

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

ANA CRISTINA TOLENTINO CABRAL

**DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURAS ARTIFICIAIS PARA
APLICAÇÃO EM MEMÓRIAS CORRELACIONADAS POR ELÉTRONS**

ITABIRA
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

TESE DE DOUTORADO

ANA CRISTINA TOLENTINO CABRAL

**DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURAS ARTIFICIAIS PARA
APLICAÇÃO EM MEMÓRIAS CORRELACIONADAS POR ELÉTRONS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Materiais para Engenharia como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Doutor em
Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura Filho

ITABIRA
2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Joel e Izene, pelo amor, dedicação e apoio incondicionais,

A minha irmã Ana Paula e seu esposo André Luiz,

A minha sobrinha Giovana, pela certeza que a vida se renova nela,

E a todos os meus amigos pelo incentivo neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os meus agradecimentos:

- à minha família pelo apoio e por me incentivarem a estudar sempre;
- ao Prof. Dr. Francisco Moura Filho, orientador e amigo, pelos ensinamentos, motivação, confiança e oportunidade em desenvolver este trabalho;
- ao Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões (UNESP) pelas discussões científicas e direcionamentos;
- ao Prof. Dr. Urbano Miguel Tafur pela sua atenção e participação nesse trabalho com as medidas magnéticas;
- ao LIEC pelas medidas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG);
- ao Prof. Dr. Pablo Lemos pela disponibilidade para nos ajudar com as medidas de DRX e espectroscopia de espalhamento Raman;
- a Prof(a). Dr(a). Içamira da Costa Nogueira (UFAM) pelos cálculos com o Método de Rietveld;
- ao Prof. Dr. Wagner B. Bastos pelo auxílio na interpretação das medidas de piezoeletricidade;
- aos professores da banca pelas futuras contribuições;
- a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia pelos ensinamentos transmitidos;
- as secretárias da Pós-Graduação da Unifei – Campus Itabira, Naida e Ana Carla, pelo excelente trabalho e paciência;
- a todos do LIMAv, professores, alunos, técnicos e funcionários, que estiveram presentes em todos os momentos, prestando um grande auxílio;
- a FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo suporte técnico e financeiro indispensáveis;
- aos meus amigos;
- a todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

Que você aprenda ferramentas para controlar seu estresse.
Sem controlá-lo, ricos mendigam o pão da alegria,
Profissionais competentes sabotam sua criatividade,
Casais asfixiam o amor e se separam no inferno dos atritos,
Crianças e adolescentes deixam de se aventurar e se reinventar,
Educadores esgotam sua paciência e sua capacidade de encantar,
Se não controlamos o estresse, nos tornamos carrascos de nós mesmos.

Augusto Cury

RESUMO

As memórias não voláteis RRAMs são extremamente estudadas devido a sua alta densidade de armazenamento de dados. Nos dias atuais, estudos estão focados em memórias que apresentam comutação resistiva, tal como a CeRAM. Neste tipo de memória campos elétricos ou magnéticos, luz ou pressão podem causar uma transição de fase eletrônica como mudanças na resistência elétrica, equivalente a uma transição metal-isolante. Além disso, uma de suas principais características é o comportamento inicial condutor exibido por dispositivos virgens eliminando a necessidade de eletroformação, reduzindo os níveis de tensão necessários para a operação, possibilitando operação em baixa potência e diminuindo espaços para os circuitos periféricos. Alguns problemas são encontrados no desenvolvimento de dispositivos CeRAM como formação de laminações aleatórias nos filmes finos devido as altas taxas de corrente no estado condutor e tensões de eletroformação. Esta tese procura desenvolver filmes finos heteroestruturados, formato ainda pouco estudado, com camadas alternadas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (YTO) visando a sua avaliação para possível aplicação como memória CeRAM. Para tal realizou-se um estudo sistemático dos pós de LTO e YTO, tratados termicamente em diferentes temperaturas e atmosferas e filmes finos foram depositados por *spin coating* de solução precursora preparada pelo método dos precursores poliméricos. A análise dos pós indicou a formação de material monofásico, policristalino com estrutura monoclinica perovskita em camadas para o LTO e estrutura cúbica pirocloro para o YTO. Os valores da energia do *band gap* óptico foram estimados entre 3,70eV e 3,99eV, demonstrando que os materiais estudados são semicondutores. A morfologia superficial dos filmes finos foi observada por MFA indicando a formação de filmes bem densificados a partir do tratamento térmico à 850°C e que o aumento da temperatura de pré-calcinação em chapas de aquecimento tende a aumentar a cristalização dos filmes e, portanto, a densificação. Além disso, observou-se o aumento da rugosidade e do tamanho médio de grão com o aumento da temperatura de pré-calcinação, sendo que a amostra com a configuração YTO/LTO tratada termicamente em fluxo de oxigênio apresenta menor variação nos valores de rugosidade. Os filmes finos apresentam camadas densas e uniformes com espessura máxima de aproximadamente 60,98nm na configuração YTO/LTO e 113,98nm na configuração LTO/YTO. Para os filmes finos heteroestruturados LTO/YTO foi observado comportamento ferromagnético fraco nas temperaturas de análise, além de auto-polarização apresentando d_{33} efetivo remanescente de 8,11pm/V e de 7,57pm/V para os filmes cristalizados em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio, respectivamente. Assim, os resultados sugerem que o processo empregado neste estudo demonstrou ser um método eficiente para o estudo de filmes finos heteroestruturados para possível aplicação como dispositivos de memória do tipo CeRAM. Vale ressaltar que o método dos precursores poliméricos é apenas um método de exploração para a realização do estudo preliminar, uma vez que processamento à 850°C não é adequado para a confecção de memórias.

Palavras-chave: CeRAM, filme fino heretoestruturado, precursores poliméricos, *spin coating*

ABSTRACT

Nonvolatile RRAMs are extremely studied due to their high data storage density. Nowadays, studies are focused on memories that have resistive switching, such as CeRAM. In this type of memory electric or magnetic fields, light or pressure can cause an electronic phase transition such as changes in electrical resistance, equivalent to a metal-insulating transition. In addition, one of its main features is the initial conductive behavior exhibited by virgin devices eliminating the need for electroforming, reducing the voltage levels required for operation, enabling low power operation and reducing the spaces for peripheral circuits. Some problems are encountered in the development of CeRAM devices such as random lamination in thin films due to high conductive state current rates and electroforming voltages. This thesis seeks to develop heterostructured thin films, format still little studied, with alternating layers of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (YTO) aiming at its evaluation for possible application as CeRAM memory. For this, a systematic study of the LTO and YTO powders, heat-treated at different temperatures and atmospheres, and thin films were deposited by spin coating of precursor solution prepared by the polymeric precursor method. Powder analysis indicated the formation of monophasic, polycrystalline material with perovskite layered monoclinic structure for LTO and pyrochlore cubic structure for YTO. The optical band gap energy values were estimated between 3.70eV and 3.99eV, demonstrating that the materials studied are semiconductor. We observed the surface morphology of the thin films through AFM and it indicates the formation of well-densified films from the heat treatment at 850°C and that the increase of pre-calcination temperature in heating plates tends to increase the crystallization of the films and the densification. In addition, we observed the increase of roughness and the average grain size as temperature rises, while the YTO/LTO sample heat-treated in oxygen flow presented less variation in the roughness values. Thin films have dense and uniform layers with a maximum thickness of approximately 60.98nm in the YTO/LTO model and 113.98nm in the LTO/YTO model. For LTO/YTO heterostructured thin films, weak ferromagnetic behavior was observed at the analysis temperatures, and also self-polarization with effective remaining d_{33} of 8.11pm/V and 7.57pm/V for the crystallized films in static air atmosphere and in oxygen flow, respectively. Thus, the results suggest that the process employed in this study proved to be an efficient method for the study of heterostructured thin films for possible application as CeRAM memory devices. It is noteworthy that the polymeric precursor method is only an exploration method for the preliminary study, since processing at 850°C is not suitable for the making of memories.

Keywords: CeRAM, thin film heretostructured, polymeric precursors, spin coating

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivo geral.....	18
1.2 Objetivos específicos.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Estrutura Pirocloro	19
2.2 Estrutura dos compostos $R_2Ti_2O_7$ (R = La e Y).....	20
2.3 Propriedades magnéticas	25
2.4 Propriedades piezoelétricas	31
2.5 Filmes finos.....	35
2.5.1 Tipos de crescimento	40
2.5.2 Heteroestruturas.....	41
2.5.3 Interfaces	44
2.6 Métodos para síntese de filmes	46
2.6.1 Método CSD (Deposição por solução química).....	47
2.6.1.1 Método dos precursores poliméricos.....	49
2.6.1.2 <i>Spin coating</i>	50
2.7 Dispositivos CeRAM.....	52
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
3.1 Preparação dos filmes finos	57
3.2 Metodologia utilizada para preparação das resinas poliméricas pelo método de Pechini 58	
3.2.1 Preparação da solução precursora de titânio.....	58
3.2.2 Preparação das resinas poliméricas de titanato de lantânio e titanato de ítrio	58
3.2.3 Preparação dos filmes óxidos heteroestruturados	59
3.2.3.1 Estudo da temperatura de cristalização na nucleação dos filmes	60
3.2.3.2 Estudo do efeito da temperatura de decomposição da matéria orgânica.....	61
3.3 Técnicas de caracterização	62
3.3.1 Determinação da viscosidade da solução.....	62
3.3.2 Análise térmica	64
3.3.3 Difração de raios X (DRX).....	65
3.3.4 Refinamento pelo método de Rietveld	66
3.3.5 Espectroscopia Raman	69

3.3.6 Espectroscopia de infravermelho (FT-IV)	70
3.3.7 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)	71
3.3.7.1.Cálculo da energia de band gap (E_{gap})	71
3.3.8 Microscopia de força atômica (MFA)	72
3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	74
3.3.10 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	75
3.3.11 Caracterização piezoelétrica	76
3.3.12 Curva característica I-V	77
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1 Caracterização das resinas	79
4.1.1 Viscosidade	79
4.2 Caracterização dos pós	82
4.2.1 Análise térmica	82
4.2.2 Análise de difração de raios X	86
4.2.3 Refinamento de Rietveld	91
4.2.4 Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman	97
4.2.5 Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IV)	102
4.2.6 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)	108
4.3 Caracterização dos filmes	115
4.3.1 Estudo da influência da temperatura de cristalização dos filmes finos	115
4.3.2 Estudo do efeito da decomposição da matéria orgânica	117
4.3.2.1 Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IV)	117
4.3.2.2 Análise de morfologia superficial por MFA	119
4.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	125
4.3.3 Caracterização magnética	127
4.3.4 Caracterização piezoelétrica	130
4.3.5 Caracterização CeRAM	134
5 CONCLUSÃO	137
6 TRABALHOS FUTUROS	139
REFERÊNCIAS	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estabilidade estrutural de $A_2B_2O_7$ versus raio iônico $VIIIA^{3+}$ e VIB^{4+} [30].	21
Figura 2 – Estrutura cristalina monoclínica de $La_2Ti_2O_7$ projetada ao longo da direção [010]. Átomos de La azul, átomos de oxigênio vermelho e átomos de Ti no centro dos octaedros TiO_6 verdes [22].	22
Figura 3 – Estrutura (a) $Y_2Ti_2O_7$; (b) poliedro YO_8 ; (c) poliedro TiO_6 ; (d) sítio O_1 rodeado por dois átomos de Y e dois átomos de Ti; (e) sítio de O_2 rodeado por 4 átomos de Y; (f) sítio intersticial 8a em $Y_2Ti_2O_7$. O sítio 8a está rodeado por 6 átomos de O_1 e 4 átomos de Ti. Átomos de Y marrom, átomos de Ti azul e átomos de oxigênio vermelho [35].	23
Figura 4 – (a) densidade do fluxo magnético em função da intensidade do campo magnético para um material ferromagnético e (b) curvas de histerese em condições abaixo da saturação (curva NP) e comportamento B-H para a inversão do campo em uma condição diferente da saturação (curva LM) [46].	26
Figura 5 – (a) Configuração do momento magnético para um material diamagnético com e sem a presença de um campo magnético. (b) Configuração do momento magnético com e sem um campo magnético externo para um material paramagnético [46].	27
Figura 6 – Representação esquemática (a) do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético e (b) do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de spin para o óxido de manganês antiferromagnético [46].	28
Figura 7 – Curvas esquemáticas de magnetização para materiais magnéticos mole e duro [46].	30
Figura 8 – Polarização de um material piezoelétrico [56].	32
Figura 9 – Piezocerâmica polarizada: (a) campo elétrico aplicado em sentido oposto ao da polarização; (b) campo elétrico aplicado no mesmo sentido da polarização; e (c) aplicado perpendicular à direção da polarização [59].	33
Figura 10 -Micrografia obtida por MEV-FEG de filme fino contendo 10 camadas de $BiFeO_3$ depositado sobre substrato de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ e tratado a $500^\circ C$ por 2 horas [69].	35
Figura 11 – Representação da deformação sofrida pelo octaedro num filme fino. (a) Caso em que o parâmetro de rede do filme é menor. (b) Caso em que o parâmetro de rede do filme é maior [70].	38
Figura 12 – Representação esquemática da formação de um filme fino heteroestruturado a partir da deposição de materiais com estruturas cristalinas diferentes [73].	39
Figura 13 - Modos de crescimento. (a) camadas ou <i>Frank-van der Merwe</i> ; (b) ilhas ou <i>Volmer-Weber</i> ; (c) <i>Stranski-Krastanov</i> [76].	41
Figura 14 – Imagem de MEV da vista da seção transversal do filme fino heteroestruturado BNFM/CFO [81].	44
Figura 15 – Imagem de contraste obtida por MET da seção transversal de um filme fino heteroestruturado de ZnO/Al_2O_3 . Deslocamentos <i>misfit</i> , indicados pelas setas azuis, são caracterizados por uma região tensionada do lado da interface de ZnO [84].	45
Figura 16 – Imagem da seção transversal de um filme fino heteroestruturado BZT [14].	47
Figura 17 – Ilustração esquemática da deposição de um filme fino heteroestruturado LTO/YTO em substrato de (100) Pt pelo método CSD.	48
Figura 18 – Representação esquemática das reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos [94].	49

Figura 19 – Estágios da deposição de filmes finos pelo método de <i>spin coating</i> [87].....	51
Figura 20 – Estrutura cristalina e diagrama de bandas para o NiO [11].	55
Figura 21 - Fluxograma da síntese das resinas poliméricas de titanato de lantânio e titanato de ítrio.....	59
Figura 22 - Fluxograma do processo de deposição das heteroestruturas para estudo da temperatura de cristalização na nucleação dos filmes.	60
Figura 23 - Fluxograma de deposição das heteroestruturas para estudo da temperatura de decomposição da matéria orgânica.....	61
Figura 24 - Gráfico da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento da resina (a) LTO e (b) YTO.	80
Figura 25 - Gráfico da viscosidade pela velocidade de rotação da resina (a) LTO e (b) YTO.....	81
Figura 26 – Curvas TG/DTA do LTO preparado pelo método dos precursores poliméricos e pré calcinado a 300°C por 2 h obtida em ar sintético.	84
Figura 27 – Curvas TG/DTA do YTO preparado pelo método dos Precursores Poliméricos e pré calcinado a 300°C por 2 h obtida em ar sintético.....	85
Figura 28 – Difrátogramas de raios X dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	87
Figura 29 – Difrátogramas de raios X dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	88
Figura 30 - Difrátogramas de raios X dos pós de LTO tratados termicamente à 850°C em ar estático e em fluxo de oxigênio.	89
Figura 31 - Difrátogramas de raios X dos pós de YTO tratados termicamente à 850°C em ar estático e em fluxo de oxigênio.	90
Figura 32 – Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado e calculado para os pós de LTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 850°C por 2 horas (a) em ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.	92
Figura 33 - Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado e calculado para os pós de YTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 850°C por 2 horas (a) em ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.	95
Figura 34 – Espectro de espalhamento Raman dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	98
Figura 35 - Espectro de espalhamento Raman dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.....	99
Figura 36 – Espectro de espalhamento Raman dos pós de LTO tratados termicamente à 850°C por 2 h em diferentes atmosferas.....	100
Figura 37 - Espectro de espalhamento Raman dos pós de YTO tratados termicamente à 850°C por 2 h em diferentes atmosferas.....	101
Figura 38 - Espectro de FT-IV dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar estático.....	103
Figura 39 - Espectro de FT-IV dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar estático.....	105
Figura 40 - Espectro de FT-IV dos pós de LTO tratados termicamente à 850°C por 2 h em diferentes atmosferas.	107
Figura 41 - Espectro de FT-IV dos pós de YTO tratados termicamente à 850°C por 2 h em diferentes atmosferas.	108

Figura 42 – Espectros de UV-Vis dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas por 2h, em atmosfera de ar estático.	111
Figura 43 – Espectros de UV-Vis dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas por 2h, em atmosfera de ar estático.	113
Figura 44 - Espectros de UV-Vis dos pós de LTO e YTO tratados termicamente à 850°C por 2h, em fluxo de oxigênio.	114
Figura 45 – Imagens por microscopia de força atômica (MFA) dos filmes óxidos heteroestruturados após tratamento térmico em diferentes temperaturas (a) LTO/YTO e (b) YTO/LTO a 750°C; (c) LTO/YTO e (d) YTO/LTO a 800°C; (e) LTO/YTO e (f) YTO/LTO a 850°C, por 30 min. em atmosfera de ar estático.....	116
Figura 46 – Espectros FT-IV dos filmes LTO/YTO tratados termicamente nas chapas de aquecimento a 325°C, 350°C e 375°C e cristalizados no forno a 850°C por 30 min. em (a) atmosfera de ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.....	118
Figura 47 – Espectros FT-IV dos filmes YTO/LTO tratados termicamente nas chapas de aquecimento a 325°C, 350°C e 375°C e calcinados no forno a 850°C por 30 min. em (a) atmosfera de ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.....	119
Figura 48 – Imagens dos filmes óxidos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas (a) LTO/YTO e (b) YTO/LTO a 325°C; (c) LTO/YTO e (d) YTO/LTO a 350°C; (e) LTO/YTO e (f) YTO/LTO a 375°C, e tratados termicamente à 850°C por 30 min. em atmosfera de ar estático.	121
Figura 49 – Imagens dos filmes óxidos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas (a) LTO/YTO e (b) YTO/LTO a 325°C; (c) LTO/YTO e (d) YTO/LTO a 350°C; (e) LTO/YTO e (f) YTO/LTO a 375°C, e tratados termicamente à 850°C por 30 min. em fluxo de oxigênio.	123
Figura 50 – Seção transversal dos filmes finos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas (a) LTO/YTO e (b) YTO/LTO a 325°C; (c) LTO/YTO e (d) YTO/LTO a 350°C; (e) LTO/YTO e (f) YTO/LTO a 375°C, tratados termicamente à 850°C por 30 min., em fluxo de oxigênio.	126
Figura 51 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado dos filmes finos heteroestruturados LTO/YTO tratados termicamente à 850°C por 30 min. (a-d) para as amostras pré-calcinadas à 350°C em diferentes atmosferas à 363,15°C e 573,15°C e (e,f) para as amostra pré-calcinadas à 375°C em diferentes atmosferas à 363,15°C.....	129
Figura 52 – Resposta piezoelétrica dos filmes finos heteroestruturados LTO/YTO pré-calcinados à 350°C e tratados termicamente à 850°C por 30 min. em (a) atmosfera de ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.....	131
Figura 53 - (a) Escalonamento da corrente na fase condutora alcançada pelo escalonamento de área e (b) características I-V do dispositivo CeRAM padrão, para o filme fino heteroestruturado LTO/YTO pré-calcinado à 350°C e tratado termicamente à 850°C por 30 min em atmosfera de ar estático com $5 \times 5\mu\text{m}^2$	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da constante piezoelétrica (d) e constante dielétrica (ϵ) de alguns materiais piezoelétricos [58].	33
Tabela 2 – Considerações para a escolha do substrato e suas principais características [67]. .	36
Tabela 3 – Especificação dos reagentes utilizados na preparação das resinas poliméricas.	57
Tabela 4 – Valores da viscosidade das resinas precursoras de LTO e YTO.	82
Tabela 5 – Eventos térmicos de perda de massa para as resinas LTO e YTO.	85
Tabela 6 - Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de LTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 850°C por 2 horas em ar estático e em fluxo de oxigênio.	92
Tabela 7 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld dos pós de LTO.	93
Tabela 8 - Ocupação e coordenadas atômicas obtidas pelo refinamento de Rietveld dos pós de LTO.	94
Tabela 9 - - Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de YTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 850°C por 2 horas em ar estático e em fluxo de oxigênio.	95
Tabela 10 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld dos pós de YTO.	96
Tabela 11 - Ocupação e coordenadas atômicas obtidas pelo refinamento de Rietveld dos pós de YTO.	96
Tabela 12 – Comparação entre os modos Raman dos pós de LTO obtidos nesse trabalho com os resultados reportados na literatura (em cm^{-1}).	98
Tabela 13 – Comparação entre os modos Raman dos pós de YTO obtidos nesse trabalho com os resultados reportados na literatura (em cm^{-1}).	99
Tabela 14 – Atribuições das bandas dos espectros de FT-IV das amostras de LTO tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	104
Tabela 15 – Atribuições das bandas dos espectros de FT-IV das amostras de YTO tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	106
Tabela 16 – Valores de rugosidade e tamanho médio dos grãos e rugosidade dos filmes óxidos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas e tratados termicamente à 850°C, por 30 min., em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio.	124
Tabela 17 – Valores de espessura das bicamadas dos filmes finos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas e tratados termicamente à 850°C, por 30 min., em fluxo de oxigênio.	127
Tabela 18 – Valores de H_c dos filmes finos heteroestruturados LTO/YTO tratados termicamente à 850°C por 30 min. pré-calcinados em diferentes temperaturas e tratados termicamente em diferentes atmosferas.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR – Reflectância total atenuada

B – Intensidade do campo magnético

BC – Banda de condução

BLT – Titanato lantanato de bismuto

BV – Banda de valência

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

CeRAM – *Correlated Electron Random Access Memory*

CSD – Deposição por solução química

CVD – Deposição química a partir da fase vapor

cP – centiPoise

d_{33} – Coeficiente de piezoelectricidade efetivo

DFT – Teorema funcional da densidade

DRX – Difração de raios X

E – Campo elétrico

FT-IV – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GSAS – *General Structures Analysis System*

H – Campo magnético aplicado

H_c – Campo coercitivo ou coercivo ou coercividade magnética

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LIMAv – Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados

LTO – Titanato de lantânio

LZO – Zirconato de lantânio

M – Magnetização

M_s – Magnetização de saturação

M_r – Magnetização de remanescência

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo elétrico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MFA – Microscopia de força atômica

P – Polarização induzida

PFM – Microscopia de piezoresposta

PVD – Deposição física a partir da fase vapor

PZT – Titanato zirconato de chumbo

RAM – *Random Access Memories*

SFM – Microscopia de varredura por força

STO – Titanato de estrôncio

T – Tensão aplicada

T_c – Temperatura Curie

T_N – Temperatura Néel

TG – Termogravimetria

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UNESP – Universidade Estadual de São Paulo

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

UV - Ultravioleta

UV-vis – Ultravioleta e visível

VSM – Magnetometria de amostra vibrante

YTO – Titanato de ítrio

μ_0 – Permeabilidade do vácuo

χ – Susceptibilidade magnética

1 INTRODUÇÃO

A investigação das propriedades físicas e químicas dos materiais, visando a otimização de suas propriedades, bem como a redução de sua dimensão, para a utilização em diversos campos de aplicação, tem sido foco de grande parte da pesquisa mundial [1].

Esforços intensivos tem sido empregados no desenvolvimento e aprimoramento de métodos de síntese e de processamento não apenas dos materiais cerâmicos na forma *bulk*, mas também em filmes finos, com a finalidade de melhorar suas características para a integração em dispositivos eletrônicos [1]. Os filmes finos foram estudados inicialmente por pesquisadores ingleses por volta de 1920, tendo sido os estudos interrompidos até a década de 1950, quando ocorreu a Revolução Industrial e o aumento do interesse por este tipo de material. Em 1970 surgiram os modelos teóricos relacionados ao crescimento de filmes finos e devido ao estímulo das pesquisas científicas, no ano de 1994 a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) publicou uma série de recomendações relacionadas à preparação e caracterização de filmes finos. Assim, este é um campo relativamente jovem muito explorado por apresentar uma grande variedade de aplicação, principalmente na indústria eletroeletrônica [2, 3, 4].

Neste sentido, os filmes finos são atrativos por oferecerem vantagens como miniaturização, leveza e fácil aplicação em tecnologias de circuito integrado, além de abranger novas áreas de aplicações, tais como telecomunicação, dispositivos ópticos, revestimentos e geração de energia [5]. Concomitantemente, trabalhos recentes se concentram no desenvolvimento de nanopartículas formadas pela junção de dois ou mais materiais, como forma de produzir diferentes funcionalidades em uma única partícula [6].

Como junção destas duas áreas de pesquisa surgiu o interesse no estudo de filmes finos heteroestruturados, ou seja, filmes finos formados por camadas de diferentes materiais. Os filmes heteroestruturados inicialmente eram empregados na microeletrônica, tendo revolucionado esta indústria com o desenvolvimento dos filmes finos semicondutores, responsável pela miniaturização de alguns dispositivos. Atualmente também são empregados em outros setores, por exemplo, nas telecomunicações, nos revestimentos protetores e nos revestimentos ópticos. Mas, dependendo das propriedades físico-químicas apresentadas pelo filme, este pode ter aplicações eletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas ou em sistemas micromecânicos [7].

Em 1997, filmes finos para serem utilizados como dispositivos de memória dinâmica de acesso aleatório (DRAM), optoeletrônicos, moduladores e capacitores foram desenvolvidos e

estudados. Estes filmes finos de BaTiO_3 foram depositados pelo método sol-gel em eletrodo de LaNiO_3 , obtidos pela técnica de decomposição organometálica no substrato LaAlO_3 [8]. Portanto, heteroestrutura é um sistema no qual materiais de diferentes composições ou estruturas cristalinas compartilham a mesma interface, sendo que seu comportamento depende das propriedades de seus materiais constituintes [9]. Filmes finos multicamadas têm atraído o interesse da comunidade científica devido ao fenômeno associado a suas interfaces, havendo a possibilidade de se trabalhar as propriedades, principalmente as magnéticas e/ou eletrônicas no contato entre dois materiais diferentes [10].

Neste contexto surgiu o desenvolvimento e estudo de materiais heteroestruturados para aplicação como memória CeRAM (*Correlated Electrons Random Access Memories*), uma memória RRAM constituída por óxido de metal de transição cuja resistência de comutação é causada por fortes efeitos de correlação eletrônica, apresentando no estado inicial um comportamento metálico e não isolante, além de não apresentar transição induzida por defeitos. Um estudo de desenvolvimento de dispositivos CeRAMs compostos por NiO , um óxido metálico cujo metal de transição apresenta orbital 3d parcialmente preenchido, exibindo comutação resistiva devido ao efeito dominante de fortes correlações eletrônicas foi apresentado por Celinska *et al.* [12]. Neste estudo a estabilização de vacâncias de oxigênio ou “ajuste fino” do material foi realizado por meio de ligações a complexos baseado em carbonil (CO), para manutenção do número de coordenação do Ni^{2+} no cluster $[\text{MO}_6]$. Posteriormente, foi acrescentado que um dispositivo CeRAM é uma memória resistiva baseada na transição metal-isolante de transferência de carga do tipo Mott no NiO , no qual foi obtido uma redução substancial nos defeitos da rede cristalina por dopagem com carbonil em filmes finos [13]. Assim, surgiu um grande interesse no desenvolvimento e estudo de materiais para aplicação como memória CeRAM, principalmente por parte do grupo de pesquisadores da Symetrix Corporation.

Um dos grandes problemas na preparação de filmes finos multicamadas de alta qualidade e com controle de defeitos, tais como os necessários para aplicação em dispositivos CeRAM, está no fato de geralmente serem usadas técnicas de deposição física (*sputtering*, deposição por laser pulsado, epitaxia por feixe molecular) que demandam equipamentos de alto custo. No entanto, alguns autores relataram recentemente a preparação de filmes finos de alta qualidade de diferentes óxidos empregando a técnica de *spin coating* usando uma solução precursora química que pode ser obtida por diferentes métodos [10, 14].

Filmes finos heteroestruturados de $\text{BiFeO}_3/\text{LaFeO}_3$ foram sintetizados sobre substratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) pela deposição de solução química, apresentando um crescimento

coerente, após tratamento térmico à 500°C por um período de 2 horas. As medidas do campo magnético coercivo indicaram que os filmes finos de LaFeO_3 e de $\text{BiFeO}_3/\text{LaFeO}_3$ apresentaram comportamento magnético diferentes, sendo o do filme fino heteroestruturado influenciado pelo tamanho de cristalito [15].

Vários trabalhos envolvendo síntese de filmes finos foram reportados na literatura [2, 5, 10-15]. Comparativamente, poucos trabalhos envolvendo a obtenção de filmes finos heteroestruturados foram encontrados, sendo que relatos sobre filmes de LTO e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (YTO) envolvem estes materiais separadamente ou métodos físicos de deposição.

Filmes finos de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) depositados em substratos de SrTiO_3 (STO) e TiO_2 rutilo via deposição de laser pulsado foram desenvolvidos e estudados. O STO é considerado uma escolha típica de substrato com estrutura perovskita (perovskita cúbica, $a = 3,905 \text{ \AA}$) para a obtenção de filmes epitaxiais de LTO [16]. Neste sentido, filmes orientados (001) com estrutura perovskita em camadas monoclinica foram obtidos pela deposição de resinas precursoras obtidas pela rota sol-gel em substrato condutor orientado (110) de STO dopado com nióbio, tendo o seu estudo confirmado o estado ferroelétrico desses filmes no nível nanométrico [17]. Além disso, os primeiros filmes epitaxiais de monocristal de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sobre YTO diamagnético, ambos com estrutura pirocloro cúbica, grupo espacial Fd-3m , foram sintetizados via deposição por laser pulsado, abrindo novas possibilidades para o controle e manipulação de propriedades magnéticas incomuns [18]. Assim, pode-se concluir que o YTO seria um possível candidato para aplicação como camada de revestimento em todas as rotas de deposição por solução química (CSD) de condutores revestidos [19].

Os materiais estudados neste trabalho foram $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (YTO), visando a combinação destes no desenvolvimento de heteroestruturas na forma de filmes finos, com o intuito de estudar o efeito da junção destes materiais nas propriedades magnéticas, piezoelétricas e no efeito ON-OFF.

Neste sentido, este trabalho possui como objetivo o desenvolvimento de filmes finos heteroestruturados com camadas alternadas de LTO e YTO com controle microestrutural e morfológico para aplicação em dispositivos de memórias não voláteis do tipo CeRAM, obtidos pela deposição de solução química em substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) pela técnica de *spin coating*.

No capítulo 2, são abordados alguns fundamentos teóricos importantes para o entendimento e desenvolvimento do trabalho. Posteriormente no capítulo 3, são detalhadas as técnicas de caracterização e os processos de preparação das amostras objeto de estudo neste projeto. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no presente

trabalho. No capítulo 5 estão as conclusões obtidas a partir destes resultados, para seguir no capítulo 6 com as perspectivas futuras e, por fim, apresentarmos as principais referências bibliográficas utilizadas.

1.1 Objetivo geral

Desenvolver filmes finos heteroestruturados com camadas alternadas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos e depositados pela técnica de *spin coating* visando sua aplicação como memórias não voláteis do tipo CeRAM.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar as propriedades estruturais e ópticas dos pós LTO e YTO por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV) e ultravioleta e visível (UV-Vis) tratados termicamente em diferentes temperaturas e atmosferas;
- Obter filmes finos heteroestruturados de LTO e YTO por *spin coating*;
- Avaliar a influência da temperatura de cristalização e de decomposição da matéria orgânica, da atmosfera e da configuração da heteroestrutura (LTO/YTO ou YTO/LTO) na obtenção dos filmes finos;
- Determinar as propriedades magnéticas e piezoelétricas dos filmes finos heteroestruturados que apresentarem melhores características superficiais;
- Estudar o efeito ON-OFF do dispositivo CeRAM obtido a partir do filme fino heteroestruturado de melhores propriedades magnética e piezoelétrica;
- Trazer contribuições relevantes para a literatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão relatadas algumas características dos materiais cerâmicos com estrutura perovskita em camadas do titanato de lantânio (LTO) e pirocloro do titanato de ítrio (YTO) e de filmes finos heteroestruturados LTO/YTO. Também serão apresentadas algumas propriedades e aplicações de filmes óxidos destes materiais. No final, têm-se um estudo sobre as características do método de síntese empregado neste trabalho e algumas propriedades magnéticas, piezoelétricas e elétricas.

2.1 Estrutura Pirocloro

Pirocloro é a estrutura apresentada por alguns materiais com fórmula geral $A_2B_2O_7$, que são óxidos ternários isoestruturais ao mineral $(NaCa)(NbTa)O_6F/OH$, chamado de pirocloro devido a sua característica de adquirir coloração verde (Khloros) ao ser aquecido (pyros) [20].

As fases pirocloros podem ser designadas como sendo do tipo 3-4, 2-5 e 1-6, dependendo das valências dos cátions A e B, ou seja, $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$, $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ e $A_2^{1+}B_2^{6+}O_7$, respectivamente. Similarmente às perovskitas, outras combinações mais complexas são viáveis em função da flexibilidade na ocupação dos sítios, sendo mencionadas na literatura diferentes fórmulas gerais. Além disso, devido à grande capacidade destas estruturas em formar soluções sólidas surgem variadas possibilidades estequiométricas [21].

Na fórmula geral, os cátions A de maior raio iônico exibem coordenação octaédrica e os cátions B de menor raio iônico são coordenados tetraedricamente. Os pirocloros são estruturalmente isométricos apresentando estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial $Fd-3m - O_h^7$, sendo a célula unitária formada por oito unidades de fórmula ($Z = 8$) e com parâmetro de rede entre 0.9 a 1,2nm. Podem ser descritos como um derivado deficiente de ânion da estrutura fluorita AX_2 (grupo espacial $Fd-3m$), com 1/8 dos ânions removidos e dois tipos de cátions solicitados nos sítios A e B [22].

Normalmente, o sítio A é ocupado por um terra rara ou Y, Sc, Bi, Tl e In trivalente e o sítio B por um metal de transição tetravalente, podendo sua fórmula ser escrita como $A_2O'(B_2O_6)$ para ilustrar o fato de serem duas subredes independentes. Ambas as subredes formam individualmente redes de tetraedros conectados pelos vértices, onde cada cátion encontra-se no centro da estrutura. O cátion A possui coordenação 8 e está dentro de um

escalenóedro (cubo distorcido) formado por 6 ânions O' e dois ânions O, enquanto o cátion B está no centro de um octaedro formado por ânions O [23, 24].

A estabilidade da estrutura pirocloro é determinada pela relação do raio catiônico R_A/R_B , denominada de critério de estabilidade de Shannon [25]. Em condições ambiente, a estrutura do pirocloro estável, grupo espacial Fd-3m, é formada para aqueles com valores da razão R_A/R_B entre 1,46 a 1,78. Se a razão R_A/R_B cair para valores inferiores a 1,46, uma estrutura fluorita desordenada, grupo espacial Fd-3m, se forma e quando sobe para valores acima de 1,78, como quando o La ocupa o sítio A e o Ti ocupa o sítio B, a estrutura passa a ser monoclinica, estrutura em camadas semelhante à perovskita, grupo espacial P2₁, que pertence a uma série homóloga $A_nB_nO_{3n+2}$, onde $n = 4$ [22, 26].

Esta estrutura é investigada para várias aplicações tecnológicas, como uma forma de imobilização de actínídeos em resíduos nucleares, eletrólitos para células a combustível de óxido sólido, revestimentos de barreira térmica para turbinas a gás, materiais catalisadores, fotocatalisadores, ferromagnéticos e condutores iônicos. Esta gama de aplicações surge devido à grande variedade de composições de pirocloro, sendo aproximadamente 450 composições sintéticas, resultando em propriedades físicas e químicas variadas, assim como sua diversidade estrutural com as diferentes combinações de cátions nos sítios A e B [21, 22, 26].

2.2 Estrutura dos compostos $R_2Ti_2O_7$ (R = La e Y)

Devido às diferentes combinações de cátions nos sítios A e B nos compostos com estrutura pirocloro existe uma diversidade estrutural nesta classe de material.

O composto $R_2Ti_2O_7$ com R = La cristaliza em uma estrutura caracterizada por camadas de perovskita empilhadas ao longo do eixo **a**, que está relacionada à estrutura perovskita convencional (ABO_3), com a inserção de uma camada extra de oxigênio inserida ao longo da direção [110] da perovskita após cada quatro unidades de perovskita distorcida [27, 28]. Nesta estrutura, cada camada perovskita é deslocada da camada subjacente, resultando em uma estrutura monoclinica, grupo espacial P2₁, com parâmetros de rede $a = 13,019 \text{ \AA}$, $b = 5,547 \text{ \AA}$, $c = 7,811 \text{ \AA}$ e $\beta = 98,28^\circ$, com número de moléculas por célula unitária (Z) igual a 4 [9]. Tem sido o composto mais estudado desta família devido ao fato de ser facilmente obtido quando sintetizado usando métodos simples de preparação cerâmica [29].

Portanto, o LTO não forma o tipo de estrutura pirocloro isométrica esperada. Como mencionado anteriormente, a estabilidade desta estrutura depende da relação entre os cátions La^{3+} e Ti^{4+} . O composto formado terá uma estrutura pirocloro se a relação R_A/R_B estiver entre 1,46 a 1,78. Considerando os raios iônicos de Shannon [25] dos íons La^{3+} com número de coordenação 8 e dos íons Ti^{4+} com número de coordenação 6 como sendo de 116,0 e 60,5pm, respectivamente, a relação $R_{\text{La}^{3+}}/R_{\text{Ti}^{4+}} = 1,917$, portanto o composto estudado neste trabalho cristaliza em uma estrutura monoclínica perovskita em camadas, com um grupo espacial $P2_1$. A Figura 1 apresenta a dependência da forma estrutural dos compostos $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ com a relação entre os raios iônicos dos diferentes cátions VIII A^{3+} e VIB^{4+} .

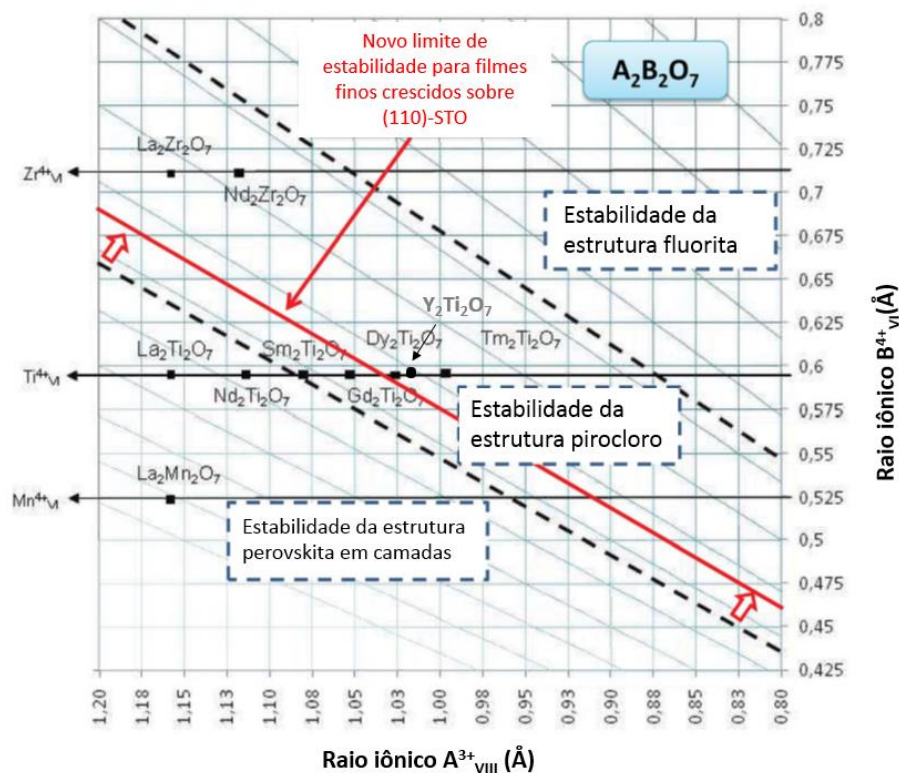


Figura 1 – Estabilidade estrutural de $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ versus raio iônico VIII A^{3+} e VIB^{4+} [30].

Conforme o diagrama estrutural apresentado na Figura 1, nos compostos $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a razão de raios iônicos ($R_{\text{Ln}^{3+}}/R_{\text{Ti}^{4+}}$) foi estimada em 1,78 para determinar a fronteira entre as estruturas perovskita – pirocloro. Sob condições normais de pressão e temperatura, as regiões delimitadas pelas linhas pontilhadas mostram as diferentes estruturas estáveis, isto é, perovskita em camadas, pirocloro e fluorita, para materiais na forma *bulk*. Para filmes finos crescidos em substrato (110) STO o limite entre as fases perovskita em camadas e pirocloro é deslocado com um novo domínio, demonstrado pela linha contínua vermelha no diagrama estrutural (em vez da anterior delimitada por uma linha pontilhada) [30].

À temperatura ambiente, tem sido reportado na literatura que a estrutura do composto LTO pode apresentar duas modificações, uma com simetria $P2_1$ e outra com simetria $Pbn2_1$. No entanto em 1985, Tanaka *et al.* [31] decidiu em favor do grupo espacial $P2_1$ usando microscopia eletrônica de transmissão no modo de difração de feixe de elétrons convergentes. Além disso, apresenta transições de fase induzidas termicamente, acima de 780°C a estrutura passa a ser ortorrômbica com grupo espacial $Cmc2_1$, permanecendo ferroelétrica, enquanto que por volta de 1500°C transforma-se em uma fase paraelétrica com simetria $Cmcm$ [28, 29, 31-33].

A Figura 2 apresenta a estrutura cristalina monoclinica do LTO com grupo espacial $P2_1$ projetada ao longo da direção [010]. Esta estrutura é caracterizada por octaedros TiO_6 que compartilham vértices e por cátions La localizados nos interstícios entre dois octaedros, com número de coordenação 12. As camadas perovskitas são separadas por regiões ricas em oxigênio que estão ligadas pelos cátions La nos seus limites. Neste composto de fórmula geral $A_nB_n\text{O}_{3n+2}$, n é igual a 4 e ao número de camadas octaédricas nas camadas de perovskita [29, 33].

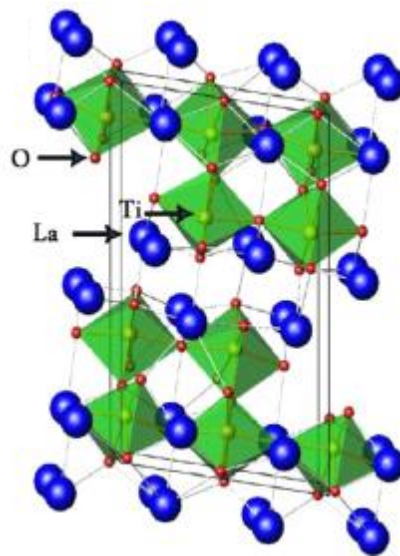


Figura 2 – Estrutura cristalina monoclinica de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ projetada ao longo da direção [010]. Átomos de La azul, átomos de oxigênio vermelho e átomos de Ti no centro dos octaedros TiO_6 verdes [22].

Considerando os raios iônicos de Shannon [25] dos íons Y^{3+} com número de coordenação 8 e dos íons Ti^{4+} com número de coordenação 6 como sendo de 101,9 e 60,5pm, respectivamente, a relação $R_{\text{Y}^{3+}}/R_{\text{Ti}^{4+}} = 1,684$, portanto este composto cristaliza em uma estrutura cúbica com grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$ (O_h^7) com 8 fórmulas unitárias dentro da célula unitária cúbica de face centrada [34]. Esta estrutura possui alta simetria sendo constituída de tetraedros compartilhando vértices, conforme apresentado na Figura 3a.

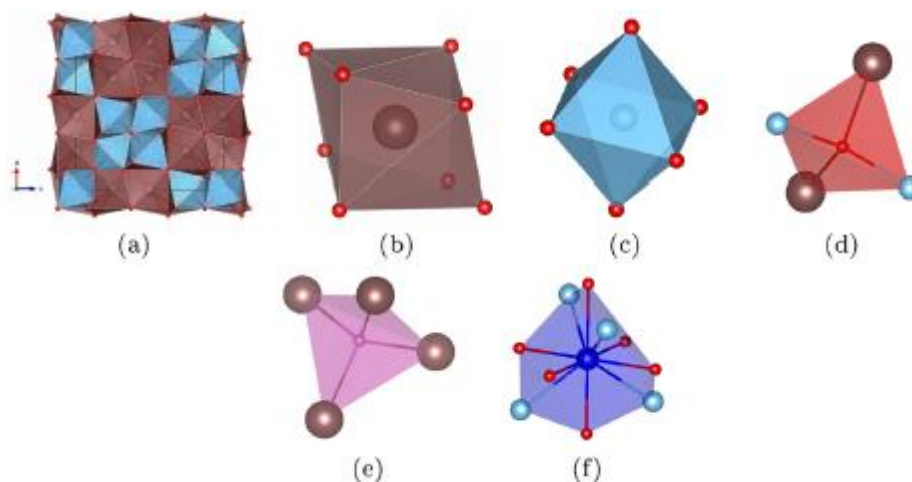


Figura 3 – Estrutura (a) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; (b) poliedro YO_8 ; (c) poliedro TiO_6 ; (d) sítio O_1 rodeado por dois átomos de Y e dois átomos de Ti; (e) sítio de O_2 rodeado por 4 átomos de Y; (f) sítio intersticial 8a em $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. O sítio 8a está rodeado por 6 átomos de O_1 e 4 átomos de Ti. Átomos de Y marrom, átomos de Ti azul e átomos de oxigênio vermelho [35].

De acordo com a Figura 3, ao fixar a origem da célula no sítio do Ti, a estrutura pode ser descrita como tendo quatro posições atômicas distintas, os cátions Y^{3+} e Ti^{3+} ocupam os sítios 16d ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) e 16c (0,0,0), respectivamente, enquanto os ânions oxigênio estão nas posições 48f ($x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$) e 8b ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$). Portanto, sua fórmula geral é mais apropriadamente escrita como $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$, indicando os dois sítios de oxigênio distintos [34]. O sítio do oxigênio ausente que poderia completar a subrede do ânion para formar uma estrutura fluorita é 8a ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$). Geometricamente, os cátions Y^{3+} são coordenados por seis ânions de oxigênio 48f e dois ânions de oxigênio 8b, localizados dentro de um poliedro distorcido, conforme apresentado na Figura 3b [36]. Os cátions Ti^{4+} que ocupam o sítio 16d estão localizados no centro dos octaedros distorcidos de oxigênio (Figura 3c). Os dois sítios de oxigênio não equivalentes diferem no ambiente químico, cada oxigênio da posição 48f (O_1) reside em um tetraedro definido por dois átomos de Y e dois átomos de Ti (Figura 3d), enquanto cada oxigênio da posição 8b (O_2) em um tetraedro definido somente por átomos de Y (Figura 3e). O sítio 8a (Fig. 3f) está coordenado a seis átomos de oxigênio da posição 48f e quatro átomos de Ti [37].

Compostos $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ com tamanhos iônicos dos cátions A e B semelhantes apresentam transição ordem-desordem para a estrutura fluorita desordenada, deficiente de oxigênio. Nesta estrutura, os cátions ocupam posições aleatoriamente ou pode ocorrer uma desordem na subrede dos ânions, resultando no preenchimento parcial da posição 8a normalmente vazia, enquanto

vacâncias se deslocam para sítios 8b ou 48f [38]. As altas concentrações de vacâncias de oxigênio no YTO permite que os íons de oxigênio possam se movimentar relativamente livres resultando numa baixa energia de ativação de difusão [39]. Cálculos de primeiros princípios foram realizados neste material para estudar sua estabilidade de fase, energias de formação de defeitos e propriedades estruturais e eletrônicas, estando os antisítios dos cátions e o desornamento dos ânions envolvidos na transição de fase pirocloro para estrutura fluorita defeituosa, sendo fundamentais para a compreensão da formação de defeitos e de suas propriedades [36].

O limite de estabilidade entre as estruturas perovskita em camadas e pirocloro para filmes finos de $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lantanídeo) foi estudado por Shao *et al.* [30]. Neste estudo os filmes finos foram depositados em substrato de (110) STO pelo método sol-gel, tendo sido a estabilização da estrutura perovskita em camadas explicada pela combinação da tensão induzida pelo substrato no filme e boa combinação do *mismatch* entre o substrato e o óxido de perovskita em camadas. Este resultado abriu perspectivas para o desenvolvimento de novos dispositivos ferroelétricos/piezoelétricos.

A estrutura perovskita em camadas do LTO o faz exibir uma alta constante dielétrica ($\epsilon_r = 42 \sim 62$) à temperatura ambiente, juntamente com uma baixa perda dielétrica na frequência de micro-ondas tornando-o um candidato promissor para aplicação em dispositivo eletro-óptico, transdutor de alta temperatura e na região de micro-ondas. Pode ser convenientemente usado acima de 1000°C para controlar motores de turbina a gás inteligentes [28].

LTO exibe uma alta temperatura de Curie ($\sim 1500^\circ\text{C}$) [27], além disso, distorções dos octaedros de oxigênio levam à ferroeletricidade, com a direção da polarização ferroelétrica ao longo dos planos de oxigênio adicionais (ao longo da direção b). Este tipo de distorção ferroelétrica é incomum em perovskitas, uma vez que as rotações dos octaedros de oxigênio são tipicamente antiferrodistorivas [16].

No YTO as curtas distâncias interatômicas entre os íons faz com que as ligações Ti – O e Y – O tenham caráter covalente e alto ponto de fusão ($\sim 1600^\circ\text{C}$). As ligações Ti – O exibem caráter covalente maiores do que as ligações Y – O, embora a ligação iônica domine o óxido [40]. São materiais refratários que devido às suas características estruturais anteriormente apresentadas possuem alta estabilidade química e térmica, alta atividade catalítica, temperatura de condução relativamente baixa, excelente condutividade iônica devido a energia de *gap* de 3,5eV, não linearidade óptica, alta tolerância à radiação e índice de refração ($n > 2$) [34, 36]. Além disso, é um material diamagnético, tendo sido o primeiro pirocloro relatado para decompor a água nos gases hidrogênio e oxigênio sob radiação ultravioleta, com potencial

fotocatalisador, mostrou-se promissor como camada intermediária em substratos supercondutores [39, 41]. Estudos revelaram que a conectividade tetraédrica resultante das subredes dos cátions Y e Ti leva a uma forte frustração geométrica em sistemas ordenados antiferromagneticamente com uma ampla gama de comportamentos físicos, incluindo fases com estados degenerados macroscopicamente [42].

2.3 Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas da matéria se originam a partir dos momentos magnéticos dos elétrons no átomo, tendo sido possível o entendimento do magnetismo somente após o desenvolvimento completo da mecânica quântica [43]. O momento magnético de um átomo isolado ocorre devido ao *spin* intrínseco dos elétrons, ao momento orbital dos elétrons, ao *spin* intrínseco do núcleo e à variação do momento angular orbital causado por um campo magnético externo [44].

Na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos no interior do material tendem a se alinharem com o campo, reforçando-o em virtude de seus campos magnéticos. A magnetização (M) é definida como o momento magnético por unidade de volume e sua magnitude é proporcional ao campo magnético aplicado (H), conforme a equação (2.1)

$$M = \chi \cdot H \quad (2.1)$$

em que χ é a susceptibilidade magnética, definida de acordo com a equação (2.2)

$$\chi = \frac{\mu_0 \cdot M}{B} \quad (2.2)$$

onde $\mathbf{B}$ é a intensidade do campo magnético e μ_0 é a permeabilidade do vácuo [44-46].

Os materiais são classificados segundo sua resposta magnética a um campo magnético aplicado. A Figura 4(a) apresenta um gráfico para uma curva M-H empregado para realizar as medidas das propriedades magnéticas. Quando o campo externo é suficientemente grande para alinhar todos os momentos magnéticos com o campo, têm-se a magnetização de saturação (M_s). Com o decréscimo do campo externo aplicado alguns *spin* passam a se orientar aleatoriamente,

reduzindo a magnetização total. Quando H chega a zero, alguma magnetização permanece devido a persistência de um momento magnético residual no material mesmo após a completa retirada do campo, sendo denominada de magnetização de remanescência (B_r). O campo coercitivo (H_c) é a intensidade magnética necessária para provocar a completa anulação da magnetização do material. Assim, ocorre um efeito de histerese, pois para um campo H nulo existe um campo B residual no qual o material permanece magnetizado na ausência do campo externo. Quando o campo magnético externo é aumentado e depois reduzido novamente ao valor inicial os momentos magnéticos não voltam à configuração original mas guardam uma certa “memória” do alinhamento que possuíam após o aumento inicial [45, 47, 48].

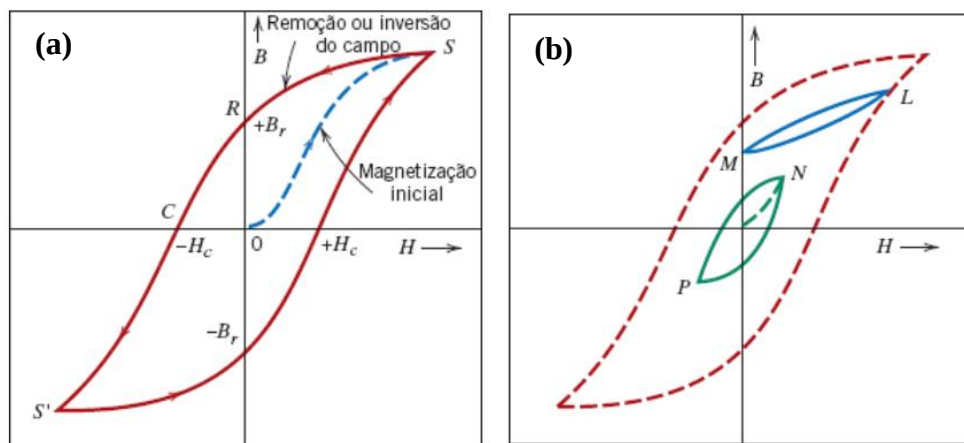


Figura 4 – (a) densidade do fluxo magnético em função da intensidade do campo magnético para um material ferromagnético e (b) curvas de histerese em condições abaixo da saturação (curva NP) e comportamento B-H para a inversão do campo em uma condição diferente da saturação (curva LM) [46].

Conforme o campo H é reduzido pela inversão da direção do campo, a partir da saturação (ponto S), é produzido o efeito de histerese. A curva de B em função de H apresentada na Figura 4(a) representa um ciclo de histerese levado até a saturação. No entanto, pode-se inverter a direção do campo H antes que a saturação seja atingida, conforme representado pelo ciclo NP da Figura 4(b) que é uma curva de histerese que corresponde a um campo menor do que o de saturação. Além disso, a direção do campo H pode ser invertido em qualquer ponto ao longo da curva, gerando outros ciclos de histerese, tal como o ciclo LM em que o campo H é invertido até zero na Figura 4(b) [46].

Os materiais que possuem susceptibilidade magnética negativa são denominadas diamagnéticos. O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, está relacionado à tendência dos momentos magnéticos induzidos se oporem à penetração de um campo magnético

no material. Neste caso o magnetismo não é permanente e persiste apenas enquanto o campo externo está sendo aplicado, sendo induzido por uma mudança no movimento orbital dos elétrons pela aplicação do campo magnético. O momento magnético resultante deste material é de baixa intensidade no sentido contrário do campo externo. É encontrado em todos os materiais, mas só pode ser observado quando outros tipos de magnetismo estão ausentes, pois é muito fraco [44, 46, 47, 48].

Outros materiais apresentam susceptibilidade magnética positiva, apesar de terem átomos com momentos de dipolo resultante não nulo como consequência da presença de elétrons desemparelhados, a sua estrutura como um todo não apresenta nenhuma magnetização, sendo denominados paramagnéticos. Na ausência de um campo magnético externo, os momentos de dipolo permanecem orientados de forma aleatória, porém na presença de um campo aplicado são alinhados na mesma direção do campo. Neste material os dipolos atômicos são livres para girar e se alinharem, por rotação, com o campo externo, fazendo com que o material apresente um campo magnético resultante no mesmo sentido que o campo externo que desaparece quando esse é removido [46, 47, 48].

Os materiais diamagnéticos e os paramagnéticos apresentam densidade do fluxo B quase a mesma à do vácuo em seu interior. Além disso, como exibem magnetização apenas quando estão na presença de um campo externo, são considerados não magnéticos. A Figura 5 apresenta as configurações do momento magnético para materiais diamagnéticos e paramagnéticos com e sem a presença de um campo magnético [46].

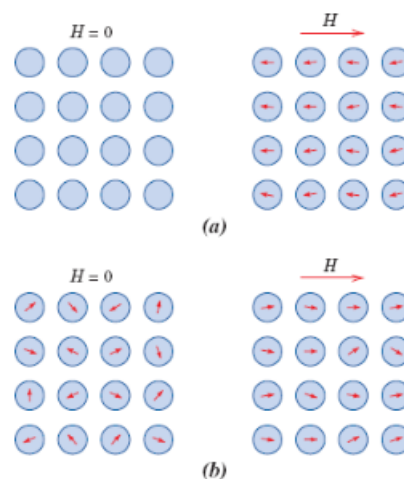


Figura 5 – (a) Configuração do momento magnético para um material diamagnético com e sem a presença de um campo magnético. (b) Configuração do momento magnético com e sem um campo magnético externo para um material paramagnético [46].

Porém, em alguns poucos materiais, os momentos se alinham espontaneamente de modo que, se todos forem paralelos, a estrutura passa a ter um momento líquido que é a soma de todos os átomos contidos nela, sendo denominados ferromagnéticos. Estes materiais possuem um momento magnético espontâneo, isto é, um momento magnético permanente que existe mesmo na ausência de um campo magnético aplicado, manifestando magnetizações muito grandes [44, 45, 49].

Nestes materiais são possíveis suscetibilidades magnéticas tão elevadas quanto 10^6 e seus momentos magnéticos resultam dos momentos magnéticos atômicos causados pelos *spins* dos elétrons que não são cancelados em consequência da sua estrutura eletrônica. Existe também uma contribuição do momento magnético orbital considerada pequena em relação ao momento causado pelo *spin*. Além disso, os momentos magnéticos realizam interações de acoplamento com os momentos magnéticos adjacentes, produzindo o alinhamento mesmo na ausência de campo magnético externo. Este alinhamento de *spins* persiste mesmo ao longo de volumes do cristal relativamente grandes, denominadas domínios magnéticos. Estes domínios são alinhados ao campo aplicado, contribuindo para a formação do campo magnético resultante [46, 48, 49].

Os momentos magnéticos podem se alinhar na direção antiparalela, não havendo nenhum momento magnético total, tais materiais são denominados antiferromagnéticos. Nos materiais antiferromagnéticos o acoplamento entre os átomos ou íons adjacentes resulta em um alinhamento antiparalelo, ou seja, o alinhamento de *spins* de átomos ou íons vizinhos ocorre em direções exatamente opostas [46, 49]. A Figura 6 apresenta ilustrações esquemáticas de um arranjo ferromagnético e de um antiferromagnético.

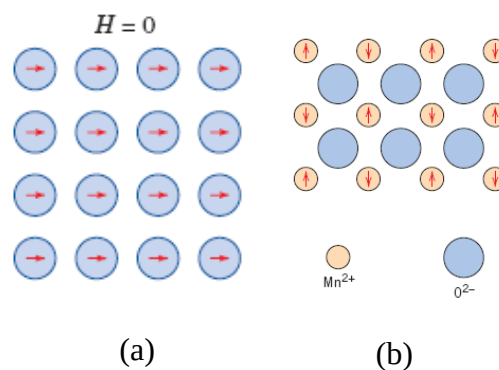


Figura 6 – Representação esquemática (a) do alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético e (b) do alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de spin para o óxido de manganês antiferromagnético [46].

Materiais ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea como resultado da superposição de suas subredes cristalinas opostas. Geralmente são constituídos por íons distintos, cujos momentos magnéticos são alinhados antiparalelamente entre si, ou seja, existem interações de acoplamento de *spins* antiparalelos entre íons, produzindo magnetização resultante não nula. O momento ferrimagnético resultante é originado devido ao cancelamento incompleto dos momentos de *spin*. As magnetizações de saturação para os materiais ferrimagnéticos não são tão elevadas quanto para os ferromagnéticos [46, 49].

O tamanho e a forma da curva de histerese tem importância prática para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. A área no interior de um ciclo representa uma perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização; essa perda de energia manifesta-se como calor, que é gerado no interior da amostra magnética e é capaz de elevar sua temperatura. Assim, do ponto de vista de aplicações, estes materiais podem ser classificados como moles ou duros com base em suas características de histerese [46, 50].

Os materiais magnéticos moles apresentam ciclo de histerese fino e estreito enquanto que nos duros são largos, conforme representado na Figura 7. Os materiais magnéticos moles são fáceis de serem magnetizados ou desmagnetizados, sendo empregados em dispositivos sujeitos a campos magnéticos alternados, onde as perdas de energia devem ser baixas, além de apresentarem elevada permeabilidade inicial e baixa coercividade. Um material com essas propriedades pode atingir uma alta M_s com a aplicação de um pequeno campo aplicado. O campo necessário para provocar a desmagnetização também é pequeno. Assim, a área do ciclo de histerese e a perda de energia por ciclo são pequenas [46, 50].

Os materiais magnéticos duros apresentam um ciclo de histerese grande caracterizado por alta resistência à desmagnetização, elevada remanência, coercividade e densidade do fluxo de saturação, assim como baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese. O comportamento de histerese está relacionado com a facilidade com que os contornos dos domínios magnéticos se movem; impedindo o movimento das paredes dos domínios, a coercividade e a suscetibilidade são melhoradas, de modo que é necessário um grande campo externo para a desmagnetização. Além disso, essas características estão relacionadas com a microestrutura do material [46, 50].

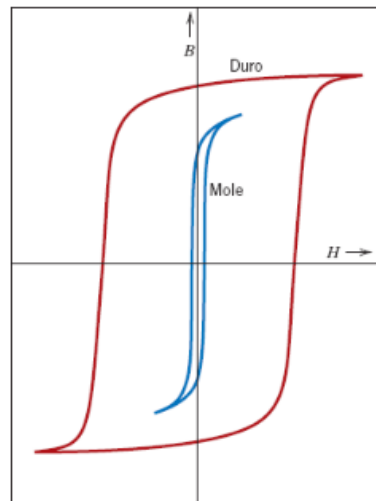


Figura 7 – Curvas esquemáticas de magnetização para materiais magnéticos mole e duro [46].

As características de um material ferromagnético variam com a temperatura. A elevação da temperatura de um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos e das paredes dos domínios magnéticos tornando a magnetização e a desmagnetização mais fáceis. Assim, a magnetização diminui com o aumento da temperatura. Para os materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, os movimentos térmicos dos átomos atuam contra as forças de acoplamento entre os momentos de dipolos atômicos adjacentes, causando algum desalinhamento do dipolo, independentemente da aplicação de um campo externo, resultando na diminuição da magnetização de saturação em um material ferromagnético. A magnetização de saturação é máxima a 273,15°C e diminui gradativamente com o aumento da temperatura, caindo abruptamente para zero na temperatura de Curie (T_c). Nesta temperatura, as forças mútuas de acoplamento de *spins* são completamente destruídas, de modo que em temperaturas acima de T_c os materiais ferromagnéticos são paramagnéticos. A temperatura de Curie varia de material para material [45, 46, 50].

Nos materiais antiferromagnéticos existem duas subredes com momentos iguais e opostos, tornando o momento total igual a zero mesmo abaixo da temperatura de ordenação, denominada temperatura Néel (T_N). Sua susceptibilidade não tende ao infinito na temperatura de transição, mas apresenta um cuspide em $T = T_N$. Assim, o antiferromagnetismo também é afetado pela temperatura, sendo que este comportamento desaparece na T_N . Em temperaturas acima desta, os materiais antiferromagnéticos também tornam-se paramagnéticos [44, 46].

2.4 Propriedades piezoelétricas

A descoberta da piezoeletricidade foi divulgada no ano de 1880 pelos irmãos Pierre e Paul-Jacques Curie, ao perceberem que alguns cristais quando comprimidos em certas direções apresentavam uma diferença de potencial elétrico em algumas partes de sua superfície. Essas cargas eram proporcionais à pressão aplicada e desapareciam quando não havia mais pressão. O termo piezoeletricidade provém do grego derivada da palavra “piezein” que significa apertar/pressionar e significa “eletricidade por pressão” [51, 52].

Com a descoberta e aperfeiçoamento das cerâmicas piezoelétricas de titanato de bário e de titanato zirconato de chumbo (PZT), nas décadas de 40 e 50, começou-se o desenvolvimento das cerâmicas piezoelétricas sintéticas. O uso de dispositivos piezoelétricos cresceu drasticamente como consequência do aumento na automatização e da atração por parte dos consumidores em relação a aparelhos sofisticados modernos. Essa propriedade é característica de materiais que apresentam estruturas cristalinas complexas e com baixo grau de simetria. O comportamento piezoelétrico de uma amostra policristalina pode ser aprimorado pelo aquecimento acima da sua temperatura de Curie seguido pelo seu resfriamento até a temperatura ambiente sob um forte campo elétrico [46, 53].

A existência ou não da piezoeletricidade em um material depende da simetria de sua estrutura uma vez que exige a ausência de um centro de simetria. Só neste caso, haverá um deslocamento do campo elétrico de carga quando o material for submetido a um esforço mecânico. Assim, a origem microscópica deste efeito é devido ao deslocamento de cargas iônicas no interior da estrutura cristalina. Na ausência de uma tensão mecânica externa, a distribuição de cargas é nula sendo o momento resultante de dipolo nulo, mas ao se aplicar uma tensão externa, as cargas são deslocadas e sua distribuição deixa de ser simétrica [54, 55]. A Figura 8 apresenta a polarização de um material ao sofrer uma deformação, estando o material em (a) no estado de repouso e em (b) no estado de compressão após sofrer uma deformação [56].

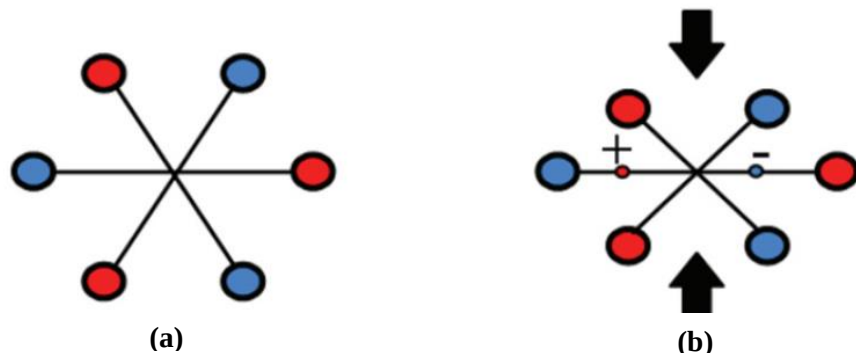


Figura 8 – Polarização de um material piezoelétrico [56].

Segundo Carbonari [57] a piezoeletricidade é uma propriedade que certos materiais cerâmicos apresentam, podendo ser definida como a polarização elétrica produzida por uma deformação mecânica. A polarização elétrica é induzida no material piezoelétrico como resultado de uma deformação mecânica (alteração dimensional) produzida pela aplicação de uma força mecânica externa. A inversão do sentido desta força (por exemplo, de tração para compressão) inverte também o sentido da polarização, conforme apresentado na Figura 9. O efeito piezoelétrico inverso também é exibido por esse grupo de materiais, isto é, uma deformação mecânica resulta da imposição de um campo elétrico [46].

Como a piezoeletricidade é uma interação linear entre sistemas mecânicos e elétricos em cristais sem centro de simetria, os materiais piezoelétricos podem ser usados como transdutores entre as energias elétrica e mecânica [46, 51]. A aplicação de uma tensão mecânica em uma direção do cristal resulta, geralmente, numa polarização em diferente direção. Por este motivo, as relações entre as grandezas envolvidas na piezoeletricidade são tensoriais. No entanto, em certas direções particulares dos cristais, os vetores estão na mesma direção. Neste caso as relações são escalares nas seguintes formas, como apresentadas nas equações (2.3) e (2.4).

$$P = dT + \epsilon_0 \chi E \quad (2.3)$$

$$R = sT + dE \quad (2.4)$$

onde $\mathbf{T}$ é a tensão aplicada ao material, $\mathbf{E}$ é o campo elétrico aplicado, $\mathbf{P}$ é a polarização induzida e $\mathbf{R}$ é a deformação em unidade de comprimento resultante. As constantes $\mathbf{d}$, $\mathbf{s}$ e χ são parâmetros característicos de cada material. A constante $\mathbf{d}$ é a que caracteriza a piezoeletricidade, relacionando a polarização induzida com a tensão mecânica aplicada, ou a

deformação produzida por um campo elétrico aplicado, com unidade inversa do campo elétrico, m/V [58]. Os materiais piezoelétricos quando se expandem na direção k devido a aplicação de um campo elétrico, apresentam compressão nas direções i e j e vice-versa, como ilustra a Figura 9 [59].

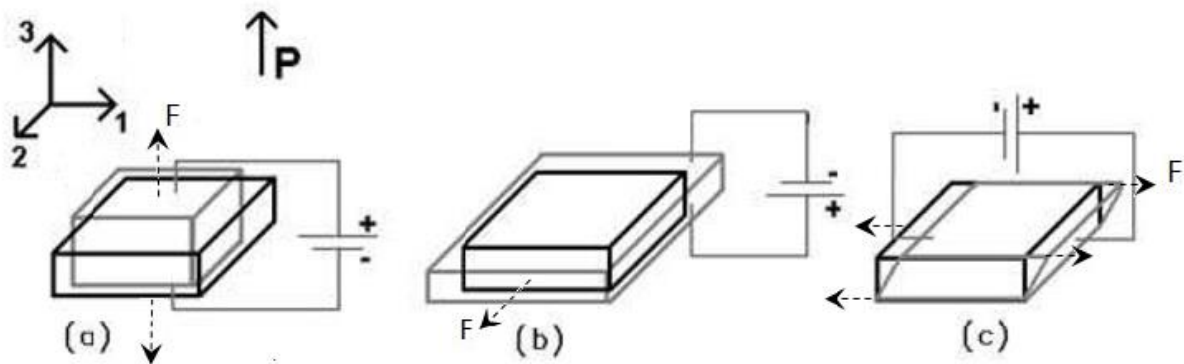


Figura 9 – Piezocerâmica polarizada: (a) campo elétrico aplicado em sentido oposto ao da polarização; (b) campo elétrico aplicado no mesmo sentido da polarização; e (c) aplicado perpendicular à direção da polarização [59].

Cada material tem várias constantes piezoelétricas d_{ijk} , relacionando a polarização induzida na direção i com a componente jk do tensor que caracteriza a tensão mecânica. Como i pode assumir 3 valores e jk pode assumir 3 x 3 valores, o tensor piezoelétrico pode ter 27 componentes. No entanto, devido a simetria do cristal, alguns componentes são iguais entre si e outros são nulos, sendo poucos relevantes [58]. A Tabela 1 apresenta alguns destes valores para os materiais mais importantes.

Tabela 1 – Valores da constante piezoelétrica (d) e constante dielétrica (ϵ) de alguns materiais piezoelétricos [58].

Material	d (10^{-12} m/V)	ϵ ($C^2/N.m^2$)
Piezoelétricos genuínos		
Quartzo	-2,3	4,5
Turmalina	-3,7	6,3
KH ₂ PO ₄	21	40
Ferroelétricos		
Titanato de bário	390	2.900
PZT	370	1.700

Nos materiais genuinamente piezoelétricos a polarização é nula na ausência de tensão mecânica ou campo elétrico externo, enquanto que nos materiais ferroelétricos existe uma

polarização espontânea na ausência de campos externos, ambos apresentam efeito piezoelétrico [58].

Ferri *et al.* [60] obtiveram filmes finos de LTO com dimensões nanométricas, na qual a piezoeletricidade local foi detectada. Trabalho semelhante foi desenvolvido por Bayart *et al.* [61] ao crescerem filmes finos ferroelétricos livres de chumbo $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr} \text{ e } \text{Nd}$) em substratos de (110) STO por deposição de laser pulsado, obtendo um material funcional. A partir de medidas de microscopia de força de piezoresposta, Shao *et al.* [62] confirmaram o comportamento ferroelétrico de filmes de LTO com estrutura monoclinica perovskita em camadas crescidos em substratos STO dopados com nióbio pelo método sol-gel acoplado à técnica de *spin coating*. Estes resultados são significativos para o desenvolvimento de filmes finos piezoelétricos sem chumbo para aplicações em sistemas nanoeletrônicomecânicos.

Le Paven *et al.* [63] obtiveram filmes de LTO com crescimento texturizado, por *sputtering*, em substrato de Pt/Si que apresentaram comportamento ferroelétrico à temperatura ambiente com valores estáveis de constante dielétrica e perda dielétrica.

Além de ser estudado devido as suas propriedades piezoelétricas/ferroelétricas o LTO também foi estudado para a fabricação de filmes bicamada com constante dielétrica melhorada, sendo utilizado como camada *buffer*. Em seu estudo, Liu *et al.* [64] empregaram LTO como camada *buffer* para minimizar o *mismatch* entre o substrato de silício e $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT). A camada LTO foi depositada por *dip coating*, sobre o substrato de silício para estudar o efeito na estrutura e orientação do filme BLT depositado na sequência. A camada *buffer* de LTO apresentou orientação no eixo c, exibindo características cristalográficas equivalentes a um plano de perovskita (110), favorecendo o crescimento preferencial de camadas BLT ao longo do eixo a. Inúmeros trabalhos utilizam este processo de deposição para a obtenção de estruturas multicamadas, incluindo eletrodos de platina (Pt) inferiores e superiores, para a realização de medidas elétricas e determinação do efeito na polarização da camada superior e resposta ferroelétrica.

Lei *et al.* [19] cresceram filmes $\text{YTO-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) em substratos (200) NiW empregando deposição de solução química. Através da análise dos filmes os autores perceberam que a orientação da camada YTO estava relacionada epitaxialmente à orientação do modelo LZO-NiW, levando-os a sugerir que o YTO poderia ser utilizado como camada de cobertura de condutores revestidos.

Uma característica observada por Gill *et al.* [65] no YTO é que sua condutividade elétrica tende a ser melhorada com a criação de vacâncias de oxigênio devido à transformação de Ti^{4+} em Ti^{3+} a baixa pressão de oxigênio.

2.5 Filmes finos

Inicialmente os filmes finos eram utilizados com intenções decorativas por artistas no século XVII, para formar um filme fino de prata metálica na forma de desenhos pintados em objetos cerâmicos. Nos dias atuais, o processamento de materiais na forma de filmes finos vem crescendo tanto nas pesquisas científicas como na indústria, apresentando finalidades como decoração ou proteção, fabricação de condutores, resistores e outros materiais para circuitos microeletrônicos, fabricação de dispositivos fotovoltaicos, eletrocromicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estados sólido, células a combustível, gravadores e leitores eletro-ópticos, entre outros. As possibilidades de se estender, ainda mais, a gama de aplicações dos materiais, bem como a modulação das diversas propriedades são inúmeras. Qualquer tipo de material, metálico, cerâmico ou polimérico, pode ser empregado para sintetizar um filme fino [66, 67, 68]. A Figura 10 apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de uma filme fino de BiFeO_3 .

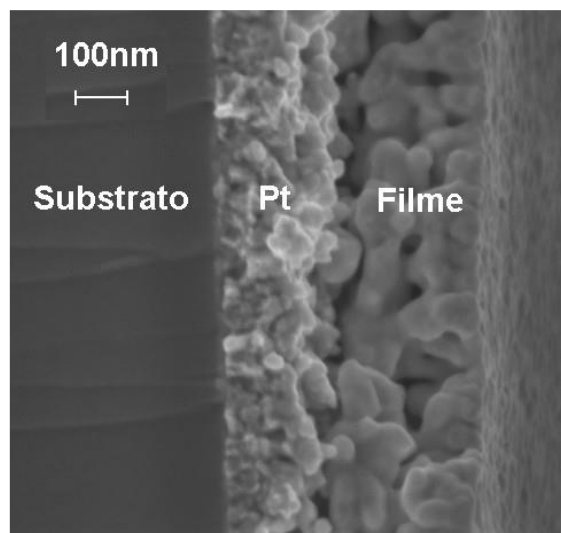


Figura 10 -Micrografia obtida por MEV-FEG de filme fino contendo 10 camadas de BiFeO_3 depositado sobre substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratado a 500°C por 2 horas [69].

Muitos materiais empregados em dispositivos eletrônicos são fabricados na forma de filmes finos, isto é, camadas com espessuras que variam desde alguns angstroms até dezenas de microns [53]. Sua aplicação está normalmente relacionada com suas propriedades, tais como estabilidade química no ambiente no qual será usado, aderência ao substrato, espessura uniforme, composição química controlável, baixa densidade de imperfeições, além de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas [66].

Para ter utilidade, um filme fino deve ter aderência ao substrato inferior. Em virtude de sua fragilidade, o filme deve se unir fortemente ao substrato, podendo ser as forças de ligação químicas, quando uma reação química na interface conecta o filme ao material do substrato, ou físicas, também denominadas de forças intermoleculares de van der Waals e eletrostáticas, que ocorrem quando um filme de material polimérico é depositado em uma superfície metálica, sendo as energias que ligam o filme ao substrato para este caso um pouco menores. Além disso, o substrato em que o filme é depositado pode influenciar na sua estrutura cristalina devido às tensões mecânicas que aparecem na interface. Assim, normalmente são depositados em substratos monocristalinos com simetrias que permitam um crescimento controlado do filme. A Tabela 2 apresenta algumas considerações que devem ser feitas para a escolha do substrato empregado no crescimento do filme fino, assim como suas principais características [66, 70].

Tabela 2 – Considerações para a escolha do substrato e suas principais características [67].

Consideração	Características
Compatibilidade química	Não deve haver reações de deterioração entre o filme e o substrato. Este requerimento é quase restritivo para altas temperaturas ($> 700^{\circ}\text{C}$) de tratamento térmico.
Coeficientes de expansão térmica (α) coincidentes	Uma diferença significativa de α deve ser evitada para prevenir perda de adesão e trincas no filme. Como as cerâmicas são frágeis, possuem baixa resistência à tensão, sendo ideal $\alpha_{\text{filme}} < \alpha_{\text{substrato}}$ para que o filme esteja sofrendo compressão.
Qualidade da superfície	A superfície do substrato pode conter defeitos que podem atuar como sítios preferenciais para nucleação.
Limpeza	Garante que o substrato esteja limpo para a deposição do filme. Muitos laboratórios desenvolvem seus próprios procedimentos de limpeza, sendo alguns dos principais passos a imersão em solventes orgânicos para remoção de gordura e tratamento térmico.
Homogeneidade do substrato	Não é problema para substratos monocristalinos. Nos materiais maclados os contornos de macla podem atuar como sítios de nucleação e nos policristalinos a presença e a orientação dos contornos de grãos afetam a microestrutura e as propriedades dos filmes.
Estabilidade térmica	Durante o aquecimento e o resfriamento ocorrem transições de fase que podem resultar na geração de tensão dentro do filme. Substratos de perovskita sofrem transformação de fase.

O processo de cristalização dos filmes finos pode ocorrer através de um crescimento aleatório, texturizado ou epitaxial. Os filmes com crescimento aleatório não apresentam orientação preferencial, ou seja, são aleatoriamente orientados. Pode acontecer independentemente da estrutura cristalina do substrato, sendo normalmente encontrados em filmes depositados em substratos amorfos [5].

O crescimento orientado pode ocorrer de maneira texturizada ou epitaxial. No crescimento texturizado o filme apresenta uma direção de crescimento preferencial, que geralmente é a direção de crescimento do filme, podendo ser a mesma do substrato. No entanto, neste tipo de crescimento não aparece orientação no plano do filme, ou seja, os diferentes cristalitos são orientados aleatoriamente nos eixos deste plano [5, 71].

Nos filmes epitaxiais, o crescimento ocorre como uma extensão estrutural semelhante ao de um monocristal. Neste tipo de crescimento os três eixos dos cristalitos do filme são paralelos entre si, sendo os átomos que formam as camadas organizadas em uma rede cristalina que segue o modelo da estrutura cristalina do substrato. Para ocorrer este tipo de crescimento é fundamental a escolha do substrato adequado. Logo, a organização dos átomos na superfície do substrato é um processo cinético relacionado com a estrutura, tal como, diferença entre parâmetros de rede filme-substrato, o denominado *mismatch* e as atividades químicas da superfície do substrato [5, 72].

De acordo com Alves [69], quando estruturas perovskitas crescem na superfície de outras estruturas os octaedros, tal como o TiO_6 , podem deformar-se de duas formas: o octaedro ao rodar em torno do eixo perpendicular ou paralelo à interface filme-substrato pode fazer com que os parâmetros de rede do filme coincidam com os do substrato ou; o octaedro pode alongar-se perpendicularmente à interface filme-substrato gerando contração da rede, ou comprimir de forma paralela à normal do filme gerando expansão da rede, como apresentado na Figura 11.

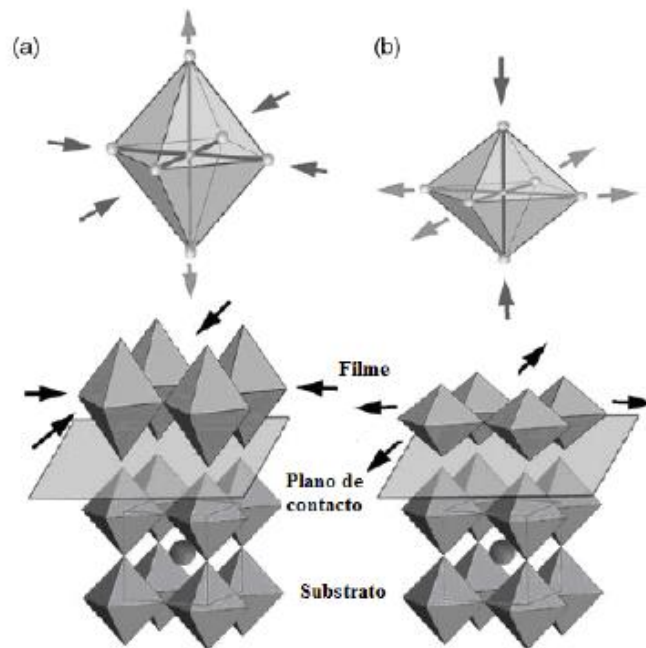


Figura 11 – Representação da deformação sofrida pelo octaedro num filme fino. (a) Caso em que o parâmetro de rede do filme é menor. (b) Caso em que o parâmetro de rede do filme é maior [70].

Assim, para a obtenção de filmes finos de boa qualidade o *mismatch* da rede e a estrutura cristalina (simetria do cristal) devem ser considerados. A diferença nos parâmetros de rede entre os componentes das camadas dos filmes também é um fator que pode influenciar na sua formação e no seu mecanismo de crescimento, sendo também avaliado pelo *mismatch* da rede. Geralmente um pequeno valor de *mismatch* da rede permite o crescimento epitaxial livre de defeitos ou uma interface com poucos defeitos, pois favorece a combinação das redes a partir das ligações pendentes nos átomos da superfície, conforme ilustrado na Figura 12. Em filmes finos cerâmicos, *mismatch* grandes (geralmente $< 15\%$) são tolerados pelo fato de serem aceitáveis densidades de defeitos elevadas, principalmente quando as propriedades são melhoradas. Frequentemente (embora nem sempre) os componentes das camadas de um filme heteroestruturado, ou do filme e do substrato devem ter estrutura cristalinas similares, pois um alto número de sítios coincidentes favorece a epitaxia [67, 70, 73].

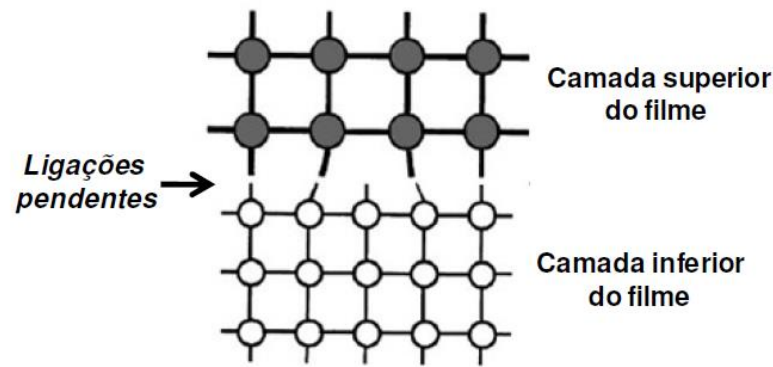


Figura 12 – Representação esquemática da formação de um filme fino heteroestruturado a partir da deposição de materiais com estruturas cristalinas diferentes [73].

Normalmente, a primeira camada depositada do segundo componente, no filme heteroestruturado, tende a buscar posições de equilíbrio de acordo com o parâmetro de rede do primeiro componente, durante o crescimento, algumas camadas do filme podem relaxar, levando ao surgimento de vários padrões de deformação relacionados ao *mismatch* da rede. A literatura reporta que uma compatibilidade estrutural é favorável quando o *mismatch* da rede é inferior a 12%, indicando que não há diferença significativa entre os parâmetros da rede cristalina dos constituintes do filme. Este parâmetro é calculado a partir da relação entre o módulo da diferença entre os parâmetros da rede cristalina das diferentes composições do filme, sobre o parâmetro de rede do componente da primeira camada, geralmente expresso em percentual, conforme apresentado na equação (2.5). Por exemplo, considerando a deposição de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com estrutura cristalina monoclinica (parâmetro de rede $a = 13,02\text{\AA}$, $b = 5,55\text{\AA}$, $c = 7,81\text{\AA}$ e $\beta = 98,28^\circ$) sobre $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com estrutura cristalina cúbica (parâmetro de rede $a = 10,10\text{\AA}$), chega-se a um valor de *mismatch* de rede considerando o eixo a e c de 28,9% e 22,7%, respectivamente, sendo uma compatibilidade estrutural desfavorável. Em caso inverso, considerando a deposição de $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sobre $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, o valor do *mismatch* da rede é de 22,4% para o eixo a e 29,3% para o eixo c , sendo uma compatibilidade estrutural também desfavorável [16, 34, 73, 74, 75].

$$f = \frac{|a_2 - a_1|}{a_1} * 100\% \quad (2.5)$$

Onde:

f = *mismatch* da rede (%);

a_2 = parâmetro de rede da camada superior ($\text{\AA}$);

a_1 = parâmetro de rede da camada inferior ($\text{\AA}$).

2.5.1 Tipos de crescimento

A formação dos filmes finos envolve os processos de nucleação e crescimento. A etapa de nucleação envolve a fixação de forma permanente no substrato de uma grande quantidade de átomos ou moléculas. Posteriormente, começa o crescimento do filme que se desenvolve de acordo com as interações entre o material depositado e o substrato. Com base nestas interações e condições experimentais, existem três modos básicos de crescimento: ilhas (*Volmer-Weber*), camadas (*Frank-van der Merwe*) e *Stranski-Krastanov* [71]. O processo de crescimento ocorre quando o material depositado interage com o material do substrato junto à interface para formar as estruturas depositadas, sendo que estas estruturas podem apresentar diferentes modos [76].

O crescimento em ilhas é o caso mais comum ocorrendo quando um aglomerado pequeno e estável nucleia-se no substrato crescendo nas três dimensões. Neste tipo de crescimento, os átomos ou as moléculas que estão sendo depositadas são mais fortemente ligadas entre si do que com o substrato [71]. A tendência é que os átomos ou moléculas comecem a se fixar sobre a primeira monocamada antes de cobrir toda a superfície, proporcionando a formação de ilhas tridimensionais, que encontram-se isoladas umas das outras. Estas ilhas podem se unir para a formação de um filme dependendo da quantidade de material depositado [76].

No crescimento em camadas, o menor núcleo tende a crescer em duas dimensões, formando camadas planares [71]. Assim, ocorre quando as partículas depositadas se ligam mais fortemente ao substrato do que entre si, formando uma monocamada, para que posteriormente se forme uma segunda camada. As demais monocamadas são formadas por um mecanismo semelhante, ocorrendo o crescimento monocamada por monocamada, sendo que as energias de ligação entre as partículas da camada mais distante da interface apresentam valores mais próximos do material volumétrico. A probabilidade de ocorrer este tipo de crescimento depende de uma afinidade química adequada, de uma boa molhabilidade superficial das partículas depositadas e de um bom casamento entre os parâmetros de rede do substrato e do material depositado [76].

Stranski-Krastanov é o tipo de crescimento no qual tem-se uma mistura do crescimento em camadas e em ilhas. Neste caso, depois da formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento das camadas subsequentes passa a ser desfavorecido tornando a formação de ilhas preferencial [71]. Neste caso o crescimento bidimensional é favorecido, mas acontece uma diferença significativa entre os parâmetros de rede dos materiais envolvidos, ocorrendo um

acúmulo de energia elástica na camada. Essa camada tensionada poderá relaxar, gerando defeitos ou aumentando sua superfície por facetamento, levando ao aparecimento de ilhas sobre a camada que cobre todo o substrato [76]. A Figura 13 apresenta um esquema que ilustra bem os três modos de crescimento discutidos até o momento.

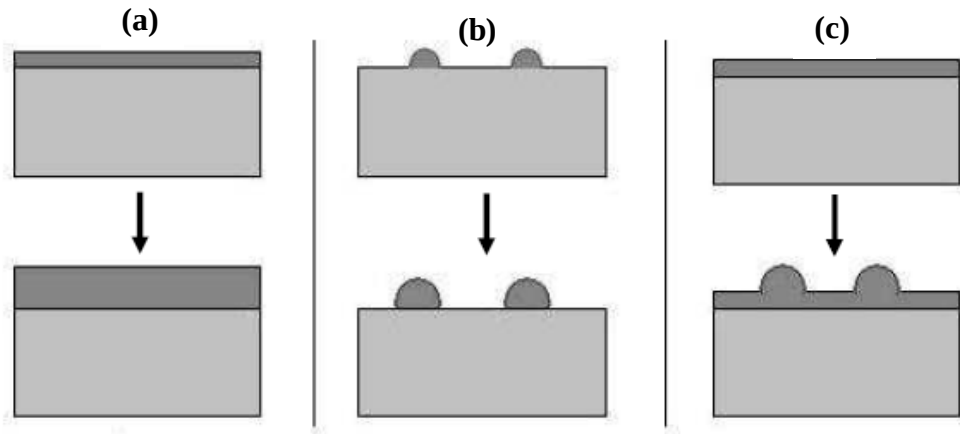


Figura 13 - Modos de crescimento. (a) camadas ou *Frank-van der Merwe*; (b) ilhas ou *Volmer-Weber*; (c) *Stranski-Krastanov* [76].

Predizer o modo pelo qual o crescimento vai ocorrer é difícil, pois depende de vários fatores relacionados às características específicas dos elementos químicos envolvidos no processo de crescimento, orientação da superfície adjacente, parâmetros de rede dos materiais, temperatura do substrato, ambiente onde ocorrerá o crescimento, entre outros [76].

2.5.2 Heteroestruturas

Inicialmente, as heteroestruturas eram consideradas como sendo sistemas contendo diferentes semicondutores em direto contato físico, em que as camadas eram depositadas de forma coerente para formar uma única estrutura cristalina. As heteroestruturas ofereceram novas opções de dispositivos semicondutores, uma vez que tanto os níveis de dopantes como as posições das bandas de condução e de valência podem ser controlados. Assim, são aplicadas em diversas áreas devido a possibilidade de se controlar as propriedades dos materiais semicondutores, como energia de *band gap*, massas efetivas, mobilidade dos portadores de carga, entre outras [44, 77].

As heteroestruturas semicondutoras podem ser vistas como um monocristal na qual a ocupação dos sítios atômicos varia de uma região para outra, apresentando o mesmo parâmetro

de rede para as duas estruturas. No entanto, o *band gap* é diferente nas duas estruturas, tornando interessante a heteroestrutura. O alinhamento relativo das bandas de condução e de valência oferece várias possibilidades de configurações, além das diferenças de alinhamento das bandas funcionarem como barreiras de potencial em sentidos opostos para elétrons e buracos [44].

As heteroestruturas de óxidos permitem o controle externo das propriedades através da manipulação da concentração de portadores de carga por composição, dopagem e efeito de campo. Além disso, efeitos inteiramente novos podem ser causados por dimensionamento 2D e confinamento quântico. Esses conceitos básicos têm muitas analogias com as heteroestruturas semicondutoras, mas as estruturas eletrônicas diferentes dos óxidos requer abordagens diferentes para a caracterização e descrição teórica [78].

Como exemplo desta diferença, as heteroestruturas de semicondutores III-V, com suas bandas largas, usam estados próximos do poço de banda de condução que são bem descritos por uma aproximação de massa efetiva, enquanto os estados confinados quânticos em muito óxidos envolvem portadores do orbital d estreitos do titânio, que muitas vezes são substancialmente preenchidas estando sujeitas a fortes efeitos de correlação elétron-elétron e acoplamento de troca, que dominam as propriedades de transporte. O estudo de heteroestruturas semicondutoras de alta qualidade levou a descobertas como a do efeito Hall quântico fracionário, podendo o estudo de heteroestruturas de óxidos de alta qualidade permitirem que as propriedades do sistema de elétrons (ou buracos) sejam governadas por interações intrínsecas, como interações elétron-elétron (correlações) ou interações com a rede, ao invés de serem dispersos ou presos por impurezas ou outros defeitos [78].

Nas heteroestruturas semicondutoras, a baixa temperatura, a dispersão de várias imperfeições, como doadores e aceptores ionizados, dopantes, deslocamentos, rugosidade da interface e desordem limitam a mobilidade eletrônica. Em óxidos de metais de transição, como os estudados neste trabalho, que possuem estruturas eletrônicas que dependem do grau de preenchimento dos estados eletrônicos d, óxidos com estrutura eletrônica d^0 são semelhantes aos óxidos semicondutores, apresentando massas efetivas relativamente baixas e *band gap* largos, mas a dispersão de fônons e o acoplamento à rede são relativamente fortes, causando a formação de *pólarons*, reduzindo a mobilidade dos portadores à temperatura ambiente. Em óxidos de metais de transição como LTO, YTO e NiO, com orbital d parcialmente preenchido, as correlações elétron-elétron e o acoplamento à rede são muito fortes, transições para várias fases ordenadas magneticamente e estados isolantes ou metálicos podem ocorrer com variação de temperatura, pressão ou campo magnético, o que reduz consideravelmente a mobilidade dos portadores de carga [78].

Filmes formados de diferentes componentes alternados tem se mostrado promissores para determinadas aplicações, pois o efeito cooperativo entre os componentes pode levar a um material mais eficiente quando comparado aos seus componentes individuais. Assim, os materiais heteroestruturados são formados por múltiplas heterojunções, que possibilitam o surgimento de propriedades diferenciadas devido a manifestações na interface entre os componentes. Quando a camada de um material é depositada sobre outro material, as propriedades eletrônicas e ópticas são modificadas, principalmente nas interfaces, quando comparado ao sólido maciço. Este fato ocorre devido as diferenças nas afinidades eletrônicas, na função trabalho e na energia do *band gap*. Uma das consequências pode ser o alinhamento da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) dos materiais componentes, levando a mudanças nas propriedades eletrônicas e manifestando-se como um efeito sinérgico dos componentes da estrutura [73].

As propriedades de heteroestruturas dependem largamente da morfologia dos materiais que a compõem. A síntese simultânea de dois materiais ou a cristalização de um sobre o outro já cristalizado é de difícil controle em termos de fase e de morfologia, uma vez que estes são sensíveis a concentração dos precursores, pH e força iônica [77]. Mecanismos para efeitos de espessura e tamanho de grãos em propriedades ferroelétricas foram postulados por Zhu *et al.* [79] em filmes finos ferroelétricos baseado nos efeitos de interface, tensões, defeitos e transições de estrutura de domínio.

Li *et al.* [80] estudaram heteroestruturas epitaxiais de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ preparadas por deposição à laser demonstrando que as amostras apresentavam magnetorresistência anisotrópica que foi explicada em termos da anisotropia magnética da camada ferrimagnética, assim como o acoplamento magnetoelástico entre os dois materiais. Dong *et al.* [81] obtiveram heteroestruturas com boas propriedades elétricas e ferromagnéticas à temperatura ambiente, através da junção de um material com excelente propriedade ferroelétrica e comportamento ferromagnético fraco (BiFeO_3) com outro material que apresenta magnetização de saturação moderada (CoFeO_3), por deposição de solução química. A Figura 14 apresenta a micrografia obtida por MEV da seção transversal de um filme fino heteroestruturado de $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{Fe}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_3/\text{CoFeO}_3$ (BNFMO/CFO) depositado em substrato de vidro/óxido de estanho dopado com flúor (FTO) obtido pelo método de deposição por solução química.

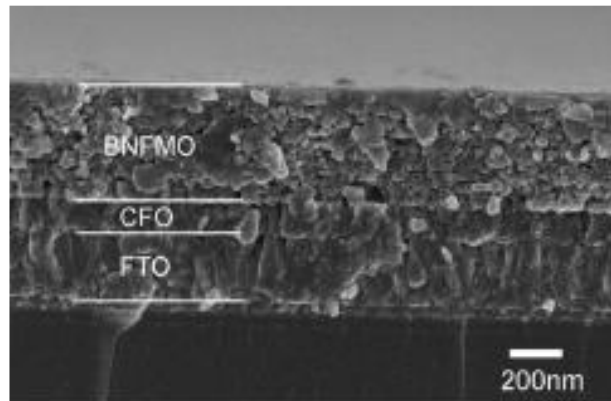


Figura 14 – Imagem de MEV da vista da seção transversal do filme fino heteroestruturado BNFMo/CFO [81].

Para superar alguns problemas, novas estratégias para o crescimento de filmes finos heteroestruturados estão sendo desenvolvidas. Este contexto motivou os estudos dos filmes óxidos heteroestruturados de titanato de lântanio (material piezoelétrico) e titanato de ítrio (material diamagnético), avaliando um protocolo de síntese pelo método dos precursores poliméricos combinado com a técnica de *spin coating* através da caracterização estrutural destes materiais na forma de pós, morfológica e de propriedades de filmes finos com diferentes configurações obtidos de formas variadas. Para tal, foram estudadas suas propriedades magnéticas e piezoelétricas através de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas e curvas de histerese piezoelétrica, respectivamente.

2.5.3 Interfaces

A interface entre óxidos complexos é um dos sistemas mais interessantes na física da matéria condensada. A densidade de carga dessas interfaces pode ser alterada por modulação eletrostática [82], as modulações de escala atômica da ocupação orbital em superfícies e interface podem ser responsáveis por variações das propriedades magnéticas e de transporte [83].

Rastogi *et al.* [82] estudaram camadas epitaxiais ultrafinas de LTO crescidas sobre SrTiO_3 (STO) monocristalino na exposição à luz ultravioleta, observando que a mudança na fotocondutividade na foto-exposição pode ser modulada por um campo elétrico aplicado. Neste cenário, os elétrons da banda Hubbard inferior do LTO e os estados de defeito de oxigênio do STO se acumulam na interface, sendo a extensão desta acumulação modificada por campos elétricos e fotônicos, originando um dispositivo eletrônico potencialmente novo.

Benckiser *et al.* [83] mostraram ser possível derivar perfis de polarização orbital quantitativos, espacialmente resolvidos a partir de dados de reflectividade de raios X macios, demonstrando que o método é suficientemente sensível para resolver diferenças de aproximadamente 3% na ocupação dos orbitais e_g do Ni em camadas atômicas adjacentes numa super rede $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$, estando em bom acordo com cálculos de estrutura eletrônica *ab initio*.

A interface aparentemente simples entre dois isolantes, LaAlO_3 e SrTiO_3 , pode ser metálica, ferromagnética ou supercondutora. Além disso, existem ainda mais graus de liberdade nas heteroestruturas de óxidos complexos, em que distorções octaédricas e mudanças associadas à ocupação orbital podem ocorrer. Pennycook *et al.* [84], analisaram alguns filmes finos e heteroestruturas, observando que a complexidade estrutural dos materiais com estrutura perovskita, com distorções e rotações dos octaedros de oxigênio em torno do sítio do cátion B, faz com que a acomodação incorreta nestes materiais seja muito mais intensa, envolvendo vários mecanismos diferentes. Em alguns casos, as interfaces podem ser livres de deslocamento *misfit*, quando o *mismatch* da rede é acomodado através da incorporação de vacâncias de oxigênio, tornando o arranjo periodicamente ordenado. Mas, as interfaces também podem apresentar perturbação nas rotações octaédricas, afetando drasticamente as propriedades do filme inteiro, não apenas as da sua interface. A Figura 15 apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da seção transversal de um filme fino heteroestruturado de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ revelando, na sua interface, uma série de deslocamentos *misfit* (setas azuis) consistente com uma incompatibilidade de 18,3%.

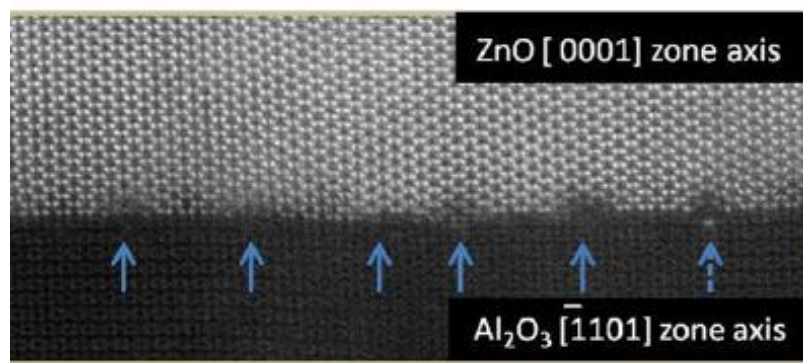


Figura 15 – Imagem de contraste obtida por MET da seção transversal de um filme fino heteroestruturado de $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Deslocamentos *misfit*, indicados pelas setas azuis, são caracterizados por uma região tensionada do lado da interface de ZnO [84].

Um fenômeno bem conhecido característico das heteroestruturas magnéticas é o efeito de polarização de troca. Geralmente, este efeito interfacial envolve um material ferromagnético

e antiferromagnético, embora também tenha sido relatado na interface entre dois materiais ferromagnéticos diferentes [10].

Portanto, filmes finos heteroestruturados e os fenômenos associados às suas interfaces têm atraído o interesse da comunidade científica devido a possibilidade de modificar suas propriedades magnéticas/eletrônicas por tensão epitaxial ou pela reconstrução induzida no contato entre dois materiais diferentes [10].

2.6 Métodos para síntese de filmes

Existem diversas técnicas para deposição de filmes, tais como evaporação catódica, pulverização catódica por radiofrequência e deposição por vapor químico (CVD) [85]. Quintino [86] apresenta uma separação das técnicas de deposição de filmes finos em três grupos principais: deposição química de vapor (*Chemical Vapour Deposition* - CVD), deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition* - PVD) e deposição por solução química - (*Chemical Solution Deposition* - CSD).

De acordo com Mendes [87] existe uma larga utilização das técnicas PVD e CSD na deposição de filmes finos ferroelétricos, observando-se um crescimento acelerado da técnica CSD, demonstrando ser este um método promissor na deposição de filmes finos. As técnicas CVD e PVD apresentam problemas relacionados com o controle estequiométrico, extensão das áreas depositadas e alto custo. Por estes motivos, técnicas alternativas baseadas em deposições a partir do processo sol-gel ou de suspensões homogêneas foram desenvolvidas usando-se as técnicas de *dip coating* ou *spin coating* [88].

Portanto, o fenômeno relacionado ao baixo emprego da técnica CSD pode estar relacionado ao fato da preparação de filmes finos e multicamadas de alta qualidade requerer o uso de técnicas de deposição física que exigem equipamentos de alto custo. Os métodos químicos, embora mais econômicos, não produzem a qualidade das camadas e interfaces necessárias para estudos mais avançados. No entanto, alguns autores relataram recentemente a preparação de filmes finos epitaxiais de alta qualidade de óxidos diferentes por *spin coating* de uma solução de precursor químico [10].

Portanto, um bom método de deposição de filmes finos deve cumprir requisitos como: trabalhar com uma alta taxa de deposição, recobrir grandes áreas com composição química e

espessura uniformes, produzir filmes livres da presença de macro partículas e com a estequiometria desejada [89].

Tarale *et al.* [14] sintetizaram filmes finos heteroestruturados de BZT/BST usando o método Pechini modificado depositados pelo método de *spin coating*. Os resultados mostraram que as heteroestruturas BZT/BST apresentam tangente de perda dielétrica reduzida e valor útil da figura de mérito na faixa de frequências na região de rádio frequência, além de contribuições, nas propriedades dielétricas, devido aos efeitos de super redes. A Figura 16 apresenta uma micrografia obtida por MEV-FEG da seção transversal de um filme fino heteroestruturado BZT/LSMO, com espessura de aproximadamente 900,0nm, sintetizado empregando o método CSD.

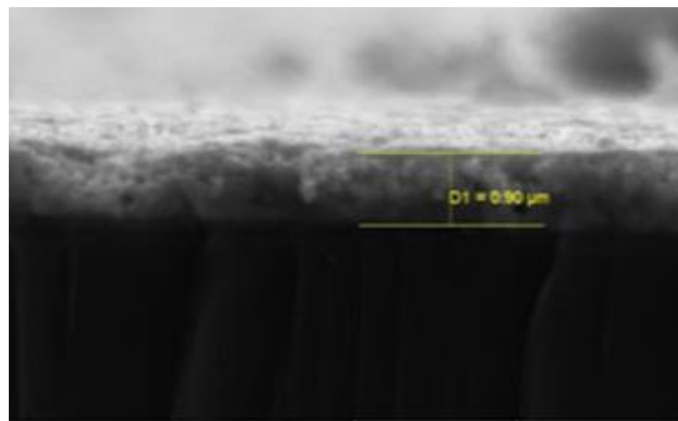


Figura 16 – Imagem da seção transversal de um filme fino heteroestruturado BZT [14].

2.6.1 Método CSD (Deposição por solução química)

O método de deposição por solução química consiste em recobrir um dado substrato com uma solução ou resina polimérica que contenha os elementos necessários para a formação do filme fino cerâmico após um dado tratamento térmico. A conversão do filme assim que foi depositado no filme cristalino desejado é induzida por tratamentos térmicos controlados, os quais empregam tipicamente placa de aquecimento e fornos tipo mufla. Numerosas variações nas condições de tratamento térmico podem ser empregadas e a deposição juntamente com a sequência de tratamentos térmicos podem ser repetidas [88, 89, 90]. A Figura 17 apresenta uma ilustração esquemática da deposição de um filme fino heteroestruturado LTO/YTO em substrato de (100) Pt pelo método CSD.

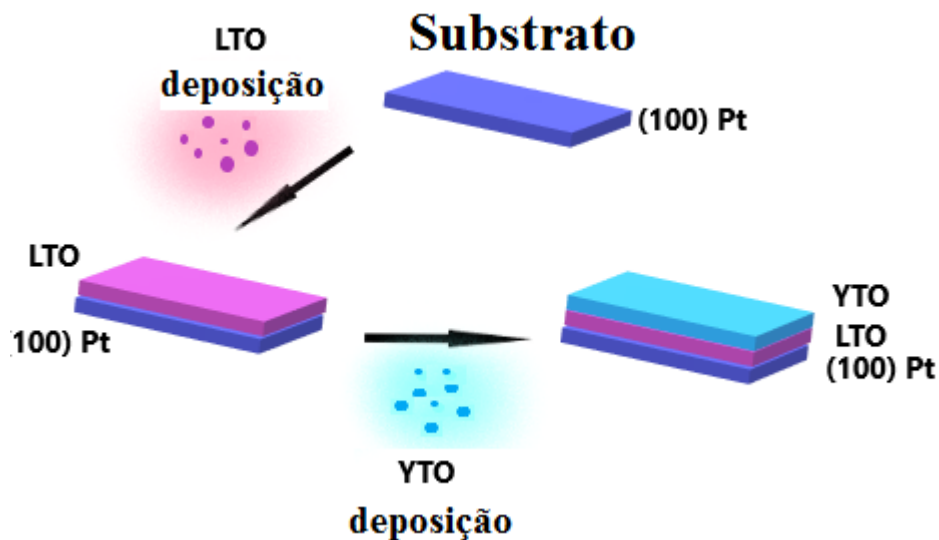


Figura 17 – Ilustração esquemática da deposição de um filme fino heteroestruturado LTO/YTO em substrato de (100) Pt pelo método CSD.
[FONTE: Próprio autor, 2019]

Os métodos químicos diferem entre si pelo tipo de precursor utilizado na fabricação dos filmes, sendo possível obter altas taxas de deposição, deposição em grande áreas, bem como um bom controle estequiométrico, com a vantagem de empregar equipamentos de baixo custo. No entanto, existe a dificuldade de crescer filmes epitaxiais e controlar a espessura dos filmes, uma vez que a espessura depende de fatores como viscosidade, concentração da resina precursora e condições de deposição. Além disso, alguns métodos, utilizam solventes e reagentes de alta toxicidade, tornando-o muitas vezes inviável [89, 91].

Além disso, a deposição de filmes finos pelo método de solução química está associada a aspectos como a seleção do substrato mais adequado, podendo ser este de silício, silício platinizado, arsenato de gálio e até mesmo vidro, além da rota de síntese química da solução precursora, que pode ser sol-gel, Pechini ou precursores poliméricos, bem como decomposição de organometálicos, e também as técnicas de deposição mais eficiente, sendo as mais comuns *dip coating* e *spin coating*.

Dentre os métodos de obtenção de filmes finos de óxidos destaca-se o método dos precursores poliméricos, o qual foi proposto inicialmente por Pechini em sua patente no ano de 1967 [92].

2.6.1.1 Método dos precursores poliméricos

Este método utiliza a mesma reação empregada na rota desenvolvida por Pechini, porém, com algumas modificações. Neste método, ácidos α -hidroxicarboxílicos, tais como ácido cítrico, láctico e glicólico, são dissolvidos em água, sais dos metais de interesse são então adicionados ao meio até a completa dissolução dos mesmos, sendo formados complexo estáveis e solúveis em água através da quelação dos cátions metálicos pelo ácido. Em seguida, os complexos metálicos são submetidos a um processo de poliesterificação, por meio de uma reação de condensação com um álcool polihidroxílico, formando uma solução polimérica, com homogeneidade em nível molecular. As reações de complexação e polimerização ocorrem em etapas separadas não havendo competição entre as duas, reduzindo a segregação de fases [89, 93]. A Figura 18 ilustra as reações envolvidas no método dos precursores poliméricos até a formação da solução polimérica.

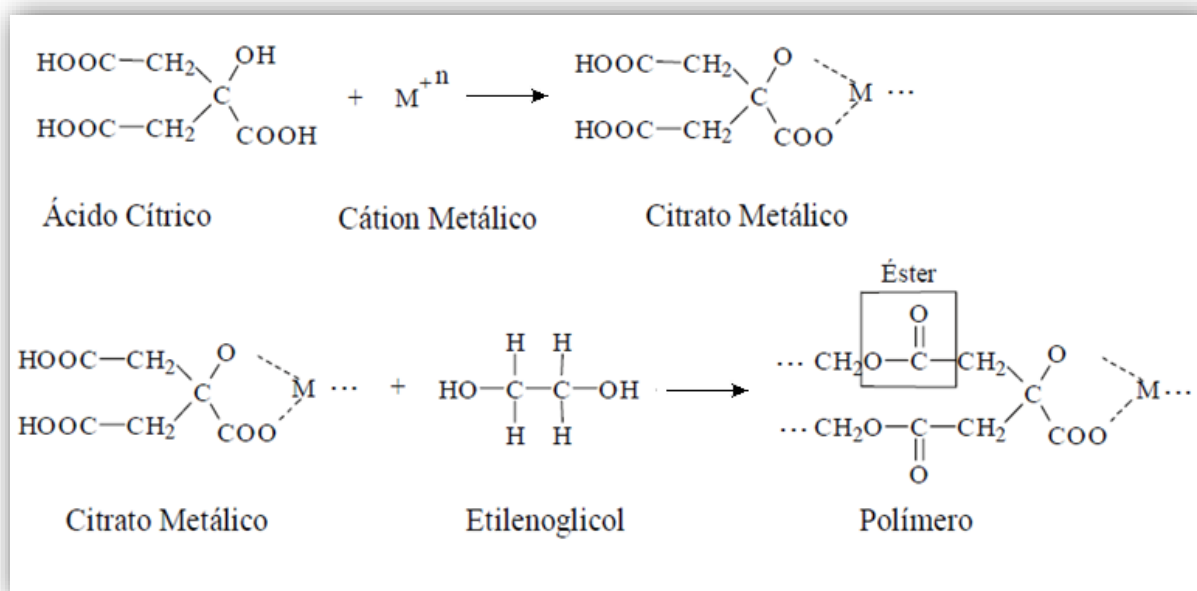


Figura 18 – Representação esquemática das reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos [94].

O método dos precursores poliméricos apresenta as seguintes vantagens: baixas temperaturas de reação; homogeneidade química dos multicomponentes; controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos (policatiônicos); obtenção de pós cerâmicos com partículas finas; simplicidade no processamento; um método limpo; flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos com diferentes estruturas, por simples ajuste de variáveis [95].

Entretanto, o método apresenta como principal inconveniente a grande quantidade de matéria orgânica proveniente dos reagentes precursores, a qual deve ser eliminada. Para tal, o poliéster deve ser tratado termicamente a temperaturas entre 300 e 800°C. No entanto, o tratamento térmico pode resultar no aparecimento de trincas no filme. Porém, com o controle estequiométrico dos reagentes de partida e da temperatura de tratamento térmico, estes efeitos podem ser minimizados [96].

Mambrini *et al.* [97] produziram filmes finos $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ com sucesso pelo método dos precursores poliméricos com boa cristalinidade e orientação estrutural ao longo da direção (100), valores de rugosidade 4,3nm e tamanho médio de grão entre 60-150nm para os filmes finos tratados termicamente em forno convencional.

Portanto, este método é adequado para a formação de filmes finos por decomposição da resina polimérica sobre um substrato e calcinação deste espécime levando a formação *in situ* do filme óxido com boas características morfológicas.

2.6.1.2 *Spin coating*

Esta técnica consiste em gotejar uma pequena alíquota da solução ou resina precursora sobre o substrato previamente limpo e, posteriormente, aplicar uma alta velocidade de rotação sobre este sistema. Isso faz com que ocorra o espalhamento da resina e consequentemente a formação de um filme líquido muito fino, que tratado termicamente, leva à formação de um filme nanométrico sólido. Portanto, é uma técnica simples que depende de equipamento de baixo custo (*spin coater*) [89, 98].

A velocidade em que o sistema é submetido influencia na camada de precursor sobre o substrato, ou seja, quanto maior for a velocidade de rotação, mais fina vai ser a camada do filme. A espessura do filme também depende da viscosidade da solução precursora [97]. A Figura 19 mostra a representação do processo de obtenção de filmes finos a partir da técnica de *spin coating*.

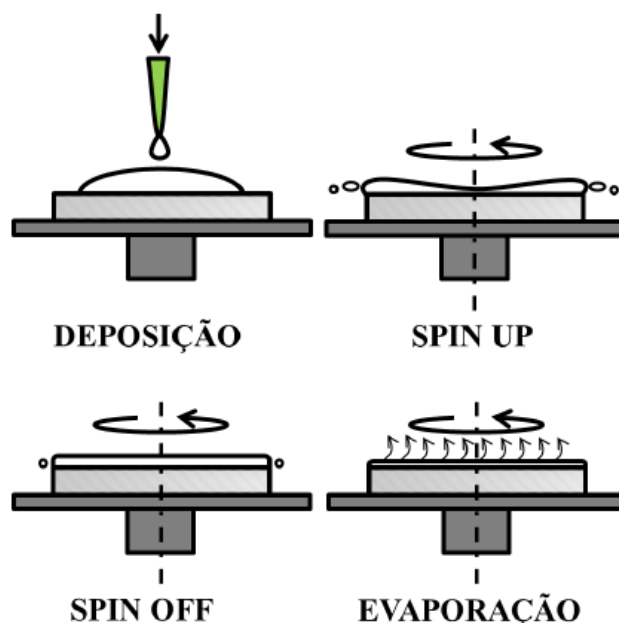


Figura 19 – Estágios da deposição de filmes finos pelo método de *spin coating* [87].

Neste método inicialmente a resina é gotejada sobre a superfície do substrato, podendo este estar ou não em rotação. Em seguida, no estágio de *spin up*, o equipamento irá acelerar até a máxima velocidade de rotação, expelindo o excesso de resina para fora do substrato. No estágio de *spin off*, ocorrerá a eliminação do excesso de solvente presente na resina, aumentando a sua viscosidade, de forma que o filme não sofra mais qualquer tipo de escoamento. Por fim, tem-se a evaporação do solvente remanescente [99].

A técnica de *spin coating* atualmente é mais empregada na obtenção de filmes finos por apresentar vantagens como obtenção de filmes com dimensões e formas variadas, alta taxa de deposição, razoável controle de espessura, baixo custo operacional, reprodutibilidade, baixa quantidade de reagentes e com controle estequiométrico, além da facilidade na implementação e utilização do equipamento. Parâmetros como velocidade de rotação, tempo ou viscosidade da resina podem ser facilmente controlados. Esses parâmetros influenciam na espessura e, em alguns casos, na estrutura do filme [88, 98].

Em relação a viscosidade da resina, quanto mais viscoso o fluido, maior será a dificuldade em seu espalhamento, resultando num filme de maior espessura. Já em relação a velocidade de rotação, quanto maior for, maiores serão as forças agindo sobre o fluido e, conseqüentemente, maior quantidade do fluido será expelida para fora do substrato, resultando em um filme mais fino. A equação (2.6) expressa a influência dos parâmetros de deposição sobre a espessura final do filme [86].

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4w^2 h_0^2 t}{2\eta}\right)^{1/2}} \quad (2.6)$$

Onde:

h = espessura do filme;

h_0 = espessura inicial;

w = velocidade de rotação;

t = tempo;

η = viscosidade.

Na equação 2.6 a velocidade de rotação aparece como um termo quadrático, ou seja, seu efeito sobre a espessura é altamente significativo. Mesmo contendo termos como espessura inicial e tempo, Büyükalaca e Bulut [100] adotam a velocidade de rotação e a viscosidade como os parâmetros mais significativos.

2.7 Dispositivos CeRAM

Nos dias atuais, considera-se que as características únicas dos novos sistemas de computação serão alcançadas com o uso de memristores. Um memristor pode ser definido como um elemento passivo da rede elétrica cuja resistência depende da carga que passa por ele. Assim, após o desligamento da tensão na rede, um memristor não altera o seu estado, memorizando o último valor da resistência, realizando os estados metaestáveis de ligado (ON) e desligado (OFF). Estudos demonstraram que as propriedades de um memristor permitem o seu emprego também como um comutador, um elemento de memória de acesso aleatório resistiva (RRAM) [101]. Segundo Xue *et al.* [11] a RRAM é considerada uma das memórias não voláteis mais promissoras no mercado de memória de alta densidade, tendo sido inicialmente empregado filmes finos com magnetoresistência colossal como meio de troca de resistência. Entretanto, nos últimos anos, os estudos estão focados em óxidos binários de metais de transição, tais como Cu_xO e NiO , que exibem fenômenos confiáveis de comutação resistiva.

De acordo com Tulina [101], nenhum modelo teórico pode explicar completamente o fenômeno da comutação devido à falta de entendimento fundamental do processo de comutação resistiva, principalmente em nível atômico, maneira pela qual os caminhos de condução se

formam e decaem. Com base nos processos físicos subjacentes aos dispositivos com comutação resistiva, eles podem ser divididos em três tipos: estruturas sustentadas por transições de fase do estado amorfo para o cristalino (Tecnologia de memória de mudança de fase); estruturas baseadas em processos redox em uma célula eletrolítica (Tecnologia de memória iônica) e; heteroestruturas baseadas em compostos fortemente correlacionados (CeRAM). Destas, a mais promissora e menos desenvolvida é a CeRAM com estudos de materiais fortemente correlacionados como cupratos com supercondutividade em alta temperatura, manganitas com magnetoresistência colossal e óxidos de metal de transição. Nestes materiais os campos elétricos e magnéticos, pressão ou luz causam uma transição de fase eletrônica que inclui grandes mudanças na resistência (por várias ordens de magnitude) sendo equivalente a transição entre metal e isolante.

Portanto, várias teorias e modelos vêm sendo propostos para explicar os mecanismos de variação de resistência nas RRAM, como modelo de condução filментар, modelo de condução limitado por espaço, modelo de tunelamento de domínio com transição Mott, entre outros. No entanto, como apresentado anteriormente existem diferentes tipos de RRAM que se originam de diferentes mecanismos [11]. Neste trabalho vamos nos concentrar no fenômeno de comutação unipolar que foi apresentado na literatura como mais vantajoso do que a comutação bipolar por não serem necessários pulsos de tensão negativos [11, 12, 13]

No dispositivo CeRAM estudado por Celinska *et al.* [12] a densidade do transportador de carga elétrica era modulada, assim como a resistência do filme, através da aplicação de um campo elétrico, induzindo a transição de fase de metal para isolante e vice versa, que também era afetada pela concentração de elétrons. Um material amplamente estudados pelos autores [11, 12, 13] foi o NiO que apresenta o modelo de condução por filamento como sendo predominante, sendo o filme fino de NiO isolantes como depositados, quando um pulso de alta tensão é aplicado através do filme, os filamentos emergem no processo de eletroformação, tornando-se um metal através dos filamentos condutores. Quando a tensão aplicada atinge um determinado valor denominado V_{RESET} , os filamentos são rompidos por aquecimento Joule causado pela corrente forte, tornando o material novamente um isolante. Existe outro limite de tensão denominado de V_{SET} , que é maior do que V_{RESET} , mas menor do que o valor da tensão de eletroformação (V_{FORM}), onde os filamentos condutores ressurgem tornando o material novamente um metal.

Portanto, para o emprego de memórias resistivas baseadas em óxidos de metal de transição como substituto de memórias *flash* tem-se duas questões apontadas, a alta corrente no estado condutor e as altas tensões de eletroformação que produzem laminações aleatórias nos

filmes finos em nanoescala desses materiais [13]. Como visto anteriormente, para a validade do modelo de condução por filamento o processo de eletroformação é necessário, mas pode ser eliminado, assim como o problema de alta corrente, através da produção de um filme fino de NiO obtido por dopagem com ligantes extrínsecos carbonil ao níquel, tornando o material um metal no seu estado virgem, sendo necessário um novo modelo para a descrição teórica, sendo proposto um modelo não filamentar do tipo Mott-Hubbard. Esta dopagem do NiO gera uma estabilização das vacâncias de oxigênio ou “ajuste fino” do material, garantindo o número de coordenação do Ni^{2+} no cluster $[\text{NiO}_6]$ e a estabilização de carga resultante, além de gerar o pareamento de elétrons no orbital d que leva à fase do tipo metálica no material e à repulsão intrasítio comum em um isolante metálico Mott puro ou na transição de transferência de carga [12, 13].

Os cátions de metal de transição d, geralmente envolvem elétrons d que não participam da ligação iônica nos óxidos de metal de transição tais como NiO e TiO_2 . Nestes materiais a localização dos elétrons 3d está entre os estados localizados e os estados de Bloch deslocalizados, sendo a teoria de bandas insuficiente para descrever o comportamento desses elétrons. A configuração eletrônica do Ni^{2+} é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$, sendo o orbital 3d do NiO dividido pelo campo ligante octaédrico para formar suborbitais e_g e t_{2g} , conforme ilustrado na Figura 20. Logo, não há degenerescência para os estados de *spin* alto e *spin* baixo no $3d^8$, pois ambos fornecem e_g^2 e t_{2g}^6 , estando os suborbitais parcialmente preenchidos tendo em vista que podem acomodar 4 elétrons no total. Assim, de acordo com a teoria de bandas o NiO deveria ser um metal, embora seja um isolante com energia de *band gap* de 4,3eV. Esta discrepância foi atribuída aos efeitos da correlação eletrônica, tendo em vista que dois elétrons de rotação oposta compartilhando o mesmo orbital 3d experimentam uma forte força de repulsão de Coulomb entre si. O custo de energia extra para dois elétrons compartilharem o mesmo orbital 3d é chamado de Hubbard (U) [11].

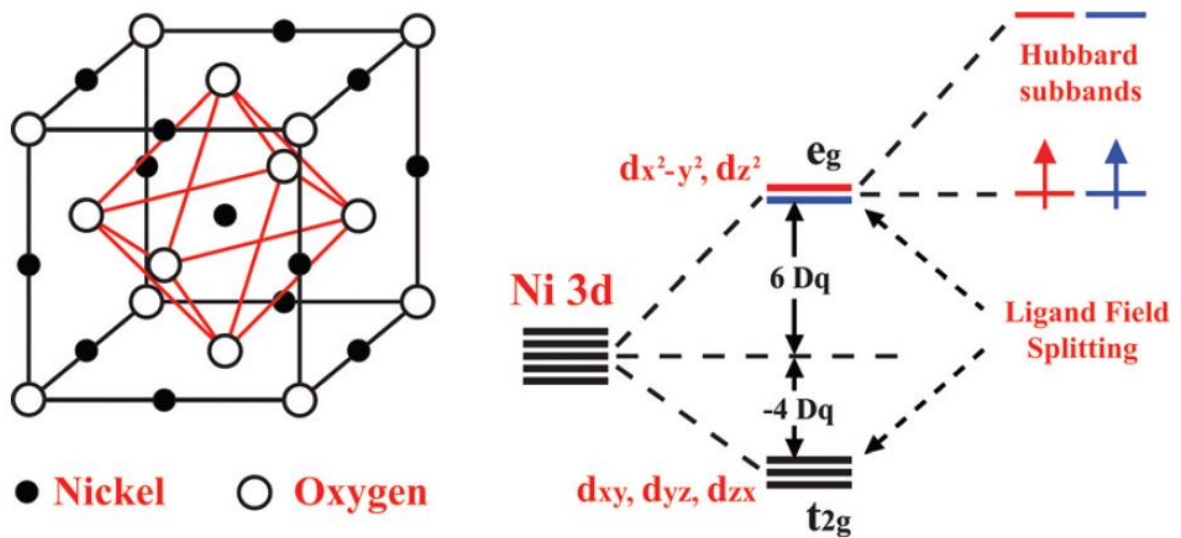


Figura 20 – Estrutura cristalina e diagrama de bandas para o NiO [11].

A natureza isolante do NiO está fortemente relacionada a energia Hubbard. Entretanto, se por algum motivo o valor de U diminuir abaixo de um certo valor, espera-se que o NiO comporte-se como um metal, de acordo com a teoria de bandas. Essa transição não é prática para o NiO no formato *bulk* à temperatura ambiente e pressão atmosférica, mas não pode ser descartada para filmes finos. Em filmes finos, elétrons extras podem surgir no material e a alta concentração de elétrons pode induzir um forte efeito de blindagem que tende a diminuir o valor de U . Caso contrário, o valor de U aumenta e o NiO torna-se um isolante com uma blindagem ruim [11].

Outro ponto de vista é o critério de Mott, que afirma que o material é um metal se:

$$n^{1/3} a_B > 0,26 \quad (2.7)$$

onde n é a concentração de elétrons livres e a_B é o raio efetivo de Bohr. Experimentalmente, o filme fino de NiO dopado com carbonil apresentou-se como um metal, sendo a equação (2.7) satisfeita no estado virgem. Assim, uma diminuição na concentração de elétrons pode levar para valores inferiores que 0,26, ocorrendo uma transição Mott de metal para isolante [11].

Celinska *et al.* [12] acrescenta que os dispositivos CeRAM são baseados em uma configuração simples metal-isolante-metal (MIM) no qual o óxido de metal de transição é prensado entre duas placas metálicas. Além disso, a estrutura de bandas destes materiais depende não apenas dos orbitais d dos átomos de metal de transição, mas também dos orbitais p dos átomos de oxigênio vizinhos. Assim, foi proposto que o mecanismo de comutação

CeRAM seria ativado por uma população crítica de elétrons descrita pelo modelo Mott-Hubbard através da energia de interação intrasítio local, U , que controla o número de ocupação orbital responsável pelos dois estados resistivos. Especialmente para o NiO os estados resistivos derivam da energia de transferência de carga, Δ , na qual o átomo ligante de oxigênio participa da transferência de elétrons do nível de energia d^n para d^{n+1} .

Portanto, os dispositivos CeRAM exibem comportamentos de comutação biestáveis e podem ser programados com métodos de comutação bipolar ou unipolar que coexistem, criando uma comutação independente da polaridade do sistema. Uma característica marcante é o comportamento inicial condutivo, ou de baixa resistência, denominado ON exibido por dispositivos virgens. Essa característica leva a dispositivos que não necessitam de eletroformação, precisando apenas de tensões V_{SET} e V_{RESET} para a programação no aplicativo de memória. Ao reduzir os níveis de tensões necessários para operação, torna-se possível a operação em baixa potência e diminuição do espaço para os circuitos periféricos. O estado OFF, de alta resistência ou isolante apresenta uma forte dependência da área do dispositivo afetando diretamente no limite de corrente SET que deve ser fixada [13].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes óxidos heteroestruturados foram preparados por intermédio do método dos precursores poliméricos através da complexação dos cátions metálicos pelo ácido cítrico em meio aquoso, seguida pela polimerização dos complexos através da reação com etilenoglicol, formando a resina polimérica a ser depositada sob um substrato para a formação dos filmes. Neste capítulo serão apresentados os materiais precursores utilizados na síntese das resinas poliméricas de titanato de lantânio e de titanato de ítrio, a metodologia de síntese dessas resinas poliméricas, obtenção de pós cerâmicos e deposição dos filmes óxidos heteroestruturados, além das técnicas utilizadas para caracterização.

3.1 Preparação dos filmes finos

Os reagentes utilizados na síntese das resinas poliméricas foram o ácido cítrico, etilenoglicol, nitrato de ítrio hexahidratado, nitrato de lantânio hexahidratado e tetraisopropóxido de titânio. A Tabela 3 lista os reagentes, suas procedências e o grau de pureza dos mesmos.

Tabela 3 – Especificação dos reagentes utilizados na preparação das resinas poliméricas.

Reagente	Grau de pureza (%)	Fórmula
Ácido cítrico	99,5	$C_6H_8O_7$
Etilenoglicol	99,8	$C_2H_6O_2$
Nitrato de ítrio hexahidratado	99,8	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Nitrato de lantânio hexahidratado	99,0	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
Tetraisopropóxido de titânio	97,0	$C_{12}H_{28}O_4Ti$

FONTE: Próprio autor, 2019.

3.2 Metodologia utilizada para preparação das resinas poliméricas pelo método de Pechini

3.2.1 Preparação da solução precursora de titânio

Para obtenção da solução precursora de titânio, a uma dada porção de água destilada inicial sob agitação foi adicionada uma quantidade apropriada de ácido cítrico. Posteriormente, o tetraisopropóxido de titânio foi adicionado a essa solução aquosa de ácido cítrico. Após a completa dissolução do precursor do Ti, o etilenoglicol foi adicionado à solução. As dissoluções foram realizadas com o meio aquecido a 90°C para facilitar a dissolução dos reagentes e também acelerar o processo de polimerização. A relação molar dos reagentes adicionados foi a estabelecida na patente Pechini [91]: 1 mol tetraisopropóxido de titânio: 4 moles de ácido cítrico: 16 moles de etilenoglicol.

Depois de preparada, a solução precursora de titânio foi padronizada com o objetivo de obter a concentração exata de íons Ti na solução. Para a padronização partiu-se de uma massa conhecida da solução que foi colocada em um cadinho de platina. A resina foi calcinada a 800°C por 2 horas para obtenção do TiO_2 . O óxido formado foi pesado e a concentração de titânio por grama de solução foi calculada. A padronização foi realizada em triplicata.

3.2.2 Preparação das resinas poliméricas de titanato de lantânio e titanato de ítrio

Os citratos de lantânio e de ítrio foram obtidos da mesma maneira. Posteriormente, a estas soluções precursoras dos cátions metálicos foi adicionada a solução precursora de titânio em quantidades estequiométricas para a obtenção das resinas poliméricas de titanato de lantânio e de titanato de ítrio. A solução foi então mantida sob agitação a uma temperatura de aproximadamente 90°C para que ocorresse o processo de poliesterificação, seguido da evaporação do excesso de água até atingir uma viscosidade visualmente um pouco acima daquela desejada. A Figura 21 ilustra o fluxograma da síntese das resinas poliméricas de titanato de lantânio e titanato de ítrio.

As resinas obtidas por este processo mostraram-se estáveis sendo possível utilizá-las após meses da data de síntese obtendo-se filmes com boas propriedades.

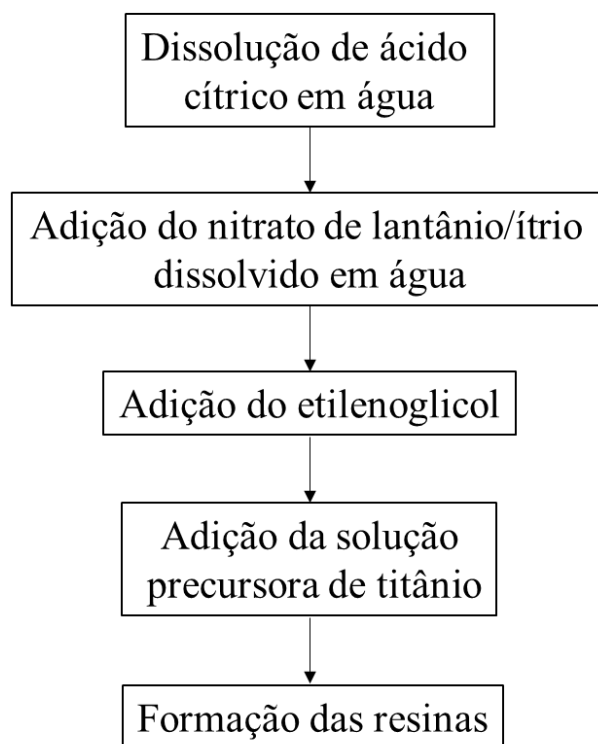


Figura 21 - Fluxograma da síntese das resinas poliméricas de titanato de lantânio e titanato de ítrio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

3.2.3 Preparação dos filmes óxidos heteroestruturados

Ajustadas as viscosidades, as resinas de titanato de lantânio e titanato de ítrio foram depositadas em substratos de silício monocristalino platinizado (Pt/Ti/SiO₂/Si), pelo método de *spin coating*.

Os substratos foram inicialmente cortados e limpos. Para a limpeza do substrato foram empregadas as seguintes etapas: inicialmente os substratos foram lavados em banho ultrassônico numa solução de detergente neutro e água destilada por 20 minutos à temperatura de 50°C e enxaguados em água destilada, posteriormente foram lavados com álcool isopropílico em banho ultrassônico por 20 minutos à temperatura de 50°C e enxaguados em água destilada e, por último foram lavados em banho ultrassônico em água destilada por 20 minutos à temperatura de 50°C. Por fim, os substratos foram secos em forno tipo mufla onde foram

aquecidos até 500°C a uma taxa de 5°C/min e mantidos nessa temperatura por uma hora, resfriando naturalmente até a temperatura ambiente.

3.2.3.1 Estudo da temperatura de cristalização na nucleação dos filmes

Para a etapa inicial de estudo da temperatura de cristalização na nucleação dos filmes finos, a deposição foi realizada via *spin coating* por meio de um *spin coater* da marca Berintecs, da UNIFEI – Campus Itabira.

Nesta etapa foram depositadas duas camadas alternadas de titanato de ítrio e titanato de lantânio onde o processo de deposição consistiu na deposição do material submetido à rotação em velocidade de 5000rpm e tempo de permanência de 30s. A velocidade de rotação e o tempo de permanência adotados neste estudo foram determinados de acordo com os valores apresentados na literatura e a análise visual dos primeiros filmes depositados. A cada camada depositada, o filme foi aquecido em placa de aquecimento por 1 minuto a 150°C para a secagem de água e formação do gel, posteriormente, foi aquecido em placa de aquecimento por 4 minutos a 250°C. Por último, o filme foi aquecido em placa de aquecimento por 4 minutos a 375°C, para eliminação de parte da matéria orgânica da resina. A Figura 22 apresenta um fluxograma do processo de deposição empregado.

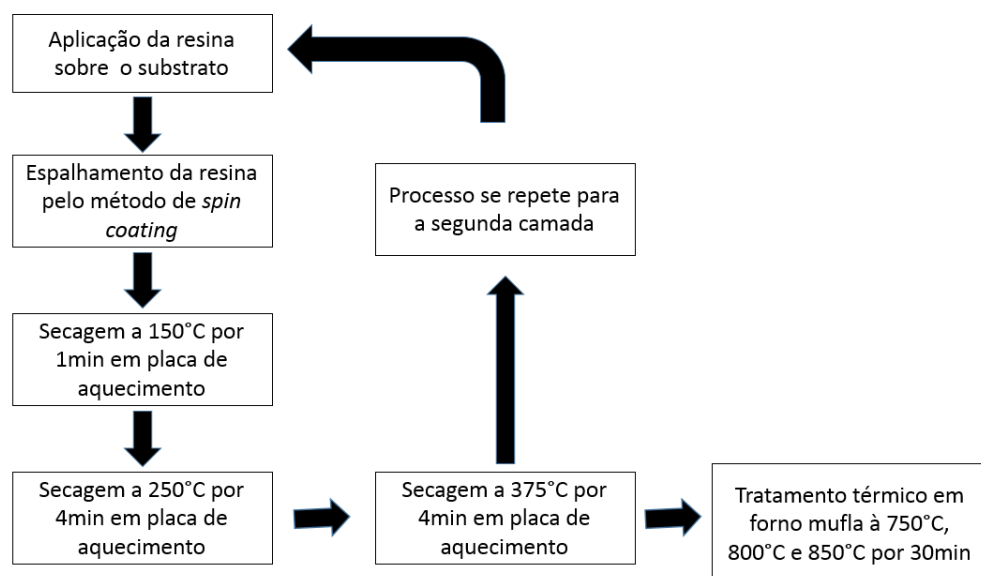


Figura 22 - Fluxograma do processo de deposição das heteroestruturas para estudo da temperatura de cristalização na nucleação dos filmes.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Depositada uma primeira camada de um material, repetiu-se o processo de deposição para a segunda camada do outro material. Após a deposição das duas camadas alternadas o filme foi submetido a tratamento térmico, em forno tipo mufla, a três diferentes temperaturas, 750°C, 800°C e 850°C em atmosfera de ar estático por 30 minutos e resfriadas até a temperatura ambiente, formando um filme óxido heteroestruturado cristalino.

3.2.3.2 Estudo do efeito da temperatura de decomposição da matéria orgânica

Para esta etapa de estudo do efeito da temperatura de decomposição da matéria orgânica, a deposição também foi realizada via *spin coating* por meio de um equipamento Berintecs, da UNIFEI – Campus Itabira

Nesta etapa, a cada camada depositada, o filme foi aquecido em placa de aquecimento por 1 minuto a 150°C para a secagem de água e formação do gel, posteriormente, foi aquecido em placa de aquecimento por 4 minutos a 250°C. Por último, o filme foi aquecido em placa de aquecimento por 4 minutos a 325°C, 350°C e 375°C, para eliminação de parte da matéria orgânica da resina. A Figura 23 apresenta um fluxograma do processo de deposição empregado.

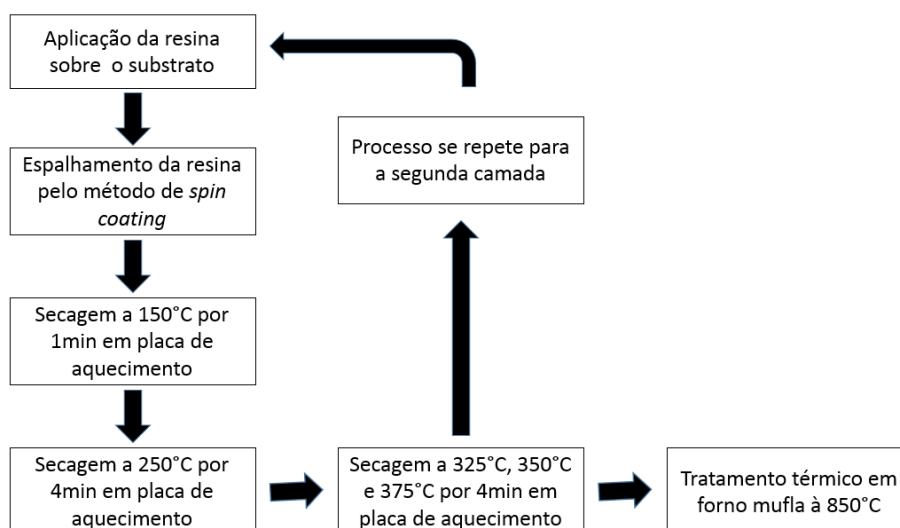


Figura 23 - Fluxograma de deposição das heteroestruturas para estudo da temperatura de decomposição da matéria orgânica.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Depositada uma primeira camada de um material, repetiu-se o processo de deposição para a segunda camada do outro material. Após a deposição das duas camadas alternadas o

filme foi submetido a tratamento térmico a 850°C, em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio por 30 minutos e resfriadas até a temperatura ambiente, formando um filme óxido heteroestruturado cristalino.

3.3 Técnicas de caracterização

Inicialmente foram determinadas as viscosidades das soluções precursoras LTO e YTO. Em seguida, procedeu-se ao estudo das estruturas cristalinas dos materiais estudados neste trabalho, LTO e YTO. Para este estudo, inicialmente as resinas precursoras foram previamente calcinados à 300°C por 2 horas e, posteriormente, calcinados por diferentes temperaturas, obtendo-se desta forma pós cristalinos que podem ter sua estrutura cristalina facilmente identificada pela técnica de DRX, uma vez que a pequena espessura do filme dificulta a realização desta técnica de caracterização. Assim, este estudo foi realizado por meio das técnicas de termogravimetria, difração de Raios X, refinamento de Rietveld, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no infravermelho e espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-vis). Por fim, os filmes óxidos heteroestruturados foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica (MFA) e sua espessura determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). Os equipamentos aqui citados encontram-se na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) - *Campus* de Itabira, no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista (UNESP) – *Campus* de Guaratinguetá, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP) – *Campus* Araraquara e no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Cada técnica é detalhada nos subitens a seguir.

3.3.1 Determinação da viscosidade da solução

A reometria é a parte da reologia que se preocupa com a definição das geometrias dos equipamentos para realizar as medidas de viscosidade dos fluidos e com as próprias medidas. As técnicas mais comuns baseiam-se na aplicação mecânica de uma tensão ou uma taxa de

cisalhamento, como ocorre na reometria de cilindros concêntricos empregada neste trabalho [102].

A viscosidade de um fluido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes deste fluido, ou seja, à deformação gerada por uma tensão de cisalhamento. A viscosidade é chamada de Newtoniana quando a força de cisalhamento por unidade de área, τ , entre dois planos paralelos de fluido em movimento relativo, for proporcional ao gradiente de velocidade dv/dx entre os planos, de acordo com a equação (3.1),

$$\tau = \eta dv/dx \quad (3.1)$$

onde η é o coeficiente de viscosidade com unidade [Pa.s] ou [cP], também denominado de viscosidade dinâmica [103, 104]

Para a maior parte dos líquidos puros, para muitas soluções e dispersões o coeficiente de viscosidade ou a viscosidade dinâmica, é uma quantidade bem definida, a uma dada temperatura e pressão, desde que o fluxo seja lamelar, ou seja, produz diferenças de velocidade entre camadas adjacentes existentes no interior do fluido. Para muitas outras soluções e dispersões, especialmente se forem concentradas e/ou contiverem partículas assimétricas, observam-se desvios do fluxo Newtoniano, devido a formação de uma estrutura através do sistema, ou da orientação das partículas assimétricas provocada pelo gradiente de velocidade [103]. Portanto, fluidos com características diferentes dos Newtonianos são chamados de não-Newtonianos e podem ser classificados como, plástico de Bingham, independentes do tempo (pseudoplásticos, dilatantes e viscoplásticos) e dependentes do tempo (viscoelásticos – subdivididos em tixotrópico ou reopético) [105].

A correlação entre tensão de cisalhamento, τ , e taxa de cisalhamento, γ , que define o comportamento de fluxo de um líquido é mostrado graficamente em um gráfico de τ versus γ [104]. Os fluidos Newtonianos apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade mantém-se constante enquanto a taxa de cisalhamento varia. Já os fluidos não-Newtonianos apresentam uma relação não linear, ou seja, a viscosidade terá variação quando houver variação na taxa de cisalhamento, sendo esta viscosidade denominada de viscosidade aparente. Os valores da viscosidade aparente podem aumentar ou diminuir de acordo com as características de cada fluido [105].

Esta técnica foi escolhida pois além de permitir a determinação dos valores da viscosidade das resinas poliméricas precursoras também auxilia na classificação do fluido de acordo com as características das curvas obtidas nos gráficos gerados.

O procedimento básico para determinação da viscosidade das soluções constitui-se em usar um reômetro Brookfield modelo DV III (UNESP - Departamento de Materiais e Tecnologia - Campus de Guaratinguetá). Este equipamento está acoplado a um controlador de temperatura, a um computador e a um programa (Rheowin), que fornece tanto o valor real da viscosidade, assim como a precisão no rendimento do experimento. Uma certa quantidade do fluido é colocada dentro de uma câmara, na qual se coloca um *spindle* (espécie de agitador que movimenta a solução) e realiza a leitura dos dados. Como cada solução apresenta uma viscosidade, utiliza-se diferentes *spindles* procurando empregar um valor médio mais representativo e confiável. Após fazer todas estas operações inicia-se o experimento. Os gráficos e as tabelas são fornecidos pelo programa, assim como a característica do fluido.

Para a realização das medidas utilizou-se o *spindle* SC4 – 18, pois as amostras devem estar com os valores de viscosidade próximos para não haver variação neste parâmetro durante o processo de síntese. As medidas de viscosidade foram realizadas num intervalo de rotação na qual a tensão de cisalhamento estivesse na faixa entre 20% e 80%. Assim, trabalhou-se com uma velocidade de 120rpm a temperatura ambiente, utilizando um volume de 10mL, medido com o auxílio de um béquero. As viscosidades foram ajustadas para que ficassem próximas entre si, portanto, gotejou-se pequenas porções de água destilada na amostra de maior viscosidade.

3.3.2 Análise térmica

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação, adsorção, desorção) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura [106].

Esta técnica de caracterização mede a variação de massa da amostra em função da temperatura em atmosfera controlada, a uma taxa constante de aquecimento, permitindo acompanhar o comportamento térmico das amostras por reações que envolvam variação de massa, verificando desta forma sua estabilidade térmica. O ensaio termogravimétrico é importante para avaliar e identificar os processos de decomposição térmica, determinando as temperaturas em que ocorrem e a quantidade. A curva da variação da massa ou porcentagem de massa da amostra durante o processo térmico fornece a curva de decomposição térmica, ou curva termogravimétrica, que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos [106, 107].

Visando determinar a melhor condição para a realização de tratamento térmico para obtenção das fases LTO e YTO nos filmes finos heteroestruturados fez-se medidas de análise térmica diferencial simultânea (TG/DTA) das resinas precursoras, após uma pré-calcinação à 300°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min. Espera-se acompanhar as reações de decomposição da matéria orgânica que ocorrem nestes materiais através dos resultados obtidos com a realização destas medidas, além de verificar a sua estabilidade térmica e a temperatura de formação dos óxidos cerâmicos desejados neste estudo.

O equipamento utilizado para a realização das medidas foi o STA 8000 – *Simultaneous Thermal Analyser* - da PerkinElmer (UNIFEI – Campus Itabira). O padrão utilizado, foi a alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de 5°C/min e fluxo de ar sintético de 20cm³/min, da temperatura ambiente até 1000°C.

3.3.3 Difração de raios X (DRX)

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda pequenos que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A estrutura dos cristais pode ser estudada através da difração de fótons, nêutrons e elétrons, sendo que a difração depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado. A condição para que ocorra interferência construtiva da radiação refletida pelos planos cristalinos de um cristal é dada pela equação (3.2):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

em que **n** é a ordem da reflexão, podendo ser qualquer número inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe monocromático incidindo sobre um conjunto de planos (hkl), cuja distância interplanar é d_{hkl} , fazendo ângulo θ , denominado ângulo de difração ou de Bragg, em relação a esse plano, sendo denominada de lei fundamental da cristalografia de raios X, conhecida como lei de Bragg. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda (λ), o raio refletido emergirá apenas nos ângulos (θ) para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar d_{hkl} [44, 46, 50, 108].

A intensidade do feixe difratado depende de vários fatores tais como densidade atômica do plano em questão, natureza dos átomos que o compõe, número de planos, ângulo de incidência, temperatura e outros. O método de difração de raios X utilizado para estudo de policristais é denominado método do pó, este método emprega radiação incidente monocromática com variação do ângulo de incidência durante a análise. O difratômetro é o aparelho empregado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras na forma de pó [46, 50].

Esta técnica é útil para a realização deste trabalho pois permite o estudo da evolução das fases, assim como a identificação das estruturas cristalinas dos pós LTO e YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.

As medidas foram obtidas com um difratômetro modelo SmartLab (Rigaku) no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAv) da UNIFEI – *Campus* Itabira. O equipamento foi operado sob as condições, voltagem de aceleração de 40kV e corrente de 30mA. A fonte de radiação utilizada para a realização das medidas foi a linha de emissão do cobre (Cu - $K\alpha$, $\lambda = 1.5406\text{\AA}$), com emprego de taxa de varredura de 0,3s para cada 0,02°, em um intervalo de 20 à 80° para 2 θ . Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas do banco de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Para o cálculo de refinamento de Rietveld, uma coleta especial de dados foi necessária. Assim, o difratograma de cada amostra foi obtido utilizando-se uma rotina mais lenta. Os ensaios foram realizados em 2 θ de 10 a 110°, usando passo de 0,02° e tempo de contagem de 10 segundos.

3.3.4 Refinamento pelo método de Rietveld

A análise do refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para o ajuste dos padrões de difração de raios X ou de nêutrons. O Método de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural [109].

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada é o resíduo R, de acordo com a equação (3.3):

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (3.3)$$

onde $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada intensidade, y_{io} e y_{ic} são, respectivamente, as intensidades observadas (experimentalmente) e calculadas no i -ésimo passo do difratograma.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir.

A partir da publicação da teoria do método de Rietveld foram desenvolvidas várias versões de programas de aplicação. O programa utilizado neste trabalho foi desenvolvido por A. C. Larson e R. B. Von Dreele e denomina-se GSAS (*General Structure Analysis System*) [110] com interface gráfica EXPGUI desenvolvida por B. H. Toby [111].

Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria, parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica e fatores de temperatura). O background foi corrigido usando o polinomial de Chebyshev do primeiro tipo. A função do perfil do pico foi modelada usando uma função de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH), por ser mais adequada para materiais policristalinos de pequenas dimensões [112], com a função de assimetria descrita por L. W. Finger *et al.* [113], que explica a assimetria devido a divergência axial. Para explicar a anisotropia na largura à meia altura das reflexões foi usado o modelo de Stephens [114]. Os padrões difratométricos usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD.

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos, comparação dos resultados com aqueles obtidos na literatura e visualização gráfica da plotagem dos padrões calculado e observado (gráfico de Rietveld). A qualidade do refinamento também é verificada através dos índices de qualidade, descritos a seguir.

O índice R_{wp} é o índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil. O numerador dessa equação é a função minimização (equação 3.4). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido.

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

O índice R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} e é obtido segundo a equação (3.5):

$$R_{exp} = \left(\frac{(N-P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

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

Outro parâmetro a se levar em conta é a qualidade do ajuste, χ^2 , fornecido de acordo com a equação (3.6).

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

χ^2 é chamado de “*goodness of fit*” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para os dados de difração medidos.

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} , conforme a equação (3.7).

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_h |I_{ho} - I_{hi}|}{\sum_h I_{ho}} \quad (3.7)$$

Onde I_{ho} e I_{hi} são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para as reflexões de Bragg de índice $h = (h \ k \ l)$.

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice de interesse para se avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

Neste trabalho, o método de Rietveld foi aplicado para o refinamento estrutural e determinação dos parâmetros de rede, volume da célula unitária e posições atômicas das amostras de LTO e YTO tratadas termicamente à 850°C em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio.

3.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível incidente em um material qualquer. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo desta maneira, identificar as estruturas cristalinas por meio de seus modos vibracionais. É uma técnica não destrutiva, rápida, eficiente e de fácil manutenção, sendo por isso muito empregada [115, 116].

Na espectroscopia Raman a atividade está relacionada com a variação do momento de dipolo induzido, ou da polarizabilidade, com a vibração, sendo os modos simétricos em relação ao centro de simetria ativos, ao passo que os antissimétricos são inativos, dando origem à regra de exclusão mútua para moléculas centro simétricas: as vibrações simétricas em relação ao centro de inversão são ativas somente no espectro Raman e as antissimétricas são ativas só no espectro infravermelho [115].

Esta técnica permite a identificação da fase obtida para o material sintetizado neste trabalho, pois mede a diferença de energia necessária para promover a vibração da rede cristalina. Como cada composto possui vibrações características, o espectro Raman fornece a assinatura do material, podendo ser empregado para a sua identificação.

Nesta pesquisa, as medidas de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Synapse (HORIBA Jobin Yvon) acoplado com um microscópio óptico modelo BX41 (Olympus) e equipado com um laser de Nd-YAG ($\lambda = 514,5\text{nm}$) operado em 10mW no Instituto de Química da UFSCar. Para a região compreendida de 50cm^{-1} a 1000cm^{-1} , foram feitas 32 varreduras com resolução espectral de 4cm^{-1} .

Esta técnica não exige preparo da amostra, para a realização da análise, inicialmente desaglomerou-se os pós com o auxílio de um almofariz de ágata. Posteriormente transferiu-se parte desse pó para uma lâmina de vidro, prensando-o com o auxílio de uma lamínula também de vidro. Este procedimento foi realizado para todas as amostras de LTO e YTO na forma de pó.

3.3.6 Espectroscopia de infravermelho (FT-IV)

A radiação no infravermelho promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, no menor estado de energia eletrônica. Numa molécula diatômica tem-se apenas vibração de estiramento podendo-se aplicar a lei de Hooke e a frequência vibracional ou número de onda, η (cm^{-1}), dada de acordo com a equação (3.8):

$$\eta = 1/2\pi c \cdot (f/\mu)^{1/2} \quad (3.8)$$

onde c é a velocidade da luz, f a constante da força da ligação e μ a massa reduzida do sistema. Esta equação pode ser utilizada para calcular o valor aproximado do número de onda (ou frequência) de absorção de determinada ligação [117].

Para existir atividade no infravermelho deve-se ter variação no momento de dipolo com a vibração, na vizinhança da posição de equilíbrio. De modo geral, as vibrações de estiramento resultam em bandas mais intensas do que aquelas de deformações angulares [115, 117].

A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta amplamente utilizada na identificação das estruturas presentes nos materiais que compõem pós ou filmes, além de fornecer informações como mecanismos de interações com analitos de interesse e organização molecular. O instrumento utilizado para a obtenção de um espectro no infravermelho é denominado espectrofotômetro no infravermelho, atualmente com transformada de Fourier, para a obtenção de medidas mais rápidas e confiáveis. As técnicas de reflectância são úteis, pois permitem a obtenção de espectros de qualquer substância sólida ou líquida, através da utilização de acessórios para obtenção de espectros por reflectância total atenuada (*Attenuated Total Reflection* - ATR), sem a necessidade de preparo de amostras [116, 117].

Esta técnica foi escolhida pois permite a análise dos produtos obtidos na decomposição da resina precursora na faixa de temperatura de 700°C à 1000°C, através do acompanhamento da formação das ligações metal oxigênio dos óxidos ou de compostos intermediários como carbonatos. Vale ressaltar que através desta técnica realiza-se a identificação de modos de vibração associados às estruturas moleculares presentes nos materiais estudados.

O espectrômetro usado foi o modelo VERTEX – 70 (Bruker) (LIMAv - UNIFEI - Campus Itabira), programado no modo de transmitância. Não foi necessário o preparo das amostras, uma vez que foi utilizado um porta amostra do tipo ATR.

A Espectroscopia no Infravermelho também foi usada para verificar a presença de carbonil nos filmes óxidos heteroestruturados obtidos neste trabalho empregando o mesmo modo e porta amostra.

3.3.7 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível é uma ferramenta versátil que pode ser aplicada tanto na caracterização quanto na quantificação de diferentes tipos de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos [116]. Os espectros ópticos nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) são de fundamental importância para a compreensão da estrutura de bandas eletrônicas de um sólido.

Portanto, esta técnica permite o estudo dos níveis eletrônicos presentes nos materiais sintetizados neste trabalho através da ionização das amostras neste comprimento de onda, ativando os modos eletrônicos.

As medidas de UV-Vis das amostras de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ tratadas termicamente em diferentes temperaturas e atmosferas foram feitas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo UV-2600, UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu), programado em modo de refletância difusa no LIMAv da UNIFEI – Campus Itabira. Utilizaram-se comprimentos de onda situados na faixa de 190nm a 1400nm para obtenção dos espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere [118]. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%.

3.3.7.1. Cálculo da energia de band gap (E_{gap})

A teoria de Quantização de Energia fundamentada por Planck afirma que a energia de um único fóton E (J ou eV) é determinada pelas equações (3.9) e (3.10) [119]:

$$E = h\nu \quad (3.9)$$

$$E = h \left(\frac{c}{\lambda} \right) \quad (3.10)$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6,6262 \times 10^{-34}$ J.s), ν é a frequência (s^{-1}), c é a velocidade da luz ($c = 2,997 \times 10^8$ m/s) e λ é o comprimento de onda (m).

Quando se trata de fenômenos que abordam a interação de fótons com a matéria, às vezes, é necessário conhecer a absorbância α (adimensional) da substância que está sendo investigada. Para o caso de filmes finos, a lei de Beer-Lambert permite estimar o valor desta variável pela equação (3.11) [120]:

$$\alpha = \left[-\ln \left(\frac{T}{100} \right) \right] / x_F \quad (3.11)$$

onde α (m^{-1} para este caso) é a absorbância, T é a transmitância e x_F a espessura do filme.

Como esta lei não se aplica para as situações em que os materiais estão sob a forma de pó, devido à indefinição do caminho óptico, então a equação (3.11) foi modificada de acordo com a equação (3.12) [120]:

$$\alpha = -\ln \left(\frac{R}{100} \right) \quad (3.12)$$

onde leva-se em consideração a refletância do pó (R) (%).

Tendo conhecimento de todas estas variáveis físicas, a E_{gap} de um óxido semiconductor pode ser calculada qualitativamente pelo método proposto por Wood e Tauc [121]. Conforme estes pesquisadores, a E_{gap} está relacionada com a absorbância e a energia dos fótons pela equação (3.13):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad (3.13)$$

onde A é uma constante e n é uma variável que depende do tipo de transição eletrônica ($n = 1/2, 2, 3/2$ ou 3 para permitida direta, permitida indireta, proibida direta ou proibida indireta, respectivamente).

3.3.8 Microscopia de força atômica (MFA)

No início dos anos 1980 desenvolveu-se a microscopia de varredura por sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*), um conjunto de técnicas analíticas de ampla aplicação, devido à

possibilidade de resolução espacial em escala nanométrica e facilidade de operação em condições ambientais, em meio líquido ou vácuo, produzindo imagens tridimensionais da superfície, promovendo um grande impacto em ciências dos materiais [116].

A microscopia de varredura por força (SFM - *Scanning Force Microscopy*) é uma das técnicas mais recentes no estudo de materiais cerâmicos. A alta resolução da imagem obtida, a facilidade na preparação de amostras para análise e a disponibilidade de instrumentos comerciais de alta qualidade fazem desta técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de materiais.

O microscópio de força atômica (MFA), o primeiro da linha do SFM, abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfícies dos materiais cerâmicos até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. Embora os materiais cerâmicos tenham uma grande importância tecnológica, muito ainda deve ser feito para o melhor conhecimento de sua morfologia e nanoestrutura. É uma técnica relativamente simples e fundamentalmente versátil [116].

As principais vantagens da MFA quando comparada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em três dimensões, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação de amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite medir a espessura de filmes ultrafinos sobre substratos, além do menor custo dos microscópios quando comparado aos microscópios eletrônicos.

Seu funcionamento também está relacionado com as forças de interação entre a sonda e a amostra. Neste tipo de microscópios as imagens são geradas através de medidas das forças de atração ou repulsão entre os átomos da superfície da amostra e ao da sonda que os varre. Essas forças dependem de fatores como distância entre a sonda e a amostra, da geometria da sonda, se existe contaminação causando interferência na formação da imagem e composição dos materiais da sonda e da amostra [116].

A varredura da amostra é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico (*Scanner*), com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultrasensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a sonda na ponta de uma haste (cantilever) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantilever causada pela interação da ponta com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e

um fotodetector, determinam o quanto o cantilever deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantilever no eixo z em conjunto com o sistema de varredura nos eixos x e y do *scanner*, reconstrói-se a imagem por intermédio de recursos computacionais. No modo contato, a força que o cantilever exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, esta força deve ser controlada para que não ocorram danos ao sistema amostra-sonda.

Esta técnica foi escolhida para a realização do estudo da temperatura de cristalização na nucleação e de decomposição da matéria orgânica nos filmes finos heteroestruturados devido a facilidade na visualização da morfologia superficial e determinação de parâmetros como tamanho médio de partículas e rugosidade, podendo-se assim verificar a homogeneidade superficial das amostras

Os equipamentos empregados foram um microscópio de força atômica Digital Instruments, modelo Nanoscope III A do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Campus Araraquara, e um microscópio de força atômica (MFA) modelo SPM-9700, (Shimadzu), em modo não contato do LIMAv- UNIFEI – *Campus Itabira*. As imagens coletadas referem-se a área de $1\mu\text{m}^2$.

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A investigação microscópica é uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais, facilitando a correlação entre a microestrutura com diversas características e propriedades [44]. Permite a obtenção de imagens que revelam além das características microestruturais e morfológicas da superfície de uma amostra, sua topografia, evidência de inomogeneidades, porosidade, tamanho de grão, disposição de aglomerados e variação da composição química.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica na qual a superfície de uma amostra pode ser examinada e varrida por um feixe colimado de elétrons. Assim, é utilizada para capturar e interpretar alguns sinais emitidos durante a interação do feixe de elétrons com a amostra. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons (elétrons Auger, elétrons secundários e elétrons retroespalhados), raios X (raios X característicos e radiação fredda de raios X), luz (ultravioleta, visível e infravermelho) ou calor. Com alguns desse sinais é possível observar e caracterizar a amostra em relação à morfologia superficial, organização estrutural e composição química [116].

O feixe de elétrons refletido é coletado e exibido em uma mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (similar a uma tela de televisão). A imagem que aparece na tela, a qual pode ser fotografada, representa a superfície característica do espécime. A superfície pode ou não ser polida, mas deve ser eletricamente condutiva; um recobrimento de superfície metálica extremamente fino deve ser aplicado para materiais não condutivos.

A técnica de MEV foi utilizada com o objetivo de determinar a espessura dos filmes óxidos heteroestruturados, bem como avaliar a interdifusão entre as camadas de diferentes materiais.

A varredura foi efetuada em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Topcon SM-300 (Unesp - Instituto de Química - Araraquara) utilizando-se elétrons retroespalhados, com voltagem de aceleração de 5 e/ou 8kV e com aumento de 20.000X, 50.000X, 100.000 e 200.000X. As análises foram realizadas na superfície de fratura das amostras, tendo sido os filmes finos previamente cortados. A espessura de cada filmes foi posteriormente determinada pela análise das seções transversais obtidas nas imagens de micrografia com o auxílio do *software* ImageJ.

3.3.10 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer* – VSM) é um instrumento de medida de magnetização das amostras em função do campo magnético ou da temperatura. Atualmente, este método de medida é amplamente empregado devido a sua versatilidade e viabilidade [67]. Este equipamento é baseado na variação de fluxo magnético em uma bobina de detecção quando uma amostra magnetizada vibra nas proximidades da bobina [122]. Curvas de magnetização em função da temperatura ou em função do campo aplicado podem ser obtidas para conseguir informações sobre o tipo do material estudado [123].

Esta técnica foi escolhida pois permite obter informações sobre as propriedades magnéticas das amostras, tais como histerese, saturação e campo coercivo.

As medidas de magnetização através de VSM foram feitas no Laboratório de Filmes Finos do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com o apoio e a colaboração do Prof. Doutor Urbano Miguel Tafur Tanta, com o campo magnético aplicado no plano do filme. Para a caracterização magnética foi utilizado um magnetômetro da Quantum Design que permite realizar medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético aplicado de até 3T. Possui um programa de controle e medida de fácil utilização pelos usuários

e tem alta sensibilidade na medida de magnetização. Com estas medidas pode ser determinada as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para valores $-4 \leq H$ (kOe) ≤ 4 . A caracterização magnética das amostras foi realizada em diferentes temperaturas.

3.3.11 Caracterização piezoelétrica

Na microscopia de piezoresposta, a ponteira trabalha no modo contato, com o sistema de realimentação mantendo a força entre a microhaste e a amostra constante. Durante a varredura, uma diferença de potencial é aplicada entre um eletrodo inferior, depositado na amostra, e a própria ponteira. Se a amostra estudada for piezoelétrica, essa diferença de potencial gera uma vibração na amostra que é transmitida para a microhaste e detectada pelo fotodetector. Duas respostas podem ser captadas pelo microscópio: uma vertical, em geral dada pelas deformações da amostra na direção vertical (fora do plano) e uma lateral, geralmente dada pelas deformações no plano [124].

Para um sistema de referência laboratorial, no qual o eixo Z é definido como o eixo perpendicular ao plano da amostra a ser analisada, e os eixos X e Y como duas direções perpendiculares entre si, localizadas no plano da superfície da amostra, ao se aplicar uma diferença de potencial entre um eletrodo na parte inferior da amostra e a ponteira, as deformações piezoelétricas do material interagem com a ponteira, gerando três tipos de deformação na microhaste. A primeira é a deflexão gerada por deformações na direção Z, a qual é captada como um sinal vertical no fotodetector. O segundo tipo é a torção gerada por deformações no plano, na direção perpendicular ao eixo longitudinal da microhaste, a qual é captada como um sinal lateral no fotodetector. O terceiro tipo de deformação ocorre também no plano, na direção paralela ao eixo longitudinal da microhaste [124].

A sensibilidade de deflexão e torção na microhaste geralmente é diferente, porém ambas as repostas podem ser consideradas, em uma primeira aproximação, lineares com a deformação da amostra. Sendo possível calibrar a sensibilidade da microhaste para a realização de medidas qualitativas da deformação gerada pelo campo elétrico [124].

Esta técnica foi escolhida pois permite determinar o coeficiente de piezoeletricidade efetivo remanescente de materiais piezoelétricos. As medidas de microscopia de piezoresposta (PFM) foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica no módulo de resposta piezoelétrica para acompanhar a deformação do filme fino. A determinação da deformação foi realizada aplicando-se uma tensão **ac**, na ponta condutiva do *cantilever*. Deste modo, pode-se

aplicar diferentes tensões, com várias amplitudes e polaridades, por intermédio da microhaste para induzir a uma polarização local no filme. O sinal defletido do *cantilever* é proporcional à polarização do material ferroelétrico, ao longo da direção do campo elétrico gerado pela tensão **ac**, permitindo o mapeamento em três dimensões de qualquer distribuição de polarização na superfície da amostra. Uma tensão externa causa uma vibração na amostra com a mesma frequência devido ao efeito piezelétrico direto. A vibração da amostra, com a aplicação de uma tensão **ac**, tem uma componente do segundo harmônico devido ao efeito eletrostrictivo e da constante dielétrica. Para polarização local uma tensão **dc** deve ser aplicada na amostra.

Para a realização das medidas utilizou-se um microscópio Digital Instruments Nanoscope IVA Multimode, Empresa Symetrix - Colorado Springs) equipado com *cantilever* de silício, recoberto com uma liga de Pt/Ir, para condução elétrica. A força constante típica para estes *cantilever* é de aproximadamente 5,0N/m, com força de contato variando de 70 - 100nN. Medidas do coeficiente piezoelétrico inverso, em função da aplicação de uma tensão **ac** foram avaliadas para os filmes finos com melhores propriedades

3.3.12 Curva característica I-V

Para a realização das medidas, dispositivos CeRAM com estruturas simples de capacitores do tipo metal-isolante-metal (MIM) foram construídos e sondadas diretamente de cima para baixo. Os dispositivos foram construídos inserindo-se um eletrodo superior de platina (Pt), depositado por pulverização, nos filmes finos heteroestruturados com melhores propriedades. O contato elétrico com os dispositivos foi feito usando uma estação de microsonda com precisão de sondagem de até 1µm.

As propriedades de comutação resistiva foram caracterizadas com base nas medições de corrente - tensão (I-V) realizadas pela varredura da tensão positiva (histerese positiva) ou tensão positiva e reversa (histerese total) com um analisador de parâmetros semicondutores HP4155B (SPA). Para realizar o ciclo de histerese e ciclos de pulso de baixo volume nos dispositivos, o controle do instrumento LabVIEW foi utilizado para operação do SPA e coleta de dados. As medições de I-V foram realizadas usando um medidor de LCR e o *software* Symetrix OTHELLO para coleta de dados. O ciclo de pulso de alto volume foi realizado usando um gerador de padrões de pulso e um osciloscópio para monitorar a entrada e saída.

As medidas de resistência comutativa foram realizadas aplicando-se uma voltagem **ac**, que induziu a uma curva de histerese no estado “ON” e “OFF”. Deste modo, pode-se aplicar

diferentes voltagens, com várias amplitudes e varreduras, por intermédio de um micromanipulador para induzir o contato elétrico na parte superior do filme. A voltagem aplicada no filme depende essencialmente da distância entre os eletrodos e de sua área para proporcionar um excelente sinal durante as medidas. O sinal defletido no filme é proporcional aos transportadores de carga, elétrons e buracos, permitindo o mapeamento em modos “SET” e “RESET” da memória correlacionada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medidas de caracterização das resinas e dos pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos e dos filmes finos heteroestruturados obtidos pela deposição das resinas através da técnica de *spin coating*. A caracterização dos pós foram realizadas pelas técnicas TG/DTA, DRX, refinamento pelo método de Rietveld, espectroscopia FT-IV, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia UV-vis. Os filmes finos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia FT-IV, MFA e MEV-FEG. Suas propriedades foram avaliadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM), medidas piezoelétricas e de corrente *versus* tensão de polarização.

4.1 Caracterização das resinas

Os resultados de caracterização das resinas estão ilustrados nos itens seguintes.

4.1.1 Viscosidade

A técnica de *spin coating* consiste no escoamento de líquidos sob rotação centrífuga, no qual a viscosidade do líquido influencia na espessura do filme fino depositado. Assim, as soluções precursoras de LTO e YTO tiveram suas viscosidades ajustadas a temperatura ambiente com o auxílio de um reômetro de Brookfield.

Os dados dos gráficos da Figura 24 apresentam uma relação linear, melhor observado pela linha vermelha obtida através do modelo de ajuste linear, entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento (γ) das duas soluções precursoras, significando que, segundo Lawrence e Zhou [125], estes fluidos não terão sua viscosidade dinâmica alterada pela ação de forças externas, tais como a força centrífuga proveniente do método de deposição por *spin coating*.

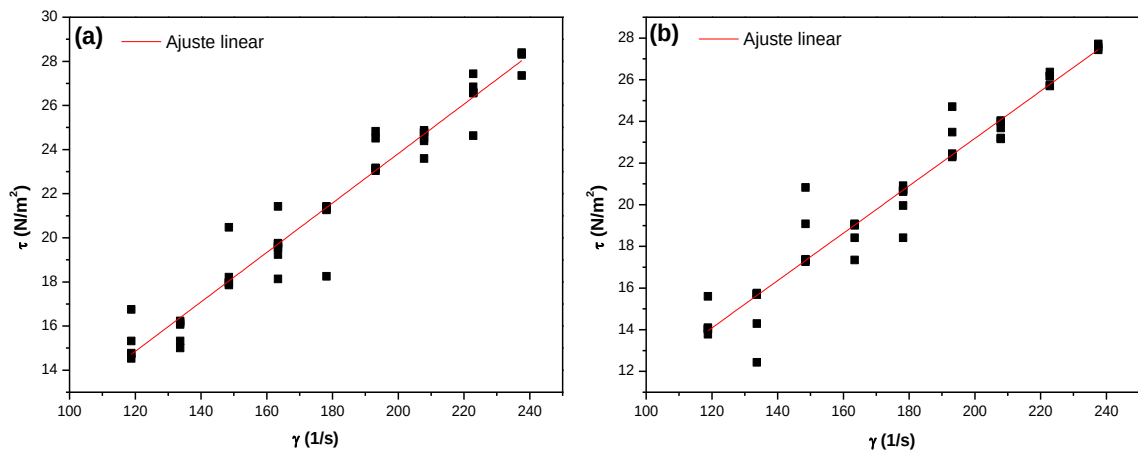


Figura 24 - Gráfico da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento da resina (a) LTO e (b) YTO.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Outra relação muito comum é o da viscosidade *versus* a taxa de cisalhamento, denominado de curva de viscosidade [124], apresentada na Figura 25 para ambas soluções. Através desta relação pode-se melhor classificar o fluido devido as características dos diferentes tipos de fluidos não-Newtonianos. Quando a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento tem-se o comportamento pseudoplástico, enquanto que quando o contrário ocorre, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, tem-se o comportamento dilatante [105].

Através da Figura 25 constata-se que as viscosidades apresentam comportamentos idênticos para diferentes taxas de cisalhamento. Como consequência disso, pode-se inferir que o método de *spin coating* não sofrerá grandes interferências negativas devido ao comportamento do fluido, uma vez que é preciso acelerá-lo até se atingir a velocidade de deposição, neste trabalho foi empregada uma velocidade de rotação de 5000rpm.

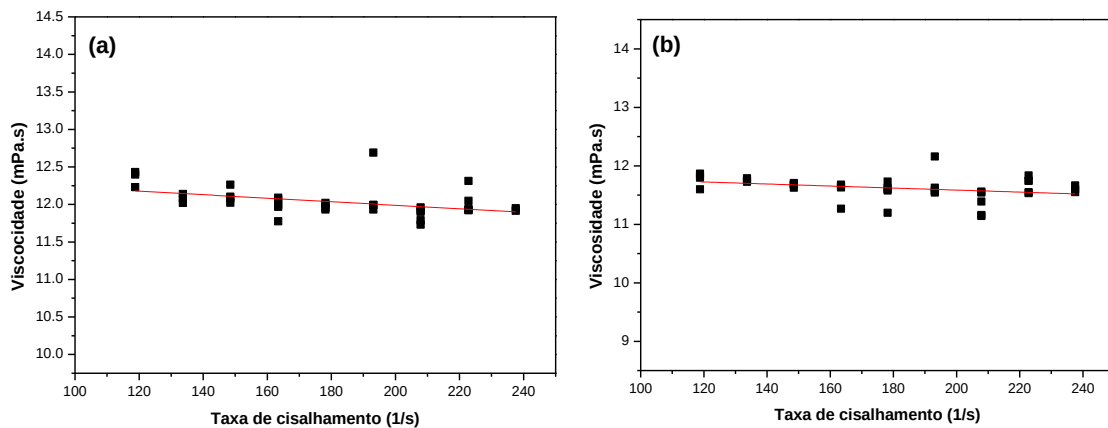


Figura 25 - Gráfico da viscosidade pela velocidade de rotação da resina (a) LTO e (b) YTO.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Figura 25 ilustra que ambas as resinas precursoras apresentam, na realidade, um comportamento não-Newtoniano, uma vez que apresentam uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo menor para o LTO do que para o YTO. Logo, estas resinas precursoras podem ser classificadas como um fluido pseudoplástico, tais como as emulsões e diversos tipos de suspensões.

Os fluidos de comportamento não-Newtoniano, escoando sobre uma plataforma giratória na posição horizontal, podem ser descritos pelo modelo de Lei de Potência, apresentado na equação (4.1).

$$\eta = m \cdot \gamma^{(n-1)} \quad (4.1)$$

Onde a constante **m** é a constante reológica que representa a consistência do fluido e **n** o índice de potência. Quanto maior o valor da constante reológica, maior a viscosidade efetiva do fluido [105]. Esta característica classifica o fluido como não-Newtoniano, em que deve ser realizado o ajuste de lei das potências nos dados experimentais.

A partir dos dados da regressão linear das curvas tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, da Figura 24, determinou-se a viscosidade dinâmica das resinas de LTO e YTO. A consistência do fluido, o índice de potência e a viscosidade aparente também foram determinadas. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores da viscosidade das resinas precursoras de LTO e YTO.

Amostra	Regressão linear		Lei das potências		
	Viscosidade dinâmica (cP)	R	Consistência (mPa.s ⁿ⁻¹)	Índice de potência	Viscosidade aparente (cP)
LTO	12,96	0,95	16,1	0,67	11,71
YTO	11,94	0,95	21,3	0,88	11,55

FONTE: Próprio autor, 2019.

Portanto, apesar das resinas precursoras apresentarem um comportamento não-Newtoniano, sendo classificadas como pseudoplásticas, ambas apresentam uma variação muito pequena na viscosidade devido ao aumento da taxa de cisalhamento. Portanto, para a taxa de cisalhamento empregada no processo de deposição por *spin coating* seu comportamento não vai gerar interferências negativas para a deposição das resinas, devido as forças centrífugas. Observa-se que os valores de viscosidade estão próximos, apesar de não serem idênticos, para valores altos de taxa de cisalhamento. Valores próximos é ideal, uma vez que uma resina será depositada sobre a outra, após uma pré-calcinação empregando três chapas de aquecimento com diferentes temperaturas, para posteriormente ser levado ao forno tipo mufla para o processo de cristalização.

4.2 Caracterização dos pós

Os resultados de caracterização dos pós estão ilustrados nos itens seguintes.

4.2.1 Análise térmica

Após a síntese, foram realizadas análise térmica diferencial simultânea (TG/DTA) das resinas precursoras com a finalidade de estimar a temperatura necessária para a calcinação dos materiais. Para a obtenção de filmes finos com alta cristalinidade e boa morfologia, realizou-se um estudo sistemático com os pós de LTO e YTO.

É importante estabelecer, inicialmente, as condições de cristalização das fases trabalhando-se com os pós, uma vez que nos filmes pode ocorrer problemas devido à interação entre o material precursor e o substrato, tais como geração de fases secundárias, orientação preferencial e epitaxia que interferem na caracterização da fase cristalina devido a presença de

picos de difração diferentes das fichas cristalográficas, no banco de dados da ICSD, das fases LTO e YTO.

O comportamento térmico dos pós precursores de LTO e YTO sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e previamente calcinados a 300°C por 2 horas foram avaliados por TG/DTA para identificar o intervalo de temperatura de decomposição do polímero e formação da fase cristalina. Em resumo, eles podem ser subdivididos em hidrólise, condensação, oxidação e reações de combustão. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 26 e 27. É possível definir os intervalos de temperatura nos quais ocorrem os eventos térmicos de perda de massa em função da faixa de temperatura e inferir sobre quais compostos são responsáveis pela perda de massa.

A curva da TG do LTO (Figura 26) indica perda de massa de aproximadamente 78,15% entre 35°C e 800°C, enquanto a curva do YTO (Figura 27) indica perda de massa de aproximadamente 82,00% entre 35°C e 827°C.

De acordo com a curva da TG do LTO observa-se que a decomposição dos precursores ocorre em quatro etapas: a primeira, que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 150°C, pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida; a segunda de 150°C até aproximadamente 400°C, que pode estar relacionada a reações de hidrólise e perda de água e etilenoglicol gerados pela reação de esterificação e condensação; a terceira ocorre no intervalo de 400-540°C e refere-se à decomposição da cadeia do poliéster e das carboxilas ligadas aos metais com consequente formação de uma fase estável metal-oxigênio, estando relacionadas às reações de oxidação e combustão e uma quarta em aproximadamente 775°C que pode ser atribuída à perda de material orgânico residual. Dessa forma, para a obtenção da fase cristalina desejada, estes resultados sugerem uma calcinação acima de 775°C. A partir desta temperatura observa-se uma fase termoestável, com os precursores reagindo entre si levando à uma fase cristalina e monofásica com a elevação da temperatura. Observa-se pela curva DTA uma primeira região endotérmica até 100°C causada pela volatilização e dessorção da água (Etapa I), uma grande faixa exotérmica (250-500°C) com o primeiro pico (~ 350°C - Etapa II) causado pela evaporação e decomposição de substâncias orgânicas e o segundo pico (~ 450°C - Etapa III) causado pela liberação das espécies orgânicas. Um terceiro pico exotérmico era esperado em temperaturas acima de 770°C, relacionadas ao processo de cristalização (Etapa IV), que não é visualizado provavelmente devido à baixa taxa de aquecimento empregado na realização das medidas [126].

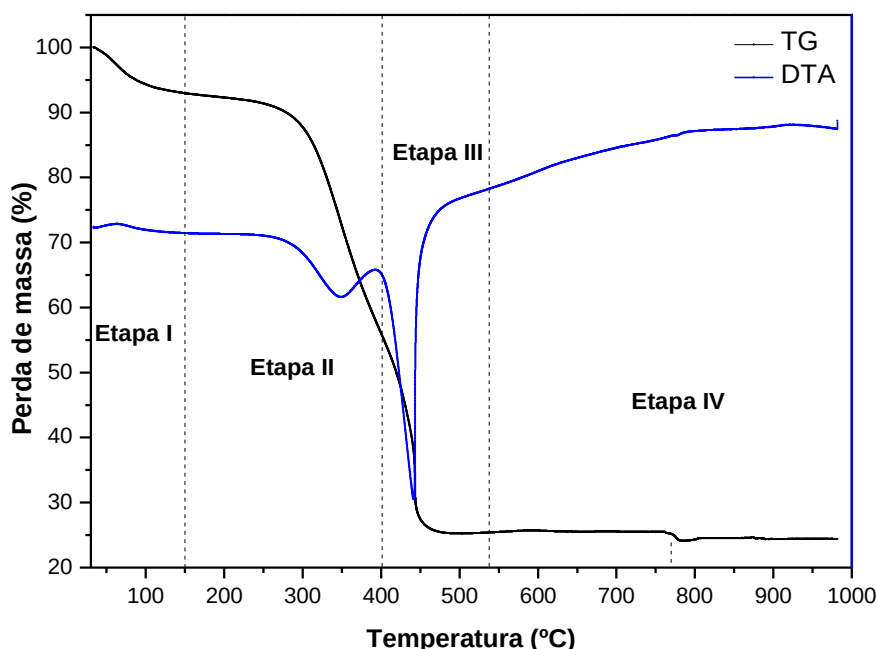


Figura 26 – Curvas TG/DTA do LTO preparado pelo método dos precursores poliméricos e pré calcinado a 300°C por 2 h obtida em ar sintético.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A perda de massa ocorrida até aproximadamente 150°C está associada a perda de água e gases adsorvidos na superfície do pó. Uma perda mais acentuada ocorrida entre 150 e 540°C está associada a perda de parcela orgânica proveniente das cadeias carbônicas originadas no processo de síntese, conforme apresentado por Nascimento *et al.* [127] em seu estudo de pós de SnSrO_3 sintetizados pelo mesmo método. Observa-se que o material apresenta uma pequena perda de massa em aproximadamente 775°C.

Para o YTO a análise TG/DTA representada na Figura 27 indica que a decomposição deste precursor ocorre praticamente com as mesmas etapas de perda de massa apresentada para o LTO. A única diferença significativa para as duas curvas é que para o YTO a decomposição da matéria orgânica e formação da fase estável metal-oxigênio estende-se até 805°C sem que ocorra perda de massa. Dessa forma, para a obtenção da fase cristalina desejada, estes resultados sugerem uma calcinação acima de 805°C.

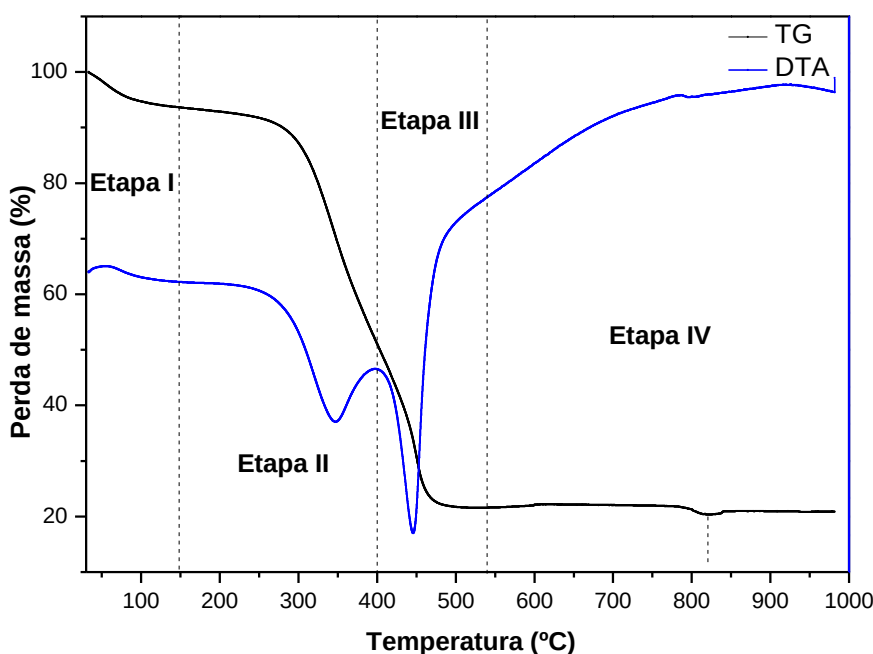


Figura 27 – Curvas TG/DTA do YTO preparado pelo método dos Precursores Poliméricos e pré calcinado a 300°C por 2 h obtida em ar sintético.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Milicevic *et al.* [126], estudando a cinética de cristalização não isotérmica de pós de $Y_2Ti_2O_7$ obtidos pelo método Pechini obtiveram curva termogravimétrica semelhante, com degradação de compostos orgânicos e remoção de água até 477°C, com uma perda significativa de massa, tendo sido um segundo pico exotérmico observado à 847°C correspondendo ao processo de cristalização para a obtenção da fase $Y_2Ti_2O_7$.

A Tabela 5 apresenta a faixa de temperatura na qual ocorrem os eventos térmicos de perda de massa para as resinas LTO e YTO preparadas neste trabalho.

Tabela 5 – Eventos térmicos de perda de massa para as resinas LTO e YTO.

Amostra	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Evento térmico
LTO	Ambiente até 150	6	Perda de H ₂ O
	150-400	34	Perda de H ₂ O, etilenoglicol e degradação do polímero
	400-540	36	Degradação do polímero
	775	2	Perda de matéria orgânica residual/Cristalização
	>780°C	-	22% de massa residual
YTO	Ambiente até 150	4,7	Perda de H ₂ O
	150-398	37,2	Perda de H ₂ O, etilenoglicol e degradação do polímero
	398-542	37,9	Degradação do polímero
	805	1,5	Perda de matéria orgânica residual/Cristalização
	>810°	-	18,7% de massa residual

FONTE: Próprio autor, 2019.

4.2.2 Análise de difração de raios X

As resinas precursoras preparadas pelo método dos precursores poliméricos foram previamente tratadas termicamente a 300°C e posteriormente calcinadas a 700, 750, 800, 850, 900, 950 e 1000°C por 2 horas em atmosfera de ar estático, segundo os resultados obtidos da análise térmica. As amostras tratadas termicamente nestas condições foram caracterizadas por difratometria de raios X, possibilitando o acompanhamento da formação de fases e cristalização do composto de acordo com a temperatura de tratamento térmico. Os difratogramas de raios X estão apresentados nas Figuras 28 e 29.

Os pós tratados termicamente a 300°C apresentaram coloração marrom, indicativo da presença de carbono residual, ou seja, ocorreu a decomposição parcial dos orgânicos do processo de polimerização, sendo os compostos ainda amorfos nesta temperatura, conforme observado pelos padrões de DRX das Figuras 28 e 29. Quando tratadas termicamente a partir de 700°C, os pós apresentaram coloração branca indicando a decomposição da matéria orgânica, apresentando-se na forma cristalina.

A evolução da fase cristalina do LTO pode ser observada na Figura 28 que apresenta os padrões de DRX dessas amostras. Como pode ser observado nestes difratogramas, os pós são amorfos até a temperatura de 700°C, pois não apresentam formação de fases cristalinas, tornando-se cristalino a partir da temperatura de 750°C, podendo-se afirmar que a cristalização desta amostra ocorre em temperaturas entre 700 e 750°C, conforme verificado anteriormente pela análise termogravimétrica. Os pós, a partir de 750°C, são cristalinos, periódicos a longas distâncias e monofásicos, sendo os picos de difração e os planos cristalográficos indexados a estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1$, da ficha cristalográfica ICSD cartão padrão 1950 [128] da estrutura monoclinica perovskita em camadas, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Estes difratogramas são semelhantes ao obtidos por Yang *et al.* [129] para o $(\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sintetizado pelo método sol-gel facilitado com ácido cítrico para estudo de fotoluminescência tratado termicamente em atmosfera de ar a 800°C por 3h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Neste trabalho eles também foram indexados à estrutura monoclinica do $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Li *et al.* [130] também obtiveram difratogramas semelhantes estudando propriedades luminescentes de cristais de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ com estrutura monoclinica, sintetizado pelo método sol-gel. A 700°C o material também se encontrava amorfo, apresentando-se cristalino à 800°C com a fase $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de estrutura monoclinica.

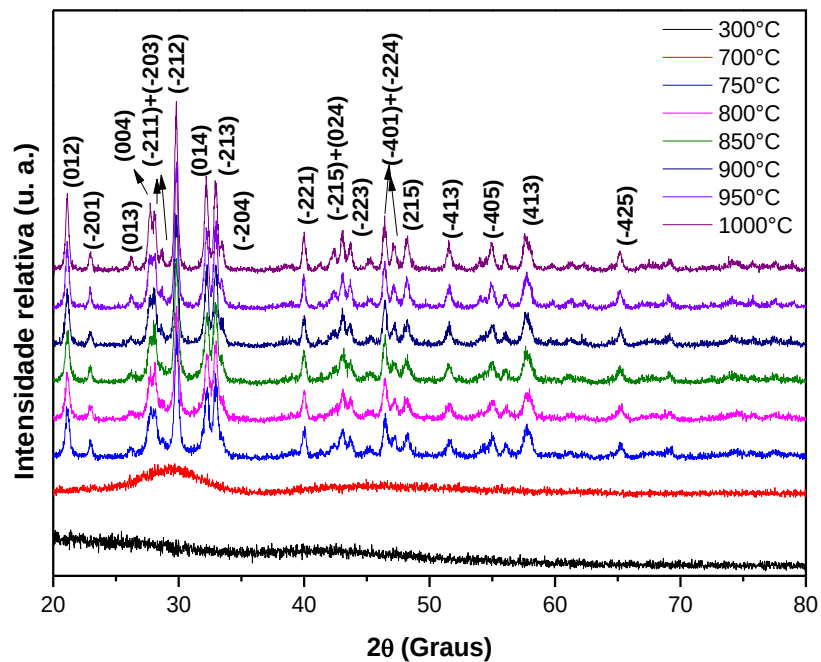


Figura 28 – Difratoigramas de raios X dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Figura 29 apresenta os padrões de DRX das amostras de YTO. Como pode ser observado nestes difratogramas, os pós são amorfos até a temperatura de 750°C, tornando-se cristalino a partir da temperatura de 800°C, podendo-se afirmar que a cristalização desta amostra ocorre em temperaturas entre 750 e 800°C. Os pós, a partir de 800°C, são cristalinos, periódicos a longas distâncias e monofásicos, sendo os picos de difração e os planos cristalográficos indexados a estrutura cúbica, grupo espacial $Fd-3m$, da ficha cristalográfica ICSD cartão padrão 14242 [131] da fase pirocloro, $Y_2Ti_2O_7$.

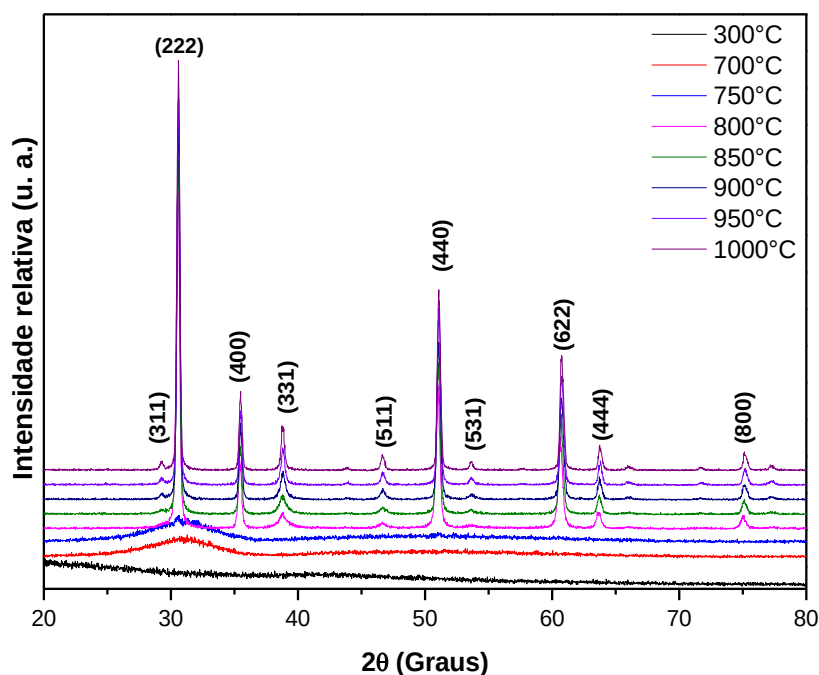


Figura 29 – Difratoformas de raios X dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Milicevic *et al.* [126] obtiveram padrões de DRX semelhantes para nanopós de $Y_2Ti_2O_7$ preparados pelo método Pechini tratados termicamente à 880°C por 4h. Os padrões de difração também apresentavam picos estreitos indicando a cristalização da fase pirocloro, idêntica aos padrões de difração obtidos a partir de 800°C neste trabalho.

Wang *et al.* [132] também obtiveram $Y_2Ti_2O_7$ empregando o método de síntese sol-gel, apresentando-se o material com uma estrutura amorfa à 700°C e cristalina à 800°C quando tratados termicamente por 1h. O material foi indexado à fase pirocloro com estrutura cristalina monofásica e cúbica de fase centrada pertencente ao grupo espacial Fd-3m.

Estes resultados mostram que o método dos precursores poliméricos levou a formação da fase perovskita em camadas e pirocloro para os pós de LTO e YTO, respectivamente, tratados termicamente na atmosfera de ar estático. Por este motivo os pós tratados termicamente à 850°C também foram tratados termicamente com fluxo de oxigênio. Como citado por Silva [90], alguns autores optam por fazer as calcinações sob atmosfera oxidante para controlar, ou até mesmo evitar, a formação de carbonatos na estrutura do material.

A Figura 30 compara os difratogramas de raios X dos pós de LTO tratados termicamente em ar estático e em fluxo de oxigênio à 850°C por 2 h. O fluxo de oxigênio não afetou na fase resultante, pois ambos pós apresentam picos de difração referentes à estrutura monoclinica

perovskita em camadas. Não pode ser observada grande diferença na posição dos picos, mas quando se observa os picos de maior intensidade, os pós calcinados ao ar apresentam picos mais estreitos e com intensidade inferiores, denotando a presença provavelmente de pós com maior tamanho de partícula.

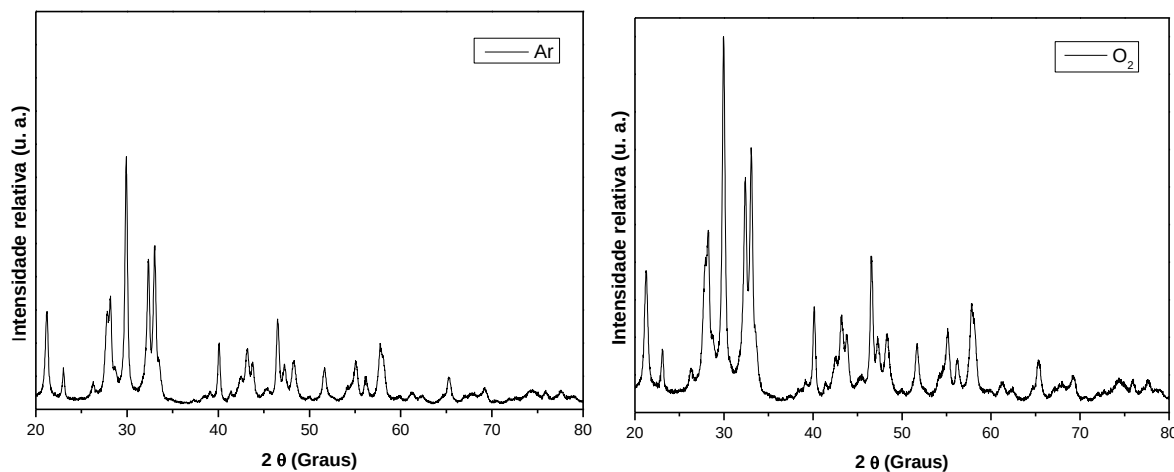


Figura 30 - Difratomogramas de raios X dos pós de LTO tratados termicamente à 850°C em ar estático e em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Os resultados indicam que a atmosfera de oxigênio não influenciou na fase LTO e na cristalinidade, tendo interferido apenas no tamanho de partícula. Portanto, os resultados experimentais demonstram que a fase LTO tem uma estrutura estável, talvez a quantidade de oxigênio dentro da estrutura monoclinica estivesse saturada, assim como na estrutura romboédrica obtida pela Ref. [133], de modo que não houvesse lugar para oxigênio extra e, consequente, formação de vacâncias de oxigênio.

A Figura 31 compara os difratogramas de raios X dos pós de YTO tratados termicamente em ar estático e em fluxo de oxigênio à 850°C por 2 h. O fluxo de oxigênio também não afetou na fase resultante, pois ambos pós apresentam picos de difração referentes à estrutura cúbica da fase pirocloro. Novamente não pode ser observada grande diferença na posição dos picos, mas os pós calcinados ao ar apresentam picos com maior intensidade, denotando a presença de cristais com maior tamanho de partícula e maior grau de cristalinidade.

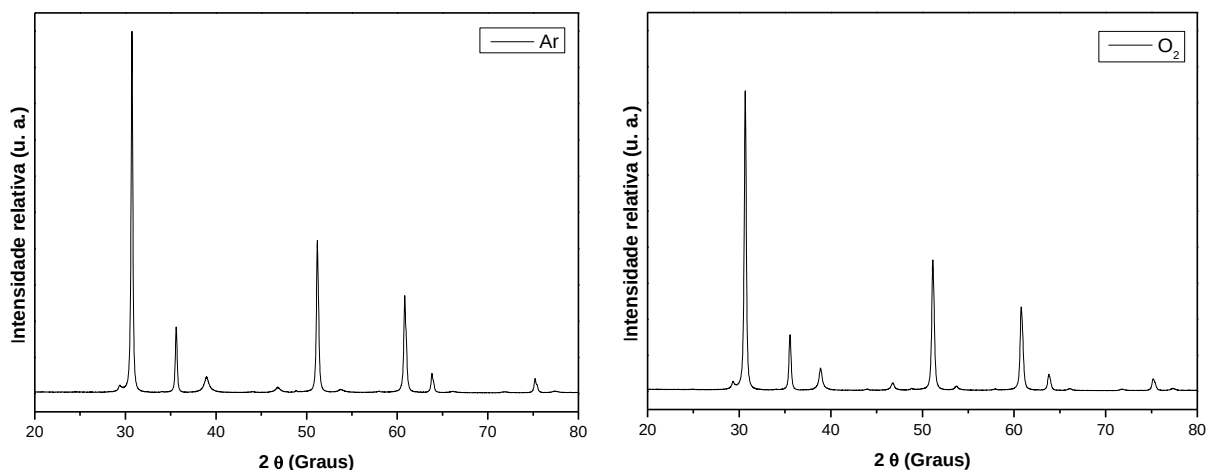


Figura 31 - Difratogramas de raios X dos pós de YTO tratados termicamente à 850°C em ar estático e em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Os resultados indicam que a atmosfera de oxigênio não influenciou na fase YTO, apenas na cristalinidade e tamanho de partícula. Entretanto, de acordo com Merka *et al.* [134] a presença de desordem catiônica neste material tende a gerar uma transição estrutural da estrutura cúbica do pirocloro para uma estrutura fluorita defeituosa (grupo espacial $Fm\bar{3}m$). Uma forma de verificar a extensão da distorção catiônica do sítio B é através da determinação da proporção $I(400)/I(331)$, pois a reflexão (400) faz parte tanto do padrão do pirocloro como do padrão da fluorita, enquanto a reflexão (331) aparece exclusivamente no padrão do pirocloro. Os valores da proporção $I(400)/I(331)$ são de 3,26 e 2,14, para o material calcinado em ar estático e em fluxo de oxigênio, respectivamente. Portanto, verifica-se que o material calcinado em ar estático tende a apresentar uma maior distorção catiônica devido ao maior valor da proporção de intensidade dos raios X do que o material calcinado em fluxo de oxigênio.

Percebe-se que o fluxo de oxigênio favorece a formação da estrutura monoclinica perovskita em camadas dos pós de LTO, aumentando a intensidade dos picos desta fase, enquanto que para os pós de YTO a calcinação em ar estático favorece a formação da estrutura fluorita distorcida além da cúbica da fase pirocloro, como pode ser observado pelos difratogramas de raios X.

A estrutura cristalográfica para os pós de LTO e YTO cristalinos foram examinadas usando o método de Rietveld e comparada com a literatura.

4.2.3 Refinamento de Rietveld

O refinamento de Rietveld é um método em que as medições de perfil da intensidade do pó permitem estimar uma aproximação do modelo estrutural para a estrutura real [135]. Os parâmetros de rede, posições e ocupações atômicas dos pós de LTO e YTO tratados termicamente a 850°C por 2 horas em ar estático e em fluxo de oxigênio foram determinados por refinamento estrutural usando o método de Rietveld. As Figuras 32 e 33 ilustram o resultado do refinamento.

Esses gráficos consistem da sobreposição do padrão observado (mostrado por pontos em verde) e o padrão calculado (mostrado por uma linha contínua vermelha), segmentos de linha verticais que mostram as posições dos picos de Bragg, e mais abaixo está a diferença entre os difratogramas observado e calculado (linha contínua rosa) [136].

A Figura 32 apresenta os gráficos de Rietveld obtidos após o refinamento dos pós de LTO em diferentes atmosferas. A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente ao padrão ICSD n° 1950 [128] utilizado para o cálculo de Rietveld, apresentando uma diferença maior entre os picos observado e calculado (linha contínua rosa) nas regiões de ângulos mais baixos que apresentam os picos mais intensos. De acordo com Lemos [137], as características dos padrões de picos estreitos e com amplitude da intensidade podem ocasionar no aumento da diferença nessas regiões. Os gráficos mostram uma boa concordância entre os padrões observados de DRX e os resultados do ajuste teórico, o que indica o sucesso do método de refinamento de Rietveld que é verificado por pequenas diferenças próximas a zero na escala de intensidade, conforme ilustrado por uma linha ($Y_{\text{Obs}} - Y_{\text{Calc}}$). Esses resultados demonstram que realmente houve a formação da estrutura monoclinica perovskita em camadas para ambas as amostras, como indicado nos difratogramas de raios X.

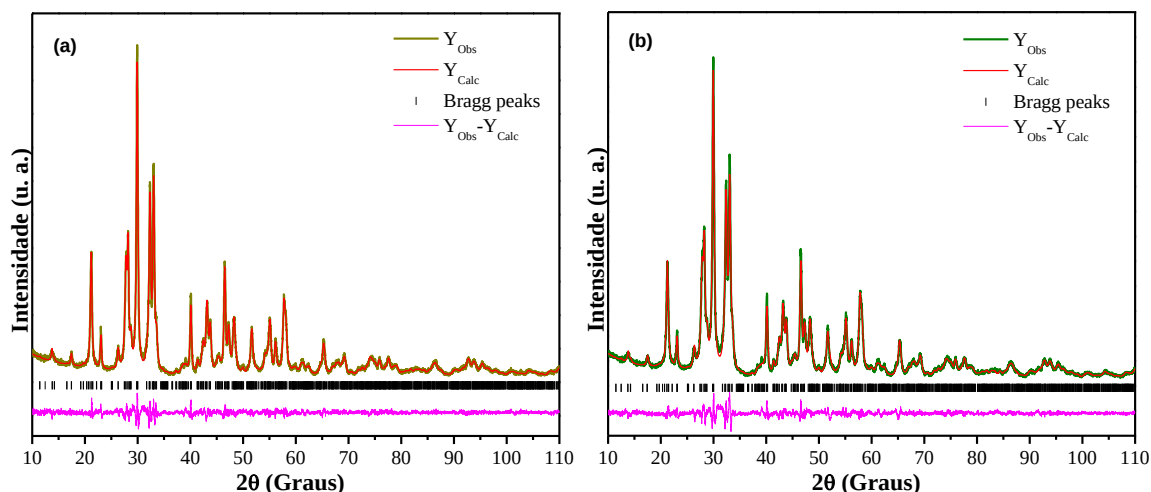


Figura 32 – Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado e calculado para os pós de LTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 850°C por 2 horas (a) em ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Além da visualização gráfica, a Tabela 6 mostra os valores dos índices estatísticos de qualidade do refinamento (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2). Os índices R são definidos por Larson e Von Dreele [110]. Sabe-se que a qualidade do refinamento pode ser verificada pelo índice χ^2 , que indica que quanto mais próximo do valor de 1,00 melhor foi o refinamento. O valor de χ^2 é igual a 1,37% e 1,58%, para a amostra calcinada em ar estático e em fluxo de oxigênio, respectivamente, sendo considerado aceitável, do ponto de vista da qualidade do refinamento. Valores típicos de R_{exp} e R_{wp} para refinamentos utilizando difração de raios X variam de 10 a 20%. Valores permissíveis para R_{Bragg} em análises de Rietveld via difração de raios X chegam aos 9%. Dessa forma, constata-se que os valores obtidos estão de acordo com os valores aceitáveis para uma boa qualidade do refinamento estrutural.

Tabela 6 - Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de LTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 850°C por 2 horas em ar estático e em fluxo de oxigênio.

Amostra	Atmosfera	R_{Bragg} (%)	χ^2 (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)
LTO	Ar	3,50	1,37	7,12	5,50
LTO	Oxigênio	4,16	1,58	6,54	5,07

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Tabela 7 apresenta os dados dos parâmetros de rede e volume da célula unitária. Os parâmetros de rede a, b e c e os ângulos entre os parâmetros de rede encontrados aqui para os pós de LTO são similares aos encontrados por Li *et al.* [138]. Observa-se que praticamente não houve variação nos valores dos parâmetros de rede e, conseqüentemente, volume da célula

unitária, demonstrando que a atmosfera não influenciou na obtenção da estrutura monoclinica perovskita em camadas, uma vez que as amostras apresentam valores próximos aos apresentados na literatura [128, 138]. A variação mais perceptível nos dados está nos valores do ângulo γ , em comparação com a ficha ICSD 1950, que apresenta uma pequena redução para a amostra calcinada em ar estático e aumento para a calcinada em fluxo de oxigênio, demonstrando que esta última amostra apresenta uma maior distorção devido ao maior ângulo, conforme mencionado por Li *et al.* [138]

Tabela 7 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld dos pós de LTO.

Amostra	Parâmetros de rede					Volume célula unitária (Å ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	
Ar	7,81443(22)	12,9966(8)	5,53926(20)	90	98,511(5)	556,38(33)
Oxigênio La ₂ Ti ₂ O ₇	7,81216(23)	13,0055(8)	5,53934(21)	90	98,777(5)	556,21(4)
ICSD 1950 - [128]	7,800(3)	13,011(4)	5,546(2)	90	98,60(2)	556,51

FONTE: Próprio autor, 2019.

Outras informações importantes fornecidas a partir do refinamento são as ocupações e posições atômicas dos átomos que compõem a rede cristalina. A Tabela 8 ilustra as ocupações e posições atômicas para cada átomo presente na rede cristalina da estrutura monoclinica perovskita em camadas. Sabe-se que o LTO apresenta uma estrutura perovskita em camadas distorcidas, sendo cada uma delas formada pelo empilhamento de quatro octaedros de oxigênio TiO₆ ao longo do eixo a. Nesta estrutura existe dois tipos de átomos de lantânio, conforme mostrado na Tabela 8, um ligado aos octaedros de oxigênio TiO₆ e o outro em intercamadas que conectam duas camadas [138]. Não se observa variações nas posições atômicas destes átomos de lantânio, mas pequenas variações relacionadas aos átomos de titânio e de oxigênio. No entanto essas variações não são significativas.

Tabela 8 - Ocupação e coordenadas atômicas obtidas pelo refinamento de Rietveld dos pós de LTO.

Átomo	Posição de Wyckoff	LTO (Ar)			LTO (O ₂)		
		Coordenadas atômicas			Coordenadas atômicas		
		(x, y, z)			(x, y, z)		
<i>La</i> 1	2a	0,27668	0,1135	0,25578	0,27851	0,11354	0,25446
<i>La</i> 2	2a	0,78225	0,10006	0,25289	0,77527	0,10074	0,25377
<i>La</i> 3	2a	0,35002	0,39015	0,80684	0,35221	0,39029	0,80544
<i>La</i> 4	2a	0,85039	0,41198	0,84373	0,85342	0,41357	0,84132
<i>Ti</i> 1	2a	0,02393	0,11687	0,76572	0,0372	0,11756	0,7631
<i>Ti</i> 2	2a	0,52694	0,11645	0,75666	0,53573	0,11817	0,76145
<i>Ti</i> 3	2a	0,07816	0,32476	0,29098	0,0775	0,31802	0,29005
<i>Ti</i> 4	2a	0,57729	0,33505	0,2983	0,58154	0,33272	0,29661
<i>O</i> 1	2a	0,74362	0,09195	0,82394	0,77287	0,09296	0,81612
<i>O</i> 2	2a	0,29791	0,11647	0,70861	0,29463	0,11108	0,71107
<i>O</i> 3	2a	-0,00277	0,0131	0,00061	0,02532	-0,00308	0,02368
<i>O</i> 4	2a	0,49727	0,02497	0,02524	0,4891	0,0269	0,00829
<i>O</i> 5	2a	0,10474	0,24371	0,95554	0,09007	0,21049	0,96158
<i>O</i> 6	2a	0,52182	0,20036	0,94743	0,51107	0,22765	0,93746
<i>O</i> 7	2a	0,06307	0,23119	0,42171	0,05001	0,22507	0,4503
<i>O</i> 8	2a	0,5395	0,15988	0,45111	0,5556	0,16626	0,44768
<i>O</i> 9	2a	0,06955	0,42391	0,53463	0,10835	0,41879	0,56797
<i>O</i> 10	2a	0,60727	0,38813	0,55451	0,6155	0,40021	0,55198
<i>O</i> 11	2a	0,09397	0,41973	0,08051	0,15834	0,42316	0,06882
<i>O</i> 12	2a	0,54728	0,39936	0,04055	0,6041	0,3935	0,06858
<i>O</i> 13	2a	0,37719	0,3298	0,35974	0,35351	0,32555	0,33391

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Figura 33 apresenta os gráficos de Rietveld obtidos após o refinamento dos pós de YTO em diferentes atmosferas. A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente aos padrões ICSD nº 14242 [131] e ICSSD nº 23811 [139] utilizados para o cálculo de Rietveld. Neste caso observa-se uma pequena diferença entre os padrões de difração observados e os padrões calculados, nas intensidades dos picos de Bragg. Estes resultados demonstram que as amostras de YTO podem apresentar a fase secundária Y₂O₃, estrutura cúbica “Bixbyite”. Neste caso, os gráficos não mostram uma boa concordância entre os padrões observados de DRX e os resultados do ajuste teórico, principalmente nas regiões de baixo ângulo em que estão localizados os picos de maior intensidade, pois os picos observados apresentam maior intensidade do que os picos calculados, principalmente para a amostra calcinada em ar estático.

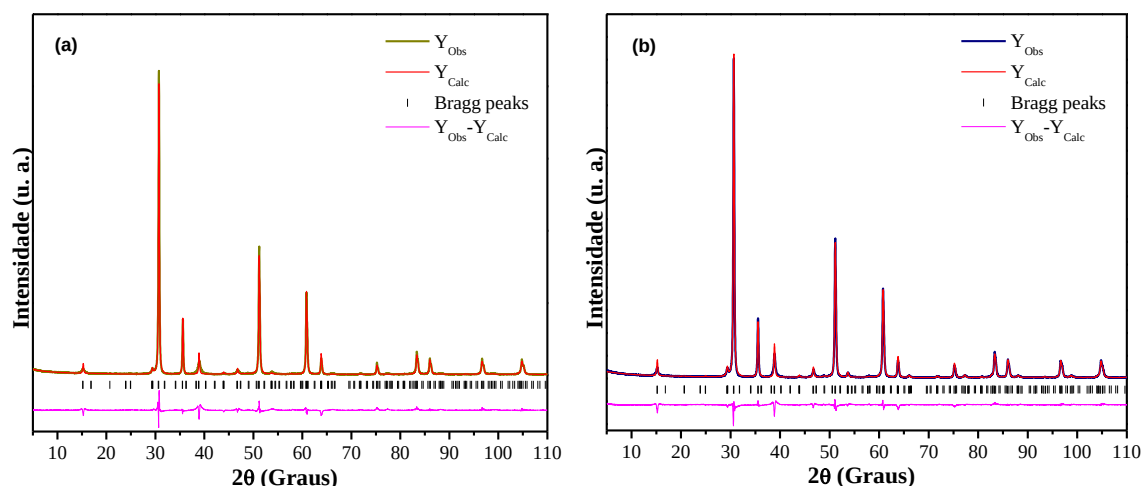


Figura 33 - Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado e calculado para os pós de YTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 850°C por 2 horas (a) em ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Tabela 9 mostra os valores dos índices estatísticos de qualidade do refinamento, constatando-se que para estas amostras os valores obtidos estão um pouco acima dos valores aceitáveis, próximos de 1,00, para uma boa qualidade do refinamento estrutural. Neste caso os valores de χ^2 são de 3,56 e de 2,80, para as amostra calcinadas em ar estático e em fluxo de oxigênio, respectivamente.

Tabela 9 - Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de YTO obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados termicamente a 850°C por 2 horas em ar estático e em fluxo de oxigênio.

Amostra	Atmosfera	R _{Bragg} (%)	χ^2 (%)	R _{wp} (%)	R _p (%)
YTO	Ar	7,72	3,56	15,52	10,18
YTO	Oxigênio	7,55	2,80	12,11	8,05

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Tabela 10 apresenta os dados dos parâmetros de rede e volume da célula unitária. Os valores para o parâmetro de rede, **a**, encontrados aqui para os pós de YTO são um pouco maiores aos encontrados na literatura [126] para esta fase e inferiores para a fase secundária detectada (Y₂O₃) [139]. Segundo Merka *et al.* [134] o aumento do parâmetro de rede do YTO pode estar relacionado ao excesso de Ti no material, uma vez que parte do Y se apresenta como fase secundária. Pode-se verificar que a variação no valor do parâmetro de rede é maior para a amostra calcinada em atmosfera de ar estático para ambas as fases, demonstrando que para este material a atmosfera de calcinação possui certa influência no material obtido. Este resultado está de acordo com o obtido pelo difratograma de DRX (Figura 31) tendo em vista que o

tamanho de partícula aumento com o parâmetro de rede podendo estar relacionado à formação de vacâncias de oxigênio que facilitam o transporte de massa no material, promovendo o crescimento de grão e, conseqüentemente, a densificação.

Tabela 10 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld dos pós de YTO.

Amostra	Primeira fase ($Y_2Ti_2O_7$)		Segunda fase (Y_2O_3)	
	Parâmetro de rede, a (Å)	Volume de célula unitária (Å) ³	Parâmetro de rede, a (Å)	Volume de célula unitária (Å) ³
Ar	10,11123(9)	1033,741(27)	10,487(21)	1153(7)
Oxigênio	10,10804(16)	1032,76(5)	10,539(4)	1170,4(15)
ICSD- 14242 [131]	10,0896(14)	1027,12	-	-
ICSD- 23811 ^[139]	-	-	10,604(2)	1192,36

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Tabela 11 ilustra as ocupações e posições atômicas para cada átomo presente na rede cristalina da estrutura cúbica da fase pirocloro. Foram observadas algumas pequenas variações nas posições atômicas relacionadas aos átomos de oxigênio da posição de Wyckoff 48f na coordenada atômica x. Esta variação é praticamente insignificante para a amostra calcinada em atmosfera de ar estático quando comparada ao valor de 0,329 apresentado por Jegadeesan *et al.* [41], mas significativa para amostra calcinada em fluxo de oxigênio. Na estrutura cúbica, grupo espacial Fd-3m, os cátions Y são coordenados por seis ânions de oxigênio 48f e dois ânions de oxigênio 8b, localizados dentro de um poliedro distorcido $[YO_8]$. Assim, variações nas posições atômicas relacionadas aos átomos de oxigênio podem levar a formação de distorção da ligação Y – O (8b) e, conseqüentemente, produzir distorções dos clusters octaédricos $[YO_6]$ na rede, principalmente na amostra calcinada em fluxo de oxigênio.

Tabela 11 - Ocupação e coordenadas atômicas obtidas pelo refinamento de Rietveld dos pós de YTO.

Átomo	Posição de Wyckoff	YTO (Ar)			YTO (O ₂)		
		Coordenadas atômicas (x, y, z)			Coordenadas atômicas (x, y, z)		
Y	16d	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ti	16c	0	0	0	0	0	0
O1	8b	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375	0,375
O2	48f	0,3203	0,125	0,125	-0,0833	0,125	0,125

FONTE: Próprio autor, 2019.

4.2.4 Medidas de espectroscopia de espalhamento Raman

Sabe-se que em um cristal devem-se considerar os movimentos oscilatórios na rede cristalina, que são as vibrações de cada átomo influenciando os movimentos dos átomos vizinhos. Devido ao modelo periódico, os movimentos dos modos vibracionais corresponderão às ondas de deslocamentos que caminham através do cristal, constituindo as vibrações da rede, isto é, as vibrações dos átomos, com determinadas frequências, darão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase entre uma célula e a célula vizinha. Desta forma, a espectroscopia Raman mostra o grau de ordem - desordem da estrutura atômica a curta e média distância.

A investigação por espectroscopia de espalhamento Raman revelou os modos vibracionais ativos Raman da rede cristalina do LTO e do YTO. A Figura 34 ilustra os espectros Raman dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar estático, dentro da faixa de 50 a 1000cm⁻¹.

O La₂Ti₂O₇ tem um espectro Raman complexo devido ao grande número de modos ativos Raman, pois possui várias vibrações La – O e Ti – O. Para a estrutura monoclinica, grupo espacial P2₁, são relatados 132 modos ativos Raman sendo vários deles intensos, devido a simetria [140]. De acordo com a literatura os modos ativos Raman no centro da zona de Brillouin para a fase pirocloro monoclinica apresentada no DRX para os pós de LTO são apresentados na equação (4.2):

$$\Gamma_{(Raman)} = A_{1g} + E_g + 2B_{2g} + 6B_{1g} \quad (4.2)$$

nem todos os modos Raman esperados são observados em condições ambiente [141].

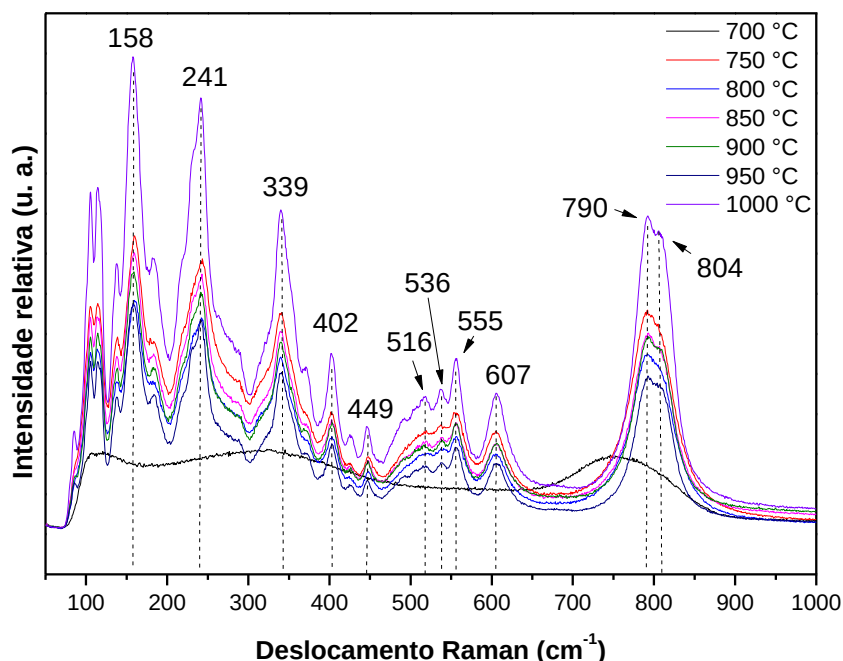


Figura 34 – Espectro de espalhamento Raman dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os modos ativos Raman apresentados na literatura para a fase pirocloro com estrutura monoclinica do $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, tal como o material obtido neste estudo, conforme identificado através dos padrões de difração de raios X.

Tabela 12 – Comparação entre os modos Raman dos pós de LTO obtidos nesse trabalho com os resultados reportados na literatura (em cm^{-1}).

Modo	LTO	Ref. [140]	Ref. [141]
A_{1g}	607	609	605
B_{1g}	Várias abaixo de 200	Várias abaixo de 200	49, 63, 78, 97, 110, 130
B_{2g}	790, 804	795	790, 820
E_g	449	448	445
La – O	158, 241, 339, 402, 516, 536, 555	343, 371, 405, 430, 520, 541, 559	153, 240, 343, 554

FONTE: Próprio autor, 2019.

Esta estrutura apresenta modos devido a vibração La – O, modos devido ao alongamento de ligações O–Ti–O do octaedro (A_{1g} , B_{2g} e E_g) e modos associados ao octaedro TiO_6 (B_{1g}) [140].

A Figura 35 ilustra os espectros Raman dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar estático, dentro da faixa de 50 a 1000cm^{-1} .

De acordo com a literatura os modos ativos Raman no centro da zona de Brillouin para a fase pirocloro cúbica apresentada no DRX para os pós de YTO são apresentados na equação (4.3):

$$\Gamma_{(Raman)} = A_{1g} + E_g + 4F_{2g} \quad (4.3)$$

sendo todos os modos Raman esperados observados em condições ambiente [142, 143].

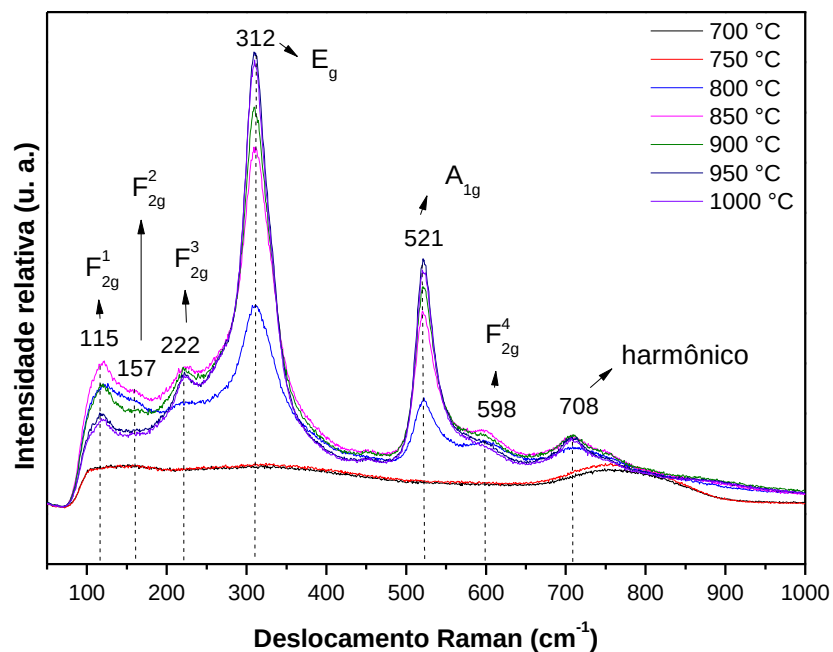


Figura 35 - Espectro de espalhamento Raman dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Tabela 13 apresenta uma comparação entre os modos ativos Raman apresentados na literatura para a fase pirocloro com estrutura cúbica de fase centrada do $Y_2Ti_2O_7$, tal como o material obtido neste estudo, conforme identificado através dos padrões de difração de raios X.

Tabela 13 – Comparação entre os modos Raman dos pós de YTO obtidos nesse trabalho com os resultados reportados na literatura (em cm^{-1}).

Modo	YTO	Ref. [142]	Ref. [143]
A_{1g}	521	510	527
E_g	312	320	333
F_{2g}	115, 157, 222, 598	300, 370, 460, 600	225, 318, 531, 586
Harmônico	708	700	-

FONTE: Próprio autor, 2019.

As diferenças nos valores dos deslocamento Raman podem estar relacionadas com o fato da Ref [142] apresentar valores calculados teoricamente pelo método do teorema funcional da densidade (DFT), que como observado pelos autores, apresentam maiores valores para o deslocamento Raman, e da Ref [143] apresentar valores experimentais para a fase $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, em que o átomo de Mn apresenta massa atômica menor do que o átomo de Ti.

A Figura 36 ilustra os espectros Raman dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes atmosferas dentro da faixa de 50 a 1000cm^{-1} . Os espectros mostram bandas dos modos ativos devido às várias vibrações das ligações La – O e Ti – O, relatados para a estrutura monoclinica perovskita em camadas, grupo espacial P2_1 . Os espectros Raman não apresentam nenhuma mudança notável no deslocamento Raman. Entretanto, todos os modos ficaram com menor intensidade para a amostra calcinada em fluxo de oxigênio, indicando que esta amostra apresenta menor cristalinidade.

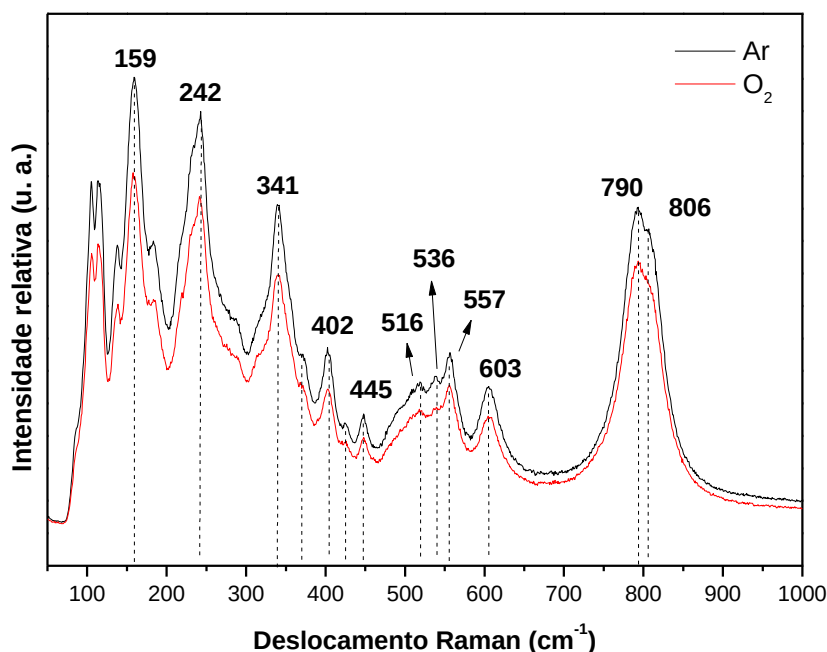


Figura 36 – Espectro de espalhamento Raman dos pós de LTO tratados termicamente à 850°C por 2 h em diferentes atmosferas.

FONTE: Próprio autor, 2019.

As bandas na região de 465 a 584cm^{-1} foram atribuídas à vibração do octaedro $[\text{TiO}_6]$ distorcido por Young *et al.* [144]. Observa-se que a amostra calcinada em atmosfera de ar estático apresentam bandas melhor definidas nesta região, indicando que esta amostra provavelmente apresenta distorção da rede cristalina. Além disso, a banda em região de alta frequência de picos gêmeos em 790 e 806cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento Ti-O é mais evidente para esta amostra. Pode-se indicar que ambas as amostra foram sintetizadas com

elevada cristalinidade, mas a calcinada em atmosfera de ar estático apresenta maior distorção na ligação Ti – O e, conseqüentemente, maior distorção da estrutura monoclinica.

A Figura 37 ilustra os espectros Raman dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes atmosferas dentro da faixa de 50 a 1000 cm^{-1} . Os espectros mostram bandas dos modos ativos devido às várias vibrações das ligações Y – O e Ti – O, relatados para a estrutura cúbica da fase pirocloro, grupo espacial Fd-3m. Os espectros Raman não apresentam nenhuma mudança notável no deslocamento Raman. Entretanto, todos os modos ficaram menos intensos para a amostra calcinada em fluxo de oxigênio, indicando que esta amostra apresenta cristalinidade menor, não corroborando com o resultado do DRX.

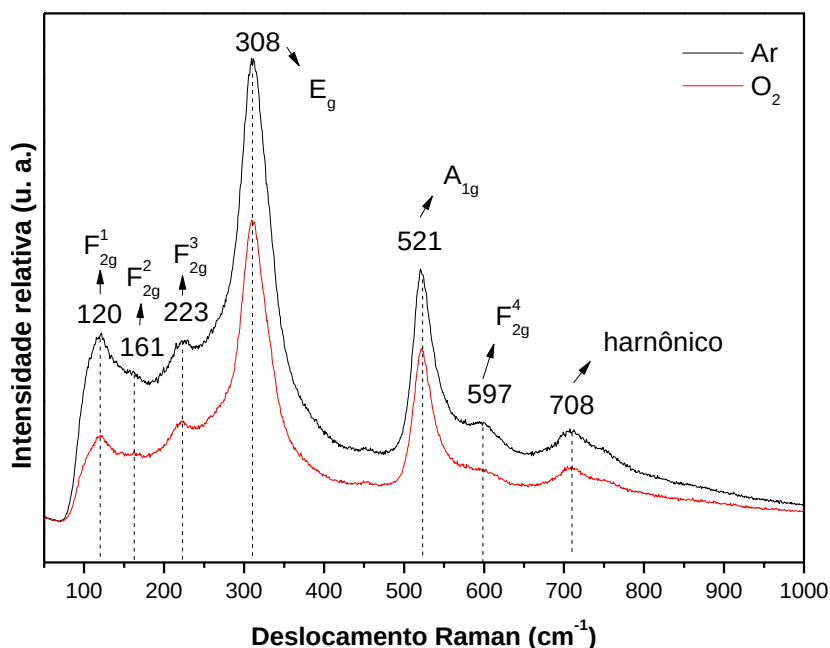


Figura 37 - Espectro de espalhamento Raman dos pós de YTO tratados termicamente à 850°C por 2 h em diferentes atmosferas.

FONTE: Próprio autor, 2019.

De acordo com Silva [145], os modos Raman observados em valores de deslocamento Raman abaixo de 200 cm^{-1} são associados a simetria da estrutura pirocloro ideal, sendo classificados em F_{1u} por serem ativos no infravermelho. Estes modos são associados às vibrações de torção O'–Y–O' e O–Y–O e estiramento Y–TiO₆ e normalmente evidenciam a formação de uma estrutura cúbica distorcida, denominado por alguns autores de pirocloro distorcida de baixa simetria. Percebe-se que as bandas abaixo de 200 cm^{-1} são intensificadas na amostra calcinada em atmosfera de ar estático, portanto, essa atmosfera tende a favorecer a formação de uma estrutura cúbica distorcida conforme observado nos resultados de DRX. A fase secundária determinada pelo método de refinamento de Rietveld não foi confirmada nos

espectros Raman, pois este material tem uma banda característica em aproximadamente 377cm^{-1} que não aparece nos espectros.

4.2.5 Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada procurando identificar possíveis modificações no comportamento das unidades estruturais referentes aos materiais LTO e YTO, e/ou detectar prováveis presenças de fases adicionais ou espécies contaminantes adsorvidas na superfície da amostra.

Os números de onda dos modos de estiramento terra rara-oxigênio geralmente aparecem na região de $300\text{-}500\text{cm}^{-1}$, mas as bandas observadas nesta região não podem ser positivamente relacionadas a uma baixa simetria local do lantânio. Além disso, bandas de vibrações Ti – O também aparecem nesta mesma região [146].

A Figura 38 ilustra os espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar estático, dentro da faixa de 4500cm^{-1} a 80cm^{-1} .

No espectro da amostra calcinada a 300°C , bandas foram observadas a 1717 , 1550 , 1391 e 1150cm^{-1} . Uma banda a 1717cm^{-1} foi relacionada com a presença de grupo éster na resina precursora. Bandas em 1550 e 1391cm^{-1} são relacionadas aos grupos ésteres (COO^-) ligados a metais como consequência da reação de transesterificação, indicando que diferentes complexos quelantes são formados [146]. A intensidade destas bandas diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, além de serem deslocadas para menores números de onda na amostrada tratada termicamente a 700°C , apresentando um formato mais estreito na forma de duas bandas convoluídas, demonstrando que o material está se apresentando mais ordenado.

Uma banda de baixa intensidade em 2350cm^{-1} aparece nos pós tratados termicamente entre $700\text{-}800^\circ\text{C}$, associada a formação de carbonatos, desaparecendo em temperaturas superiores a 850°C , temperatura na qual os carbonatos sofrem decomposição. Os espectros de infravermelhos dos pós calcinados acima de 750°C confirmaram a decomposição da matéria orgânica pelo desaparecimento das principais bandas referentes aos grupos orgânicos provenientes do processo de síntese, corroborando com os resultados de TG, DRX e Raman. As atribuições das bandas de vibração são apresentadas na Tabela 14.

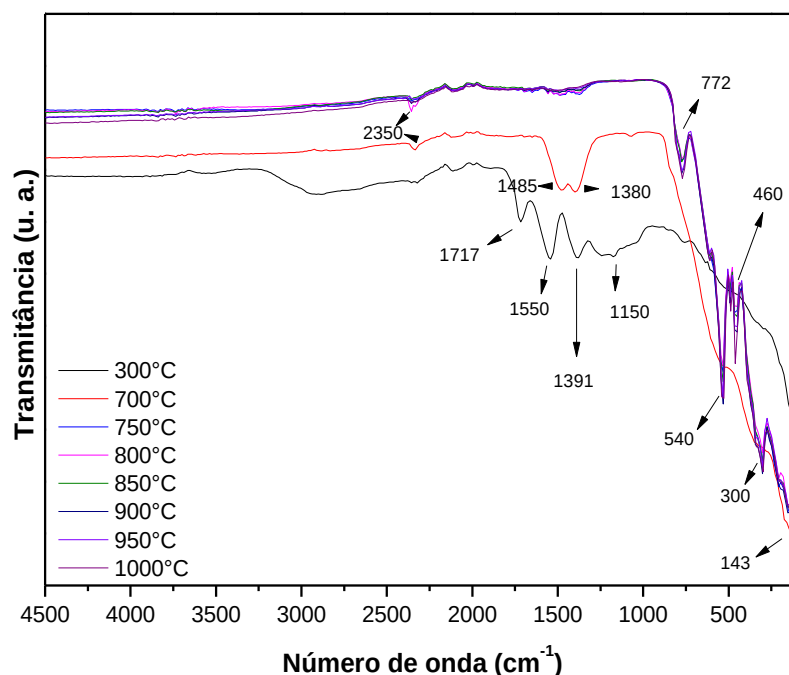


Figura 38 - Espectro de FT-IV dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar estático.

FONTE: Próprio autor, 2019.

O perfil das bandas Me–O se modificou com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 700°C para valores acima de 750°C, tornando-se mais intensas e bem definidas, indicando que ocorre um maior ordenamento estrutural a curto alcance. As vibrações para $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ são observadas na região de 143-772 cm^{-1} , as bandas de vibração de estiramento assimétrico Ti–O–Ti são observadas entre 540-772 cm^{-1} .

Rahimi-Narrabadi, Mahdavi e Adib [147] estudando a atividade fotocatalítica de nanoestruturas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sintetizadas por rota química observaram por espectroscopia FT-IV bandas de absorção em torno de 734 e 600 cm^{-1} antes de tratamento térmico relatadas como vibrações de estiramento de Ti–O e La–O, respectivamente. Com o tratamento térmico estas bandas apresentaram-se divididas e ligeiramente deslocadas.

Tabela 14 – Atribuições das bandas dos espectros de FT-IV das amostras de LTO tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

LTO			
300°C	700°C	≥ 750°C	Atribuição
-	2350	2350	$\nu \text{ CO}_3^{2-}$
1717	-	-	$\nu(\text{C=O})$ de COO^-
1550	1487	-	$\nu(\text{C=O})$ de COO^-
1391	1380	-	$\nu(\text{C-O-C})$ de COO^-
1150	-	-	$\nu(\text{C-O-C})$ de COO^-
-	-	772	$\nu(\text{Me-O})$
-	540	540	$\nu(\text{Me-O})$
-	-	460	$\delta(\text{Me-O})_{\text{def}}$
-	300	300	$\delta(\text{Me-O})_{\text{def}}$
143	143	143	$\delta(\text{Me-O})_{\text{def}}$

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Figura 39 ilustra os espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós de YTO calcinado em diferentes temperaturas dentro da faixa de 4500cm^{-1} a 80cm^{-1} .

De acordo com a literatura os modos vibracionais no infravermelho para a fase pirocloro cúbica apresentada no DRX para os pós de YTO são apresentados na equação (4.4):

$$\Gamma_{(\text{Infravermelho})} = 3B_{1u} + 3E_u + 2F_{1g} + 7F_{1u} + 4F_{2u} \quad (4.4)$$

não sendo todos os modos infravermelho esperados observados em condições ambiente [103].

No espectro da amostra calcinada a 300°C , bandas foram observadas a 1727 , 1551 , 1399 e 1166cm^{-1} . Uma banda a 1727cm^{-1} foi relacionada com a presença de grupo éster na resina precursora. Bandas em 1551 e 1399cm^{-1} são relacionadas aos grupos ésteres (COO^-) ligados a metais como consequência da reação de transesterificação, indicando que diferentes complexos quelantes são formados [146]. A intensidade destas bandas diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, além de serem deslocadas para menores números de onda na amostrada tratada termicamente à 700 e 750°C , apresentando um formato mais estreito na forma de duas bandas convoluídas, demonstrando que o material está se apresentando mais ordenado.

Uma banda fraca em 2335cm^{-1} aparece nos pós tratados termicamente entre 700 - 800°C , associada a formação de carbonatos, desaparecendo em temperaturas superiores à 850°C , temperatura na qual os carbonatos sofrem decomposição. Os espectros de infravermelhos dos pós calcinados acima de 800°C confirmaram a decomposição da matéria orgânica pelo desaparecimento das principais bandas referentes aos grupos orgânicos provenientes do

processo de síntese, corroborando com os resultados de TG, DRX e Raman. As atribuições das bandas de vibração são apresentadas na Tabela 15.

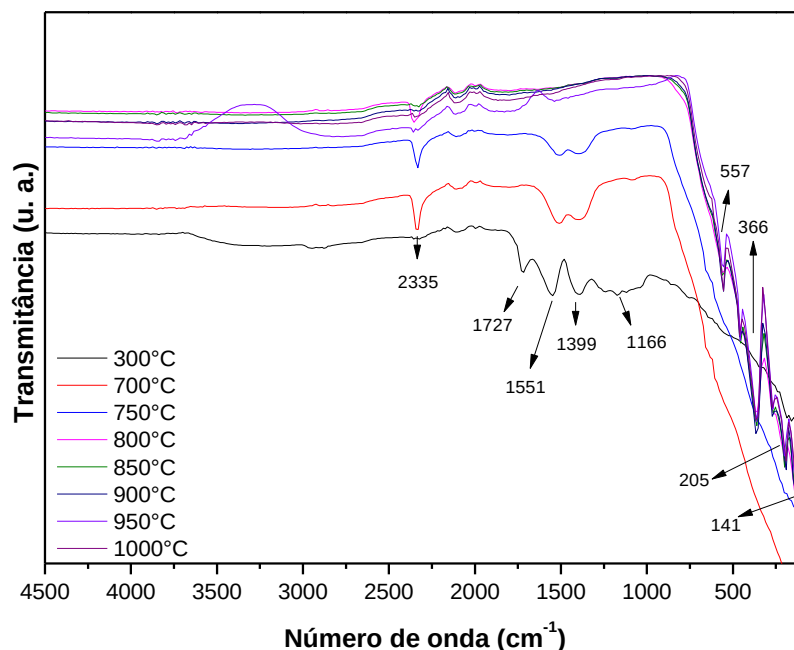


Figura 39 - Espectro de FT-IV dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas, em atmosfera de ar estático.

FONTE: Próprio autor, 2019.

O perfil das bandas Me–O se modificou com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 750°C para valores acima de 800°C, tornando-se mais intensas e bem definidas, indicando que ocorre um maior ordenamento estrutural a curto alcance. As vibrações para $Y_2Ti_2O_7$ são observadas na região de 141-557 cm^{-1} , as bandas de vibração de estiramento assimétrico Ti–O–Ti são em torno de 557 cm^{-1} .

Chernyshev *et al.* [143] apresentaram dados experimentais somente para os 7 modos F_{1u} para o espectro FT-IV do $Y_2Ti_2O_7$ com estrutura cúbica, centrados em 105, 126, 248, 285, 410, 462 e 568 cm^{-1} . Jeyasingh *et al.* [148] observaram uma banda fraca atribuída à vibrações de estiramento Y–O em 471,94 cm^{-1} e uma banda forte em 573,08 cm^{-1} devido a vibrações de estiramento Ti–O–Ti. Além disso, uma interação forte entre o Ti^{4+} com o ácido cítrico foi evidenciada através da presença de uma banda em 1.381,19 cm^{-1} , sendo atribuída à vibração de estiramento COO^- , pelos autores.

Tabela 15 – Atribuições das bandas dos espectros de FT-IV das amostras de YTO tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

LTO				
300°C	700°C	750°C	≥ 800°C	Atribuição
-	2335	2335	-	νCO_3^{2-}
1727	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})$ de COO^-
1551	1551	1551	-	$\nu(\text{C}=\text{O})$ de COO^-
1399	1399	1399	-	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ de COO^-
1166	-	-	-	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ de COO^-
-	-	-	557	$\nu(\text{Me}-\text{O})_{\text{def}}$
-	-	-	366	$\delta(\text{Me}-\text{O})_{\text{def}}$
-	-	-	205	$\delta(\text{Me}-\text{O})_{\text{def}}$
-	-	-	141	$\delta(\text{Me}-\text{O})_{\text{def}}$

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Figura 40 ilustra os espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós de LTO tratados termicamente à 850°C por 2h em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio, dentro da faixa de 4000cm⁻¹ a 80cm⁻¹. Percebe-se que nesta temperatura as bandas acima de 800cm⁻¹, devido a presença de grupos orgânicos e carbonatos, já não são mais observada, provavelmente pela formação de produtos termoestáveis. Praticamente não houve alteração no perfil das bandas Me-O, na região entre 80-800cm⁻¹, devido a atmosfera empregada durante o processo de tratamento térmico, demonstrando que este parâmetro não tem influência no ordenamento estrutural a curto alcance do LTO. A diferença mais significativa está no intervalo de 80 a 150cm⁻¹, no qual a amostra calcinada em fluxo de oxigênio apresenta duas bandas bem definidas em 86cm⁻¹ e 136cm⁻¹. Estas bandas estão associadas a deformações angulares Me-O.

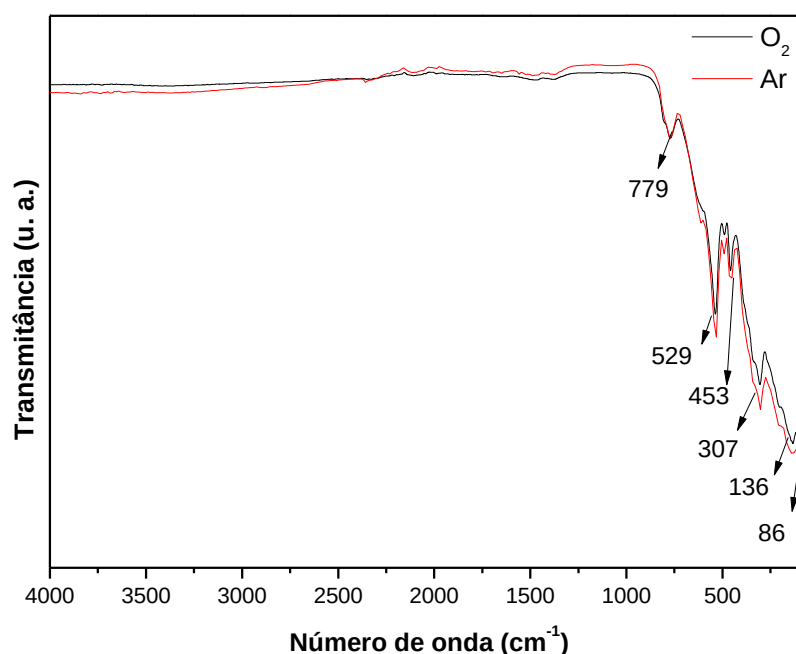


Figura 40 - Espectro de FT-IV dos pós de LTO tratados termicamente à 850°C por 2 h em diferentes atmosferas.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Figura 41 ilustra os espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós de YTO tratados termicamente à 850°C por 2h em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio, dentro da faixa de 4000cm⁻¹ a 80cm⁻¹. Novamente, observa-se que nesta temperatura as bandas acima de 800cm⁻¹ não são mais observadas. Praticamente não houve alteração no perfil das bandas Me-O, na região entre 80-800cm⁻¹, sendo a diferença mais significativa relacionada aos valores de transmitância que são diferentes para as amostras. A pequena diferença da posição de absorção para este material pode ser explicada pelo ambiente químico diferente gerado pelas diferentes atmosferas empregadas durante o tratamento térmico [149].

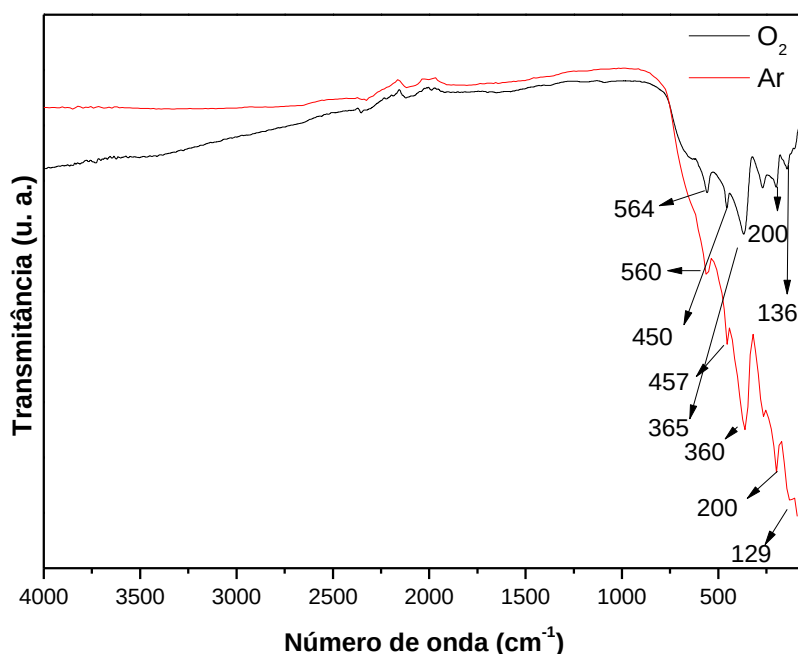


Figura 41 - Espectro de FT-IV dos pós de YTO tratados termicamente à 850°C por 2 h em diferentes atmosferas.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Segundo Chen *et al.* [149], as bandas em torno de 560 cm^{-1} e 450 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento Ti-O e Y-O, respectivamente, sendo as principais características dos espectros de pirocloro de titanato.

4.2.6 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A energia do *band gap* óptico (E_{gap}) dos pós de LTO e YTO tratados termicamente a diferentes temperaturas em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio foi calculada pelo método proposto por P. Kubelka e F. Munk [150]. Esta metodologia baseia-se na transformação das medidas de refletância difusa para estimar os valores de E_{gap} com boa precisão dentro dos limites das hipóteses, quando modelado em três dimensões. Particularmente, é útil em casos limitados de uma camada de amostra infinitamente espessa. A equação de Kubelka-Munk (4.5) para qualquer comprimento de onda é descrita como:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \frac{k}{s} \quad (4.5)$$

onde $F(R_\infty)$ é a função de Kubelka-Munk ou refletância absoluta da amostra, $R_\infty = R_{\text{amostra}}/R_{\text{BaSO}_4}$ (R_∞ é a refletância quando a amostra é infinitamente espessa). Neste experimento, o sulfato de bário (BaSO_4) foi utilizado como amostra padrão nas medidas de refletância, k é o coeficiente de absorção molar, e s é o coeficiente de espalhamento. Em uma estrutura de banda parabólica, o *band gap* óptico e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores podem ser calculados pela equação de D. L. Wood e J. Tauc [121], equação (3.13). Propõe-se neste trabalho que os cristais com estrutura monoclinica e cúbica do LTO e YTO, respectivamente, apresentem resultados experimentais de E_{gap} muito próximos das transições permitidas diretas. Baseado nestas informações, os valores de E_{gap} dos cristais cerâmicos de LTO e YTO foram calculados usando $n = \frac{1}{2}$ na equação (3.13).

Finalmente, usando a função de Kubelka-Munk descrita na equação (4.2) e com o termo $k = 2\alpha$ e $s = C_2$ como constante, obtém-se a equação modificada como indicado na equação (4.6).

$$[F(R_\infty)hv]^2 = C_2(hv - E_{\text{gap}}) \quad (4.6)$$

A relação entre absorbância óptica e a borda da banda em semicondutores cristalinos é descrito pelo método Tauc [138]. Portanto, encontrando o valor de $F(R_\infty)$ a partir da equação (4.6) e traçando um gráfico de $[F(R_\infty)hv]^2$ em função de hv , foi possível determinar o valor de E_{gap} dos cristais de LTO e YTO, traçando-se uma reta tangente a partir da extrapolação da região linear e determinando-se o valor quando esta toca no eixo x.

A Figura 42 ilustra os espectros de UV-Vis dos cristais de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas por 2h, em atmosfera de ar estático. Os espectros de reflectância são caracterizados por uma quebra abrupta na reflectância devido à absorção da radiação UV pelo material, estando este fenômeno associado à transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução em materiais semicondutores, sendo possível determinar o valor da energia do *band gap*. Os valores da energia do *band gap* óptico foram estimados em 1,65eV para o material no estado amorfo, em que não se observa a banda de absorção característica e nenhuma queda abrupta da reflectância, sendo este comportamento com tendência linear indicativo da presença de fase amorfa. Para os materiais cristalinos os valores variam de 3,84eV a 3,99eV, estando próximos dos valores experimentais de 3,29 a 3,88eV apresentados na literatura [147, 151, 152]. A incerteza desses valores foi estimada em 0,05eV, comparado aos monocristais, sendo esta incerteza relacionada a metodologia de cálculo empregada para a determinação dos valores da energia do *band gap* óptico. Assim, percebe-se que para as

amostras calcinadas nas temperaturas entre 700°C e 850°C praticamente não houve variação nos valores de *band gap* óptico uma vez que a variação dos valores se encontra dentro da faixa de incerteza da técnica. As amostras calcinadas a partir de 900°C apresentam um pequeno aumento mantendo-se praticamente constante para as amostras tratadas termicamente até 1000°C.

Shao *et al.* [141] determinaram por DFT para o $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_3$ um *band gap* de 2,77eV, mas os autores salientaram que os valores calculados teoricamente são menores do que os valores experimentais. Esta diferença ocorre pelo fato do potencial de correlação de troca não poder ser levado em consideração. Abe *et al.* [152] estimaram um *band gap* experimental de 3,8eV para cristais de LTO com estrutura monoclinica perovskita obtidos pelo método do complexo polimérico e tratamento térmico à 1000°C por 2h.

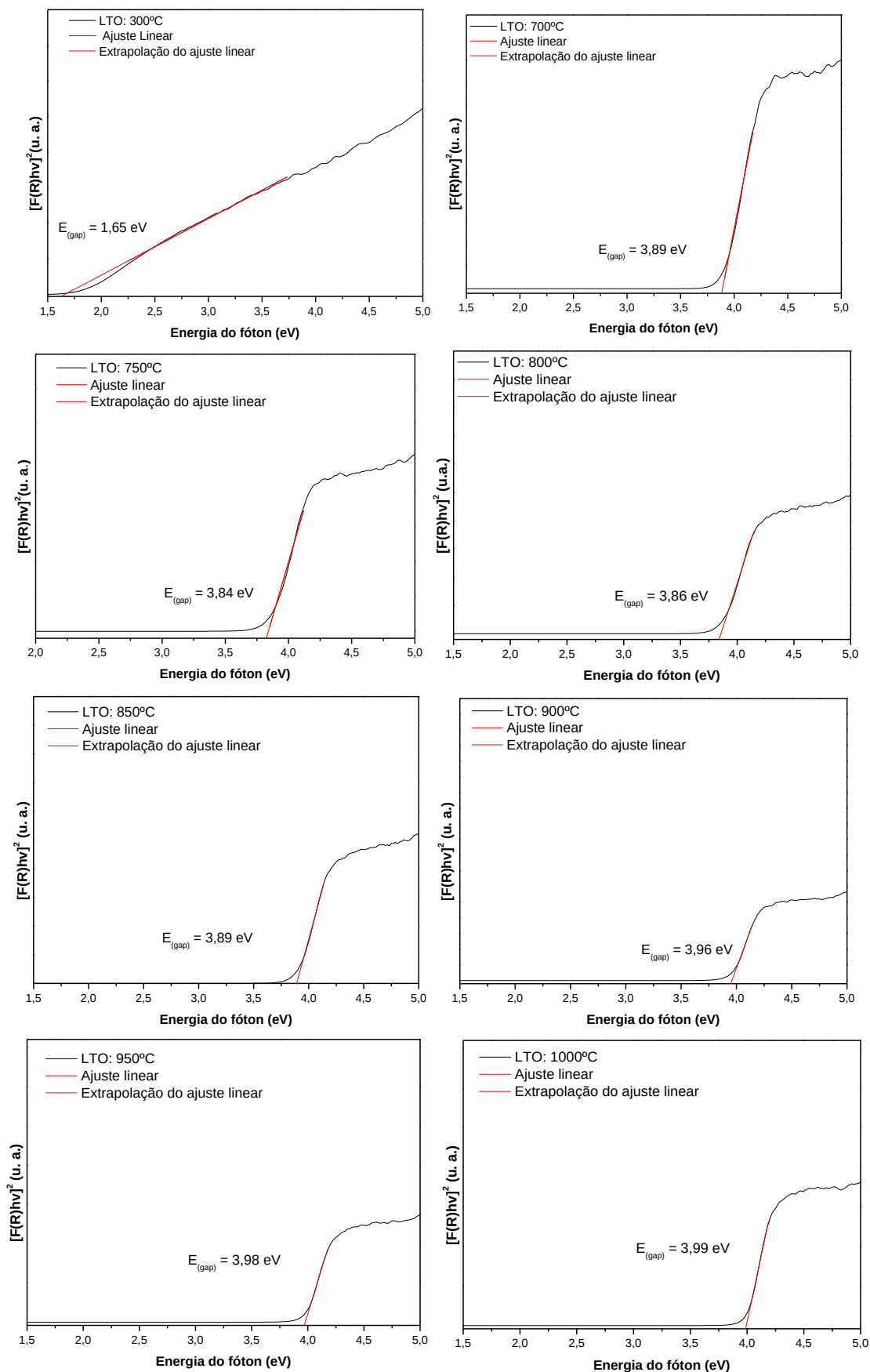


Figura 42 – Espectros de UV-Vis dos pós de LTO tratados termicamente em diferentes temperaturas por 2h, em atmosfera de ar estático.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Figura 43 ilustra os espectros de UV-Vis dos cristais de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas por 2h, em atmosfera de ar estático. Os valores da energia do *band gap* óptico foram estimados em 2,42eV para o material no estado amorfo e variando de 3,70eV a 3,88eV para o material cristalino. A incerteza desses valores foi estimada em 0,05eV. Logo, verifica-se que para as amostras calcinadas nas temperaturas entre 700°C e 850°C praticamente não houve variação nos valores de energia do *band gap* óptico uma vez que se encontra dentro da faixa de incerteza da técnica. As amostras calcinadas a partir de 900°C apresentam um pequeno aumento no valor de E_{gap} que, posteriormente, se mantém constante.

Alguns autores determinaram experimentalmente o *band gap* para o $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Jeyasing *et al.* [148] obtiveram o valor de 4,05eV para nanopartículas obtidas pela técnica de combustão, enquanto Ravi *et al.* [154], estudando nanopartículas obtidas pelo método sol-gel, obtiveram um valor de 3,56eV, próximo ao encontrado por Abe *et al.* [153] de 2,50eV empregando o método do complexo polimérico com tratamento térmico à 1000°C por 2h. Xiao *et al.* [36] encontrou um valor de *band gap* de 2,82eV através de cálculo teórico, estando este valor novamente abaixo do encontrado experimentalmente.

Os resultados indicam que o aumento no valor da E_{gap} está associado a uma diminuição nos níveis intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Como verificado anteriormente, as amostras tratadas termicamente acima da temperatura de 900°C já se apresentam com alta cristalinidade, conforme observado pelos resultados de DRX, espectroscopia Raman e FT-IV.

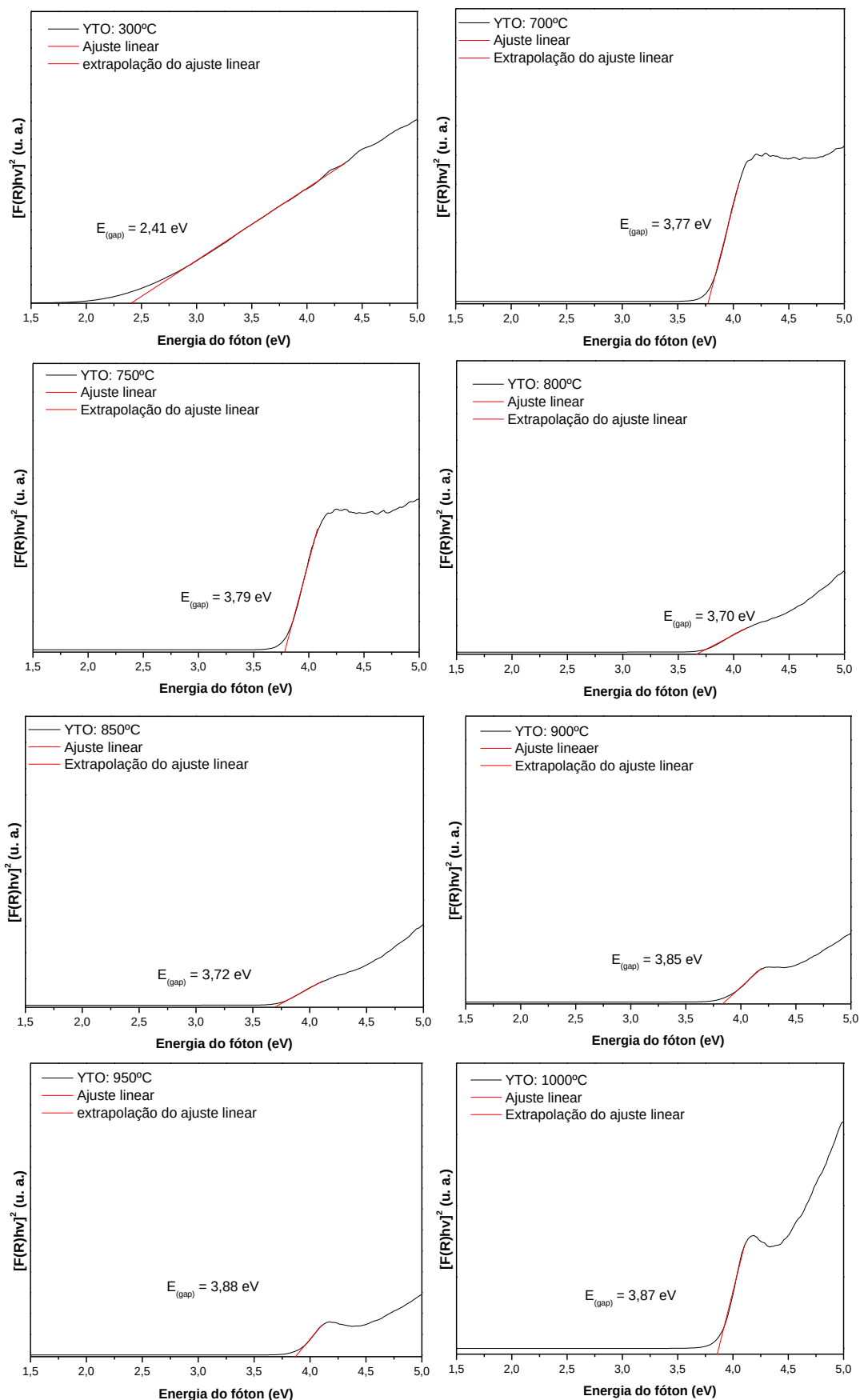


Figura 43 – Espectros de UV-Vis dos pós de YTO tratados termicamente em diferentes temperaturas por 2h, em atmosfera de ar estático.

FONTE: Próprio autor, 2019.

De acordo com Li *et al.* [138] os valores baixos encontrados para a E_{gap} das amostras pré-calcinadas à 300°C podem ser explicados pelo fato da matéria orgânica de tamanho pequeno absorver luz UV para formar hidroxilas a partir de moléculas de água do ambiente que tende a se ligar na superfície do pó. Além disso, a presença de impurezas amorfas nas amostras tratadas termicamente até a temperatura de 850°C pode explicar o fato destas apresentarem valores menores de energia do *band gap* óptico, pois estas impurezas podem diminuir a área da superfície de absorção dos grãos. Ainda segundo os autores amostras com cristalinidades diferentes podem apresentar capacidades de absorção semelhantes.

A Figura 44 apresenta os espectros de UV-Vis dos cristais de LTO e YTO tratados termicamente à 850°C por 2h em fluxo de oxigênio. Os valores da energia do *band gap* óptico foram estimados em 3,92eV e 3,86eV para as amostras de LTO e YTO, respectivamente. A incerteza desses valores foi estimada em 0,05eV. Percebe-se que a amostra de LTO não apresentou variação significativa no valor do *band gap* óptico com a mudança da atmosfera, enquanto a amostra de YTO apresentou uma pequena redução, de cerca de 0,14eV. Esta redução pode ter sido ocasionada pela formação da estrutura fluorita distorcida no material, conforme verificado pelo DRX, uma vez que a presença de fase secundária não foi confirmada pela espectroscopia Raman. A formação desta estrutura distorcida pode ter sido maior para a amostra tratada termicamente em fluxo de oxigênio, empregando forno tubular.

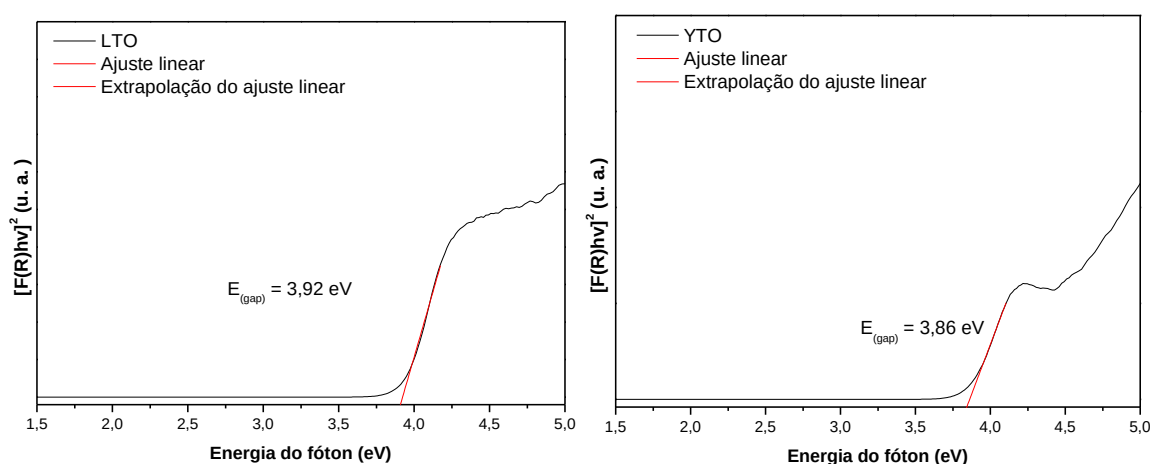


Figura 44 - Espectros de UV-Vis dos pós de LTO e YTO tratados termicamente à 850°C por 2h, em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Observa-se que os valores encontrados para a energia do *band gap* neste trabalho estão próximos de alguns dos valores obtidos experimentalmente apresentados na literatura para nanopartículas obtidas por métodos semelhantes ao dos precursores poliméricos, como o

método sol-gel. Além disso, os valores encontrados confirmam que estes materiais são semicondutores, sendo por este motivo amplamente estudados para aplicação em fotocatalise.

4.3 Caracterização dos filmes

Os resultados de caracterização dos filmes finos óxidos heteroestruturados estão ilustrados nos itens seguintes.

4.3.1 Estudo da influência da temperatura de cristalização dos filmes finos

A partir das informações obtidas com as caracterizações dos pós de LTO e YTO, realizou-se o estudo da rota de tratamento térmico para a determinação da temperatura de cristalização dos filmes, conforme apresentado no Capítulo 3, partindo da temperatura de 750°C.

A morfologia superficial dos filmes finos foi observada pela técnica de microscopia de força atômica (MFA), no modo intermitente. A Figura 45(a-f) apresenta imagens de MFA dos filmes, após tratamento térmico à 750°C, 800°C e 850°C por 30 min, em atmosfera de ar estático. Foram avaliadas alterações na morfologia da superfície dos filmes.

De acordo com Clabel H. *et al.* [155], um fator importante associado às condições de tratamento térmico está relacionado ao efeito e controle do tamanho de grão. Percebe-se que os filmes são significativamente influenciados pela temperatura de tratamento térmico. De acordo com a Figura 45, em menores valores de temperatura observa-se que os filmes apresentam estruturas irregulares e alongados em (a), poros de maior dimensão em (b) e (c) e presença de ilhas com estruturas irregulares e alongadas em (d). A 850°C, as partículas cristalinas de LTO ou YTO que formam a camada superior dos filmes, podem ser visualizadas nas imagens (e) e (f), observa-se diminuição da porosidade da superfície destes filmes, que possuem melhor homogeneidade superficial, com menor incidência de poros e continuidade estrutural, apresentando granulometria uniforme com maior densificação. O aumento da densificação e redução da porosidade está relacionado com o processo de difusão que é promovido pelo aumento da temperatura.

Este resultado corrobora ao fato de que a evolução da microestrutura e crescimento de filmes finos pode ser explicada pela teoria da energia superficial, onde fatores como nucleação, crescimento de ilhas, impacto e coalescência de ilhas, crescimento de grãos e formação de ilhas policristalinas estão presentes, permitindo um crescimento controlado da espessura [154]. Desta forma, pode-se inferir uma relação entre temperatura de tratamento térmico e homogeneidade superficial dos filmes finos heteroestruturados.

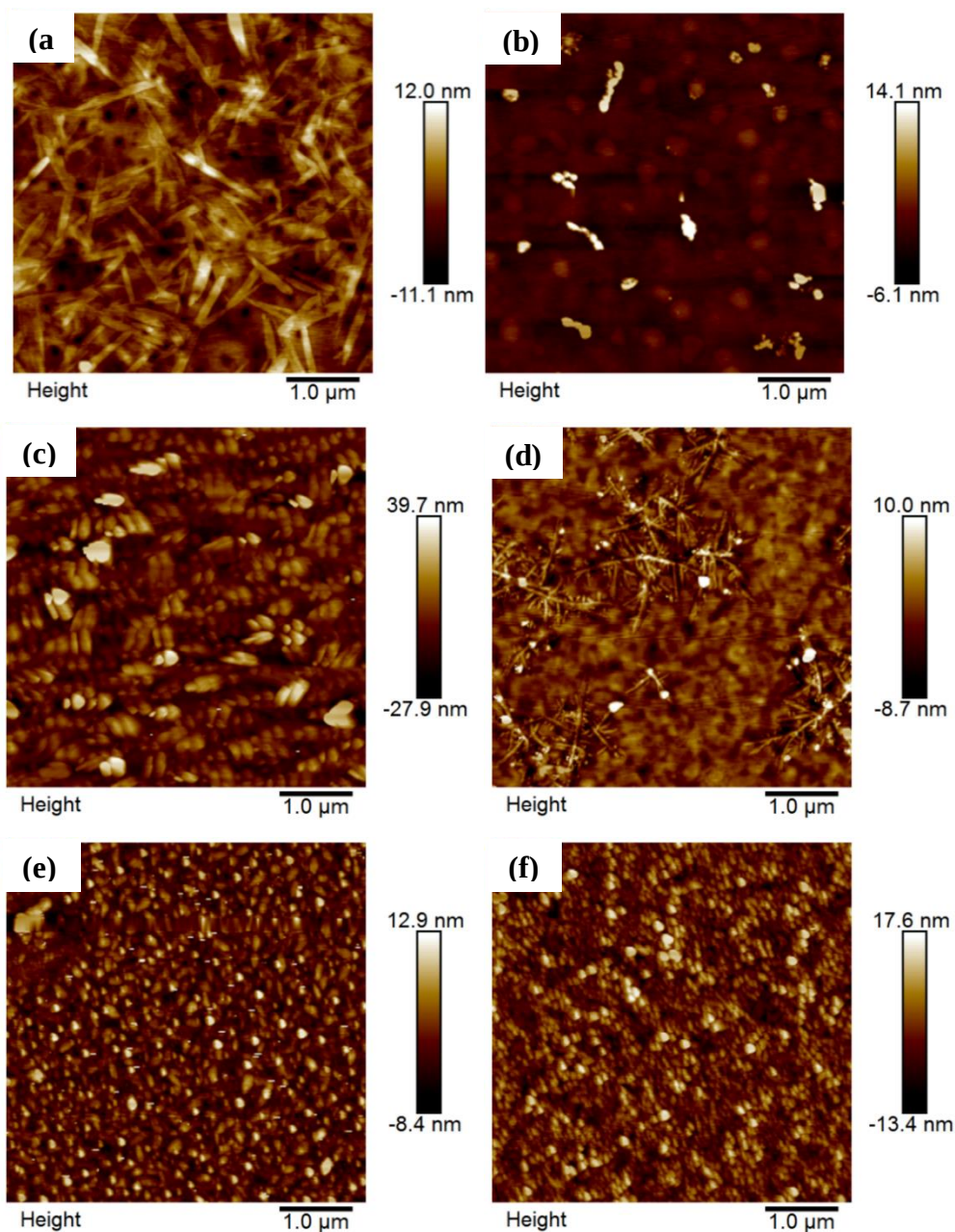


Figura 45 – Imagens por microscopia de força atômica (MFA) dos filmes óxidos heteroestruturados após tratamento térmico em diferentes temperaturas (a) LTO/YTO e (b) YTO/LTO a 750°C; (c) LTO/YTO e (d) YTO/LTO a 800°C; (e) LTO/YTO e (f) YTO/LTO a 850°C, por 30 min. em atmosfera de ar estático.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Os estudos de MFA revelaram que o método dos precursores poliméricos permite a preparação de filmes de morfologia controlada, conforme anteriormente evidenciado por Deus *et al.* [156]. Além disso, pelo critério de homogeneidade dos filmes, definiu-se a temperatura de 850°C, como temperatura de cristalização dos filmes finos heteroestruturados deste trabalho.

4.3.2 Estudo do efeito da decomposição da matéria orgânica

Para a realização do estudo do efeito da decomposição da matéria orgânica variou-se a temperatura da última chapa de aquecimento em 325°C, 350°C e 375°C por 4 min. Além disso, também variou-se a atmosfera durante o tratamento térmico no forno tipo mufla, empregando-se atmosfera de ar estático e fluxo de oxigênio.

Os resultados de caracterização dos filmes finos óxidos heteroestruturados para determinação da temperatura de decomposição da matéria orgânica estão ilustrados nos itens seguintes.

4.3.2.1 Medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IV)

A Figura 46(a-b) apresenta os espectros de FT-IV dos filmes finos óxidos heteroestruturados LTO/YTO tratados termicamente em chapas de aquecimento com diferentes temperaturas e cristalizados no forno a 850°C, por 30min., em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio.

As amostras cristalizadas em atmosfera de ar estático, Figura 46(a) apresentam espectros infravermelho bem distintos, a amostra tratada à 325°C não apresentou modos ativos no infravermelho, enquanto as outras apresentaram uma banda fraca em 1244cm⁻¹, que pode estar relacionada aos grupos ésteres (COO⁻) ligados a metais como consequência da reação de transesterificação, conforme visto anteriormente para os pós. A intensidade destas bandas diminui com o tratamento térmico, além de serem deslocadas para menores números de onda. A amostra tratada à 350°C apresentou também outras duas bandas, uma fraca em 722cm⁻¹ e outra mais intensa em 618cm⁻¹, que anteriormente foram atribuídas a vibrações de estiramento de Ti-O e La-O, respectivamente. A amostra tratada à 375°C apresentou uma banda larga entre 722 a 200cm⁻¹, indicando um aumento da cristalinidade do filme fino com o aumento da temperatura da chapa.

As amostras cristalizadas em fluxo de oxigênio, Figura 46(b), apresentam espectros infravermelho muito semelhantes, com três bandas de baixa intensidade em 1248, 1106 e 618 cm^{-1} , características novamente de vibrações de estiramento de ésteres ligados a metais e vibrações de estiramento Me–O, indicando que os filmes finos óxidos heteroestruturados são policristalinos e monofásicos para todas as temperaturas de aquecimento.

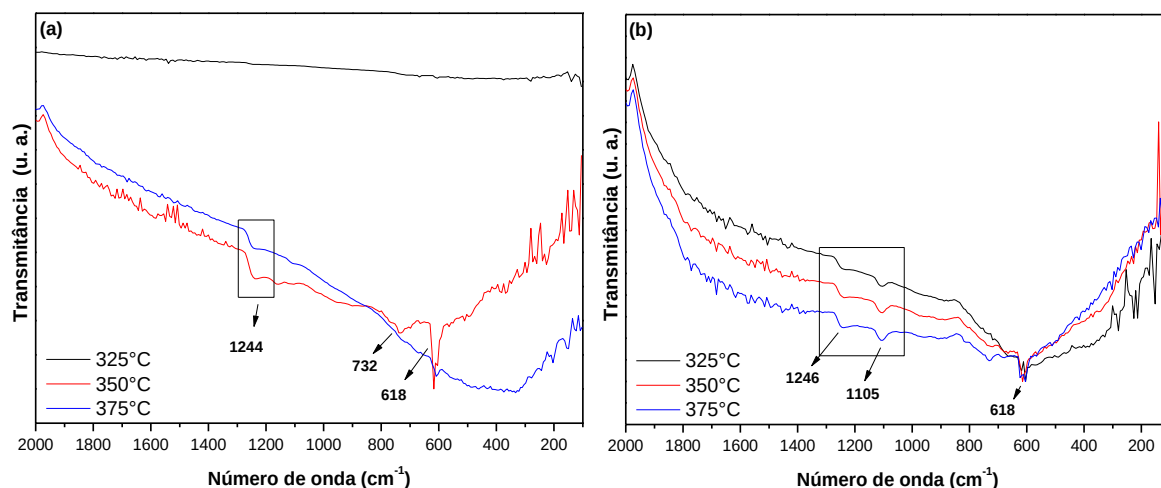


Figura 46 – Espectros FT-IV dos filmes LTO/YTO tratados termicamente nas chapas de aquecimento a 325°C, 350°C e 375°C e cristalizados no forno a 850°C por 30 min. em (a) atmosfera de ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

A Figura 47(a-b) apresenta os espectros de FT-IV dos filmes finos óxidos heteroestruturados YTO/LTO tratados termicamente em chapas de aquecimento com diferentes temperaturas e cristalizados no forno a 850°C, por 30min, em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio.

As amostras cristalizadas em atmosfera de ar estático, Figura 47(a) apresentam espectros infravermelho semelhantes, com duas bandas fracas em 1224 e 1116 cm^{-1} , e uma banda larga entre 800 a 300 cm^{-1} , sendo que as amostras tratadas a 325°C e 350°C apresentam uma banda fraca em 618 cm^{-1} . Estas bandas de absorção são muito semelhantes das amostras analisadas na Figura 46 indicando novamente que o material tende a aumentar sua cristalinidade com o aumento da temperatura da chapa.

As amostras cristalizadas em fluxo de oxigênio, Figura 47(b), apresentam espectros infravermelho diferentes. As amostras tratadas a 325°C e 350°C apresentam uma banda larga entre 800 a 300 cm^{-1} , região onde estão localizadas as vibrações de estiramento Me–O. A amostra tratada a 375°C apresenta duas bandas fracas em 1241 e 1110 cm^{-1} , relacionada a vibrações de estiramento de ésteres ligados a metais e uma banda de baixa intensidade em

618cm^{-1} devido a vibrações de estiramento Me–O, indicando que as heteroestruturas na configuração YTO/LTO apresentam muita matéria orgânica mesmo após o tratamento térmico à 850°C .

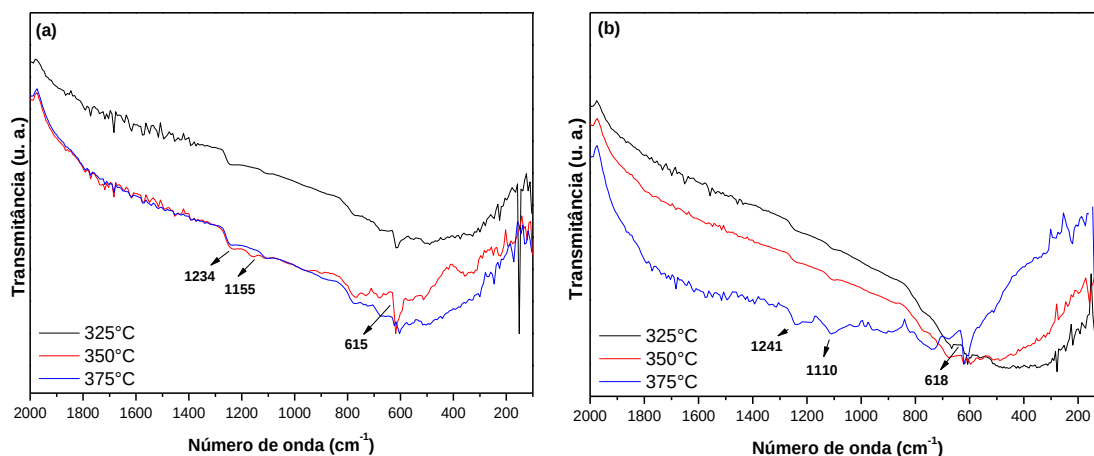


Figura 47 – Espectros FT-IV dos filmes YTO/LTO tratados termicamente nas chapas de aquecimento a 325°C , 350°C e 375°C e calcinados no forno a 850°C por 30 min. em (a) atmosfera de ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Através dos espectros de infravermelho percebe-se que os filmes finos obtidos em atmosferas diferentes apresentam características semelhantes, bandas relacionadas a vibrações de estiramento de ésteres ligados a metais e devido a vibrações de estiramento Me–O.

4.3.2.2 Análise de morfologia superficial por MFA

A morfologia superficial dos filmes finos óxidos heteroestruturados foi observada pela técnica de MFA para a determinação da temperatura de decomposição da matéria orgânica, através da análise do tamanho médio de grão e da rugosidade média quadrada (R_{ms}). As Figuras 48(a-f) e 49(a-f) apresentam imagens de MFA dos filmes, após aquecimento em chapas em diferentes temperaturas 325°C , 350°C e 375°C por 4min, para decomposição da matéria orgânica, para os filmes tratados termicamente à 850°C , por 30min, em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio, respectivamente. Os valores de rugosidade e tamanho médio de grão dos filmes foram estimadas e são apresentados na Tabela 16.

Observa-se que a morfologia obtida é livre de trincas e de baixa porosidade. É possível verificar que a superfície dos filmes na configuração LTO/YTO possuem uma aparência uniforme e homogênea, com grãos arredondados que tendem a crescer com o aumento da

temperatura de pré-calcinação, enquanto os filmes na configuração YTO/LTO também apresentaram superfície aparentemente uniforme e homogênea com grãos arredondados à 325°C. Estes grãos tornam-se alongados com a pré-calcinação à 350°C, aumentando de tamanho com o aumento da temperatura. Estes resultados estão de acordo com os espectros de FT-IV [Figura 46(a) e 47(a)], de aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de aquecimento, uma vez que durante o processo de crescimento dos grãos, os grãos maiores tendem a crescer em detrimento dos grãos menores.

Os filmes na configuração LTO/YTO apresentam grãos com tamanho médio de 58,0nm que inicialmente diminuem de tamanho médio com o aumento da temperatura de pré-calcinação, provavelmente devido a ampliação da faixa de tamanho de grão que tende a levar a um valor médio final menor e aumenta novamente para um valor de 88,0nm, conforme ilustrado na Tabela 16. Este fenômeno está associado às diferentes estruturas que formam os filmes finos nas configuração LTO/YTO e YTO/LTO até o início da percolação dos grãos quando se inicia a formação dos pescoços e aumento do tamanho do grão, observado com o acréscimo da temperatura. Para os filmes na configuração YTO/LTO verifica-se a mesma tendência, no entanto os valores de tamanho médio de grão para a temperatura de pré-calcinação de 375°C apresenta-se bem menor, sendo de 58nm, provavelmente devido ao fato dos grãos se alongarem, aumentando numa direção e reduzindo em outra.

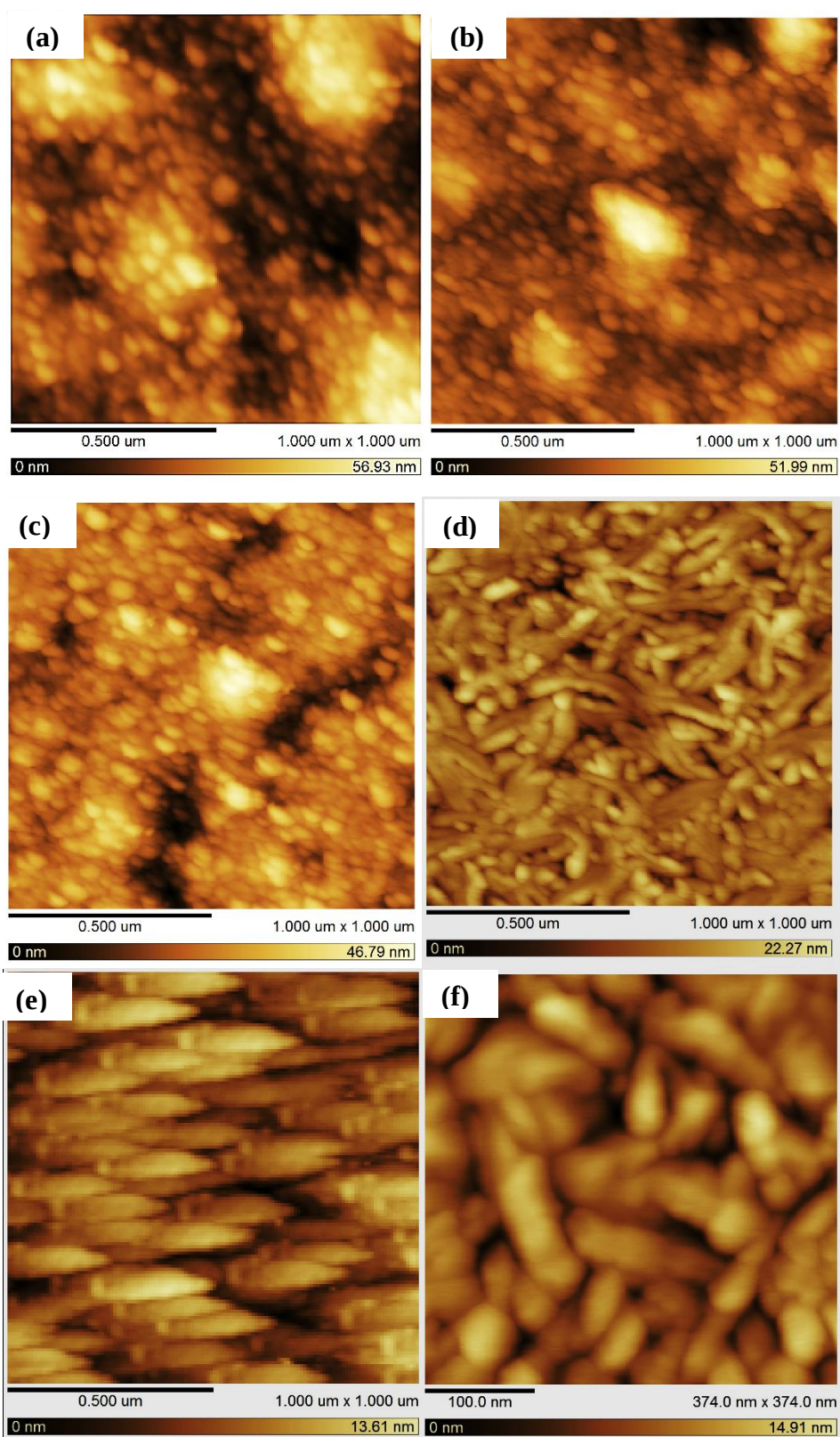


Figura 48 – Imagens dos filmes óxidos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas (a) LTO/YTO e (b) YTO/LTO a 325°C; (c) LTO/YTO e (d) YTO/LTO a 350°C; (e) LTO/YTO e (f) YTO/LTO a 375°C, e tratados termicamente à 850°C por 30 min. em atmosfera de ar estático.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Portanto, os filmes finos óxidos heteroestruturados são mais homogêneos quando pré-calcinados na temperatura de 350°C para ambas configurações.

É possível observar que a superfície dos filmes finos óxidos heteroestruturados tratados termicamente em fluxo de oxigênio também estão livres de trincas e porosidade, apresentando uma aparência uniforme e homogênea. Os filmes na configuração LTO/YTO possuem grãos com morfologia arredondada que tendem a crescer com o aumento da temperatura de pré-calcinação, enquanto na configuração YTO/LTO os grãos arredondados tendem a crescer mais numa direção do que na outra tornando-se cada vez mais alongado com o aumento da temperatura. Estes resultados estão de acordo com os espectros de FT-IV, de aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de aquecimento, uma vez que durante o processo de crescimento dos grãos, os grãos maiores tendem a crescer em detrimento dos grãos menores.

Os filmes na configuração LTO/YTO apresentam grãos com tamanho médio de 72,0nm permanecendo constante até a temperatura de pré-calcinação de 350°C e diminuindo para 33,6nm com o aumento da temperatura, conforme ilustrado na Tabela 16. Para os filmes na configuração YTO/LTO a tendência inicial de manutenção do tamanho médio de grão é novamente verificada, no entanto este tende a aumentar com o aumento da temperatura de pré-calcinação para 375°C, provavelmente pelo fato do alongamento dos grãos numa direção.

Vale ressaltar que filmes com o tratamento térmico prévio, tal como a pré-calcinação realizada neste estudo, apresentam um pequeno crescimento de grão inicial que leva a um maior tamanho de grão quando comparado a um filme não tratado.

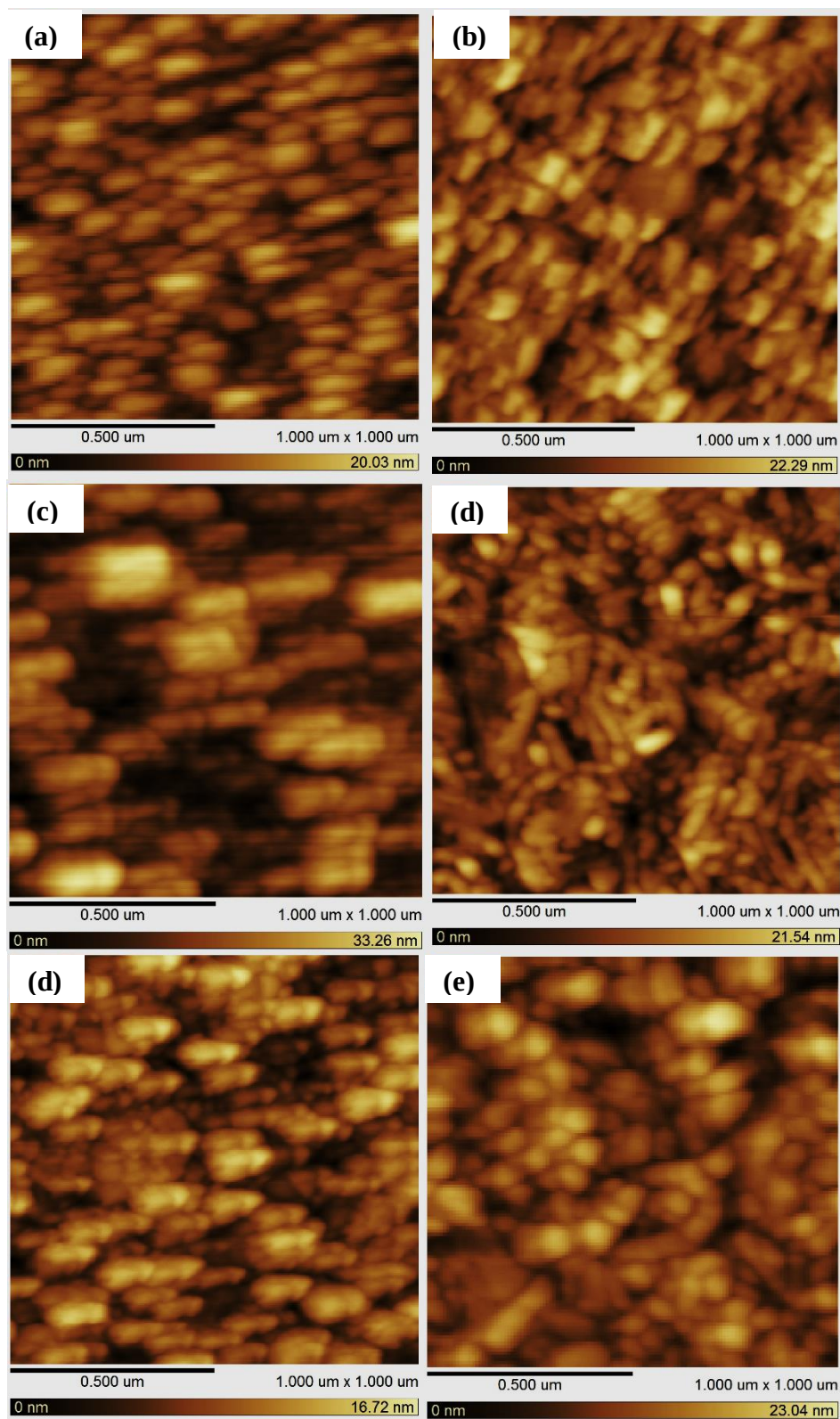


Figura 49 – Imagens dos filmes óxidos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas (a) LTO/YTO e (b) YTO/LTO a 325°C; (c) LTO/YTO e (d) YTO/LTO a 350°C; (e) LTO/YTO e (f) YTO/LTO a 375°C, e tratados termicamente à 850°C por 30 min. em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

Outro parâmetro importante a ser controlado é a rugosidade uma vez que as propriedades elétricas e magnéticas dependem não somente de uma morfologia bem definida, mas também das interações que ocorrem na interface filme-eletrodo e, conseqüentemente, a superfície de contato entre os eletrodos depende da rugosidade superficial e afeta negativamente os valores das medidas, conforme mencionado por Biasotto [157].

Os filmes na configuração LTO/YTO apresentaram superfície com maior variação nos valores de rugosidade média, sendo que para as amostras tratadas termicamente em atmosfera de ar estático a rugosidade média aumenta com o aumento da temperatura de pré-calcinação até um valor 11,61nm, provavelmente devido ao elevado aumento do tamanho médio de grãos arredondados, enquanto os filmes tratados termicamente em fluxo de oxigênio apresenta inicialmente um aumento na rugosidade média que, posteriormente reduz para um valor de 2,62nm, devido a redução do tamanho médio de grão. Já os filmes na configuração YTO/LTO tratados termicamente em atmosfera de ar estático apresentam uma pequena variação na rugosidade média, sendo que o filme pré-calcinados à 350°C apresenta o maior valor, variando entre 5,50 e 5,82nm, enquanto os filmes tratados termicamente em fluxo de oxigênio praticamente não apresentam variação nos valores da rugosidade média com o aumento da temperatura de pré-calcinação, estando os valores entre 2,94 e 3,16nm.

Tabela 16 – Valores de rugosidade e tamanho médio dos grãos e rugosidade dos filmes óxidos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas e tratados termicamente à 850°C, por 30 min., em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio.

Atmosfera	Configuração	Temperatura (°C)	R _{ms} (nm)	Tamanho médio de grão (nm)
Ambiente	LTO/YTO	325	2,06	58,0
	YTO/LTO		5,82	52,0
O ₂	LTO/YTO		2,51	72,0
	YTO/LTO		3,16	56,0
Ambiente	LTO/YTO	350	5,55	44,0
	YTO/LTO		5,50	48,0
O ₂	LTO/YTO		5,57	72,0
	YTO/LTO		2,94	56,0
Ambiente	LTO/YTO	375	11,61	88,0
	YTO/LTO		2,10	58,0
O ₂	LTO/YTO		2,62	33,6
	YTO/LTO		3,09	80,0

Fonte: Próprio autor, 2019.

Percebe-se que os filmes obtidos em fluxo de oxigênio apresentam uma morfologia superficial mais homogênea e uniforme do que os filmes obtidos em atmosfera ambiente, principalmente os com configuração YTO/LTO devido aos menores valores de rugosidade média encontrados. Por este motivo as espessuras dos filmes finos tratados termicamente em fluxo de oxigênio foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura.

4.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens da seção transversal dos filmes finos heteroestruturados foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV). As micrografias obtidas por FEG-MEV para os filmes finos heteroestruturados depositados por *spin coating* de solução química obtida pelo método dos precursores poliméricos, após aquecimento em chapas em diferentes temperaturas, 325°C, 350°C e 375°C, por 4min e tratados termicamente à 850°C por 30 minutos em fluxo de oxigênio estão ilustrados na Figura 50.

Observa-se que os filmes finos heteroestruturados apresentam camadas densas e uniformes. Nas micrografias com maior magnificação é possível visualizar as camadas que compõem a amostra e o substrato, podendo observar o crescimento de uma camada sobre a outra. Aparentemente as duas camadas cresceram de maneira orientada. Destas imagens pode-se determinar a espessura total das bicamadas. As espessuras dos filmes foram calculadas por média de cinco medidas realizadas empregando o *software* ImageJ, os valores estão apresentados na Tabela 17.

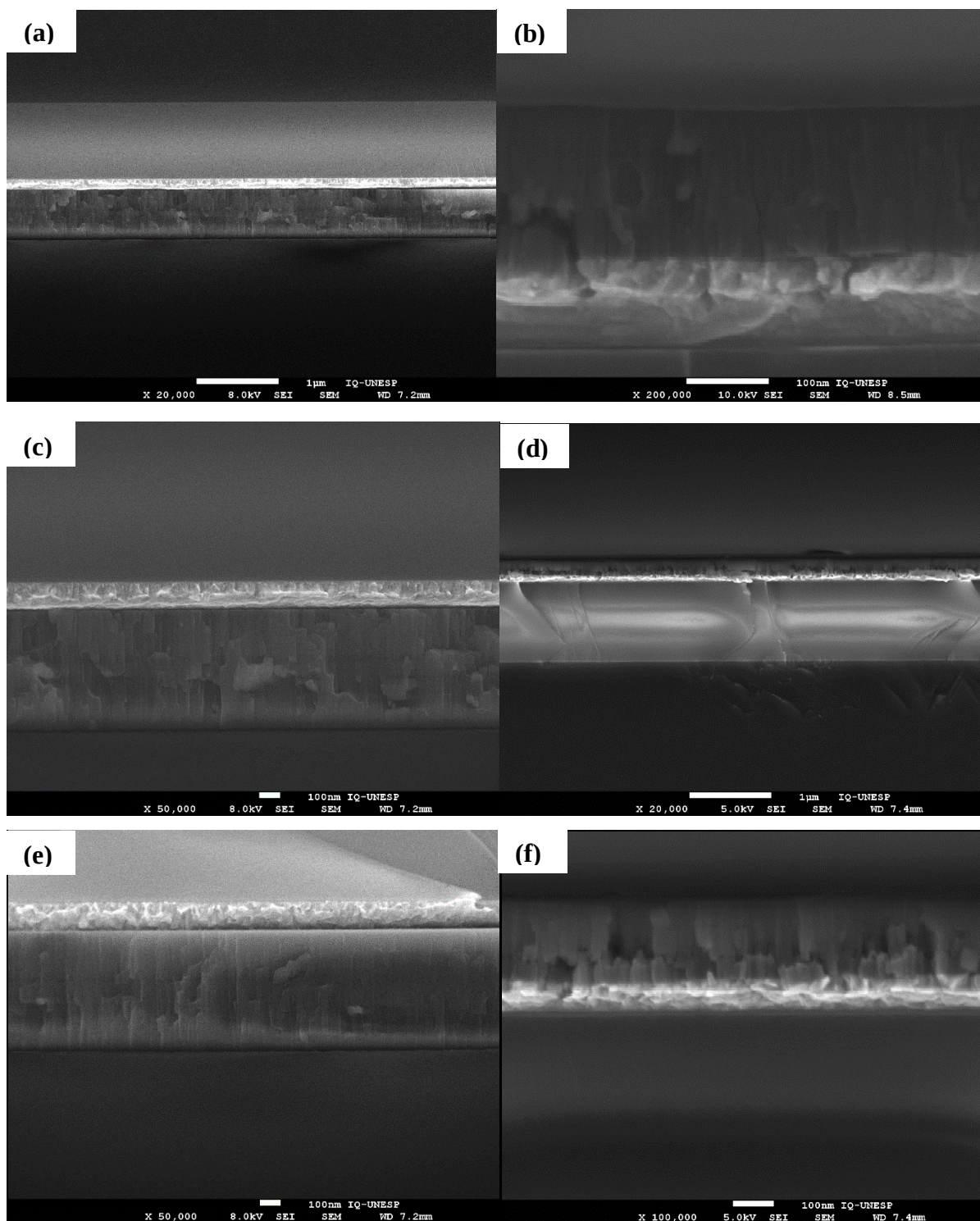


Figura 50 – Seção transversal dos filmes finos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas (a) LTO/YTO e (b) YTO/LTO a 325°C; (c) LTO/YTO e (d) YTO/LTO a 350°C; (e) LTO/YTO e (f) YTO/LTO a 375°C, tratados termicamente à 850°C por 30 min., em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

As camadas apresentam-se aderidas à interface e sem presença de interdifusão. Para os filmes com a configuração LTO/YTO, a variação da espessura foi de 72,96; 104,52 e 113,98nm, respectivamente para 325, 350 e 375°C. Já para os filmes na configuração YTO/LTO a

espessura obtida variou de 37,76; 55,14 e 60,98nm. As análises das espessuras dos filmes finos indicam que os na configuração YTO/LTO apresentam espessura inferior à dos filmes LTO/YTO, provavelmente pelo fato do YTO ter estrutura cúbica, assim como a platina que recobre o substrato de silício, com tendência de crescimento inferior à estrutura monoclinica do LTO, na direção perpendicular ao substrato. Além disso, percebe-se que a espessura dos filmes aumenta com o aumento da temperatura de pré-calcinação, sendo a maior variação encontrada entre as temperaturas de 325 e 350°C, conforme ilustrado na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de espessura das bicamadas dos filmes finos heteroestruturados pré-calcinados em diferentes temperaturas e tratados termicamente à 850°C, por 30 min., em fluxo de oxigênio.

Configuração	Temperatura (°C)	Espessura (nm)
LTO/YTO	325	72,96 ± 6,58
YTO/LTO		37,76 ± 5,73
LTO/YTO	350	104,52 ± 4,93
YTO/LTO		55,14 ± 7,99
LTO/YTO	375	113,98 ± 5,61
YTO/LTO		60,98 ± 6,23

Fonte: Próprio autor, 2019.

Devido ao conjunto dos resultados relacionados à tamanho médio de grão, rugosidade média superficial e espessura dos filmes conclui-se que os filmes na configuração LTO/YTO e pré-calcinados às temperaturas de 350 e 375°C apresentam melhores qualidades para realização das medidas magnéticas.

4.3.3 Caracterização magnética

A seguir são apresentados os resultados de magnetização obtidos para os filmes finos heteroestruturados na configuração LTO/YTO pré-calcinado às temperaturas de 350°C e 375°C em diferentes atmosferas.

A Figura 51 apresenta as curvas de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para os filmes finos heteroestruturados LTO/YTO pré-calcinados (a-d) à 350°C em diferentes temperaturas de análise (363,15°C e 573,15°C) e (e-f) à 375°C na temperatura de 363,15°C, tratadas termicamente à 850°C, por 30 min., em diferentes atmosferas. Nestas medidas podemos observar que os filmes finos apresentam comportamento ferromagnético

(FM) fraco, com curvas de histerese características de materiais ferromagnéticos moles, com uma quantidade significativa de campo coercivo, de forma mais pronunciada na temperatura de 363,15°C para a amostra pré-calcinada à 350°C e tratada termicamente em ar estático. Também é possível notar uma forte assimetria dos campos coercivos (H_c), devido ao efeito de polarização de troca (*exchange bias effect*) [158].

Esse resultado está de acordo com o apresentado por Sun *et al.* [159], que relataram um comportamento ferromagnético fraco à temperatura ambiente em nanocristais de LTO devido à presença de vacâncias de oxigênio nas superfícies dos nanocristais. Esse comportamento ferromagnético tende a diminuir com a diminuição da concentração de defeitos estruturais próximos às superfícies dos grãos. Pode-se inferir que as propriedades magnéticas dos filmes surgem devido à presença de defeitos no material, como vacâncias de oxigênio, que levam a uma polarização de spin nos elétrons e_g dos átomos de Ti, presentes tanto na camada LTO como YTO [160]. Além disso, Deus *et al.* [156] relataram que filmes finos de duas camadas depositados no substrato Pt/TiO₂/SiO₂/Si apresentam comportamento FM fraco, devido ao aumento da corrente local ao redor dos sítios de nucleação, o que pode danificar a interface filme-eletrodo e suprimir a nucleação de domínios de orientação oposta na superfície.

Na Tabela 18 apresentamos uma relação dos valores do campo coercivo (H_c) obtidos experimentalmente. Os valores de H_c apresentados exibem em alguns casos uma assimetria em seus valores positivo e negativo, tendo sido os seus valores simetrizados adotando a definição $H_c = (H_c^+ + H_c^-)/2$, onde os sinais (+) e (–) referem-se aos valores positivos e negativos observados [156]. Essa assimetria diminui conforme a temperatura aumenta para o filme tratado termicamente em atmosfera de ar estático, aumentando para o filme tratado em fluxo de oxigênio. Para os filmes pré-calcinados à 375°C o H_c diminuiu para o filme tratado em ar estático e aumentou para o filme tratado em fluxo de oxigênio, no entanto esta última amostra apresentou uma abertura do laço de histerese.

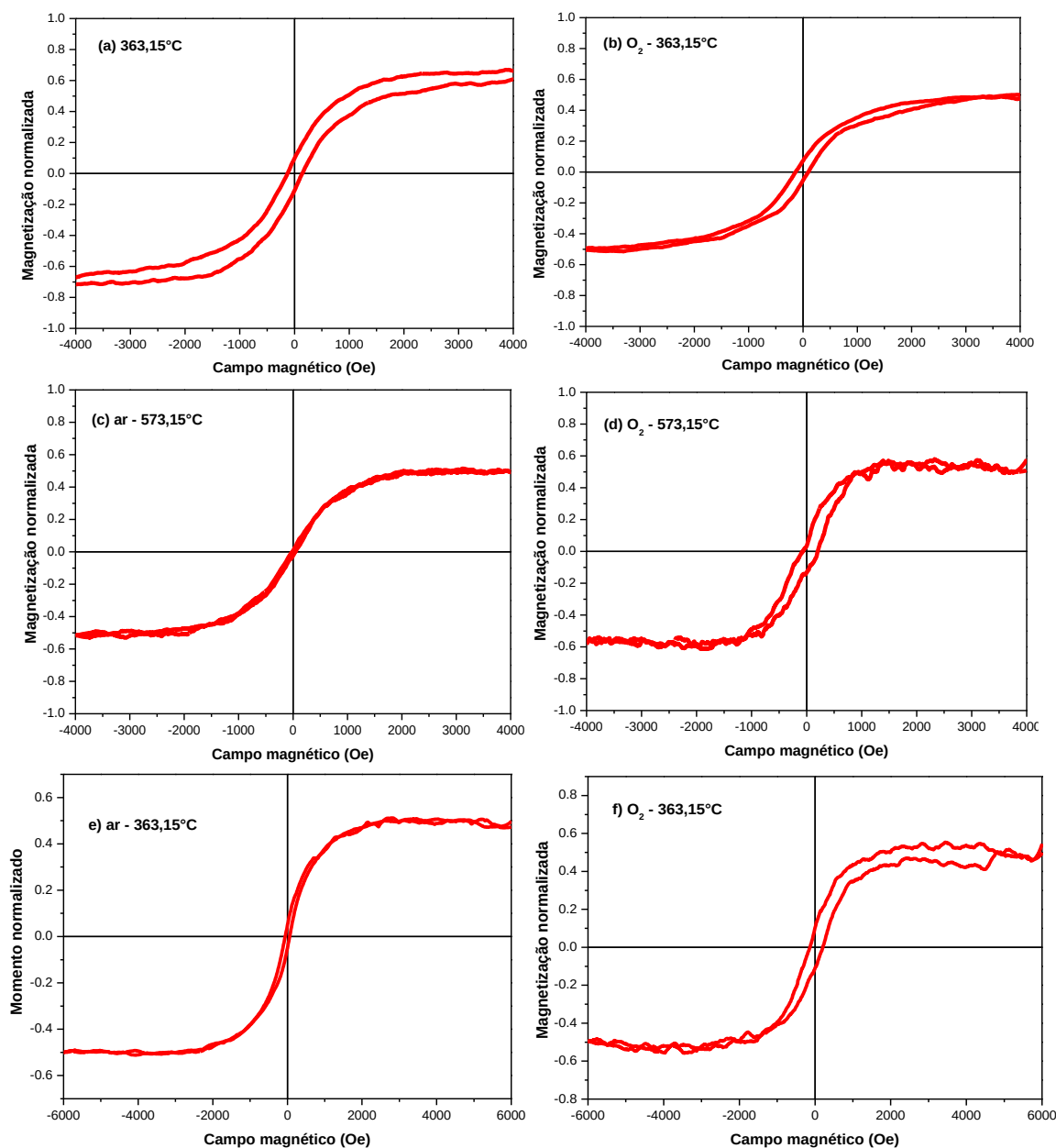


Figura 51 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado dos filmes finos heteroestruturados LTO/YTO tratados termicamente à 850°C por 30 min. (a-d) para as amostras pré-calcinadas à 350°C em diferentes atmosferas à 363,15°C e 573,15°C e (e, f) para as amostra pré-calcinadas à 375°C em diferentes atmosferas à 363,15°C. FONTE: Próprio autor, 2019.

De acordo com Pontes *et al.* [161] a resposta do sinal magnético tende a aumentar significativamente com a diminuição da temperatura de análise devido a supressão da flutuação térmica dos dipolos magnéticos, estando os resultados do filme tratado termicamente em atmosfera de ar estático de acordo com esta afirmação. No entanto, observa-se que o filme tratado termicamente em fluxo de oxigênio não sofre grande variação da resposta do sinal magnético com a temperatura de análise.

Kumar *et al.* [162] afirmaram que o aumento do tamanho de grão resulta no aumento da magnetização. Normalmente, o aumento do tamanho dos grãos leva ao aumento dos domínios magnéticos, facilitando a inversão do sentido da magnetização e, conseqüentemente, diminuindo o valor de H_c . Assim, em relação ao aumento da temperatura de pré-calcinação, verifica-se uma diminuição do campo coercitivo para a amostra tratada termicamente em atmosfera de ar estático, provavelmente pela variação do tamanho médio dos grãos, pois observou-se que nesta condição o aumento da temperatura de pré-calcinação levou ao aumento do tamanho médio de grão. Como a amostra da Figura 51(f) apresentou uma abertura no laço de histerese, não podemos realizar comparações nos valores de H_c obtidos para as amostras tratadas termicamente em fluxo de oxigênio.

Tabela 18 – Valores de H_c dos filmes finos heteroestruturados LTO/YTO tratados termicamente à 850°C por 30 min. pré-calcinadas em diferentes temperaturas e tratados termicamente em diferentes atmosferas.

Temperatura de pré-calcinação (°C)	Temperatura de análise (°C)	Atmosfera	H_c (Oe)
350	363,15	Ar	133,6
350	573,15	Ar	25,7
350	363,15	O ₂	119,4
350	573,15	O ₂	140,8
375	363,15	Ar	62,38
375	363,15	O ₂	179,2

Fonte: Próprio autor, 2019.

4.3.4 Caracterização piezoelétrica

A curva de amplitude de histerese piezoelétrica obtida para o filme fino heteroestruturado LTO/YTO pré-calcinado à 350°C e tratado termicamente à 850°C por 30 min. em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio são apresentadas na Figura 52 através das curvas de deformação mecânica local. A deformação mecânica (R) foi medida mantendo a ponta do PFM fixada acima do ponto de interesse e aplicando uma tensão contínua de -12 a 12V durante a aquisição do sinal de piezoresposta, sendo posteriormente convertido os dados para a obtenção do coeficiente de piezoeletricidade (d_{33} - efetivo). Os filmes exibem piezoresposta bem definida, observa-se que uma curva típica da deformação mecânica (R) *versus* a tensão elétrica aplicada (V) em forma de borboleta é obtida para as amostras, apresentando valores máximo de 53.0pm para uma tensão aplicada de -3V e de 53,0pm para

uma tensão aplicada de -12V, para os filmes tratados termicamente em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio, respectivamente.

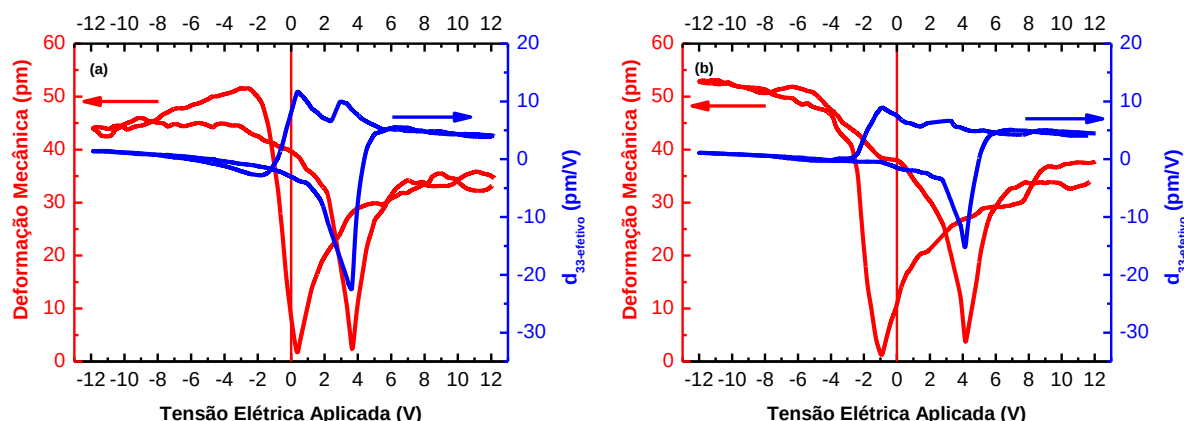


Figura 52 – Resposta piezoelétrica dos filmes finos heteroestruturados LTO/YTO pré-calcinados à 350°C e tratados termicamente à 850°C por 30 min. em (a) atmosfera de ar estático e (b) em fluxo de oxigênio.

FONTE: Próprio autor, 2019.

O sinal de piezoresposta apresenta um comportamento de histerese diretamente associado à reorientação de polarização local. O coeficiente de piezoeletricidade (d_{33} - efetivo) foi calculado a partir da curva de deformação mecânica (R) *versus* tensão elétrica aplicada com base na lei do efeito piezoelétrico inverso, considerando a mudança inesperada da interseção desta curva a partir da origem [163]. Os valores máximo de d_{33} efetivo remanescente (quando $E = 0V$) dos filmes finos heteroestruturados, determinado através dos gráficos da Figura 52, são de 8,11pm/V e 7,57pm/V para os filmes tratados termicamente em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio, respectivamente. Comparando o sinal de piezoresposta em ambas as atmosferas, pode-se destacar que a amostra com tratamento térmico em ar estático apresenta uma maior resposta d_{33} efetivo remanescente (8,11pm/V) em relação ao filme tratado termicamente em fluxo de oxigênio (7,57pm/V). Vale ressaltar que é difícil comparar esses valores com os coeficientes piezoelétricos do material *bulk*, uma vez que a medição foi realizada em um filme fino heteroestruturado, que apresenta boa adesão ao substrato; significando que a interação na interface provavelmente não gerou defeitos.

As curvas d_{33} -V mostram que os filmes possuem polarização reorientável e a ferroeletricidade é retida. Yang *et al.* [163] reportam que existem fatores intrínsecos associados à resposta eletromecânica que induzem aos diferentes valores obtidos para o coeficiente de piezoeletricidade, sendo o mais significativo o surgimento de polarização espontânea (P_s) reorientável, ou seja, ferroeletricidade. As assimetrias nas curvas d_{33} *versus* V apontam para a

existência de defeitos nos filmes finos, conforme apontado por Liu, Deng e Wang [164], pois estas assimetrias surgem devido ao campo interno criado por defeitos carregados distribuídos de forma aleatória. Shao *et al.* [17] atribuíram esta assimetria a um campo elétrico interno existente na interface inferior e/ou à heteroestrutura microhaste/filme/eletrodo que tende a trazer sua própria assimetria. Além disso, observa-se que as curvas assimétricas são sistematicamente deslocadas para valores de tensão positivos, revelando novamente as propriedades de reorientação.

Os resultados piezoelétricos indicam que há um impacto da atmosfera de tratamento térmico na resposta eletromecânica, indicando que o filme tratado termicamente em ar estático apresenta maior valor de d_{33} efetivo remanescente provavelmente por ter maior polarização espontânea induzida, podendo este fato estar relacionado a uma maior concentração de vacâncias de oxigênio indicado pela maior assimetria desta curva de histerese [165]. Sabe-se que o tratamento térmico em fluxo de oxigênio tende a reduzir defeitos tais como as vacâncias de oxigênio localizadas nos contornos de grão e na interface filme-eletrodo, influenciando na forma dos laços de histerese, pois acelera a decomposição da matéria orgânica, alterando a taxa de nucleação, neutralizando parte das vacâncias de oxigênio presente no material. Simões *et al.* [166] perceberam que as diferenças nas propriedades dielétricas dos filmes estavam relacionadas com o tamanho de grão e que os filmes tratados termicamente em fluxo de oxigênio tendem a se polarizar mais facilmente do que os tratados termicamente em atmosfera de ar estático, apresentando um ciclo de histerese dielétrica mais regular. Segundo os autores, um desvio estequiométrico local é promovido pela carga retida no contorno de grão e na interface filme-eletrodo, portanto, filmes com grãos de tamanhos menores apresentarão maiores áreas de contorno de grão e, conseqüentemente, maior desvio estequiométrico local. Como observado pela técnica de AFM, os filmes tratados termicamente em atmosfera de ar estático são os que apresentam menor tamanho de grão, sendo assim, terão maior carga retida nessa região que poderão se associar a outros defeitos, como vacâncias de oxigênio, localizadas próximas a região do contorno de grão aumentando a polarização espontânea e o valor de d_{33} . Assim, espera-se que esta amostra apresente maior concentração de vacâncias de oxigênio para se associar as cargas retidas no contorno de grão, gerando um valor maior de d_{33} efetivo remanescente.

Como o LTO é não centrossimétrico devido a sua estrutura monoclínica, possui Ps não comutável, mas a camada superior de YTO de estrutura cúbica centrossimétrica pode modificar a Ps da camada LTO, tornando-a comutável ou criando componente adicional na Ps [163]. Assim, os valores de d_{33} obtidos para os filmes estudados está relacionada ao fato destes serem

ferroelétricos, apresentando piezoresposta dependente da P_s , que por sua vez está relacionada às características eletrostrictivas e constantes dielétricas do material.

4.3.5 Caracterização CeRAM

A Figura 53 apresenta o escalonamento da corrente na fase condutora alcançada pelo escalonamento de área e as características da corrente (I) versus tensão (V) para uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, de um dispositivo CeRAM padrão obtido a partir do filme fino heteroestruturado LTO/YTO pré-calcinado à 350°C e tratado termicamente à 850°C por 30 min em atmosfera de ar estático.

Pode-se observar que o dispositivo começa a operar a partir do estado condutor, normalmente descrito como estado ON, pois inicialmente com o aumento da tensão aplicada tem-se o aumento da corrente no dispositivo [Figura 53(a)], demonstrando que este possui baixa resistência elétrica. Assim, verifica-se que o dispositivo apresenta passivação de defeitos e não necessita de eletroformação, conforme apresentado por Celinska *et al.* [12]. Além disso, a medida que a área dos dispositivos é reduzida, a resistência no estado OFF aumenta a uma taxa muito mais rápida que a resistência no estado ON, levando a um aumento da janela de memória de leitura com o redimensionamento.

As curvas I-V [Figura 53(b)] mostram, para um dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de área, que o valor da corrente I_{Reset} não excede 18,0mA para o valor de I_{Set} limitado a 0,90mA. Considerando que no início da medição o dispositivo está em seu estado condutor, a parte inicial (curva preta - 1º ciclo) das características de estado indica uma entrada de tensão que representaria um acesso típico de leitura. Se a tensão for aumentada seguindo a curva preta, para um valor de tensão de cerca de 0,60V, as características produzem uma mudança rápida para um estado isolante de alta resistência. Neste estado isolante (curva vermelha - 2º ciclo), a partir do valor de tensão de transição de 0,60V, a corrente pode ser reduzida para zero e os ciclos de leitura serem realizados, ou a tensão pode ser aumentada ao longo da curva vermelha. Continuando a análise, quando o valor da tensão aproxima-se de 1,60V, a corrente começa a mostrar um aumento muito maior com o aumento da tensão para um valor em que ocorre uma rápida transição de retorno ao estado condutor. Deve-se observar que o acesso ao longo da curva preta a outro ciclo de redefinição é possível somente após a tensão do dispositivo retornar a zero (para permitir que elétrons transitórios em uma situação desequilibrada relaxem). No processo de operação normal, o uso de pulsos na alternância do dispositivo entre os estados SET e RESET faz com que essas características apareçam. De acordo com a literatura, não há latência no tempo mínimo SET e RESET em relação ao requisito de retorno para redefinição (devido à velocidade de transição de fase) [12, 167]. Voltando ao processo, o dispositivo estando

novamente em seu estado condutor (curva azul - 3º ciclo), quando a tensão aumenta até um valor de aproximadamente 0,40V, tem-se novamente um trânsito rápido para um estado isolante de alta resistência. Neste estado isolante (curva rosa - 4º ciclo), para um valor de tensão de transição de cerca de 0,40V, a corrente pode ser reduzida para zero ou aumentar quando a tensão for aumentada para um valor próximo de 1,90V. Quando o processo no dispositivo volta a acontecer, ou seja, este se encontra novamente no estado condutor (curva verde - 5º ciclo), tem-se novamente um aumento da corrente com o aumento da tensão até o valor de cerca de 0,45V, quando apresenta uma rápida transição para o estado isolante (curva amarela - 6º ciclo) Nesse momento, com o aumento da tensão, a corrente tende a permanecer praticamente constante no valor de aproximadamente zero. Assim, percebemos que o filme fino heteroestruturado desenvolvido neste estudo apresenta a característica I-V de um dispositivo CeRAM.

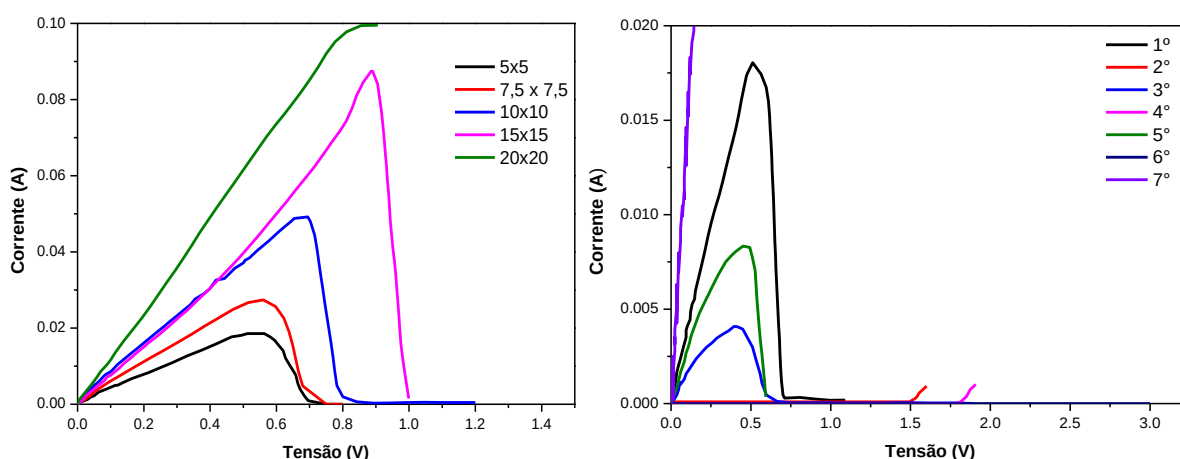


Figura 53 - (a) Escalonamento da corrente na fase condutora alcançada pelo escalonamento de área e (b) características I-V do dispositivo CeRAM padrão, para o filme fino heteroestruturado LTO/YTO pré-calcinado à 350°C e tratado termicamente à 850°C por 30 min em atmosfera de ar estático com 5 x 5 μm^2 .

FONTE: Próprio autor, 2019.

Geralmente, como apresentado por Celinska *et al.* [12] o estado ON ou baixa resistência é equivalente ao caso de alta concentração de elétrons, onde uma blindagem forte reduz a interação eletrostática de Coulomb. A corrente injetada dos eletrodos leva os portadores ao nível crítico de densidade, fazendo com que os elétrons controlem a blindagem do potencial do núcleo do íon e quando a tensão atinge o valor $V_{\text{RESET}} = \Delta/q$ (onde Δ é a energia de transferência de carga e q é a carga elementar) ocorre uma transição metal-isolante relacionada à densidade crítica de elétrons e ao raio efetivo de Bohr, segundo Mott. Nesses materiais, geralmente a banda p do átomo de oxigênio aparece com energia entre as bandas inferior e superior de Hubbard, hibridizando fortemente com o orbital d do átomo de titânio. Isso abre um espaço de

energia entre a banda p e a banda superior de Hubbard, típica da estrutura eletrônica de um isolante de transferência de carga. Nesse sentido, o estado OFF ou de alta resistência corresponde ao isolante do tipo transferência de carga com maior energia de interação ($U > \Delta$). Vale ressaltar que apenas uma grande tensão operacional $V_{\text{SET}} = U/q$, pode acionar uma corrente de tunelamento que causa a injeção de elétrons no óxido de metal de transição a tal ponto que possa ocorrer a transição SET ou de isolante para metal.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi realizada a síntese química de resinas de LTO e YTO pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), o que contribuiu para a obtenção dos filmes finos heteroestruturados, partindo de um método relativamente simples e de baixo custo, permitindo a realização do estudo da aplicação destes filmes como dispositivos CeRAM.

O método dos precursores poliméricos possibilitou a síntese de pós monofásicos e policristalinos de LTO e YTO com estrutura monoclinica perovskita em camadas, grupo espacial $P2_1$, e estrutura cúbica pirocloro, grupo espacial $Fd-3m$, respectivamente, em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio. Todas as análises de espectroscopia Raman, infravermelho e UV-Vis confirmaram o resultado obtido por DRX. Os valores da energia do *band gap* óptico foram estimados entre 3,84-3,99eV para os pós de LTO e entre 3,70-3,98eV para os pós de YTO. Estes valores estão coerentes com os encontrados na literatura. Percebe-se que a energia do *band gap* óptico destes materiais tende a aumentar com o aumento da cristalinidade e redução dos defeitos.

O método de deposição por solução química acoplada à técnica de *spin coating* possibilitou a obtenção de filmes finos heteroestruturados com camadas alternadas de LTO e YTO, com microestrutura homogênea e uniforme quando tratados termicamente a temperatura de 850°C, por 30 min, em atmosfera de ar estático, como pode ser observado pelas imagens de MFA.

No estudo de decomposição da matéria orgânica observou-se a presença de grupos ésteres ligados a metais, assim como vibrações de estiramento Me-O por espectroscopia FT-IV. Os filmes apresentam morfologia superficial homogênea e densa, geralmente com aumento da rugosidade e tamanho médio de grão com o aumento da temperatura de pré-calcinação, sendo que a amostra com a configuração YTO/LTO tratada termicamente em fluxo de oxigênio apresenta menor variação nos valores de rugosidade. Através das imagens de FEG-MEV verifica-se que os filmes finos tratados termicamente em fluxo de oxigênio apresentam camadas densas e uniformes com espessura máxima de aproximadamente 60,98nm para os filmes na configuração YTO/LTO e de 113,98nm para os filmes na configuração LTO/YTO.

Para os filmes finos heteroestruturados LTO/YTO pré-calcinados à 350°C foi observado a presença de comportamento ferromagnético fraco que persistente com a temperatura de realização das medidas. As propriedades magnéticas dos filmes surgem devido à presença de

defeitos no material, como vacâncias de oxigênio que levam a uma polarização do spin dos elétrons, por exemplo, dos átomos de Ti presentes nas duas camadas.

A análise de piezoresposta revelou uma auto-polarização nos filmes finos heteroestruturados LTO/YTO tratados termicamente em atmosfera de ar estático e em fluxo de oxigênio, sendo os valores respectivos d_{33} efetivo remanescente de 8,11pm/V e 7,57pm/V. Este resultado é considerado devido ao surgimento de polarização espontânea possível de se reorientar, além de diferenças nas ligações Ti-O e La-O ou Y-O.

As curvas I-V do estudo do efeito ON-OFF demonstram que o filme fino heteroestruturado na configuração LTO/YTO pré-calcinado à 350°C em atmosfera de ar estático apresenta-se inicialmente no estado condutor, com corrente *RESET* máxima de 18,0mA para o valor de corrente *SET* de 0,90mA, apresentando uma transição metal-isolante.

As condições e os parâmetros de deposição dos filmes finos e a combinação da estrutura do dispositivo (área do eletrodo) influenciam as propriedades exigidas nos dispositivos aplicados como memórias resistivas não voláteis. O processo empregado demonstrou que o filme fino heteroestruturado na configuração LTO/YTO estudado neste trabalho apresenta boa qualidade morfológica, propriedades ferromagnéticas e piezoelétricas, além de efeito ON-OFF necessários para potencial aplicação como dispositivos de memórias CeRAM.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar as medias elétricas para determinar a permissividade e perda por frequência, polarização por campo (histerese ferroelétrica), resistência à degradação (ciclos) e corrente de fuga;
- Estudar mecanismo de degradação no capacitor (fadiga) e relação capacitância-tensão;
- Fazer medidas de fotoluminescência (PL) dos filmes finos heteroestruturados;
- Realizar estudos teóricos dos estados ON-OFF da curva característica I-V.

REFERÊNCIAS

- [1] B. D. Stojanovic. Magnetic, ferroelectric, and multiferroic metal oxides. 1 ed. **Elsevier**, 2018, 658 p.
- [2] Y. Drezner; S. Berger. Nanoferroelectric domains in ultrathin BaTiO₃ films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 94, p. 6774-6778, 2004.
- [3] M. D. Bataliotti. Preparação de filmes finos de TeO₂-Li₂O pelo método Pechini. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2018.
- [4] L. T. Minassian-Saraga. Thin films including layers terminology in relation to their preparation and characterization. **Pure & Appl. Chem.**, vol. 66, n. 8, p. 1667-1738, 1994.
- [5] M. C. F. Alves. Ca_{1-x}Sr_xSnO₃ (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1): filmes obtidos por métodos físicos e químicos e pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- [6] C. Ribeiro; E Longo; E. R. Leite. Tailoring of heterostructures in a SnO₂/TiO₂ system by the oriented attachment mechanism. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 103105, 2007.
- [7] S. M. Rezende. Física de materiais e dispositivos eletrônicos, 1 ed. **Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco**, 1996, 530 p.
- [8] A. Li, C. Ge, P. Lü, D. Wu, S. Xiong, N. Ming. Fabrication and electrical properties of sol-gel derived BaTiO₃ films with metallic LaNiO₃ electrode. **Appl. Phys. Lett.**, v. 70, n. 12, p. 1616-1618, 1997.
- [9] T. Bueno, O. F. Lopes, K. T. G. Carvalho, C. Ribeiro, H. A. J. L. Mourão. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Quim. Nova**, v. 42, n.6, p. 661-675, 2019.
- [10] J. M. Vila-Fungueiriño, B. Rivas-Murais, F. Rivadulla. Strong interfacial magnetic coupling in epitaxial bilayers of LaCoO₃/LaMnO₃ prepared by chemical solution deposition. **Thin solid Films**, v. 553, p. 81-84, 2014.
- [11] K.-H. Xue, C. A. P. Araujo, J. Celinska, C. McWilliams. A non-filamentary model for unipolar switching transition metal oxide resistance random access memories. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 091602, 2011.
- [12] J. Celinska, C. Mcwillians, C. P. Araujo, K. Xue. Material and process optimization of correlated electron random access memories. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 091603, 2011.
- [13] C. R. McWilliams, J. Celinska, C. A. P. Araujo, K.-H. Xue. Device characterization of correlated electron random access memories. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 091608, 2011.
- [14] A. N. Tarale, D. J. Salunkhe, P. B. Joshi, S. B. Kulkarmi, V. R. Reddy. Magnetodielectric properties of nano-crystalline BaZr_{0.15}Ti_{0.85}O₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin film heterostructures. **Journal Mater Sci: Mater. Electron.**, v. 24, p. 4457-4463, 2014.

- [15] E. C. Aguiar; M. A. ramirez; J. A. Cortes; L. S. Rocha; E. Borssari; A. Z. Simões. Magnetoelectric coupling of $\text{LaFeO}_3/\text{BiFeO}_3$ heterostructures. **Ceramics International**, v. 41, p. 13126-13134, 2015.
- [16] T. C. Kaspar, S. Hong, M. E. Bowden, T. Varga, P. Yan, C. Wang, S. R. Spurgeon, R. B. Comes, P. Ramuhalli, C. H. Henager Jr. Tuning piezoelectric properties though epitaxy on $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films. **Scientific Reports**, v. 8, p. 3037, 2018.
- [17] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, A. Ferri, A. Bruyer, A. Sayed, M. Rguiti, O. Mentré, R. Desfeux. Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films grown on (100) – oriented doped Nb:SrTiO_3 substrate. **Advanced Engineering Materials**, v. 13, p. 961, 2011.
- [18] L. Bovo, X. Moya, D. Prabhakaran, Y.-Ah Soh, A. T. Boothroyd, N. D. Mathur, G. Aeppli, S. T. Bramwell. Restoration of the third law spin ice thin films. **Nature Communications**, v. 5, p. 3439, 2014.
- [19] H. Lei, Y. Sun, X. Zhu, W. Song, J. Yang, H. Gu. Chemical solution deposition of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ composite buffer layers. IEEE Transaction. **Applied Superconductivity**, v. 17, p. 3819-3823, 2007.
- [20] C. M. Mari, F. Bonino, M. Catti, R. Pasinetti, S. Pizzini. Electrical conductivity of $\text{HTaWO}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ and HTaWO_6 . **Solid State Ionics**, v. 18, p. 1013-1019, 1986.
- [21] S. L. Patil, V. S. Darshane, Crystallographic and electrical properties of some new mixed pyrochlores. **Indian Journal Physics**, v. 55A, p. 204-206, 1981
- [22] S. Park, M. Lang, C. L. Tracy, J. Zhang, F. Zhang, C. Trautmann, M. D. Rodrigues, P. Kluth, R. C. Ewing. Response of $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ swift-heavy ion irradiation and annealing. **Acta Materialia**, v. 93, p. 1-11, 2015.
- [23] C. M. Matsuda. Síntese e caracterização estrutural e magnética de pirocloros de ferro. Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Física. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- [24] A. L. Horovistiz. Estudo de condutores iônicos à base de pirocloros $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Tese (Doutorado). Universidade de Aveiro, 2007.
- [25] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, theoretical and general Crystallography**, v. 32, p. 751-767, 1976.
- [26] S. Anila, A. John, J. K. Thomas, S. Solomon. Structural and optical characterization of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$ nanomaterials. **Journal Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 28, p. 18497-18507, 2017.
- [27] S. Havelia, K. R. Balasubramaniam, S. Spurgeon, F. Cormack, P. A. Salvador. Growth of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and LaTiO_3 thin films using pulsed laser deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 1985-1990, 2008.

- [28] G. Herrera, J. Jiménez-Mier, E. Chavira. Layered-structural monoclinic-orthorhombic perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ to orthorhombic LaTiO_3 phase transition and their microstructure characterization. **Materials Characterization**, v. 89, p. 13-22, 2014.
- [29] N. Zhang, Q. J. Li, S. G. Huang, Y. Yu, J. Zheng, C. Cheng, C. C. Wang. Dielectric relaxations in multiferroic $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 652, p. 1-8, 2015.
- [30] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, R. Defeux. Stability limits of the layered-perovskite structure in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = Lanthanide) thin films grown on (110) - oriented SrTiO_3 substrates by the sol gel route. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 24894-24901, 2012.
- [31] M. Tanaka, H. Sekii, K. Ohi. Structural study of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ by convergent-beam electron diffraction and electron microscopy. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 24, p. 814-816, 1985.
- [32] P. A. Fuierer, R. E. Newnham. $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 11, p. 2876-2881, 1991.
- [33] Z. Gao, L. Wu, C. Lu, T. Zhang, G. Liu, Q. Xie, M. Li. The anisotropic conductivity of ferroelectric $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p. 137-143, 2017.
- [34] Z. Chen, W. Gong, T. Chen, G. Xiang, G. Huang. Preparation of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocrystal by sol-gel method and its characterization. **Advanced Materials Research**, v. 97-101, p. 2175-2179, 2010.
- [35] M. Dholakia, S. Chandra, S. M. Jaya. Properties of Y_2TiO_5 and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Crystals: development of novel interatomic potential. **Journal of alloys and Compounds**, v. 739, p. 1037-1047, 2018.
- [36] H. Y. Xiao, F. Gao, W. J. Weber. Threshold displacement energies and defect. Formation energies in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 22, p. 415801-415809, 2010.
- [37] Y. Jiang, J. R. Smith, G. R. Odette. Prediction of structural, electronic and elastic properties of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Y_2TiO_5 . **Acta Materialia**, v. 58, p. 1536-1543, 2010.
- [38] F. G. Kinyanjui. Functional oxide materials exhibiting ionic conductivity for future energy conversion needs: synthesis, characterization and structure-property relationships. Thesis. Chalmers University of Technology, Sweden, 2013.
- [39] M. B. Johnson, D. D. James, A. Bourque, H. A. Dabkowska, B. A. Gaulin, M. A. White. Thermal properties of the pyrochlore, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 725-729, 2009.
- [40] P. Jegadeesan, S. Amirthopandian, G. Kaur, S. Chandra, B. K. Panigrahi. Characterization of M – O bonds in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Y_2TiO_5 with EELS. **Physica Status Solid B**, v. 252, p. 206-211, 2015.

- [41] W.-J. Lee, D.-S. Boe. Synthesis and characterization of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ photocatalytic powders by thermal assist process. **Defect and Diffusion Forum**, v. 380, p. 86-91, 2017.
- [42] M. A. Hayward. Phase separation during the topotactic reduction of the pyrochlore $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 670-675, 2005.
- [43] U. M. T. Tanta. Propriedades Magnéticas de válvulas de spin tipo botton com monocamadas de óxidos. Dissertação (Mestrado). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Rio de Janeiro, 2005.
- [44] C. Kittel. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2016, 578 p.
- [45] M. F. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon. **Materiais: engenharia, ciência, processamento e projeto**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012, 650 p.
- [46] W. D. Callister Jr.; D. G. Rethwisch. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016, 861 p.
- [47] F. M. Carvalho. Síntese e caracterização estrutural, dielétrica e magnética dos compósitos cerâmicos multifuncionais $(1-x)\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_{3-x}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$). Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2016.
- [48] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker. **Fundamentos de física: eletromagnetismo**. Rio de Janeiro, 2009.
- [49] N. W. Ascroft, N. D. Mermin. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- [50] A. F. Padilha. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. 2 ed. São Paulo: Hemus, 2007.
- [51] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger, J. Privratská. **Fundamentals of piezoelectric sensories: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials**. Springer, 2010, 219 p.
- [52] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., H. Jaffe. **Piezoelectric Ceramics**. New York: Academic Press, 1971.
- [53] F. A. Farret. **Aproveitamento de pequenas fontes de energia elétrica**. 3 ed. Santa Maria: Editora da UFSM – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2014, 319 p.
- [54] W. J. Merz, Z. Fatuzzo. **Ferroelectricity**. v. 7. Amsterdam: North-Holland, 1967.
- [55] T. L. Jordam, Z. Ounounes. **Piezoelectric ceramics characterization**. Hampton: ICASE – NASA Langley Research Center, 2001.
- [56] A. K. Özemir, S. A. Ou. Alternative renewable energy producing systems by utilizing piezoelectric transducers. **IEEE International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)**, p. 59-62, 2016.

- [57] R. C. Carbonari. **Projeto de atuadores piezoelétricos flexensionais usando o método de otimização topológico**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- [58] S. M. Rezende. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 4 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2015, 439 p.
- [59] W. B. Lima. Transdutores de deformação a base de sensores piezoelétricos. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2013.
- [60] A. Ferri, S. Seitzek, Z. Shao, G. Declercq, J. Costecalde, D. Rémiens, D. Deresmes, D. Troadec, R. Desfeux. Ion-beam etching on nanostructured $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ piezoelectric thin films. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 96, p. 3877-3882, 2013.
- [61] A. Bayart, S. Saitzek, A. Ferri, R. Pauhet, M.-H. Chambrier, P. Roussel, R. Desfeux. Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr and Nd) oxide thin films grown by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 553, p. 71-75, 2014.
- [62] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, A. Ferri, O. Mentré, R. Desfeux. Investigation of microstructure in ferroelectric lead-free $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin film grown on (001)- SrTiO_3 substrate. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 14, p. 6524-6533, 2012.
- [63] C. Le Paven, Y. Lu, H. V. Nguyen, R. Benzerga, L. Le Gendre, S. Rioual, D. Benzegoutta, F. Tessier, F. Chiviré, A. Sharaiha, C. Delaveaud, X. Castel. Lanthanum titanium perovskite compound: thin film deposition and high frequency dielectric characterization. **Thin Solid Films**, v. 553, p. 76-80, 2014.
- [64] C.-E. Liu, M. Richard-Plaut, M. P. Besland, D. Albertini, C. Estournès, L. Brohan. Dip-coated $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ as a buffer layer for growth of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films with enhanced (011) orientation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 1977-1985, 2009.
- [65] J. K. Gill, O. P. Pandey, K. Singh. Role of sintering temperature on thermal, electrical and structural properties of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlores. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 14943-14947, 2011.
- [66] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten. **Química, a ciência central**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- [67] C. B. Carter, M. G. Norton. **Ceramic Materials: Science and engineering**. 2 ed. Nova York: Springer, 2013.
- [68] O. L. Alves, C. M. Ronconi, A. Galembeck. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. **Química Nova**, v. 25, p. 69, 2002.
- [69] L. F. Gonçalves. Desenvolvimento de filmes finos multiferróicos de BiFeO_3 modificadas com Ca com potencial aplicação em memórias de múltiplos estados. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Guaratinguetá, 2018.

- [70] C. A. P. Alves. Estudo de multicamadas finas com propriedades multiferróicas. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.
- [71] L. M. Sigaud. Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física, PUC, Rio de Janeiro, 2005.
- [72] S. H. B. S. Leal. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtido por método químico. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2006.
- [73] E. B. Santos. Sistemas químicos nanoestruturados: nanopartículas caroço-casca em suporte poroso funcional e filmes finos alternados de óxidos semicondutores (TiO_2 , MoO_3 , WO_3). Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.
- [74] M. Schmid, A. Biedermann, H. Stadler, P. Varga. Lattice mismatch dislocations in a preferentially sputtered alloy studied by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, v. 69, p. 925-928, 1992.
- [75] K. Pinardi, U. Jain, S. C. Jain, H. Maes, R. Van Overstraeten, M. Wilander. Critical thickness and strain relaxation in lattice mismatch II-VI semiconductor layers. **Journal Applied Physical**, v. 83, p. 4724-4732, 1998.
- [76] J. Suela. Crescimento e caracterização de filmes finos de fluoretos II-A sobre substrato de silício [111]. Tese (Doutorado). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.
- [77] V. R. Mendonça, C. Ribeiro, M. Niederberger. Heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$: evidência da transferência de cargas entre partículas pré-formadas. 37^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <http://www.sbq.org.br/37ra/cdrom/resumos/T1970-1.pdf>. Acesso: 27 out. 2017.
- [78] S. Stemmer, S. J. Allen. Two-dimensional electron gases at complex oxide interfaces. **Annual Review of Material Research**, v. 400, p. 151-171, 2014.
- [79] J. Zhu, X. Zhang, Y. Zhu, S. B. Desu. Size effects of $0.8\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ - $0.2\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 83, p. 1610-1612, 1998.
- [80] J. Li, H. F. Chu, Y. Zhang, J. Wang, D. N. Zheng, Q. Song, P. Wang, Y. G. Ma, C. K. Ong, S. J. Wang. The role of magnetoelastic strain on orbital control and transport properties in a LaTiO_3 - CoFe_2O_4 heterostructure. **Journal of Physics: Condensed. Matter.**, v. 21, p. 276002, 2009.
- [81] G. Dong, G. Tan, Y. Luo, W. Liu, H. Ren, A. Xia. The superior multiferroic properties of $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3/\text{CoFeO}_3$ heterostructure thin films at room temperature. **Materials Letters**, v. 127, p. 24-27, 2014.
- [82] A. Rastogi, A. K. Kushwaha, T. Shiyani, A. Gangawar, R. C. Budhani. Electro-optical switching behavior of a Mott insulator – band insulator interface. **Solid State Physical. Proceedings of the 55th DAE Solid State Physics Symposium 2010**, v. 1394, p. 967-968, 2011.

- [83] E. Benckiser, M. W. Haverkort, S. Brück, E. Goering, S. Make, A. Fraño, X. Yang, O. K. Andersen, G. Cristiani, H. U. Habermeier, A. V. Boris, I. Zegkinoglou, P. Wochner, H.-J. Kim, V. Hinkov, B. Keimer. Orbital reflectometry of oxide heterostructure. **Nature Materials**, v. 10, p. 189-193, 2011.
- [84] S. J. Pennycook, H. Zhou, M. F. Phisholm, A. Y. Borisevich, M. Varela, J. Gazquez, T. J. Pennycook, J. Narayan. Misfit accommodation in oxide thin film heterostructures. **Acta Materialia**, v. 61, p. 2725-2733, 2013.
- [85] C. J. Brinker, G. W. Scherer. **Sol-gel science the physical and chemistry of processing**. Academic Press: Boston, 1990.
- [86] L. Quintino. 1 – Overview of coating Technologies. In: R. Miranda (Ed.), **Surface Modification by Solid State Processing: Woodhead Publishing**, 2014, p. 1-24.
- [87] A. M. Mendes. Estudo da deposição de filmes finos de $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}\text{O}_3$ por meio de planejamento Box-Behnken. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- [88] E. Niyama, A. C. Alencar, L. D. Vila, E. B. Stucchi, M. R. Davolos. Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 183-187, 2004.
- [89] G. P. Mambrini. Filmes finos de LaNiO_3 depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [90] M. R. S. Silva. Obtenção de pós e filmes finos do sistema $\text{SrTiO}_3\text{:Nd}$. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.
- [91] N. Pechini. **U. S. Patent**. n. 3.330.697 – 1967.
- [92] R. C. Buchanan. **Ceramic materials for electronics**. 3ª ed. Londres: Taylor & Francis, 2004.
- [93] A. R. Malagutti, H. A. J. L. Mourão, J. R. Garbin, C. Ribeiro. Deposition of TiO_2 and Ag:TiO_2 thin films by polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 205-212, 2009.
- [94] R. S. Silva. Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,30$) sintetizadas a laser. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- [95] M. Kakihana, M. Yoshimura. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Chemistry Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427-1443, 1999.
- [96] M. A. Lazar, J. K. Tadvani, W. S. Tung, L. Lopez, W. A. Daoud. Nanostructured thin films as functional coatings. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 12, p. 012017, 2010.

- [97] G. P. Mambrini, E. R. Leite, M. D. Escote, A. J. Chiquito, E. Longo, J. A. Varela. Structural, microstructural, and transport properties of highly oriented LaNiO_3 thin film deposited on SrTiO_3 (100) single Crystal. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 043708, 2007.
- [98] T. B. Wermut. Síntese de filmes finos dos óxidos BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ via sol-gel polimérico e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas e elétricas. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [99] G. A. Luurtsema. **Spin coating for rectangular substrates**, 1997.
- [100] O. Büyükalaca, H. Bulut. Detailed weather data for the provinces covered by the southeastern anatolia Project (GAP) of Turkey. **Applied Energy**, v. 77, n. 2, p. 187-204, 2004.
- [101] N. A. Tulina. Memristor properties of high temperature superconductors, 2018. Disponível: <https://arxiv.org/abs/1801.09428>. Acesso: 15 de outubro de 2019.
- [102] R. E. S. Bretas, M. A. d'Avila. **Reologia de polímeros fundidos**. 2ª ed. São Carlos: EdUFSCar, 2010, 257 .
- [103] D. J. Shaw. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1975.
- [104] G. Scheramm. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- [105] L. Reinheimer. Medição da viscosidade de óleos newtonianos por reômetro óptico em diferentes temperaturas. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.
- [106] C. G. Mothé, A. D. Azevedo. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber Editora, 2009.
- [107] J. C. A. Santos. Estudo do comportamento PTCR em cerâmicas de BCT dopadas com íons terras raras. Dissertação (Mestrado). Núcleo de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.
- [108] J. A. Rodrigues. **Raio X: difração e espectroscopia**. São Carlos: EdUFSCar, 2010, 51 p.
- [109] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.
- [110] A. C. Larson, R. B. Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994. Disponível: <http://www.ccp14.ac.uk/solutions/gsas/>. Acesso em: 27 nov. 2014.
- [111] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

- [112] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.
- [113] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat. Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900, 1994.
- [114] P. W. Stephens. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.
- [115] O. Sala. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- [116] A. L. Róz, F. L. Leite, M. Ferreira, O. N. Oliveira Jr. **Técnicas de nanocaracterização: princípios e aplicações**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.
- [117] L. C. A. Barbosa. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007, 189 p.
- [118] Disponível: <http://www.labsphere.com/>. Acesso: 12 out. 2017.
- [119] I. Rositi. **Dicionário Houaiss de física**. Rio de Janeiro: Objetiva, 2005, 188 p.
- [120] V. M. Parsekian. Estudos teóricos e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO_3 e SrZrTiO_3 com ordem e desordem estrutural. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- [121] D. L. Wood, J. Tauc. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- [122] M. A. Sousa. Estudo do fenômeno de Exchange bias em bicamadas NiFe/IrMn e tricamadas NiFe/IrMn/Co. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.
- [123] F. S. Portela. Efeito da diluição magnética pela dopagem com ítrio nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- [124] A. M. Gonçalves. Visualização de estrutura de domínios em cerâmicas e nanoestruturas ferroelétricas via microscopia de piezoresposta. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [125] C. J. Lawrence, W. Zhou. Spin coating of non-newtonian fluids. **Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics**, v. 39, n. 2, p. 137-187, 1991.
- [126] B. Milicevic, M. Marinovic-Cincovic, M. D. Dramicanin, Non-isothermal crystallization kinetics of $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, **Powder Technology**, v. 310, p. 67-73, 2017.

- [127] O. M. R Nascimento, M. R. C. Santos, S. J. G. Lima, C. D. Pinheiro, J. W. M. Espinosa, E. Longo, A. G. Souza, I. M. G. Santos. Influência da adição de níquel na síntese de SrSnO_3 . **Cerâmica**, v. 54, p. 120-128, 2008.
- [128] M. Gasparin. Dtitanate de Lanthane, **Acta Cryst. B**, v.31, p. 2129-2130, 1975.
- [129] H. H. Yang, H. Cheng, Y. G. Tang, Z. G. Lu. Photoluminescence enhance of $(\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanophosphors via Li^+ doping. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n.4, p.931-933, 2009.
- [130] X. Li, H. Cai, L. Ding, X. Dou, W. Zhang. Synthesis and luminescence properties of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals with pyrochlore structure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 541, p. 36-40, 2012.
- [131] W.-J. Becker. Röntgen-und Neutronenbeugungsuntersuchungen an $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 131, p. 278-288, 1970.
- [132] F. Wang, F. Song, G. Zhang, Y. Han, Q. Li, C. Ming, J. Tian. Upconversion and pump saturation mechanisms in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Journal of Applied Physics**, v. 115, p. 134310(1-7), 2014.
- [133] X. Xiong. Synthesis and characterization of pirovskite titanate for energy applications. Thesis for Master of Science, University of New South Wales, 2015.
- [134] O. Merka, B. W. Bahnemann, M. Wark. Improved photocatalytic hydrogen production by structure optimized nonstoichiometric $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Chem. Cat. Chem.**, p. 1-10, 2012.
- [135] P. F. S. Pereira, I. C. Nogueira, E. Longo, E. J. Nassar, I. L. V. Rosa, L. S. Cavalcante. Rietveld refinement and optical properties of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared by the non-hydrolytic sol-gel method. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 2, p. 113-128, 2015.
- [136] I. C. Nogueira. Fotoluminescência dos compostos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados com diferentes solventes. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [137] P. S. Lemos. Síntese e estudo das propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{M}_x\text{WO}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}$ ou Zn). Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- [138] Y. Li, L. Jiang, Q. Chen, J. Zhu. Regulate the microstructure and band gap of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2019.
- [139] M. G. Paton, E. N. Maslen. A refinement of the crystal structure of yttria. **Acta Crystallographica**, v. 19, p. 307-310, 1965.
- [140] C. Chen, Z. Gao, H. Yan, M. J. Reece. Crystallographic structure and ferroelectricity of $(\text{A}_x\text{La}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Sm}$ and Eu) solid solution with high T_c . **Journal American Ceramic Society**, v. 99, n. 2, p. 523-530, 2016.

- [141] Z. Shao, S. Soutzek, J-F. Black, A. Sayede, P. Roussel, R. Desfeux. Structural characterization and photoluminescent properties of $(\text{La}_{1-x}\text{S}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ solid solutions synthesized by a sol-gel route. **European Journal Inorganic Chemistry**, p. 3569-3576, 2011.
- [142] I. Efthimopoulos. High-pressure structural and spectroscopic studies on transition metal compounds. Doctoral Theses. Department of Physics. Aristotle University of Thessaloniki, 2010.
- [143] V. A. Chernyshev, V. P. Petrov, A. E. Nikiforov. Phonon spectra of YTiO_3 and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: ab initio calculations. **Optics and Spectroscopy**, v. 116, n.6, p. 864-867, 2014.
- [144] J. Y. Park, S. J. Park, M. Kwak, H. K. Yang. Rapid visualization of latent fingerprints with Eu-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Journal of Luminescence**, v. 201, p. 275-285, 2018.
- [145] R. X. Silva. Propriedades vibracionais e transição de fase do pirocloro $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012.
- [146] U. Balachandran, N. G. Eror. X-ray diffraction and vibrational-spectroscopy study of the structure of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 6, p. 1525-1528, 1989.
- [147] D. M. A. Melo, V. G. Oliveira, A. M. G. Pedrosa, P. M. Pimentel, D. K. S. Gomes, J. D. G. Fernandes. Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, p. 243-248, 2006.
- [148] M. Rahimi-Nasrabadi, S. Mahdavi, K. Abid. Photocatalytically active $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanostructures synthesis and characterization. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 17, p. 12564-12571, 2017.
- [149] T. Jeyasingh, S. K. Saji, V. T. Kavitha, P. R. S. Wariar. Electrical and optical properties of pyrochlore-type $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanoparticles by combustion technique. **International Journal of Advance Research in Science and Engineering**, v. 6, n. 3, p. 87-95, 2017.
- [150] Z. S. Chen, W. P. Gong, T. F. Chen, S. L. Li. Synthesis and characterization of pyrochlore-type yttrium titanate nanoparticles by modified sol-gel method, **Bull. Mater. Sci.**, v. 39, n.3, p. 429-434, 2011.
- [151] P. Kubelka, F. Munk. Ein Beitrag zur optik der farbanstriche, **Zeit. Fur. Tech. Physik.**, v. 12, p. 593-601, 1931.
- [152] M. Uno, A. Kosuga, M. Okui, K. Horisaka, S. Yamanaka. Photoelectrochemical study of lanthanide titanium oxides, $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{and Gd}$). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 400, p. 270-275, 2005.
- [153] R. Abe, M. Higashi, K. Sayama, Y. Abe, H. Sugihara. Photocatalytic activity of R_3MO_7 and $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ga}, \text{La}$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) for water splitting into H_2 and O_2 . **J. Phy. Chem. B**, v. 110, p. 2219-2226, 2006.

- [154] D. W. Hwang, J. S. Lee, W. Li, S. H. Oh. Electronic band structure and photocatalytic activity of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 107, n. 21, p. 4963-4970, 2003.
- [155] J. L. Clabel H., I. T. Awan, V. A. G. Rivera, I. C. Nogueira, M. A. P. Silva, M. S. Li, S. O. Ferreira, E. Marega Jr. Growth process and grain boundary defects in Er doped BaTiO_3 processed by EB-PVD: A study by XRD, FTIR, SEM and AFM. **Applied Surface Science**, v. 493, p. 982-993, 2019.
- [156] R. C. Deus, L. F. Gonçalves, C. C. Cavalcanti, L. S. R Rocha, E. Longo, A. Z. Simões. Magnetocoupling and domain structure of $\text{BiFeO}_3/\text{LaFeO}_3$ heterostructures deposited on $\text{LaSrCoO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) substrates by the soft chemical method. **J. Mater. Sci; Mater. Electron.**, v. 28, p. 8630, 8642, 2017.
- [157] G. Biasotto. Síntese e caracterização de nanoestruturas e filmes finos de BiFeO_3 modificados com samário visando aplicação em memórias de múltiplos estados. Dissertação (Mestrado). Universidade Paulista, Araraquara, 2011.
- [158] D. M. Schaefer. Propriedades magnéticas e estruturais de filmes finos de ligas Mn-Ni-Ga crescidas sobre substratos de GaAs. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- [159] L. Sun, J. Hu, F. Gao, X. Kong, H. Qin, M. Jiang. Room-temperature ferromagnetism and ferroelectricity of nanocrystalline $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, p. 176-179, 2010.
- [160] G. Gong, Y. Qiu, G. Zerihum, Y. Fang, C. Yin, C. Zhuu, S. Huang, S. Yuan. Multiferroic properties in transition metals doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 611, p. 30-33, 2014.
- [161] F. M. Pontes, A. J. Chiquito, W. B. Bastos, M. A. P. Silva E. Longo. Structural, optical, magnetic, ferroelectric, and piezoelectric properties of $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ perovskites: a macroscopic and nanoscale properties approach. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, p. 9331-9342, 2016.
- [162] N. Kumar, S. Prasad, D. S. Misra, N. Venkatoramani, M. Bohra, R. Krishnan, The influence of substrate temperature and annealing on the properties of pulsed laser-deposited YIG films, on fused quartz substrate, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 2233-2236, 2008.
- [163] Y. C. Yang, C. Song, X. H. Wang, F. Zeng, F. Pan. Giant piezoelectric d_{33} coefficient in ferroelectric vanadium doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 012907, 2008.
- [164] X. Liu, M. Deng, X. wang. Nanoscale domain imaging and local piezoelectric coefficient d_{33} studies of single piezoelectric polymeric nanofibers, **Materials Letters**, v. 189, p. 66-69, 2017.
- [165] Z. Tang, Z. Zhang, J. Chen, S. Zhao. Magnetoelectric effect of lead-free perovskite $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ composite films. **J. Alloys and Comp.**, v. 696, p. 1-8, 2017.

[166] A. Z. Simões, M. A. Zaghet, B. D. Stojanovic, A. H. Gonzalez, C. S. Riccardi, M. Cantoni, J. A. Varela. Influence of oxygen atmosphere on crystallization and properties of LiNbO_3 thin films. **J. European Ceramic Society**, v. 24, p. 1607-1613, 2004.

[167] CeRAM memory gets ARM's attention, EETimes.
https://www.eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1320905&page_number=2,
2014 (accessed 02 September 2019).