupação dos respectivos sítios atômicos de cada íon na formação da estrutura cristalina. Ao processo de aquecimento dos reagentes na formação do sistema sólido dá-se o nome de *calcinação*. Denominamos de *sinterização* o processo de formação de corpos cerâmicos densos com diversas formas e aplicações. No presente trabalho, preparamos um exemplar de pastilha da cerâmica BZN calcinada pelo método cerâmico de alta temperatura, partindo dos reagentes BaCO₃, ZnO e Nb₂O₅ (pureza > 99,9%) misturados e calcinados no primeiro ciclo a 1350°C/4h e no segundo ciclo a 1350°C/8h em atmosfera ambiente a rampas de 10°C/min, segundo a reação,



Não utilizou-se qualquer espécie de meio ligante como o polivinil-álcool ou etilenoglicol na formação da pastilha sinterizada a 1350°C/4h. O processo como um todo fora realizado num forno EDG® Sinter 1700 em recipientes de alumina.

2.1.2. Método Químico

Em período recente, a demanda por materiais com alta homogeneidade a relativas baixas temperaturas de obtenção dos compostos vem alavancando a busca por processos químicos substituintes do método cerâmico de alta temperatura. O uso de componentes orgânicas no processo químico de difusão, em particular, proporciona a geração de cerâmicas cujos grãos alcançam a dimensão nanométrica, sendo estratégico em

aplicações onde a área superficial do corpo particulado é importante, a exemplo da catálise e das propriedades condutivas. O método químico representa, sobretudo, a variedade de métodos que envolvem partes orgânicas, a exemplo do sol-gel, sol-gel proteico, método de Pechini, coprecipitação, combustão etc. Particularmente, utilizamos uma variação do método de Pechini na preparação de pós de BCN, BZN e a resina de BZN para formação dos filmes finos.

Os pós de BCN e BZN foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos a 400°C por 2h [72]. Empregou-se nitrato de bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Ecibra, Brasil), citrato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (Synth, Brasil), nitrato de zinco, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, e o oxalato amoniacal hidratado de nióbio, $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CBMM, Brasil), como reagentes na síntese de BCN e BZN. A rota de síntese empregada consistiu em preparar resinas individuais de cada metal, o que melhora o controle estequiométrico dos sais de partida. Os sais de bário, cálcio e zinco foram dissolvidos separadamente em água destilada mantida em agitação constante. A razão molar empregada na reação ácido cítrico-metal foi 1:3, onde se dissolveu o ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Proquímico, Brasil), em água destilada. Em seguida, adicionou-se esta mistura na solução de sal metálico em agitação e aquecimento a 60°C. A última etapa consistiu na adição do etilenoglicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Merck, Brasil), na razão molar 1:1 em relação ao ácido cítrico a fim de promover a reação de poliesterificação no intervalo de temperatura entre 70-80°C. O complexo amoniacal de nióbio foi dissolvido em água destilada em agitação e aquecimento (Figura 2.1).

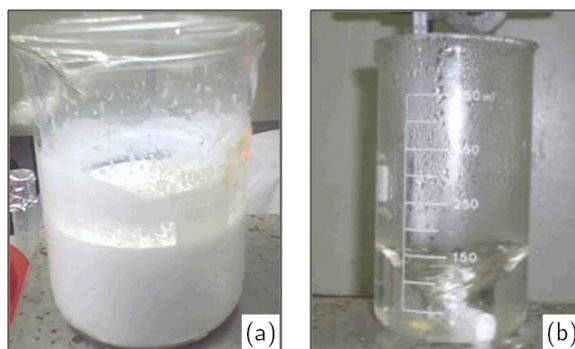


Figura 2.1. Complexo amoniacal de nióbio precipitado (a) e o precursor polimérico (b) [73].

Em seguida, provocou-se a precipitação do oxi-hidróxido de nióbio com adição do hidróxido de amônia até atingir um $\text{pH} = 9$ num banho térmico a 0°C . Filtrou-se e lavou-se a vácuo repetidas vezes o produto para retenção do hidróxido de nióbio $\text{Nb}(\text{OH})_5$ e eliminação dos íons de oxalato com água destilada a 40°C [73].

Empregamos a caracterização gravimétrica num forno mufla a 900°C durante 1 h para determinação da quantidade do precipitado ponderal, neste caso, óxidos metálicos obtidos por grama de resina. Com os resultados gravimétricos, determinou-se a quantidade de cada precursor polimérico na obtenção da mistura precursora das perovskitas de BCN e BZN. Após a mistura dos três precursores em aquecimento a 80°C formou-se um precursor de poliéster com alta viscosidade e aspecto vítreo. Tais resinas foram pré-calcinadas a 400°C por 2h causando a quebra do precursor polimérico e a expansão das misturas, logo desaglomeradas e calcinadas a 500, 700, 900, 1100 e 1300°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 2h em cadinhos de alumina cobertos numa taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para monitoramento da formação das fases. A Figura 2.2 ilustra o processo de preparação dos pós precursores no qual se enfatiza a preparação dos precursores poliméricos A, B e C representando os metais Ba, Ca ou Zn e Nb, respectivamente. Na etapa de mistura, os três precursores foram mantidos no $\text{pH} = 4$, devidamente controlado pela adição de hidróxido de amônia na solução.

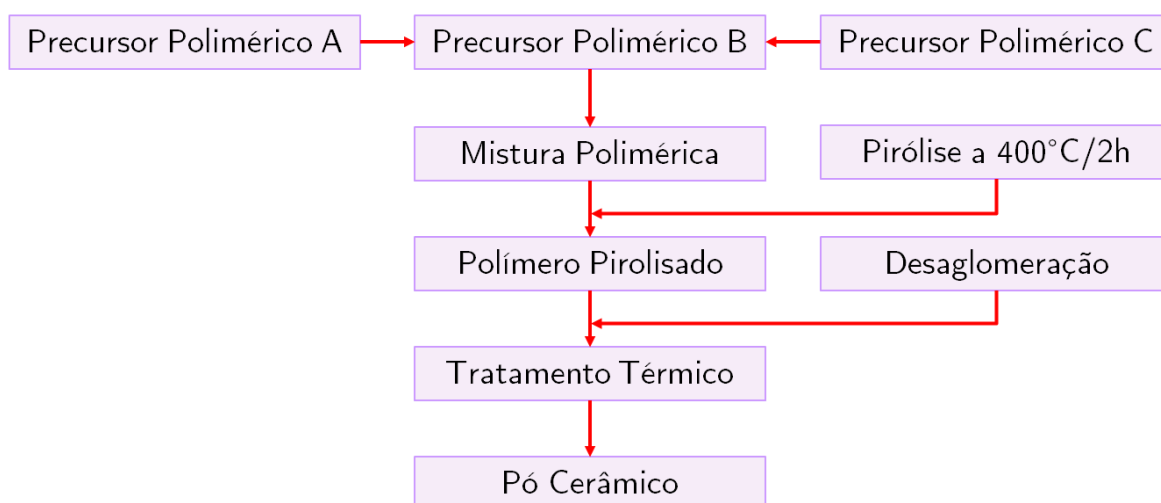


Figura 2.2. Fluxograma do processo de obtenção dos pós precursores pelo método de Pechini [73].

2.1.3. Métodos de Deposição Química de Filmes Finos

Um filme fino consiste num material com espessura variando de dezenas de nanômetros a alguns micrômetros com demandas na indústria de semicondutores à fármacos *drug delivery*. Filmes de materiais ferroelétricos, ferromagnéticos ou até multiferróicos possuem importância estratégica na confecção de memórias de computador. Numa deposição química, uma resina precursora transforma-se numa camada sólida mediante estímulos de origem mecânica, térmica ou química. Os tipos comuns de métodos de deposição química abrangem o *dip-coating*, *spin-coating*, *spraying*, deposição por vapor químico (CVD), deposição por solução química (CSD) etc. Abordaremos em particular o método por *spin-coating*, utilizado na preparação de filmes finos de BZN.

2.1.3.1. Spin-Coating

O processo de deposição por spin-coating abrange a deposição de gotículas de uma resina fluídica (polimérica) no centro de um substrato e, então, submete-se o conjunto a um regime de rotação a altas velocidades angulares, em torno de 3000 RPM. A resina polimérica espalha-se sobre o substrato devido à aceleração centrífuga deixando ao fim do processo um filme fino (consultar Apêndice). A espessura deste, bem como suas propriedades, dependerá de fatores relacionados à resina (viscosidade absoluta, tensão superficial, porcentual de sólido etc.) e aqueles relativos aos parâmetros de *spin-coating* (velocidade angular final, aceleração, exaustão de gases etc.) [74–80]. Muitos são os fatores que afetam o processo de obtenção de um filme fino, entre eles a velocidade de rotação, aceleração, tempos de rotação e exaustão de gases. Tais parâmetros de processamento dependem de cada material e, portanto, não há uma regra geral para a escolha desses. A Figura 2.3 lista erros comuns durante o processamento de filmes finos por *spin-coating*.

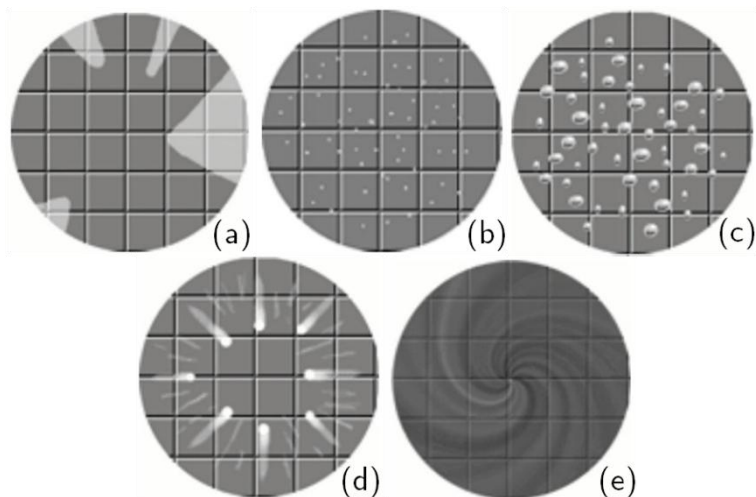


Figura 2.3. Ilustrações de possíveis erros cometidos no processo de formação de um filme fino depositado por *spin-coating* [81].

Na parte (a) da Figura 2.3 representaram-se áreas não cobertas sobre o substrato, sendo devidamente resolvido com o aumento do material precursor. Pequenas bolhas podem ocorrer (b), é o caso das bolhas de ar, particulado na resina ou sujeira no substrato. A dispersão irregular diretamente da pipeta deve causar a formação de grandes bolhas, ver parte (c). Erros na forma de cometas, riscos (d) e redemoinhos (e) são provocados pela alta taxa de dispersão do fluido, não centralização da resina sobre o substrato ou altos valores de viscosidade e aceleração do *spinner*.

A deposição dos filmes de BZN consistiu no uso de substratos de silício-platina, ou Pt/Ti/SiO₂/Si(100), devidamente limpos mediante uso da solução de limpeza RCA, a qual fora desenvolvida no Centro de Componentes de Semicondutores (Unicamp) [82]. Preparou-se a resina precursora de BZN através do método de Pechini mantendo-se o pH = 4 e viscosidade absoluta no intervalo de 12 mPa · s a 14 mPa · s. O processo de deposição dos filmes ocorreu em duas etapas: rotações (i) a 1600 RPM/5s e (ii) a 4000 RPM/20s. Fez-se uso do *spinner* Laurell WS-650-23NPP-LITE acoplado a uma bomba de vácuo e a um compressor de ar.

2.2. Caracterização Física

Os métodos de caracterização empregados no presente trabalho focalizam, em princípio, na estrutura cristalina, nas propriedades vibracionais e na morfologia das amostras em estudo. Em particular, realizou-se a averiguação da formação das fases perovskitas e a dinâmica da cristalização das cerâmicas em pó de BCN, BZN e dos filmes desta última através da difração de raios X. O espalhamento Raman, a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia de força atômica permitiram a avaliação das propriedades vibracionais e morfológicas das amostras em estudo, respectivamente.

2.2.1. Difração de Raios X de pó

A difração de raios X de pó permite uma avaliação estrutural de maneira rápida e não destrutiva, sem a necessidade de sofisticados métodos de preparação. Tornou-se uma ferramenta para análises de materiais desconhecidos em diversos campos da ciência, incluindo a Metalurgia, Mineralogia, Ciência Forense, Arqueologia, Física da matéria condensada, Ciências Biológicas e Farmacêuticas. O processo de identificação de fase dar-se essencialmente de forma comparativa a partir de um padrão de difração conhecido ou através da consulta de um banco de dados, a exemplo do ICSD, ICDD ou CSD. O princípio físico que norteia a técnica baseia-se na difração de um feixe monocromático de raios X por espaçamentos interplanares existentes nas estruturas cristalinas formando-se um padrão detectado por cintiladores devidamente configurado segundo uma geometria específica, a exemplo da Bragg-Brentano ou espelho de Göbel [71,83].

Para análise dos padrões de raios X das cerâmicas em pó de BCN, BZN e filmes finos de BZN, fizemos uso do difratômetro de raios X Bruker D8 Advance operando com fonte de radiação $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 0,15418$ nm). Após ser colimado por um espelho de Göbel (feixes paralelos) e ter sua frequência monocromatizada por um cristal de

germânio (Ge), o feixe passa por um obturador até atingir a amostra no intervalo 2θ 10° - 100° (passo de 0.02° 2θ). O difratômetro baseia-se num goniômetro circular duplo contido numa câmara à prova de radiação. Um microprocessador controla o goniômetro com alta precisão enviando sinais eletrônicos ao tubo de raios X e o detector.

2.2.2. Espectroscopia Raman

De uma maneira geral, a espectroscopia Raman tornou-se uma das ferramentas mais utilizadas na caracterização vibracional de sistemas sólidos principalmente devido ao fácil manuseio de amostras na forma líquida, sólida e até mesmo gasosa. A aquisição dos espectros Raman pode ser realizada em poucas quantidades de amostras sem sequer obstruí-las, possibilitando uma análise detalhada das propriedades físicas e químicas do material. O fundamento da espectroscopia Raman consiste na existência de um processo de espalhamento da luz denominado inelástico, no qual se observa um desvio na frequência da luz monocromática incidente. As características do espalhamento Raman revelam as propriedades vibracionais do material em estudo tornando a técnica útil no estudo de materiais cerâmicos, poliméricos, fármacos e cristais [84,85].

Os espectros Raman das amostras em estudo foram obtidos em três períodos diferentes. Listamos adequadamente, a seguir, qual sistema foi empregado na caracterização dos subgrupos respectivos de amostras.

- Cerâmicas em pó de BCN, BZN e filmes finos de BZN. Utilizou-se um microscópio Raman Confocal modelo alpha 300 SR Witec com espectrômetro UHTS 300 acoplado a um detector CCD com câmara de resfriamento Peltier com uma grade de difração de 1800 ranhuras/mm. Um laser de Nd:YAG com dobrador de frequência acoplado na sua saída fora utilizado como fonte de excitação operacionalizando seu comprimento de onda para 532 nm com potência máxima de 100 mW.
- Pastilhas sinterizadas de BCN e BZN. As aquisições dos espectros Raman das pastilhas sinterizadas deu-se mediante um microscópio confocal Olympus modelo

BX-41 com espectrômetro iHR550 Horiba Scientific acoplado a um detector CCD resfriado por uma câmara Peltier e uma grade de difração com 1800 ranhuras/mm. A fonte utilizada na excitação das amostras foi um laser de He-Ne com comprimento de onda igual a 632,8 nm e potência máxima de 10 mW.

- Espectros Raman em função da temperatura. Um espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000 equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX-40 fora empregado na coleta dos espectros Raman fazendo-se uso de um laser de argônio como fonte de excitação operando a 514,5 nm com potência de 20 mW. Para o estabelecimento do banho térmico, fez-se uso de um sistema de refrigeração de ciclo fechado de He modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals (GGI) operacionalizado por um controlador Lakeshore 330.

2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) define-se num tipo de microscopia de elétrons na qual a amostra em avaliação é varrida por um feixe de elétrons. Tais partículas interagem com os átomos constituintes da amostra produzindo um sinal contendo informações da topografia da superfície da amostra, composição etc. A qualidade do sinal depende de quão condutiva é a amostra ou sua superfície em estudo. Para materiais isolantes, um processo de deposição de qualquer metal, por exemplo, o ouro, ósmio, platina, tungstênio, cromo ou grafite, faz-se necessário no intuito de permitir a geração do sinal dos elétrons.

Nas amostras em pó das cerâmicas BCN e BZN empregou-se um microscópio eletrônico de varredura JOEL 6360-LV operando a 20 kV mediante a fixação destas em fita de carbono de dupla face aderente a um suporte de ouro, tendo sido recobertas com grafite, empregando-se um evaporador modelo Bal-Tec MD20. As micrografias de SEM possibilitaram a determinação estatística do tamanho médio das partículas componentes dos pós das cerâmicas BCN e BZN.

2.2.4. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) possui uma alta resolução demonstrando ser capaz de atingir resoluções de frações de nanômetros, isto é, pelo menos mil vezes além do limite de difração ótica. O fundamento do AFM advém do uso de uma ponteira denominado de *cantilever* servindo de guia no processo de varredura. Tais ponteiras usualmente são confeccionadas de silício ou nitreto de silício com curvatura de alguns nanômetros. No instante em que o *cantilever* aproxima-se da superfície da amostra, as forças entre esta e a ponteira causam a deflexão do *cantilever* segundo a Lei de Hooke. A natureza de tais forças varia entre forças mecânicas de contato, forças de van der Waals, forças capilares, ligações químicas, forças eletrostáticas e magnéticas, forças de Casimir etc. A deflexão da ponteira é medida através de um sinal defletido de laser a partir da parte superior do *cantilever* até um sistema de fotodiodos.

A formação da imagem de AFM da superfície dos filmes finos de BZN foi realizada através de um AFM alpha 300 A da Witec no modo de contato com auxílio de uma ponteira recoberta com alumínio e constante de força aproximadamente igual a 0,2 N/m e um motor de passo piezoelétrico em uso no processo de varredura da superfície.

3. Resultados e Discussões

Apresentamos, em seguida, o conjunto de resultados obtidos durante nossas investigações experimentais. Em particular, abordaremos a síntese e caracterização das cerâmicas em pó e pastilhas sinterizadas das perovskitas BCN e BZN. Mostramos ainda os espectros Raman em função da temperatura coletados para a cerâmica de BCN. Finalizamos este capítulo com a síntese e caracterização de filmes finos de BZN.

O ponto inicial de nossos estudos definiu-se na preparação dos pós nanométricos de BCN e BZN obtidos pelo método químico mole, cuja dinâmica de calcinação requer o uso de baixas temperaturas de tratamento. Em particular, o método de Pechini fora escolhido na rotina de síntese de tais materiais. Fazemos uso de três técnicas de caracterização física na presente seção. A primeira delas fora a difração de raios X de pó que nos permitiu indexar os planos cristalográficos das estruturas em questão. Em seguida, utilizamos a espectroscopia Raman no intuito de pôr a prova o modelo de ordenamento parcial 1:2 adquirido pelos materiais com fórmula química $A_3MM'_2O_9$ [86]. A referida família de compostos permanece ainda como principal matéria prima na confecção de dispositivos eletrônicos com aplicação direta em comunicações wireless de acordo com o que já foi discutido anteriormente [36,45]. Por fim, empregou-se a microscopia eletrônica de varredura a partir da qual determinamos a microestrutura e o tamanho médio da partícula para os pós de BCN e BZN.

3.1. Pós Cerâmicos de BCN e BZN

Os padrões de difração de raios X para as amostras em pó de BCN e BZN para diversas temperaturas de tratamento podem ser visualizados na Figura 3.1, onde as indexações dos planos de reflexão cristalográfica seguem aquelas de uma estrutura trigonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ [10,37,55]. Através dos difratogramas, percebemos a evolução cristalográfica do pico (011) (101) em ambas as amostras de BCN

e BZN com o aumento da temperatura de calcinação. No entanto, não fica clara a ocorrência do pico (010) em torno de $2\theta=18^\circ$ podendo este fato está associado à formação de domínios amorfos durante o processo de calcinação, observados no comportamento da linha de base na região de baixo ângulo. A subfase de niobato de bário foi identificada no padrão de difração representada pelo símbolo de diamante na Figura 3.1.

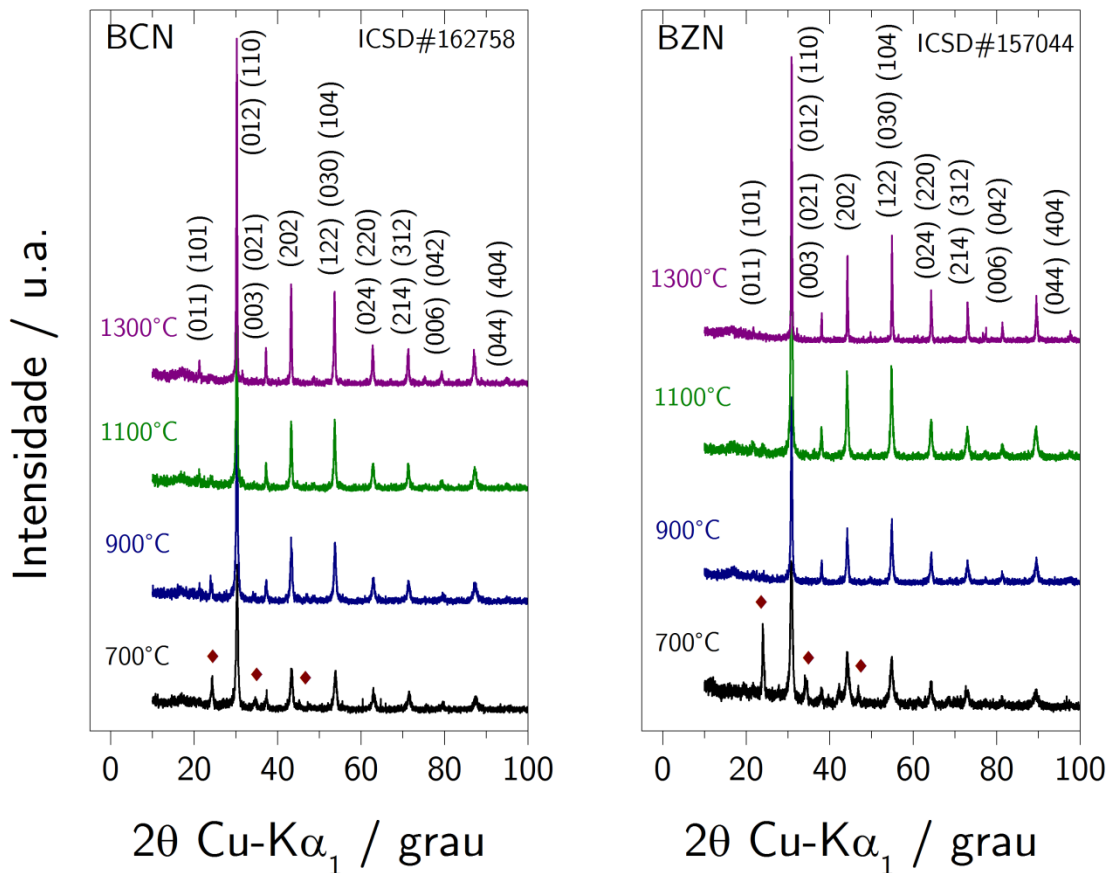


Figura 3.1. Difratogramas de raios X dos pós das cerâmicas BCN e BZN calcinados a 700, 900, 1100 e 1300°C/2h. O símbolo de diamante representa as subfases de BaNb_2O_6 para ambas as amostras de BCN e BZN.

Como consequência do ordenamento estrutural 1:2 na perovskita $\text{Ba}_3\text{MNb}_2\text{O}_9$, os cátions M^{2+} e Nb^{5+} passam a distribuir-se em planos $\langle 111 \rangle$ numa alternância do tipo M-Nb-Nb-M-...-, como mencionou-se anteriormente. Tal distribuição gera as reflexões da superestrutura trigonal, e.g., (010). Na situação desordenada, a distribuição aleatória

desses cátions não é capaz de fornecer tais reflexões, o que induz a mudança da indexação dos planos para a estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$.

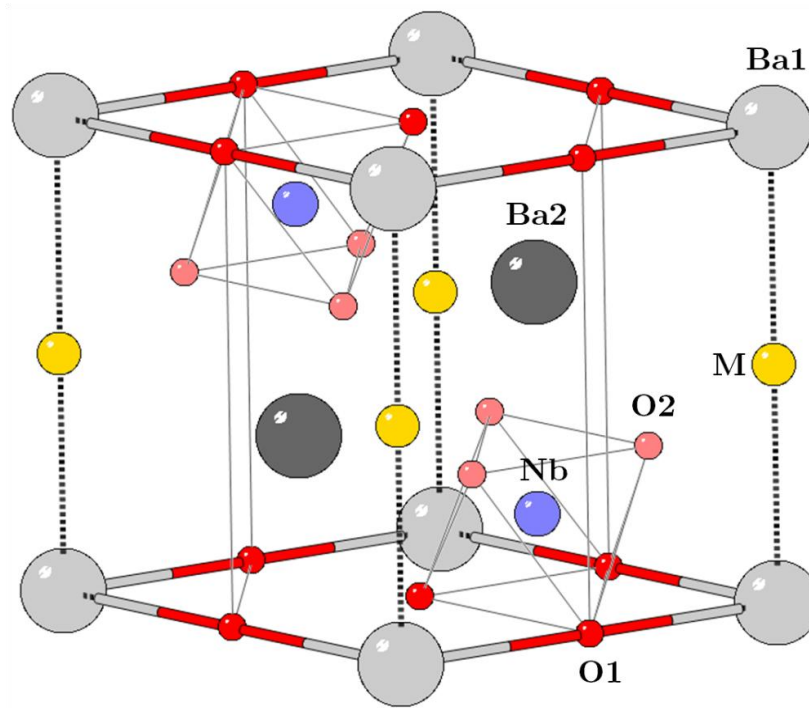


Figura 3.2. Célula Unitária trigonal da estrutura $Ba_3MNb_2O_9$ [67].

A indexação da estrutura trigonal acima segue um modelo ordem-desordem em que a estrutura perovskita não está completamente ordenada, no entanto ainda possui uma célula unitária trigonal na base hexagonal do grupo espacial $P\bar{3}m1$ [27]. Neste caso, o cátion bivalente M^{2+} originalmente no sítio 1b ocupa parcialmente o sítio 2d do Nb^{5+} , sendo seus fatores de ocupação representados por $occ(M|1b)$ e $occ(M|2d)$. Similarmente, o cátion pentavalente Nb^{5+} originalmente no sítio 2d ocupa parcialmente o sítio 1b do M^{2+} , cujos fatores de ocupação são representados por $occ(Nb|2d)$ e $occ(Nb|1b)$. Obviamente, na estrutura ordenada $occ(M|2d) = occ(Nb|1b) = 0$. Tais parâmetros de ocupação são precisamente determinados pelo refinamento Rietveld do padrão de raios X, como parte do refinamento das posições atômicas deste método [87–89]. Utilizando a teoria de grupos, podemos realizar a distribuição dos modos vibracionais da estrutura trigonal em termos da representação irreduzível do grupo fator $m\bar{3}1$ com base na divisão dos 15 íons presentes na célula unitária em 6 grupos

supracitados dos sítios de Wyckoff. A Tabela 3.1 resume a distribuição de modos da estrutura trigonal.

Tabela 3.1. Distribuição de modos da perovsqita com estrutura cristalina pertencente ao grupo espacial trigonal.

Íon	Sítio	Simetria	Distribuição dos Modos
Ba1	1a	-3m	$A_{2u} + E_u$
Ba2	2d	3m	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
M1	1b	-3m	$A_{2u} + E_u$
Nb1	2d	3m	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
O1	3e	2/m	$A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u$
O2	6i	m	$2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 6A_{2u} + 3E_g + 3E_u$
		Γ	$4A_{1g} + 2A_{1u} + A_{2g} + 8A_{2u} + 5E_g + 10E_u$
		Γ^{Acoustic}	$A_{2u} + E_u$
		Γ^{Raman}	$4A_{1g} + 5E_g$
		Γ^{IR}	$7A_{2u} + 9E_u$
		Γ^{Silent}	$2A_{1u} + A_{2g}$

Com base nessa distribuição, nove modos ativos no Raman e dezesseis ativos no infravermelho são previstos, mutuamente exclusivos devido à natureza centrossimétrica do grupo espacial (observado na operação de inversão $\bar{1}$). A Figura 3.3 exibe os espectros Raman das amostras de BCN e BZN calcinadas a 700, 900, 1100 e 1300°C/2h, onde logo identificamos a presença de pelo menos seis modos vibracionais para ambos os grupos de cerâmicas. Avaliamos ainda a evolução de cada uma dessas bandas com a temperatura de calcinação, verificando-se o estreitamento e a definição de cada uma delas. É interessante notar que as vibrações do íon M^{2+} no seu sítio (1b) não apresentam modos ativos no Raman apenas no infravermelho, uma vez que $\Gamma^{M^{1b}} = A_{2u} + E_u$. Fica claro que a temperatura de calcinação tem papel relevante no ordenamento estrutural de ambos os sistemas em questão. Supomos ainda que a baixas temperaturas a estrutura cristalina apresenta um ordenamento parcial, o que significa que os fatores de ocupação $\text{occ}(M | 2d)$ e $\text{occ}(\text{Nb} | 1b)$ são não nulos. Nessa situação, as vibrações do íon M^{2+} no sítio 2d contribuem com mais dois modos ativos no Raman e mais dois modos ativos no

infravermelho. Similarmente, as vibrações do íon Nb^{5+} no sítio 1b, aumentam para mais dois os modos ativos no infravermelho, conforme podemos verificar na Tabela 3.2.

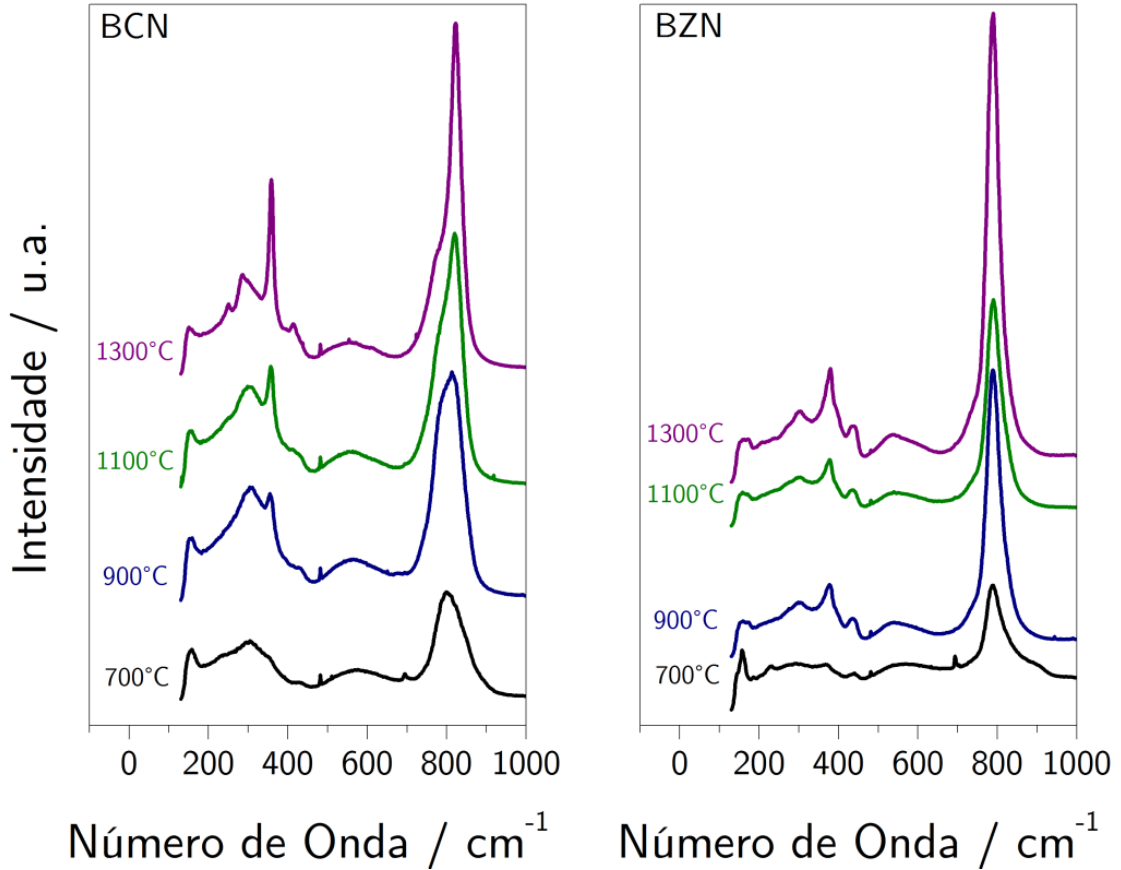


Figura 3.3. Espectros Raman das cerâmicas BCN e BZN calcinadas a 700, 900, 1100 e 1300°C/2h.

Tabela 3.2. Distribuição de modos para os sítios adicionais no modelo ordem-desordem em perovskitas 1:2.

Íon	Sítio	Simetria	Distribuição dos Modos
M2	2d	3m	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
Nb2	1b	-3m	$A_{2u} + E_u$

A nova contagem de modos para tal estrutura com ordenamento parcial que ainda sim possui uma célula hexagonal média com simetria $P\bar{3}m1$ fornece um total de onze modos ativos no Raman e vinte modos ativos no infravermelho. Analisando a deconvolução em detalhe do espectro da amostra de BCN e BZN a 1300°C/2h como

mostrado na Figura 3.4, verificamos a existência de doze bandas para o BCN e quinze bandas para o BZN. Tal quantidade de bandas extras pode ser atribuída aos modos silenciosos e/ou modos no infravermelho cujas regras de seleção são ativadas por defeitos.

Em estudo recente, Wang *et al.* realizou cálculos de primeiros princípios para a perovsqita ordenada $\text{Ba}_3\text{MgTa}_2\text{O}_9$ (BMT), confirmando a presença de dois picos muito próximos um ao outro em torno de 100 cm^{-1} [90]. No mesmo estudo, os autores confirmaram a previsão teórica da existência da vibração E_g no intervalo $575\text{-}585 \text{ cm}^{-1}$, que em muitos trabalhos havia sido negligenciada. Em trabalho anterior, Siny *et al.* utilizou um modelo de ordenamento 1:1 para os cátions Mg^{2+} - Ta^{5+} cuja simetria cúbica da célula unitária pertence ao grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, apresentando quatro modos vibracionais ativos no Raman ($\Gamma^{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$) [26]. Nesta condição, a teoria de grupos prevê a existência de apenas quatro modos, sendo os demais cinco modos assinados por esse autor como “linhas extras” correspondente aos modos da estrutura hexagonal com ordenamento 1:2.

A Tabela 3.3 mostra o conjunto das bandas Raman da cerâmica BCN calcinada a $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ com os respectivos dados do ajuste experimental. Observamos um total de doze bandas, das quais nove correspondem à estrutura perovsqita com ordenamento parcial no intervalo espectral medido. Das bandas restantes, duas são atribuídas aos modos infravermelho/silencioso que foram ativados pela quebra local das regras de seleção do grupo espacial [27,91]. A banda 5, em particular, modela o efeito de linha de base flutuante, típico em perovsqitas 1:2 com ordenamento parcial [92]. A tendência é que sua largura aumente, enquanto sua intensidade tenda a zero quando a estrutura ordenar-se, podendo ser ainda relacionada à redução dos domínios desordenados na cerâmica BCN.

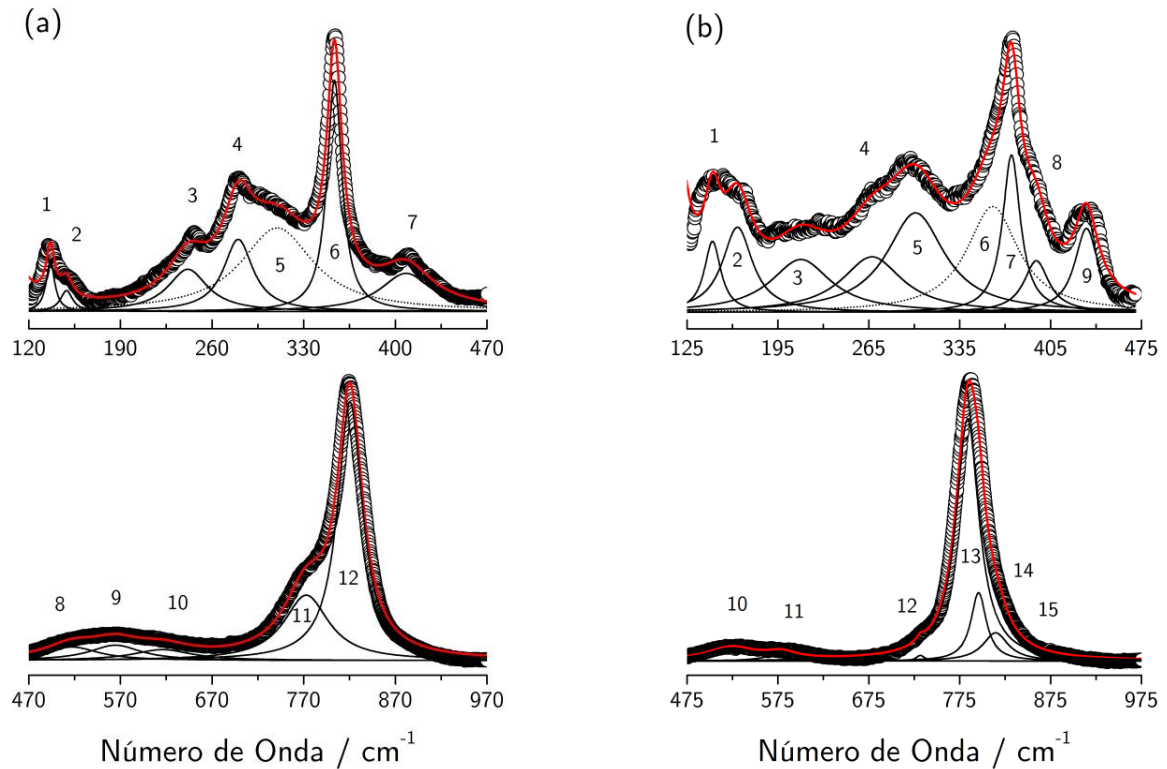


Figura 3.4. Deconvolução dos espectros Raman dos pós de BCN (a) e de BZN (b) calcinados a 1300°C/2h. Dados experimentais (o) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.

Ainda na Tabela 3.3, apresentamos as bandas determinadas pelo ajuste do espectro Raman para a cerâmica BZN calcinada a 1300°C/2h. Um total de quinze bandas foi encontrado, das quais nove pertencem à estrutura com ordenamento parcial 1:2 no intervalo medido. Das restantes, quatro respondem pelos modos infravermelho e/ou silenciosos ativados pela quebra local de regras de seleção do grupo espacial e uma banda restante não foi identificada, a saber banda 12. Novamente, o efeito de linha de base flutuante fora representado pela banda 6. Na seção posterior, mostraremos em detalhes a supressão da intensidade das bandas 5 e 6 em função da temperatura e do tempo de sinterização das pastilha de BCN e BZN.

Tabela 3.3. Parâmetros calculados pelo ajuste e atribuições para as perovskitas BCN e BZN calcinada a 1300°C/2h.

Atribuição	BCN			BZN		
	Pico n.º	Centro/cm ⁻¹	FWHM /cm ⁻¹	Pico n.º	Centro/cm ⁻¹	FWHM /cm ⁻¹
E _g	1	136,6	7,9	2	163,9	28,2
A _{1g}	3	241,5	37,3	4	267,5	56,2
E _g	4	280,0	27,1	5	301,1	54,3
E _g	6	353,5	13,8	7	374,9	16,6
A _{1g}	7	408,3	47,9	9	432,6	21,9
E _g	9	564,6	68,3	10	523,7	65,7
E _g	10	615,9	79,0	11	578,4	42,2
A _{1g}	11	772,9	59,7	13	783,7	30,7
A _{1g}	12	820,5	33,1	14	795,8	20,6
DAM ^a	2	148,9	11,3	1	144,6	15,5
DAM ^a	8	517,4	70,2	3	212,7	56,2
DAM ^a				8	394,0	23,4
DAM ^a				15	814,6	33,5
FBL ^b	5	309,8	67,1	6	360,4	48,4

^aDAM: Modo Ativado por Defeito^bFBL: Linha de Base Flutuante

A Figura 3.5 traz a evolução com a temperatura de calcinação de bandas que se encontram no intervalo em torno de 800 cm⁻¹. Em particular, observamos que a banda 12 e a banda 13 do BCN e do BZN, respectivamente, estreitam-se e mudam sua posição para maiores números de onda com o aumento da temperatura de calcinação, como mostra a Figura 3.6. Tais bandas estão relacionadas ao modo *stretching* do octaedro de oxigênio centrado no íon de Nb⁵⁺, cujas propriedades têm papel fundamental nos parâmetros dielétricos de tais cerâmicas [93]. A largura de tais bandas depende inversamente com o tempo de vida do fônon responsável por tais vibrações, o que tem direta relação com o fator de qualidade da cerâmica [52].

Picos estreitos representam fraco amortecimento nas vibrações. A tendência é que, com o aumento da temperatura de calcinação, o fator de qualidade cresça e a largura dos picos diminua. Similarmente, o desvio da posição do pico está relacionado à rigidez do octaedro de oxigênio. Uma cerâmica tipo perovskita onde o sistema de octaedros é definido como rígido apresenta baixa constante dielétrica. Quando o modo

stretching do octaedro sofre um desvio para números de onda crescentes torna-se mais rígido, acompanhado da diminuição da constante dielétrica [52,90,93,94].

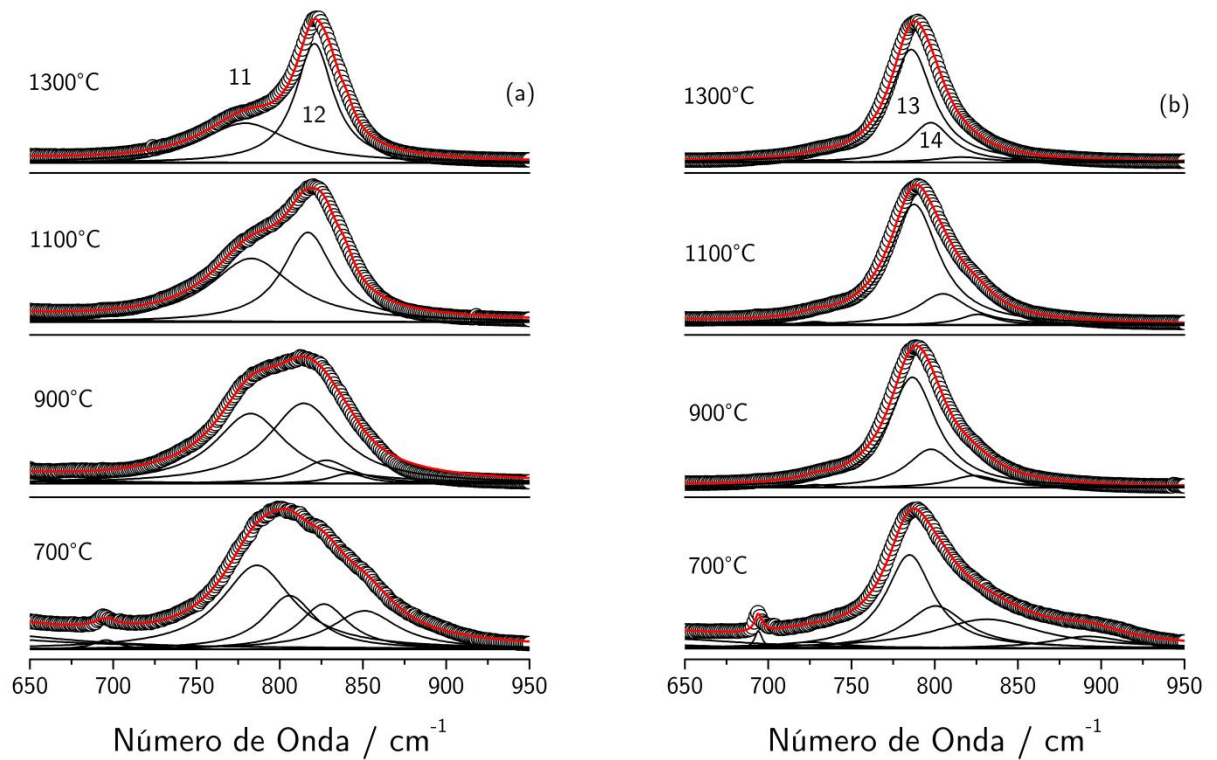


Figura 3.5. Deconvolução dos espectros Raman dos pós de BCN (a) e BZN (b) no intervalo 650-950 cm^{-1} com variação da temperatura de calcinação. Dados experimentais (\circ) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.

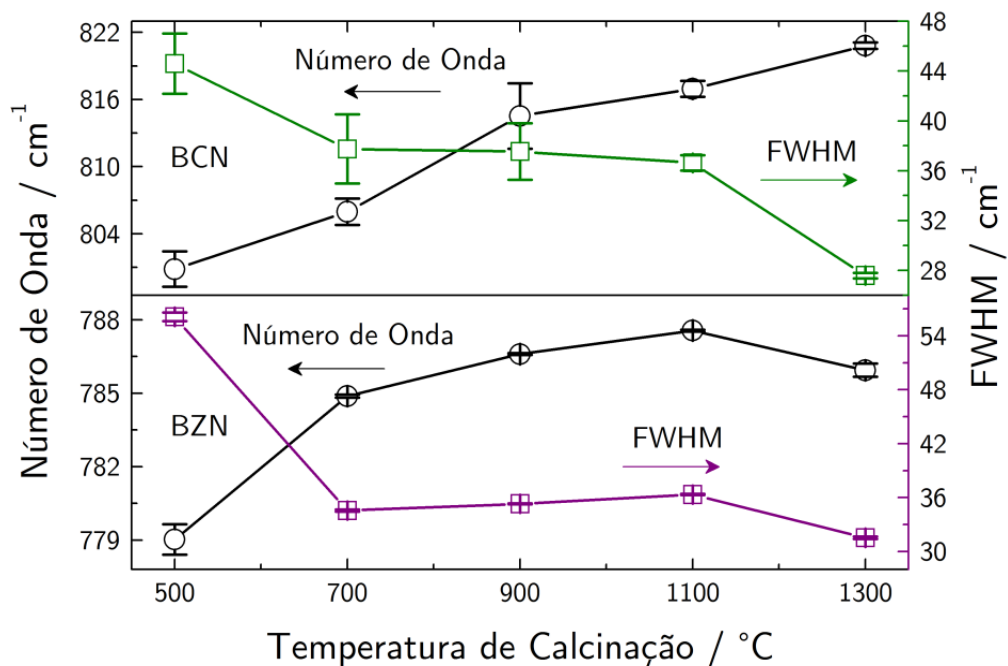


Figura 3.6. Correlação entre número de onda e largura-a-meia-altura (FWHM) do modo Raman A_{1g} com variação da temperatura de calcinação das perovskitas de BCN e BZN.

As análises anteriores nos levam a conjecturar que a partir de 900°C/2h, podemos observar a formação do ordenamento estrutural das perovskitas $Ba_3MNb_2O_9$, tal que $M=Ca$ e Zn com ordenamento parcial 1:2. Com base nos resultados da literatura, observamos que a estrutura ordena-se até uma temperatura limite a partir da qual começa o processo de desordenamento [92]. Para avaliar a morfologia do pó calcinado livre de subfases, realizamos medidas de SEM em amostras de BCN e BZN calcinadas a 900°C/2h, mostradas na Figura 3.7.

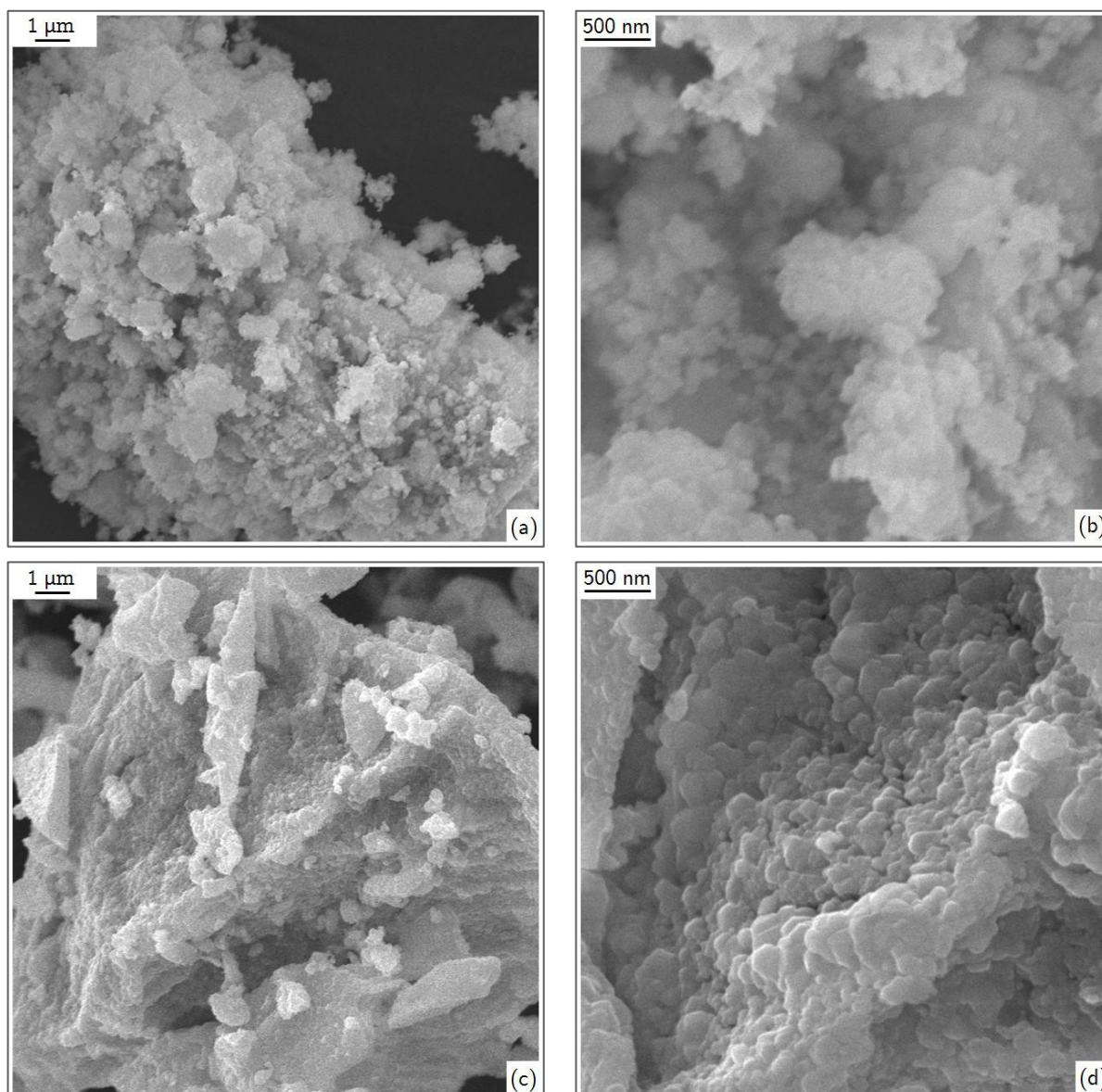


Figura 3.7. Micrografias de SEM dos pós cerâmicos de BCN (a)-(b) e BZN (c)-(d) calcinados a 900°C/2h.

Pode ser observado na Figura 3.7 (a) que as partículas de BCN calcinadas a 900°C/2h aglomeraram-se formando grãos em escala nanométrica com aspecto esférico e em escala micrométrica com morfologia variada, variando desde partículas esféricas, alongadas até partículas de forma indefinida. Na Figura 3.7 (b) é dado destaque a morfologia das partículas de BCN. A partir dessa imagem determinou-se por intermédio de tratamento estatístico que o tamanho médio de partícula do BCN é 100,8 nm, como ilustrado na Figura 3.8. Porém, acreditamos que o tamanho médio de partícula seja inferior a 60 nm.

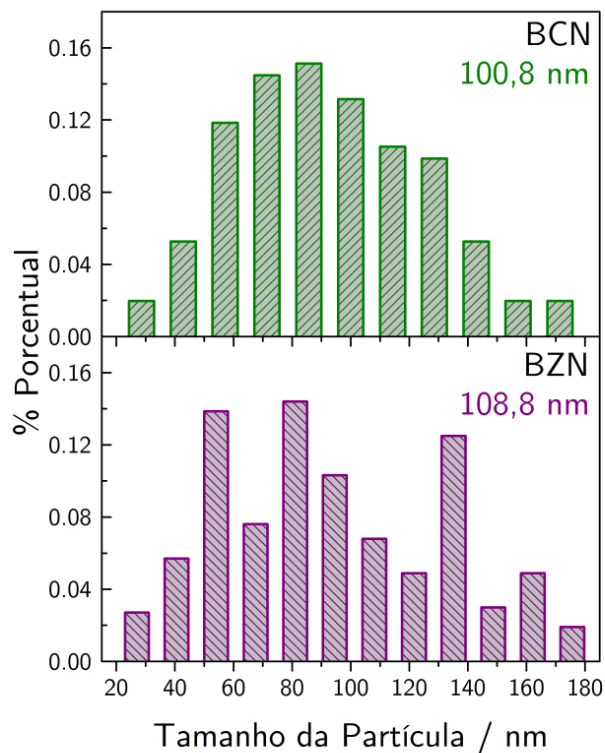


Figura 3.8. Distribuição Estatística do Tamanho da Partícula para as micrografias das cerâmicas BCN e BZN.

Esta disparidade entre os resultados pode estar relacionada à facilidade com que as partículas menores de BCN aglomeram-se formando grãos maiores, conduzindo o observador a considerar um aglomerado de partículas como uma única partícula. No caso do BZN, Figura 3.7 (c)-(d), as partículas apresentam-se mais esféricas que as do BCN, porém, o tamanho médio da partícula calculado de 108,8 nm. Tal característica de heterogeneidade morfológica observada para as amostras de BCN e BZN pode ser atribuída às condições de obtenção do material, principalmente no que se refere à atmosfera pobre em oxigênio para ambas as amostras, que conduz a formação de óxidos com deficiência de oxigênio, ou seja, compostos de fórmula geral $A_3MM'_2O_{9.5}$ [95].

3.2. Ordenamento por Tratamento Térmico

Em prosseguimento às nossas investigações quanto ao ordenamento estrutural das cerâmicas BCN e BZN, preparamos pastilhas cerâmicas a partir dos pós anteriormente obtidos a 1300°C/2h. O objetivo neste experimento consistiu em avaliar a evolução do ordenamento estrutural no volume cerâmico fazendo uso dos modos A_{1g} e E_g atribuídos à ocupação do íon M^{2+} nos sítios 1b e 2d, bem como à ocupação do íon Nb^{5+} nos sítios 2d e 1b como observáveis físicos, em comum acordo com as discussões precedentes. Propusemos-nos a avaliar esta evolução em função da temperatura e do tempo de sinterização das pastilhas em atmosfera ambiente fazendo uso da espectroscopia Raman aplicada às pastilhas. Tais pastilhas foram devidamente preparadas fazendo-se uso de aproximadamente 0,2 g de pó prensado uniaxialmente a cerca de 5 t num pastilhador cilíndrico de diâmetro igual a 5 mm. A Tabela 3.4 ilustra os parâmetros aplicados no referido experimento para ambas as pastilhas de BCN e BZN.

Tabela 3.4. Parâmetros utilizados na sinterização das pastilhas de BCN e BZN. O símbolo x representa as pastilhas sintetizadas.

Temperatura	Tempo			
	2h	4h	8h	16h
1300°C	x	x	x	x
1400°C	x	-	-	-
1500°C	x	-	-	-
1600°C	x	-	-	-

A Figura 3.9 ilustra os espectros Raman coletados à temperatura ambiente a partir das pastilhas de BCN e BZN sinterizadas a 1300, 1400, 1500 e 1600°C/2h. É visível o processo de transformação sofrido pela amostra de BCN, onde percebemos uma definição máxima dos picos de ordenamento 1:2 na pastilha de 1600°C/2h. Por outro lado, não há alterações significativas observadas nos espectros Raman coletados das pastilhas de BZN. Em trabalho recente, Varma *et al.* investigou a sinterabilidade de cerâmicas de $Ba_3ZnTa_2O_9$ (BZT) preparadas a partir de nanopós obtidos pelo método da

decomposição do gel precursor de citrato, sendo este classificado como um método químico [61]. A sinterabilidade do pó prensado na forma de um corpo cerâmico relaciona-se com a capacidade deste de formar uma massa homogênea induzida pelo aumento da temperatura sem que haja a fusão de algum de seus reagentes.

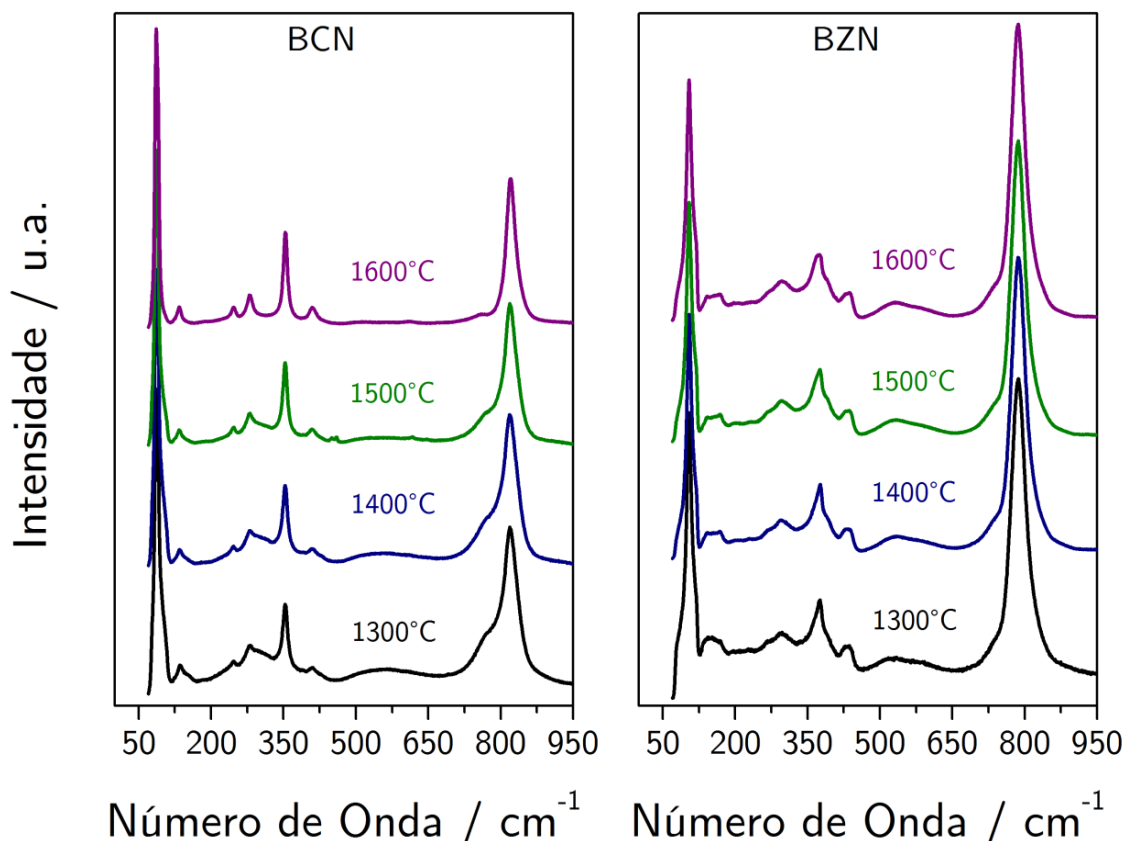


Figura 3.9. Espectros Raman das pastilhas de BCN e BZN sinterizadas a 1300, 1400, 1500 e 1600°C/2h.

No caso em destaque, a baixa sinterabilidade do BZT fora atribuída à evaporação do óxido de zinco ZnO, induzindo a formação da subfase de BaTa_2O_6 a altas temperaturas. Tal fenomenologia diz respeito à facilidade com que os átomos de zinco escapam da superfície constituída das nanopartículas calcinadas pelo método do gel precursor de citrato. De fato, nanopartículas adquirem uma grande área superficial a partir da qual emergem interessantes propriedades físico-químicas [96,97]. Para as pastilhas de BZN, a explicação plausível no que se refere ao comportamento dos espectros Raman deve estar em comum acordo com aquela descrita para o BZT, isto é,

a temperatura induziu uma baixa sinterabilidade naquelas pastilhas sinterizadas devido à evaporação do óxido de zinco imerso nas nanopartículas calcinadas de BZN, de acordo com as micrografias na Figura 3.7 (c)-(d). A redução da temperatura de sinterização torna-se imprescindível no controle perda do óxido de zinco, evitando a formação de domínios desordenados. Estudos recentes mostraram que a diminuição da temperatura de sinterização da pastilha de BZN é induzida com o acréscimo de quantidades molares de dopantes, a exemplo das fases vítreas de B_2O_3 e do LiF [58,59]. Uma alternativa ao acréscimo da fase vítrea consiste na formação de soluções sólidas baseadas em CuO , Sb_2O_3 , $Ba_3W_2O_9$ e $BaZrO_3$. No último caso, o íon de Zr^{4+} é responsável pela estabilização dos domínios desordenados provocando a formação apenas da fase ordenada [46,60].

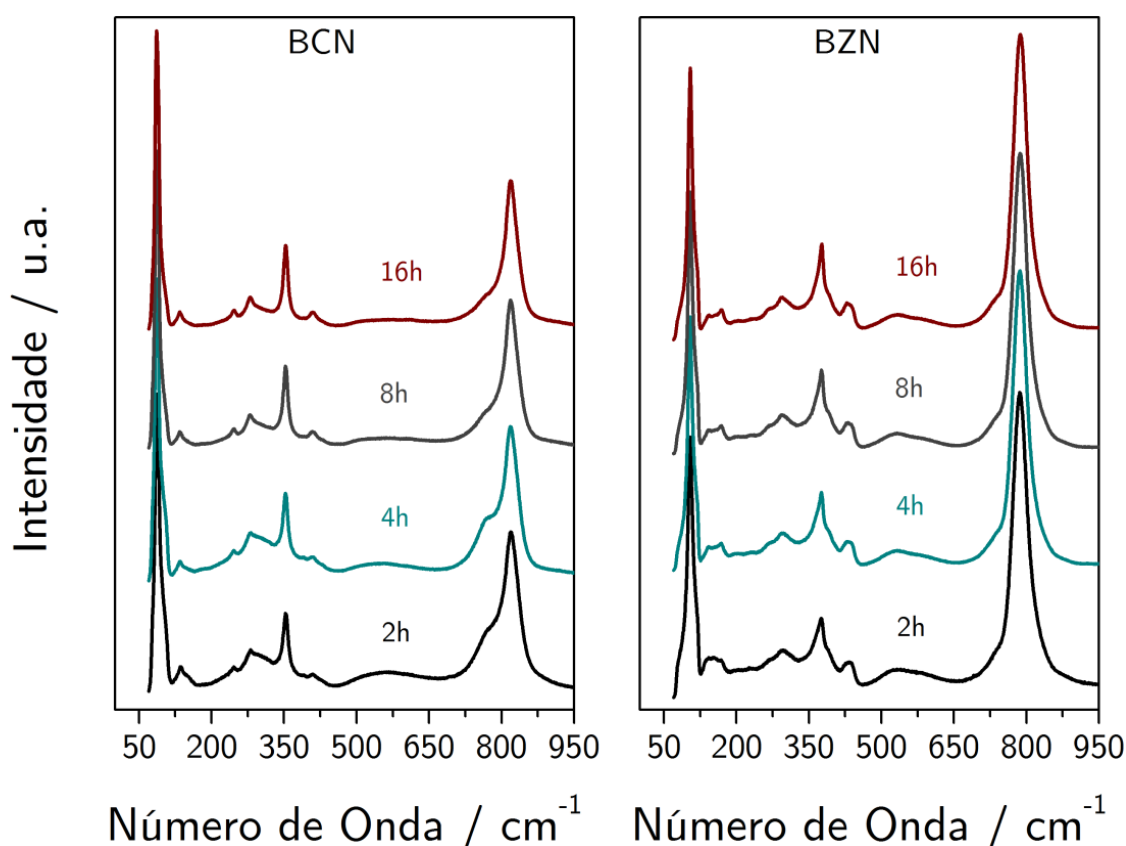


Figura 3.10. Espectros Raman das pastilhas de BCN e BZN sinterizadas por 2h, 4h, 8h e 16h/1300°C.

O efeito do tempo no processo de sinterização das pastilhas induziu a definição de picos Raman, principalmente aqueles correspondentes ao ordenamento 1:2 no intervalo 260-375 cm^{-1} para o BZN comparado aos resultados anteriormente discutidos. Novamente, o tempo de sinterização mostrou-se relevante para a formação de uma estrutura com elevado grau de ordenamento 1:2 para as pastilhas de BCN, observando-se a Figura 3.10. Propormos-nos adiante a avaliar o quanto a estrutura ordena-se como função da temperatura e do tempo de sinterização a partir do monitoramento dos modos A_{1g} e E_g supracitados, inicialmente para as pastilhas de BCN e, logo em seguida, para as de BZN.

Antes, porém, destacamos na Figura 3.11 a deconvolução realizada para o espectro Raman coletado da pastilha de BCN sinterizada a 1600°C/2h. Nota-se em princípio a existência de treze modos vibracionais, dos quais onze modos são devidamente atribuídos à estrutura perovsquita complexa com ordenamento parcial 1:2. Mais uma vez, a banda 6 modela o efeito de linha de base flutuante mais atenuado, sobretudo, graças ao alto ordenamento alcançado na pastilha de BCN tratada a 1600°C/2h.

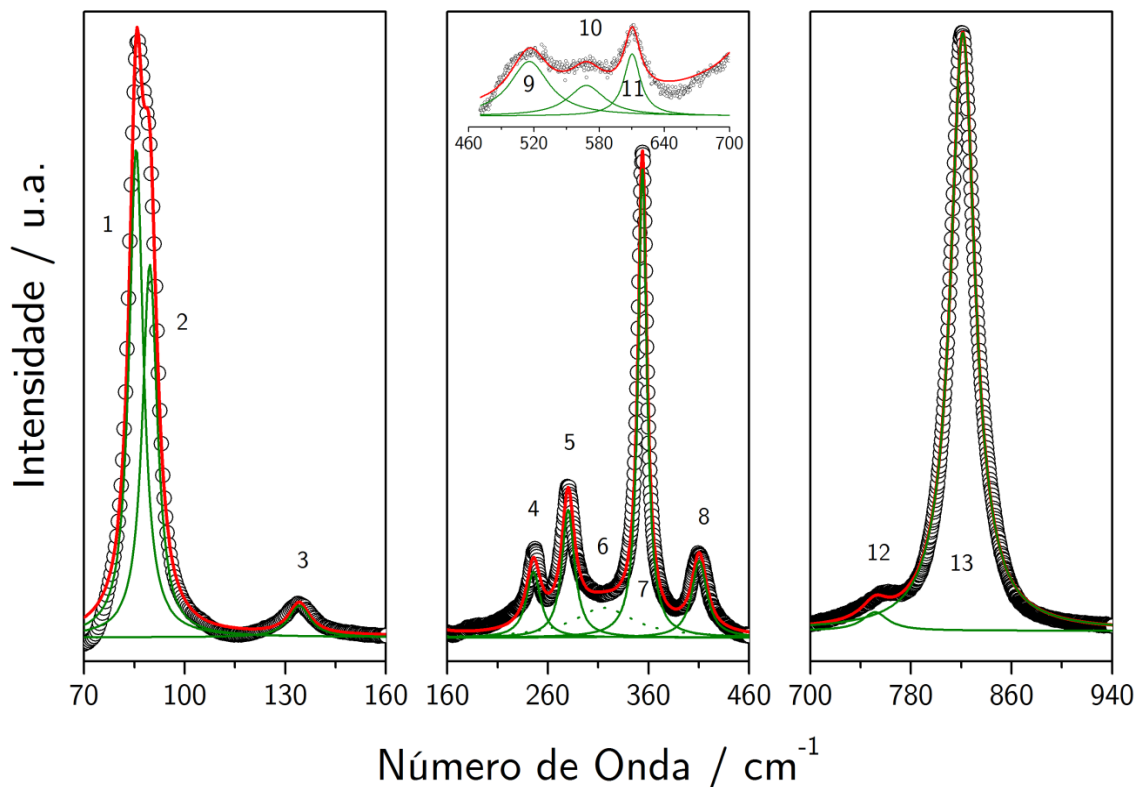


Figura 3.11. Deconvolução do espectro Raman da pastilha de BCN sinterizada a 1600°C/2h. Dados experimentais (o) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.

A Tabela 3.5 enumera todos os modos vibracionais determinados pelo espectro Raman da pastilha de BCN sinterizada a 1600°C/2h, bem como os parâmetros de posição ν (centro) e largura-a-meia altura (FWHM) dos respectivos picos. No detalhe, ainda mostramos uma comparação com os modos obtidos na Ref. [55]. Em particular, nota-se uma diferença no centro dos picos de cerca de 30 cm^{-1} nas bandas 4, 5 e 12 comparados aos encontrados por Deng *et al.* [55]. A razão óbvia para tal discrepância reside no fato conhecido de que tais picos de ordenamento estrutural 1:2 guardam forte dependência com os métodos de preparação dos materiais em investigação. Na literatura, valiosos trabalhos mostraram as diferenças nas propriedades físicas e químicas de observáveis induzidas pelos métodos de preparação, tamanho médio das partículas, potencial hidrogeniônico (pH) dos precursores em uso na síntese pelo método químico etc. em detrimento das correspondentes propriedades obtidas em amostras sintetizadas pelo método cerâmico convencional de reação de estado sólido [98–105].

Tabela 3.5. Parâmetros calculados pelo ajuste e atribuições para a perovskita de BCN sinterizada a 1600°C/2h.

Atribuição	BCN 1600°C/2h			BCN [55]
	Pico n.º	Centro/cm ⁻¹	FWHM /cm ⁻¹	Centro/cm ⁻¹
A _{1g}	1	85,6	5,1	90
E _g	2	89,6	5,3	
E _g	3	134,2	7,9	138
A _{1g}	4	245,6	17,3	228
E _g	5	280,1	15,2	246
E _g	7	353,9	10,5	360
A _{1g}	8	410,5	18,3	410
E _g	10	568,4	40,6	-
	11	610,5	18,5	-
A _{1g}	12	751,5	25,2	779
	13	821,2	23,6	820
DAM ^a	9	515,9	43,8	-
FBL ^b	6	315,4	72,5	-

^aDAM: Modo Ativado por Defeito^bFBL: Linha de Base Flutuante

Como já havíamos mencionado anteriormente, a ocorrência das bandas 10 e 12 tem direta correlação com o ordenamento parcial adotado pela cerâmica de BCN sinterizada a 1600°C/2h, no qual o íon Ca²⁺ ocupa parcialmente o sítio 2d originalmente ocupado pelo íon Nb⁵⁺. Na representação octaedral, a banda 13 assinada como o modo *stretching* com representação A_{1g} designa um movimento vibracional de respiração do octaedro cujo centro e vértices são ocupados pelos íons de Nb⁵⁺ e O²⁻, respectivamente, como ilustrado na Figura 3.12. A frequência vibracional do modo em análise deve ser devidamente aproximada por um movimento harmônico simples (MHS) com velocidade angular obtida segundo a equação seguinte,

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Na Eq. (3.1), o símbolo k denota a constante de força das direções de vibração Nb-O e O-O, a letra grega μ representa a massa reduzida do sistema octaedral. Se a distância da ligação Nb-O diminui como consequência da substituição do Nb⁵⁺ (2d) pelo

Ca^{2+} esperamos um deslocamento do modo A_{1g} para baixos números de onda (ν), pois ω é inversamente proporcional a ν [37,91,106].

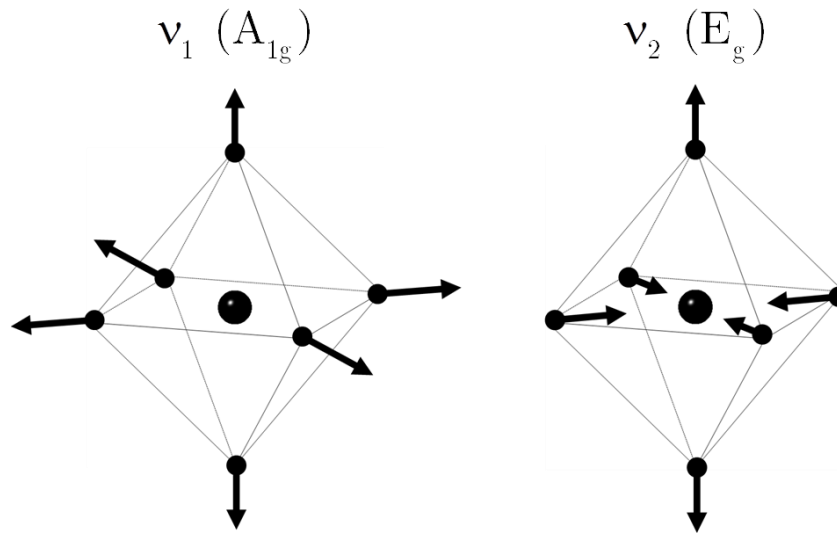


Figura 3.12. Vibrações livres ativas no Raman do octaedro NbO_6 [4].

A simples proporção entre as bandas 12 e 13 guarda uma equivalência entre a razão das velocidades angulares ω_{Ca} e ω_{Nb} , sendo estas as velocidades angulares do movimento de respiração do octaedro cujo centro contém o íon Ca^{2+} e Nb^{5+} . Vemos que $\nu_{12}/\nu_{13} \approx 0,92$ e $\omega_{\text{Ca}}/\omega_{\text{Nb}} \approx 0,96$ são números próximos em comum acordo com as nossas expectativas. Similarmente, o modo E_g designado como o movimento no plano $x-y$ dos íons O^{2-} no direção do íon Nb^{5+} experimenta a mesma fenomenologia descrita para o modo A_{1g} . A proporção entre as bandas $\nu_{10}/\nu_{11} \approx 0,93$ igualmente aproxima-se do número $\omega_{\text{Ca}}/\omega_{\text{Nb}} \approx 0,96$ [27,91].

Em especial, o monitoramento da diminuição da intensidade da banda 12 em função da temperatura e do tempo de sinterização conduz-nos a indagar como dar-se a dinâmica de ordenamento na cerâmica de BCN. Sem dúvida, ambos o tempo e temperatura desempenham papel preponderante, como mencionado acima. A deconvolução espectral no intervalo onde as bandas 12 e 13 estão contidas nos permite averiguar tal assertiva ilustrada na Figura 3.13.

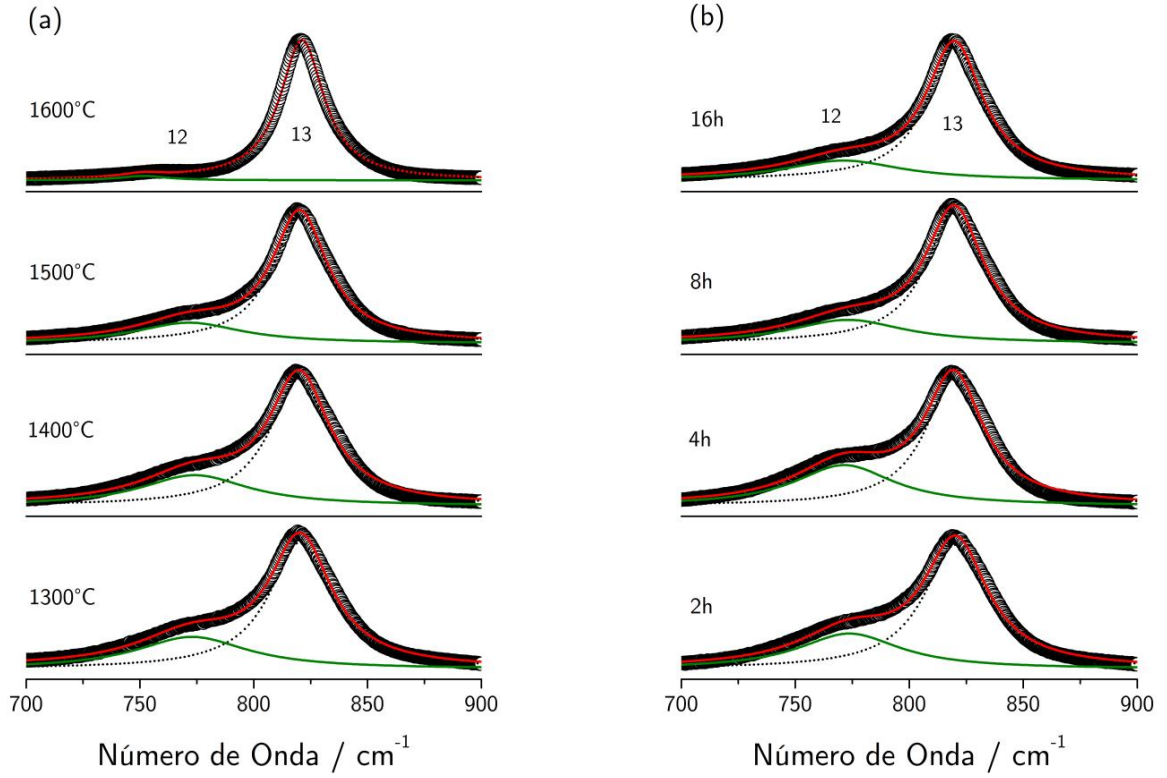


Figura 3.13. Deconvolução dos espectros Raman das pastilhas de BCN no intervalo 700-900 cm^{-1} com variação da temperatura (a) e do tempo de sinterização (b). Dados experimentais (\circ) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.

Se imaginarmos que no contexto de uma estrutura perovskita com ordenamento parcial 1:2, as intensidades das bandas 10 e 12 serão proporcionais à quantidade percentual de íons Ca^{2+} populando o sítio 2d originalmente do Nb^{5+} chegaremos a um denominador comum que nos permitirá avaliar o grau de ordenamento que tais estruturas adquirem como função da temperatura e do tempo de sinterização. Iremos focalizar nossa atenção apenas ao modo A_{1g} a partir do qual definiremos a quantidade $\Psi_{\text{Ca,Nb}}$ expressa por

$$\Psi_{\text{Ca,Nb}} = \frac{I_{12,13}}{I_{12} + I_{13}} \quad (3.2)$$

No caso ideal, a estrutura perovskita apresenta um ordenamento 1:2 sendo válida a restrição $\text{occ}(\text{M} | 2d) = \text{occ}(\text{Nb} | 1b) = 0$ para os fatores de ocupação. Como

consequência disto, a estrutura assume uma representação irreduzível para os seus modos vibracionais em comum acordo com a Tabela 3.1. Logo, temos que $\psi_{Ca} = I_{12} = 0$ e $\psi_{Nb} = I_{13} = 1$. O interessante consistirá em associar o comportamento de $\psi_{Ca,Nb}$ com a dinâmica de ocupação dos sítios 2d pelo próprio Nb^{5+} aumentando o grau de ordenamento estrutural nas pastilhas de BCN em função da temperatura e do tempo de sinterização.

A Figura 3.14 elucida a correlação entre a quantidade $\psi_{Ca,Nb}$ e os parâmetros escolhidos na sinterização da pastilha de BCN. Utilizando as deconvoluções das bandas 12 e 13, calculou-se que $\psi_{Ca} \approx 0,03$ e $\psi_{Nb} \approx 0,97$ para a pastilha de BCN 1600°C/2h. Já para a pastilha de BCN 16h/1300°C, computou-se que $\psi_{Ca} \approx 0,13$ e $\psi_{Nb} \approx 0,87$. Comportamentos similares são encontrados em compostos isoestruturais ao BCN [27,55,107,108]. O comportamento das curvas $\psi_{Ca,Nb}$ parece obedecer a um perfil exponencial similar aos encontrados em modelos de crescimento populacional aplicado exaustivamente em investigações biológicas [109].

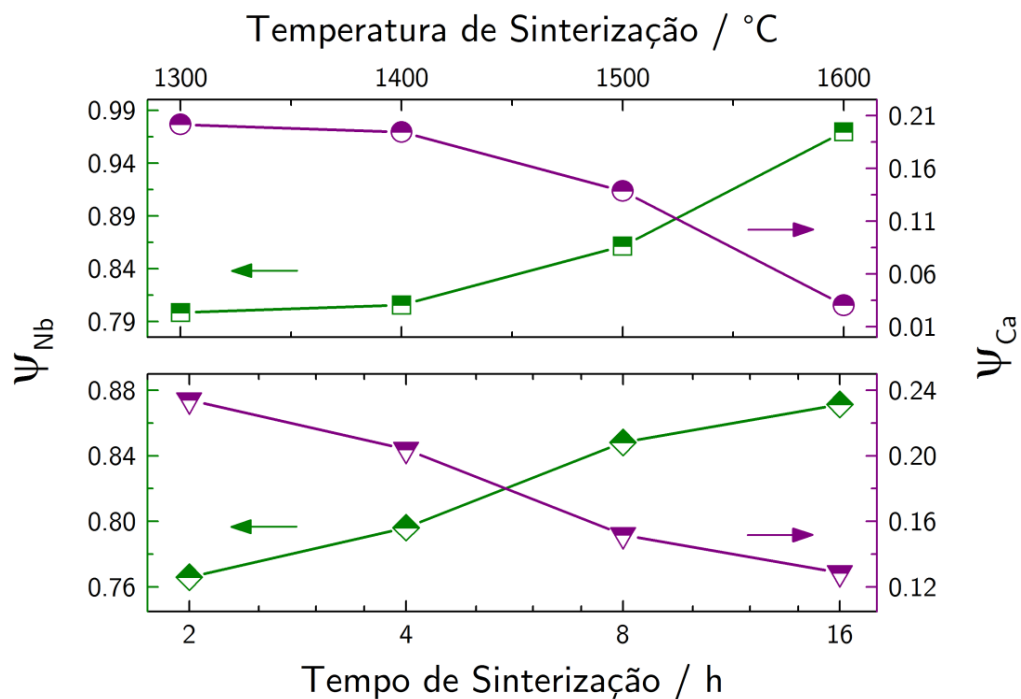


Figura 3.14. Comportamento da quantidade $\psi_{Ca,Nb}$ em função da temperatura e do logaritmo do tempo de sinterização na base 2 das pastilhas de BCN.

Em sistemas ecológicos, analisa-se o crescimento de uma população mediante dois modelos em particular, a saber, modelo exponencial e modelo logístico. O primeiro encara o crescimento populacional como um processo contínuo com gerações sobrepostas e ambientes com recursos infinitos. A população de uma determinada espécie de bactérias em condições laboratoriais descreve uma curva tipicamente exponencial com o decorrer do tempo. Por outro lado, o modelo logístico associa a densidade populacional com sua taxa de crescimento, no qual o crescimento cessa quando a população atinge sua capacidade máxima suportada pelas condições do meio [109,110]. Curiosamente, somos tentados a inferir que a ocupação dos íons de Nb^{5+} junto ao seu próprio sítio rumo ao ordenamento máximo respeita algum modelo populacional a exemplo daqueles supracitados. Neste caso, no entanto, as variáveis independentes são a temperatura e o tempo de sinterização. Embora os sítios 1b e 2d estejam distribuídos em planos na forma Ca-Nb-Nb-Ca-...- ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ num domínio infinito da estrutura cristalina, o modelo logístico talvez possa descrever adequadamente a dinâmica populacional do ordenamento da estrutura, uma vez que o cessamento do crescimento dar-se a partir do momento em que todos os sítios 1b e 2d estejam ocupados pelos íons Ca^{2+} e Nb^{5+} , respectivamente.

Para a cerâmica de BZN, como mencionamos anteriormente, uma baixa sinterabilidade fora alcançada no processo de preparação das pastilhas. No intuito de mostrar que, de fato, a ocorrência da baixa sinterabilidade deve estar associada ao método de preparação, realizamos a síntese da cerâmica BZN partindo do método cerâmico de alta temperatura, no qual empregamos dois ciclos de calcinação e uma etapa de sinterização. No primeiro ciclo de calcinação, os reagentes foram devidamente misturados e tratados a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$ num recipiente de alumina. O ciclo seguinte consistiu num tratamento térmico a $1350^\circ\text{C}/8\text{h}$ em atmosfera ambiente. Na sinterização, preparou-se uma pastilha cilíndrica de diâmetro igual a 13 mm, a partir da prensagem uniaxial de aproximadamente 0,7 g de material calcinado, submetida posteriormente a

1350°C/4h. A Figura 3.15 mostra o padrão de difração de raios X coletados do pó calcinado imediatamente após o término do segundo ciclo de calcinação.

Especial atenção deve ser destinada ao pico (010) referente à reflexão da supercélula formada a partir da célula cúbica no processo de ordenamento estrutural da cerâmica de BZN. Muitos autores usualmente recorrem a estimativas empíricas de rápido manejo úteis na estimativa numérica do grau de ordenamento da estrutura trigonal a partir do próprio padrão de difração de raios X [107,111]. Observa-se, por exemplo, a evolução da separação das reflexões (422) e (226) em torno de $2\theta=115^\circ$ causadas pelo ordenamento Zn-Nb em função da temperatura e do tempo de sinterização [36,45,53]. Entretanto, a estimativa mais comum avalia a evolução da intensidade relativa do pico superestrutural (010) em detrimento das reflexões (110) (012) cuja origem reside na célula cúbica.

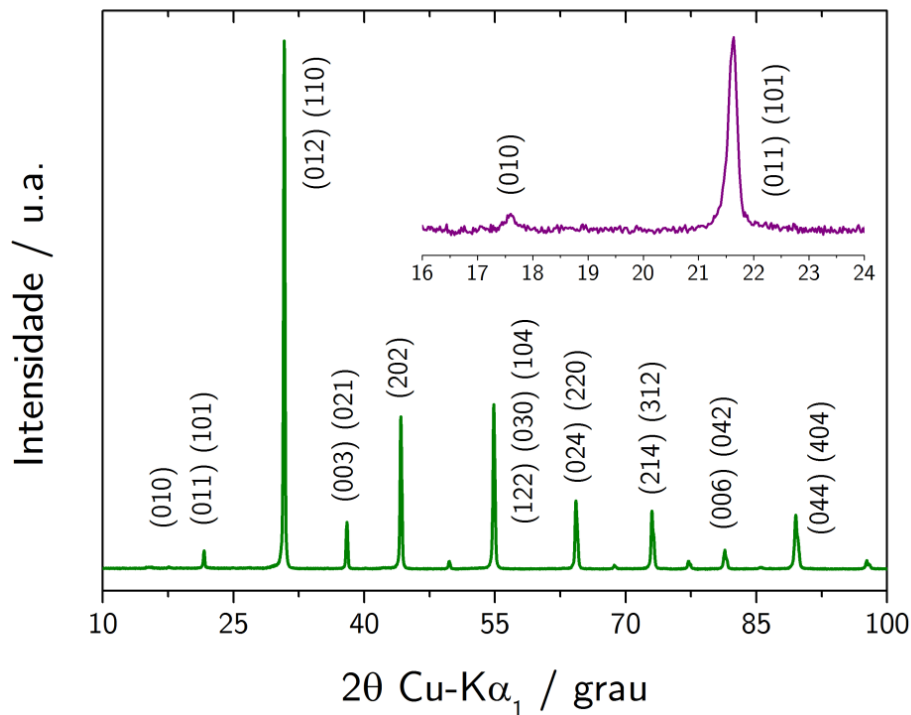


Figura 3.15. Difratograma de raios X do pó da perovskita BZN calcinado a 1350°C/8h. Os planos de reflexão cristalográfica estão indexados segundo uma supercélula trigonal em conformidade com a estrutura ordenada.

Do ponto de vista estrutural, o ordenamento dos íons (bi e pentavalentes) ocasiona o desvio na razão c/a cujo valor determinado para a estrutura ordenada idealmente aproxima-se de $c/a \approx 1,2283$ [67]. Para as reflexões em baixo ângulo, define-se o parâmetro grau de ordenamento (S_{LRO}), cuja fórmula é dada por

$$S_{\text{LRO}} = \left(\frac{I_{(010)} / I_{(110)(012)_{\text{obs}}}}{I_{(010)} / I_{(110)(012)_{\text{cal}}}} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Por outro lado, realizamos uma coleta a temperatura ambiente do espectro Raman diretamente na pastilha sinterizada a fim de confirmar o ordenamento estrutural observando os modos previstos pela distribuição descrita na Tabela 3.1. A Figura 3.16 elucida o espectro Raman obtido para a pastilha de BZN seguido de sua deconvolução. Observamos a presença de quinze modos, dos quais onze são aqueles correspondentes à estrutural parcialmente ordenada. A banda 7, novamente, faz o papel da linha de base flutuante. Os três modos restantes são atribuídos a defeitos gerados pela quebra da regra de seleção local, trazendo à tona modos silenciosos e/ou ativos no infravermelho, como já havíamos ressaltado anteriormente.

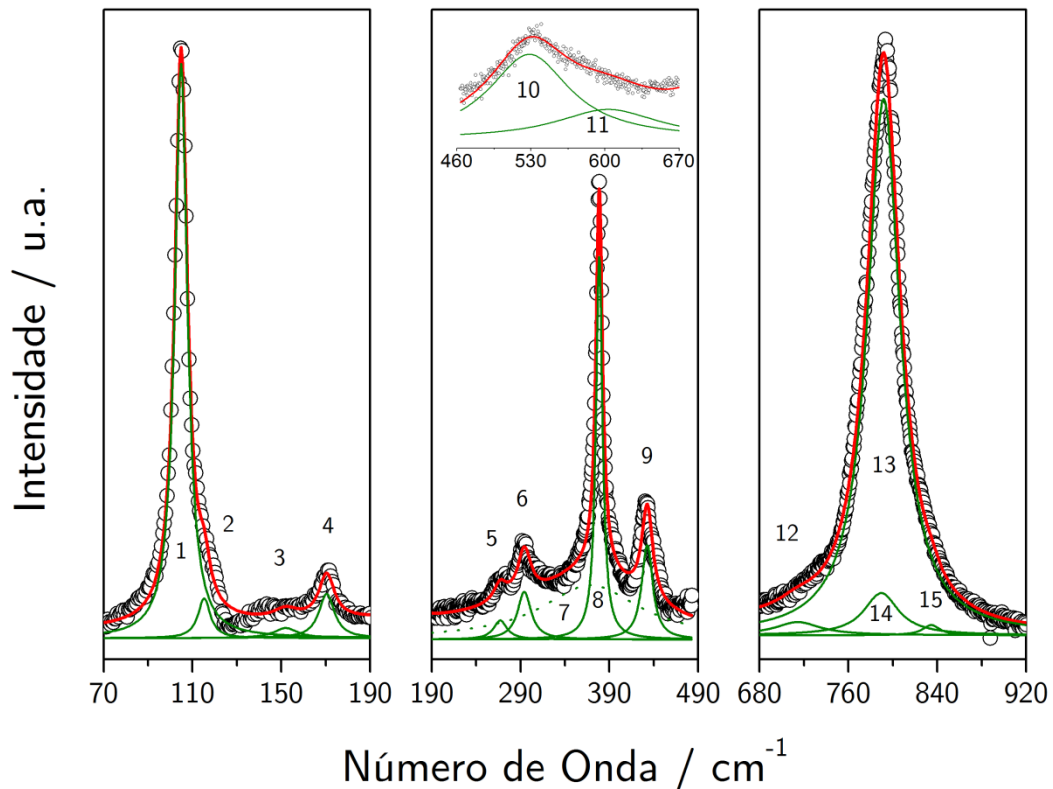


Figura 3.16. Deconvolução do espectro Raman da pastilha de BZN sinterizada a 1350°C/4h. Dados experimentais (○) e curva Lorentziana (-) determinada pelo ajuste.

A expressão formulada na Eq. (3.3) nos permitiu avaliar o grau de ordenamento na pastilha de BZN. Os valores observados para as intensidades dos picos (010) e (110)(012) foram calculados fazendo-se uso do perfil de distribuição Voigt convenientemente empregado nos métodos de refinamento de estruturas. O valor obtido aproximou-se de $S_{LRO}=0,504$, permitindo-nos afirmar que o ordenamento estrutural alcançado no bulk na pastilha sinterizada de BZN atingiu um valor próximo a 0,5, evidenciando, portanto, a formação de um ordenamento parcial comparativamente mediano ao ordenamento ideal de 1,0.

3.3. Espectros Raman do BCN em função da temperatura

Os espectros Raman da cerâmica BCN 1600°C/2h foram coletados em função da temperatura no intervalo de 100 K a 300 K. Em particular, coletaram-se espectros durante o resfriamento até 100 K seguido da aquisição no regime de aquecimento até 300 K. Espera-se que a baixas temperaturas, possíveis distorções octaédricas possam reduzir a simetria da fase trigonal para a fase monoclinica $P2_1c/n$, a exemplo da cerâmica CCN com ordenamento 1:2 [33,38,112].

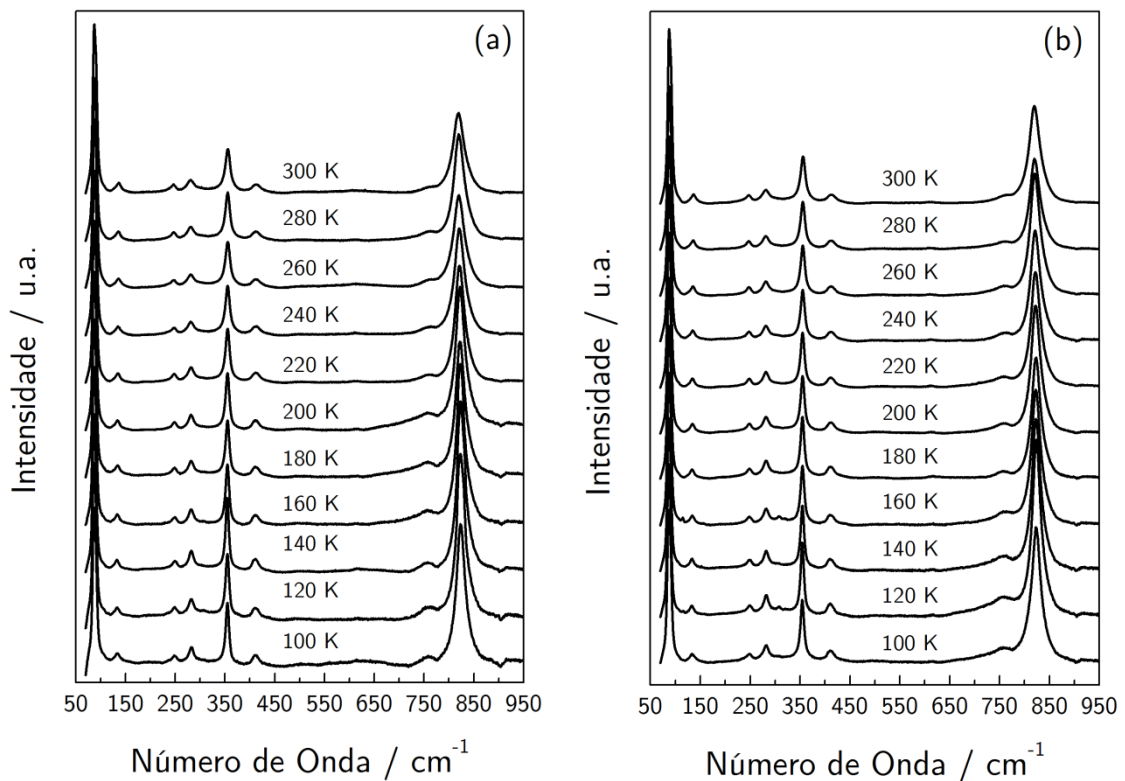


Figura 3.17. Espectros Raman em função da temperatura durante o aquecimento (a) e no regime de resfriamento (b) da amostra de BCN 1600°C/2h.

Tomando como ponto de partida as deconvoluções efetuadas em todos os espectros adquiridos nos regimes de aquecimento e resfriamento separadamente, ajustou-se a posição dos picos mais intensos no espectro fazendo uso da expressão para $\nu(T)$ advinda do modelo de espalhamento de três fônons [113,114], na qual,

$$\nu(T) = \nu_0 + C \left(\frac{2}{e^x - 1} \right) \quad (3.4)$$

$$x = \frac{hc10^2}{2k_B T} \nu_0 \quad (3.5)$$

Nas Eq.(3.4) e (3.5), as constantes C e ν_0 são determinadas pelo ajuste e ambas em unidades de número de onda cm^{-1} . A Figura 3.18 mostra o comportamento da posição dos picos abaixo de 140 cm^{-1} com as respectivas constantes ajustadas para o aquecimento e resfriamento. Percebe-se o deslocamento dos picos para maiores números de onda, porém, nenhuma mudança significativa fora observada.

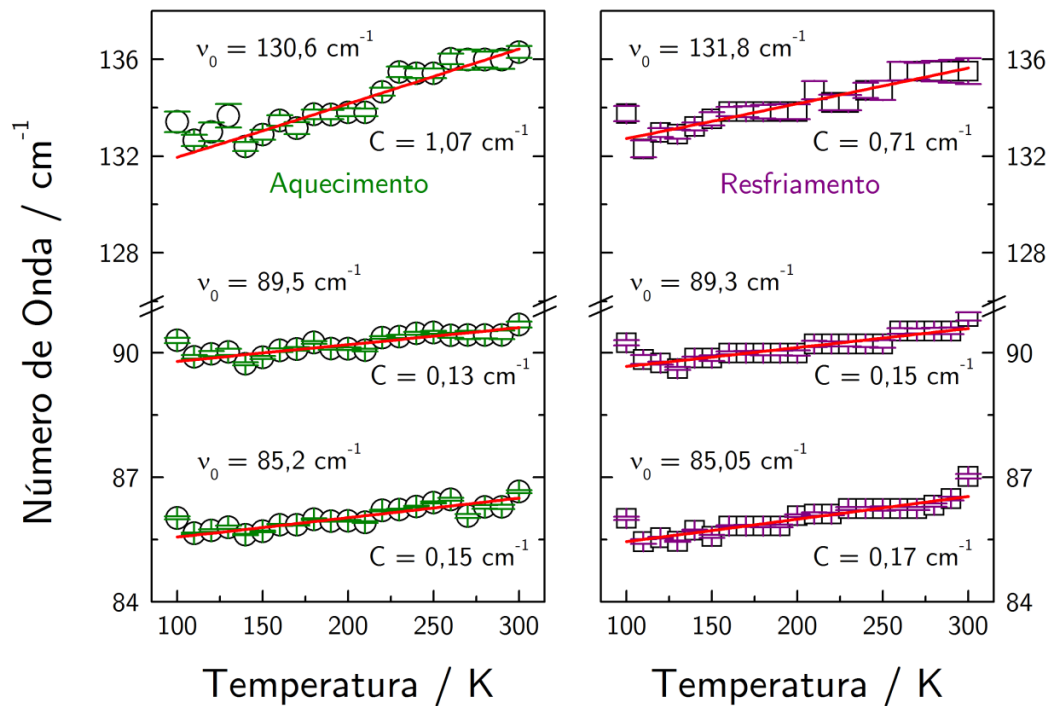


Figura 3.18. Dependência com a temperatura da posição dos modos Raman em torno de 86 cm^{-1} , 90 cm^{-1} e 134 cm^{-1} da cerâmica BCN $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Procedimento similar fora efetuado nos demais modos que constituem o espectro vibracional (Figuras Figura 3.19 e Figura 3.20). Para todos os modos, com exceção daqueles centrados em 249 , 282 e 824 cm^{-1} , o coeficiente C assume valores positivos. Tais modos correspondem exatamente àqueles típicos da estrutura ordenada 1:2 [26,37,115].

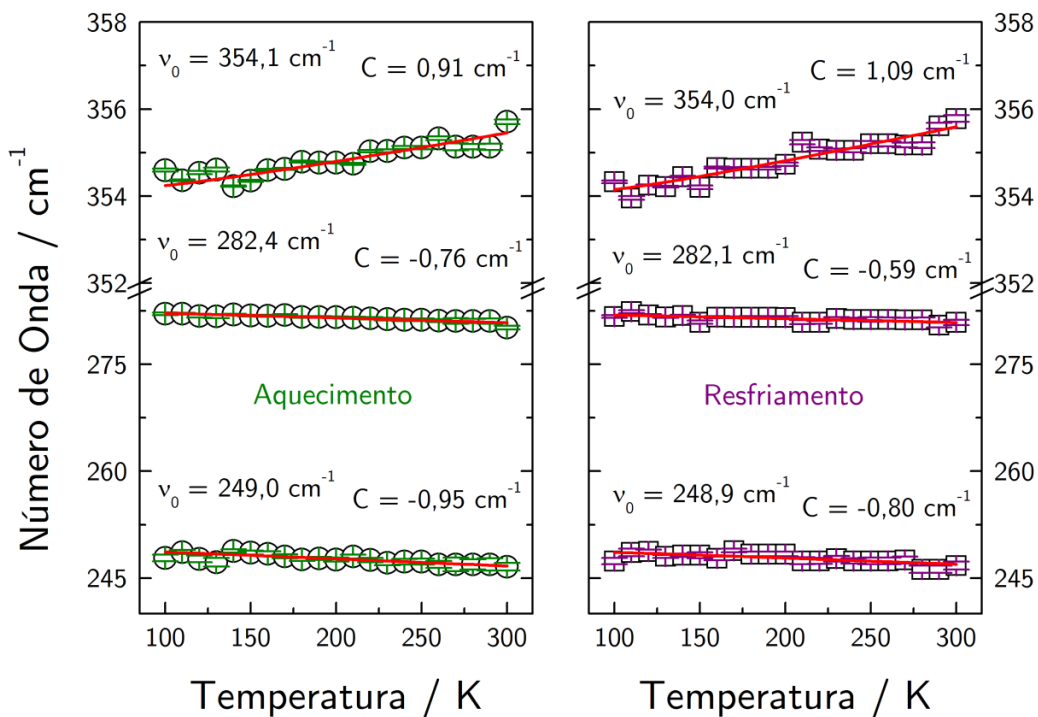


Figura 3.19. Dependência com a temperatura da posição dos modos Raman em torno de 250 cm^{-1} , 282 cm^{-1} e 354 cm^{-1} da cerâmica BCN 1600°C/2h.

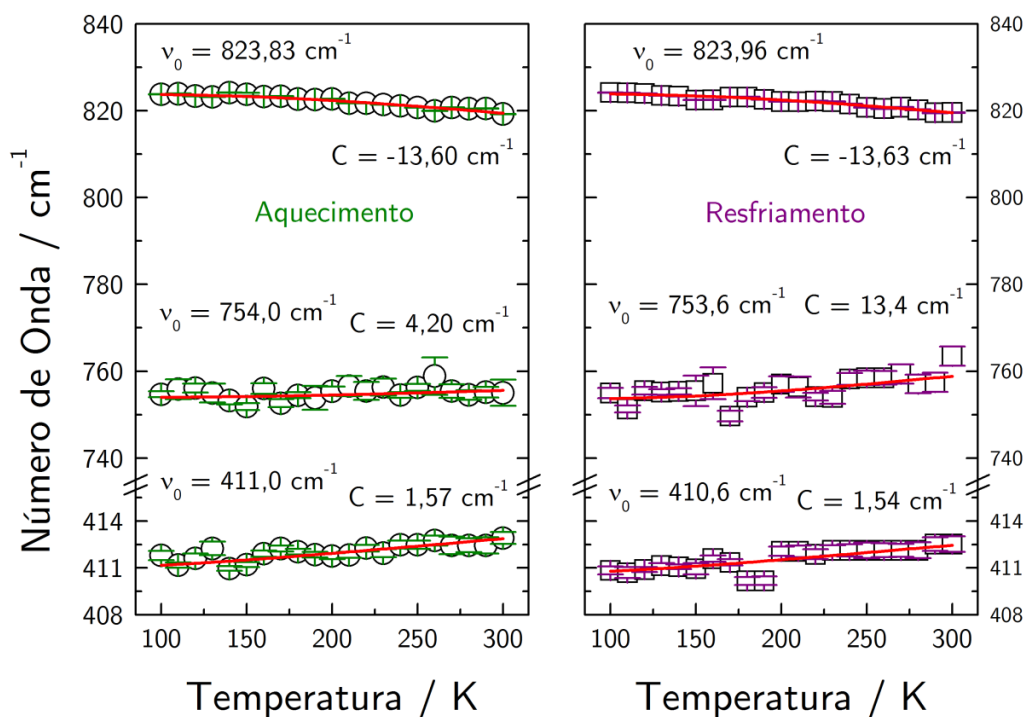


Figura 3.20. Dependência com a temperatura da posição dos modos Raman em torno de 411 cm^{-1} , 754 cm^{-1} e 824 cm^{-1} da cerâmica BCN 1600°C/2h.

No que diz respeito ao comportamento da intensidade normalizada das bandas 12 e 13 em relação a banda 1, descritas na Tabela 3.5, a tendência dos pontos condiz com a diminuição de sua intensidade para ambos os modos *stretching* dos octaedros de cálcio (CaO_6) e nióbio (NbO_6) atribuídos ao aumento da entropia do sistema em estudo em regime térmico, como mostra a Figura 3.21.

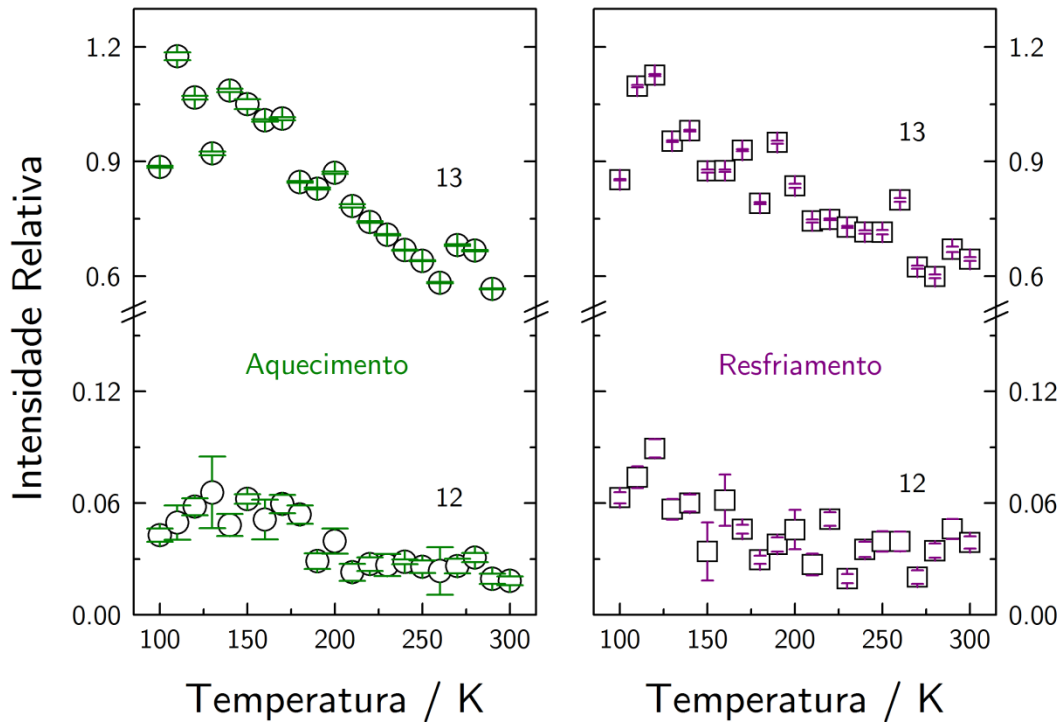


Figura 3.21. Dependência com a temperatura da intensidade normalizada das bandas 12 e 13 da cerâmica BCN 1600°C/2h.

Chega-se a conclusão de que o efeito da temperatura do intervalo medido não é capaz de alterar a simetria trigonal do sistema BCN. Em contrapartida, pode-se especular que a fase monoclinica $P2_1/c$ isoestrutural ao CCN deve possuir uma fase mais simétrica a altas temperaturas, o que de fato não ocorre no BCN [33]. A razão da não ocorrência da transição deve estar intimamente relacionada ao fator de tolerância do BCN ($t=0,94$) que aparentemente não sofre alterações com a temperatura.

3.4. Filmes Finos de BZN

Conforme os resultados anteriores apontaram, a evaporação do óxido zinco deve ser o principal agravante que dificulta a formação da fase ordenada nas cerâmicas de BZN preparadas pelo método químico. Além disso, a aplicação tecnológica de tais cerâmicas está atrelada a dispositivos móveis cuja fabricação exige um processo de miniaturização de suas partes internas, como os casos dos processadores, capacitores, filtros e cavidades ressonantes, categoria na qual incluímos toda a família de perovskitas de fórmula geral $A_3MM'_2O_9$. Desta maneira, como parte de nossa investigação generalizada sobre ordenamento estrutural nestes compostos, preparamos filmes finos de BZN fazendo-se uso da técnica de deposição química conhecida por *spin-coating*.

Os referidos filmes foram preparados pelo método químico, em particular, o método de Pechini modificado e devidamente depositados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100). O termo Pechini modificado, nesse ensejo, deve-se à rota seguida na obtenção do precursor de nióbio. Na obtenção dos demais precursores de bário e zinco, fez-se uso do citrato de bário e do nitrato de zinco, respectivamente. Especial atenção fora dada ao pH dos precursores poliméricos que mantivemos no valor 4. Propusemos-nos a avaliar a cinética de cristalização dos filmes finos de BZN através da variação do tempo de tratamento térmico. Reporta-se a difusão da platina em filmes finos de BZT depositados por *spin-coating* sobre substratos de Si recobertos com Pt tratados termicamente a 1000°C, efeito não registrado para temperaturas inferiores a 900°C [69]. Logo, fixamos em 900°C a temperatura de cristalização dos filmes finos de BZN em atmosfera controlada de ar sintético.

Preparou-se um total de nove filmes, no qual em seis deles variou-se o tempo de cristalização em 2^m h, onde m=1,2,...,6 fixando-se o número de camadas em seis deposições. Nos três restantes modifica-se o número de camadas depositadas em 3, 6 e 9, no entanto restringe-se o tempo de cristalização em 4h.

Tabela 3.6. Parâmetros utilizados síntese de filmes finos de BZN. O símbolo x representa os filmes finos sintetizadas.

Deposições	Tempo					
	2h	4h	8h	16h	32h	64h
3	-	x	-	-	-	-
6	x	x	x	x	x	x
9	-	x	-	-	-	-

Na caracterização dos filmes, empregou-se a difração de raios X no intuito de averiguar a formação da fase ordenada da perovskita de BZN. A espectroscopia Raman, novamente, sondou os aspectos do ordenamento estrutural. Ainda realizou-se o mapeamento da superfície $x-y$ dos filmes mediante sucessivas medidas Raman possibilitando, desta feita, a avaliação da distribuição de intensidades de picos selecionados. Similar mapeamento fora realizado em profundidade ao longo do eixo- z , permitindo-nos estimar a espessura final de cada filme. Na etapa final, as imagens de AFM forneceu-nos o perfil da superfície nas amostras em estudo.

Os padrões de difração de raios X estão expostos na Figura 3.22 coletados no intervalo de 15° a 95° . A indexação dos principais planos de reflexão segue aquela determinada para a estrutura trigonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ referida, anteriormente, como estrutura com ordenamento 1:2 dos íons Zn-Nb. Com base nos resultados anteriormente vistos nas pastilhas sinterizadas de BZN, o efeito do tempo de cristalização é mais atenuado que o referente à temperatura. Nesse ínterim, as mudanças nos picos de reflexão são aparentemente tênues e sutis, em especial às reflexões (202), (122) (030) (104) e (024) (220). A baixa intensidade das reflexões no padrão de raios X proibiu-nos avaliar a formação da superestrutura trigonal, cujos picos característicos residem na região angular compreendida entre 15° e 25° .

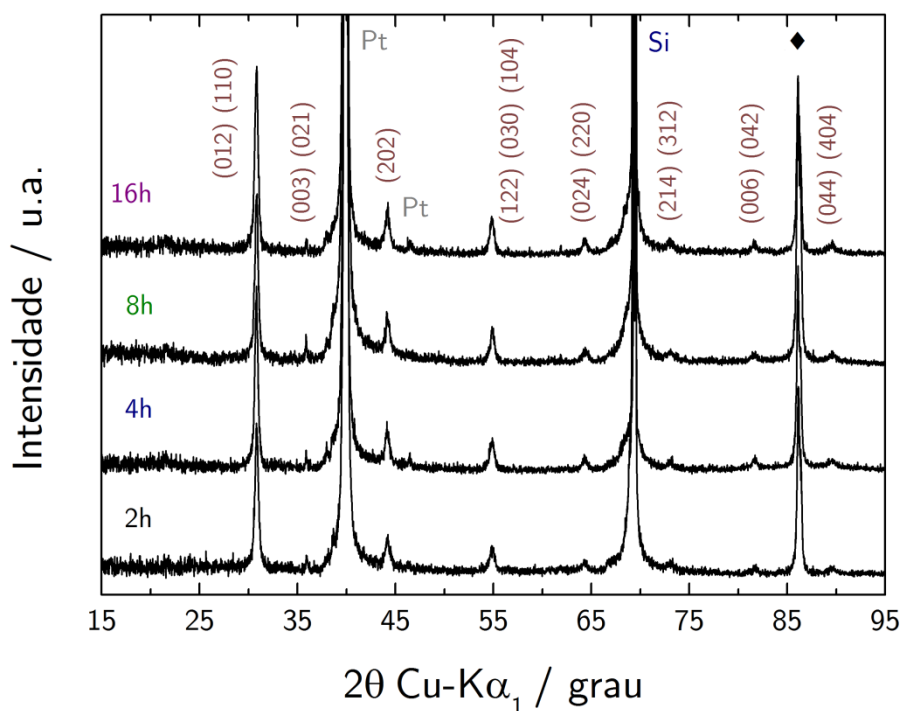


Figura 3.22. Difratoograma de raios X dos filmes finos de BZN tratados a 900°C. Percebe-se o aparecimento das reflexões provenientes da platina e do silício. O símbolo de diamante destaca a reflexão provavelmente associada ao titânio.

Os espectros Raman a temperatura ambiente foram coletados no intuito de sondar a formação da estrutura ordenada, mais uma vez, fixando nosso foco na distribuição de modos vibracionais da estrutura trigonal, como traz a Figura 3.23. Em princípio, destacamos o aparecimento de modos vibracionais condizentes a existência de uma fase correspondente ao composto BaNb_2O_6 . No âmbito dos filmes finos, tal subfase deve distribuir-se em quantidades percentuais maiores do que as correspondentes ao pó ou mesmo às pastilhas cerâmicas, como vimos anteriormente, explicando a sua detecção nas medidas de espalhamento Raman. O mapeamento Raman centralizado nos picos em torno da subfase, a saber, 860 cm^{-1} e 985 cm^{-1} mostrou a distribuição das regiões discretas que congregam maiores e menores quantidades da fase espúria ao longo de uma região selecionada da superfície do filme fino (Figura 3.24).

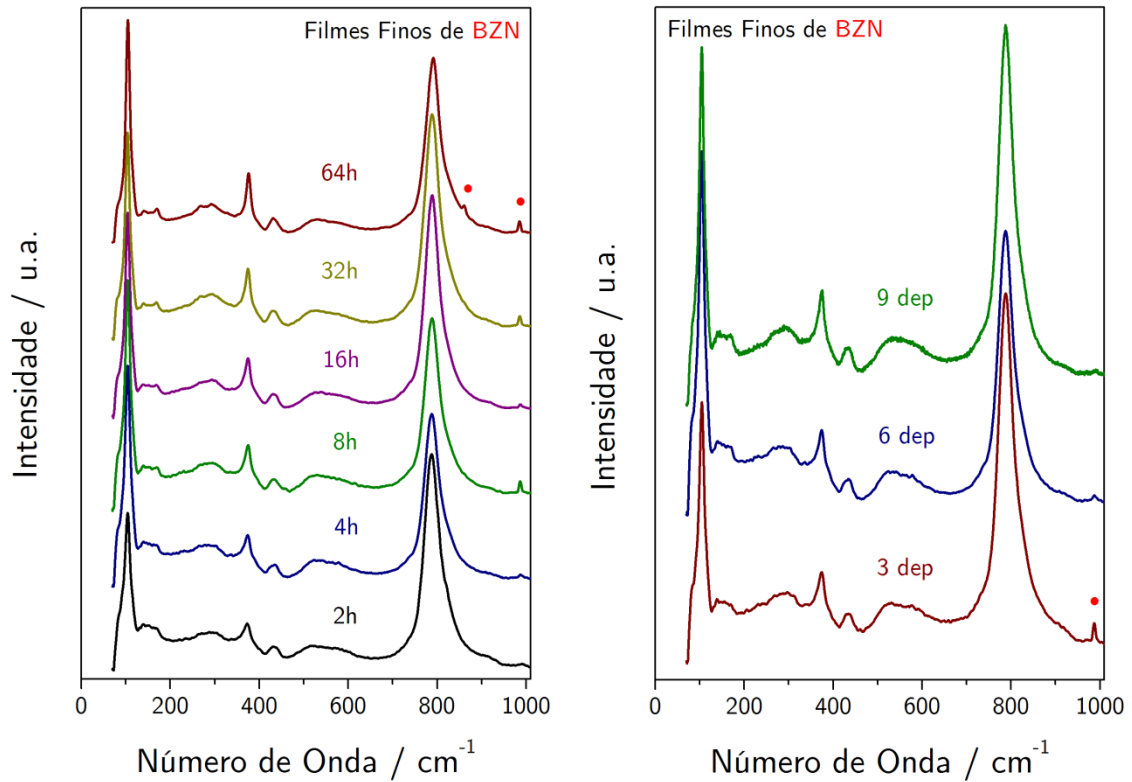


Figura 3.23. Espectros Raman coletados nos filmes finos de BZN cristalizados a 900°C por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 64h (esq.) e cristalizados a 900°C por 4h variando-se o número de deposições (dir.) em atmosfera de ar sintético. Os pontos vermelhos destacados representam os modos vibracionais da subfase BaNb_2O_6 .

O conceito do mapeamento Raman consiste em sucessivas coletas de espectros numa varredura ao longo dos eixos coordenados no plano ou no espaço no intuito de construir uma imagem vibracional centralizando-se a observação num pico em particular. O posicionamento da banda em análise é precisamente determinado pela relação do centro de massa do pico, a saber,

$$v_c = \frac{\sum_i I_i \cdot v_i}{\sum_i I_i} \quad (3.6)$$

O índice i varre toda a extensão do plano x - y , computando as regiões que concentram as maiores quantidades percentual da banda em análise, como dito

anteriormente. O resultado disto é geração de uma imagem quadrada recobrindo uma área de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, na qual os pontos claros atestam a ocorrência de zonas com alta intensidade, enquanto que os pontos escuros representam regiões com baixa intensidade.

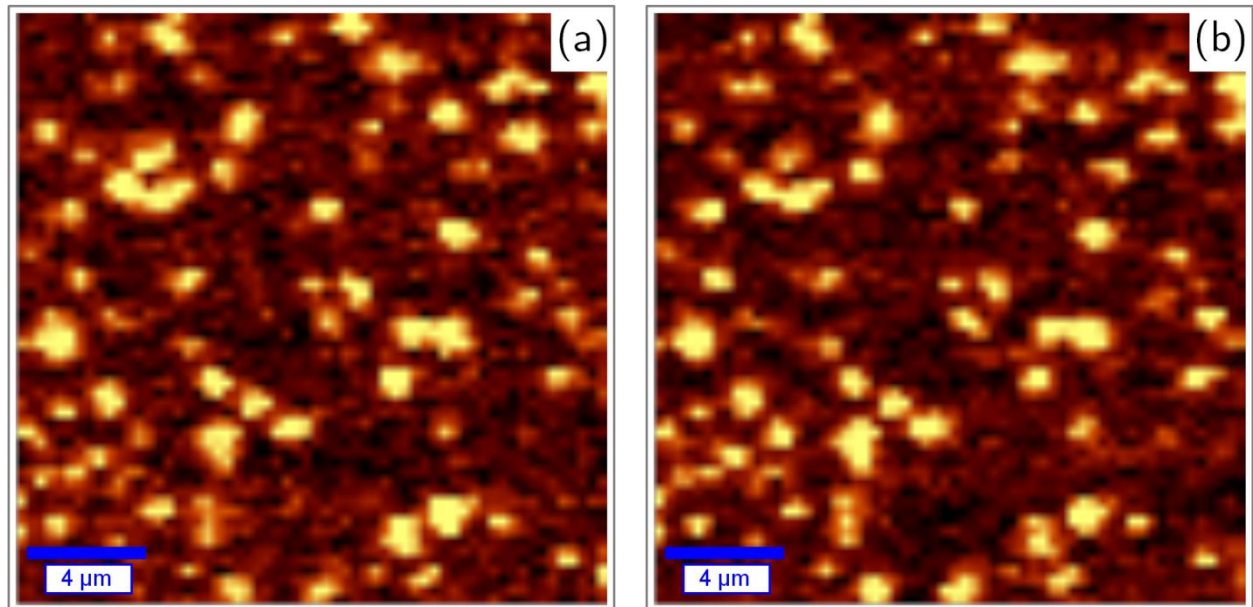


Figura 3.24. Mapas Raman no plano $x-y$ coletados na superfície do filme fino de BZN cristalizado a $900^\circ\text{C}/64\text{h}$ centralizados nas bandas correspondentes à subfase de BaNb_2O_6 em torno de 860 cm^{-1} (a) e 985 cm^{-1} (b).

Os nove filmes preparados pelo método de deposição química neste trabalho apresentaram a formação da subfase de niobato de bário. Ao longo das últimas décadas, autores especializaram-se em preparar filmes finos por métodos de deposição química de materiais com estrutura perovskita complexa $\text{A}(\text{MM}')\text{O}_3$ para diversas aplicações nos quais as subfases são inexistentes. Uma das maneiras usuais consiste em acrescentar quantidades molares dos precursores de M e M', por exemplo, visando uma quantidade ajustada livre de subfases [80,116–118]. Como a técnica de raios X tem uma sensibilidade de detecção menor que 1%, estimamos que o percentual de BaNb_2O_6 reside em torno desse valor [83,119].

O aspecto rugoso da superfície do filme fino de BZN fora atestado mediante medidas de AFM realizada numa região de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ naquele tratado termicamente a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ possuindo três deposições. Em particular, a evaporação da parte orgânica no

processo de calcinação dos filmes foi capaz de promover regiões de picos e vales, distantes aproximadamente 193,3 nm. Demais parâmetros relacionados à estatística da rugosidade seguem listados na Tabela 3.7. Os parâmetros SA e SQ atestam, respectivamente, sobre a rugosidade média e a rugosidade quadrática média. Os valores para SA e SQ calculados no filme de BZN são pelo menos duas vezes maior para filmes com espessura inferior a 1 μm [120,121]. Tal fato leva-nos a inferir que certamente a espessura mínima dos filmes finos de BZN alcançou valores entre 1,5 μm e 2 μm . A razão que explica valores elevados na espessura tange a escolha dos parâmetros de deposição utilizados na confecção dos filmes finos, principalmente o tempo de deposição escolhido de 20 s.

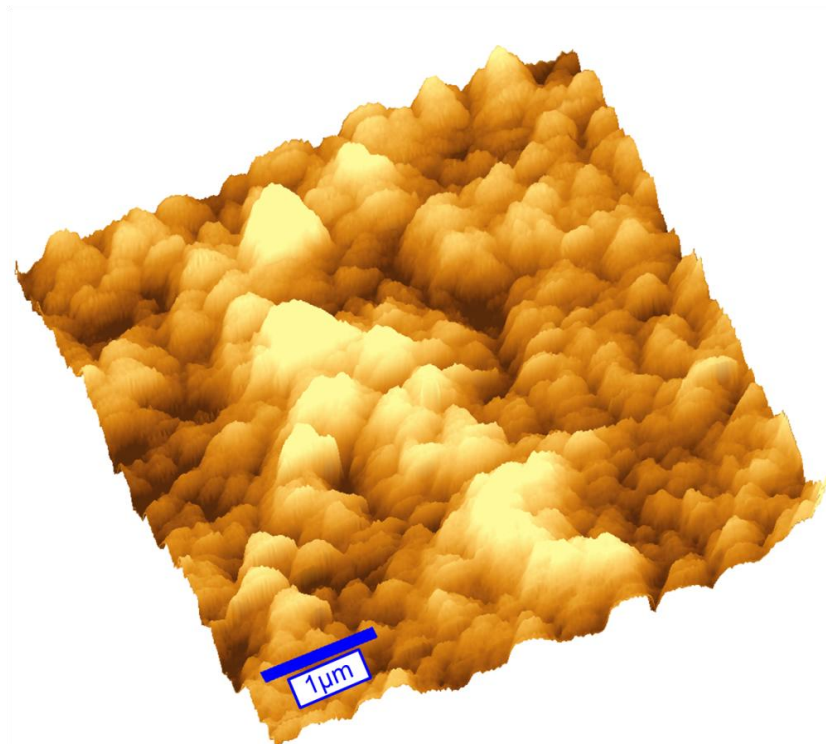


Figura 3.25. Micrografia de AFM da superfície de 25 μm^2 do filme fino de BZN tratado termicamente a 900°C/4h com seis camadas depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100).

Tabela 3.7. Parâmetro da rugosidade determinados diretamente da micrografia de AFM da superfície de $25 \mu\text{m}^2$ do filme fino de BZN tratado termicamente a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ com seis camadas depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100).

Parâmetros	Valores
SDR	6,68%
SDQ	0,38
SSK	0,23
SKU	2,09
AS	32,35 nm
SQ	38,02 nm

Observa-se o valor do parâmetro SSK próximo de 0,23. Trata-se do parâmetro de assimetria da superfície, capaz de afirmar algo sobre o aspecto da superfície em termos de vales e planícies. Quando menor que zero, indica a presença de regiões planas e buracos. Para valores próximos a zero, podemos afirmar que a superfície possui muitas áreas planas. A situação extrema é descrita para valores de SSK maiores que um, indicando a presença de muitos picos e vales na superfície. A Figura 3.26 traz uma imagem de AFM num segundo ponto do filme cuja área supera numericamente a referida anteriormente.

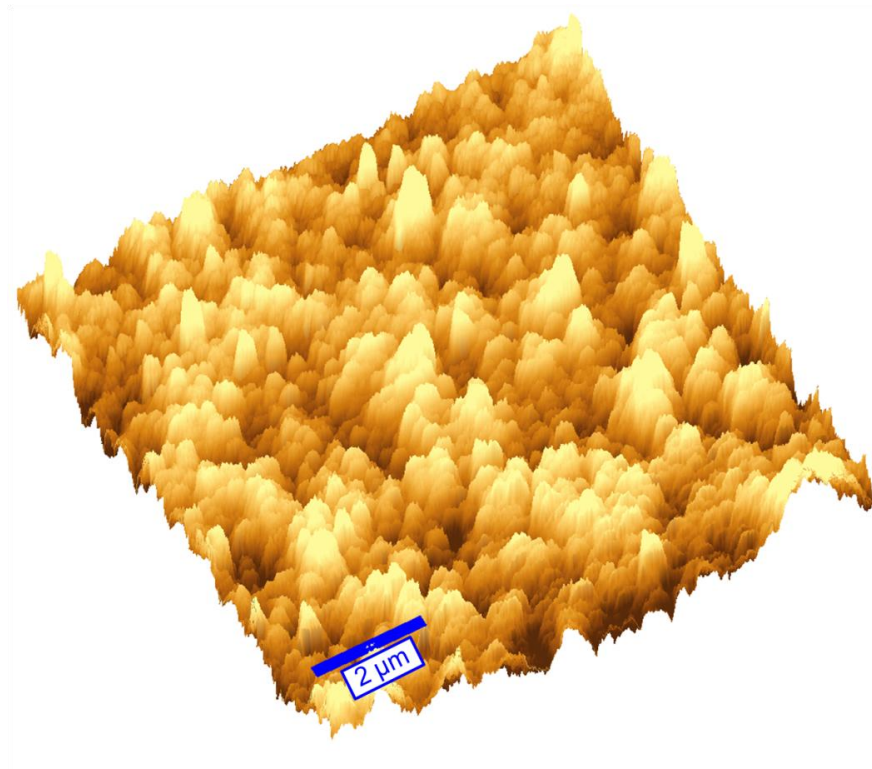


Figura 3.26. Micrografia de AFM da superfície de $100 \mu\text{m}^2$ do filme fino de BZN tratado termicamente a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ com seis camadas depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100).

A superfície apresentada abrange uma região de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ na qual averiguamos a ocorrência de rugosidades visualmente muito mais intensas, de acordo com os valores obtidos para SA e SQ, como atesta a Tabela 3.8. De fato, a distância média entre picos e vales na micrografia de AFM anterior contabiliza aproximadamente 327,2 nm.

Tabela 3.8. Parâmetro da rugosidade determinados diretamente da micrografia de AFM da superfície de $100 \mu\text{m}^2$ do filme fino de BZN tratado termicamente a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ com seis camadas depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100).

Parâmetros	Valores
SDR	5,59%
SDQ	0,35
SSK	0,18
SKU	2,09
AS	56,05 nm
SQ	64,75 nm

Os valores estimados para os parâmetros de rugosidade nas micrografias nos mostram o quão impreciso poderia ser uma medida de espessura em tais filmes. Percebe-

se a não existência de regiões planas a partir da qual traçaríamos uma altura normal ao substrato designando, dessa maneira, uma espessura final ao filme de BZN. Entretanto, utilizando-se o mapeamento Raman em profundidade ao longo da amostra e fixando-se uma banda característica do espectro, a exemplo, do modo A_{1g} em torno de 100 cm^{-1} poderíamos, em princípio, chegar a valores para a espessura dos filmes finos de BZN. Nesse âmbito, o procedimento de medição congrega mapas coletados logo acima da superfície gradativamente descendo até atingir os limites superiores do substrato agregador do filme fino, a passos de $666,7\text{ nm}$ ao longo do plano $x-z$ cobrindo uma área de $10 \times 20\ \mu\text{m}^2$. Trinta pontos em cada eixo multiplicam-se para formar uma imagem Raman a partir da reconstrução bidimensional de novecentos espectros. Os mapas no plano $x-y$ e $x-z$ estão expostos na Figura 3.27.

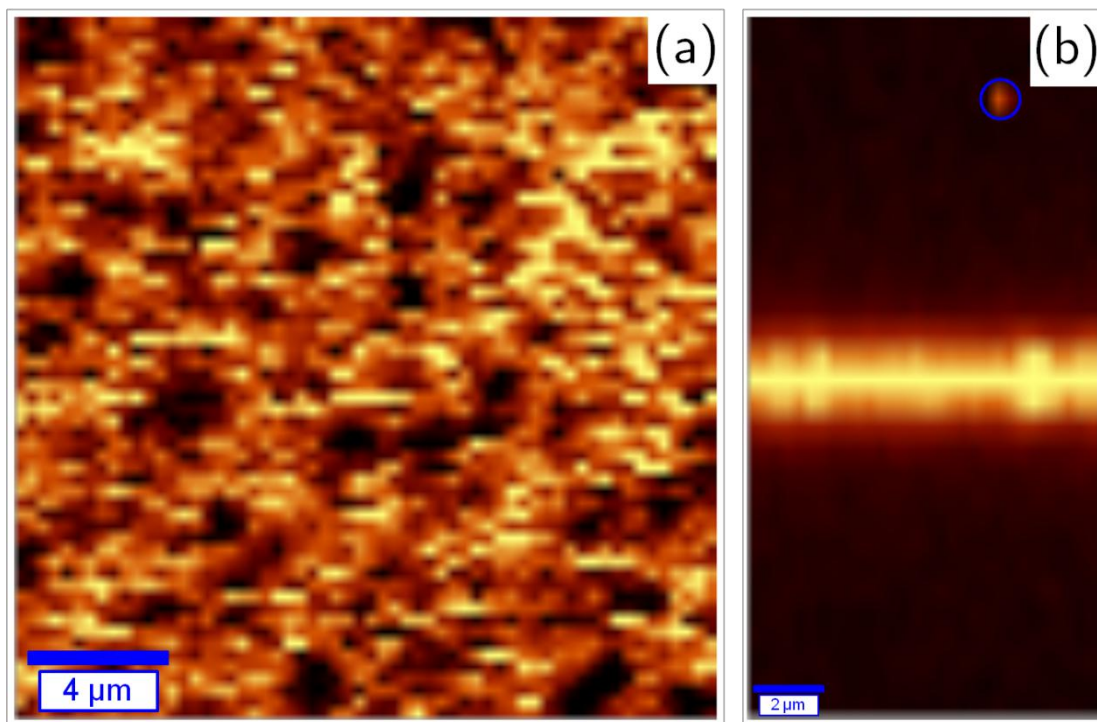


Figura 3.27. Mapas Raman nos planos $x-y$ (a) e $x-z$ (b) coletados no filme fino de BZN cristalizado a $900^\circ\text{C}/32\text{h}$ centralizados na banda em torno de 100 cm^{-1} .

Na Figura 3.27 (b), notamos a ocorrência de um *spike* no detector CCD durante a coleta dos dados, ocasionando o aparecimento de um ponto bem definido no mapa de profundidade. O resultado do mapeamento em profundidade revela um perfil de

distribuição da intensidade na região onde o filme fino encontra-se depositado. O perfil de distribuição deve guardar alguma correlação específica à distribuição espacial dos precursores no processo de deposição química, o que nos remete a pensarmos num perfil gaussiano para a distribuição das intensidades, embora o perfil lorentziano seja o mais adequado na descrição do perfil de uma banda típica em espectros Raman. Se fixarmos um ponto no eixo- x e variarmos a profundidade, constataremos a formação de um perfil de iluminação.

Uma vez formado o padrão de iluminação para um ponto no eixo das abscissas, o passo seguinte abrange o ajuste do mesmo no intuito de determinar a largura-a-meia altura (FWHM) da distribuição empregada que associaremos à espessura do filme. A medida final da espessura consiste na média sobre todos os trinta pontos no eixo- x . Para fins ilustrativos, expomos na Figura 3.28 uma comparação de ajustes realizados com a distribuição gaussiana e lorentziana. Interessante notar que o perfil lorentziano mostrou-se mais adequado com base no valor alcançado por R^2 , superior àquele obtido no ajuste com a distribuição gaussiana.

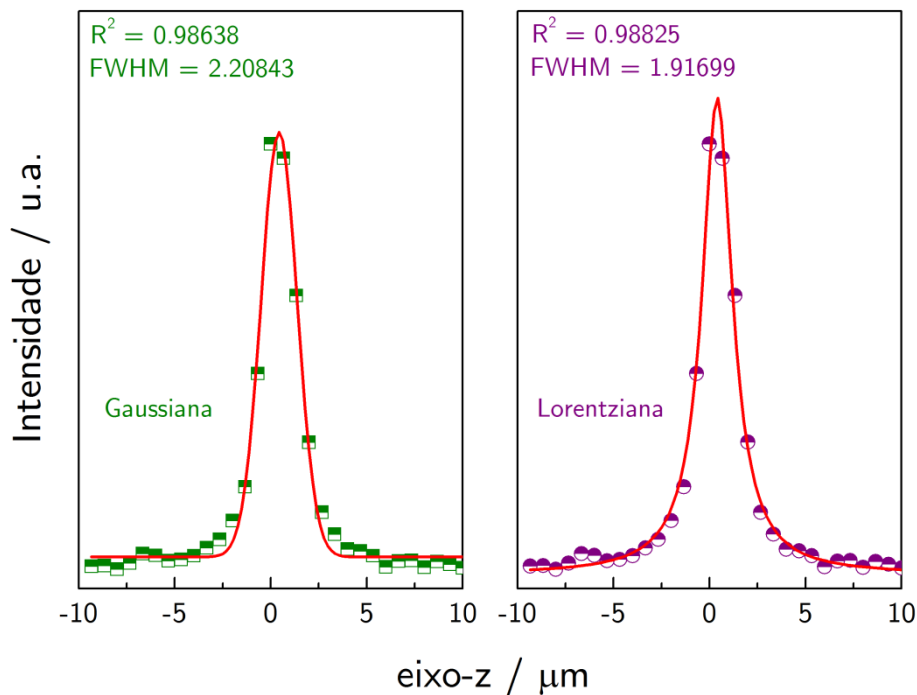


Figura 3.28. Ajustes aplicados ao perfil de iluminação nas medidas de mapeamento Raman em profundidade fazendo-se uso da distribuição gaussiana e lorentziana.

Em posse da metodologia supracitada, avaliamos a influência do número de deposições sobre a espessura final nos filmes finos de BZN. Utilizou-se filmes finos com três, seis e nove camadas calcinados a 900°C/4h. Num segundo momento, correlacionamos o tempo de cristalização com a espessura final de filmes tratados a 900°C por 2h, 4h, 8h, 32h e 64h. Como havíamos especulado anteriormente tomando como base as micrografias de AFM, a espessura final não superou o limite de 2,3 μm segundo o ajuste com perfil gaussiano. Nos filmes finos nos quais variamos apenas o tempo de cristalização, espera-se uma espessura similar admitindo-se variações explicadas em termos das rugosidades que eventualmente haverão de acontecer. Um resumo das espessuras de cada filme fino de BZN segue na Figura 3.29.

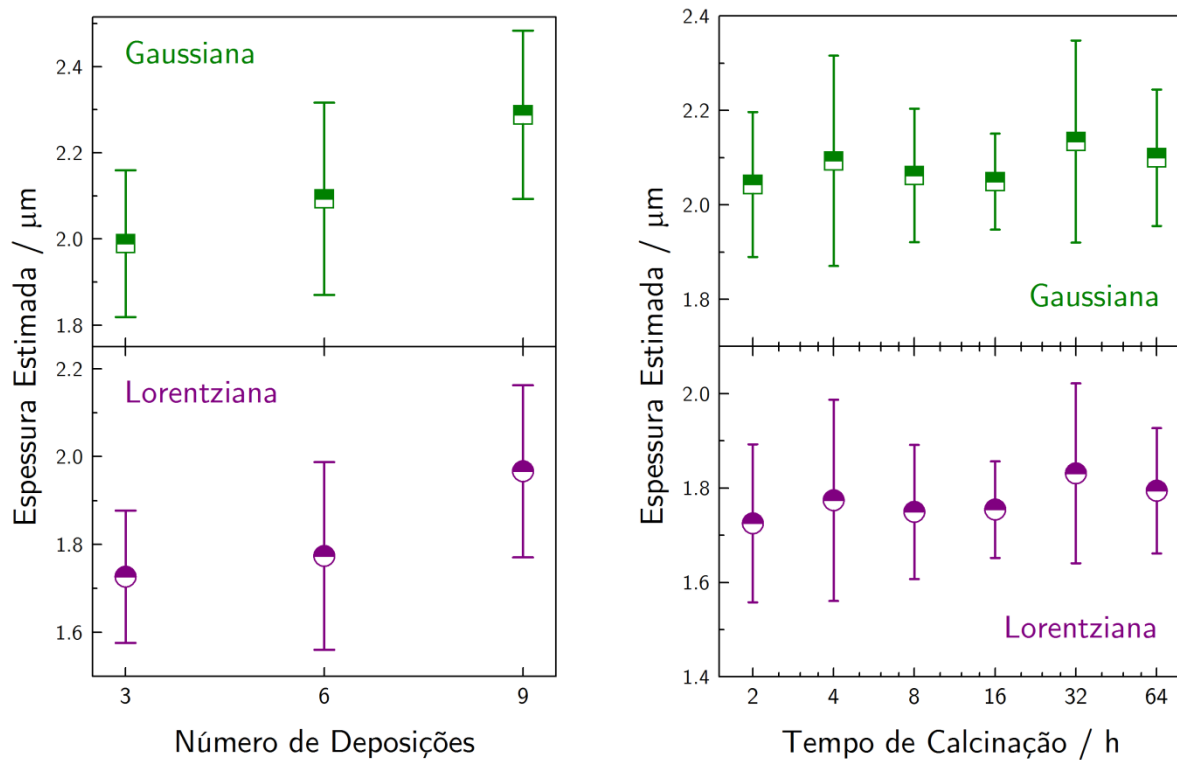


Figura 3.29. Espessuras estimadas para filmes finos de BZN variando-se o número de deposições e o tempo de calcinação em 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 64h.

De acordo com as expectativas, o tempo de calcinação não promoveu mudanças na espessura, fixando-se em torno de $2,1 \mu\text{m}$ para o perfil gaussiano e $1,7 \mu\text{m}$ para o lorentziano. Obviamente, adicionando-se camadas ao filme aumenta-se progressivamente a espessura final. No entanto, a progressão pode ser não linear se levarmos em consideração processos de coalescência dos grãos que envolvem as superfícies dos filmes sintetizados.

4. Conclusões

Os diversos experimentos efetuados no presente trabalho possibilitaram a chegada de conclusões decisivas para a tomada de ações estratégicas em estudos futuros concernentes ao ordenamento estrutural 1:2 em perovsquitas complexas e suas aplicações físicas.

Pós Cerâmicos de BCN e BZN.

Mostrou-se a obtenção de pós nanométricos das cerâmicas BCN e BZN através do método de Pechini modificado para os quais as fases parcialmente ordenadas livres de impurezas foram obtidas a $900^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera ambiente. Observou-se o ordenamento estrutural induzido pela temperatura de calcinação a partir de $900^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ até $1300^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ utilizando-se os modos previstos para a estrutura ordenada trigonal. A análise estatística das micrografias de SEM revelou que o tamanho médio dos grãos obtidos de BCN e BZN na síntese aproximaram-se de 100 nm.

Ordenamento por Tratamento Térmico.

Nas pastilhas sinterizadas a diferentes temperaturas e tempos, observamos a influência de tais parâmetros de uma forma limitante ao alcançarmos um alto ordenamento nas pastilhas de BCN estimado em aproximadamente 97% através da relação de intensidade das bandas 12 e 13 definidas na Tabela 3.5. Faz-se uma diferença entre os ordenamentos obtidos para a pastilha de BZN preparada pelo método de estado sólido convencional e aquelas sintetizadas a partir de cerâmicas em pó preparadas pelo método químico. O parâmetro de ordem estimado pela relação de intensidade das reflexões (010) e (110) (012) no padrão de difração de raios X de pó da pastilha de BZN sinterizada a $1350^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ ficou em torno de 50%.

Espectros Raman do BCN em função da temperatura.

Os espectros Raman em função da temperatura coletados na pastilha de BCN 1600°C/2h nos regimes de aquecimento e resfriamento de 100 K a 300 K não apresentaram evidências de transição de fase estrutural. Cada espectro em particular fora ajustado a fim de correlacionarmos a posição do modo com a temperatura. Ajustou tal curva fazendo-se uso do modelo de espalhamento de três fônons. Destaca-se dessa maneira a estabilidade térmica da perovsqita ordenada BCN em função da temperatura no intervalo de 100 K a 300 K.

Filmes Finos de BZN.

Filmes finos de BZN foram devidamente preparados a partir dos precursores de bário, zinco e nióbio mantidos em pH 4 depositados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100). O tempo de calcinação mostrou-se importante na formação da estrutura ordenada. Identificaram-se subfases de niobato de bário nos filmes através dos espectros Raman a partir do qual mapeamos sua distribuição espacial fixando-se os picos em torno de 860 cm⁻¹ e 985 cm⁻¹. As micrografias de AFM revelaram uma relativa alta rugosidade numa região de 25 μm² em cerca de 30 nm. Medidas de mapeamento Raman em profundidade foram capazes de estimar a espessura final dos filmes residindo em torno de 1,7 μm para filmes com três deposições e aproximadamente 2,1 μm para aqueles com nove deposições.

5. Perspectivas

Para trabalhos futuros, valem algumas sugestões baseadas nos resultados obtidos ao longo da exposição anterior.

Espectros Vibracionais em função da temperatura.

Uma análise detalhada dos espectros Raman e Absorbância no Infravermelho em função da temperatura faz-se necessária no intuito de justificar a não observação de transição de fase estrutural na cerâmica de BCN.

Medidas Elétricas nos Filmes Finos de BZN.

Para o filme de BZN com três deposições e calcinado à 900°C/4h cabe a realização de medidas de espectroscopia de Impedância em vários pontos da superfície para determinação da resposta elétrica dos grãos e dos contornos de grão do volume. Determinar ainda a resistividade volumétrica e superficial no filme fino de BZN.

Filmes Ultra Finos de BCN e BZN.

A partir dos precursores poliméricos de BCN e BZN, produzir filmes ultra finos pelo método químico com espessura menor que 500 nm alterando-se os parâmetros de deposição, isto é, a velocidade de rotação para 5000 RPM/20s ou 4000 RPM/40s.

6. Apêndice

6.1. Teoria Fenomenológica para o Ordenamento

Métodos das teorias fenomenológicas de Landau foram devidamente empregados na modelagem dos aspectos termodinâmicos do ordenamento estrutural. Criou-se duas classificações para o ordenamento, a saber, ordenamento convergente e não convergente. No ordenamento convergente, dois ou mais sítios cristalográficos estão relacionados quando seus graus de ocupação são equivalentes entre si resultando, assim, numa redução da simetria do sistema cristalográfico como um todo. Para o não convergente, os sítios nunca estão relacionados por simetria.

O ponto de partida das análises fenomenológicas consiste na avaliação da energia livre, no qual termos lineares, denominados de campo efetivo, são devidamente introduzidos na descrição do ordenamento não convergente e designados como parâmetro de ordem da transição Q . Em sistemas de estado sólido contendo átomos A e B ordenados e localizados nos sítios s e s' , o referido parâmetro de ordem é definido segundo a expressão

$$Q = \text{occ}(A | s) - \text{occ}(A | s') = \text{occ}(B | s') - \text{occ}(B | s) \quad (6.1)$$

Os fatores de ocupação $\text{occ}(X | x)$ assumem valores entre zero e um, variando o parâmetro de ordem do limite inferior igual a zero, referindo-se a total desordem até o limite superior no qual se tem o ordenamento total [20]. Em termos teóricos, as energias livres (ou de Gibbs) de qualquer sistema sujeito às transições de ordem-desordem são avaliadas de acordo com as Eqs. (6.2) e (6.3), a depender da classificação do ordenamento. Ambos os casos, convergente e não convergentes, são representados logo abaixo,

$$G = \frac{1}{2}a(T - T_c)Q^2 + \frac{1}{n}e_n Q^n \quad (6.2)$$

$$G = -hQ + \frac{1}{2}a(T - T_c)Q^2 + \frac{1}{n}e_n Q^n \quad (6.3)$$

Os coeficientes h , a , T_c e e_n são constantes e $n=3, 4$ ou 6 . Substituem-se os usuais coeficientes de Landau a, b, c, \dots devido ao comprometimento dos ajustes relativos à imprecisão dos dados experimentais. Mostrou-se que a entropia configuracional varia quase linearmente com Q^2 , exceto para valores de $Q \geq 0,9$. A obtenção da entropia surge naturalmente quando aplicamos às relações termodinâmicas nas Eq. (6.2) e (6.3). Nas duas situações, a entropia assume o mesmo padrão funcional, como visualizado adiante,

$$S = -\frac{dG}{dT} = -\frac{1}{2}aQ^2 \quad (6.4)$$

Por outro lado, a entalpia H , obtida diretamente da energia livre mediante a igualdade $H=G+TS$, assume formas diferentes para o tipo de ordenamento, seja o tipo convergente ou não convergente. Ambos seguem listados logo a seguir

$$H = -\frac{1}{2}aT_c Q^2 + \frac{1}{n}e_n Q^n \quad (6.5)$$

$$H = -hQ - \frac{1}{2}aT_c Q^2 + \frac{1}{n}e_n Q^n \quad (6.6)$$

A Figura 6.1 traz o comportamento da entropia em termos do quadrado do parâmetro de ordem. Tal relação funcional entre a entropia e Q^2 fora demonstrada experimentalmente para transições de fase de alguns minerais a exemplo do sistema ferroelástico $Pb_3(PO_4)_2$ no qual se aplica o modelo de Landau na associação entre a entropia de transição e o índice de birrefringência espontânea [122]. Outro exemplo é a transição de fase no $NaNO_3$ tem característica puramente de ordem-desordem verificada na evolução com a temperatura do parâmetro c de sua célula unitária hexagonal em

torno de 553 K correspondente à mudança na orientação do ordenamento de pares anti-ordenados do grupo molecular NO_3 [123].

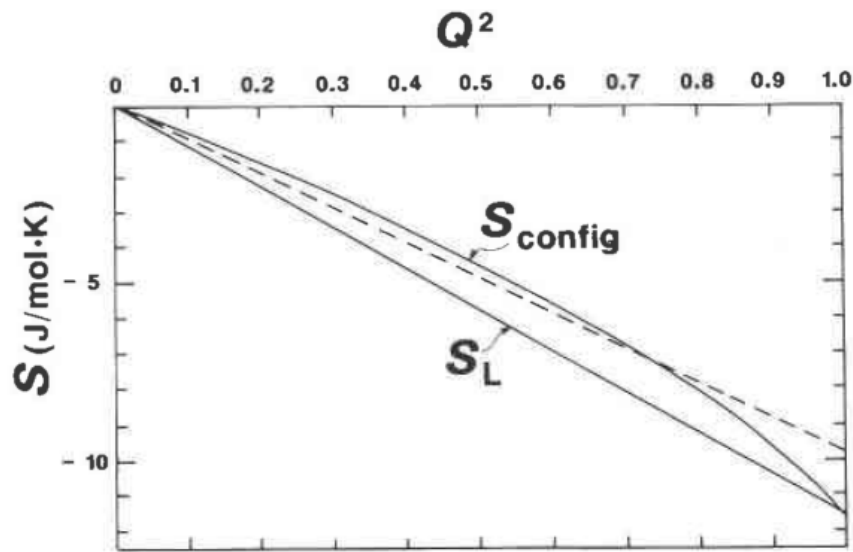


Figura 6.1. Comparação entre a entropia configuracional S_{conf} com a entropia de Landau S_L . Ambas igualam-se na situação de ordenamento total ($Q = 1$). Os cálculos foram realizados para proporções equivalentes de átomos A e B entre dois sítios cristalográficos por célula unitária. A linha tracejada na descreve uma situação na qual a entropia configuracional varia com o quadrado do parâmetro de ordem, válida para valores acima de $Q \sim 0,9$ [20].

Em alguns sistemas, porém, a expansão para a energia livre segundo Landau fornece resultados inválidos para o parâmetro de ordem a temperaturas relativamente baixas, algumas centenas de Kelvin, por exemplo. No modelo para o ordenamento não convergente segundo Landau, o parâmetro de ordem tende a zero quando uma temperatura crítica é alcançada, resultado esse, obtido diretamente das Eq. (6.2) e (6.3). No entanto, Salje *et al.* mostraram um comportamento diferente para Q nas proximidade da temperatura crítica, no qual o parâmetro de ordem satura para um certo valor ao invés de anular-se [18,124]. Tal comportamento fora atribuído a efeitos quânticos visualizáveis em temperaturas baixas e inexpressíveis acima de alguns milhares de Kelvin. A solução desse problema consiste em acrescentar termos corretivos que tornam a descrição física adequada à realidade como mostrado na Figura 6.2 [20].

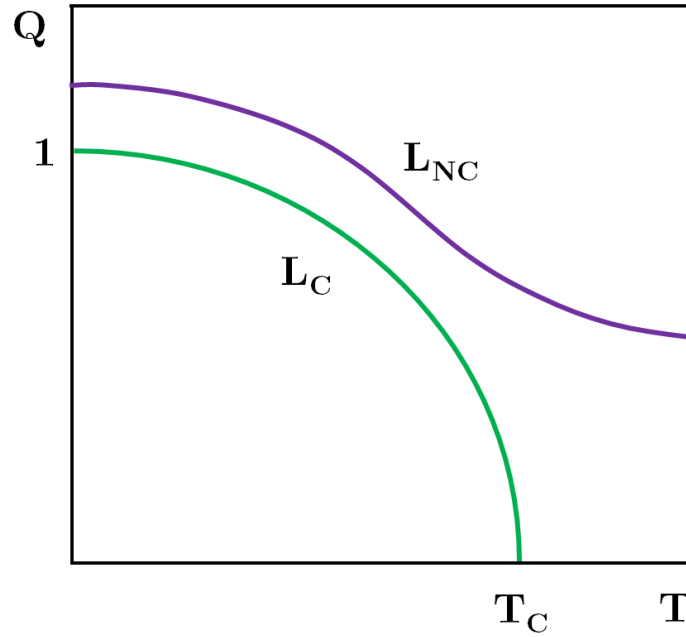


Figura 6.2. Gráfico da variação do parâmetro de ordem em função da temperatura. Mostra-se a comparação entre a expansão de Landau L_C e mesma com termos de correção L_{NC} que modificam a curva de Q de forma que haja uma saturação [20].

Abordagens alternativas agregam valor ao problema da descrição do processo de ordenamento estrutural, pois são compatíveis com os resultados do modelo de Landau a altas temperaturas e quando $L_{NC} \rightarrow L_C$, a saber, distribuição de Boltzmann para sítios não interagentes e teoria de Bragg-Williams. Se houver diferença de energia entre os sítios cristalográficos (s e s') onde os cátions estão alocados haverá a transição de fase ordem-desordem. Nesse caso, o coeficiente h do campo efetivo representa tal diferença de energia. Utilizando a distribuição de probabilidades de Boltzmann para a ocupação parcial dos sítios s e s' pelo cátion A, por exemplo, os fatores de ocupação deste íon guardam a seguinte dependência funcional,

$$\text{occ}(A | s) = \exp\left(\frac{+h}{k_B T}\right) \quad (6.7)$$

$$\text{occ}(A | s') = \exp\left(\frac{-h}{k_B T}\right) \quad (6.8)$$

Efetuada a substituição das Eqs. anteriores na Eq. (6.1) chega-se a uma representação para Q em termos da tangente hiperbólica limitada entre ± 1 , ou seja,

$$Q = \tanh\left(\frac{h}{k_B T}\right) \approx \frac{h}{k_B T} - \frac{1}{3}\left(\frac{h}{k_B T}\right)^3 + \frac{2}{5}\left(\frac{h}{k_B T}\right)^5 - \dots \quad (6.9)$$

Da expansão em série, observamos que para $|h| \gg k_B T$, a solução converge para $|Q| = 1$, caso da estrutura totalmente ordenada. Quando $|h| \ll k_B T$, o parâmetro tenderá a uma dependência do tipo hipérbole com a temperatura, isto é, $Q \propto T^{-1}$ que corresponde exatamente ao resultado obtido no cálculo do valor extremante na Eq. (6.3) para o ordenamento não convergente.

Na abordagem da teoria de Bragg-Williams, a interação entre os sítios dar-se aos pares e harmonicamente, tal que a entalpia associada ao ordenamento depende quadraticamente com o parâmetro Q . Apenas uma alteração será realizada na Eq. (6.9) no modelo de Bragg-Williams correspondendo a uma translação no valor no coeficiente h do campo efetivo, sendo válido o novo coeficiente $h \rightarrow h + k_B T_c Q$ [125,126]. Logo, o parâmetro de ordem será expresso como a seguir,

$$Q = \tanh\left(\frac{h + k_B T_c Q}{k_B T}\right) \approx \frac{h}{k_B T} + \frac{T_c Q}{T} - \frac{1}{3}\left(\frac{h + k_B T_c Q}{k_B T}\right)^3 + \dots \quad (6.10)$$

Mostra-se ainda que o modelo de Boltzmann torna-se um caso particular da abordagem de Bragg-Williams na situação em que $T_c = 0$. Para pequenos valores Q a $T \gg T_c$ e utilizando a expansão em série do denominador $(T - T_c)^{-1}$, reescreve-se a Eq. (6.10) como abaixo,

$$Q = \frac{h}{k_B (T - T_c)} - \frac{1}{3}\left(\frac{T}{T - T_c}\right)\left(\frac{h}{k_B T} + \frac{T_c Q}{T}\right)^3 + \dots \quad (6.11)$$

Quanto ao modelo de Bragg-Williams, nota-se que a diferença primordial em relação à distribuição de Boltzmann é o denominador $T-T_C$ na expressão do parâmetro de ordem. Na prática, os termos de mais alta ordem na Eq. (6.11) tendem a zero mais rapidamente do que aqueles da Eq. (6.9) em razão da dependência quadrática e cúbica vistas em $(T_C/T)^2$ ou $(T_C/T)^3$.

A vantagem teórica encontrada na incorporação de um modelo para descrição de transições ordem-desordem para ordenamento convergente e não convergente segundo fenomenologia de Landau reside na generalidade da mesma, podendo ser incorporado em diversos sistemas de estado, a exemplo de estruturas de espinélio, perovskitas, feldspato a base de potássio, olivinas entre muitos outros [19,122,124]. Verifica-se o modelo em tais sistemas mediante as funções respostas que são incorporados juntamente com seus campos na expressão geral da energia, como exemplo o calor específico c_p , a susceptibilidade magnética χ_m , a permissividade elétrica relativa κ e o potencial químico μ_q . Do ponto de vista termodinâmico, as relações de Maxwell nos dão a receita de como obter cada um dos observáveis acima citados partindo-se da energia livre partindo-se da forma infinitesimal da energia livre, segundo a expressão seguinte,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i X_i Y_i \quad (6.12)$$

Os termos do somatório resumem os possíveis campos externos e seus respectivos observáveis (c_p , χ_m , κ , μ_q etc.) sob os quais o sistema sólido estará submetido [127,128].

Em estudos recentes, os modelos para a fenomenologia do ordenamento não convergente foram testados em sistemas de estado sólido mediante a difração de nêutrons *in situ*, a exemplo dos espinélios constituídos de Mg e Al ($MgAl_2O_4$) [129]. Neste caso, determinaram-se os parâmetros de ordem para cada temperatura através do refinamento dos fatores de ocupação diretamente do método de Rietveld [87–89]. A Figura 6.3 exemplifica a concordância entre os dados experimentais do experimento *in*

situ e o modelo de Landau. Os autores determinaram a temperatura crítica e o parâmetro e_6 nos valores $T_C = 445 \pm 109$ K e $e_6 = 1,62 \pm 0,021$.

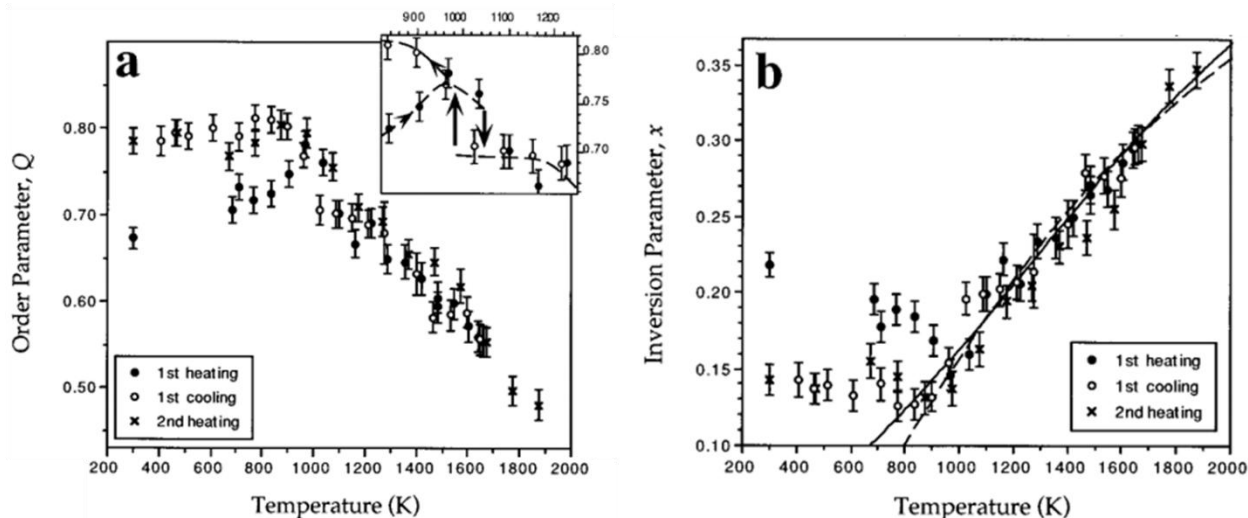


Figura 6.3. Dependência com a temperatura do parâmetro de ordem (a) e o parâmetro de inversão x (b) correspondente ao fator de ocupação do cátion na rede do espinélio definido anteriormente. Os círculos representam os dados obtidos através do IPNS (Fonte de Nêutron Intensa Pulsada) e os símbolos X para aqueles obtidos no ISIS (Fonte de Nêutron por Fricção). A curva cheia na parte (b) é o traço do modelo de Landau e a curva pontilhada traz o traço do modelo de O' Neill-Navrotsky [129,130].

No *inset* na parte (a) da Figura 6.3, os autores afirmam a existência de uma memória das condições de tratamento térmico. Segundo os mesmos, talvez a amostra tenha retido uma concentração de defeitos em torno de 800°C e, assim, em alta temperatura tais defeitos interagiram com os estados ordenados a fim de criar um mínimo local no espaço dos parâmetros de ordem próximo a $Q \approx 0,7$ claramente observados pelas medidas no IPNS e não tão óbvias por aquelas coletadas no ISIS.

Em ferritas a base de magnésio MgFe_2O_4 , o mecanismo de ordenamento catiônico de Mg e Fe foi estudado em termos da cinética de ordenamento não convergente segundo o modelo de Landau. Em tal estudo, a curva de susceptibilidade magnética fora determinada para vários valores de temperatura. Prepararam-se amostras de ferritas com diversos parâmetros de ordem induzidos pelo tempo de calcinação. A Figura 6.4 ilustra o comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura e a correlação do parâmetro de ordem com o tempo de calcinação na síntese das ferritas.

Fica claro o papel do tempo de calcinação na cinética de ordenamento dos sítios do Mg e Fe no referido sistema de espinélio, em especial a variação da temperatura crítica conforme o valor assumido pelo parâmetro de ordem.

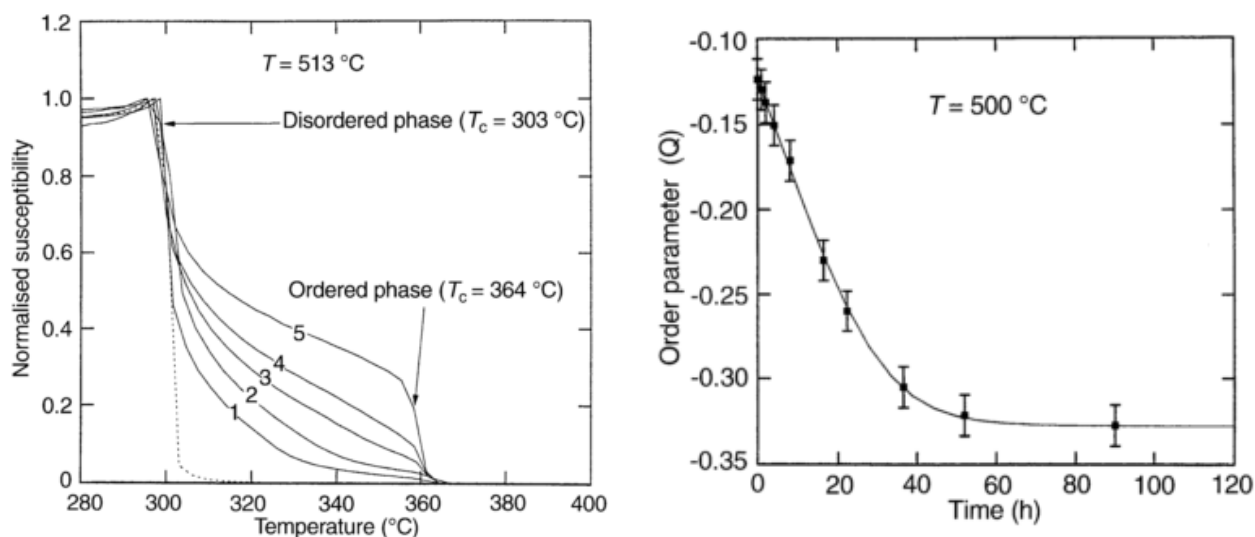


Figura 6.4. Susceptibilidade normalizada (esq.) em função da temperatura para amostras calcinadas a 513°C . Inicialmente, mostra-se uma ferrita tratada na forma de *quench* de 900°C (linha tracejada). As curvas preenchidas representam o comportamento da susceptibilidade para ferritas calcinadas por (1) 23 h, (2) 38 h, (3) 106 h, (4) 194 h e (5) 694 h. Curva do parâmetro de ordem Q (dir.) em função do tempo de calcinação para amostras calcinadas a 500°C juntamente com o ajuste segundo o modelo de Landau.

Com base na exposição precedente, concluímos que o ordenamento catiônico em óxidos complexos assume uma importância fundamental na estabilidade e nas propriedades físicas de sistemas de estado sólido, cujo acesso teórico dar-se mediante a fenomenologia de Landau que por sua própria natureza termodinâmica incorpora uma variedade de casos. Nem sempre é claro, no entanto, quais sistemas de estado sólido mostram-se adequados no estudo básico da cinética do ordenamento devido à limitação de suas aplicações. Por outro lado, como mencionado anteriormente, a família de óxidos perovskitas apresenta a qualidade de abarcar um espectro de propriedades apenas modificando a mistura ordenada de cátions metálicos nas posições A e B da estrutura ABO_3 [1,15,131,132], tornando-se peça chave no estudo da correlação entre propriedades físicas e ordenamento estrutural.

6.2. Problema do Spin-Coating

A deposição química por spin-coating envolve a dispersão de gotículas de um precursor fluídica no centro de um substrato (base), submetido posteriormente a um regime de rotação angular com intuito de formar um filme fino. Uma vez que uma pequena quantidade de precursor encontra-se sobre o substrato, a ação da força centrífuga é responsável pela dispersão do material mediante formação de uma camada fina capaz de recobrir adequadamente a base. O precursor a ser disperso constitui-se de uma mistura homogênea de um polímero e um solvente polar. Durante o processo de rotação, o solvente polar evapora deixando apenas a fase polimérica depositada sobre o substrato. O dispositivo capaz de realizar o processo de deposição é conhecido pelos termos *spin-coater* ou *spinner* [74,75].

Durante as últimas seis décadas, muitos estudos teóricos foram publicados trazendo modelos cada vez mais gerais capazes de prever o comportamento do precursor fluídico no regime de rotação. O objetivo de todos os modelos existentes na literatura é ser apto a determinar precisamente a espessura final do filme tomando como base as variáveis do processo de deposição. Do ponto de vista experimental, muitos são os fatores que influenciam a obtenção de filmes finos com uma espessura desejada, entre os quais, alguns podem de fato fugir ao controle durante a síntese. A priori, podemos supor que a viscosidade absoluta do precursor, o tempo de rotação, a aceleração e a velocidade do substrato são os agentes principais que determinam a espessura final do filme. No entanto, a tensão superficial entre o substrato e o precursor, a taxa de evaporação do solvente, a temperatura do meio e o formato do substrato igualmente constituem algumas das variáveis intrínsecas do processo de deposição [74–76,78,133].

O modelo mais elementar para o problema consiste em supor que o substrato seja perfeitamente plano, bem como infinito em extensão de forma que todo o fluido disperso contenha-se no substrato. O precursor a ser disperso deve ser um fluido newtoniano, em que sua viscosidade absoluta independe da tensão de cisalhamento. A própria

componente de cisalhamento possui apenas valores não nulos na direção horizontal, se considerarmos o filme suficientemente fino. A velocidade radial típica em todo o processo de deposição alcança valores que estão no intervalo de 3.000 – 6.000 RPM, de tal forma que a força de Coriolis possa ser desprezada. O diagrama a seguir ilustra uma representação esquemática da deposição de um filme sob um substrato. O vetor \vec{r} e a altura z localizam um elemento infinitesimal de massa sujeito ao campo de velocidade. Nosso objetivo final consiste em determinar a função $h(t)$ que representa a espessura do filme com dependência no tempo de revolução do sistema.

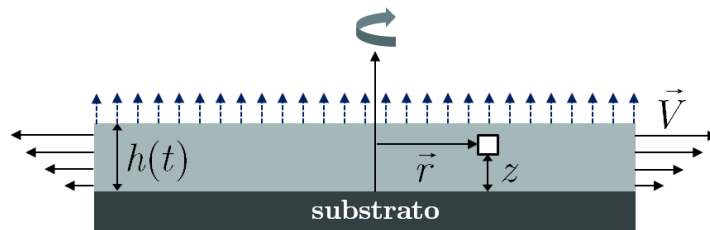


Figura 6.5. Esquema de deposição de um filme utilizando um *spinner* [75].

O precursor fluídico possui uma densidade $\rho(\vec{r}, t)$ a partir da qual podemos avaliar a influência de um campo de velocidade $\vec{V} = (u, v, w)$ juntamente com a conservação da massa para tal sistema. O primeiro passo é considerar esta última proposição, supondo que o elemento diferencial de massa δm não sofra qualquer variação no decorrer do tempo durante o processo dinâmico, ou seja,

$$\frac{d\delta m}{dt} = 0 \quad (6.13)$$

Pelo movimento do fluido, a densidade sofre variações no decorrer do tempo como consequência direta da variação de volume do meio em todo o processo de deposição. Quantitativamente, a derivada total no tempo da densidade nos fornece a relação abaixo

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\delta m}{\delta V} \right) = \frac{1}{\delta V} \frac{d}{dt} (\delta m) - \frac{\delta m}{(\delta V)^2} \frac{d}{dt} (\delta V) \quad (6.14)$$

Dada a preposição imposta pela Eq. (6.13), a relação anterior se resumirá à segunda parcela da soma, de tal maneira que

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\delta m}{(\delta V)^2} \frac{d}{dt}(\delta V) \quad (6.15)$$

É fundamental entendermos que a variação temporal que nos referimos até aqui é determinada do ponto de vista de um referencial postado no sistema de coordenadas do elemento δm , isto é, sujeito ao fluxo descrito pelo campo $\vec{V} = (u, v, w)$. A derivação temporal em relação ao sistema de coordenadas fixo será efetuada segundo a derivada hidrodinâmica

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_{\text{fixo}} = \left. \frac{d\rho}{dt} \right|_{\text{mov}} - \vec{V} \cdot (\nabla \rho). \quad (6.16)$$

Sem maiores complicações algébricas, pode-se mostrar que a derivada total no tempo de δV resulta na expressão

$$\frac{d}{dt}(\delta V) = \delta V(\nabla \cdot \vec{V}) \quad (6.17)$$

Substituindo a Eq. (6.17) no segundo membro da Eq. (6.15) ao mesmo tempo em que derivamos a densidade $\rho(\vec{r}, t)$ na Eq. (6.15) de acordo com a derivada hidrodinâmica da Eq. (6.16), obtemos a seguinte igualdade

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{V} \cdot (\nabla \rho) &= -\rho(\nabla \cdot \vec{V}) \rightarrow \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{V} \rho) &= 0 \end{aligned} \quad (6.18)$$

A relação anterior expressa uma equação de continuidade para a densidade e para o fluxo de velocidade como consequência direta da conservação da massa ao longo do processo dinâmico. Um caso particular da Eq. (6.18) consiste em tomarmos a densidade como uma constante, isto é, $\rho(\vec{r}, t) = \rho$. Nesta circunstância, temos um fluido definido

como incompressível sendo $\nabla \cdot \vec{V} = 0$. Num problema típico de *spin-coating*, a viscosidade da resina η tem papel crucial da determinação da espessura final. A equação diferencial que descreve sistemas sujeitos a um fluxo \vec{V} e a um campo de pressão $p(\vec{r})$ levando em conta o papel da viscosidade no movimento teve sua formulação atribuída a C. L. Navier e G. G. Stokes. A dedução da Equação de Navier-Stokes passa pela aplicação das Leis do Movimento de Newton, partindo-se do conceito de estresse e cisalhamento do fluido. O tipo de solução que desejamos são tais que os campos \vec{V} e $p(\vec{r})$ sejam determinados mediante solução desta equação através de condições iniciais e de contorno adequadas. Em particular, nosso interesse reside num subconjunto de soluções da Eq. de Navier-Stokes, onde levamos em conta a homogeneidade do fluido, sua incompressibilidade e sua característica newtoniana, ou seja, com viscosidade constante. Para situações assim, a Eq. de Navier-Stokes assume a forma

$$\rho \frac{d\vec{V}}{dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{V} + \vec{f} \quad (6.19)$$

Trata-se de uma equação diferencial vetorial, onde especial atenção deve ser dada à derivada total no tempo que assume a forma de uma derivada hidrodinâmica, podendo ser reescrita nesse contexto segundo a Eq. (6.16)

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{V} + \vec{f} \quad (6.20)$$

A parcela \vec{f} representa as forças externas por unidade de volume que atuam no processo dinâmico, por exemplo, a força da gravidade por unidade de volume ou a força centrífuga por unidade de volume. O termo $\vec{V} \cdot \nabla \vec{V}$ carrega o aspecto não linear da equação diferencial, sendo interpretado como uma aceleração convectiva na qual temos a variação da velocidade no espaço sem que haja necessariamente a variação no tempo.

No problema do *spin-coating*, as suposições dadas no início para o seu modelo mais elementar de solução são suficientes para reduzir a Eq. (6.20) significativamente

em termos de dificuldade. Primeiramente, o sistema de coordenadas cilíndricas (r, φ, z) é o mais adequado ao problema, tendo em vista a geometria sugerida pela Figura 6.5. Segundo, as componentes $v = V_\varphi$ e $w = V_z$ do campo \vec{V} são aproximadamente nulas, uma vez que a componente radial $u = V_r$ sobressai-se sobre as demais graças à alta velocidade angular $\omega \sim 10^3$ RPM. Terceiro, sendo as dimensões do substrato muito maiores que as dimensões da gota (aproximação do substrato infinito), u varia substancialmente na direção do eixo- z , portanto, $u = u(z)$. Por último, o campo \vec{p} não sofre mudanças consideráveis ao longo da distribuição do filme, se este for suficientemente fino. O termo da derivada total no tempo na Eq. (6.20) deve anular-se, quando estamos tratando o regime estacionário, cujas soluções são mais instrutivas que a solução geral com inclusão do tempo para o nosso estudo [74,76,78]. Reescrevemos a Eq. de Navier-Stokes a partir das premissas anteriores, de tal maneira que

$$\eta \nabla^2 \vec{V} + \vec{f} = 0 \quad (6.21)$$

Logo, o laplaciano vetorial do campo \vec{V} será igual ao laplaciano da componente u , sendo esta dependente apenas da coordenada z . Considerando ainda o campo \vec{f} como a força centrífuga atuante no problema do *spin-coating*, a Eq. (6.21) assume a seguinte estrutura algébrica

$$\eta \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \rho \omega^2 r = 0 \quad (6.22)$$

A solução particular da equação anterior depende da imposição de duas condições de contorno adequadas à situação física encontrada no processamento de filmes finos, pois a Eq. (6.22) é uma equação de segunda ordem. Uma dessas condições é impor que no momento em que o precursor fluídico assume um aspecto de filme fino, a ação da força centrífuga é cessada. Dessa forma, a componente u do campo de velocidades assume valor nulo. A segunda condição de fronteira consiste na delimitação espacial da gotícula antes do regime de rotação, onde a variação da componente u em relação à

coordenada z nos pontos da interface precursor-ar é tomada como nula. Em termos algébricos, as condições anteriores estão resumidas abaixo:

$$\begin{cases} u(0) = 0 \\ \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=h} = 0 \end{cases} \quad (6.23)$$

A Eq. (6.22) deve ser integrada em termos da coordenada z juntamente com a aplicação das condições de contorno impostas ao problema. A solução obtida nesse ínterim expõe uma dependência com os parâmetros do processo de deposição por *spin-coating*, ou seja,

$$u = \frac{1}{\eta} \left(-\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r h z \right) \quad (6.24)$$

Na expressão anterior, observamos o aparecimento da coordenada r no segundo membro sugerindo, portanto, uma dependência da componente u em termos desta coordenada além da coordenada z . Na verdade, devemos imaginar que a solução exposta na Eq. (6.24) descreve o deslocamento do elemento diferencial δm da Figura 6.5 apenas em relação à coordenada z , isto é, todos aqueles pontos pertencentes à superfície do fluido na qual a coordenada r seja uma constante. Devemos ainda definir uma quantidade que descreva o fluxo radial por unidade de comprimento de circunferência a partir da qual determinaremos uma equação onde teremos a dependência de h em relação ao tempo de revolução t . Designamos tal fluxo a seguir

$$\bar{Q} = \int_0^h u(z) dz \quad (6.25)$$

Substituindo a Eq. (6.24) na Eq. (6.25) e efetuando a requerida integração, obtemos uma expressão para o fluxo radial, tal que,

$$\bar{Q} = \frac{1}{3\eta} \rho \omega^2 r h^3 \quad (6.26)$$

Vemos que a expressão anterior possui unidade de velocidade por altura sendo, portanto, sensato expressarmos uma equação de continuidade para a altura h seguindo o modelo da Eq. (6.18), isto é,

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rQ)}{\partial r} = 0 \rightarrow \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{1}{3\eta} \rho \omega^2 r h^2 \times h \right) = 0 \quad (6.27)$$

Observe que solucionamos a Eq. de Navier-Stokes sem dependência temporal. No entanto, fazendo uso da Eq. da Continuidade para o fluxo \bar{Q} e para a altura h obteremos esta última com dependência radial e temporal. A solução da Eq. (6.27) dependerá da natureza funcional da altura h , isto é, se $h = h(t)$ ou $h = h(r, t)$. Inicialmente, porém, consideraremos que a altura possua apenas variação explícita no tempo e, em seguida, resolveremos o caso geral em que $h = h(r, t)$. Portanto, no caso particular em que $h = h(t)$, a Eq. (6.27) deverá ser reescrita de acordo com a expressão abaixo

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3 \rightarrow K = \frac{1}{3\eta} \rho \omega^2 \quad (6.28)$$

A Eq. (6.28) é um exemplo de equação diferencial com variáveis separáveis de primeiro grau. Logo, sua solução deve ser obtida pela integração de ambos os membros da equação, com a condição de contorno restrita pela seguinte igualdade $h(0) = h_0$, ou seja, o filme apresenta uma distribuição uniforme no instante em que $t = 0$. Realizando as operações algébricas requeridas, obtemos a altura de acordo com a expressão a seguir

$$h(t) = \frac{h_0}{(1 + 4Kh_0^2 t)^{1/2}} \quad (6.29)$$

Para o caso geral no qual $h = h(r, t)$, a Eq. (6.27) assumirá a forma algébrica descrita adiante, isto é,

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{K}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 h^3) = 0 \rightarrow \frac{\partial h}{\partial t} + 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r} = -2Kh^3 \quad (6.30)$$

A solução da equação acima passa pela avaliação da diferencial total da função $h = h(r, t)$, em outras palavras,

$$dh = \frac{\partial h}{\partial t} dt + \frac{\partial h}{\partial r} dr \rightarrow \frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{dr}{dt} \frac{\partial h}{\partial r} \quad (6.31)$$

Dada a Eq. (6.31), devemos compará-la à Eq. (6.30) a partir da qual chegamos às igualdades diferenciais assinaladas abaixo

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = 3Krh^2 \\ \frac{dh}{dt} = -2Kh^3 \end{cases} \quad (6.32)$$

A primeira expressão na Eq. (6.32) apresenta dependência em h , enquanto que já conhecemos a solução da segunda igualdade de acordo com a Eq. (6.29). Portanto, substituindo a solução desta última igualdade na primeira expressão e efetuando as operações algébricas requeridas, encontramos a solução seguinte para $r = r(t)$, ou seja,

$$r = r_0(1 + 4Kh_0^2 t)^{3/4} \rightarrow r(0) = r_0 \quad (6.33)$$

Desta forma, as Eq. (6.29) e (6.33) descrevem a evolução de um ponto na superfície da resina polimérica a partir de suas coordenadas iniciais (r_0, h_0) . Isto é, se soubermos uma distribuição inicial para a gotícula polimérica sobre o substrato podemos determinar o seu comportamento desta no decorrer do tempo através das soluções encontradas nas equações supracitadas. Sem perda de generalidade, somos tentados a supor algumas distribuições que possam descrever o formato da gotícula ao ser depositada sobre a base, ou seja, uma superfície de contorno. Nesse ínterim, a distribuição gaussiana descrita pela relação seguinte pode ser nosso ponto de partida,

$$h_0 = a \exp(-\alpha^2 r_0^2) \quad (6.34)$$

Portanto, aplicando a evolução no tempo dos pontos (r_0, h_0) na Eq. (6.34) determinamos o comportamento destes de acordo com a Figura 6.6. Observamos que o contorno gaussiano sofre sucessivas modificações ao longo do tempo até o ponto em que este se torna aproximadamente plano a partir do instante $t=1,0$. Por outro lado, para os instantes seguintes, a formação de frentes de onda é observada. Obviamente, por imposições mecânicas, tais soluções são fisicamente improváveis. Outros tipos de contorno podem ser propostos, como a distribuição esférica descrita pela expressão abaixo,

$$h_0 = R \left[1 - \left(\frac{r_0}{R} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6.35)$$

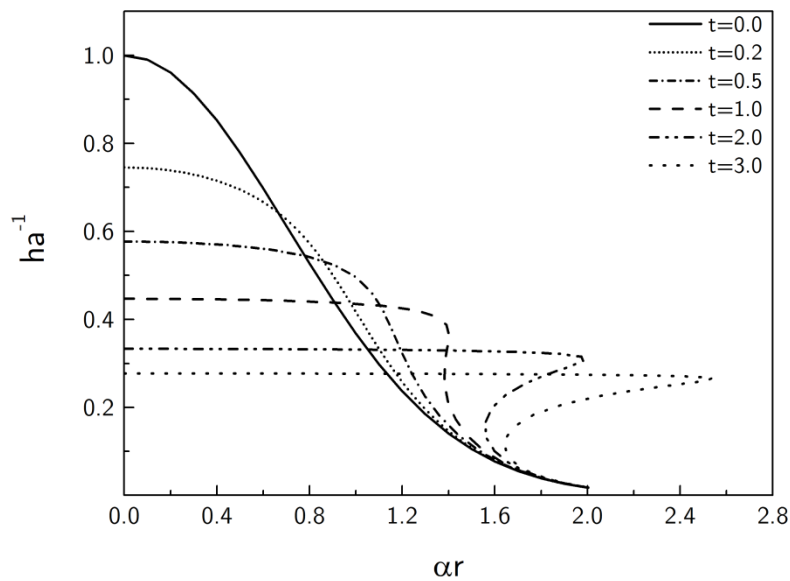


Figura 6.6. Evolução temporal da distribuição gaussiana como superfície de contorno [74].

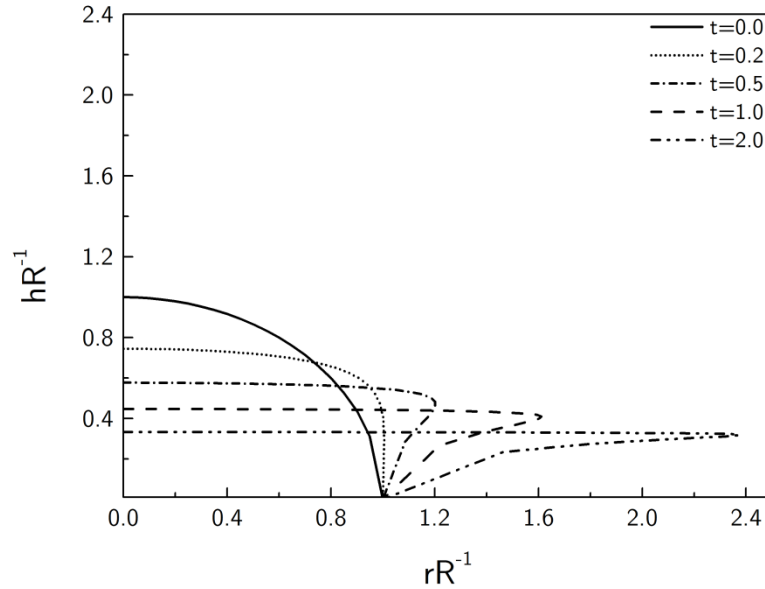


Figura 6.7. Evolução temporal da distribuição esférica como superfície de contorno.

De forma similar, a partir do instante $t=0,5$ já notamos a formação de frentes de onda mecanicamente instáveis para a distribuição esférica, bem como a formação do filme fino neste instante. Outras distribuições podem ser propostas como aproximação da superfície de contorno inicial da gotícula de resina. Uma distribuição alternativa às anteriores, denominada de *slowly falling*, segue a relação seguinte, a saber,

$$h_0 = \frac{a}{(1 + \alpha^2 r_0^2)^{1/4}} \quad (6.36)$$

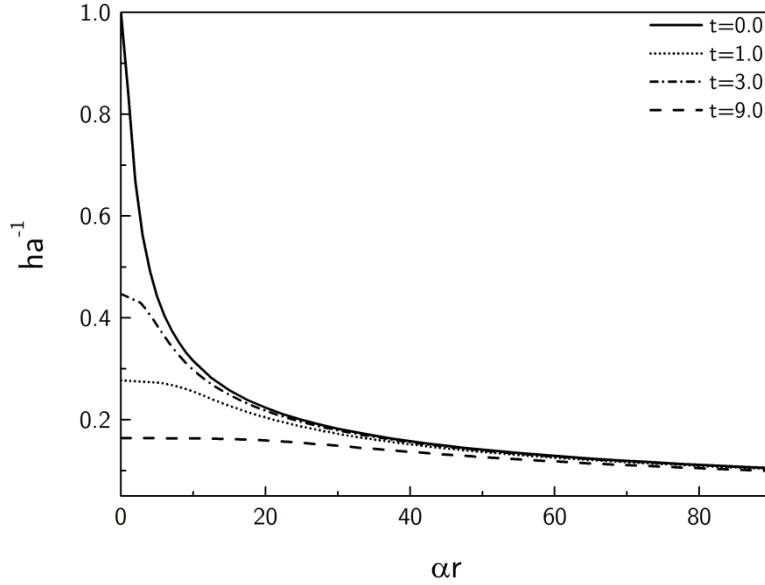


Figura 6.8. Evolução temporal da distribuição *slowly falling* como superfície de contorno [74].

Embora tenhamos observado nas soluções anteriores formações das frentes de onda mecanicamente improváveis, o modelo anterior descreve a formação do filme fino com razoável aproximação. Podemos, a partir dele, entender qualitativamente o processo de deposição de uma resina polimérica num substrato. Porém, algumas condições adicionais devem ser levadas em consideração no presente modelo. Como apontamos no início, a força de Coriolis podia ser desprezada. Já que solucionamos a Eq. (6.28), estamos aptos para avaliar o valor da componente u em $z=h$, ou seja, o ponto de máximo desta componente,

$$u(h) = \frac{1}{2\eta} \rho \omega^2 r h^2 \quad (6.37)$$

Logo, a força de Coriolis deve ser muito menor que força centrífuga. Em outros termos, ambas as forças devem satisfazer a inequação seguinte,

$$2\omega r \ll \omega^2 r \rightarrow u \ll \frac{\omega r}{2} \quad (6.38)$$

Substituindo o máximo valor da componente u da velocidade na Eq. (6.37) na Eq. (6.38), encontramos uma relação para os parâmetros de deposição que deve ser satisfeita para validação do modelo, a saber,

$$\eta \ll \rho\omega h^2 \quad (6.39)$$

O notável do procedimento anterior consiste na descrição dinâmica do processo de deposição, isto é, ser capaz de prever o comportamento do precursor fluídico no regime de rotação. Em trabalhos posteriores, outras variáveis foram incorporadas ao modelo dinâmico no intuito de aproximá-lo ainda mais ao caso real. A evaporação do solvente (e) tem papel relevante na formação do filme mostrado-se proporcional à raiz quadrada da velocidade angular, ou seja, $e \propto \omega^{1/2}$ [75]. Estudos experimentais de tais modelos teóricos são testados em filmes de materiais poliméricos cuja espessura é devidamente obtida por elipsometria. Modelos recentes averiguaram a influência da distribuição molar de massa como parâmetro molecular na descrição do processo de *spinner* [133]. Para filmes preparados segundo um processo de pirólise, caso dos métodos químicos, a previsão teórica da espessura segundo o modelo acima torna-se inadequada, pois a perda de massa e a evaporação da parte orgânica do precursor fluídico ocasiona o aparecimento de imperfeições aleatórias na superfície do filme deixando-o rugoso, como mostrado na Figura 3.25. Tal fato, em suma, transforma o processo de síntese de filmes finos por métodos químicos num método totalmente empírico.

7. Referências Bibliográficas

- [1] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, *Materials Research Innovations* **4**, 3–26 (2000).
- [2] V. M. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps* **4**, (1926).
- [3] M. W. Lufaso, *Perovskite Synthesis and Analysis Using Structure Prediction Diagnostic Software*, The Ohio State University, 2002.
- [4] E. N. Silva, *Propriedades Vibracionais De Perovskitas Complexas Ordenadas*, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [5] É. G. Gravina, *Caracterização Cristaloquímica De Minerais Ricos Em Titânio: Perovskita e Ti-granada Da Região De Tapira*, MG, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [6] S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass, and W. A. Schulze, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **43**, 1668–1674 (1987).
- [7] G. Shirane, S. J. Pickart, R. Nathans, and Y. Ishikawa, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10**, 35–43 (1959).
- [8] B. Morosin, R. J. Baughman, D. S. Ginley, and M. A. Butler, *Journal of Applied Crystallography* **11**, 121–124 (1978).
- [9] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science* **60**, 10–20 (2004).
- [10] M. W. Lufaso, *Chemistry of Materials* **16**, 2148–2156 (2004).
- [11] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **28**, 3384–3392 (1972).
- [12] C. J. Howard and H. T. Stokes, *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science* **60**, 674–84 (2004).
- [13] C. J. Howard, *Acta Crystallographica. Section A, Foundations of Crystallography* **61**, 93–111 (2005).
- [14] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica Section A* **31**, 756–762 (1975).

- [15] P. K. Davies, H. Wu, a. Y. Borisevich, I. E. Molodetsky, and L. Farber, *Annual Review of Materials Research* **38**, 369–401 (2008).
- [16] P. K. Davies, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **4**, 467–471 (1999).
- [17] R. H. Mitchell, *Perovskites - Modern and Ancient* (Almaz Press, Thunder Bay, Ontario, 2002).
- [18] T. Malcherek and E. K. H. Salje, *Phase Transitions* **68**, 467–480 (1999).
- [19] A. Dorfman, S., Fucks, D., Gordon, *Journal De Physique IV* **6**, 35–43 (1996).
- [20] E. H. Carpenter, M.A., Powell, R., Salje, *American Mineralogist* **79**, 1053–1067 (1994).
- [21] M. A. Alario-Franco, I. E. Grey, J. C. Joubert, H. Vincent, and M. Labeau, *Acta Crystallographica Section A* **38**, 177–186 (1982).
- [22] R. Hazen, L. Finger, R. Angel, C. Prewitt, N. Ross, H. Mao, C. Hadidiacos, P. Hor, R. Meng, and C. Chu, *Physical Review B* **35**, 7238–7241 (1987).
- [23] T. Sekitani, N. Miura, S. Ikeda, Y. H. Matsuda, and Y. Shiohara, *Physica B: Condensed Matter* **346-347**, 319–324 (2004).
- [24] N. Khare, *Handbook of High-Temperature Superconductor Electronics* (Marcel Dekker, 2003), p. 438.
- [25] H. Hughes, D. M. Iddles, and I. M. Reaney, *Applied Physics Letters* **79**, 2952 (2001).
- [26] A. S. Siny, I.G., Tao, R., Katiyar, R.S., Guo, R., Bhalla, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **59**, 181–195 (1998).
- [27] R. L. Moreira, F. M. Matinaga, and A. Dias, *Applied Physics Letters* **78**, 428 (2001).
- [28] M. A. Akbas and P. K. Davies, *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 2933–2936 (1997).
- [29] A. Slodczyk and P. Colomban, *Materials* **3**, 5007–5028 (2010).
- [30] P. . Davies and M. . Akbas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 159–166 (2000).

- [31] F. Galasso and J. Pinto, *Inorganic Chemistry* **4**, 255–255 (1965).
- [32] Y. Hikichi, Z. Chen, R. E. Newnham, and L. E. Cross, *Materials Research Bulletin* **17**, 1371–1377 (1982).
- [33] I. Levin, L. A. Bendersky, J. P. Cline, R. S. Roth, and T. A. Vanderah, *Journal of Solid State Chemistry* **150**, 43–61 (2000).
- [34] L. Galasso, F., Barrante, J. R., Katz, *Journal of the American Chemical Society* **83**, 2830–2832 (1961).
- [35] Reaney, I. M., Colla, E.L., Setter, N., *Japanese Journal of Applied Physics* **33**, 3984–3990 (1994).
- [36] R. Galasso, F. S., Katz, L., Ward, *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 820–823 (1959).
- [37] J. Deng, J. Chen, R. Yu, G. Liu, X. Xing, S. Han, Y. Liu, D. Chen, and L. He, *Solid State Sciences* **11**, 170–175 (2009).
- [38] M. S. Fu, X. Q. Liu, and X. M. Chen, *Journal of Applied Physics* **104**, 104108 (2008).
- [39] D. A. Sagala and S. Nambu, *Journal of the Physics Society Japan* **61**, 1791–1797 (1992).
- [40] P. Kajfez, D., Guillon, *Dielectric Resonators* (Artech House, Dedham, MA, 1986).
- [41] M. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, 1st ed. (Elsevier, 2008), p. 688.
- [42] S. Kamba, H. Hughes, D. Noujni, S. Surendran, R. C. Pullar, P. Samoukhina, J. Petzelt, R. Freer, N. M. Alford, and D. M. Iddles, *Journal of Physics D: Applied Physics* **37**, 1980–1986 (2004).
- [43] M. W. Lufaso, E. Hopkins, S. M. Bell, and A. Llobet, *Chemistry of Materials* **17**, 4250–4255 (2005).
- [44] P. K. Chai, L., Davies, *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 3193–3198 (1997).
- [45] J. Galasso, F., Pyle, *Inorganic Chemistry* **2**, 482–484 (1963).
- [46] L. Chai and P. . Davies, *Materials Research Bulletin* **33**, 1283–1292 (1998).

- [47] C.-W. Ahn, S. Nahm, S.-J. Yoon, H.-M. Park, and H.-J. Lee, *Japanese Journal of Applied Physics* **42**, 6964–6968 (2003).
- [48] S. Nomura, *Ferroelectrics* **49**, 61–70 (1983).
- [49] Y. H. Kim, I. T., Kim, *Journal of Materials Research* **12**, 518–525 (1997).
- [50] Z. Yue, F. Zhao, Y. Zhang, Z. Gui, and L. Li, *Materials Letters* **58**, 1830–1834 (2004).
- [51] C.-W. Ahn, S. Nahm, Y.-S. Lim, W. Choi, H.-M. Park, and H.-J. Lee, *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, 5277–5280 (2002).
- [52] A. Dias and R. L. Moreira, *Journal of Applied Physics* **94**, 3414 (2003).
- [53] S. KAWASHIMA, M. NISHIDA, I. UEDA, and H. OUCHI, *Journal of the American Ceramic Society* **66**, 421–423 (1983).
- [54] K. P. Surendran, M. T. Sebastian, P. Mohanan, R. L. Moreira, and A. Dias, *Chemistry of Materials* **17**, 142–151 (2005).
- [55] J. Deng, J. Chen, R. Yu, G. Liu, and X. Xing, *Journal of Alloys and Compounds* **472**, 502–506 (2009).
- [56] T. T. Trinh and V. Thangadurai, *Electrochimica Acta* **56**, 227–234 (2010).
- [57] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, H. Ouchi, and S. Hayakawa, in *1st Meeting Ferroelectric Materials & Their Applications*, edited by O. Omoto and A. Kumada (Keihin Printing Co., Ltd., Kyoto, Tokyo, 1977), pp. 293–296.
- [58] F. Roulland and S. Marinel, *Journal of Electroceramics* **14**, 239–246 (2005).
- [59] A. Veres, S. Marinel, and F. Roulland, *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 2759–2762 (2005).
- [60] P. K. Davies, J. Tong, and T. Negas, *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 1727–1740 (2005).
- [61] M. R. Varma, S. Biju, and M. T. Sebastian, *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 1903–1907 (2006).
- [62] M. Onoda, J. Kuwata, K. Kaneta, K. Toyama, and S. Nomura, *Japanese Journal of Applied Physics* **21**, 1707–1710 (1982).

- [63] S.-Y. Noh, M.-J. Yoo, S. Nahm, C.-H. Choi, H.-M. Park, and H.-J. Lee, *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, 2978–2981 (2002).
- [64] H. Wu and P. K. Davies, *Journal of the American Ceramic Society* 060428035142030–???, (2006).
- [65] C. Diao and F. Shi, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 6852–6858 (2012).
- [66] S. Solomon, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **22**, 1203–1207 (2011).
- [67] R. Mani, N. S. P. Bhuvanesh, K. V. Ramanujachary, W. Green, S. E. Lofland, and J. Gopalakrishnan, *Journal of Materials Chemistry* **17**, 1589 (2007).
- [68] D. Sert and A. Mergen, *Journal of Alloys and Compounds* **482**, 396–399 (2009).
- [69] D. J. Zhou, J., Barber, *Journal of Materials Science Letters* **6**, 1426–1429 (1997).
- [70] J. Barber, D.J., Moulding, K.M., Zhou, *Journal of Materials Science* **32**, 1531–1544 (1997).
- [71] C. M. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering* (Springer, 2007), p. 718.
- [72] M. P. Pechini, U.S. Patent No. 3.330.697 (1967).
- [73] D. M. Bezerra, Síntese e Caracterização De Catalisadores Heterogêneos Tipo Perovskita Para Conversão De Óxido De Nitrogênio e Monóxido De Carbono Em Gases De Combustão De Diesel, Universidade Federal do Maranhão, 2012.
- [74] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, *Journal of Applied Physics* **29**, 858 (1958).
- [75] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics* **49**, 3993 (1978).
- [76] B. D. Washo, *IBM Journal of Research and Development* **21**, 190–198 (1977).
- [77] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell, and D. W. Hess, *Journal of Applied Physics* **56**, 1199 (1984).
- [78] M. Yanagisawa, *Journal of Applied Physics* **61**, 1034–1037 (1987).
- [79] L. W. Schwartz and R. V. Roy, *Physics of Fluids* **16**, 569 (2004).

- [80] R. W. Schwartz, *Chemistry of Materials* **9**, 2325–2340 (1997).
- [81] Brewer Science, *Spin Coater Theory* (2012).
- [82] A. R. Menezes, *Espectroscopia De Impedância Aplicada Em Heterojunções Para Células Solares Fotovoltaicas*, Universidade Estadual de Minas Gerais, 2011.
- [83] B. D. Cullity, in *Elements of X-Ray Diffraction*, 1st ed. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1956), pp. 23–25.
- [84] D. A. Long, *The Raman Effect* (John Wiley & Sons, West Sussex, England, 2002), p. 610.
- [85] R. Loudon, *Advances in Physics* **50**, 813–864 (2001).
- [86] R. Roy, *Journal of the American Ceramic Society* **37**, 581–588 (1954).
- [87] R. A. Young, *The Rietveld Method*, 1st ed. (Oxford University Press, Oxford, U.K., 1993), p. 298.
- [88] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65–71 (1969).
- [89] H. M. Rietveld, *Acta Crystallographica* **22**, 151–152 (1967).
- [90] C.-H. Wang, X.-P. Jing, L. Wang, and J. Lu, *Journal of the American Ceramic Society* **92**, 1547–1551 (2009).
- [91] C. Chia, P. Chang, M. Chen, I.-N. Lin, H. Ikawa, and L.-J. Lin, *Journal of Applied Physics* **101**, 084115 (2007).
- [92] K. S. Kim, B.K., Hamaguchi, H., Kim, I. T, Hong, *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 3117–3120 (1995).
- [93] M.-Y. Chen, C.-T. Chia, I.-N. Lin, L.-J. Lin, C.-W. Ahn, and S. Nahm, *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 1965–1968 (2006).
- [94] C.-T. Chia, Y.-C. Chen, H.-F. Cheng, and I.-N. Lin, *Journal of Applied Physics* **94**, 3360 (2003).
- [95] M. A. Rivas-Murias, B., Rivas, J., Senarís-Rodríguez, *Journal of Alloys and Compounds* **516**, 113–118 (2012).
- [96] P. Buffat and J.-P. Borel, *Physical Review A* **13**, 2287–2298 (1976).

- [97] S. R. Mitchnick, M. A. Fairhurst, D. Pinnell, *Journal of the American Academy of Dermatology* **40**, 85–90 (1999).
- [98] Z. Chen, G. Zhan, X. He, H. Yang, and H. Wu, *Crystal Research and Technology* **46**, 309–314 (2011).
- [99] R. C. Korošec and P. Bukovec, *Acta Chimica Slovenica* **53**, 136–147 (2006).
- [100] K. P. Lopes, L. S. Cavalcante, A. Z. Simões, J. A. Varela, E. Longo, and E. R. Leite, *Journal of Alloys and Compounds* **468**, 327–332 (2009).
- [101] N. Mironova-Ulmane, a Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pärs, *Journal of Physics: Conference Series* **93**, 012039 (2007).
- [102] S. R. Nalage, M. a. Chougule, S. Sen, P. B. Joshi, and V. B. Patil, *Thin Solid Films* **520**, 4835–4840 (2012).
- [103] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Villain, E. Tronc, and J.-P. Jolivet, *Journal of Materials Chemistry* **13**, 877–882 (2003).
- [104] P. Sivakumar, R. Ramesh, a. Ramanand, S. Ponnusamy, and C. Muthamizhchelvan, *Materials Research Bulletin* **46**, 2204–2207 (2011).
- [105] I. T. Weber, A. P. Maciel, E. Longo, and E. R. Leite, *Nano Letters* **2**, 969–973 (2002).
- [106] N. W. Grimes and R. W. Grimes, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 3029–3034 (1998).
- [107] A. Dias, V. S. . Ciminelli, F. . Matinaga, and R. . Moreira, *Journal of the European Ceramic Society* **21**, 2739–2744 (2001).
- [108] H. Ikawa, M. Takemoto, M. Katouno, and M. Takamura, *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 2511–2514 (2003).
- [109] J. Stewart, in *Cálculo Vol.2*, 5.^a ed. (Thomson Learning, São Paulo, 2006), pp. 583–645.
- [110] R. Dawkins, *A Grande História Da Evolução* (Cia. das Letras, São Paulo, 2009).
- [111] A. J. Jacobson, B. M. Collins, and B. E. F. Fender, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **32**, 1083–1087 (1976).

- [112] C.-T. Lee, C.-Y. Huang, Y.-C. Lin, J. Yang, and Y.-C. Lee, *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 3148–3155 (2007).
- [113] M. S. Liu, L. A. Bursill, S. Praver, and K. W. Nugent, *Applied Physics Letters* **74**, 3125–3127 (1999).
- [114] J. A. Lima, W. Paraguassu, P. T. C. Freire, A. G. S. Filho, C. W. A. Paschoal, J. M. Filho, A. L. Zanin, M. H. Lente, D. Garcia, J. A. Eiras, and J. Wiley, *Journal of Raman* **40**, 1144–1149 (2009).
- [115] A. Moreira, R.L., Andreeta, M.R.B., Hernandez, A.C., Dias, *Crystal Growth & Design* **5**, 1457–1462 (2005).
- [116] A. Z. Simões, M. A. Zaghete, B. D. Stojanovic, C. S. Riccardi, A. Ries, A. H. Gonzalez, and J. A. Varela, *Materials Letters* **57**, 2333–2339 (2003).
- [117] F. A. A. de Jesus, M. R. B. Andreeta, A. C. Hernandez, and Z. S. Macedo, *Optical Materials* **32**, 1286–1290 (2010).
- [118] D. Valim, a G. S. Filho, P. T. C. Freire, J. M. Filho, C. a Guarany, R. N. Reis, and E. B. Araújo, *Journal of Physics D: Applied Physics* **37**, 744–747 (2004).
- [119] C. Hammond, in *The Basics of Crystallography and Diffraction*, edited by I. U. of Crystallography, 3rd ed. (Oxford University Press, New York, 2009), pp. 243–256.
- [120] J. Hong, H. W. Song, S. Hong, H. Shin, and K. No, *Journal of Applied Physics* **92**, 7434 (2002).
- [121] E. C. Lima, E. B. Araújo, A. G. Souza Filho, A. R. Paschoal, I. K. Bdikin, and A. L. Kholkin, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 215304 (2012).
- [122] E. Salje and B. Wruck, *Physical Review B* **28**, 6510–6518 (1983).
- [123] R. J. Reeder, S. A. T. Redfern, and E. Salje, *Physics and Chemistry of Minerals* **15**, 605–611 (1988).
- [124] E. H. Salje and H. Kroll, *Physics and Chemistry of Minerals* **17**, (1991).
- [125] R. Becker, in *Theorie Der Wärme* (Springer-Verlag, Berlin, 1978), p. 336.
- [126] J. W. Christian, in *The Theory of Transformations in Metals and Alloys: An Advanced Textbook in Physical Metallurgy*, 2nd ed. (Pergamon, Oxford, U.K., 1975), p. 586.

- [127] K. Huang, *Introduction to Statistical Physics*, 2nd ed. (CRC Press, 2009), p. 318.
- [128] S. Salinas, in *Introduction to Statistical Physics*, 1st ed. (Springer, New York, 2001), pp. 62–63.
- [129] D. R. R. Redfern, S. A. T., Harrison, R. J., O’Neill, H. S. C., Wood, *American Mineralogist* **84**, 299–310 (1999).
- [130] A. O’Neill, H. S. C., Navrotsky, *American Mineralogist* **68**, 181–194 (1983).
- [131] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, *Chemistry of Materials* **14**, 1455–1471 (2002).
- [132] B. Raveau, *Progress in Solid State Chemistry* **35**, 171–173 (2007).
- [133] D. W. Schubert and T. Dunkel, *Materials Research Innovations* **7**, 314–321 (2003).