

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DE CERÂMICAS TIPO PEROVSKITA COM POTENCIAL USO EM  
CÉLULAS SOLARES**

Cássia Costa Nascimento

São Carlos-SP  
2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DE CERÂMICAS TIPO PEROVSKITA COM POTENCIAL USO EM  
CÉLULAS SOLARES**

Cássia Costa Nascimento

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador (a): Dra. Rosário Elida Suman Bretas

Coorientador: Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: CNPq, CAPES

São Carlos-SP

2017



## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação aos novos amigos que fiz durante este trabalho, aos amigos de longa data, aos meus orientadores, Rosário e Márcio, aos meus irmãos, pais e marido.

## **VITAE DA CANDIDATA**

Bacharel em Engenharia de Materiais – UFSCar (2014)





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Cássia Costa Nascimento, realizada em 07/03/2017:



---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar



---

Prof. Dr. Flávio Paulo Milton  
UFSCar



---

Prof. Dr. Ricardo Quadros Machado  
USP



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus orientadores, Profa. Dra. Rosário E. S. Bretas e Prof. Dr. Márcio R. Morelli pelo apoio e orientação.

Ao Prof. Dr. Toshikazu Nishida pelas oportunidades, receptividade e dedicação.

Ao CNPq (Nº Processo 155305/2014-0), Fapesp e CAPES e pelo suporte financeiro.

À Profa. Dra. Ducinei Garcia e ao Dr. Flávio P. Milton do Grupo de Materiais Ferróicos (GMF-UFSCar) pelos ensaios laboratoriais e discussões.

Ao Prof. Dr. Elson Longo do LIEC UFSCar pelos ensaios de Espectroscopia de Absorção UV-Vis.

Ao Prof. Dr. Edgar D. Zanotto e ao Prof. Dr. Oscar Peitil Filho pela disponibilização do Dilatômetro Óptico no LaMaV/CeRTEV UFSCar e ao Murilo Crovace pela realização dos ensaios.

Aos técnicos dos laboratórios pela cooperação e amizade.

Aos amigos Diógenes Piva, Roger Piva, Jefferson Dias e Murilo Crovace pela amizade, apoio, conselhos e troca de ideias.

Aos meus pais e irmãos por todo apoio e carinho durante toda minha vida.

Por fim, agradeço ao meu marido Artur por toda motivação, consolo, bom humor, carinho e apoio incondicionais.



## RESUMO

A luz visível representa a fração mais relevante da radiação solar. Desta maneira, busca-se empregar nas camadas ativas das células solares materiais com baixos *band-gaps* ( $E_{g\text{ ideal}} \approx 1,4$  eV), capazes de absorver fótons nessa região do espectro. Semicondutores ferroelétricos com estrutura da perovskita ou estruturas relacionadas têm sido estudados nesse campo devido ao potencial de obtenção de voltagens superiores à magnitude de seus *band-gaps* e à contribuição na separação de portadores de cargas decorrente da polarização intrínseca presente nesses materiais. Óxidos ferroelétricos geralmente possuem  $E_g$  elevados (2,7-4 eV), permitindo o aproveitamento de somente 8-20% do espectro solar. No entanto, o desenvolvimento de novos semicondutores ferroelétricos, particularmente a KBNNO  $[\text{KNbO}_3]_{0,9}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_{0,1}$  ( $E_g=1,39$  eV) e  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  ( $E_g=1,60$  eV), tem encorajado a aplicação desses materiais em células solares. Rotas de síntese simples, com etapas, tempos e temperaturas reduzidas são essenciais para o progresso futuro da aplicação de tais óxidos ferroelétricos em células solares. A KBNNO e  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  cristalizam em temperaturas mais elevadas do que perovskitas orgânico-inorgânicas, o que reduz a possibilidade de fabricação de dispositivos na presença de substratos e eletrodos sensíveis à temperatura, como substratos poliméricos flexíveis. Assim, a obtenção desses óxidos na forma de pós de elevada área superficial pode ser uma estratégia para posterior incorporação em dispositivos contendo materiais processados a baixas temperaturas. Neste trabalho, reporta-se pela primeira vez a síntese da KBNNO e  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  por combustão em solução. Caracterizações por DRX, MEV, EDS, TG/DSC, Espectroscopia UV-Vis e constantes dielétricas indicam a obtenção das fases com sucesso. As propriedades ópticas confirmam contribuição na absorção da luz visível com respeito aos materiais não dopados,  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{BiFeO}_3$ . A síntese por combustão em solução se mostra efetiva para obtenção das fases, mas passível de melhorias para produção de pós com menor tamanho de partícula e sem a presença de fases secundárias.

**Palavras-chave:** perovskita; ferroelétrico; síntese por combustão em solução; KBNNO;  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ .



## SYNTHESIS OF PEROVSKITE-TYPE CERAMICS WITH POTENTIAL APPLICATION IN SOLAR CELLS

### ABSTRACT

Visible light accounts for the biggest fraction of the solar irradiance. One of the strategies for achieving higher photovoltaic power conversion efficiency is the application of low band-gap materials ( $E_g$  ideal  $\approx 1.4$  eV) capable of absorbing this fraction of the solar spectrum. Ferroelectric semiconductors have been studied in this field due to the above-bandgap generated photovoltages and their ferroelectric polarization-driven carrier separation. Ferroelectric oxides usually present wide bandgaps which allow the absorption of only 8-20% of the solar spectrum. However, the development of new ferroelectric materials, particularly KBNNO  $[\text{KNbO}_3]_{0.9}[\text{BaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}]_{0.1}$  ( $E_g = 1.39$  eV) and  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  ( $E_g = 1.60$  eV), has encouraged the use of such materials in solar cells. Simple synthesis routes, with short steps, time and temperatures are essential for the future progress of the application of such ferroelectric oxides in solar cells. KBNNO and  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  require high crystallization temperatures, which reduce the number of potential substrates and electrode materials that could be used in devices, as polymer-based flexible ones. Obtaining these oxides in a high surface-area powder form might be a strategy to further incorporation in solar cells composed of low-temperature processing materials. This work reports for the first time synthesis of KBNNO and  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  by solution combustion (SCS). Characterization by WAXD, SEM, EDS, TG/DSC and Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy and dielectric constants indicates the success of the synthesis. The optical properties show the visible-light absorption contribution and band-gaps closer to the ideal magnitude for solar applications compared to the non doped materials. The SCS was shown as an effective route to obtaining the phase. Furthermore, it is possible to improve it in order to produce powders with smaller particle size and absent of secondary phases.

**Keywords:** perovskite; ferroelectric; solution combustion synthesis; KBNNO;  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ .



## PUBLICAÇÕES

### **Artigos submetidos à publicação:**

Nascimento, C.C. Bretas, R. E. S. Morelli, M. R. Síntese da perovskita KBNNO por combustão em solução. Cerâmica. Submetido (2017).



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 O espectro solar e eficiência de conversão fotovoltaica .....	5
2.2 Estruturas das bandas de energias nos materiais sólidos .....	9
2.3 Defeitos em sólidos cristalinos.....	11
2.4 Perovskitas e estruturas cristalinas relacionadas .....	16
2.5 Perovskita $[\text{KNbO}_3]_{1-x} [\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_x$ ou KBNNO.....	19
2.6 Perovskita $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ ou KBFO.....	24
2.7 Nanocompósitos para aplicações fotovoltaicas .....	29
2.8 Síntese por combustão em solução.....	31
2.9 Litografia por feixe de elétrons.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
3.1 Síntese por combustão em solução (SCS) .....	45
3.2 Processamento .....	47
3.3 Dilatometria óptica .....	47
3.4 Sinterização .....	48
3.5 Difração de raios X .....	48

3.6	TG/DSC.....	49
3.7	Microscopia eletrônica de varredura .....	49
3.8	Densidade aparente .....	49
3.9	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) com reflectância difusa.....	50
3.10	Espectroscopia de fotoluminescência .....	51
3.11	Caracterização elétrica.....	52
3.12	Design dos eletrodos e litografia por feixe de elétrons.....	55
4	RESULTADOS .....	57
4.1	KBNNO .....	57
4.1.1	Síntese da KBNNO por combustão em solução .....	57
4.1.2	DRX do pó de KBNNO .....	68
4.1.3	Morfologia do pó de KBNNO.....	70
4.1.4	TG/DSC do pó de KBNNO .....	72
4.1.5	Dilatometria óptica da amostra de KBNNO .....	74
4.1.6	Sinterização e densidade relativa da KBNNO .....	76
4.1.7	DRX da amostra de KBNNO sinterizada.....	79
4.1.8	Espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa do pó de KBNNO e fotoluminescência da amostra sinterizada a 1085°C.....	80
4.1.9	Caracterização elétrica da amostra de KBNNO sinterizada.....	84
4.1.10	Conclusões parciais sobre a síntese da KBNNO por SCS.....	91
4.2	KBFO .....	92
4.2.1	Síntese da KBFO por combustão em solução .....	92
4.2.2	DRX do pó de KBFO.....	96
4.2.3	DSC/TG do pó de KBFO .....	97
4.2.4	DRX dos pós de KBFO calcinados .....	98

4.2.5	MEV dos pós de KBFO .....	102
4.2.6	Espectroscopia UV-Vis dos pós de KBFO calcinados .....	107
4.2.7	Ensaio de dilatométrica óptica da amostra de KBFO .....	108
4.2.8	Sinterização e densidade aparente das amostras de KBFO .....	110
4.2.9	DRX da amostra de KBFO sinterizada .....	110
4.2.10	MEV da amostra de KBFO sinterizada .....	111
4.2.11	Fotoluminescência da amostra de KBFO sinterizada .....	112
4.2.12	Caracterização elétrica da amostra de KBFO sinterizada .....	113
4.2.13	Conclusões parciais da síntese da KBFO por SCS .....	121
4.3	Estágio na University of Florida .....	123
4.3.1	Design dos eletrodos .....	123
4.3.2	Litografia por feixe de elétrons para deposição de eletrodos .....	127
4.3.3	Conclusões parciais.....	138
5	CONCLUSÕES FINAIS .....	139
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	141
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Publicações referentes à síntese da KBNNO, metodologia de síntese empregada e band-gaps obtidos.....	21
Tabela 2.2 Publicações referentes à síntese da KBFO, metodologias de síntese empregadas e band-gaps obtidos.....	26
Tabela 2.3 Óxidos ferroelétricos típicos e limite de eficiência de conversão. Modificado de [31]......	27
Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese por combustão em solução da KBNNO e KBFO.....	45
Tabela 4.1 Cálculo do teor de Nb no OAN através do TGA e calcinações em forno convencional. ....	58
Tabela 4.2 Reagentes utilizados na síntese da KBNNO e respectivas valências .....	59
Tabela 4.3 Parâmetros avaliados na síntese da KBNNO por SCS. ....	64
Tabela 4.4 Condições de sinterização da KBNNO e densidades relativas obtidas. ....	77
Tabela 4.5 Coeficientes das retas tangentes em cada pico de absorção contido no gráfico de Kubelka-Munk da amostra de KBNNO. ....	82
Tabela 4.6 Reagentes utilizados na síntese da KBFO e respectivas valências	92
Tabela 4.7 Parâmetros avaliados na síntese da KBFO por SCS. ....	94
Tabela 4.8 Temperaturas de calcinação empregadas na síntese da KBFO ....	99
Tabela 4.9 Coeficientes das retas tangentes no gráfico de Kubelka-Munk versus $h\nu$ para as amostras KBFO calcinadas a 750°C e 800°C e respectivos band-gap obtidos. ....	108
Tabela 4.10 Condições de sinterização das amostras de KBFO e respectivas densidades relativas obtidas.....	110



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Configuração esquemática básica dos componentes de uma célula fotovoltaica. Modificado de [1].	1
Figura 2.1 Irradiação espectral solar nas condições AM0 e AM1.5. São evidenciadas as perdas de intensidade entre as duas condições, decorrentes das absorções por moléculas de gases e água na atmosfera terrestre [7].	6
Figura 2.2 Relação entre a eficiência de conversão fotovoltaica e o band-gap de diversos materiais aplicados em células solares. Modificado de [7].	8
Figura 2.3 Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) Estrutura encontrada em metais como o cobre, onde existem na mesma banda estados eletrônicos disponíveis acima e adjacentes aos estados preenchidos. (b) Estrutura encontrada em metais como o magnésio, onde há sobreposição das bandas externas preenchidas e vazias. (c) Estrutura de bandas característica dos isolantes, onde a banda de valência preenchida está separada da banda de condução vazia por meio de um espaçamento entre bandas relativamente grande (de forma geral, $E_g > 2\text{eV}$ ). (d) Estrutura de bandas eletrônica encontrada em semicondutores, onde o espaçamento entre bandas é relativamente estreito ( $E_g < 2\text{eV}$ ). Modificado de [9].	9
Figura 2.4 Geração de pares elétron-buraco pela incidência de fótons no material semicondutor. Os fótons possuem energia $E$ igual a $h\nu$ , onde $h$ é a constante de Planck e $\nu$ é a frequência da radiação. $E_c$ e $E_v$ correspondem ao nível inferior de energia da banda de condução e o nível superior de energia da banda de valência, respectivamente. $E_f$ corresponde ao nível de Fermi e $E_g$ o valor do gap de energia ( $E_g = E_c - E_v$ ). Elétrons perdem energias em excesso através de processos de termalização ou aquecimento, representados esquematicamente na imagem. Modificado de [11].	11
Figura 2.5 Representações esquemáticas de defeitos pontuais do tipo vacâncias catiônica e aniônica, ânion substitucional e cátion intersticial. Cátions são representados pelos círculos de menor raio e ânions por círculos de maior raio. Modificado de [9].	12

Figura 2.6 Níveis de energia eletrônica originados na banda proibida do KCl com a introdução de vacâncias de K, Cl e átomo de cálcio Ca substitucional nos sítios K. Modificado de [10].	15
Figura 2.7 Estrutura cristalina da perovskita cúbica $ABX_3$ considerando a perspectiva do cátion de maior raio iônico no centro do cubo. Modificado de [15].	17
Figura 2.8 Representação da estrutura cristalina de perovskitas duplas originadas do ordenamento dos sítios A ou B a partir da perovskita cúbica simples $ABO_3$ . Modificado de [17].	18
Figura 2.9 Estrutura cristalina da brownmillerita $Ca_2Fe_2O_5$ [18].	19
Figura 2.10 Difractogramas de raios X com radiação síncrotron para as diversas composições da KBNNO obtidas por Grinberg et al [28].	22
Figura 2.11 Espectro solar e valores de $E_g$ para o Si, CdTe, $BiFeO_3$ e KBNNO ( $x=0,1$ ).	23
Figura 2.12 Estrutura cristalina simulada da KBNNO. K e Ba são representados pelas esferas azuis e verdes, respectivamente. Os octaedros Nb- $O_6$ e Ni- $O_6$ estão mostrados nas cores marrom e cinza, respectivamente, com os átomos de O em seus vértices. Modificado de [28].	24
Figura 2.13 (a) Espectro solar e espectro de absorção UV-Vis-IR próximo da $BiFeO_3$ e $KBiFe_2O_5$ . (b) Eficiência de conversão máxima teórica versus band-gap da KBFO e outros materiais com aplicações fotovoltaicas (Iluminação AM1.5). Modificado de [31].	25
Figura 2.14 (a) Estrutura cristalina da KBFO à temperatura ambiente. (b) Composição da célula unitária [K (azul claro), Bi (azul escuro), Fe (verde) e O (vermelho)]. (c) Blocos $[Fe_2O_3]$ visto ao longo do eixo b. (d) Cadeias $Bi_2O_{10}$ ao longo da direção [001]. Modificado de [31].	27
Figura 2.15 DRX da KBFO a diferentes temperaturas e padrão de difração simulado para a estrutura monoclinica. As setas indicam posições especiais presentes na fase monoclinica. Modificado de [31].	28
Figura 2.16 Etapas da síntese por combustão. Parte-se de uma solução de precursores, geralmente nitratos e combustíveis, que após o aquecimento e	

desidratação sofrem ignição e combustão, resultando ao final em um pó de elevada área superficial. ....	33
Figura 2.17 Estrutura de coordenação esperada no complexo Fe-ureia-nitrato responsável pela estabilização dos precursores em solução na SCS. Modificada de [48]. ....	34
Figura 2.18 Influência da razão combustível/oxidante na obtenção da perovskita $\text{LaMnO}_3$ . Modificado de [49]. ....	37
Figura 2.19 Etapas principais do processo de litografia por feixe de elétrons. ....	39
Figura 2.20 Representação esquemática do equipamento de litografia por feixe de elétrons, mostrando os componentes principais do sistema. Modificado de [58]. ....	40
Figura 2.21 Tipos de espalhamento de elétrons que ocorrem durante a litografia por feixe de elétrons. Modificado de [58]. ....	42
Figura 2.22 Eletrodos interdigitados produzidos por litografia sobre uma amostra de $\text{BiFeO}_3$ para medida de propriedades fotovoltaicas. Modificado de [63]. ....	43
Figura 3.1 Fluxograma da metodologia de síntese por combustão em solução. ....	46
Figura 3.2 Típica arquitetura de um espectrofotômetro de fotoluminescência. ....	52
Figura 4.1 TGA do oxalato amoniacal de nióbio (OAN). ....	58
Figura 4.2 Aspecto da solução de precursores da KBNNO em um tempo de homogeneização de: (A) 2 horas e (B) 12 horas. ....	61
Figura 4.3 Aspecto final dos precursores da KBNNO quando não ocorre a reação de combustão ( $\phi=1$ ). ....	63
Figura 4.4 Reação de combustão da KBNNO evidenciando a formação de pontos luminosos que percorrem toda a extensão do cadinho, sem formação de chama proeminente. ....	65
Figura 4.5 Perfil de temperatura registrado pelo pirômetro durante a combustão da KBNNO. A temperatura de ignição, $T_i$ , foi de $586^\circ\text{C}$ e a de combustão, $T_c$ , foi de $781^\circ\text{C}$ . ....	66
Figura 4.6 Aspecto do produto obtido após a combustão da KBNNO. São observados flocos de aglomerados fracos do pó de coloração esverdeada. ....	67

Figura 4.7 Aspecto do pó de KBNNO após a combustão e desaglomeração manual em almofariz. ....	67
Figura 4.8 Difratoograma do pó de KBNNO obtido por SCS. As barras vermelhas indicam as posições dos picos de Bragg para a simetria ortorrômbica do niobato de potássio não dopado, $\text{KNbO}_3$ . ....	69
Figura 4.9: A) Morfologia do pó de KBNNO sob aumento de 500x B) Morfologia do pó de KBNNO sob aumento de 5000X; C) Região com concentração de segunda fase de grãos de morfologia alongada D) Região com presença isolada de alguns grãos da fase secundária . As partículas possuem dimensões na faixa de 800 nm a 110 $\mu\text{m}$ e os grãos alongados possuem larguras na faixa de 200 nm a 1,5 $\mu\text{m}$ . ....	71
Figura 4.10 Análises de EDS do pó de KBNNO obtido por combustão. a) Região onde foi feita a análise elementar nos pontos 1 e 2. b) EDS do ponto 1, onde foi obtida a razão $\text{K/Nb} = 0,91$ , próxima à estequiometria desejada ( $\text{K/Nb}=0,95$ ) c) EDS do ponto 2, onde foi obtida a razão $\text{K/Nb}=2$ , indicando que os grãos alongados se tratam de uma segunda fase rica em potássio.....	72
Figura 4.11 TG/DSC do pó de KBNNO obtido por SCS. ....	73
Figura 4.12 Região de aumento de massa registrado no TG/DSC do pó de KBNNO sintetizado por SCS. Comportamento semelhante foi verificado por outros autores ([83]) e atribuído à oxidação do $\text{Ni}^{+2}$ a $\text{Ni}^{+3}$ . ....	74
Figura 4.13 Curva de retração da amostra de KBNNO obtida por dilatométrica óptica. Cada quadro acima da curva mostra a imagem da amostra em determinada temperatura com a respectiva dimensão, em porcentagem, comparativamente às dimensões originais.....	75
Figura 4.14 Esquema da metodologia empregada para sinterizar as amostras de KBNNO. A pastilha é sinterizada enterrada em pó de mesma composição no interior de cadinho de alumina tampado com uma placa deste mesmo material. ....	77
Figura 4.15 Aspecto do pó de KBNNO obtido por SCS, do pó de sacrifício e da amostra sinterizada a 1085°C por 4 horas. ....	78
Figura 4.16 Aspecto das amostras de $\text{KBNNO}(x=0,1$ e $x=0,4)$ sinterizadas produzidas no trabalho de Grinberg et al [28].....	78

- Figura 4.17 DRX da amostra de KBNNO sinterizada a 1085°C e do pó obtido por SCS. As setas indicam a posição dos picos de novas fases secundárias formadas durante a sinterização em alta temperatura. .... 79
- Figura 4.18 Espectros de absorção da KNbO<sub>3</sub> (comercial) e KBNNO sintetizada por SCS obtidos por espectroscopia UV-VIS com reflectância difusa. .... 81
- Figura 4.19 Gráfico da função de Kubelka-Munk versus  $h\nu$  para as amostras KNbO<sub>3</sub> e KBNNO sintetizada por combustão..... 82
- Figura 4.20 Espectro de fotoluminescência da amostra KBNNO sinterizada a 1085°C por 4H. .... 83
- Figura 4.21 Resultados da dependência da constante dielétrica com a temperatura para as amostras de KBNNO de composições  $x=0,1$  a  $0,4$  obtidos por Grinberg et al [28]. Anomalias são identificadas na amostra  $x=0,1$  em torno de 450 e 600K, indicando presença de transição da fase tetragonal para a cúbica e presença de ferroeletricidade ([28]). .... 85
- Figura 4.22 Variação da constante dielétrica da KBNNO com a temperatura. Os sentidos de aquecimento e resfriamento estão indicados pelas setas. A anomalia intensa observada no aquecimento sob frequência de 100 Hz não é reprodutiva no resfriamento, o que indica que possa estar vinculada à presença de água na amostra. .... 86
- Figura 4.23 Comportamento das componentes real (a) e imaginária (b) da constante dielétrica da amostra de KBNNO durante o resfriamento. É possível notar uma anomalia entre 500 e 650K para frequência de 100 Hz, que se alarga e desloca para maiores temperaturas com o aumento da frequência. O pico da anomalia a 1 KHz encontra-se em torno de 600K, temperatura próxima ao valor encontrado por Grinberg et al ([28]). .... 87
- Figura 4.24 (a) Dependência de  $\tan \delta$  com a frequência para dielétricos com diferentes condutividades ôhmicas (DC). A condutividade aumenta da curva 1 para a 5. (B) Dependência de  $\tan \delta$  com a temperatura para dielétricos com diferentes condutividades ôhmicas (dc). A condutividade aumenta da curva 2 para a 1 ([84]). .... 88
- Figura 4.25 Curvas de  $\tan \delta$  obtidas para a amostra de KBNNO sob frequências entre 100 Hz e 10 kHz durante o resfriamento. É possível notar um pico bem

definido a 725K para uma frequência de 100 Hz. Para maiores frequências, as curvas indicam que os picos são deslocados para maiores temperaturas.....	89
Figura 4.26 Comportamento da constante dielétrica e tangente de perda com a frequência para a amostra KBNNO ( $x=0,1$ ) sintetizada por SCS. ....	90
Figura 4.27 Imagens da reação de síntese da KBFO por SCS. ....	94
Figura 4.28 Aspecto do produto obtido na combustão dos precursores da KBFO para razão: (A) $\varphi = 1$ e (B) $\varphi = 1,1$ .....	95
Figura 4.29 Aspecto do pó obtido na combustão dos precursores da KBFO após desaglomeração manual em almofariz. ....	96
Figura 4.30 DRX do pó obtido na combustão dos precursores da KBFO. Estão mostrados os picos referentes às diversas fases formadas após a combustão, compostas em sua maioria de ferrita de bismuto não dopada ( $\text{BiFeO}_3$ ) e óxidos metálicos. ....	97
Figura 4.31 Análise de TG/DSC do pó obtido na combustão dos precursores da KBFO.....	98
Figura 4.32 DRX da KBFO sintetizada por sol-gel a 600, 700 e 800°C por Jalaja et al ([34]). ....	99
Figura 4.33 DRX das amostras de KBFO calcinadas a 750°C por 10min (KBFO SCS 750 10min), a 750°C por 1h (KBFO 750 1H) e a 800°C por 10 min (KBFO SCS 800 10min). ....	100
Figura 4.34 Região do DRX das amostras de KBFO calcinadas, onde são indicadas as posições $2\theta$ distintas entre as amostras calcinadas nas diferentes temperaturas. ....	101
Figura 4.35 Morfologia do pó obtido na combustão dos precursores da KBFO. As partículas possuem dimensões na faixa de 3 a 110 $\mu\text{m}$ .....	104
Figura 4.36 Morfologia do pó de KBFO calcinado a 750°C (A-C). EDS, evidenciando a diferença entre a composição química geral encontrada na amostra (A) e a composição química nas regiões indicadas pelas setas vermelhas (E). O EDS mostra que a composição geral da amostra se aproxima da estequiometria desejada, ao passo que a região indicada com setas vermelhas apresenta uma composição mais rica em ferro e mais pobre em potássio. As partículas possuem dimensões na faixa de 7 a 150 $\mu\text{m}$ . ....	105

Figura 4.37 Morfologia do pó de KBFO calcinado a 800°C (A-C). EDS, evidenciando a diferença entre a composição química geral encontrada na amostra (A) e a composição química nas regiões da figura C. O EDS mostra que a composição da região C, com morfologia em formato de agulhas, é uma região extremamente deficiente em potássio e com teor de ferro e bismuto bastante próximo. As partículas possuem dimensões na faixa de 2 a 240 µm e as agulhas possuem larguras na faixa de 150 a 500 nm. ....	106
Figura 4.38 Espectro de absorção UV-Vis para as amostras KBFO calcinadas a 750°C e 800°C .....	107
Figura 4.39 Gráfico da função de Kubelka-Munk versus $h\nu$ para as amostras KBFO calcinadas a 750°C e 800°C.....	108
Figura 4.40 Curva de retração da amostra de KBFO obtida pelo ensaio de dilatométrica óptica. Cada quadro acima da curva mostra a imagem da amostra em determinada temperatura com a respectiva dimensão, em porcentagem, comparativamente às dimensões originais. ....	109
Figura 4.41 DRX da amostra KBFO sinterizada a 750°C por 1,5 hora. ....	111
Figura 4.42 (a) Morfologia dos grãos na amostra de KBFO sinterizada (b) Morfologia da amostra obtida por Jalaja et al ([34]). ....	112
Figura 4.43 Espectro de fotoluminescência da amostra KBFO sinterizada a 750°C por 1,5 hora.....	113
Figura 4.44 Resultados de propriedades elétricas da KBFO obtidos por Zhang et al [31]. (a) Variação da constante dielétrica com a temperatura. (b) Variação da tangente de perda com a temperatura. Ocorre um pico da constante dielétrica a 780K (10 Hz) correlacionado à transição ortorrômbica-ortorrômbica. Acima de 850K, a constante dielétrica cresce continuamente, o que foi indicado pelos autores como sendo relacionado à transição irreversível para a fase monoclinica. ....	114
Figura 4.45 Resultado obtido por Zhang et al [31] da variação da constante dielétrica da KBFO de fase monoclinica com a temperatura. Não são observadas anomalias, o que indica que a fase monoclinica é paraelétrica ([31])......	115

- Figura 4.46 Variação da constante dielétrica com a temperatura obtida para a amostra de KBFO sintetizada por SCS. Não são observadas anomalias bem definidas durante o aquecimento ou resfriamento. .... 116
- Figura 4.47 Variação das componentes real e imaginária da constante dielétrica com a temperatura obtidos para a amostra de KBFO sintetizada por SCS, sob para maiores frequências. É possível notar anomalias nas regiões entre 500 e 800 K, dependendo da frequência, que não são reproduzidas durante o resfriamento. Há um ligeiro comportamento anômalo em torno de 560K para uma frequência de 10 MHz, referente, provavelmente, à impedância nos cabos e porta-amostra, não estando relacionada às transições na amostra. Não são observados picos em  $\epsilon''$  para toda faixa de temperatura e frequência analisadas. .... 117
- Figura 4.48 Comportamento de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  da amostra de KBFO sintetizada por SCS sob frequência de 1MHz durante o aquecimento. É possível notar o início de uma anomalia a partir de 540K concomitante com um aumento de perdas ( $\tan \delta$ ). A anomalia tem um máximo em torno de 700K, reduzindo novamente até 800K. A partir desta temperatura a constante dielétrica e  $\tan \delta$  aumentam progressivamente com a temperatura. .... 118
- Figura 4.49 Comportamento de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  da amostra de KBFO sob frequência de 10MHz durante o aquecimento. É possível notar o início de uma anomalia a partir de 540K concomitante com um aumento de perdas ( $\tan \delta$ ). A anomalia aparenta formar um pico em torno de 800K, não sendo possível confirmar a presença deste pico devido à interrupção do ensaio..... 119
- Figura 4.50 Variação de  $\tan \delta$  com a frequência da amostra de KBFO. É possível ver uma anomalia em torno de 500K para uma frequência de 100 Hz, sendo esta continuamente deslocada e ampliada em direção a maiores temperaturas com o aumento da frequência, não sendo possível identificá-la para frequências superiores a 1 MHz..... 120
- Figura 4.51 Comportamento de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  com a frequência para a amostra de KBFO. É observada uma contínua queda de  $\epsilon'$ , sugerindo estabilização a maiores frequências em valores em torno de 30. Da mesma forma,  $\tan \delta$

decrece continuamente com o aumento da frequência, estabilizando-se em um valor em torno de 0,12 a partir de 10 kHz. ....	121
Figura 4.52 Representação esquemática da arquitetura dos eletrodos interdigitados. Essa arquitetura permite que cada dedo atue como um eletrodo individual positivo ou negativo.....	124
Figura 4.53 Exemplo de 2 designs de eletrodo de área útil (intra-dedos) equivalente. A arquitetura superior corresponde a um conjunto de circuitos menores, conectados em paralelo através de conexões representadas pelas linhas azuis e vermelhas. Se algum dos circuitos é danificado, basta isolá-lo, interrompendo-se as conexões com os demais circuitos. O design do eletrodo inferior corresponde a um único circuito de tamanho maior, onde a área entre os dedos é equivalente à soma das áreas entre os dedos dos circuitos pequenos individuais do design superior. ....	125
Figura 4.54 Design final dos eletrodos a ser empregado na litografia por feixe de elétrons. ....	126
Figura 4.55 Procedimento de limpeza e spin-coating das camadas fotossensíveis. ....	127
Figura 4.56 Etapas da litografia por feixe de elétrons.....	128
Figura 4.57 Distorções causadas por carregamento eletrostático após ataque químico do PMMA. Observam-se deformidades e separação das estruturas, indicadas pelas setas vermelhas. ....	131
Figura 4.58 Distorções causadas por carregamento eletrostático após ataque químico do PMMA. Observam-se regiões de sobreposição dos dedos e diferentes distâncias entre estes.....	132
Figura 4.59 Aspecto dos dispositivos após desenvolvimento do PMMA. Foram obtidas estruturas muito bem desenvolvidas, com a presença de alguns defeitos pontuais. ....	135
Figura 4.60 Aspecto dos dedos após desenvolvimento do PMMA. ....	136
Figura 4.61 Colapso da estrutura após exposição do LOR ao solvente. ....	137



## 1 INTRODUÇÃO

Uma célula solar típica (Figura 1.1) pode ser representada como um dispositivo constituído por uma camada ativa absorvedora de luz, de onde se originam os portadores de cargas, compreendida entre dois eletrodos, ânodo e cátodo, responsáveis por coletar os elétrons e buracos originados. O material absorvedor geralmente é um semicondutor e/ou um corante (inorgânico ou orgânico), podendo ainda ser monocristalino, policristalino, nanocristalino ou amorfo. Os eletrodos são feitos de materiais condutores e pelo menos um deles deve ser transparente à luz incidente, permitindo que esta atinja a camada ativa.

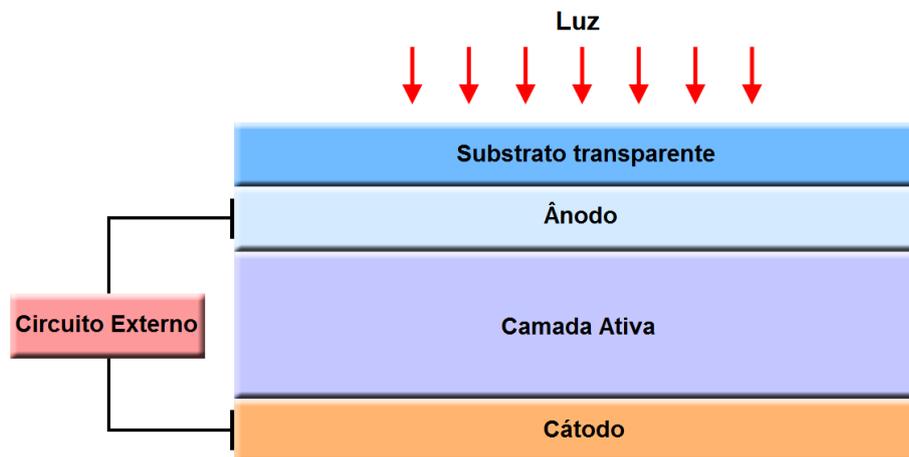


Figura 1.1 Configuração esquemática básica dos componentes de uma célula fotovoltaica. Modificado de [1].

O processo de conversão fotovoltaica pode ser dividido em quatro etapas sequenciais bem definidas [2]:

- i) Absorção da radiação pelo material absorvedor, com transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado;
- ii) Conversão do estado excitado em um par de portadores de carga separados, um positivo e outro negativo;
- iii) Sob mecanismos de transporte apropriados, os portadores movem-se separadamente em direção aos contatos elétricos da célula, o cátodo e o ânodo;

- iv) Os elétrons percorrem o circuito externo da célula, onde perdem a energia adquirida executando trabalho útil (por exemplo, alimentando uma lâmpada ou motor). Posteriormente, atingem o cátodo e se recombinam com os portadores de carga positiva e, finalmente, o material absorvedor retorna ao estado fundamental.

A eficiência de células solares está sujeita a diversas limitações extrínsecas que a princípio são passíveis de serem eliminadas. Estas limitações incluem perdas relativas a reflexões, resistência do dispositivo, coleta incompleta dos portadores de carga, absorção da radiação em camadas não ativas, aumento de temperatura do dispositivo acima da temperatura ambiente, entre outras [3]. No entanto, ainda que esses fatores sejam eliminados, há uma perda intrínseca, vinculada ao material da camada ativa, que ainda é uma dificuldade recorrente e um campo de pesquisa bastante investigado. Esta perda refere-se à adequação do *band-gap* ( $E_g$ ) do material ao amplo espectro solar. O conceito de *band-gap* será definido à frente na Seção 2.2. Fótons com energia menor do que  $E_g$  não são absorvidos pelo material e fótons com energias muito maiores geram pares elétron-buraco que perdem rapidamente a energia excedente na forma de calor [4]. Um material ideal para a camada ativa é aquele que absorve todo o espectro visível e parte do infravermelho próximo e, como esta é uma faixa bastante ampla, estima-se que o valor ótimo de *band-gap* para aplicações fotovoltaicas é da ordem de 1,4 eV [5].

O desenvolvimento de novos materiais absorvedores, como as perovskitas modificadas e as perovskitas orgânico-inorgânicas [5], tem avançado, contribuindo com o conhecimento do funcionamento, desempenho e potencial desses materiais em aplicações fotovoltaicas. Geralmente o *band-gap* das perovskitas encontra-se na faixa de 2,7 a 4 eV, sendo estes altos valores resultantes principalmente da natureza das ligações químicas entre os metais de transição e o oxigênio e da grande diferença de eletronegatividade entre esses elementos que costumam estar presentes nessa classe de materiais. Desta forma, grande parte das estratégias atuais para emprego das perovskitas em

células solares se baseiam na chamada “engenharia de *band-gap*” em semicondutores, cujo objetivo principal é reduzir o valor de  $E_g$  e alcançar maiores coeficientes de absorção no material. No entanto, a síntese de perovskitas de baixo  $E_g$  para conversão de luz solar em eletricidade ainda é um desafio e um campo de estudos bastante amplo no campo da ciência dos materiais. Nesta dissertação de mestrado, os objetivos principais foram o de sintetizar e caracterizar óxidos semicondutores do tipo perovskita de baixo *band-gap* para uso potencial em camadas ativas de células solares.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O espectro solar e eficiência de conversão fotovoltaica

O sol irradia em uma faixa de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) que engloba desde as ondas de rádio (1 m) até os raios gama ( $10^{-12}$  m). A faixa de comprimentos de onda sensíveis aos nossos olhos é chamada de espectro visível e compreende valores de  $\lambda$  entre 400 e 750 nm. Ainda que essa faixa corresponda somente a 1/8 de todo o espectro, ela é responsável por 45% de toda a energia irradiada. A distribuição de energia ao longo das diferentes regiões do espectro emitido pelo sol pode ser dividida em 3 regiões principais [6]:

- Infravermelho e frequências inferiores ( $\lambda > 750$  nm): 46,3%
- Visível ( $400 < \lambda < 750$  nm): 44,6%
- Ultravioleta (UV) e frequências superiores ( $\lambda < 400$  nm): 9,1%

Ao penetrar na atmosfera terrestre, as radiações sofrem diversos processos de espalhamento e absorção, modificando, em termos práticos, o espectro útil que atinge as células solares. Os comprimentos de onda inferiores a 300 nm, por exemplo, são absorvidos por diversas moléculas presentes na atmosfera, causando reações fotoquímicas, fotoionizações e aquecimento do ar [6].

Para identificar os espectros de acordo com as condições atmosféricas, criou-se uma nomenclatura padrão conhecida como *Air Mass* (AM), dada pela fórmula seguinte, onde  $\theta$  é o ângulo formado entre o sol e a superfície da terra ( $\theta = 0^\circ$  corresponde à incidência na direção perpendicular à superfície terrestre) [3]:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (2.1)$$

Para aplicações espaciais, o espectro solar recebe denominação AM0 e para aplicações terrestres é utilizado o padrão AM1.5. A Figura 2.1 apresenta uma comparação visual entre os espectros de irradiação nas condições AM0 e AM1.5,

incluindo as perdas decorrentes das absorções na atmosfera por gases e moléculas de água.

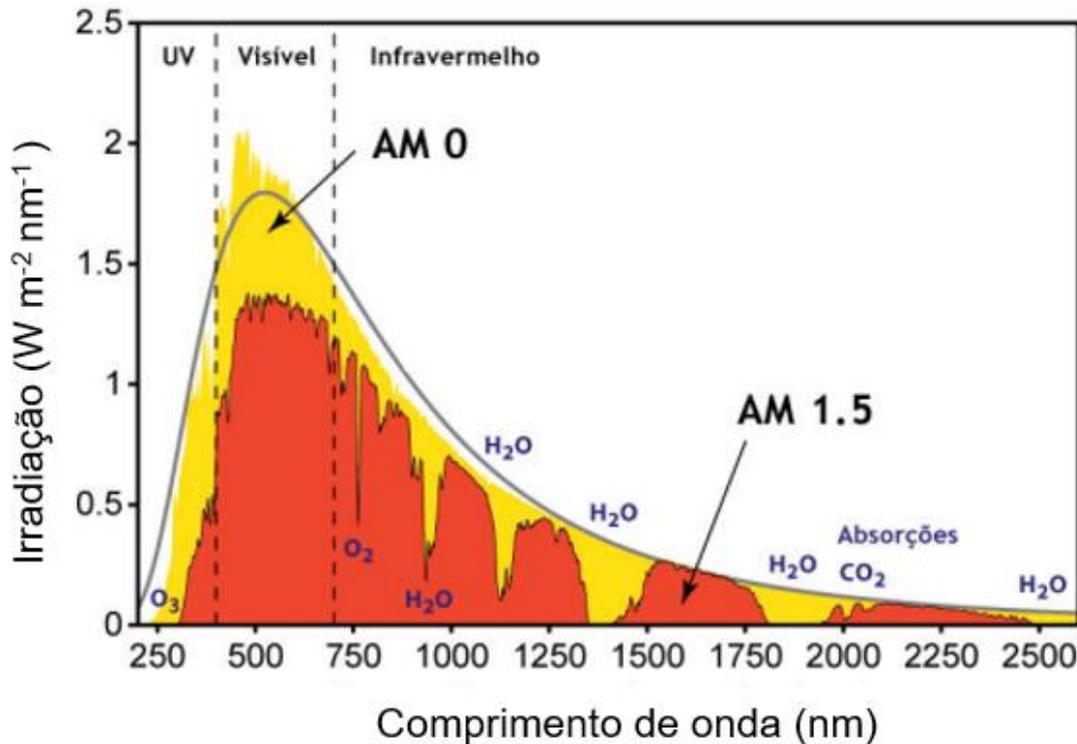


Figura 2.1 Irradiação espectral solar nas condições AM0 e AM1.5. São evidenciadas as perdas de intensidade entre as duas condições, decorrentes das absorções por moléculas de gases e água na atmosfera terrestre [7].

O amplo espectro solar dificulta a obtenção de um único material fotoativo 100% eficiente para aplicação em células solares. Isso ocorre, pois, fótons com energia menores que o *band-gap* do material absorvedor são incapazes de gerar pares elétron-buraco e simplesmente atravessam o material sem interagir com este ou interagindo somente através da geração de calor. Por outro lado, quando a energia dos fótons é muito maior que  $E_g$ , a energia excedente é perdida rapidamente na forma de calor, reduzindo o desempenho do dispositivo. Parte desses portadores de carga com alta energia poderiam, em alguns casos, criar outros pares elétron-buraco através de ionizações por impacto. No entanto,

essas ionizações acontecem com baixa eficiência e contribuem muito pouco com a concentração total de portadores de carga no material fotoativo [6].

Em um caso ideal, a eficiência de um dispositivo fotovoltaico depende somente da distribuição espectral e do *band-gap* do semicondutor, ignorando-se a maneira como o dispositivo opera [6]:

$$\eta_{ideal} = \frac{P_{L\ ideal}}{P_{in}} \quad (2.2)$$

onde  $P_{L\ ideal}$  é a potência fornecida pelo dispositivo e  $P_{in}$  a potência da radiação incidente. No entanto, conforme visto, parte de  $P_{in}$  não é absorvida pelo material por conta das limitações intrínsecas do valor de  $E_g$ , sendo a potência útil ( $P_L$ ), na realidade

$$P_L = \Phi_g \cdot E_g \quad (2.3)$$

onde  $\Phi_g$  é fluxo total de fótons com energia  $E > E_g$ .

A partir dos trabalhos de Shockley-Queisser [8] e de Henry [3], pode-se estimar que a eficiência de um material semicondutor em células fotovoltaicas está relacionada a  $E_g$  de acordo com a curva na Figura 2.2, onde também estão indicadas as eficiências e *band-gaps* de diversos materiais já aplicados em células fotovoltaicas. Estima-se, conforme visto no gráfico, que o valor ótimo de  $E_g$  para uma maior eficiência fotovoltaica é em torno de 1,4 eV.

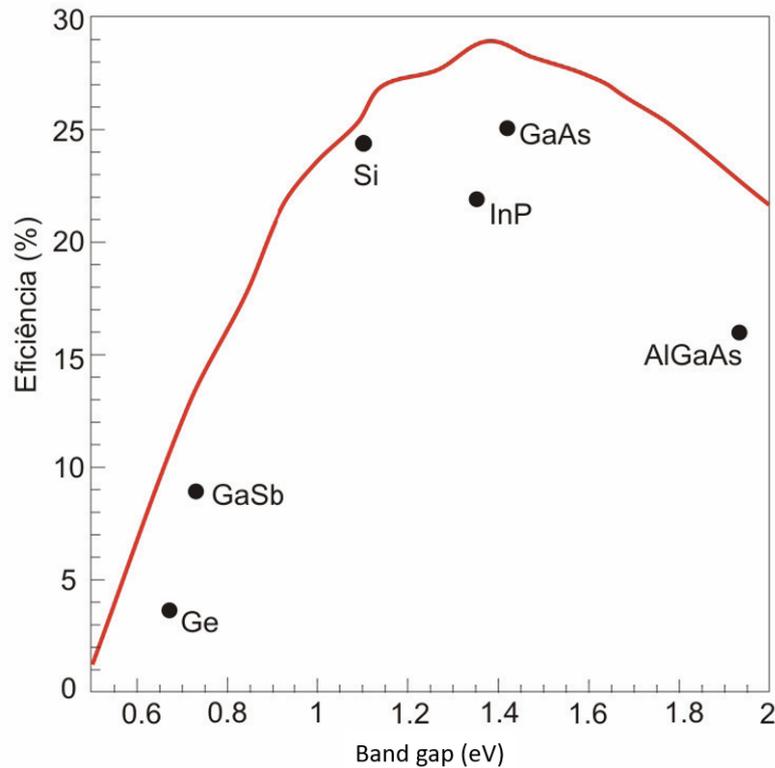


Figura 2.2 Relação entre a eficiência de conversão fotovoltaica e o *band-gap* de diversos materiais aplicados em células solares. Modificado de [7].

Outras questões práticas, algumas já citadas anteriormente, que podem reduzir a eficiência da célula solar incluem:

- 1) Reflexão de parte dos fótons incidentes ao invés de serem absorvidos;
- 2) Absorção de parte dos fótons incidentes por componentes não ativos da célula, como por exemplo os eletrodos;
- 3) Absorção reduzida no caso de camadas fotoativas com espessuras muito finas, que tornam o material ativo parcialmente transparente à radiação;
- 4) Baixo tempo de vida dos portadores de carga. Os elétrons e buracos se recombinam e perdem a energia absorvida quando o campo elétrico gerado na célula não é suficiente para separá-los e conduzi-los em direções opostas;
- 5) Elevada resistência elétrica da célula, que faz com que parte da energia seja perdida na forma de calor. Neste caso, o caminho entre a região onde a corrente é gerada e coletada deve ser minimizado.

## 2.2 Estruturas das bandas de energias nos materiais sólidos

As propriedades elétricas de um material sólido são consequência da sua estrutura de bandas eletrônicas. A maneira mais comum e didática de representar a estrutura de bandas eletrônicas está esquematizada na Figura 2.3. A energia correspondente ao estado eletrônico preenchido mais elevado a 0 K é conhecida como Energia de Fermi ( $E_f$ ). Elétrons que possuem energias maiores que a energia de Fermi podem ser influenciados e acelerados na presença de um campo elétrico, participando do processo de condução, sendo chamados de elétrons livres.

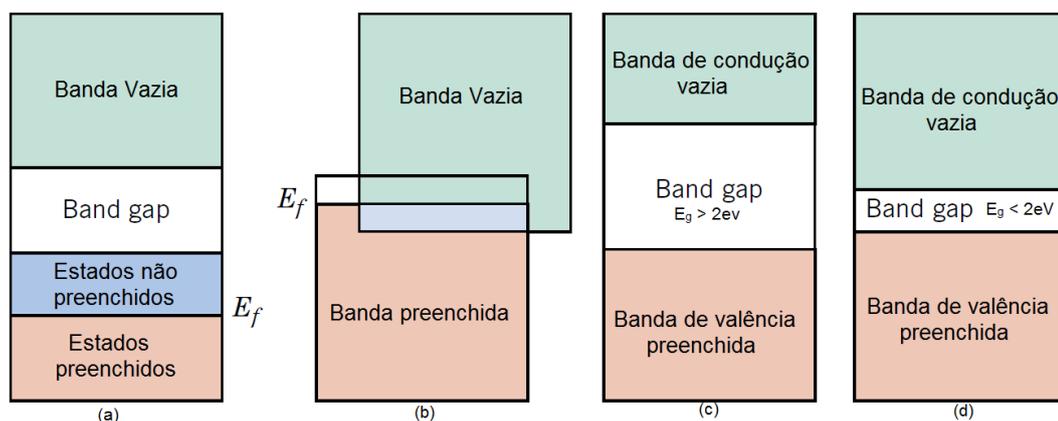


Figura 2.3 Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) Estrutura encontrada em metais como o cobre, onde existem na mesma banda estados eletrônicos disponíveis acima e adjacentes aos estados preenchidos. (b) Estrutura encontrada em metais como o magnésio, onde há sobreposição das bandas externas preenchidas e vazias. (c) Estrutura de bandas característica dos isolantes, onde a banda de valência preenchida está separada da banda de condução vazia por meio de um espaçamento entre bandas relativamente grande (de forma geral,  $E_g > 2\text{eV}$ ). (d) Estrutura de bandas eletrônica encontrada em semicondutores, onde o espaçamento entre bandas é relativamente estreito ( $E_g < 2\text{eV}$ ). Modificado de [9].

Em metais, estados eletrônicos disponíveis encontram-se adjacentes aos estados eletrônicos preenchidos (Figura 2.3-a e b), de forma que não há barreira energética para excitar os elétrons para estados de maior energia. Em semicondutores e isolantes, uma banda de valência completamente preenchida é separada da banda de condução vazia ou estados de maior energia por um *gap* de níveis energéticos proibidos, chamado de *band-gap*. A Energia de Fermi, nestes casos, encontra-se dentro do espaçamento entre as bandas, próximo à região central. Em semicondutores, a magnitude do *band-gap* não é tão elevada, sendo possível que alguns elétrons sejam termicamente excitados à banda de condução, deixando posições eletrônicas vazias (buracos) na banda de valência anteriormente preenchida. Nestes materiais, a banda de valência completamente preenchida com elétrons está separada de uma banda de condução vazia por um espaçamento inferior a aproximadamente 2 eV [9]. Em isolantes perfeitos,  $E_g$  é tão elevado que a excitação térmica é insuficiente para alterar os estados eletrônicos e mesmo com o aumento de temperatura a banda de condução é completamente vazia de elétrons e a de valência completamente cheia, sem vacâncias. A magnitude de valores de  $E_g$  é ampla, variando de valores tão pequenos quanto 0,35 eV (PbS) a 8 eV para óxidos estáveis como MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10].

Desta forma, nos semicondutores, como a Energia de Fermi está localizada dentro do espaçamento entre bandas, para se tornarem livres, os elétrons devem absorver uma energia superior ao  $E_g$ . A Figura 2.4 ilustra esquematicamente o processo de absorção de fótons com energias superiores ao *gap* de energia de um semicondutor, resultando na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, dando origem a um par elétron-buraco. É mostrada esquematicamente também a dissipação da energia em excesso na forma de calor, fenômeno chamado de termalização.

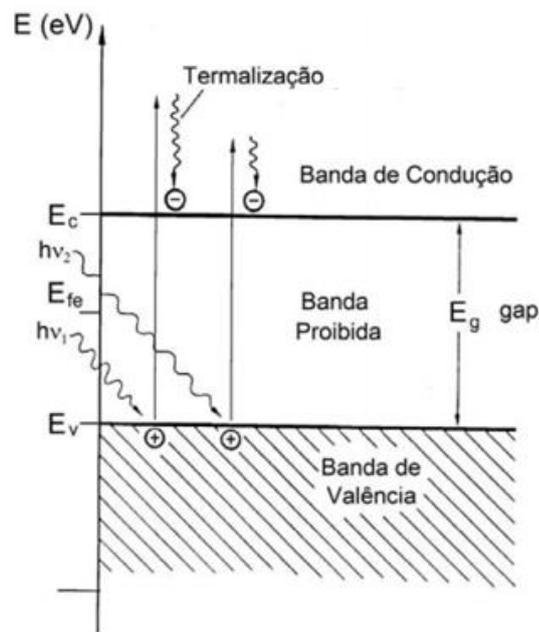


Figura 2.4 Geração de pares elétron-buraco pela incidência de fótons no material semicondutor. Os fótons possuem energia  $E$  igual a  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação.  $E_c$  e  $E_v$  correspondem ao nível inferior de energia da banda de condução e o nível superior de energia da banda de valência, respectivamente.  $E_f$  corresponde ao nível de Fermi e  $E_g$  o valor do gap de energia ( $E_g = E_c - E_v$ ). Elétrons perdem energias em excesso através de processos de termalização ou aquecimento, representados esquematicamente na imagem. Modificado de [11].

### 2.3 Defeitos em sólidos cristalinos

Muitas propriedades dos sólidos cristalinos, como condutividade, cor e luminescência, são determinadas pela presença de imperfeições ou defeitos. Os pares elétron-buraco citados nas seções anteriores configuram-se como imperfeições nos cristais em níveis eletrônicos. Quando este elétron está em proximidade com a vacância ou buraco, chama-se o par elétron-buraco de éxciton.

Uma classe comum de defeitos em sólidos cristalinos é a dos defeitos pontuais, associados com um ponto na rede e sua vizinhança imediata. Estes

defeitos incluem vacâncias, átomos intersticiais e átomos substitucionais, estando eles ilustrados na Figura 2.5. Cátions ou ânions podem ser substituídos por íons de elementos distintos daqueles constituintes do cristal original, configurando-se como um defeito substitucional. A ausência de um ânion ou de um cátion com respeito ao cristal perfeito são chamadas de vacâncias aniônicas ou catiônicas, respectivamente. A presença de um íon em um sítio intersticial, por sua vez, dá origem aos defeitos chamados de cátions ou ânions intersticiais.



Figura 2.5 Representações esquemáticas de defeitos pontuais do tipo vacâncias catiônica e aniônica, ânion substitucional e cátion intersticial. Cátions são representados pelos círculos de menor raio e ânions por círculos de maior raio. Modificado de [9].

No caso das cerâmicas, os defeitos pontuais podem ser eletricamente carregados. Quando o material possui uma pequena quantidade de soluto (ou impureza), defeitos substitucionais ou intersticiais podem ocorrer e podendo ou não ter cargas associadas a eles. Parte das mudanças nas propriedades do material decorrentes da presença de átomos de impureza são associados ao

átomo em si e seu estado particular, sendo outra parte originada das imperfeições eletrônicas e atômicas no cristal base [12].

Alguns defeitos pontuais podem ser originados em etapas posteriores à síntese do material. Por exemplo, a estequiometria de um composto pode se desviar da estequiometria original ao aquecer o material em diferentes tipos de atmosfera. Isso ocorre devido ao fato de que o composto tende a se equilibrar com a pressão parcial de seus componentes na atmosfera circundante, o que pode acarretar na mudança de composição e no tipo e concentração dos defeitos. Por exemplo, o tratamento térmico de um óxido MO em uma atmosfera com alta ou baixa pressão parcial de oxigênio pode resultar em um óxido deficiente em oxigênio  $MO_{1-x}$  ou deficiente em metal  $M_{1-y}O$ , respectivamente.

Kröger e Vink [12] estabeleceram uma notação utilizada na descrição de defeitos pontuais em sólidos iônicos, tomando como base os sítios do cristal perfeito:

$$M_L^C \text{ ou } V_L^C \quad (2.4)$$

onde M corresponde um átomo em particular e V a uma vacância. L denota o sítio na rede onde o defeito está localizado e C corresponde à carga efetiva do defeito. A carga efetiva é igual à diferença de valência entre a espécie no sítio L no cristal com defeito (M ou V) e a valência do átomo que ocupa este sítio no cristal perfeito. A carga efetiva pode ser representada das seguintes formas [13]:

- a) Carga efetiva positiva:  $C = \bullet$
- b) Carga efetiva negativa:  $C = |$
- c) Carga efetiva neutra:  $C = x$

Como exemplo,  $V_o^{\bullet\bullet}$  corresponde a uma vacância de oxigênio de carga efetiva positiva igual a 2.  $Ni_{Nb}^{III}$  corresponde a um cátion  $Ni^{+2}$  no sítio que normalmente seria ocupado por um íon  $Nb^{+5}$ , resultando em uma carga efetiva negativa igual a 3.

Para formação dos defeitos, no entanto, podem-se listar 3 regras a serem obedecidas [13]:

- 1) Conservação da massa: o balanço de massa deve ser mantido. Em outras palavras, massa não é criada ou destruída na formação do defeito. Vacâncias não possuem massa e considera-se que defeitos eletrônicos não afetam o balanço de massa.
- 2) Eletroneutralidade: O cristal deve se manter eletricamente neutro, o que significa que a soma das cargas efetivas negativas e positivas deve ser igual a zero. Desta forma, se um cátion de valência +2 substitui um cátion de maior valência, +4, em um cristal, é necessário criar, por exemplo, uma vacância de oxigênio adjacente a este defeito para que a eletroneutralidade seja mantida.
- 3) Conservação da razão de sítios: Sítios podem ser criados ou destruídos na presença de defeitos, mas isto deve ocorrer de forma que a razão entre sítios catiônicos e aniônicos seja mantida no cristal.

Defeitos na rede, vacâncias, átomos intersticiais e solutos são sítios de perturbação e alteram os estados de energia na estrutura de bandas representada anteriormente na Figura 2.3. Kingeri [10] ilustrou a alteração de tais níveis energéticos usando como exemplo o cloreto de potássio, KCl, um material de *band-gap* elevado, da ordem de 7 eV. O autor considerou, para isso, a ocorrência de níveis energéticos dentro da banda proibida correspondentes à formação de uma vacância de Cl, de uma vacância de K e de um átomo substitucional de cálcio, Ca, no sítio do potássio, K.

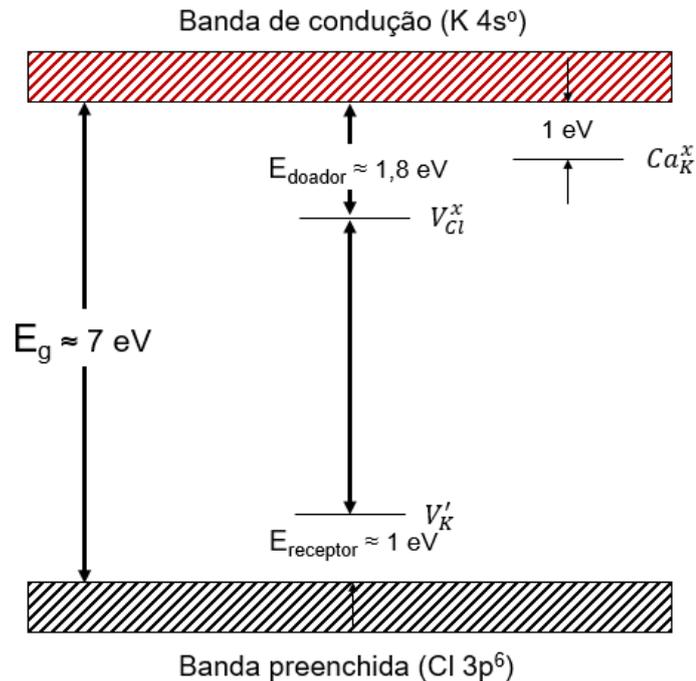


Figura 2.6 Níveis de energia eletrônico originados na banda proibida do KCl com a introdução de vacâncias de K, Cl e átomo de cálcio Ca substitucional nos sítios K. Modificado de [10].

A ionização de uma vacância ou excitação de um elétron de um soluto requer valores de energia específicos. Níveis energéticos próximos à banda de condução podem ser ionizados liberando um elétron, sendo chamados de níveis doadores. Níveis neutros próximos à banda de valência podem ser ionizados ao aceitar elétrons, e são denominados níveis receptores. Com respeito às energias associadas aos defeitos no KCl, vacâncias de Cl podem ser ionizadas com o gasto de aproximadamente 1,8 eV. Átomos substitucionais de cálcio, Ca, localizados nos sítios de potássio, K, podem, por sua vez, ser ionizados com uma energia de 1 eV. Para ionizar uma vacância de K o gasto é também de aproximadamente 1 eV. A diferença de energia entre o nível doador menos energético e o nível receptor de maior energia é 4,2 eV. Essa é a energia ganha a partir da ionização de uma vacância de Cl neutra com transferência do elétron para a vacância de potássio, que por sua vez apresentará uma carga negativa.

Em materiais de elevado  $E_g$ , a concentração de defeitos neutros é em muitas ordens de grandeza menor do que a concentração de defeitos ionizados.

Para materiais de *band-gap* pequeno, particularmente considerando os metais de transição com orbitais *d* não preenchidos e elementos de maior massa molecular, os níveis de energia associados a defeitos se encontram próximos do nível de Fermi, ocorrem defeitos não ionizados ou parcialmente ionizados e os níveis energéticos são mais complicados e frequentemente mais controversos [10].

Tendo-se conhecimento da presença de vacâncias e íons intersticiais, é comum a existência de compostos não estequiométricos, ou seja, a razão entre os ânions e cátions de seus constituintes não é constante. A variação na estequiometria pode resultar, por exemplo, em oxigênio localizado em posições intersticiais ou sítios de vacâncias catiônicas. Para compensar o menor número de cátions e a perda na carga positiva, alguns íons podem assumir outra valência, como é o caso da oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$  em  $\text{Fe}^{+3}$ . Como exemplo tem-se a Wüstita (composição aproximada  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ ), que pode ser interpretada como uma solução sólida de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em  $\text{FeO}$ , na qual, para que seja mantida a eletroneutralidade, 3 íons  $\text{Fe}^{+2}$  são substituídos por 2 cátions  $\text{Fe}^{+3}$  e uma vacância [10]. Essas estruturas podem ser consideradas, de um ponto de vista químico, como soluções sólidas de elementos em estados de oxidação maiores e menores. Na prática, os elétrons associados com as diferentes valências frequentemente não estão fixados em um sítio específico, migrando constantemente de uma posição a outra no cristal.

Óxidos compostos de cátions com elevado potencial de ionização (que tendem a apresentar apenas um estado de oxidação) como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  geralmente apresentam poucas variações de estequiometria e geralmente associadas à presença de impurezas [10]. Óxidos contendo cátions de baixo potencial de ionização, por sua vez, podem apresentar largas variações na estequiometria do composto.

## **2.4 Perovskitas e estruturas cristalinas relacionadas**

Uma perovskita ideal apresenta estrutura cristalina cúbica e fórmula geral  $\text{ABX}_3$ , onde A e B são cátions de diferentes raios iônicos e X geralmente é um

oxigênio, carbono, nitrogênio ou halogênio [14]. A Figura 2.7 apresenta uma representação da estrutura ideal com a perspectiva do cátion A no centro do cubo. O cátion A, de maior raio, ocupa o centro do cubo, coordenado por 12 ânions X. O cátion B possui raio menor e ocupa os sítios octaédricos, coordenado por 6 ânions X, dando origem a octaedros  $BX_6$ . Quando X corresponde ao ânion  $O^{2-}$ , A e B são geralmente bivalentes e tetravalentes, respectivamente [15].

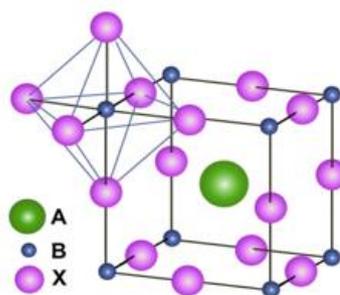


Figura 2.7 Estrutura cristalina da perovskita cúbica  $ABX_3$  considerando a perspectiva do cátion de maior raio iônico no centro do cubo. Modificado de [15].

Em temperaturas elevadas, a estrutura cúbica de alta simetria é comumente observada. No entanto, em baixas temperaturas, em função de deslocamentos do cátion B em relação ao eixo do octaedro de oxigênio, uma série de fases de baixa simetria são formadas (tetragonal, romboédrica, monoclinica e ortorrômbica, por exemplo), que podem se apresentar como fases ferroelétricas. Os diagramas de fases de tais materiais são altamente complexos, com uma combinação de ordens de curto e longo alcance.

A estrutura da perovskita é observada em diversos compostos como  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SrSnO_3$ ,  $KNbO_3$ , entre outros [10]. Ao variar o raio iônico e a eletronegatividade dos átomos nos sítios A e B, ocorrem distorções na estrutura e transições de fase podem ocorrer, dando origem a diferentes propriedades eletrônicas e ópticas. Diferentes propriedades podem ainda ocorrer a partir da presença de defeitos como vacâncias de oxigênio e átomos substitucionais. Compostos com a estrutura da perovskita que possuem alta deficiência de ânions oxigênio são frequentemente representados pela fórmula  $ABO_{3-\delta}$ , onde  $\delta$

indica o desvio ou a deficiência de oxigênio em relação à composição estequiométrica. Quando a vacância de oxigênio é o defeito de menor energia de formação, então  $\delta$  é igual à concentração de vacâncias,  $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$  [16].

Partindo de uma perovskita  $ABO_3$ , novos compostos podem ser derivados a partir da co-ocupação de um ou ambos sítios catiônicos, A ou B, com múltiplos cátions. O cátion substituinte pode ocupar os sítios de forma randômica ou ordenada, alterando a simetria e as dimensões da célula unitária. As perovskitas duplas são exemplos comuns de redes ordenadas, obtidas nas estequiometrias  $A_2B'B''O_6$  ou  $A'A''B_2O_6$ , dependendo se os cátions são alternados de forma ordenada nos sítios B ou A, respectivamente. A representação da estrutura cristalina dessas perovskitas duplas encontram-se na Figura 2.8.

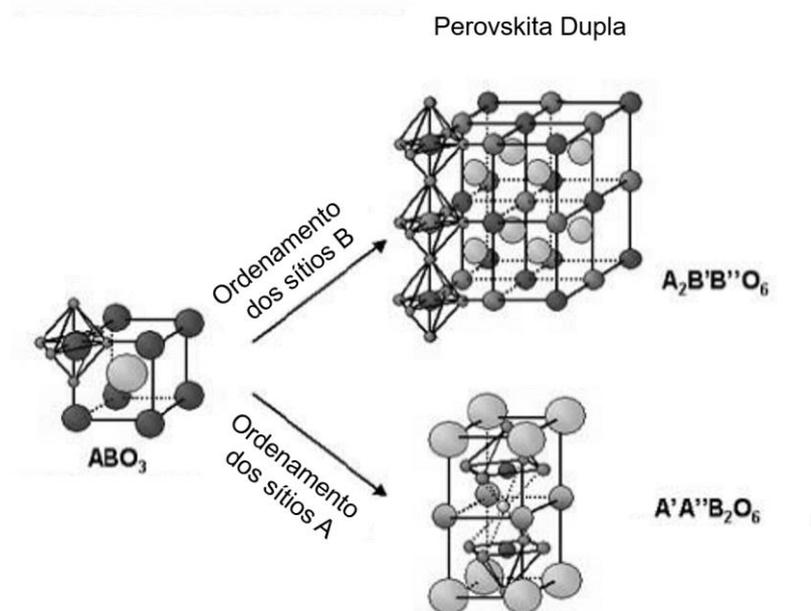


Figura 2.8 Representação da estrutura cristalina de perovskitas duplas originadas do ordenamento dos sítios A ou B a partir da perovskita cúbica simples  $ABO_3$ . Modificado de [17].

Em uma perovskita dupla com ordenação no sítio B,  $A_2B'B''O_6$ , o sítio octaedral do cátion B é alternadamente ocupado com os cátions B' e B'', de forma que ao redor de cada octaedro B'O<sub>6</sub> encontram-se 6 octaedros B''O<sub>6</sub> conectados entre si e vice-versa. O ordenamento do sítio A é tipicamente obtido com  $Ba^{2+}$

(A') e uma terra-rara trivalente (A''). Ao redor do cátion de menor raio iônico, A'', vacâncias de oxigênio são comuns. Variando-se a razão A':A'', é possível construir estruturas do tipo perovskita em camadas que consistem de camadas de A'O, A''O<sub>δ</sub> e BO<sub>2</sub>, isto é, perovskitas duplas A'A''B<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> para a razão 1:1, perovskitas triplas A'<sub>2</sub>A''B<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> para a razão 2:1, etc. A perovskita dupla com ordenação do sítio A é formada para diversos elementos constituintes do sítio B [17].

O ordenamento de vacâncias aniônicas pode gerar a formação de superestruturas que correspondem ao crescimento de camadas de perovskita e perovskita deficientes em oxigênio. A estrutura brownmillerita A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um tipo de perovskita deficiente em oxigênio, composta de camadas de octaedros BO<sub>6</sub> alternados com camadas de tetraedros BO<sub>4</sub>, originadas da deficiência em O durante a formação da estrutura [18]. A Figura 2.9 abaixo apresenta esquematicamente a estrutura cristalina em camadas da brownmillerita Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

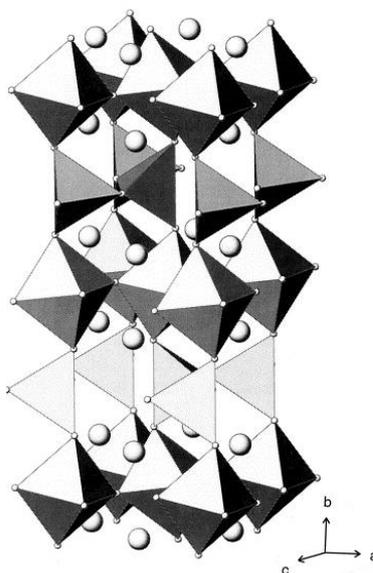


Figura 2.9 Estrutura cristalina da brownmillerita Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [18].

## 2.5 Perovskita [KNBO<sub>3</sub>]<sub>1-x</sub> [BANi<sub>0,5</sub>NB<sub>0,5</sub>O<sub>3-Δ</sub>]<sub>x</sub> ou KBNNO

Perovskitas ferroelétricas de haleto orgânico-inorgânicos, em especial a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (MAPbI<sub>3</sub>), cujo *band-gap* é da ordem de 1,5 eV, têm alcançado

eficiências de conversão fotovoltaicas competitivas [19–21]. Em materiais ferroelétricos fotovoltaicos, os portadores de carga originados são transportados sem a necessidade de um gradiente de potencial eletroquímico, sendo esse efeito geralmente promovido pelo campo elétrico interno originado da polarização espontânea do material [22]. Sob iluminação, materiais ferroelétricos apresentam uma corrente de curto-circuito paralela à direção do eixo de polarização e as fotovoltagens obtidas são geralmente bem superiores ao *band-gap* do material. A redução do *band-gap* destes óxidos combinada com as propriedades ferroelétricas é uma rota promissora para obter dispositivos com maiores eficiências. Apesar do bom desempenho da  $\text{MAPbI}_3$ , por outro lado, é necessária a busca por materiais alternativos devido à toxicidade do chumbo e a não adequabilidade do uso desse elemento com o objetivo de desenvolvimento de energia limpa.

Grinberg et al [23] aplicaram o conceito de “engenharia de band-gap” através da dopagem do niobato de potássio,  $\text{KNbO}_3$  (KNO), com bário (Ba) e níquel (Ni) em diversas estequiometrias de forma a sintetizar a perovskita  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_x$ , variando-se  $x$  de 0,1 a 0,5. Este material, também ferroelétrico, apresenta *band-gaps* na faixa de 1,1 a 2 eV, dependendo da composição. Estes valores são muito menores que os da KNO não dopada ( $E_g = 3,8$  eV), fazendo com que a KBNNO seja capaz de absorver de 3 a 6 vezes mais energia solar que os materiais ferroelétricos convencionais [24]. O coeficiente de absorção obtido para a KBNNO foi de aproximadamente  $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  a 885 nm, valor comparável com o do CdTe e do GaAs, materiais muito utilizados na fabricação de células solares. A partir desse trabalho, outros autores buscaram reproduzir ou obter a KBNNO por outras rotas de síntese. Os trabalhos publicados encontram-se resumidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Publicações referentes à síntese da KBNNO, metodologia de síntese empregada e band-gaps obtidos.

Referência	Publicação	Método de síntese	Band-gap
[23]	Nature /2013	Estado sólido	1,1-2 eV
[25]	SPIE Proceedings/2015	SPEED	Não avaliado
[24]	Journal of Materials Chemistry C/2016	Sol-gel	Não avaliado
[26]	RSC Advances/2016	Sol-gel/Pechini	3,1 eV
[27]	Materials Letters/2016	Deposição por laser pulsado	2,51 eV

Os autores partiram da perovskita  $\text{KNbO}_3$  justamente para aproveitar a polarização espontânea deste material. O processo de dopagem, por sua vez, proporciona a introdução de cátions  $\text{Ni}^{+2}$  substitucionais no sítio B combinados com vacâncias de oxigênio, dando origem a estados eletrônicos no interior da banda proibida da KNO original, reduzindo o  $E_g$ . As soluções sólidas  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_x$  foram produzidas via síntese no estado sólido (SSR) e por difração de raios-X foi possível observar a transição da estrutura cristalina ortorrômbica para a simetria cúbica com o aumento de x. No padrão de difração das amostras obtidas, exposto na Figura 2.10, a transição é observada pela transformação dos picos duplos característicos da  $\text{KNbO}_3$  ortorrômbica, em picos simples, correspondentes à simetria cúbica. No difratograma, as setas correspondem a picos de segundas fases decorrentes do excesso de níquel, conforme relatado pelos autores.

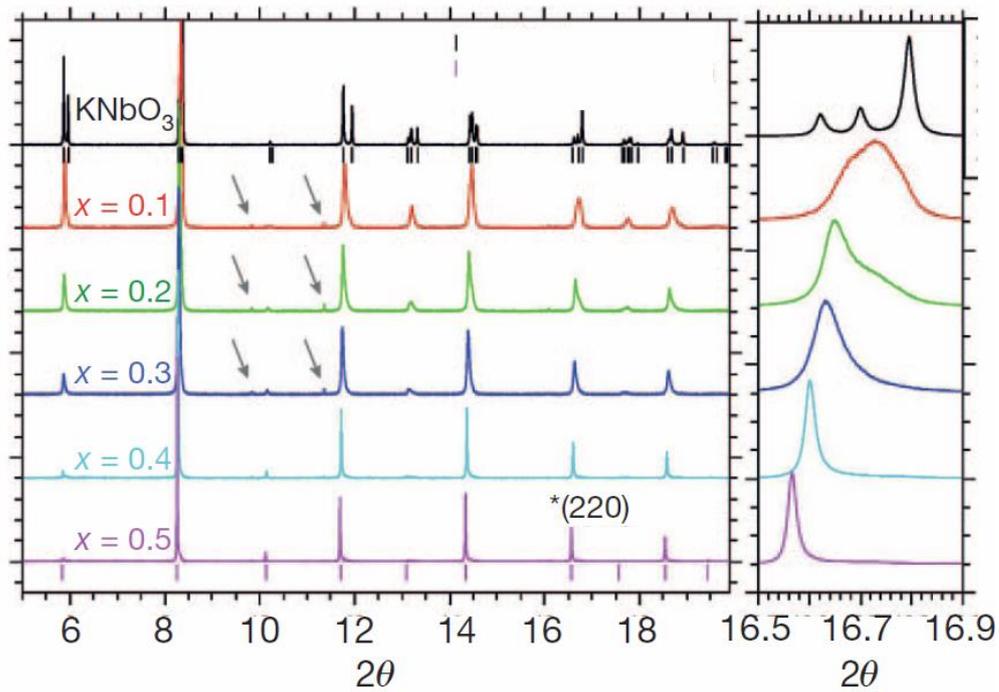


Figura 2.10 Difratomogramas de raios X com radiação sincrotron para as diversas composições da KBNNO obtidas por Grinberg et al [28].

A Figura 2.11 apresenta a localização dos valores de energia dos *band-gaps* da KBNNO ( $x=0,1$ ) e outros materiais aplicados em células solares com relação ao espectro solar. É possível verificar o deslocamento evidente para a região do visível-infra-vermelho próximo com relação ao material não dopado (KNO) e à ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$ .

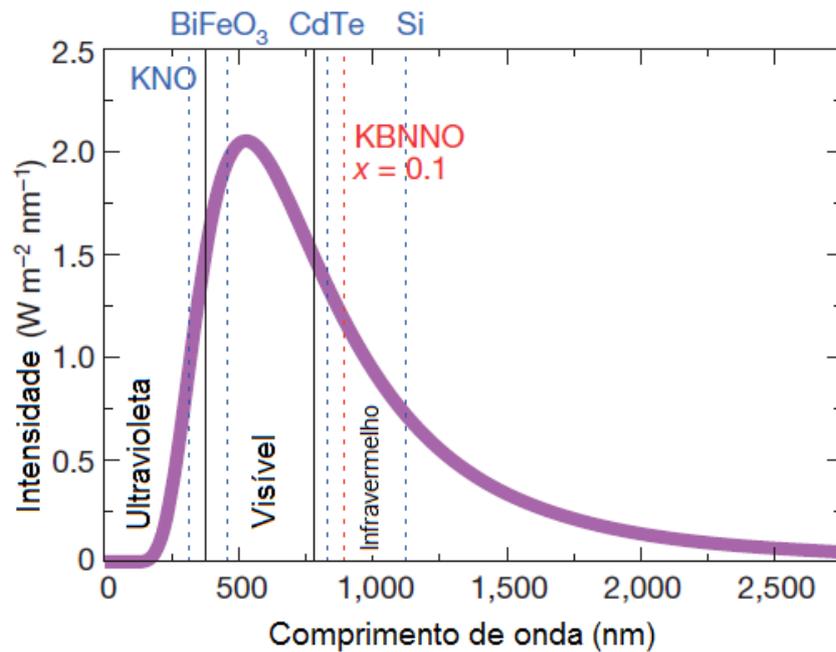


Figura 2.11 Espectro solar e valores de  $E_g$  para o Si, CdTe, BiFeO<sub>3</sub> e KBNNO ( $x=0,1$ ).

Os autores simularam e representaram esquematicamente a estrutura cristalina da KBNNO, levando em consideração a combinação da presença de vacâncias e de octaedros de Nb e Ni (Figura 2.12). Foi projetada uma super célula de 60 átomos, onde dois dos doze íons  $\text{Nb}^{+5}$  são substituídos pelos íons  $\text{Ni}^{+2}$ , e quatro dos doze íons  $\text{K}^{+}$  são substituídos por íons  $\text{Ba}^{2+}$ . Para manter a neutralidade elétrica, essa substituição gera uma vacância de oxigênio  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  adjacente aos defeitos  $\text{Ni}_{\text{Nb}}^{\bullet\bullet}$ .

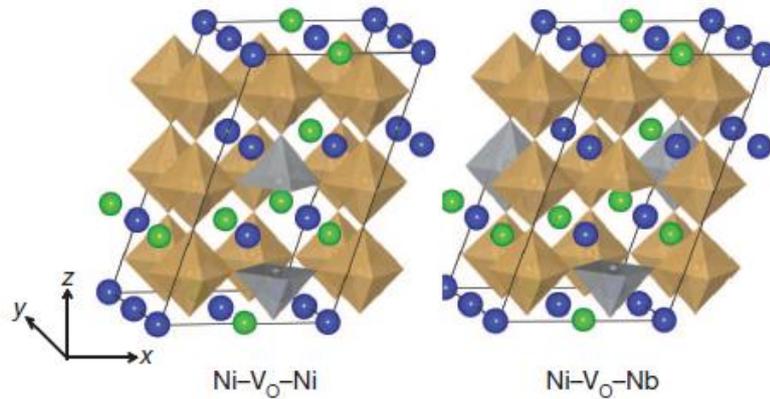


Figura 2.12 Estrutura cristalina simulada da KBNNO. K e Ba são representados pelas esferas azuis e verdes, respectivamente. Os octaedros Nb-O<sub>6</sub> e Ni-O<sub>6</sub> estão mostrados nas cores marrom e cinza, respectivamente, com os átomos de O em seus vértices. Modificado de [28].

No presente trabalho, será dado enfoque para a composição de estequiometria  $x=0,1$ ,  $K_{0,9}Ni_{0,05}Ba_{0,1}Nb_{0,95}O_3$ , devido ao fato de que seu band-gap de 1,39 eV é muito próximo do ideal para aplicações fotovoltaicas (1,4 eV).

## 2.6 Perovskita KBiFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou KBFO

A BiFeO<sub>3</sub> (BFO), devido ao *band-gap* relativamente baixo de aproximadamente 2,7 eV, tem sido muito investigada em aplicações fotovoltaicas. No entanto, fótons com energia menor que 2,7 eV (ou  $\lambda > 464$  nm), que compreendem mais do que 80% do espectro solar, não são absorvidos. Desta forma, alguns pesquisadores também tem buscado modificar este material de forma a obter valores de  $E_g$  reduzidos ([29–31]).

A primeira síntese da KBFO foi reportada por Zhang et al [31] em 2013. Este material é multiferróico, nele ocorrendo a coexistência das fases ferroelétrica e ferromagnética. Os autores sintetizaram este material através de uma rota solvotérmica sob pressão a 220°C por 3 dias, obtendo um  $E_g = 1,6$  eV, muito menor do que o valor de 2,7 eV encontrado para a BiFeO<sub>3</sub>. A KBFO também apresentou uma resistividade de cerca de 3 ordens de magnitude menor que da BFO e uma densidade de fotocorrente duas vezes maior. A Figura 2.13

apresenta comparativamente os valores de *band-gap* e potencial de eficiência fotovoltaico da KBFO, BFO e outros materiais empregados em células solares.

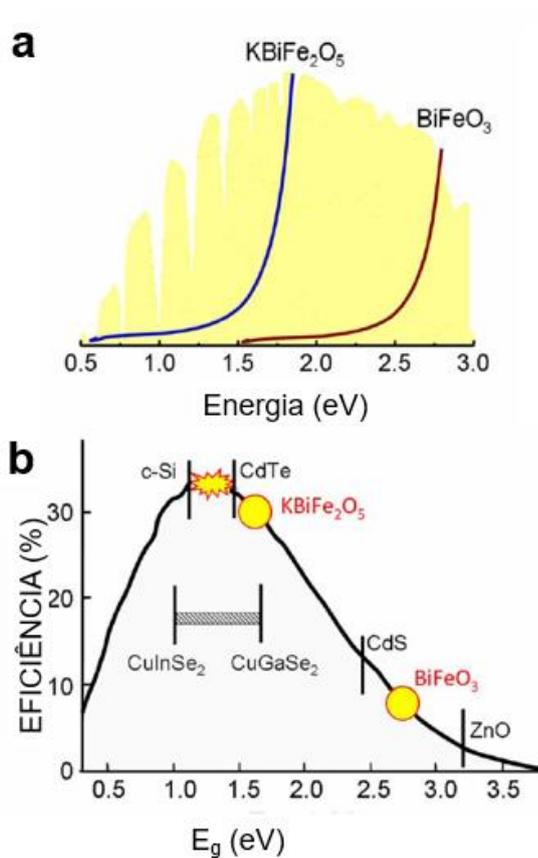


Figura 2.13 (a) Espectro solar e espectro de absorção UV-Vis-IR próximo da  $\text{BiFeO}_3$  e  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ . (b) Eficiência de conversão máxima teórica versus *band-gap* da KBFO e outros materiais com aplicações fotovoltaicas (Iluminação AM1.5). Modificado de [31].

As demais rotas de síntese da KBFO já publicadas encontram-se listadas na Tabela 2.2 juntamente com o  $E_g$  obtido em cada trabalho.

Tabela 2.2 Publicações referentes à síntese da KBFO, metodologias de síntese empregadas e *band-gaps* obtidos.

Referência	Publicação	Método de síntese	Band-gap
[31]	Nature /2013	Solvotérmica	1,59 eV
[32]	RCS Advances/2015	Estado sólido	1,65-2,07 eV
[33]	Materials Letters/2015	Deposição química	2,43-2,57
[34]	Materials Research Bulletin/2017	Sol-gel	1,63 eV

A KBFO apresenta estrutura cristalina da brownmillerita. O cristal compreende íons  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos em blocos  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  que se alternam com blocos  $[(\text{K},\text{Bi})\text{O}_2]$ , conectados entre si através do compartilhamento dos oxigênios localizados na aresta (Figura 2.14-a-b). Cada Fe forma um tetraedro distorcido com os oxigênios contendo 4 ligações Fe-O, mais curtas que as 6 ligações Fe-O na  $\text{BiFeO}_3$ . Os tetraedros  $\text{FeO}_4$  se organizam em cadeias compartilhando vértices entre si. Tais cadeias, por sua vez, se conectam vértice a vértice no plano a-c dando origem a camadas de anéis contendo 6 tetraedros (Figura 2.14-c). Entre estas camadas encontram-se camadas de octaedros  $[\text{BiO}_6]^{9-}$  distorcidos, que por sua vez se conectam através de arestas formando cadeias  $\text{Bi}_2\text{O}_{10}$ , estabilizando a estrutura em camadas (Figura 2.14-d). Os íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Bi}^{3+}$  são alternados ao longo do eixo a, mantendo uma carga média nominal em +2, o que por sua vez deve estabilizar a estrutura por reduzir a energia de Coulomb total [31].

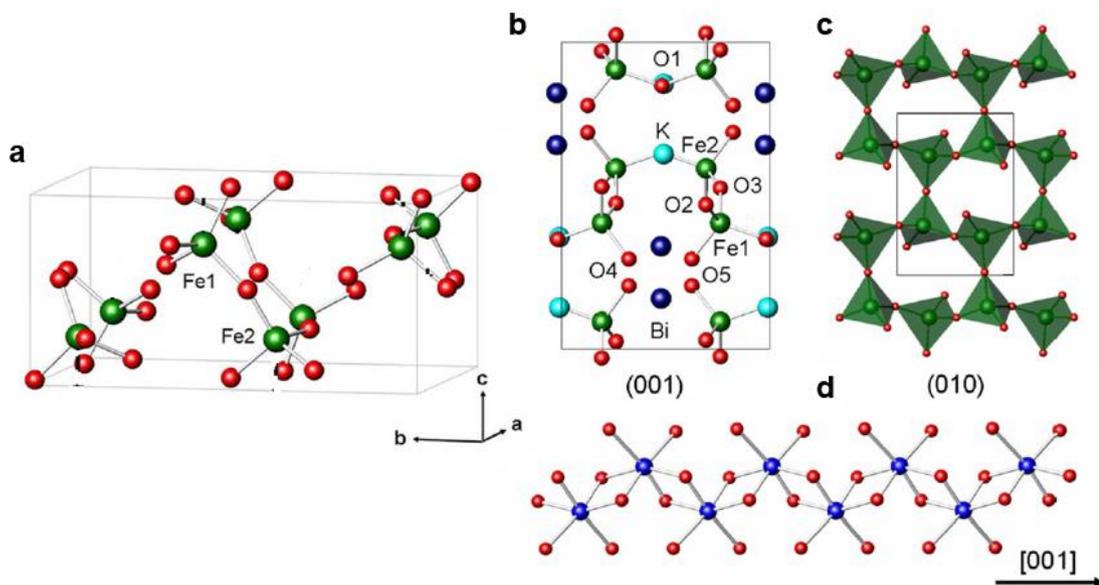


Figura 2.14 (a) Estrutura cristalina da KBFO à temperatura ambiente. (b) Composição da célula unitária [K (azul claro), Bi (azul escuro), Fe (verde) e O (vermelho)]. (c) Blocos [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] visto ao longo do eixo b. (d) Cadeias Bi<sub>2</sub>O<sub>10</sub> ao longo da direção [001]. Modificado de [31].

A Tabela 2.3 mostra alguns óxidos ferroelétricos típicos com o respectivo limite de eficiência fotovoltaico teórico, mostrando o potencial da KBFO frente a estes materiais.

Tabela 2.3 Óxidos ferroelétricos típicos e limite de eficiência de conversão. Modificado de [31].

Material	Estrutura	T <sub>c</sub> (°C)	E <sub>g</sub> (eV)	Limite de eficiência (%)
BiFeO <sub>3</sub>	Perovskita	1103	2,67	7
BaTiO <sub>3</sub>	Perovskita	135	3,28	2
PbTiO <sub>3</sub>	Perovskita	490	3,18	2,5
LiNbO <sub>3</sub>	Perovskita	1100	3,78	0,5
LuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spinel	77	2,18	19
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spinel	-248	3,1	3
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spinel	-133	2,9	5
KBiFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	507	1,6	30

Zhang et al [31] verificaram em seu trabalho que acima de 575°C a KBFO se transforma irreversivelmente para a estrutura monoclinica, o que implica que a estrutura ortorrômbica é metaestável, já que não foram observadas decomposições térmicas durante o aquecimento da amostra. A evolução dos padrões de difração de raios-X indicando a transformação de fase ao longo do aquecimento está contida na Figura 2.15. Nesta figura também está incluso o padrão simulado para a estrutura monoclinica, bastante semelhante ao obtido para as amostras aquecidas a 600 e 660°C.

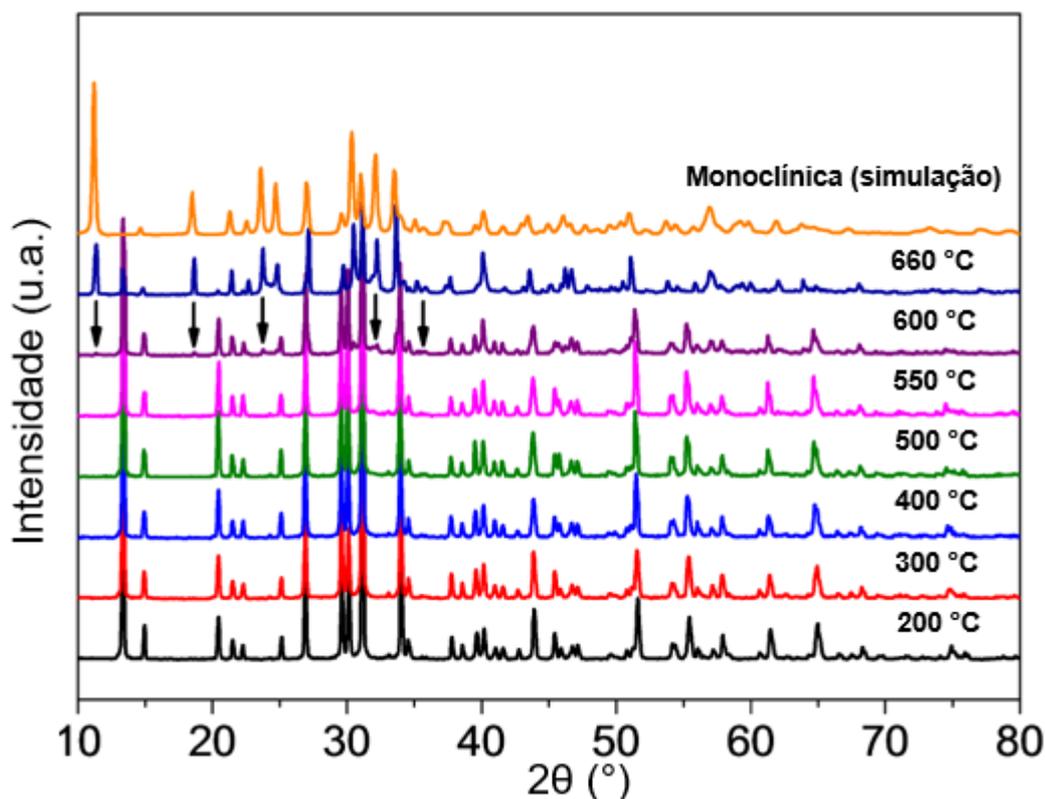


Figura 2.15 DRX da KBFO a diferentes temperaturas e padrão de difração simulado para a estrutura monoclinica. As setas indicam posições especiais presentes na fase monoclinica. Modificado de [31].

Os autores verificaram ainda que durante o aquecimento da amostra de KBFO acima de 575°C a constante dielétrica cresceu rapidamente, atribuindo a isso a transição para a estrutura monoclinica. Após o resfriamento e rea aquecimento, não foram observadas novamente quaisquer anomalias na constante dielétrica, o que indica que a estrutura monoclinica é paraelétrica. Por

outro lado, Jalaja et al [34] recentemente obtiveram a KBFO com padrão de difração semelhante ao padrão de DRX simulado para a estrutura monoclinica, mas observaram a presença de propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, além de bom desempenho fotocatalítico.

## 2.7 Nanocompósitos para aplicações fotovoltaicas

A utilização de nanopartículas para produção de nanocompósitos poliméricos tem se mostrado como uma estratégia muito promissora para o desenvolvimento de materiais avançados. Ao utilizar as partículas nas dimensões nanométricas, propriedades superiores podem ser atingidas com concentrações de carga muito reduzidas quando comparadas aos compósitos convencionais. Por outro lado, há grandes desafios quando se deseja a dispersão e distribuição adequada das nanopartículas na matriz polimérica, principalmente quando é necessário que estas formem uma rede interconectada ao longo da matriz. Esse é o caso das aplicações de nanopartículas para aplicações fotovoltaicas, visto que há a necessidade de formação de um caminho de condução contínuo para uma maior eficiência de coleta das cargas originadas no material fotoativo.

No que se refere a células fotovoltaicas orgânicas, a extração eficiente das cargas da camada ativa do dispositivo ainda é o principal desafio no campo dos polímeros semicondutores, incluindo aqueles de baixo  $E_g$  recentemente desenvolvidos ([35,36]). A eficiência de coleta de cargas depende do caminho a ser percorrido pelos portadores dentro da camada ativa absorvedora. Para a maioria dos polímeros conjugados, a mobilidade é muito baixa em decorrência principalmente da natureza desordenada dos polímeros conjugados no estado sólido. O mecanismo de condução ocorre predominantemente por saltos (*hopping*) de portadores de carga altamente localizados. A mobilidade dos portadores pode ser aproximada pelo modelo de Poole-Frenkel, em que a mobilidade  $\mu$  é proporcional ao campo elétrico  $E$ , de acordo com a equação abaixo [2]:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\gamma\sqrt{E}) \quad (2.5)$$

onde  $\mu_0$  é a mobilidade à temperatura de 0K e  $\gamma$  é um fator pré-exponencial dependente da temperatura. Nota-se que o campo elétrico dentro do dispositivo deve ser suficientemente intenso para dirigir os portadores até os eletrodos. A polarização espontânea de um material ferroelétrico, como a KBNNO e  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ , pode ser utilizada para induzir um forte campo elétrico interno na camada ativa semicondutora, aumentando a dissociação dos éxcitons e eficiência de coleção de carga.

Pesquisadores ([37]) incorporaram uma camada ultrafina de polímero ferroelétrico (P(VDF-TrFe)) na interface entre o eletrodo e a camada ativa semicondutora de uma célula fotovoltaica. Foi observado um aumento da eficiência de conversão de diversos tipos de células fotovoltaicas orgânicas em até 200%. Materiais ferroelétricos, além de poderem ser introduzidos entre as camadas ativas e os eletrodos, podem também ser usados entre as camadas doadoras e aceptoras de elétrons, ou ainda serem misturados na própria camada ativa. Particularmente, quando comparado ao uso de polímeros ferroelétricos como o (P(VDF-TrFe)), cuja introdução permitiu um aumento de eficiência das células fotovoltaicas para valores de 5 a 9% ([35,36]), acredita-se que o uso das nanopartículas de KBNNO e  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  na forma de nanocompósitos flexíveis seja mais vantajosa para as células solares orgânicas pois, ao passo que polímeros ferroelétricos contribuem somente com a ferroeletricidade, as partículas de KBNNO e  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  possuem a propriedade adicional de serem materiais fotoativos, absorvendo luz e contribuindo com a geração de fotocorrente.

Zhao et al [38] produziram células solares cujas camadas ativas eram compostas de um filme de polietilenoglicol (PEG) e da perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Os autores comprovaram que a uniformidade da camada ativa se mostrou muito maior na presença do polímero, contribuindo para o aumento do tempo de recombinação dos portadores de carga, cerca de uma ordem de magnitude maior do que sem o PEG. Além disso, o PEG atuou como encapsulante da perovskita, agindo como uma barreira contra a umidade e protegendo esta perovskita que se decompõe facilmente em condições úmidas. As células solares obtidas com estes filmes apresentaram eficiência de conversão da

ordem de 16%, estáveis por até 300h em ambiente com elevada umidade. Adicionalmente, uma massa molar (>20000 Da) forneceu os melhores resultados pois as cadeias longas permitiram a obtenção de uma rede tridimensional mais uniforme. Obviamente, as concentrações do polímero também influenciam devido ao aumento da resistividade do filme, atingindo-se melhores resultados para menores concentrações de PEG.

Acredita-se que a intensa pesquisa em semicondutores com novas propriedades e particularidades manifestadas na nanoescala, além do estudo da nanoestruturação destas partículas em nanocompósitos, possibilite o alcance de estabilidades e eficiências necessárias para a participação efetiva em tecnologias fotovoltaicas para geração de energia em um futuro próximo. A KBNO e a KBFO estão inclusas em um campo de materiais com propriedades onde o efeito ferroelétrico e o fotovoltaico estão intimamente ligados. A adequação de seus *band-gaps*, o ajuste de absorção ao longo da região do visível e suas propriedades ferroelétricas abrem a possibilidade de aplicação destes materiais no aumento da eficiência de células solares de filmes finos, no uso como camadas ativas absorvedoras ou ainda como auxiliares na separação de cargas em células fotovoltaicas. O estudo destes materiais na escala nanométrica e de forma nanoestruturada pode trazer grandes benefícios no desenvolvimento de células solares, sendo então necessário encontrar rotas de síntese que permitam obtê-los na forma de nanopartículas.

## **2.8 Síntese por combustão em solução**

Óxidos semicondutores são comumente preparados por rotas de síntese que utilizam altas temperaturas. Considerando a aplicação em células solares, isto atinge, obviamente, o tempo de *payback* do dispositivo, ou seja, o tempo necessário para que a energia gerada pela célula solar compense aquela necessária para produção do material. Uma alternativa, então, é o uso de rotas de síntese que reduzam o tempo e temperaturas necessárias para produção dos semicondutores.

A síntese por combustão em solução (SCS) é uma rota de síntese auto-propagante de alta temperatura (*Self-propagating high-temperature synthesis*, SHS) capaz de atingir temperaturas tão altas quanto 3000°C [39] em tempos muito curtos, da ordem de segundos. O processo consiste, basicamente, em 3 etapas principais, ilustradas na Figura 2.16. A primeira etapa compreende a obtenção de uma solução homogênea de precursores de íons metálicos, geralmente nitratos, e um combustível. A solução é então aquecida, desidratada e finalmente dá-se a ignição ao se fornecer o calor através de uma chapa aquecida ou um forno, por exemplo. A combustão se auto-propaga no meio, resultando ao final no produto sólido desejado na forma de uma massa porosa ou esponjosa. Etapas adicionais de calcinação podem ser necessárias quando há formação incompleta da fase cristalina.

A elevada energia (gerada durante a combustão) é capaz de fornecer o calor necessário para a decomposição dos reagentes e cristalização da fase cerâmica desejada. Além disso, a alta evolução de gases proporcionada pelos combustíveis e natureza dos precursores utilizados é responsável pela obtenção de pós de alta área superficial. Uma desvantagem do processo, por outro lado, é a liberação de gases poluentes como  $\text{NO}_x$  e  $\text{NH}_3$  durante a síntese.

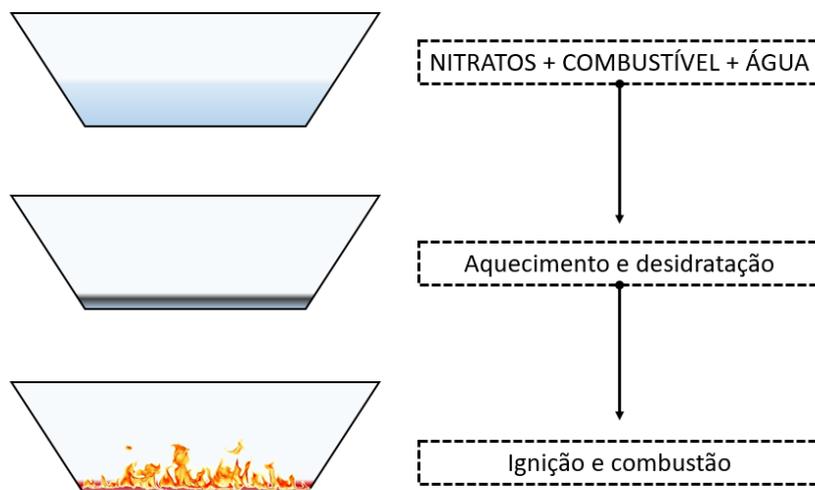


Figura 2.16 Etapas da síntese por combustão. Parte-se de uma solução de precursores, geralmente nitratos e combustíveis, que após o aquecimento e desidratação sofrem ignição e combustão, resultando ao final em um pó de elevada área superficial.

Geralmente, a SCS parte de uma solução de sais metálicos (oxidantes), geralmente nitratos, sulfatos e carbonatos [40], e de um ou mais combustíveis (redutores). No entanto, são encontradas variações onde combustíveis não são necessários e a reação se dá somente com a decomposição exotérmica dos sais utilizados [39]. Apesar disso, a forma mais comum é a combinação dos precursores e de um combustível em solução.

Diversos combustíveis são utilizados na SCS, como por exemplo a ureia [41,42], glicina [43], carbohidrazida [44], alanina [43], ácido cítrico [43,45], entre outros. A maior parte destes compostos possuem nitrogênio e diferem entre si com respeito ao poder redutor e a quantidade de gases gerados durante a decomposição térmica. Estudos ([40,46]) apontam que a atividade do grupo  $-NH_2$  é maior que a do grupo  $-OH$ , que por sua vez é maior que a do grupo  $-COOH$ . Desta forma, a ureia ( $CO(NH_2)_2$ ) e a glicina ( $NH_2CH_2COOH$ ) são os compostos mais comumente utilizados devido à alta habilidade de coordenação com nitratos, além de baixo custo, boa disponibilidade e alta exotermia de combustão [40]. A complexação do combustível com os nitratos é importante, pois, além de aumentar a solubilidade, previne também a precipitação seletiva

durante a evaporação da água [47]. Zhang et al [48] propuseram, considerando uma solução de nitrato de ferro e ureia, como seria a estrutura de coordenação do complexo Fe-ureia-nitrato esperada, ilustrada na Figura 2.17. Essa habilidade de coordenação facilita a estabilização dos nitratos na solução. No entanto, para síntese de óxidos ternários e quaternários, a presença de outros nitratos metálicos faz com que estrutura de coordenação deva se tornar cada vez mais complexa e sujeita a maiores instabilidades.

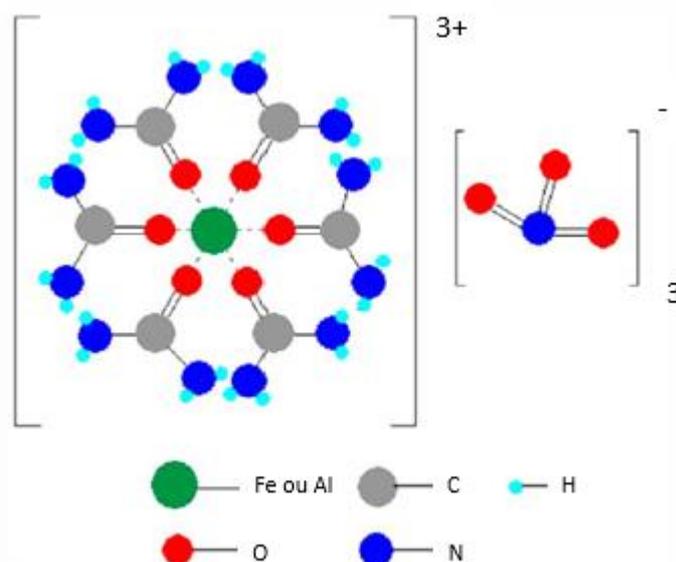


Figura 2.17 Estrutura de coordenação esperada no complexo Fe-ureia-nitrato responsável pela estabilização dos precursores em solução na SCS. Modificada de [48].

Devido à proximidade e facilidade de reação entre os íons metálicos em solução, a síntese por combustão produz óxidos de elevada homogeneidade química, e pode ser aplicada na obtenção de compostos como perovskitas do tipo  $ABO_3$ , como a  $BiFeO_3$  [29],  $LaMnO_3$  [49]  $SrTiO_3$  [50] ou ainda perovskitas do tipo multióxidos tais como, a  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  [51].

Uma vantagem da SCS, particularmente no âmbito da modificação de semicondutores para aplicações solar, é a facilidade em se modificar (dopar) *in situ* o material alvo através da alteração da composição química da solução, variando-se a razão entre os precursores ou adicionando novos íons metálicos

à solução. A SCS abre a possibilidade de sintetizar óxidos de alta pureza difíceis de serem atingidos em reações no estado sólido devido às estruturas complexas e baixa velocidade de reação, além da possibilidade de obter comportamentos diferenciados visto que novas fases metaestáveis podem ser formadas em um curto espaço de tempo [40].

A escolha do precursor do dopante é bastante importante. Nitratos geralmente são preferidos não somente devido ao eficiente poder redutor dos grupos  $NO_3^-$ , mas também à baixa temperatura de decomposição e boa solubilidade em água [48]. Por outro lado, em alguns casos, o uso de nitratos resulta na formação de óxidos do metal durante a combustão, ao invés de ocorrer incorporação do íon no cristal como dopante propriamente dito. Alguns trabalhos afirmam que o uso de sais de cloreto podem evitar a formação destes óxidos e a dopagem é conseguida com sucesso ([39,52]).

Li et al [53] realizaram a dopagem de nanopartículas de  $TiO_2$  via SCS na presença de pequenas concentrações de íons  $Cu^{+2}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{+3}$  ou  $Sn^{+4}$  na solução precursora, resultando ao final em materiais com uma maior contribuição na absorção do espectro visível e maior atividade fotocatalítica. Chaudhari et al [29] modificaram as propriedades elétricas e magnéticas da  $BiFeO_3$  através da co-dopagem com Zn e Ni via SCS, utilizando diversas concentrações de dopante a partir de nitratos metálicos e da glicina como combustível.

A temperatura atingida durante a síntese por combustão pode ser aproximadamente estimada pela equação abaixo [40]:

$$T_c = T_0 + \frac{(\Delta H_r^0 - \Delta H_p^0)}{C_p} \quad (2.6)$$

onde  $T_0$  é a temperatura ambiente,  $\Delta H_r^0$  e  $\Delta H_p^0$  são as entalpias de formação dos reagentes e dos produtos, respectivamente, e  $C_p$  é a capacidade calorífica dos produtos à pressão constante. Na prática,  $T_c$  é geralmente muito menor do que seu valor teórico devido a diversos fatores como a evolução de gases (que consomem calor), combustão incompleta dos combustíveis e perdas de calor por radiação [40]. Este menor valor de temperatura obtido na prática pode ter

vantagens e desvantagens. Como desvantagem, é possível que a temperatura atingida não seja suficiente para formação completa da fase pretendida, sendo formadas também fases secundárias que podem prejudicar as propriedades do material. Por outro lado, altas temperaturas podem ocasionar retração dos poros e pré-sinterização das partículas, obtendo-se um pó de menor área superficial.

O teor de combustível influencia fortemente na morfologia, tamanho de partícula e área superficial do pó obtido ([54–57]). A quantidade de combustível geralmente é expressa através da razão oxidantes/redutores,  $\varphi$ .

$$\varphi = \frac{\text{Valência total dos componentes oxidantes}}{\text{Valência total dos componentes redutores}} \quad (2.7)$$

$$\varphi = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot O_i}{\sum_{j=1}^m N_j \cdot R_j} \quad (2.8)$$

onde N é igual ao número de mols do elemento oxidante de valência O ou do elemento redutor de valência R. A valência de um composto é igual à soma da valência de seus elementos individuais. Para  $\varphi=1$  tem-se um sistema estequiométrico, ao passo que  $\varphi>1$  e  $\varphi<1$  configuram sistemas pobres e ricos em combustível, respectivamente.

Quanto maior o teor de combustível, maior a quantidade de O<sub>2</sub> necessária para evitar a formação de produtos carbonáceos e garantir a formação das fases desejadas. Quando o teor é baixo, a temperatura atingida é menor, o que pode também impedir a formação da fase ou resultar em produtos de baixa cristalinidade. Por outro lado, teores extremamente elevados também podem gerar baixas temperaturas de combustão e menor cristalinidade devido à combustão incompleta decorrente de oxigênio insuficiente na atmosfera [40].

Civera et al [49] avaliaram a influência da razão combustível/oxidantes e da temperatura do forno na síntese da perovskita LaMnO<sub>3</sub>. Os resultados encontram-se resumidos na Figura 2.18.

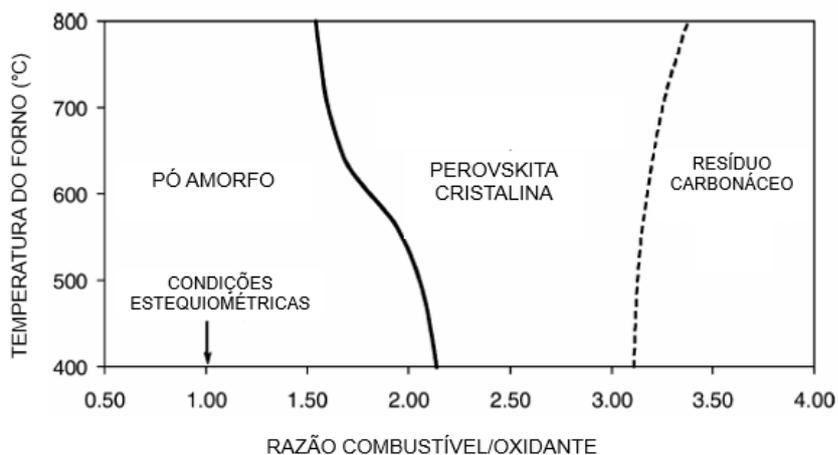


Figura 2.18 Influência da razão combustível/oxidante na obtenção da perovskita LaMnO<sub>3</sub>. Modificado de [49].

Os autores só obtiveram a fase LaMnO<sub>3</sub> para razões combustível/oxidante maiores que 2. A baixos teores de ureia, nenhuma cristalização da perovskita foi observada, exceto se a temperatura do forno fosse elevada. Quando era utilizado um excesso de combustível, por sua vez, observou-se a presença de resíduos carbonáceos. Apesar disso, áreas superficiais elevadas só foram alcançadas com a introdução de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> como aditivo, que por sua vez provocou alterações na cristalinidade dos pós obtidos. Desta forma, fica claro que a SCS, apesar de ser um processo simples, é influenciada por diversos parâmetros correlacionados que devem ser investigados de forma a obter condições ótimas de síntese.

A SCS, até onde se tem conhecimento, ainda não tem sido muito explorada na síntese de materiais para aplicações fotovoltaicas e não foram encontradas publicações, até o momento, dessa rota na síntese da KBNNO e KBFO.

## 2.9 Litografia por feixe de elétrons

A litografia por feixe de elétrons (LFE) é uma das mais importantes técnicas em nanofabricação. Resumidamente, ela compreende a exposição de um material fotossensível (*photoresist*, PR) a um feixe de elétrons altamente focado, transferindo um padrão pré-determinado para o PR. O padrão é então revelado após a remoção das áreas de maior solubilidade do PR em solvente apropriado.

O padrão pré-determinado é desenvolvido em algum software de desenho dedicado como o AutoCad ou LayoutEditor.

O processo como um todo pode ser dividido nas etapas a seguir, estando as etapas d-g esquematizadas na Figura 2.19:

- a) Definição e desenho do padrão a ser transferido para a amostra (Design dos eletrodos);
- b) Limpeza do substrato: a limpeza pode compreender o uso de solventes e em alguns casos plasma de  $O_2$ ;
- c) Deposição do material fotossensível: o PR é geralmente depositado na superfície do substrato a ser analisado através de um *spin-coater*;
- d) Litografia por feixe de elétrons: exposição de regiões pré-definidas para transferência do padrão desejado ao material fotossensível;
- e) Desenvolvimento ou revelação do resiste: as áreas solúveis no solvente apropriado são removidas do material fotossensível, expondo o substrato nas regiões em que se deseja depositar o metal;
- f) Deposição do metal: metal é depositado por toda a amostra através de, por exemplo, um evaporador, recobrando o material fotossensível e as áreas expostas do substrato;
- g) *Lift-off*: as regiões do resiste recoberto com metal são removidas em solvente apropriado, restando somente a camada de metal com o formato do padrão definido previamente.

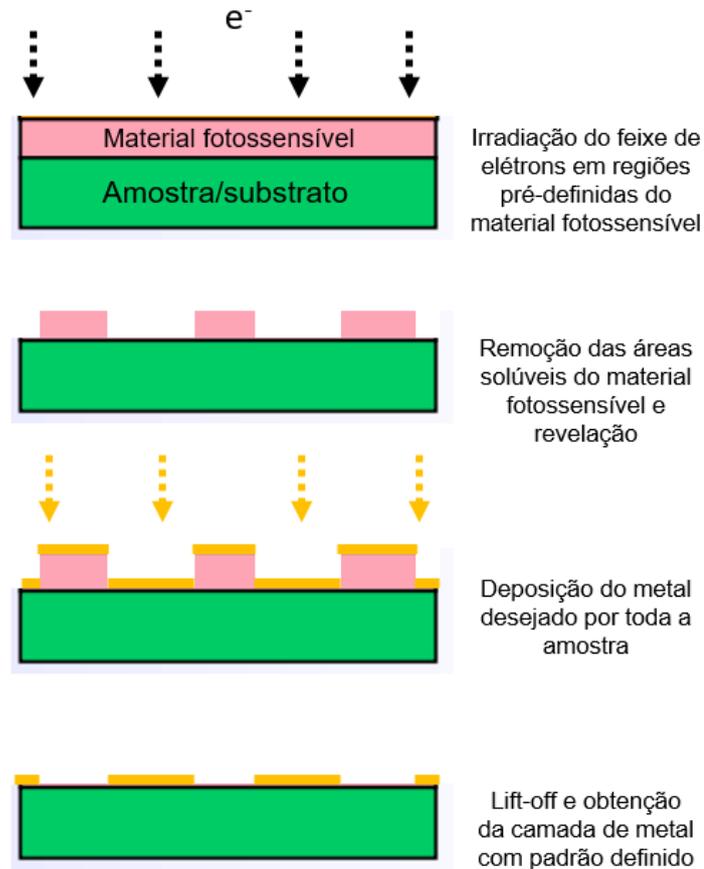


Figura 2.19 Etapas principais do processo de litografia por feixe de elétrons.

Com respeito ao equipamento de LFE, ele se trata basicamente de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um gerador de padrões e um controlador que seleciona as áreas da amostra que serão expostas ao feixe de elétrons (Figura 2.20). A coluna óptica do equipamento compreende, de forma geral, um canhão de elétrons, cuja fonte geralmente é um filamento de tungstênio. Lentes eletrônicas são utilizadas para focalizar o feixe na amostra através do controle da corrente que atravessa as bobinas das lentes. A movimentação da amostra é feita por motores de passo controlados pelo computador.

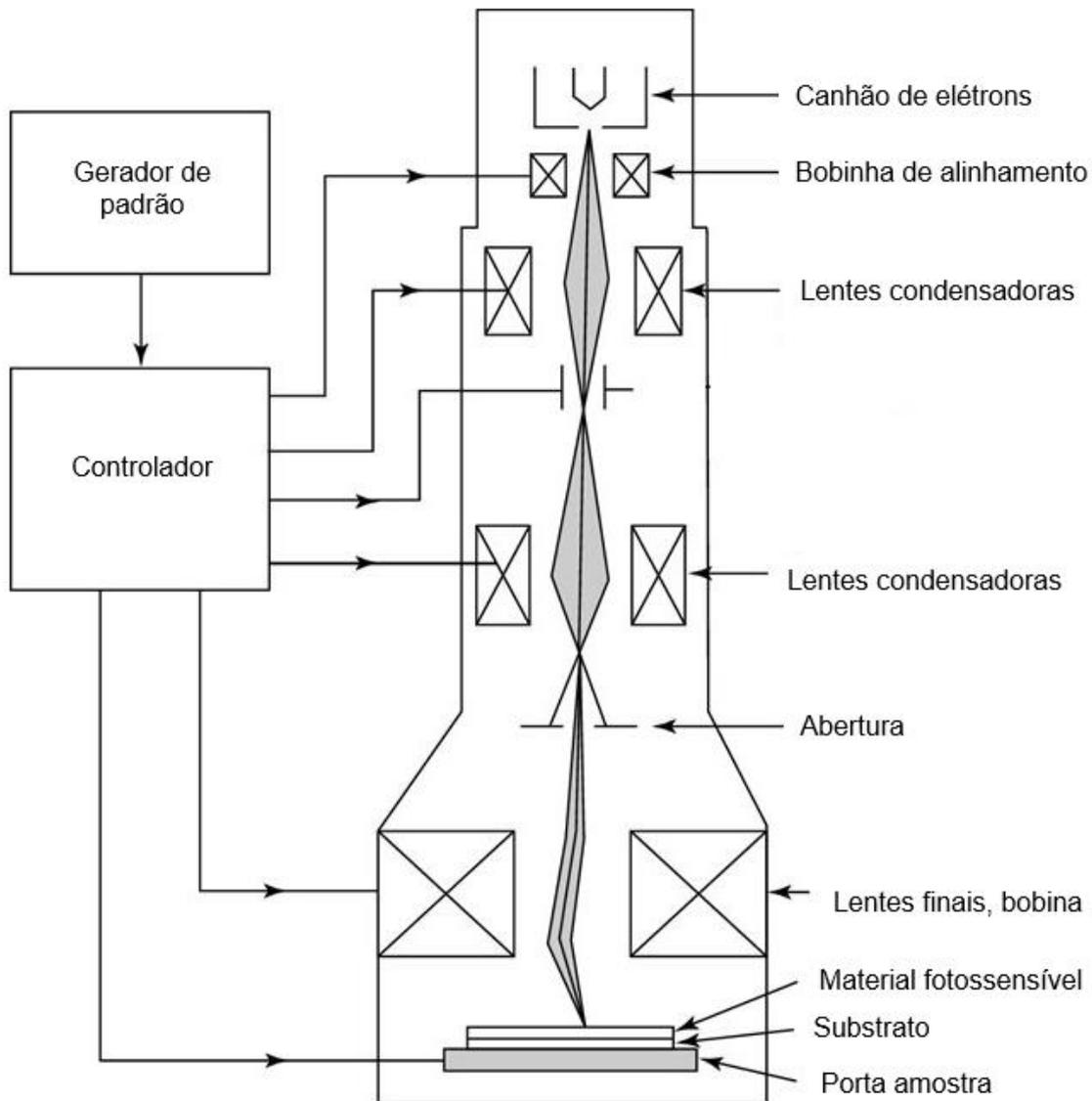


Figura 2.20 Representação esquemática do equipamento de litografia por feixe de elétrons, mostrando os componentes principais do sistema. Modificado de [58].

Ao incidir na amostra, o feixe de elétrons gera diversos sinais que são utilizados para a formação da imagem. Dentre estes sinais, pode-se citar os elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios-x característicos e elétrons Auger.

Os objetivos da LFE são os de obter um padrão pré-determinado no material fotossensível com alta resolução, sensibilidade e confiabilidade. Os pontos-chaves na litografia por feixe de elétrons são a qualidade do feixe (isto é,

a habilidade de se criar um feixe e foco refinados), a escolha dos materiais fotossensíveis, substratos, solventes para o desenvolvimento das estruturas e as condições de processo: energia e dose do feixe de elétrons, e tempo e temperatura de ataque químico. As etapas de tratamento térmico dos materiais fotossensíveis controlam a taxa de desenvolvimento/revelação dos padrões. A temperatura é tida como o fator de maior influência, mas tempo, dose do feixe de elétrons, solvente, modo e tempo de desenvolvimento também influenciam.

Geralmente o material fotossensível é um polímero que tem suas cadeias estrategicamente degradadas em locais específicos de forma que as regiões solúveis possam ser posteriormente removidas em solvente apropriado. Quando as regiões do polímero têm seu peso molecular reduzido ao serem irradiadas pelo feixe de elétrons, diz-se que o PR é positivo. Um exemplo comum de PR positivo é o polimetilmetacrilato, PMMA. Quando, por outro lado, o efeito do feixe é o de aumentar a massa molecular das cadeias pelo processo de formação de ligações cruzadas, o PR é dito negativo, sendo o HSQ (silsesquioxano de hidrogênio) um exemplo ([59,60]).

Após exposição ao feixe, o substrato recoberto pelo material fotossensível é imerso em um líquido (solvente) chamado de revelador ou desenvolvedor, responsável por dissolver os fragmentos solúveis de polímero. O nível de exposição ao feixe e o tempo de revelação estão inversamente relacionados. Quanto maior a exposição, menor o tempo de desenvolvimento, ao passo que menores exposições permitem maiores tempos em contato com o solvente [58].

O recobrimento do substrato pode ser feito somente com uma camada ou com mais de um PR. O uso de somente um material fotossensível tem as vantagens de que camadas mais finas permitem maiores resoluções e a otimização das doses de exposição e condições da etapa de desenvolvimento são simplificadas. Por outro lado, a dupla camada facilita a etapa final da litografia, chamada de "*lift-off*".

Um dos fatores que dificulta o processo de LFE é que, ao atingir o material fotossensível, os elétrons sofrem uma série de colisões elásticas de baixa energia que desviam suas direções e acabam aumentando o diâmetro do feixe

(Figura 2.21). Este efeito é mais pronunciado quanto maior a espessura da amostra e menor a energia do feixe incidente. O retroespalhamento também deve ser considerado. Ele ocorre quando elétrons atravessam o PR, sofrem colisões no substrato e retornam ao material fotossensível. Quando a energia destes elétrons retroespalhados é elevada, pode ocorrer a exposição de áreas ao redor da região pré-definida, causando distorções e superexposição. O alcance dos elétrons retroespalhados é maior quanto maior o potencial de aceleração do feixe. Por outro lado, o espalhamento dos elétrons incidentes diminui para maiores acelerações [61]. Desta forma, na litografia por feixe de elétrons é necessária a avaliação dos diversos parâmetros de forma que as condições sejam otimizadas para obter dispositivos de alta qualidade.

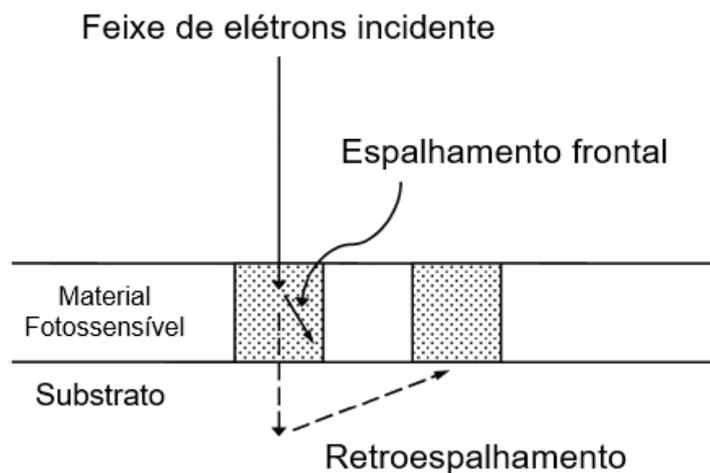


Figura 2.21 Tipos de espalhamento de elétrons que ocorrem durante a litografia por feixe de elétrons. Modificado de [58].

O carregamento eletrostático também pode ocorrer em alguns casos, principalmente quando os substratos são isolantes. Isto ocorre, pois, não havendo caminho condutor para que os elétrons absorvidos se dissipem, a amostra fica carregada eletrostaticamente com prejuízo no foco do feixe. Nestes casos, uma camada de metal ou polímero condutor pode ser adicionada acima ou abaixo do PR.

Outras dificuldades incluem o colapso da estrutura devido ao inchamento e forças de capilaridade durante a etapa de desenvolvimento, além de flutuações nos tamanhos das estruturas desenvolvidas.

A litografia é muito utilizada para fabricação de eletrodos em substratos cerâmicos ([62–68]). A Figura 2.22 mostra esquematicamente eletrodos do tipo interdigitados, compostos por eletrodos positivo e negativo na forma de pentes, contendo dedos encaixados entre si com espaçamentos fixos. Estes eletrodos foram produzidos por Xing et al [63] por litografia sobre um filme de  $\text{BiFeO}_3$  de 150 nm de espessura sobre um suporte de  $\text{SrTiO}_3$ . Os eletrodos foram produzidos em ouro com espessura da ordem de 100 nm. Essa arquitetura de eletrodos permitiu aos pesquisadores polarizar a BFO e medir suas propriedades fotovoltaicas expondo uma área total equivalente a  $0,16 \text{ mm}^2$  entre os eletrodos com eficiente coleção da corrente gerada devido à proximidade entre os dedos positivos e negativos dos eletrodos.

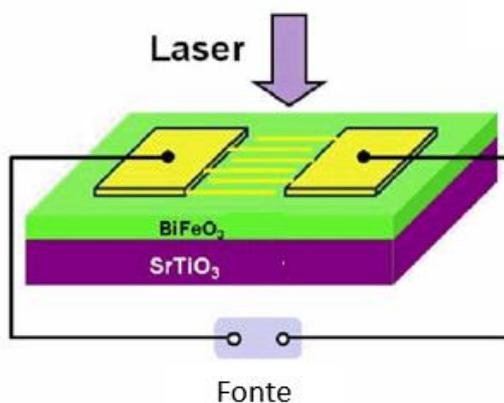


Figura 2.22 Eletrodos interdigitados produzidos por litografia sobre uma amostra de  $\text{BiFeO}_3$  para medida de propriedades fotovoltaicas. Modificado de [63].

Assim, a litografia por feixe de elétrons se mostra como uma técnica capaz de produzir eletrodos de escala dimensional muito pequena e com bastante precisão, adequados para polarização e avaliação das propriedades fotovoltaicas de semicondutores ferroelétricos. No entanto, para cada material a

ser submetido à LFE, é necessária a investigação da melhor combinação de materiais fotossensíveis, solventes e condições de processo para obtenção de dispositivos de ótima qualidade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese por combustão em solução (SCS)

Como precursores para síntese da KBNNO foram utilizados o nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), nitrato de bário ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e oxalato amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Todos os nitratos apresentam pureza acima de 99% e foram adquiridos pela Sigma Aldrich. O oxalato amoniacal de nióbio apresenta pureza >98% e foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Como precursores para síntese da KBFO foram utilizados os nitratos de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), de bismuto pentahidratado  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e de ferro nonaidrato  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , todos com pureza >99%, adquiridos pela Sigma Aldrich. Como combustível foi utilizada a ureia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ), pureza >98%, adquirida pela Synth. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. A lista de reagentes com as respectivas purezas e fornecedores encontra-se na Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese por combustão em solução da KBNNO e KBFO

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese por combustão em solução da KBNNO e KBFO

Material	Reagente	Pureza	Fornecedor
KBNNO			
	Nitrato de potássio	> 99%	Sigma Aldrich
	Nitrato de níquel hexahidratado	> 99%	Sigma Aldrich
	Nitrato de bário	> 99%	Sigma Aldrich
	Oxalato amoniacal de nióbio	>98%	CBMM
KBFO			
	Nitrato de potássio	> 99%	Sigma Aldrich
	Nitrato de bismuto pentahidratado	> 99%	Sigma Aldrich
	Nitrato de ferro nanaidrato	> 99%	Sigma Aldrich
Combustível	Ureia	>98%	Synth

Os precursores e a ureia foram pesados e transferidos a um cadinho de sílica vítrea, ao qual foi adicionada água deionizada, mantendo-se a proporção

em massa  $\frac{Reagentes}{\text{Água}} = \frac{1}{2}$ . A homogeneização foi realizada a 60°C em chapa de aquecimento e com o auxílio de um agitador magnético. Após obtenção de um sistema homogêneo, iniciou-se a evaporação de água sob agitação contínua, inicialmente com agitador magnético até cerca de 100°C e posteriormente com o auxílio de um bastão de vidro. A temperatura da chapa foi aumentada continuamente até 400°C e, quando o sistema adquiriu uma viscosidade elevada, o cadinho foi transferido para o forno elétrico convencional à 750°C (KBNNO) ou 400°C (KBFO), e mantido nesta temperatura por 15 minutos após a finalização da reação de combustão. O pó obtido foi então manualmente desaglomerado em almofariz com o auxílio de um pistilo.

O fluxograma abaixo (Figura 3.1) apresenta um resumo do procedimento geral de síntese por combustão, sendo discriminadas as etapas que ocorreram na chapa de aquecimento, no forno ou à temperatura ambiente.

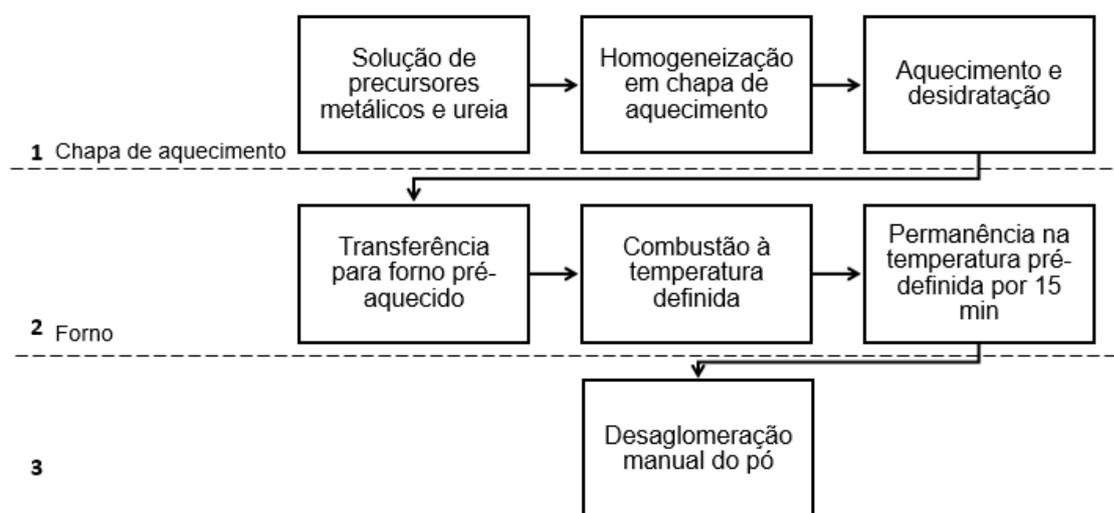


Figura 3.1 Fluxograma da metodologia de síntese por combustão em solução.

## 3.2 Processamento

### 3.2.1 KBNNO

A moagem do pós obtidos após a síntese foi realizada em um moinho com esferas de zircônia em meio de álcool isopropílico, com relação esferas:pó de 4:1, durante 18 horas. Após secagem em estufa a 150°C, os pós foram passados em peneira de malha #325. Pastilhas foram produzidas através de prensagem uniaxial de 1 ton seguida de prensagem isostática a 200 MPa em prensa modelo AIP CP360.

### 3.2.2 KBFO

A moagem dos pós de KBFO foi realizada em um moinho com esferas de zircônia, em meio de álcool isopropílico, relação esferas:pó de 4:1, por 18 h e secos em estufa a 150°C. Os pós foram passados em peneira de malha #325 e posteriormente calcinados a 700, 750 ou 800°C durante 10 minutos a 1,5 hora, sob taxa de aquecimento de 5°C/min. Os pós foram então submetidos a um segundo processo de moagem por 16 horas e novamente peneirados em peneira de malha #325. Pastilhas foram produzidas via prensagem uniaxial a 1 ton seguida de prensagem isostática a 200 MPa em prensa modelo AIP CP360.

## 3.3 Dilatometria óptica

O ensaio de dilatometria óptica foi realizado no microscópio Misura HMS ODHT – EXPERT SYSTEM SOLUTIONS (*Hot Stage Microscope*). Neste ensaio, as amostras são aquecidas a uma taxa constante e durante o aquecimento uma câmera de monitoramento registra as imagens e dimensões da amostra em cada temperatura programada. As áreas foram automaticamente mensuradas e a retração é determinada ponto a ponto pela razão entre a área em uma temperatura especificada ( $A(T)$ ) e a área anterior ao aquecimento do corpo de prova ( $A_0$ ).

$$R_T = \frac{A(T)}{A_0} \quad (3.1)$$

### 3.4 Sinterização

As amostras sinterizadas foram produzidas com o intuito de posteriormente medir as propriedades elétricas e fotovoltaicas das pastilhas no estágio realizado na *University of Florida*, FL, EUA.

#### 3.4.1 KBNNO

As amostras de KBNNO foram sinterizadas em forno elétrico convencional a 1085°C ou 1100°C por 4 horas, sob taxa de aquecimento de 5°C/min. As pastilhas foram sinterizadas enterradas em cadinhos contendo pó da mesma composição. Esta medida se torna necessária para evitar gradientes de composição química decorrentes da volatilização do potássio, conforme será discutido na Seção 4.1.6.

#### 3.4.2 KBFO

As pastilhas de KBFO foram sinterizadas em forno elétrico tipo mufla a 770°C ou 750°C por 10 minutos, 1 hora ou 1,5 hora, sob taxa de aquecimento de 5°C/min.

### 3.5 Difração de raios X

As fases presentes nos pós sintetizados por combustão foram determinadas por difração de raios X em difratômetro Siemens modelo D5005, usando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm). Os difratogramas foram coletados em um intervalo  $2\theta$  de 10 a 70°C com passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos.

As fases presentes nas pastilhas sinterizadas foram identificadas no difratômetro Panalytical Xpert Powder (MPD) na *University of Florida*, usando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm). Os difratogramas foram coletados em um intervalo  $2\theta$  de 10 a 70°C com passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos.

A avaliação dos difratogramas de raios X para identificação de fases presentes nas bases de dados disponíveis foi realizada com o auxílio do software Crystallographica Search-Match® ([69]).

### 3.6 TG/DSC

O comportamento térmico dos materiais foi avaliado através dos ensaios de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) em TGA Q50 ou SDT Q600 (TA Instruments) sob taxa de aquecimento de 5°C/min. A análise das curvas foi realizada com auxílio do software TA Universal Analysis ([70]).

### 3.7 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização da microestrutura dos pós e pastilhas sinterizadas foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio FEI Inspect S 50 e Philips XL-30 FEG, equipado com espectroscopia por dispersão de energia (EDS), ou no microscópio FEI NOVA 430 (*University of Florida*). O EDS foi empregado para obtenção da análise química pontual em diferentes regiões da amostra.

### 3.8 Densidade aparente

Os valores de densidade aparente foram obtidos através do Método de Arquimedes ([57]) à temperatura ambiente, cujo princípio baseia-se no empuxo exercido sobre a amostra quando esta é imersa em um líquido. A massa das amostras secas ( $M_s$ ) foi registrada e estas foram imersas por 24h em água. Após este período, foi medido o peso das amostras imersas ( $M_i$ ) e o peso úmido, isto é, após serem levemente enxugadas ( $M_u$ ). As amostras foram em seguida secas a 120°C e pesadas novamente para garantir que não houve alteração de massa ao longo do processo. A densidade aparente ( $D_a$ ) foi determinada pela equação (3.2 a partir dos dados obtidos no ensaio e da densidade da água ( $\rho_{H_2O}$ ) à temperatura ambiente:

$$D_a = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.2)$$

Os dados de densidade aparente ( $D_a$ ) foram comparados com os valores de densidade teórica ( $D_t$ ) da KBFO e KBNNO disponíveis na literatura para calcular a densidade relativa ( $D_R$ ) das amostras sinterizadas conforme equação abaixo:

$$D_R = \frac{D_a}{D_t} \cdot 100\% \quad (3.3)$$

### 3.9 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) com reflectância difusa

Os valores do *band-gap* das amostras foram obtidos utilizando o espectrômetro Varian Cary 5G, programado no modo de reflectância difusa, varrendo-se a faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. A calibração do equipamento foi realizada com óxido de magnésio, MgO. Esta técnica permite avaliar os processos de transição eletrônica, fornecendo a energia do *band gap* de semicondutores. A teoria utilizada para interpretação do espectro de reflectância difusa é a de Kubelka-Munk [71], cuja equação característica é:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (3.4)$$

onde,  $R_\infty$ ,  $k$  e  $s$  são a reflectância difusa da amostra, a constante de absorção e o coeficiente de espalhamento, respectivamente. A reflectância difusa,  $R_\infty$ , é igual à razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência. O *band-gap*  $E_g$  e o coeficiente de absorção linear  $\alpha$  de um semicondutor estão relacionados através da equação de Wood e Tauc [71]:

$$\alpha h\nu = C1(h\nu - E_g)^n \quad (3.5)$$

onde  $h$  é constante de Planck,  $\nu$  a frequência da radiação ( $h\nu =$  energia do fóton),  $n$  é um valor associado ao tipo de transição (direta ou indireta, permitida ou

proibida) e  $C_1$  uma constante de proporcionalidade. Ao rearranjar esta equação, tem-se que:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C_1^{1/n}(h\nu - E_g) \quad (3.6)$$

Quando o material espalha a luz de maneira perfeitamente difusa, o coeficiente  $k$  de Kubelka-Munk se torna igual a  $2\alpha$ . Assim, considerando  $s$  constante com respeito ao comprimento de onda, obtém-se a expressão:

$$[F(R^\infty) h\nu]^2 = C_2 (h\nu - E_g) \quad (3.7)$$

Para um material de *band-gap* direto permitido,  $n=1/2$ , e para um material de *band-gap* indireto permitido,  $n = 2$ . A metodologia de obtenção do *band-gap* é através do gráfico de Tauc e consiste então em plotar o quadrado (*band-gap* direto) ou a raiz quadrada (*band-gap* indireto) da função  $[F(R^\infty).(h\nu)]$  pela energia de excitação do fóton emitido ( $h\nu$ ) e obter a reta tangente na região linear próxima ao ponto de inflexão no gráfico obtido. O valor do *band-gap* é dado pela interceptação desta reta com o eixo das ordenadas.

### 3.10 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência das amostras sinterizadas foram obtidos à temperatura ambiente no equipamento Horiba Aramis Microraman na *University of Florida*. Realizou-se a varredura na faixa de 600 a 1000 nm utilizando-se um laser de  $\lambda=532$  nm.

Um típico sistema de fotoluminescência está esquematizado na Figura 3.2, sendo basicamente composto de um laser de comprimento de onda definido que ao irradiar a amostra sofre espalhamento, sendo a energia dos fótons emitidos pela amostra registrada pelo detector CCD (*charged-coupled device*). Visto que a fotoluminescência se origina próxima à superfície, ela se torna uma importante ferramenta na caracterização das propriedades nesta região.

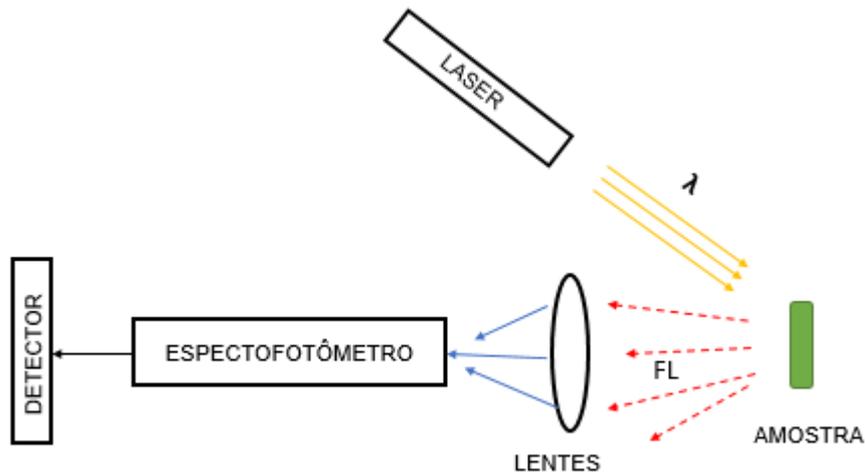


Figura 3.2 Típica arquitetura de um espectrofotômetro de fotoluminescência.

Os resultados da análise de fotoluminescência são comumente apresentados em um gráfico de intensidade relativa pela frequência ou energia dos fótons emitidos. Nestes gráficos são observados diversos picos que indicam energias bem definidas referentes às emissões geradas durante as transições eletrônicas.

### 3.11 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância. Foi utilizado um analisador de impedâncias Agilent HP-4194A, com sinal aplicado de 500 mV, na faixa de frequência de  $10^2$  a  $10^7$  Hz variando-se a temperatura de 30 °C a 580°C (300-800K) sob taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C/min. O sistema é composto também de um forno acoplado a um controlador de temperatura Flyever FE-50RP.

A espectroscopia de impedância consiste em colocar a amostra entre 2 eletrodos e aplicar-lhe um estímulo elétrico (tensão ou corrente), e observar a resposta. Quando um dielétrico é submetido a um campo elétrico variável no tempo, o deslocamento dielétrico  $\vec{D}$  e a polarização  $\vec{P}$  não acompanham instantaneamente o campo. Este atraso é decorrente dos efeitos inerciais e perdas associadas às entidades polarizáveis no material. O campo elétrico é dado por ([72–74])

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (3.8)$$

onde  $E_0$  é a amplitude e  $\omega$  a frequência angular do campo aplicado. O deslocamento elétrico em função do tempo é dado por

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (3.9)$$

sendo  $\delta$  a diferença de fase com relação ao campo elétrico. Rearranjando a equação acima, tem-se que o deslocamento elétrico é expresso por

$$D(t) = D_0 \cos \delta \cos \omega t + D_0 \operatorname{sen} \delta \operatorname{sen} \omega t \quad (3.10)$$

A constante dielétrica é uma grandeza complexa ( $\epsilon^*$ ) dependente da frequência de acordo com a seguinte equação

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.11)$$

sendo  $\epsilon'(\omega)$  a componente real da constante dielétrica, enquanto  $\epsilon''(\omega)$  é a componente imaginária, denominada de perda dielétrica.  $\epsilon'$  é chamada também de permissividade elétrica (proporcional à capacidade de armazenamento de cargas do material devido a mecanismos de polarização) enquanto que  $\epsilon''$  é chamada também de permissividade imaginária sendo proporcional às perdas por meio de calor do material devido ao movimento das cargas durante a polarização.

Sabendo-se que a constante dielétrica está relacionada à  $\vec{D}$ , à permissividade elétrica do vácuo ( $\epsilon_0$ ) e ao campo elétrico  $\vec{E}$  por

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (3.12)$$

tem-se que

$$\epsilon'(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (3.13)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (3.14)$$

sendo a tangente de perdas dielétricas ou coeficiente de perda dielétrica dado por

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.15)$$

Os valores de  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  podem ser obtidos em um ensaio de impedância, onde é registrada a impedância  $Z^*$  a partir dos valores de potencial elétrico aplicado ( $v$ ) e corrente elétrica resposta ( $I$ ) a partir da relação:

$$Z^*(\omega) = \frac{v(t)}{I(t)} \quad (3.16)$$

A admitância ( $Y$ ) é definida como o inverso da impedância, e a representação de  $Z$  e  $Y$  em termos de suas componentes resistivas e capacitivas é dada por:

$$Z = R(\omega) - iX(\omega) \quad (3.17)$$

$$Y = G(\omega) - iB(\omega) \quad (3.18)$$

onde  $R$  é a resistência,  $X$  a reatância,  $G$  a condutância e  $B$  a susceptância.

A constante dielétrica complexa ou permissividade elétrica está relacionada à  $Y$  de acordo com a equação

$$\varepsilon = \frac{Y}{i\omega C_0} \quad (3.19)$$

onde  $C_0 = \frac{A \varepsilon_0}{d}$  é a capacitância geométrica da amostra com eletrodos de área  $A$ , separados por uma distância  $d$ .

Fazendo as devidas substituições, obtém-se os valores das partes real e imaginária da permissividade elétrica no ensaio através das equações:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{Bd}{\varepsilon_0\omega A} \quad (3.20)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{Gd}{\varepsilon_0\omega A} \quad (3.21)$$

### 3.12 Design dos eletrodos e litografia por feixe de elétrons

Esta etapa da pesquisa foi inteiramente realizada na *University of Florida* em Gainesville, FL, EUA, no interior do *Cleanroom* localizado no *Nanoscale Research Facility*.

O design dos eletrodos que seriam depositados na superfície das pastilhas sinterizadas foi realizado através do software LayoutEditor [75].

A técnica de litografia por feixe de elétrons foi escolhida para deposição dos eletrodos. Esta etapa é crucial para posterior medida das propriedades elétricas e fotovoltaicas dos materiais. No entanto, devido ao insucesso na fabricação dos eletrodos, não foi possível realizar tais medidas. O processo detalhado das tentativas e dificuldades encontradas encontra-se descrito na seção 4.3.2.

Foram utilizados como materiais fotossensíveis (*photoresists, PR*) os o polimetilmetacrilato (PMMA) 495 PMMA A, 2-7% em anisole e o LOR-A (MicroChem), um polímero baseado na poli(dimetil glutarimida). Para deposição por *spin-coating*, foi utilizado o equipamento WS-400-6NPP (Laurell Technology Corporation) com rotação de 4000 rpm. As imagens da amostra adquiridas durante o processo foram registradas no microscópio óptico OLYMPUS BX60 com câmera digital acoplada.

Para limpeza da superfície das pastilhas sinterizadas com plasma de O<sub>2</sub> foi utilizado o equipamento Anatech O<sub>2</sub> Asher.

Para deposição do filme de Cr foi utilizado um evaporador E-beam (*PVD Products Evaporator*). O evaporador utiliza um feixe de elétrons aplicando altas voltagens em um largo filamento de tungstênio de forma a aquecer, fundir e

vaporizar materiais no interior de uma câmara à vácuo. O substrato em que se deposita o filme evaporado é colocado a uma distância suficiente para evitar aquecimento excessivo.

A litografia por feixe de elétrons foi realizada no sistema de litografia de ultra alta resolução RAITH 150. Este é basicamente um MEV multitarefa capaz de expor a amostra a feixes de elétrons em regiões pré-determinadas para o desenvolvimento de estruturas em escala sub-micrométrica.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 KBNNO

#### 4.1.1 Síntese da KBNNO por combustão em solução

Para síntese da KBNNO, a ureia foi selecionada como combustível devido ao amplo sucesso em sínteses por combustão de diversos compostos cerâmicos ([44,49,76–79]). Como precursores de potássio (K), bário (Ba) e níquel (Ni), foram utilizados os nitratos destes metais. Por outro lado, precursores para o nióbio (Nb) com boa solubilidade em água são mais difíceis de encontrar. Uma possibilidade, utilizada neste trabalho, foi o oxalato amoniacal de nióbio (OAN) hidratado, cujo comportamento em solução, distinto com relação ao dos nitratos, foi responsável por introduzir algumas dificuldades durante a reação, conforme será relatado à frente.

Realizou-se a análise termogravimétrica (TGA) do OAN para determinação do teor de Nb neste precursor, visto que o fabricante não forneceu o grau de hidratação do mesmo. Para corroborar o resultado obtido, também foi realizada a calcinação do reagente (em duplicata) a 1000°C em forno convencional.

Conforme Figura 4.1, no TGA do OAN são observados 4 eventos de perda de massa até cerca de 300°C, correspondentes à perda de água e íons oxalato com liberação de amônia NH<sub>3</sub>. A perda de massa total até esta temperatura é em torno de 70,5%. A massa se mantém estável até que ocorre uma nova perda em torno de 4% a aproximadamente 620°C, correspondente à desidratação do composto Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O e à liberação de CO<sub>2</sub> adsorvido na superfície das partículas, com posterior cristalização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ([80,81][82]).

Com base na massa inicial de OAN e na massa final de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> após a queima, obteve-se a massa equivalente de Nb e calculou-se a razão Nb/OAN. Nos 3 casos, o teor de Nb calculado foi semelhante e tomou-se como resultado a média dos valores obtidos ( $\frac{Nb}{OAN} = 17,87\%$ ), que se encontram listados na Tabela 4.1.

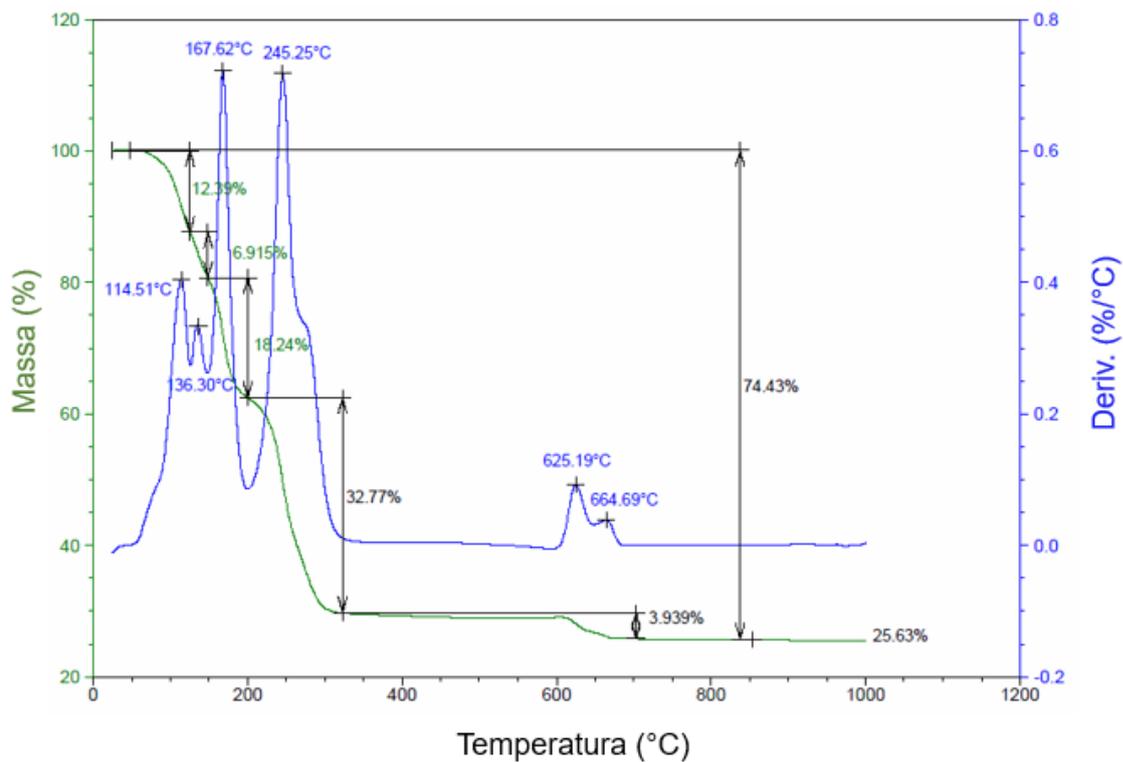


Figura 4.1 TGA do oxalato amoniacal de nióbio (OAN).

Tabela 4.1 Cálculo do teor de Nb no OAN através do TGA e calcinações em forno convencional.

Amostra	Massa inicial (OAN)	Massa final (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Massa Nb equivalente	Razão Nb/OAN
TGA	9,252 mg	2,371 mg	1,658 mg	17,92%
Calcinação 1	3,052 g	0,785 g	0,549 g	17,98%
Calcinação 2	2,050 g	0,522 g	0,368 g	17,94%
			Média	17,94%
			Desvio padrão	0,03%

A quantidade de combustível necessária para síntese foi calculada com base na química dos propelentes e valências dos componentes oxidantes e redutores. A partir desses valores, obteve-se o coeficiente  $\varphi$ , dado pela fórmula (4.1).

$$\varphi = \frac{\text{Composição total de oxidantes}}{\text{Composição total de redutores}} = \frac{\sum \text{Composição do elemento oxidante} * \text{valência}}{\sum \text{Composição do elemento redutor} * \text{valência}} \quad (4.1)$$

Para  $\varphi < 1$ , tem-se uma mistura dita rica em combustível e para  $\varphi > 1$  tem-se uma mistura pobre em combustível.

O carbono e hidrogênio são elementos redutores de valências +4 e +1, respectivamente. O oxigênio e nitrogênio são considerados elementos oxidantes com valências -2 e 0, respectivamente. A partir das valências dos elementos individuais, pode-se calcular a valência de cada composto. A ureia,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , por exemplo, possui em sua molécula 1 carbono, 4 hidrogênios, 2 nitrogênios e 1 oxigênio e, portanto, valência total de:

$$1C + 4H + 2N + 1O = 1(+4) + 4(+1) + 2(0) + 1(-2) = +6 \quad (4.2)$$

Realizando o cálculo para os demais reagentes utilizados na síntese da KBNNO, obtém-se as valências expostas na Tabela 4.2 abaixo:

Tabela 4.2 Reagentes utilizados na síntese da KBNNO e respectivas valências

Composto	Fórmula	Valência
Nitrato de potássio	$\text{K}(\text{NO}_3)$	-5
Nitrato de bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	-10
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-10
Oxalato amoniacal de nióbio	$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$	+7
Ureia	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	+6

Conforme visto na Tabela 4.2, os compostos de nitrato possuem valência negativa, e, portanto, caráter oxidante, ao passo que o oxalato amoniacal de nióbio e a ureia apresentam valência positiva e caráter redutor.

Para obtenção da KBNNO de estequiometria  $\text{K}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Ni}_{0,05}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_3$ , deve-se considerar os precursores metálicos na proporção

$$K: Ba: Ni: Nb = 0,9: 0,1: 0,05: 0,95 \quad (4.3)$$

e, assim, determinar o teor de ureia estequiométrico ( $\varphi=1$ ) com base no balanço total das valências dos compostos oxidantes e redutores da mistura:

$$\varphi = \frac{\text{Composição total de oxidantes}}{\text{Composição total de redutores}} = 1 \quad (4.4)$$

$$\text{Composição total de oxidantes} = \text{Composição total de redutores} \quad (4.5)$$

$$\text{Composição total de oxidantes} - \text{Composição total de redutores} = 0 \quad (4.6)$$

$$0,9(-5) + 0,1(-10) + 0,05(-10) + 0,95(+7) + x(+6) = 0 \quad (4.7)$$

$$1,15 + 6x = 0 \quad (4.8)$$

$$x = -0,19 \text{ mol de ureia} \quad (4.9)$$

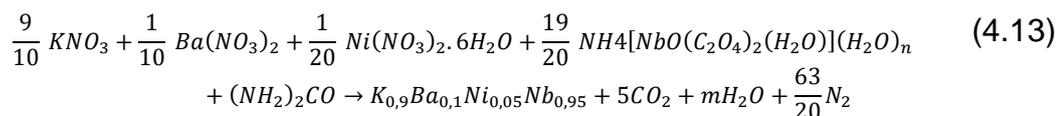
Como resultado, tem-se um valor negativo para o teor de ureia, o que na prática significaria que a mistura já é redutora o suficiente. Em outras palavras, a mistura já possui excesso de combustível, dispensando o uso de ureia. Desta forma, em teoria, a reação de síntese da KBNNO poderia ocorrer por si só alimentada pelo calor de combustão do OAN. Na prática, no entanto, sabe-se que isto não ocorre. Tendo-se em mente o caráter redutor do OAN, considerou-se no cálculo da quantidade de combustível somente o teor necessário para a combustão dos compostos com caráter oxidante, ou seja, o nitrato de potássio, nitrato de bário e nitrato de níquel. Tem-se então que o teor de ureia necessário, considerando uma razão estequiométrica ( $\varphi=1$ ), é de:

$$0,9(-5) + 0,1(-10) + 0,05(-10) + y(+6) = 0 \quad (4.10)$$

$$-6 + 6y = 0 \quad (4.11)$$

$$y = 1 \text{ mol de ureia} \quad (4.12)$$

O valor de 1 mol de ureia calculado deveria ser suficiente para completar a decomposição dos compostos, gerar os gases correspondentes e elevar a temperatura de forma a promover a formação da KBNNO segundo a reação abaixo:



Conforme mencionado na seção 2.8, nitratos metálicos são comumente utilizados na síntese por combustão em solução por permitirem a obtenção de um sistema bastante homogêneo e com boa estabilidade em solução. No entanto, o precursor de nióbio disponível para síntese da KBNNO foi o oxalato amoniacal de nióbio. Apesar de o OAN ser solúvel em água, notou-se que a homogeneidade da solução de nitratos foi bastante prejudicada ao adicionar esse composto. Ao invés de se obter uma solução clara e homogênea, observou-se uma mistura esbranquiçada e turva (Figura 4.2-a). Essa falta de homogeneidade é bastante prejudicial à reação de combustão, pois pode acarretar na não formação ou formação incompleta da fase desejada. Tornou-se necessário, desta forma, investigar a influência do tempo de mistura na homogeneidade da solução precursora.

Para  $\varphi=1$ , foi analisado o aspecto da solução durante a mistura a 60°C em chapa de aquecimento e com o auxílio de um agitador magnético por um período de 2 a 12 horas de homogeneização. O aspecto da mistura com 2 horas de agitação passou de turvo esbranquiçado para uma solução clara e azulada com 12h de agitação (Figura 4.2-b). Os tempos de 4 e 8h apresentaram aspectos intermediários entre os apresentados na Figura 4.2.

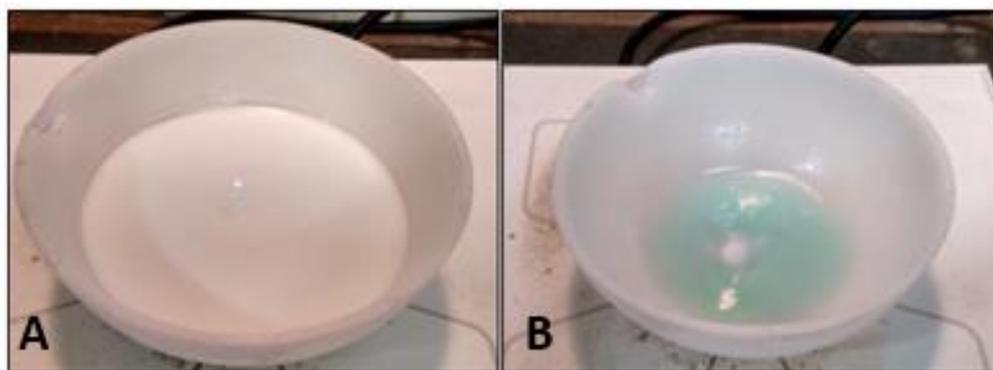


Figura 4.2 Aspecto da solução de precursores da KBNNO em um tempo de homogeneização de: (A) 2 horas e (B) 12 horas.

Com base neste resultado, adotou-se, o tempo de 12h de mistura para obtenção de homogeneidade adequada e continuidade das etapas seguintes de síntese.

Após homogeneização, a temperatura da chapa foi continuamente aumentada até 400°C, ocorrendo o processo de evaporação da água. No entanto, notou-se que durante a evaporação ainda ocorria precipitação caso a agitação fosse interrompida, mostrando que o sistema ainda permanece apresentando instabilidades. Desta forma, ainda é possível fazer melhorias na homogeneidade da solução de precursores da KBNNO, o que abre caminho para estudos futuros.

Verificou-se que somente a chapa de aquecimento não foi suficiente para fornecer o calor necessário para o início da reação, sendo necessário adotar o aquecimento da chapa combinado com a transferência para um forno pré-aquecido. Deve-se ter em mente, no entanto, que em alguns casos o teor reduzido de O<sub>2</sub> na atmosfera do forno pode dificultar a cristalização da fase desejada [83].

Após a evaporação da água na chapa de aquecimento, o sistema ganhou um aspecto viscoso e o cadinho de sílica vítrea foi então transferido para o forno pré-aquecido a 750°C e mantido nesta temperatura por 15 minutos. No entanto, com um teor de ureia estequiométrico não foi observada ignição e o produto final obtido (Figura 4.3), foi somente uma massa de material endurecido.



Figura 4.3 Aspecto final dos precursores da KBNNO quando não ocorre a reação de combustão ( $\varphi=1$ ).

O teor estequiométrico de ureia e o caráter redutor do OAN não foram, portanto, suficientes para permitir a decomposição e gerar o calor necessário para ocorrência da combustão propriamente dita. O estudo de dados termodinâmicos e das entalpias características das várias reações químicas envolvidas na síntese podem fornecer explicações, em termos energéticos, do insucesso na reação. Por outro lado, sabe-se que, ainda que a teoria prevê a ocorrência de uma reação com base nesses parâmetros, na prática ela pode não acontecer [84], o que mostra que apesar de ser uma metodologia simples, a SCS envolve reações complexas difíceis de serem previstas e que exigem estudo mais aprofundado.

É possível que parte da dificuldade enfrentada esteja relacionada com as precipitações que ocorreram durante a evaporação da água e o comportamento particular do OAN em solução, como, por exemplo, a formação de compostos intermediários que prejudiquem a reação. Essas dúvidas requerem um estudo mais profundo dos mecanismos de reação envolvidos durante todo o processo de síntese da KBNNO. Independentemente das justificativas envolvidas, claramente é necessária mais energia para ocorrência da combustão considerando o sistema e compostos utilizados.

Muitas vezes, uma energia extra é proporcionada pela introdução de aditivos de combustão, como por exemplo o nitrato de amônio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ([49,76,84]). Visto que não se encontravam disponíveis tais aditivos e a complexidade do sistema também seria maior com a introdução de novas substâncias, optou-se por aumentar o teor de ureia até que se observasse a reação de combustão propriamente dita. Isto só foi conseguido para  $\phi=1/3$ , uma quantidade de ureia muito maior do que a prevista pelos cálculos iniciais baseados na química de propelentes. É possível que o uso de combustíveis e aditivos alternativos permita a obtenção de soluções homogêneas e ocorrência da combustão com menores tempos de mistura e menor teor de combustíveis, o que também abre espaço para estudos mais aprofundados sobre síntese da KBNNO por combustão.

Os parâmetros variados na síntese da KBNNO no presente trabalho encontram-se resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Parâmetros avaliados na síntese da KBNNO por SCS.

Teor de ureia ( $\phi$ )	Tempo de mistura	Homogeneidade	Combustão
1	2h	Pobre	Não ocorreu
1	4h	Pobre	Não avaliada
1	8h	Muito instável	Não avaliada
1	12h	Boa	Não ocorreu
2	12h	Boa	Não ocorreu
3	4h	Pobre	Não avaliada
3	8h	Muito instável	Não avaliada
3	12h	Boa	Controlada

A combustão propriamente dita, conforme dito anteriormente, foi atingida para 12h de homogeneização e  $\phi=1/3$ . A ignição se mostrou bastante controlada, propagando-se lentamente por todo cadinho durante cerca de 30 segundos até a finalização da reação. É possível visualizar na Figura 4.4 a presença de pontos luminosos no cadinho localizado dentro do forno. Essas frentes luminosas percorrem toda a extensão do sistema, sem formação de chama proeminente.



Figura 4.4 Reação de combustão da KBNNO evidenciando a formação de pontos luminosos que percorrem toda a extensão do cadinho, sem formação de chama proeminente.

Ainda que seja difícil medir com precisão, foi utilizado um pirômetro para acompanhar o aumento de temperatura do sistema durante a combustão. É importante ressaltar que há dificuldade de acertar o laser especificamente na região dos pontos luminosos e, desta forma, o pirômetro registra também as temperaturas nas regiões adjacentes à região iluminada, o que faz com que o valor medido seja uma média entre essas regiões e, portanto, menor.

O perfil de temperaturas é interessante de ser medido pois mostra a rapidez com que ocorre o aumento de temperatura no momento em que a combustão de fato ocorre. Como pode ser visualizado na Figura 4.5, a temperatura de ignição do sistema ( $T_i$ ) foi de  $586^\circ\text{C}$  e a temperatura de combustão ( $T_c$ ) foi registrada como  $781^\circ\text{C}$ . Desta forma, em apenas 6 segundos a temperatura do sistema elevou-se em torno de  $200^\circ\text{C}$ . Acredita-se que, ainda que a reação observada não tenha características muito energéticas, a

temperatura local real nas regiões incandescentes seja superior ao valor máximo registrado, justamente por conta da imprecisão na medida com o pirômetro, conforme dito previamente.

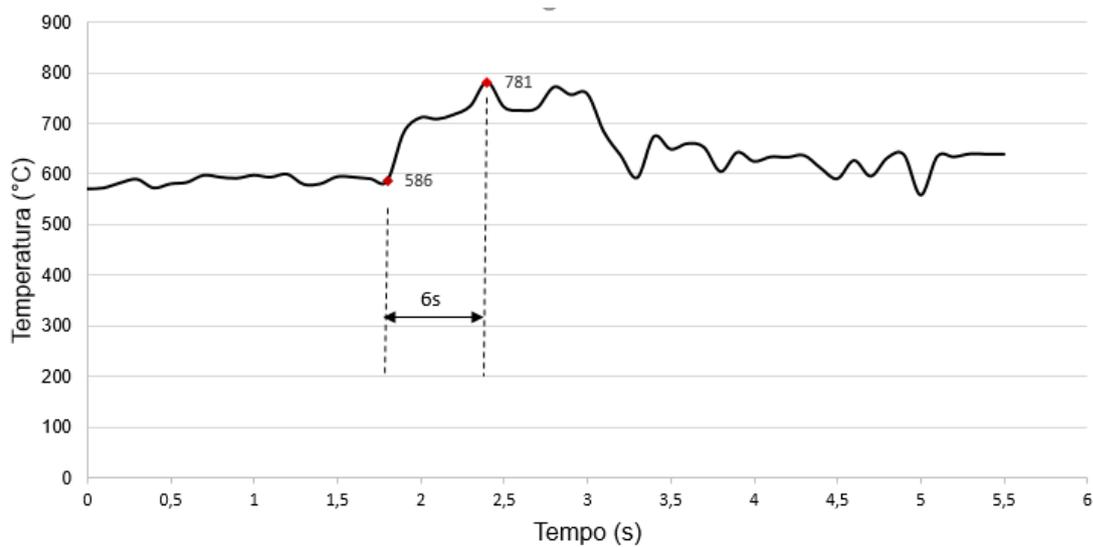


Figura 4.5 Perfil de temperatura registrado pelo pirômetro durante a combustão da KBNNO. A temperatura de ignição,  $T_i$ , foi de 586°C e a de combustão,  $T_C$ , foi de 781°C.

Ao final do processo, obtiveram-se flocos de aglomerados fracos de coloração esverdeada (Figura 4.6), facilmente quebráveis com o auxílio de um pistilo e almofariz. Após a desaglomeração manual, obteve-se um pó com aspecto mostrado na Figura 4.7.



Figura 4.6 Aspecto do produto obtido após a combustão da KBNNO. São observados flocos de aglomerados fracos do pó de coloração esverdeada.

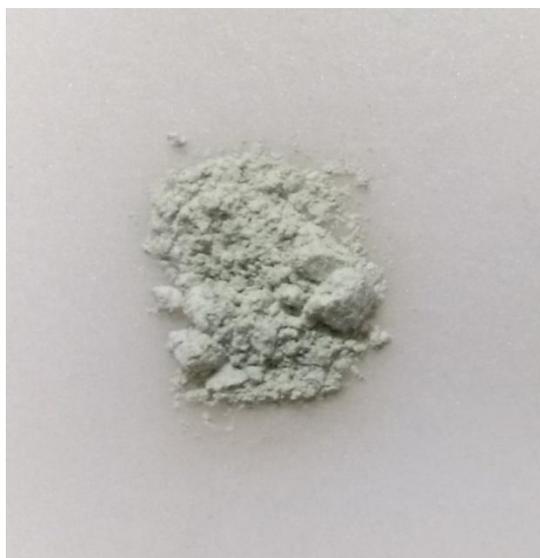


Figura 4.7 Aspecto do pó de KBNNO após a combustão e desaglomeração manual em almofariz.

O pó obtido após combustão foi manualmente macerado em almofariz e passado em peneira malha 325. Após o procedimento, foi realizada a caracterização através das técnicas de difração de raios X (DRX) e calorimetria diferencial exploratória/termogravimetria (DSC/TG).

#### 4.1.2 DRX do pó de KBNNO

A técnica de difração de raios X foi empregada com o intuito de verificar a obtenção da fase KBNNO comparando-se o difratograma obtido com o reportado na literatura disponível.

À temperatura ambiente, geralmente a  $\text{KNbO}_3$  apresenta estrutura cristalina ortorrômbica. Por outro lado, os difratogramas da  $\text{KNbO}_3$  após dopagem com  $\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$  em teores acima de 10% apresentam padrão semelhante à simetria cúbica (grupo espacial  $\text{Pm}3\text{m}$ )[28]. O que se observa na transformação da simetria ortorrômbica ( $\text{KNbO}_3$ ) para a simetria cúbica (KBNNO) é junção dos picos (110) e (001) em um único pico (001), e dos picos (220) e (002) no pico (200). À medida que o teor de dopante aumenta, os picos tendem a se tornar ainda mais estreitos, indicando que o grau e a temperatura da transição estrutural (ortorrômbica-cúbica) são suprimidos [28].

Como mostrado na Figura 4.8, o pó obtido via SCS apresenta um padrão característico da simetria cúbica, o que se verifica observando a presença dos picos (001) em  $2\theta \approx 22^\circ$  e (200) em  $2\theta \approx 45^\circ$ . As posições dos picos de Bragg para a simetria ortorrômbica (grupo espacial  $\text{Amm}2$ ) estão mostrados pelas barras verticais de coloração vermelha abaixo do difratogramas da KBNNO.

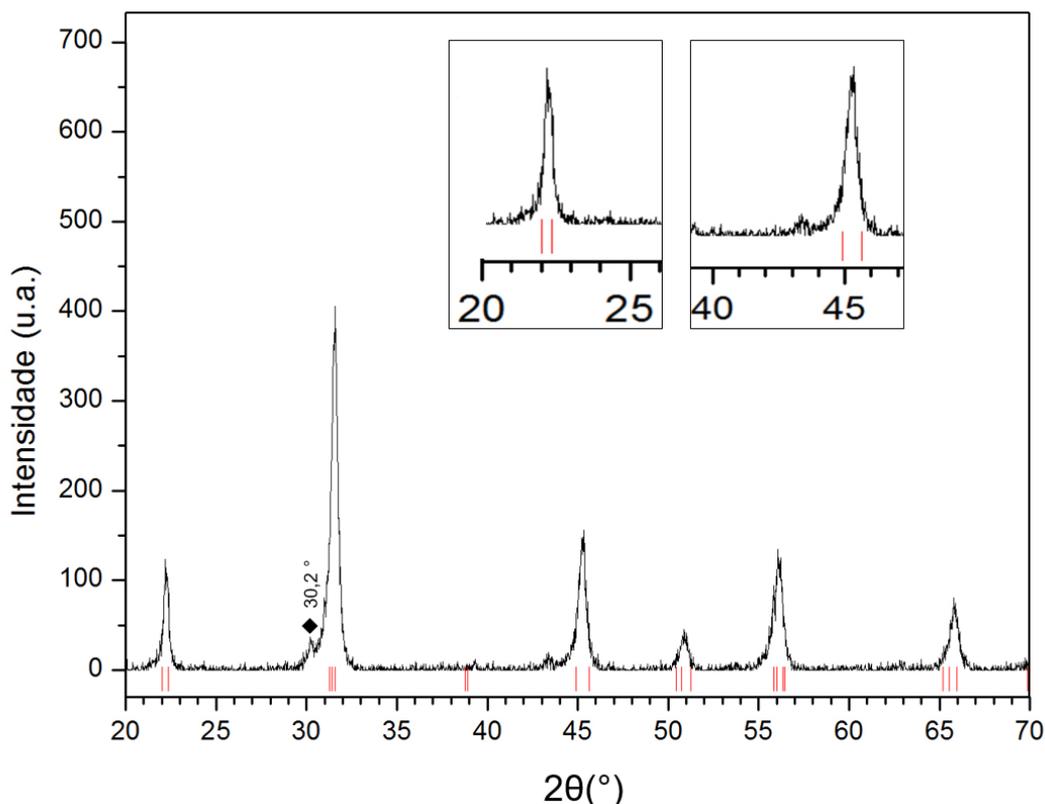


Figura 4.8 Difratoograma do pó de KBNNO obtido por SCS. As barras vermelhas indicam as posições dos picos de Bragg para a simetria ortorrômbica do niobato de potássio não dopado,  $\text{KNbO}_3$ .

É possível notar ainda a presença de fase secundária não identificada, sinalizada pelo símbolo ◆. É comum a formação de fases secundárias na síntese por combustão quando os teores de combustível são muito elevados. O intenso calor gerado na combustão pode formar fases secundárias bastante estáveis, fazendo com que a incorporação na KBNNO em posteriores tratamentos térmicos seja dificultada. Além disso, é sabido ser muito comum a formação de fases secundárias na síntese do  $\text{KNbO}_3$  devido à volatilização do potássio durante a síntese e também que muitas dessas fases com proporções diferentes entre K e Nb são altamente higroscópicas e até mesmo deliquescentes, acarretando em um prejuízo de propriedades bastante crítico ([85–89]). Desta forma, deve-se ter cautela com exposição da KBNNO à umidade. Além disso, a formação de fases secundárias é preocupante pois altera a proporção de cátions adicionados na dopagem e conseqüentemente as propriedades do material.

### **4.1.3 Morfologia do pó de KBNNO**

O pó obtido após a combustão foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização qualitativa do tamanho das partículas e estado de aglomeração dos pós. Com magnificação de 500x é possível notar na Figura 4.9-a a presença de aglomerados e agregados de partículas de tamanhos muito variados, de 800 nm até em torno de 110  $\mu\text{m}$ . Com um aumento de 5000x (Figura 4.9-b) é possível evidenciar a presença de partículas ligadas umas às outras, indicando uma pré-sinterização durante a combustão.

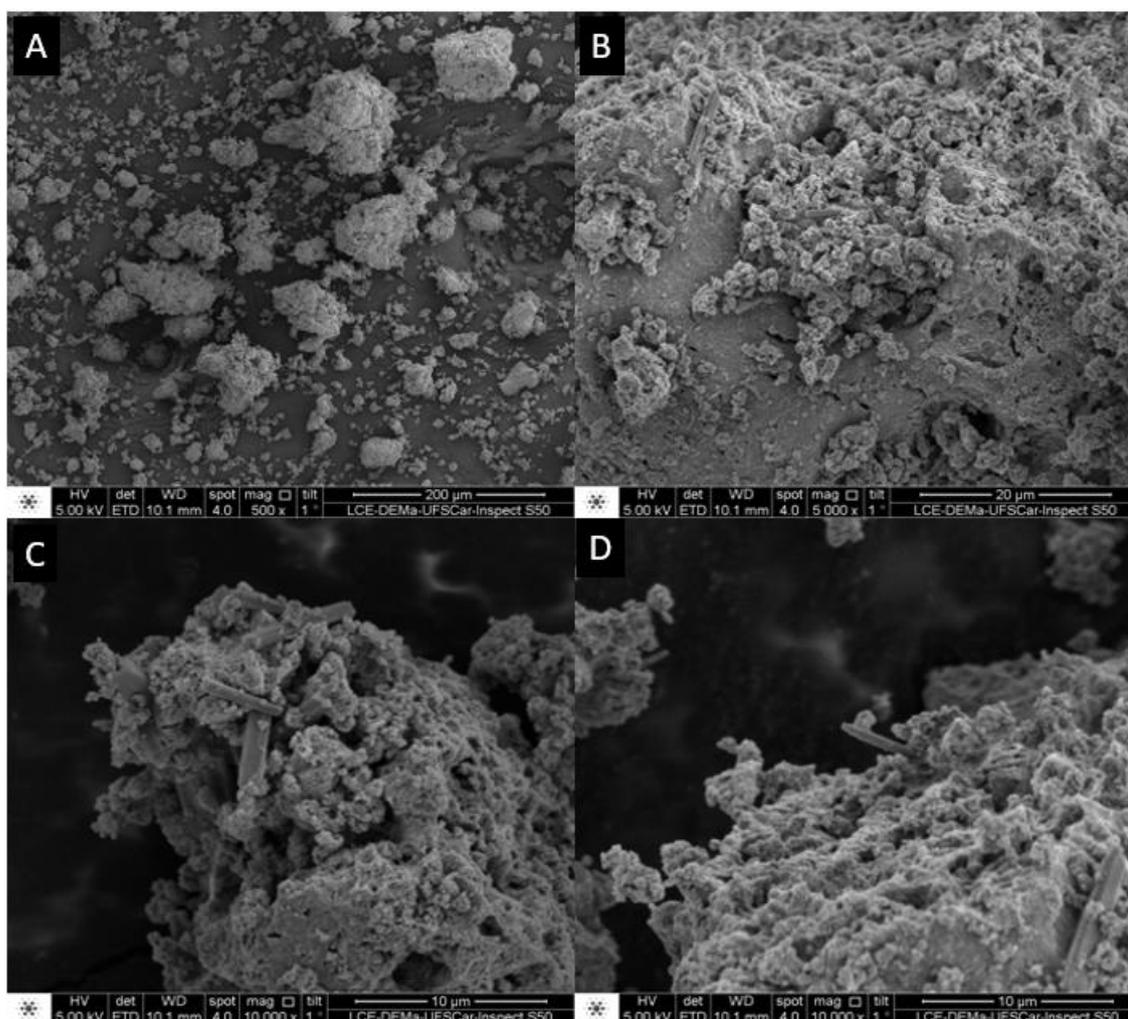


Figura 4.9: A) Morfologia do pó de KBNNO sob aumento de 500x B) Morfologia do pó de KBNNO sob aumento de 5000X; C) Região com concentração de segunda fase de grãos de morfologia alongada D) Região com presença isolada de alguns grãos da fase secundária . As partículas possuem dimensões na faixa de 800 nm a 110 μm e os grãos alongados possuem larguras na faixa de 200 nm a 1,5 μm.

É possível ainda notar em algumas regiões a presença de partículas alongadas de morfologia bastante distinta do aspecto geral do pó, cujas larguras estão compreendidas em uma faixa de 200 nm a 1,5 μm conforme estimado através do uso do software ImageJ [90]. A partir da análise química pontual por EDS (Figura 4.10), verificou-se que tais estruturas alongadas são ricas em potássio. A razão teórica entre átomos de K e Nb para a KBNNO com  $x=0,1$  é de  $K/Nb = 0,95$ . Esta razão para a região A mostrada na Figura 4.10, cuja

morfologia é a apresentada majoritariamente pelo pó, é de 0,91, ao passo que para a região de partículas alongadas obteve-se  $K/Nb=2$ . Desta forma, ainda que não tenha sido possível identificar qual é a fase secundária através do difratograma de raios X, o EDS indica que se trata de uma fase rica em potássio. A formação de fases secundárias pode ser decorrente da perda de homogeneidade do sistema durante a síntese, acarretando em gradientes de concentração de íons, com consequente tendência à formação com fases de estequiometria distinta.

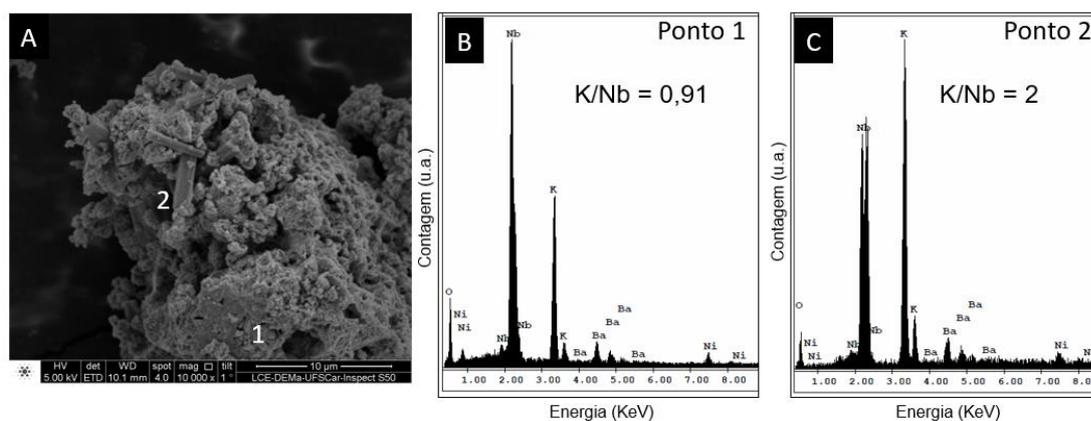


Figura 4.10 Análises de EDS do pó de KBNNO obtido por combustão. a) Região onde foi feita a análise elemental nos pontos 1 e 2. b) EDS do ponto 1, onde foi obtida a razão  $K/Nb = 0,91$ , próxima à estequiometria desejada ( $K/Nb=0,95$ ) c) EDS do ponto 2, onde foi obtida a razão  $K/Nb=2$ , indicando que os grãos alongados se tratam de uma segunda fase rica em potássio.

#### 4.1.4 TG/DSC do pó de KBNNO

Uma vez que foi identificada a presença de fases secundárias e visando também a caracterização do comportamento térmico do pó obtido, realizou-se o ensaio DSC/TG, cujo resultado encontra-se na Figura 4.11.

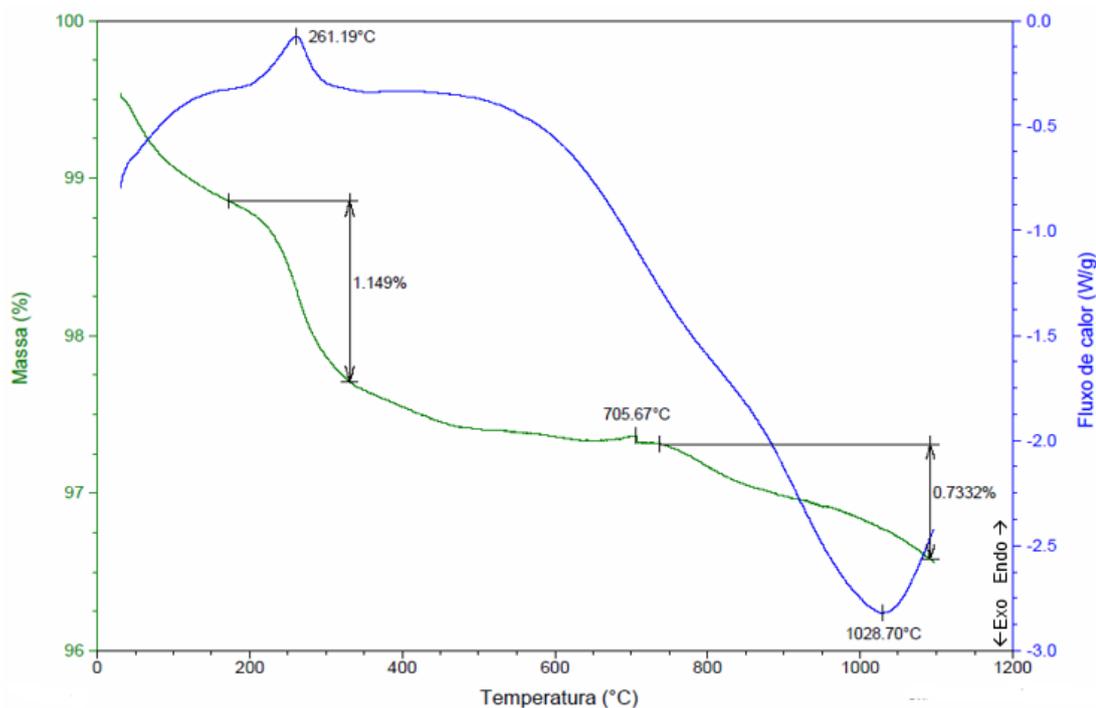


Figura 4.11 TG/DSC do pó de KBNNO obtido por SCS.

Até cerca de 200°C, nota-se uma contínua perda de massa decorrente da liberação de água adsorvida. Acredita-se que o pico em torno de 260°C corresponda à decomposição de resíduos reacionais com correspondente perda de massa em torno de 1%. A massa posteriormente se estabiliza até cerca 705°C, onde é observado um discreto aumento (~0,03%), ilustrado em maior aumento na Figura 4.12 abaixo. Esse ligeiro ganho de massa em altas temperaturas já foi observado para esse material por outros autores ([91]) e é atribuído ao ganho de oxigênio pela oxidação do  $\text{Ni}^{+2}$  a  $\text{Ni}^{+3}$ . A partir de 750°C inicia-se novamente a perda de massa, sendo registrado um pico exotérmico no DSC a 1028,70°C. Acredita-se que esta perda de massa seja decorrente da decomposição das fases secundárias previamente formadas com posterior cristalização de novas fases, conforme será verificado pelo DRX da amostra sinterizada a 1085°C. Também não se deve descartar a cristalização de novas fases devido à volatilização do potássio acima de 750°C. O ensaio foi interrompido a 1100°C para evitar a ocorrência da fusão dentro do equipamento. Não se tem conhecimento de publicações que tenham analisado curvas de DSC para este material, não sendo possível fazer comparações com a literatura.

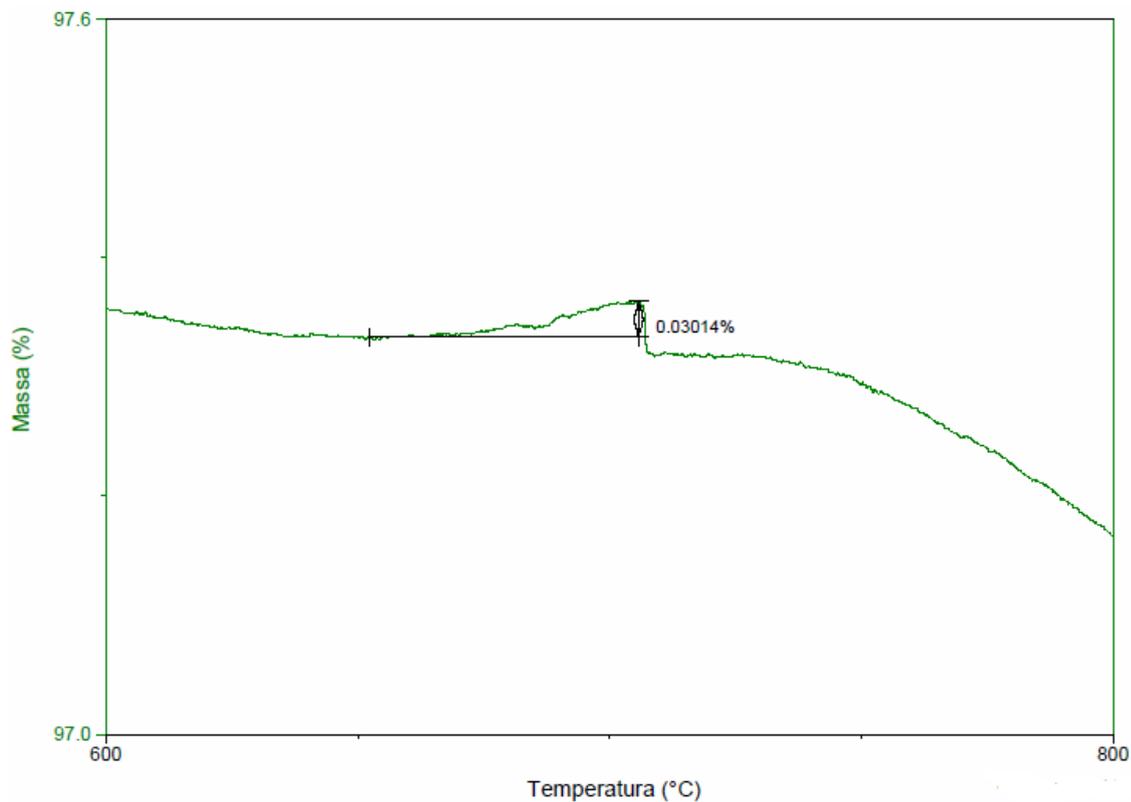


Figura 4.12 Região de aumento de massa registrado no TG/DSC do pó de KBNNO sintetizado por SCSO. Comportamento semelhante foi verificado por outros autores ([91]) e atribuído à oxidação do  $\text{Ni}^{+2}$  a  $\text{Ni}^{+3}$ .

#### 4.1.5 Dilatometria óptica da amostra de KBNNO

Empregou-se a análise dilatométrica da amostra de KBNNO de forma a identificar aproximadamente o início da fusão e definir a temperatura adequada para obtenção de amostras sinterizadas.

A Figura 4.13 apresenta a curva de retração da amostra KBNNO obtida no dilatômetro óptico em condições de aquecimento. O ensaio de dilatometria óptica revelou um intervalo estreito de retração logo abaixo da temperatura de fusão do material, comportamento característico ao observado em niobatos alcalinos. Tais materiais se mostram difíceis de densificar e muitas vezes recorre-se ao uso de sinterização em fase líquida para obter corpos densificados ([88]).

O início da retração da amostra de KBNNO se iniciou em torno de 850°C e atingiu valor máximo em 1100°C, seguido de uma rápida e intensa expansão, com posterior fusão em torno de 1180°C.

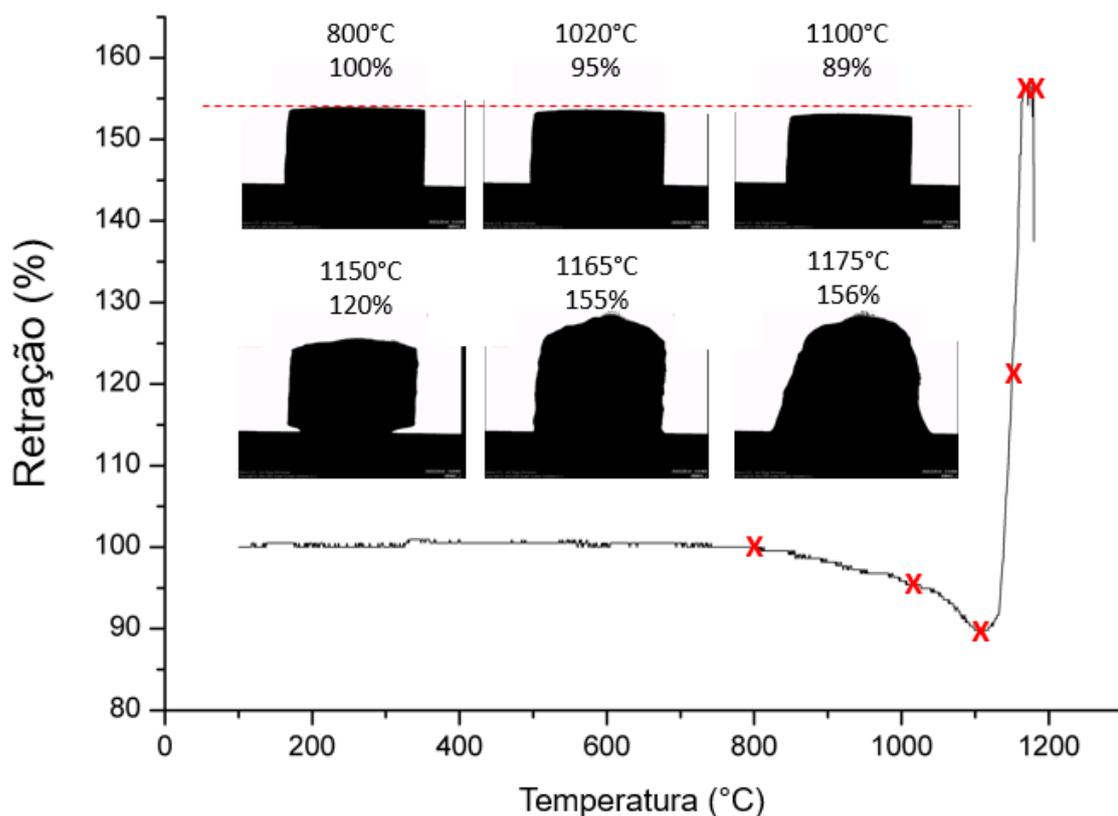


Figura 4.13 Curva de retração da amostra de KBNNO obtida por dilatometria óptica. Cada quadro acima da curva mostra a imagem da amostra em determinada temperatura com a respectiva dimensão, em porcentagem, comparativamente às dimensões originais.

Deve-se tomar cuidado ao definir a temperatura ótima de sinterização com base no resultado de dilatometria óptica, principalmente para o material em questão. O primeiro motivo advém do fato de que neste trabalho as amostras de KBNNO são sinterizadas envoltas pelo pó da mesma composição, conforme será explicada na Seção 4.1.6. Isso faz com que a atmosfera do ensaio (rica em  $O_2$  e pobre em K) seja muito distinta daquela proporcionada pela sinterização da amostra envolta pelo pó. Ao reduzir ou suprimir a volatilização do potássio e conseqüentemente a decomposição e formação de fases secundárias em altas

temperaturas, a sinterização da amostra de forma protegida, envolta em pó de mesma composição, pode permitir o emprego de temperaturas mais elevadas e obtenção de maior densificação. Além disso, considerando que o intervalo de retração da amostra é bastante estreito e que o controle de temperatura do forno empregado neste trabalho não é muito preciso, torna-se arriscado tomar como temperatura ótima de sinterização aquela de máxima retração, no caso, 1100°C. Desta forma, adotou-se como critério de seleção a temperatura cuja taxa de retração é máxima. Para a amostra KBNNO, a taxa máxima de retração ocorre a 1085°C. Conforme será visto, de fato a sinterização a 1100°C produziu amostras com densidade inferior às sinterizadas a 1085°C. Assim, tomadas as devidas precauções, o ensaio de dilatometria óptica se mostrou uma técnica adequada para avaliar o comportamento de sinterização das amostras de KBNNO.

#### **4.1.6 Sinterização e densidade relativa da KBNNO**

Para evitar a volatilização do potássio nas amostras, estas foram sinterizadas enterradas em pó de mesma composição. A Figura 4.14 mostra esquematicamente como a sinterização é realizada. A pastilha é recoberta por pó de mesma composição, chamado de pó de sacrifício, dentro de um cadinho de alumina tampado com uma placa deste mesmo material.

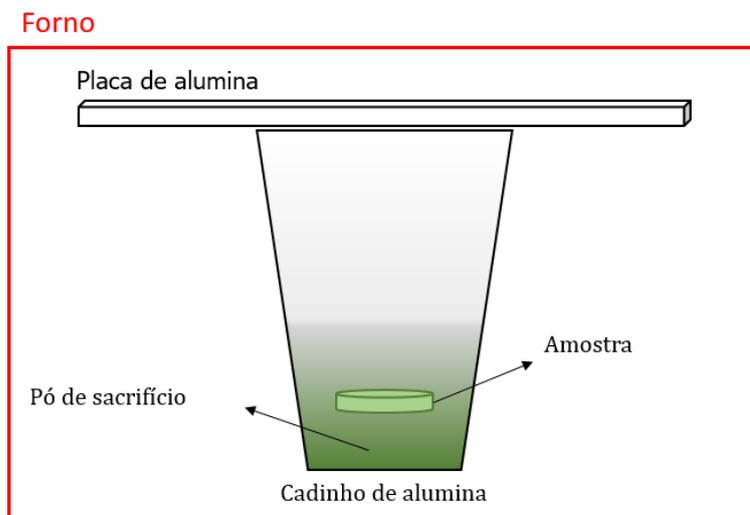


Figura 4.14 Esquema da metodologia empregada para sinterizar as amostras de KBNNO. A pastilha é sinterizada enterrada em pó de mesma composição no interior de cadinho de alumina tampado com uma placa deste mesmo material.

Ao final do processo, obtém-se um material compactado que em seu interior está contida a pastilha sinterizada. O compactado é facilmente quebrado com as mãos e a amostra é extraída. As condições de sinterização empregadas para obtenção das pastilhas de KBNNO estão listadas na Tabela 4.4. Além disso, na tabela também estão listadas as densidades relativas obtidas para cada amostra, considerando o valor de densidade teórico da KBNNO ( $4,72 \text{ g/cm}^3$ ).

Tabela 4.4 Condições de sinterização da KBNNO e densidades relativas obtidas.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo (h)	Densidade Relativa
KBNNO_1100_4h	1100	4	88%
KBNNO_1085_4h_1	1085	4	93%
KBNNO_1085_4h_2	1085	4	94%
KBNNO_1050_4h	1050	4	79%

É possível notar que, conforme estimado pelo ensaio de dilatométrica óptica, a temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  se mostrou excessiva para a sinterização da KBNNO, produzindo amostra de densidade relativa inferior às obtidas a  $1085^\circ\text{C}$ .

Foi também avaliada a sinterização do material em temperatura inferior ( $1050^{\circ}\text{C}$ ), mas, mantendo-se o tempo de 4h de patamar, obteve-se uma densidade relativa muito baixa 79%. Desta forma, a condição de sinterização a  $1085^{\circ}\text{C}$  por 4h foi adotada para produção de amostras densas de KBNNO com densidades relativas superiores a 93%.

A Figura 4.15 mostra o aspecto do pó obtido na combustão, do pó de sacrifício e da amostra sinterizada. A pastilha após sinterização apresenta coloração verde escura, bastante semelhante à obtida por Grinberg ([28]) (Figura 4.16).

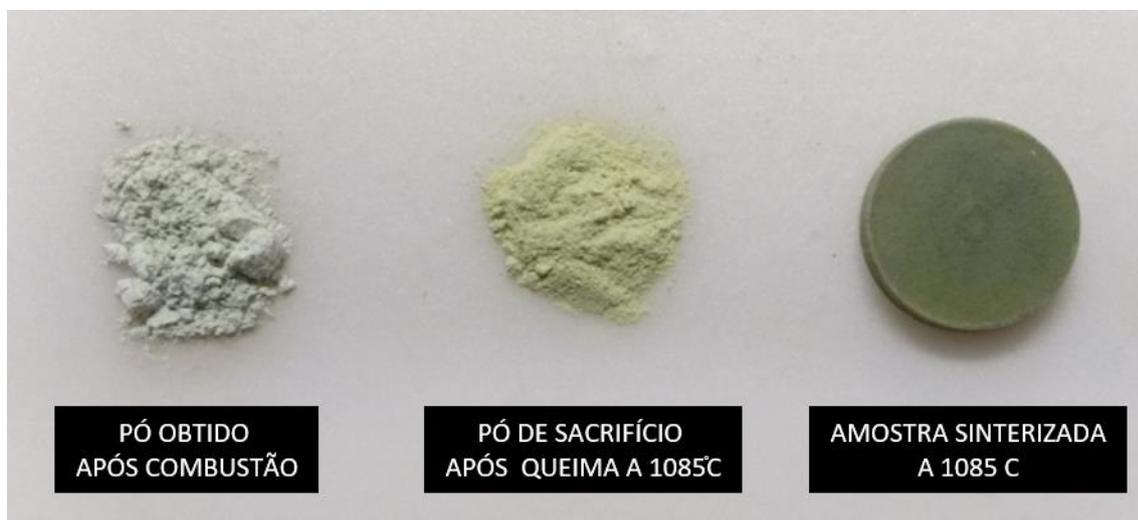


Figura 4.15 Aspecto do pó de KBNNO obtido por SCS, do pó de sacrifício e da amostra sinterizada a  $1085^{\circ}\text{C}$  por 4 horas.

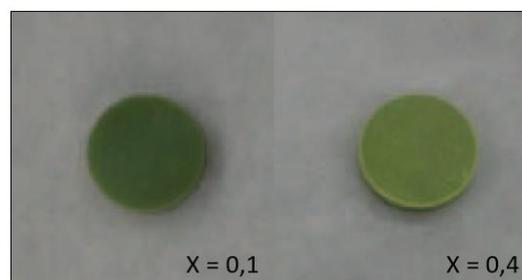


Figura 4.16 Aspecto das amostras de  $\text{KBNNO}(x=0,1$  e  $x=0,4)$  sinterizadas produzidas no trabalho de Grinberg et al [28].

#### 4.1.7 DRX da amostra de KBNNO sinterizada

No difratograma de raios X da amostra sinterizada foi possível verificar a ausência do pico a  $2\theta=30,2^\circ$  referente à fase secundária presente no pó obtido na combustão. Por outro lado, surgiram novos picos em outros valores de  $2\theta$  entre as reflexões características da KBNNO, cujas posições estão indicadas pelas setas na Figura 4.17. Também não foi possível identificar a que fase pertencem estes picos com a base de dados disponível. Ainda assim, este resultado reforça aquele obtido no TG/DSC, onde era indicado um pico exotérmico a  $1028^\circ\text{C}$  que sugeria decomposição com cristalização de novas fases. A presença de fases secundárias na KBNNO foi reportada em todos os trabalhos de síntese deste material publicados até o momento ([24–28]), não se podendo inferir a influência das mesmas nas propriedades da KBNNO.

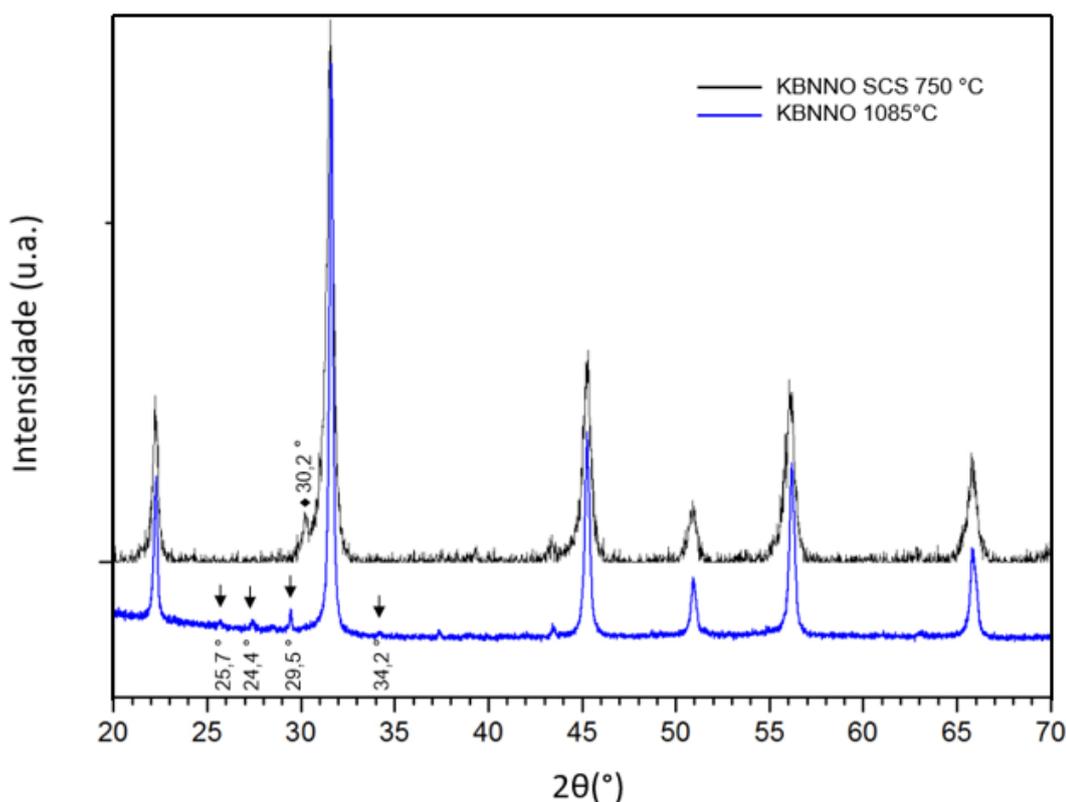


Figura 4.17 DRX da amostra de KBNNO sinterizada a  $1085^\circ\text{C}$  e do pó obtido por SCS. As setas indicam a posição dos picos de novas fases secundárias formadas durante a sinterização em alta temperatura.

#### 4.1.8 Espectroscopia UV-Vis com reflectância difusa do pó de KBNNO e fotoluminescência da amostra sinterizada a 1085°C

A Figura 4.18 mostra os espectros de absorção óptica do pó da  $\text{KNbO}_3$  comercial (Sigma Aldrich) e da KBNNO sintetizada por combustão obtidos no ensaio de espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa. A  $\text{KNbO}_3$  apresenta somente um único pico de absorção em 340 nm com quebra abrupta da absorção para zero em torno de 400 nm. Por outro lado, no espectro da KBNNO é possível verificar 4 picos, centrados em aproximadamente 360, 430, 640 e 720 nm. Resultado bastante semelhante foi encontrado por Wu et al [26] em seu artigo recentemente publicado. Os autores, a partir deste resultado, afirmam acreditar que no trabalho de Grinberg et al [28] a banda de absorção a 720 nm foi considerada para cálculo do *band-gap* intrínseco da KBNNO e que esta consideração estaria equivocada. Wu et al consideram que o *band-gap* da KBNNO se mantém na região do UV e para a composição  $x=0,1$  obtiveram um *band-gap* de 3,1 eV, somente 0,15 eV menor que o da  $\text{KNbO}_3$ . No artigo de Grinberg não consta a curva de absorção obtida, sendo somente mostrado uma faixa estreita da função de Kubelka-Munk versus  $h\nu$ , identificando um *band-gap* de 1,39 eV.

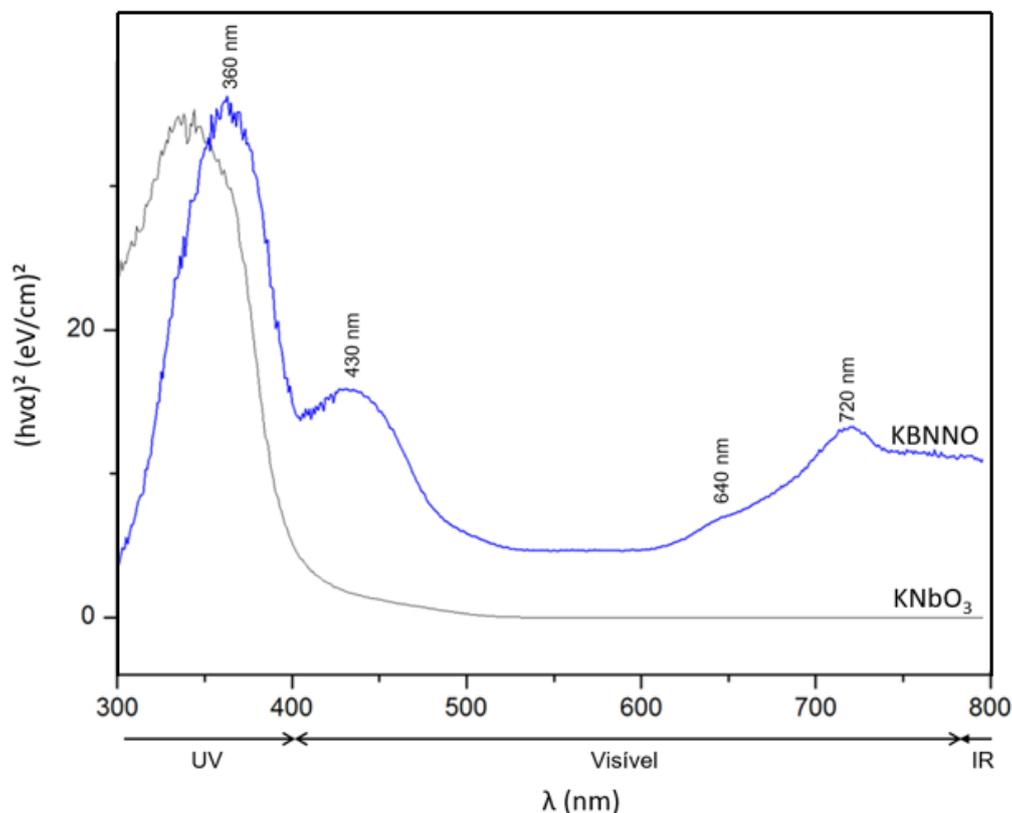


Figura 4.18 Espectros de absorção da  $\text{KNbO}_3$  (comercial) e KBNNO sintetizada por SCS obtidos por espectroscopia UV-VIS com reflectância difusa.

No gráfico abaixo está plotada a função de Kubelka-Munk versus  $h\nu$  para amostra KBNNO SCS 750. Para os 3 picos de absorção principais, foram calculados os ajustes lineares para obtenção das retas tangentes  $y = a + b \cdot x$ , cujos coeficientes encontram-se na Tabela 4.5. O valor de  $x$  para  $y=0$  obtido para as 3 retas encontra-se na última coluna da tabela. Obtiveram-se os valores de 3,01 eV, 2,41 eV e 1,42 eV. De fato, se considerado o último pico como o correto para determinação do *band-gap* intrínseco da KBNNO, o valor  $E_g=1,42$  eV seria muito próximo ao obtido por Grinberg para a composição  $x=0,1$  (1,39 eV).

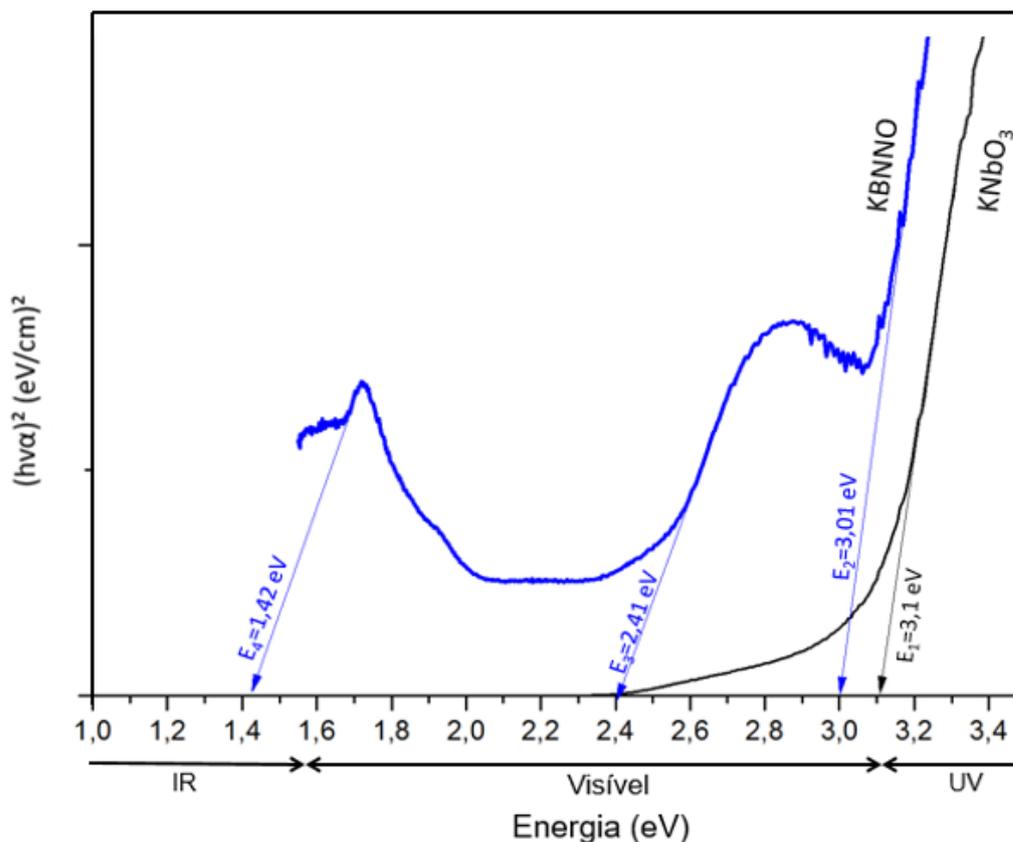


Figura 4.19 Gráfico da função de Kubelka-Munk versus  $h\nu$  para as amostras  $\text{KNbO}_3$  e KBNNO sintetizada por combustão.

Tabela 4.5 Coeficientes das retas tangentes em cada pico de absorção contido no gráfico de Kubelka-Munk da amostra de KBNNO.

Pico (eV)	a (eV/cm) <sup>2</sup>	b (eV/cm <sup>2</sup> )	X <sub>y=0</sub> (eV)
3,40	-5,20	1,72	3,01
2,88	-1,47	0,61	2,41
1,72	-0,90	0,63	1,42

Ao irradiar a amostra de KBNNO sinterizada a 1085°C com um feixe de 532 nm (2,33 eV) para obtenção do espectro de fotoluminescência (Figura 4.20), foram observadas emissões em regiões abaixo de 2 eV, com um pico intenso em 1,91 eV e um pico discreto em 1,42 eV. Os dois valores coincidem com o pico e o ombro de absorção obtidos no espectro UV-Vis na Figura 4.18. Não foi

possível obter o espectro de emissões para valores acima de 2,1 eV devido aos ruídos excessivos do sinal.

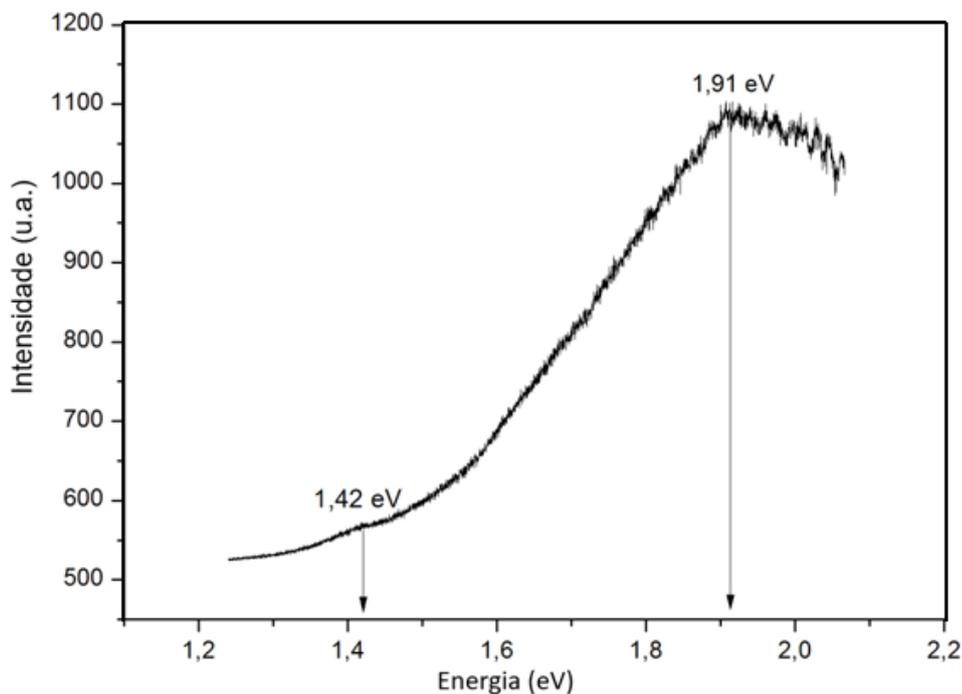


Figura 4.20 Espectro de fotoluminescência da amostra KBNNO sinterizada a 1085°C por 4H.

Se de fato o *band-gap* da KBNNO é igual a 3,01 eV, superior à energia de 2,33 eV do laser incidente, tais emissões para esses comprimentos de onda não são causadas por uma transição eletrônica direta entre a banda de valência e a de condução.

Wu et al ([26]) obtiveram resultados de DRX, Espectroscopia Raman e XPS que indicam a obtenção da fase KBNNO. Resultados de experimentos fotocatalíticos de degradação do corante azul de metileno mostraram também uma melhor performance da KBNNO com respeito a  $\text{KNbO}_3$  devido aos níveis de energia intermediários criados com a incorporação de Ni e incremento da absorção na faixa do visível para o material dopado. Como não está disponível o espectro completo de absorção da KBNNO obtido por Grinberg ([28]), não é possível chegar a uma conclusão se de fato a contestação feita pelo trabalho de

Wu et al é coerente, mas os resultados obtidos para a síntese da KBNNO via combustão são semelhantes aos obtidos por este último autor.

Conforme será visto na Seção 4.3, tentou-se medir as propriedades fotovoltaicas da KBNNO obtida neste trabalho. No entanto, dificuldades com a produção de eletrodos não permitiram a obtenção de um circuito para realização de tais medidas, não sendo possível avaliar o desempenho fotovoltaico do material.

#### **4.1.9 Caracterização elétrica da amostra de KBNNO sinterizada**

Grinberg et al [23] avaliaram o comportamento da constante dielétrica da KBNNO com a variação de temperatura. Eles indicaram a presença de anomalias em torno de 450 e 600K para a amostra de composição  $x=0,1$ , associando a anomalia a 600K à transição da fase tetragonal para a cúbica (Figura 4.21). É possível visualizar nas curvas da constante dielétrica que as transições nestas temperaturas são bem discretas e estão ausentes para composições acima de  $x=0,1$ . Os autores não informam em qual frequência as medidas foram realizadas (e, dependendo da frequência, sabe-se que esses picos podem se deslocar para maiores ou menores temperaturas).

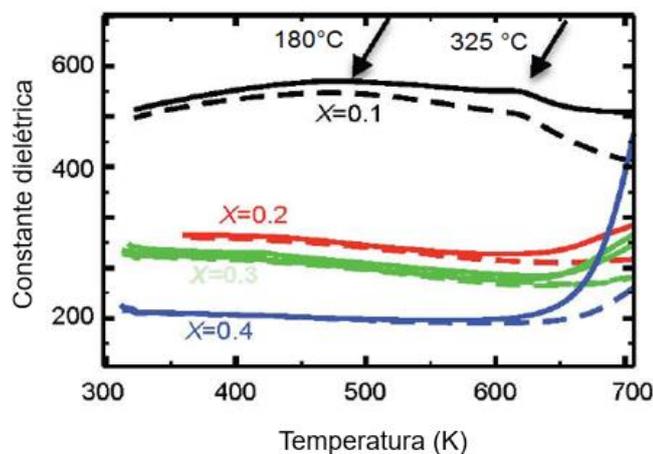


Figura 4.21 Resultados da dependência da constante dielétrica com a temperatura para as amostras de KBNNO de composições  $x=0,1$  a  $0,4$  obtidos por Grinberg et al [28]. Anomalias são identificadas na amostra  $x=0,1$  em torno de  $450$  e  $600\text{K}$ , indicando presença de transição da fase tetragonal para a cúbica ([28]). As curvas contínuas indicam aquecimento ao passo que as tracejadas indicam resfriamento.

A Figura 4.22, Figura 4.23, Figura 4.25 e Figura 4.26 ilustram o comportamento da permissividade elétrica (componentes real e imaginária) e do fator de perda em função da temperatura e frequência para a amostra de KBNNO ( $x=0,1$ ) sintetizada por SCS neste trabalho. É possível notar na Figura 4.22 uma anomalia bem intensa durante o aquecimento até cerca de  $600\text{K}$ . No entanto, acredita-se que o aumento expressivo de  $\epsilon'$  nesta faixa de temperatura possa ser decorrente de água “ligada”, já que no resfriamento essas anomalias não estão mais presentes. Através da curva de aquecimento, portanto, é difícil afirmar se estão ocorrendo ou não transições de fase. Por outro lado, isolando as curvas de resfriamento (Figura 4.23-a), de fato é possível ver que a baixas frequências ( $100\text{ Hz}$  e  $1\text{ kHz}$ ) estão presentes descontinuidades discretas na forma de ombros entre  $500$  e  $650\text{K}$ , dependendo da frequência. Com o aumento da frequência essas anomalias se alargam, até ficarem imperceptíveis para frequências acima de  $10\text{ kHz}$ . Particularmente para  $500\text{ Hz}$  e  $1\text{ kHz}$ , o “pico” dessa anomalia encontra-se em torno de  $600\text{K}$ , próximo ao valor encontrado por

Grinberg et al [28]. No entanto, enquanto na Figura 4.21 se observa estabilidade da constante dielétrica ao longo da temperatura, na amostra obtida neste trabalho por SCS  $\epsilon'$  cresce continuamente com o aumento de temperatura. Comportamento semelhante é observado em materiais ferroelétricos relaxadores e geralmente o fenômeno é relacionado ao aumento da condutividade elétrica DC do material [92].

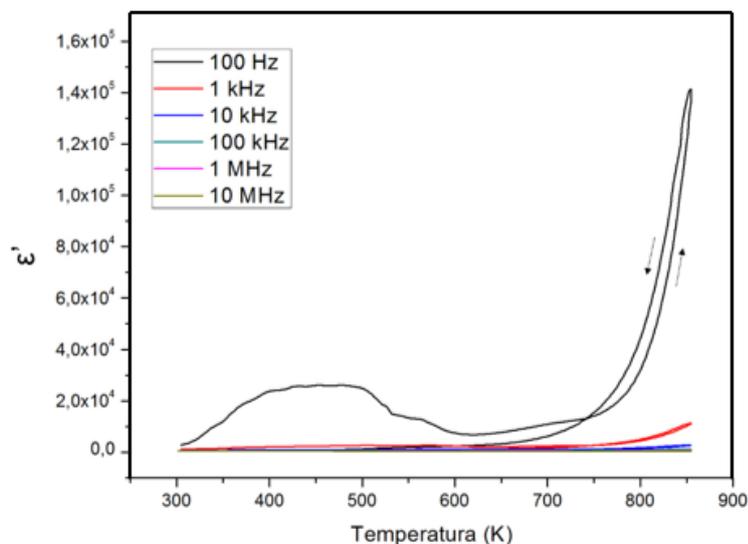


Figura 4.22 Variação da constante dielétrica da KBNNO com a temperatura. Os sentidos de aquecimento e resfriamento estão indicados pelas setas. A anomalia intensa observada no aquecimento sob frequência de 100 Hz não é reprodutiva no resfriamento, o que indica que possa estar vinculada à presença de água na amostra.

É possível ainda notar na Figura 4.23-b que  $\epsilon''$  cresce continuamente a partir de 550K, indicando o aparecimento de perdas termicamente ativadas.

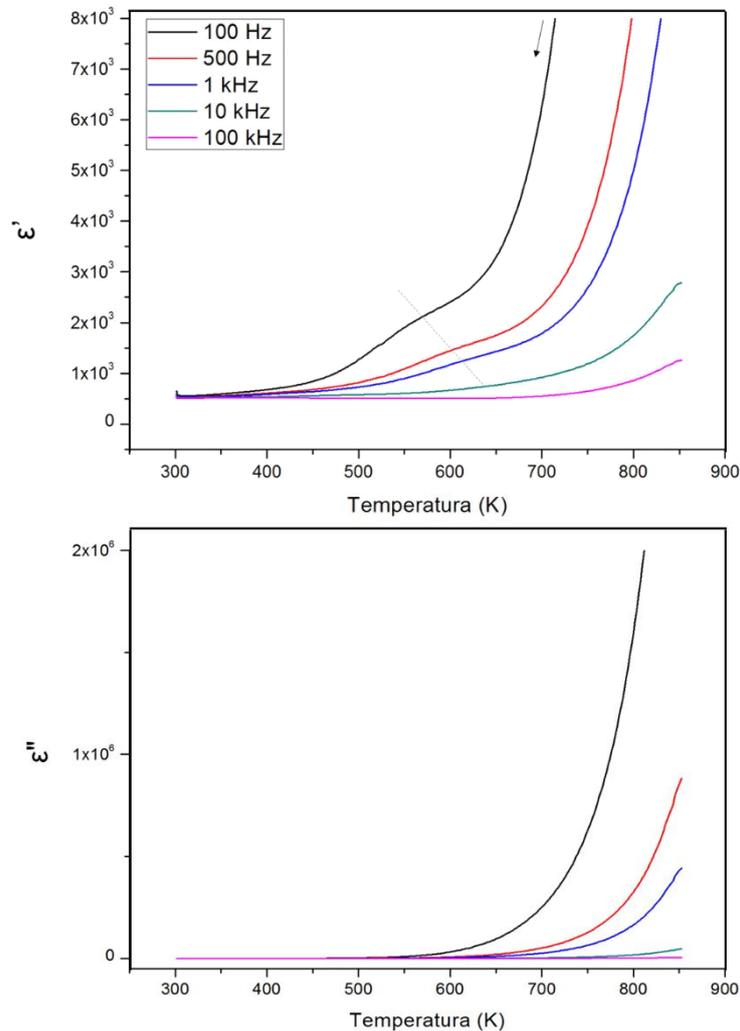


Figura 4.23 Comportamento das componentes real (a) e imaginária (b) da constante dielétrica da amostra de KBNNO durante o resfriamento. É possível notar uma anomalia entre 500 e 650K para frequência de 100 Hz, que se alarga e desloca para maiores temperaturas com o aumento da frequência. O pico da anomalia a 1 KHz encontra-se em torno de 600K, temperatura próxima ao valor encontrado por Grinberg et al ([28]).

Em materiais com baixos valores de condutividade DC, ou seja, quando as perdas são puramente decorrentes de processos de relaxação, a dependência de  $\tan \delta$  com a temperatura e frequência apresenta um máximo bem definido, conforme mostrado na Figura 4.24.

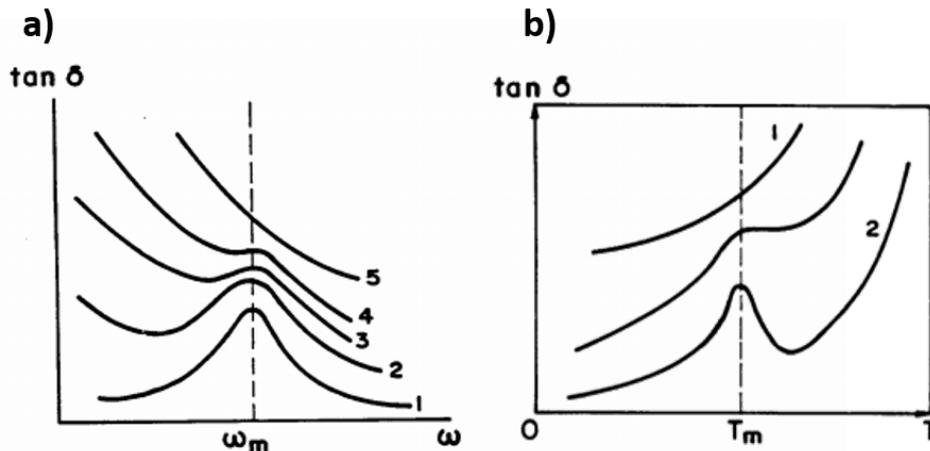


Figura 4.24 (a) Dependência de  $\tan \delta$  com a frequência para dielétricos com diferentes condutividades ôhmicas (DC). A condutividade aumenta da curva 1 para a 5. (B) Dependência de  $\tan \delta$  com a temperatura para dielétricos com diferentes condutividades ôhmicas (dc). A condutividade aumenta da curva 2 para a 1 ([92]).

Perdas relacionadas a processos de relaxação são comumente sobrepostas por perdas de condução DC. Desta forma, as curvas de  $\tan \delta$  variam com a frequência assumindo formas representadas pelas curvas 2 a 4 na Figura 4.24-a ou formas da curva 1 ou intermediárias entre 1 e 2 na Figura 4.24-b, no caso da variação com a temperatura.

A Figura 4.25 apresenta a dependência de  $\tan \delta$  com a temperatura para a amostra de KBNNO sintetizada neste trabalho, sendo possível observar um pico em 725K para uma frequência de 100 Hz. As curvas referentes às maiores frequências indicam que esses picos se deslocam para maiores temperaturas quanto maior a frequência. Devido à limitação do equipamento, não foi possível avaliar a medida para maiores temperaturas. No entanto, a obtenção, em estudos futuros, da magnitude dos picos de  $\tan \delta$  com o aumento da frequência poderá indicar se as perdas estão vinculadas, por exemplo, à condução por saltos (*hopping*) ou à polarização interfacial (efeito de Maxwell-Wagner). Isso é possível pois esses efeitos são comumente relacionados a regiões de baixa ou alta frequência. Por exemplo, o aumento da magnitude do valor de máximo de  $\tan \delta$  com a frequência geralmente indica que as perdas estão vinculadas ao

aumento de condução por saltos. Por outro lado, quando as perdas estão vinculadas à polarização interfacial de Maxwell-Wagner, maiores valores de máximo de  $\tan \delta$  são encontrados para menores frequências [93].

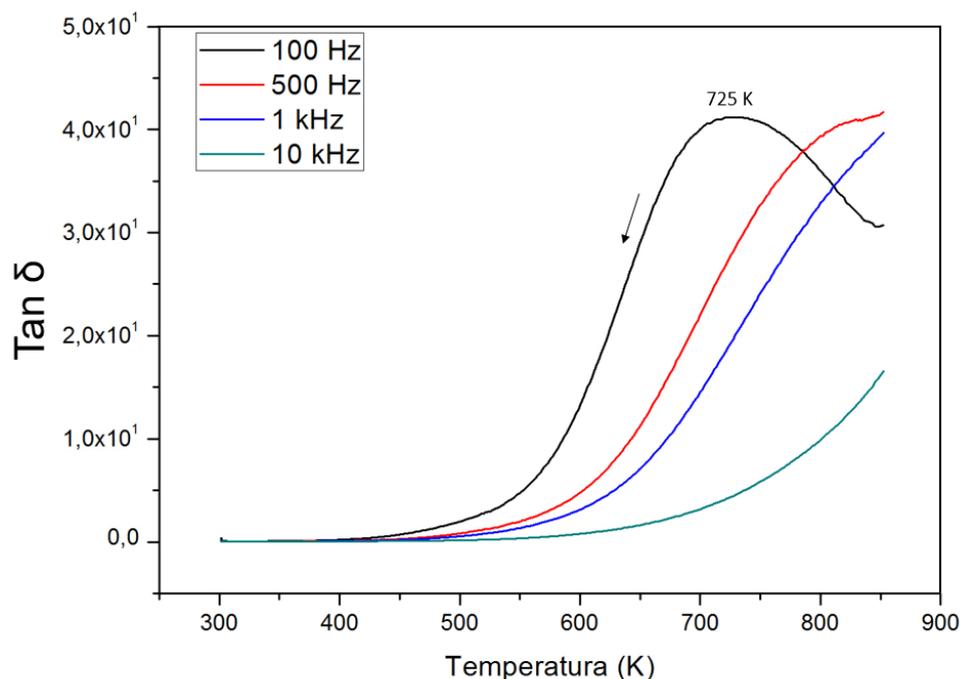


Figura 4.25 Curvas de  $\tan \delta$  obtidas para a amostra de KBNNO sob frequências entre 100 Hz e 10 kHz durante o resfriamento. É possível notar um pico bem definido a 725K para uma frequência de 100 Hz. Para maiores frequências, as curvas indicam que os picos são deslocados para maiores temperaturas.

Observa-se que a constante dielétrica diminui muito discretamente com o aumento da frequência à temperatura ambiente, reduzindo de um valor de 567 a 498 ao longo da faixa de frequência analisada (Figura 4.26). O valor de  $\tan \delta$  também decresce com o aumento da frequência, mantendo-se abaixo de 0,1 e estabilizando-se em cerca de 0,02 a partir de 10 kHz, indicando que o material apresenta baixas perdas dielétricas à temperatura ambiente. Acredita-se que o pico de  $\tan \delta$  esteja deslocado para frequências menores do que as avaliadas durante o ensaio.

O ligeiro aumento da constante dielétrica a baixas frequências pode ser atribuído à polarização interfacial, às vacâncias de oxigênio que se movem em direção aos contornos de grão formando dipolos responsáveis pela relaxação, ou à polarização nas interfaces entre as amostras e os eletrodos. A polarização interfacial tende a ocorrer em baixas frequências decorrente de regiões de acúmulo de carga capazes de serem polarizadas em menores frequências. Com o aumento da frequência, a polarização não ocorre mais e a constante dielétrica cai [94].

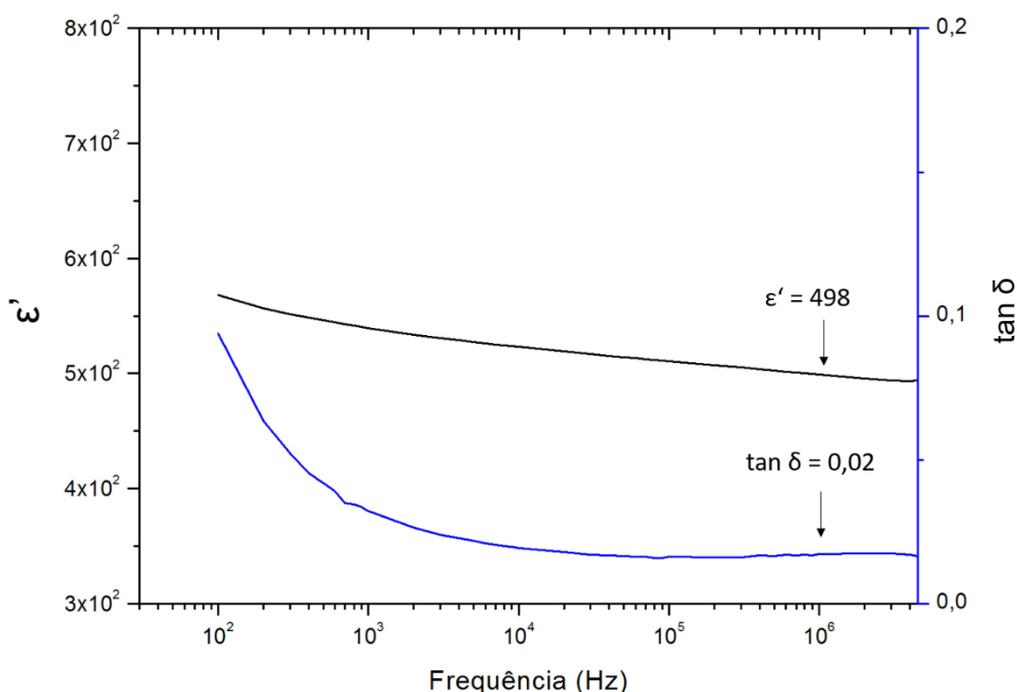


Figura 4.26 Comportamento da constante dielétrica e tangente de perda com a frequência para a amostra KBNNO ( $x=0,1$ ) sintetizada por SCS.

Os resultados obtidos para a amostra KBNNO ( $x=0,1$ ) sintetizada por combustão indicam concordância com o resultado obtido por Grinberg et al [28], prevendo a presença de anomalias em torno de 600K, as quais podem estar relacionadas à transição da fase tetragonal para a cúbica. Para confirmação da presença de ferroeletricidade, serão necessários estudos futuros.

#### 4.1.10 Conclusões parciais sobre a síntese da KBNNO por SCS

A síntese por combustão em solução se mostrou efetiva para obtenção da KBNNO em temperaturas e tempos inferiores com relação à síntese no estado sólido, empregada originalmente na obtenção deste material. Apesar do sucesso na obtenção da fase e de este trabalho reportar pela primeira vez a obtenção da KBNNO via SCS, essa rota se mostrou aberta a melhorias que possibilitem a obtenção de pós com menor tamanho de partícula e formação da fase pura, sem a presença de fases secundárias. As particularidades da solução precursora ao se utilizar o oxalato amoniacal de nióbio abrem espaço para estudos mais aprofundados com respeito à influência deste composto em aspectos como estabilidade do sistema e exotermia da reação de combustão.

Os difratogramas de raios X indicaram a obtenção do padrão característico da KBNNO, com a presença de fases secundárias, também reportadas durante a síntese deste material por outros autores. As propriedades ópticas indicam absorção nas regiões de comprimento de onda de 300 a 800 nm, com picos de absorção em 360 nm (3,44 eV), 430 nm (2,88 eV) 640 nm (1,93 eV) e 720 nm (1,72 eV). O niobato de potássio não dopado (KNbO<sub>3</sub>), por outro lado, não absorve em comprimentos de onda superiores a 400 nm (3,01 eV). Quando irradiado com um laser de 532 nm (2,33 eV), e, portanto, de comprimento de onda dentro da faixa do visível, a KBNNO sintetizada neste trabalho emite um espectro de fotoluminescência com pico bem definido em 1,91 eV e 1,4 eV, confirmando a contribuição na absorção da radiação nesta faixa do espectro.

O comportamento da constante dielétrica com a temperatura e frequência indica similaridade com as observadas para este material, sendo necessários estudos futuros para confirmar a presença de ferroeletricidade. A dificuldade com a deposição de eletrodos através da litografia por feixe de elétrons impossibilitou a caracterização das propriedades fotovoltaicas das pastilhas sinterizadas.

## 4.2 KBFO

### 4.2.1 Síntese da KBFO por combustão em solução

Os reagentes utilizados para síntese da  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  (KBFO) estão listados na Tabela 4.6. Como precursores metálicos foram utilizados somente nitratos e como combustível foi utilizada a ureia. A partir das valências dos elementos individuais, calculou-se valência de cada composto, também contidas na tabela.

A quantidade de combustível necessária para síntese foi calculada com base na química dos propelentes e valências dos componentes oxidantes e redutores, conforme explicado na Seção 4.1.1.

Tabela 4.6 Reagentes utilizados na síntese da KBFO e respectivas valências

Composto	Fórmula	Valência
Nitrato de potássio	$\text{K}(\text{NO}_3)$	-5
Nitrato de bismuto pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-15
Nitrato de ferro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-15
Ureia	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	+6

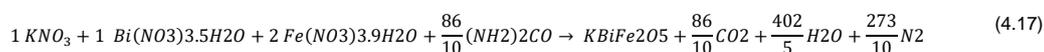
Conforme visto na tabela, os nitratos possuem valência negativa, e portanto caráter oxidante, ao passo que a ureia apresenta valência positiva e caráter redutor. Assim, a aplicação da teoria da química dos propelentes considerando os precursores metálicos na proporção 1:1:2 (K:Bi:Fe) permite determinar o teor de ureia necessário com base no balanço total das valências dos compostos oxidantes e redutores da mistura:

$$1(-5) + 1(-15) + 2(-15) + x(+6) = 0 \quad (4.14)$$

$$-50 + 6x = 0 \quad (4.15)$$

$$x = 8,6 \text{ mol de ureia} \quad (4.16)$$

O valor de 8,6 mol de ureia calculado deve ser suficiente para completar a decomposição dos compostos, gerar os gases correspondentes e elevar a temperatura de forma a promover a formação da KBFO segundo a reação abaixo:



Ao contrário da solução precursora da KBNNO, a solução dos precursores da KBFO rapidamente se torna homogênea, mantendo-se um tempo de mistura de 2h a 60°C para garantir a solubilização de todos os componentes. A temperatura da chapa de aquecimento é continuamente aumentada até 400°C, ocorrendo o processo de evaporação da água. Não foram observadas precipitações durante esta etapa.

Foi também realizado um teste inicial onde se verificou que somente o calor fornecido pela chapa não era suficiente para dar início à combustão. Desta forma, adotou-se então o aquecimento da chapa combinado com a transferência para um forno pré-aquecido, como realizado na síntese da KBNNO. Deu-se prosseguimento ao processo e após a evaporação da água o sistema ganha um aspecto viscoso, sendo o cadinho transferido para o forno pré-aquecido a 400°C e mantido nesta temperatura por 15 minutos após o término da combustão.

Foi observado que a razão estequiométrica ( $\varphi=1$ ) foi suficiente para permitir a decomposição e gerar o calor necessário para ocorrência da combustão propriamente dita. A ignição se mostrou bastante intensa, com ocorrência de explosão e duração muito rápida (cerca de 5 segundos) (Figura 4.27). Ao final do processo, notou-se a presença de aglomerados bem mais resistentes que aqueles formados durante a síntese da KBNNO. A formação de tais aglomerados é típica de combustões muito intensas. A evolução de gases é alta, mas a rápida ignição e temperatura elevada tendem a pré-sinterizar as partículas, reduzindo a área superficial do pó. Além disso, reações muito violentas, com explosão, podem ejetar parte do meio reacional para fora do cadinho, ocasionando perda de material e variações na estequiometria do produto final.

De forma a tentar controlar a exotermia da reação, foi avaliada a redução do teor de ureia em 10% ( $\varphi = 1,1$ ) e 20% ( $\varphi = 1,2$ ). Para  $\varphi = 1,1$ , a reação ainda se manteve bastante intensa, com explosão, mas aparentemente menos intensa que para a reação com  $\varphi = 1$ . No entanto, a redução do teor de ureia em 20% ( $\varphi = 1,2$ ) não foi suficiente para promover a combustão. Estes resultados encontram-se resumidos na Tabela 4.7. Uma alternativa futura pode ser a busca por outros combustíveis que possam resultar em uma combustão mais controlada, evitando a formação de aglomerados muito fortes e permitindo a obtenção de pós com maiores áreas superficiais.



Figura 4.27 Imagens da reação de síntese da KBFO por SCS.

Tabela 4.7 Parâmetros avaliados na síntese da KBFO por SCS.

Teor de uréia ( $\varphi$ )	Tempo de homogeneização	Aspecto da solução	Combustão
1	2 horas	Homogêneo	Muito intensa
1,1	2 horas	Homogêneo	Intensa
1,2	2 horas	Homogêneo	Não ocorreu

Os produtos obtidos ao final do processo de combustão para  $\varphi=1$  e  $\varphi=1,1$  estão mostrados na Figura 4.28. Conforme dito anteriormente, para a razão estequiométrica foram obtidos aglomerados fortes, difíceis de moer manualmente com o almofariz e pistilo. Os aglomerados formados na síntese com teor reduzido de ureia se mostraram menos resistentes, mais facilmente quebráveis. Também é possível notar a presença de diversos pontos escuros ao redor do cadinho, decorrentes do espalhamento do meio reacional durante a combustão violenta. Novamente, isto pode acarretar em variações de estequiometria e formação de fases secundárias no pó obtido.

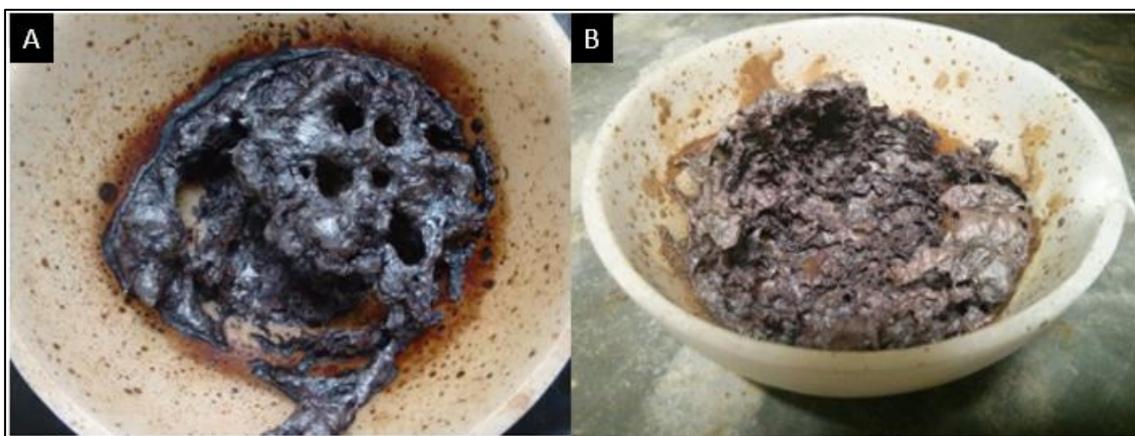


Figura 4.28 Aspecto do produto obtido na combustão dos precursores da KBFO para razão: (A)  $\varphi = 1$  e (B)  $\varphi=1,1$

Após a desaglomeração manual, obteve-se um pó de coloração marrom, cujo aspecto encontra-se mostrado na Figura 4.29.



Figura 4.29 Aspecto do pó obtido na combustão dos precursores da KBFO após desaglomeração manual em almofariz.

O pó obtido após combustão foi manualmente macerado em almofariz e passado em peneira malha 325. Este procedimento foi realizado para caracterização através das técnicas de difração de raios X (DRX) e TG/DSC.

#### 4.2.2 DRX do pó de KBFO

O difratograma de raios X do pó obtido após combustão (Figura 4.30) mostra que a fase KBFO não foi cristalizada durante a reação. As diversas reflexões basais tornam difícil a identificação das fases presentes. No entanto, estão indicados nos difratogramas picos característicos da ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) e óxidos dos metais contidos nos precursores que podem estar presentes no pó obtido. Esse resultado mostra que é necessária uma etapa adicional de calcinação posterior à combustão para obtenção da fase KBFO.

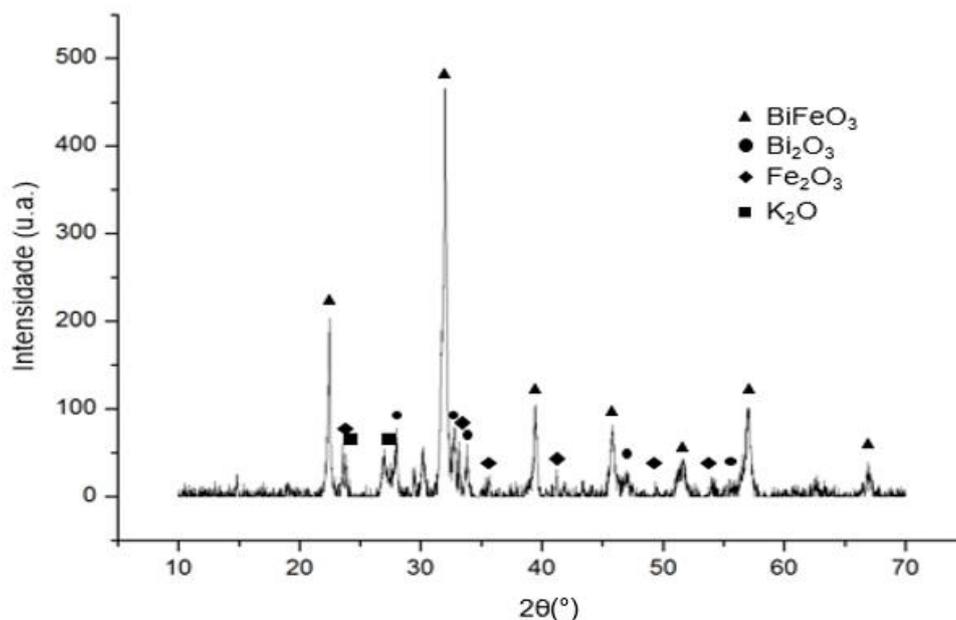


Figura 4.30 DRX do pó obtido na combustão dos precursores da KBFO. Estão mostrados os picos referentes às diversas fases formadas após a combustão, compostas em sua maioria de ferrita de bismuto não dopada ( $\text{BiFeO}_3$ ) e óxidos metálicos.

#### 4.2.3 DSC/TG do pó de KBFO

O ensaio de DSC/TG foi realizado de forma a caracterizar o comportamento térmico do material e identificar a temperatura de calcinação mínima para cristalização da KBFO, uma vez que o DRX do pó obtido na combustão indicou que esta fase não foi formada durante a síntese por combustão. Além disso, o ensaio também fornece informações a respeito da presença de compostos não reagidos e resíduos que permaneceram após a reação.

É possível verificar no resultado (Figura 4.31) que durante o ensaio foi registrada uma perda de massa inicial até cerca de  $150^\circ\text{C}$ , o que está relacionado à perda de água adsorvida nas partículas do pó. Há a presença de um pico endotérmico bem definido em torno de  $250^\circ\text{C}$ , provavelmente decorrente da decomposição de compostos residuais da reação, com correspondente perda de massa em torno de 1,1%. Não são observadas perdas de massa ou picos endotérmicos/exotérmicos até cerca de  $550^\circ\text{C}$ . Em torno de  $646^\circ\text{C}$  é observado um pico exotérmico com correspondente perda de massa de aproximadamente 5,4%, sendo este evento associado à decomposição das

fases formadas durante a combustão e cristalização da KBFO propriamente dita. Desta forma, verifica-se que são necessárias calcinações em temperaturas superiores a 650°C para obtenção da fase desejada. A massa se mantém estável até cerca de 750°C, temperatura a partir da qual inicia-se uma lenta e discreta perda até a finalização do ensaio. A 800°C, é registrado um pico exotérmico o qual acredita-se ser relacionado à decomposição do material com cristalização de novas fases. Esta suposição está em acordo com o resultado obtido no DRX da amostra calcinada nesta temperatura (Seção 4.2.4).

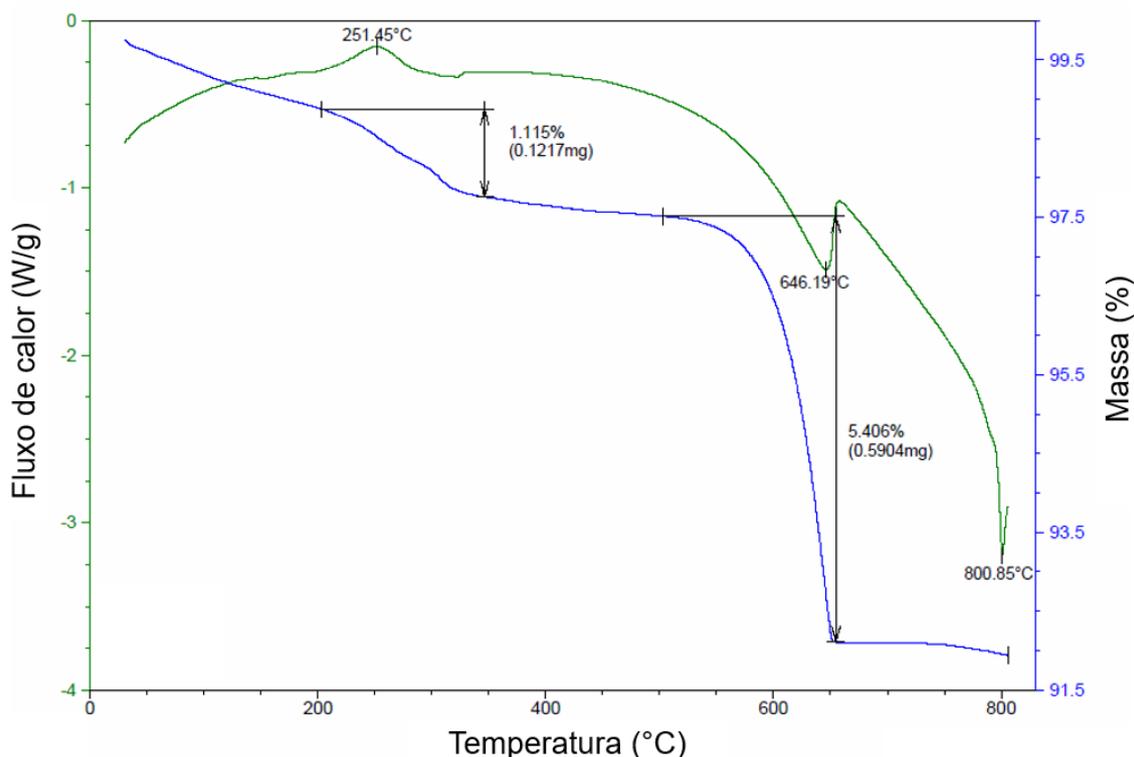


Figura 4.31 Análise de TG/DSC do pó obtido na combustão dos precursores da KBFO.

#### 4.2.4 DRX dos pós de KBFO calcinados

Os pós obtidos na combustão foram calcinados em diferentes tempos e temperaturas, conforme Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Temperaturas de calcinação empregadas na síntese da KBFO

Amostra	Temperatura	Tempo
KBFO 750 10min	750°C	10min
KBFO 750 1h	750°C	1 hora
KBFO 800 1h	800°C	1 hora

Os difratogramas de raios X das amostras de KBFO obtidos por Jalaja et al ([34]) e os obtidos para as amostras calcinadas encontram-se mostrados na Figura 4.32 e Figura 4.33, respectivamente. Nota-se correspondência dos picos indexados por Jalaja com os obtidos por combustão.

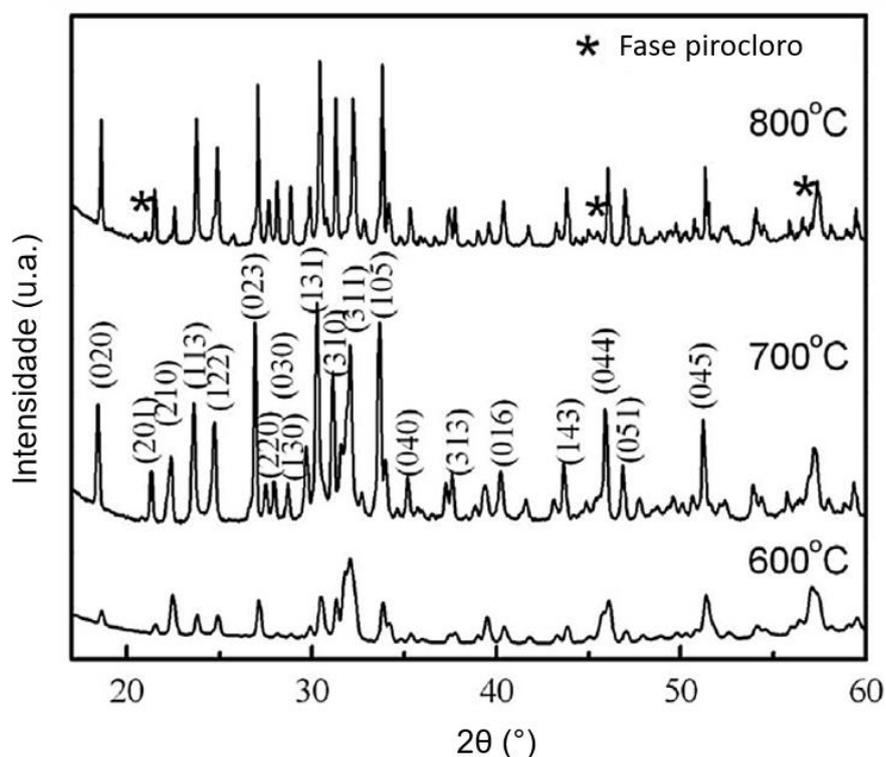


Figura 4.32 DRX da KBFO sintetizada por sol-gel a 600, 700 e 800°C por Jalaja et al. Modificada de [34].

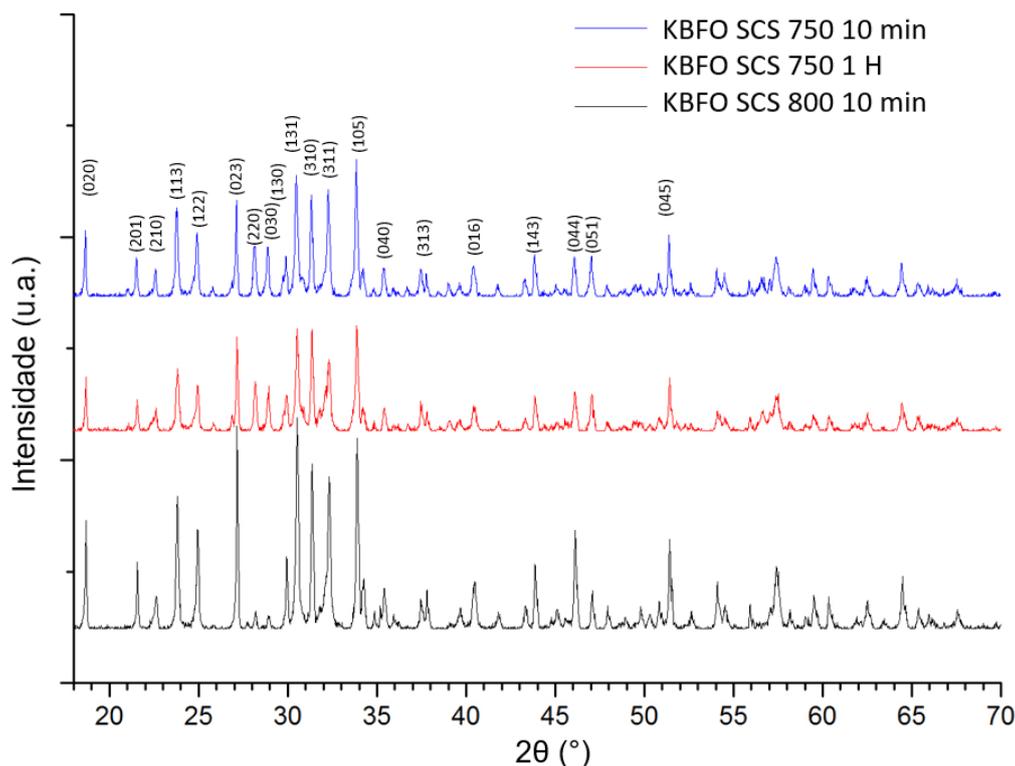


Figura 4.33 DRX das amostras de KBFO calcinadas a 750°C por 10min (KBFO SCS 750 10min), a 750°C por 1h (KBFO 750 1H) e a 800°C por 10 min (KBFO SCS 800 10min).

Os difratogramas mostram que nas temperaturas de calcinação empregadas são observados picos característicos da fase KBFO com estrutura monoclinica ([31]). Visto que não se encontram disponíveis arquivos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) para este material, os difratogramas foram comparados com o resultado obtido por Jalaja et al ([34]). Os picos das amostras calcinadas a 750°C por 10min e 1h coincidem, mostrando que o DRX não identifica a formação de fases secundárias decorrentes de decomposições ao manter o material nesta temperatura no período avaliado. Por outro lado, na Figura 4.34 é possível verificar que a calcinação da amostra a 800°C apresentou alguns picos diferentes com respeito às amostras calcinadas em temperaturas mais baixas. Na Figura 4.34 é possível verificar nos difratogramas das amostras calcinadas a 750°C que estão indicados 2 picos nos ângulos  $2\theta=36,7^\circ$  e  $2\theta=38,5^\circ$ , sinalizados pelas setas, que estão ausentes na amostra calcinada a 800°C. Esta amostra, por sua vez, apresenta 2 picos em

$2\theta=27,7^\circ$  e  $2\theta=35,2^\circ$  também sinalizados, que não estão presentes nas amostras calcinadas a  $750^\circ\text{C}$ .

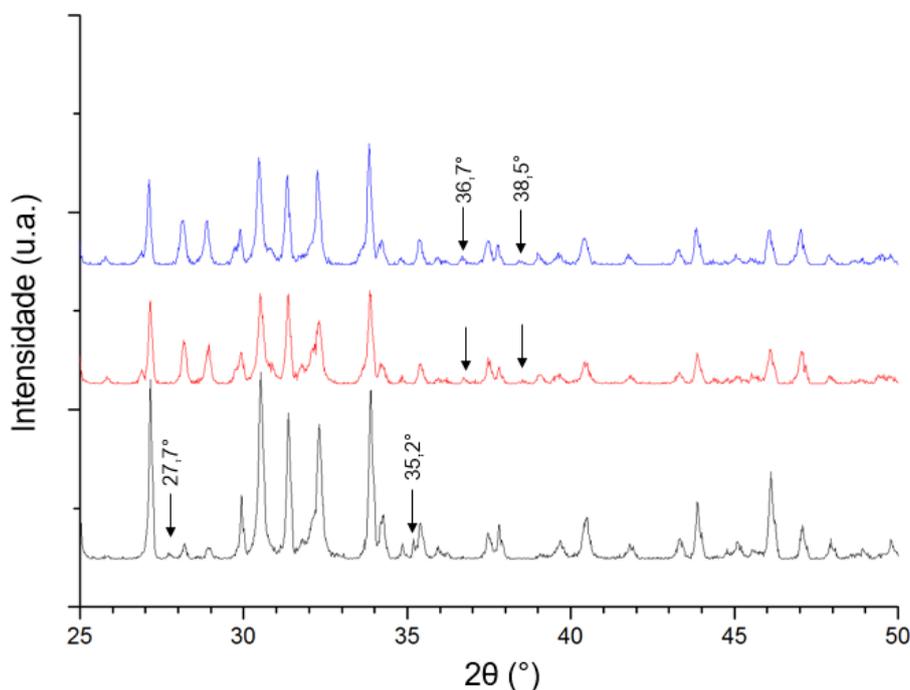


Figura 4.34 Região do DRX das amostras de KBFO calcinadas, onde são indicadas as posições  $2\theta$  distintas entre as amostras calcinadas nas diferentes temperaturas.

Devido ao elevado número de reflexões nos difratogramas e com a base de dados disponível no software Crystallographica Search Match, não foi possível identificar as fases secundárias presentes na amostra calcinada a  $800^\circ\text{C}$ , mas a formação de novas fases nesta temperatura também foi observada por Jalaja et al ([34]). Ao calcinar a amostra a  $800^\circ\text{C}$ , os autores também identificaram a presença de novos picos. Alguns destes, indicados por asteriscos na Figura 4.32, correspondem à fase pirocloro. As caracterizações da KBFO sintetizada neste trabalho indicam similaridade com a suposição de ocorrência de decomposição a  $800^\circ\text{C}$ , já que o resultado de TG/DSC obtido registra um pico exotérmico em torno de  $800^\circ\text{C}$  e presença de novas fases no DRX, ainda que não identificadas. Desta forma, acredita-se que em torno de  $800^\circ\text{C}$  inicia-se decomposição da KBFO com cristalização de novas fases secundárias que, como será visto adiante, afetam fortemente as propriedades ópticas do material.

Diversos trabalhos de síntese da ferrita de bismuto não dopada,  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), registram a decomposição da BFO em óxidos e compostos de outra estequiometria, sendo os mais comuns as fases  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ . A formação destas fases geralmente é atribuída à volatilização do bismuto em temperaturas elevadas de calcinação. A decomposição pode ser afetada por diversos parâmetros diferentes, incluindo a área superficial, taxa de aquecimento, defeitos de superfície, porosidade, tamanho de grão, etc ([95,96]). Além disso, as diferentes metodologias e parâmetros de síntese também afetam a formação e estabilidade do material. Desta forma, acredita-se que as mesmas dificuldades possam ser encontradas para o caso da síntese da KBFO, adicionada também a preocupação com a volatilização do potássio.

Ainda que não tenham sido identificadas, é possível que as fases secundárias formadas a  $800^\circ\text{C}$  advenham de processos de decomposição e cristalização semelhantes às da síntese da BFO. Notou-se que o aspecto da amostra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  era de um início de processo de fusão, interrompido pelo rápido tempo de permanência nesta temperatura (10 minutos). Este fato pode indicar que a decomposição e cristalização de outras fases à essa temperatura ocorre com formação de fase líquida, de forma semelhante reportada por alguns autores na decomposição da  $\text{BiFeO}_3$  na fase rica em ferro  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . São necessários estudos posteriores para o entendimento mais profundo do comportamento e estabilidade da KBFO em altas temperaturas.

É importante ressaltar que o artigo original ([31]) aponta a estrutura monoclinica da KBFO como paraelétrica. No entanto, Jalaja ([34]) também obteve a KBFO com estrutura monoclinica e identificou a presença de propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e fotocatalíticas.

#### **4.2.5 MEV dos pós de KBFO**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite uma análise qualitativa da mudança da morfologia nas diferentes etapas de síntese da KBFO. A morfologia dos pós obtidos na síntese e calcinação estão mostrados nas figuras Figura 4.35, Figura 4.36 e Figura 4.37. São observadas partículas de morfologias e graus de aglomeração diferentes em todas as amostras analisadas.

É possível notar na micrografia do pó obtido na combustão (Figura 4.35) a presença de grandes poros no interior dos aglomerados. A formação dessas estruturas é atribuída ao elevado volume de gás formado durante a combustão. No entanto, claramente a evolução dos gases não foi suficiente para evitar a formação de agregados devido à elevada temperatura atingida durante a reação, havendo pré-sinterização das partículas, cujas dimensões encontram-se na faixa de 3 a 110  $\mu\text{m}$ .

Ao calcinar o pó a 750°C por 10min, as partículas adquirem o aspecto da Figura 4.36 a e b, onde são observados grãos de formatos mais arredondados. As dimensões das partículas encontram-se na faixa de 7 a 150  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, foi possível identificar a presença de grãos pequenos com morfologias mais alongadas, indicados na Figura 4.36-C. Por EDS tem-se que a composição geral da amostra é muito próxima da estequiometria desejada (Figura 4.36-D). Por outro lado, a análise elementar pontual na região de grãos alongados indica que se trata de uma composição mais rica em ferro em detrimento de potássio, conforme indicado Figura 4.36-E.

Na Figura 4.37-a encontra-se a micrografia da amostra calcinada a 800°C, cujas partículas possuem dimensões na faixa de 2 a 240  $\mu\text{m}$ . São observadas na amostra regiões com grande concentração de partículas de morfologia alongada (Figura 4.37-b e c), cujas larguras encontram-se na faixa de 150 e 500 nm. A composição geral da amostra (Figura 4.37-D) calcinada a 800°C mantém uma razão entre os elementos relativamente próxima da estequiometria K:Bi:Fe = 1:1:2. Por outro lado, o EDS pontual nas regiões de grãos alongados indica praticamente ausência de potássio e uma razão Fe:Bi próxima de 1:1. Desta forma, acredita-se que parte da decomposição nesta temperatura seja ocasionada pela perda de potássio ou ainda que esta fase seja formada a partir das fases secundárias presentes a 750°C que já apresentavam teor reduzido de K. mas é possível que em tempos mais longos o material fosse continuamente se decompondo até ter suas propriedades deterioradas. No entanto, apenas 10min nesta temperatura foram suficientes para prejudicar as propriedades ópticas do material, conforme será visto nos resultados do ensaio de espectroscopia UV-Vis.

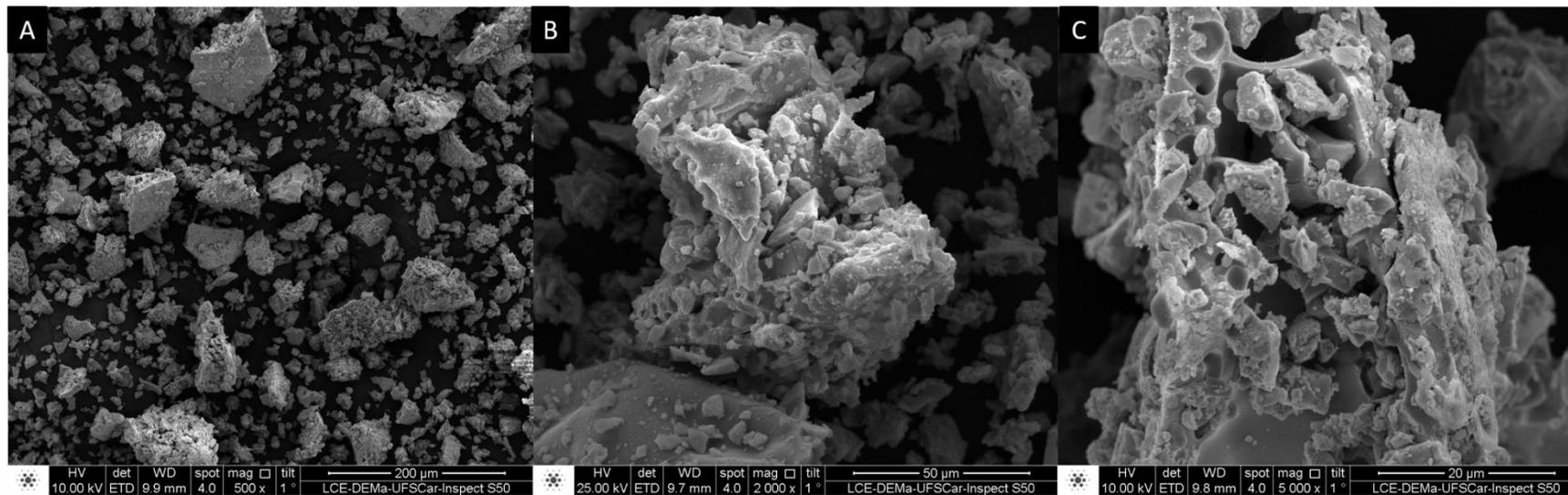


Figura 4.35 Morfologia do pó obtido na combustão dos precursores da KBFO. As partículas possuem dimensões na faixa de 3 a 110  $\mu\text{m}$ .

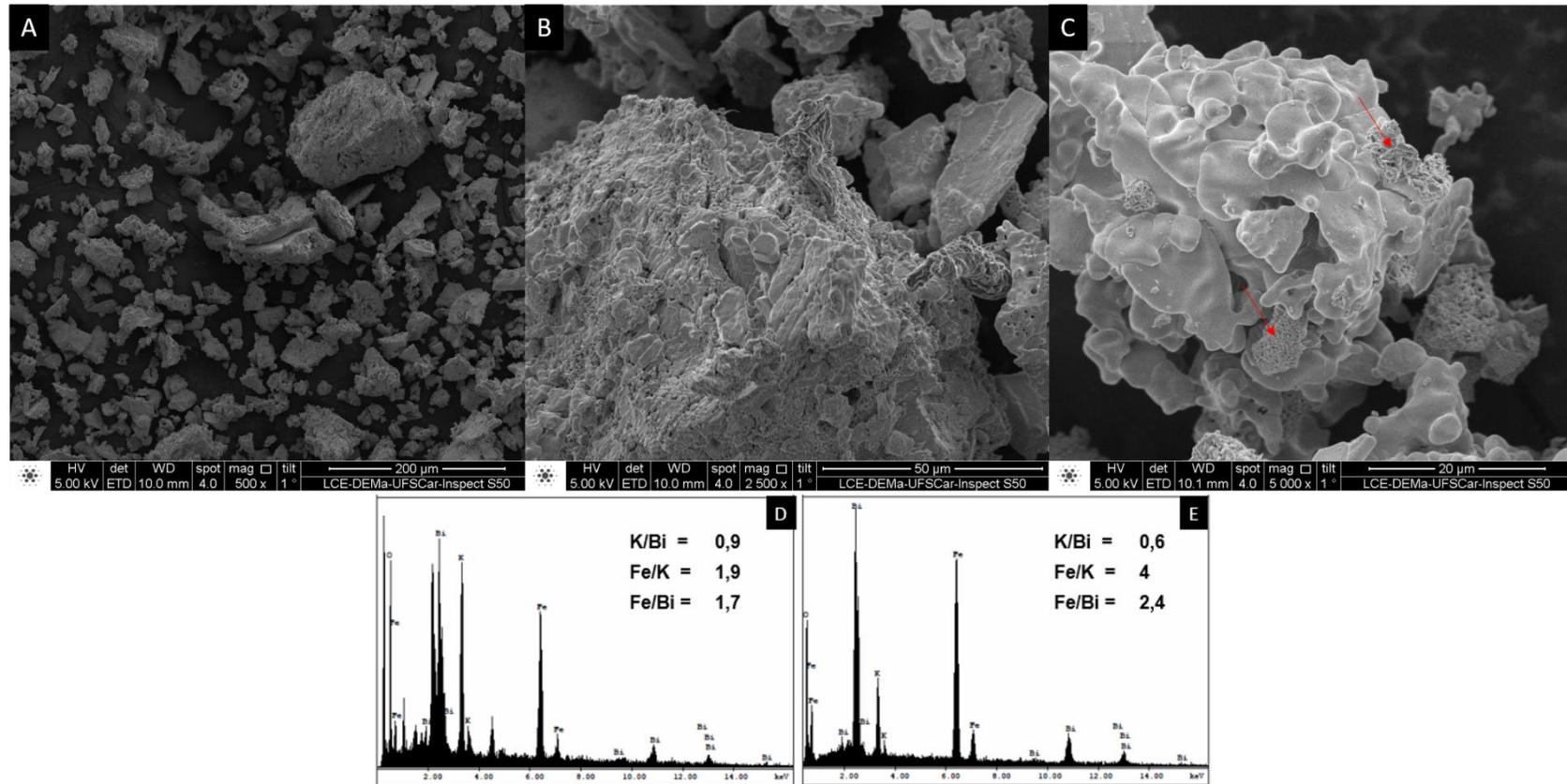


Figura 4.36 Morfologia do pó de KBFO calcinado a 750°C (A-C). EDS, evidenciando a diferença entre a composição química geral encontrada na amostra (A) e a composição química nas regiões indicadas pelas setas vermelhas (E). O EDS mostra que a composição geral da amostra se aproxima da estequiometria desejada, ao passo que a região indicada com setas vermelhas apresenta uma composição mais rica em ferro e mais pobre em potássio. As partículas possuem dimensões na faixa de 7 a 150  $\mu\text{m}$ .

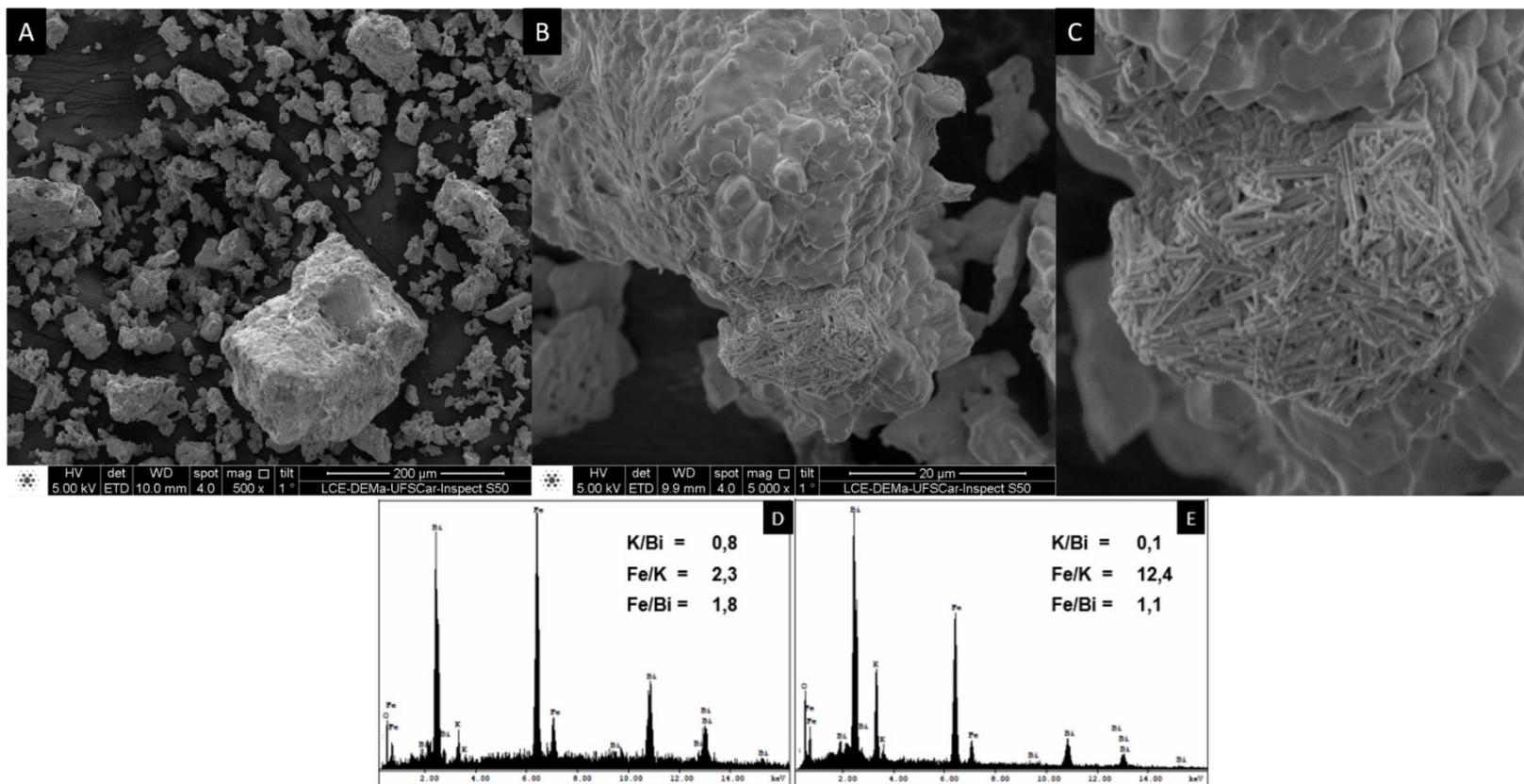


Figura 4.37 Morfologia do pó de KBFO calcinado a 800°C (A-C). EDS, evidenciando a diferença entre a composição química geral encontrada na amostra (A) e a composição química nas região da figura C. O EDS mostra que a composição da região C, com morfologia em formato de agulhas, é uma região extremamente deficiente em potássio e com teor de ferro e bismuto bastante próximo. As partículas possuem dimensões na faixa de 2 a 240  $\mu\text{m}$  e as agulhas possuem larguras na faixa de 150 a 500 nm.

#### 4.2.6 Espectroscopia UV-Vis dos pós de KBFO calcinados

A Figura 4.38 mostra o espectro de absorção das amostras de KBFO calcinadas a 750 e 800°C.

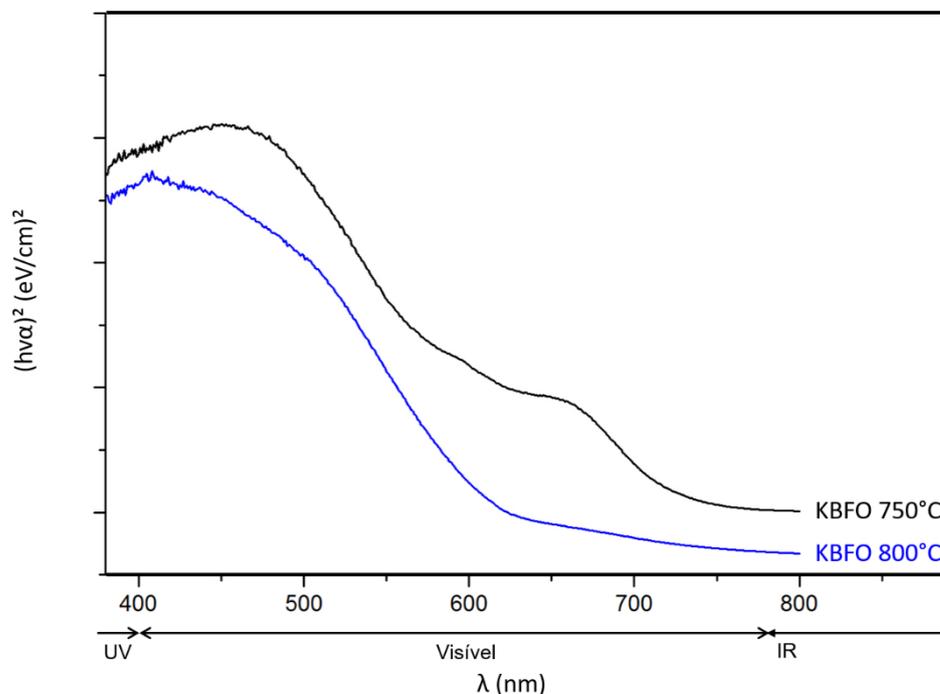


Figura 4.38 Espectro de absorção UV-Vis para as amostras KBFO calcinadas a 750°C e 800°C

É possível notar uma maior absorção da radiação na faixa do visível para a amostra calcinada a 750°C quando comparada à amostra calcinada a 800°C, principalmente para comprimentos de onda superiores a 600 nm (~2,1 eV). O gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  (Figura 4.39) permitiu calcular valores de *band-gap* de 1,7 eV para a amostra calcinada a 750°C e de 1,93 eV para a amostra calcinada a 800°C, portanto menores que o que o da ferrita de bismuto não dopada,  $\text{BiFeO}_3$  (2,7 eV). Os valores dos coeficientes da reta tangente e *band gap* obtido a partir da extrapolação destas retas para  $y=0$  encontram-se listados na Tabela 4.9.

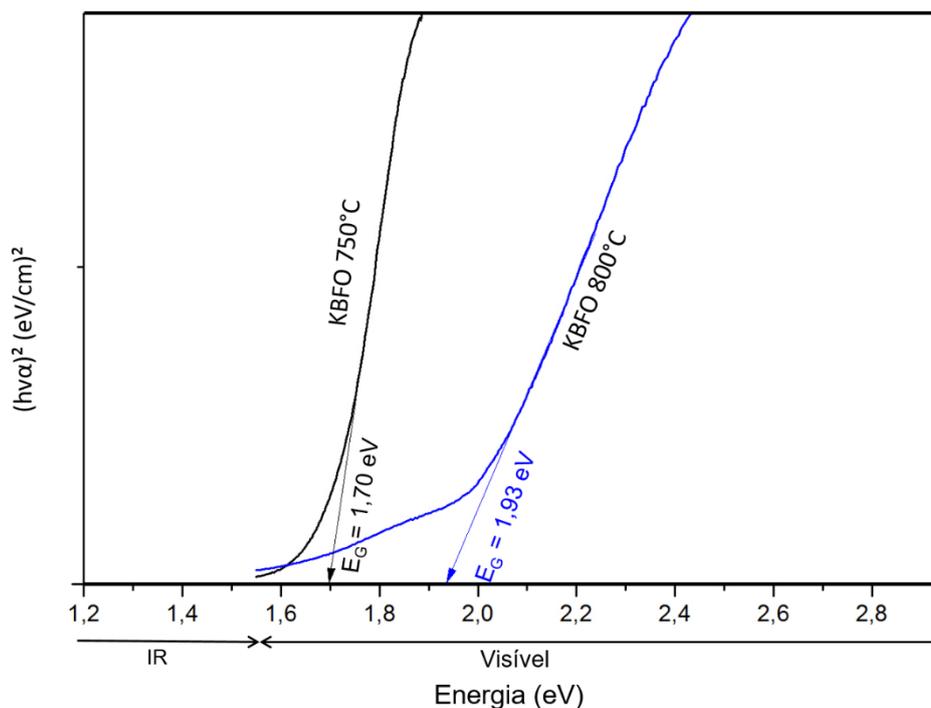


Figura 4.39 Gráfico da função de Kubelka-Munk versus  $h\nu$  para as amostras KBFO calcinadas a 750°C e 800°C

Tabela 4.9 Coeficientes das retas tangentes no gráfico de Kubelka-Munk versus  $h\nu$  para as amostras KBFO calcinadas a 750°C e 800°C e respectivos band-gap obtidos.

Amostra	a (eV/cm) <sup>2</sup>	b (eV/cm <sup>2</sup> )	E <sub>g</sub> (eV)
KBFO 750°C	-191,56	112,52	1,70
KBFO 800°C	-771,00	398,64	1,93

É possível que temperaturas mais elevadas permitam a obtenção da fase com menor *band-gap*, conforme reportado por outros autores ([32,34]). No entanto, as características intrínsecas do pó aqui sintetizado não permitem a elevação da temperatura por conta dos processos decomposicionais que foram registrados acima de 800°C.

#### 4.2.7 Ensaio de dilatométrica óptica da amostra de KBFO

Alguns autores que reportam a síntese da KBFO via estado sólido identificam como 850°C a temperatura ótima para obtenção da fase ([31,32]).

Conforme resultados de DSC/TG e DRX, o comportamento do material sintetizado por combustão é diferenciado, sendo que temperaturas acima de 800°C são prejudiciais às propriedades do material. Assim, as temperaturas para obtenção de amostras sinterizadas serão particulares para o material sintetizado via SCS. Desta forma, fez-se o estudo do comportamento de sinterização da KBFO através do ensaio de dilatométrica óptica (Figura 4.40).

Durante o aquecimento da amostra, nota-se que a densificação tem início em torno de 700°C e apresenta um estreito intervalo de retração. Em torno de 800°C, dá-se início uma rápida expansão, com início da fusão a 850°C, indicando que a obtenção de amostras sinterizadas de alta densidade devem ser obtidas em temperaturas inferiores a 800°C. Em torno de 770°C obtém-se a taxa máxima de retração da amostra, sendo esta temperatura adotada para início do estudo de sinterização da KBFO neste trabalho.

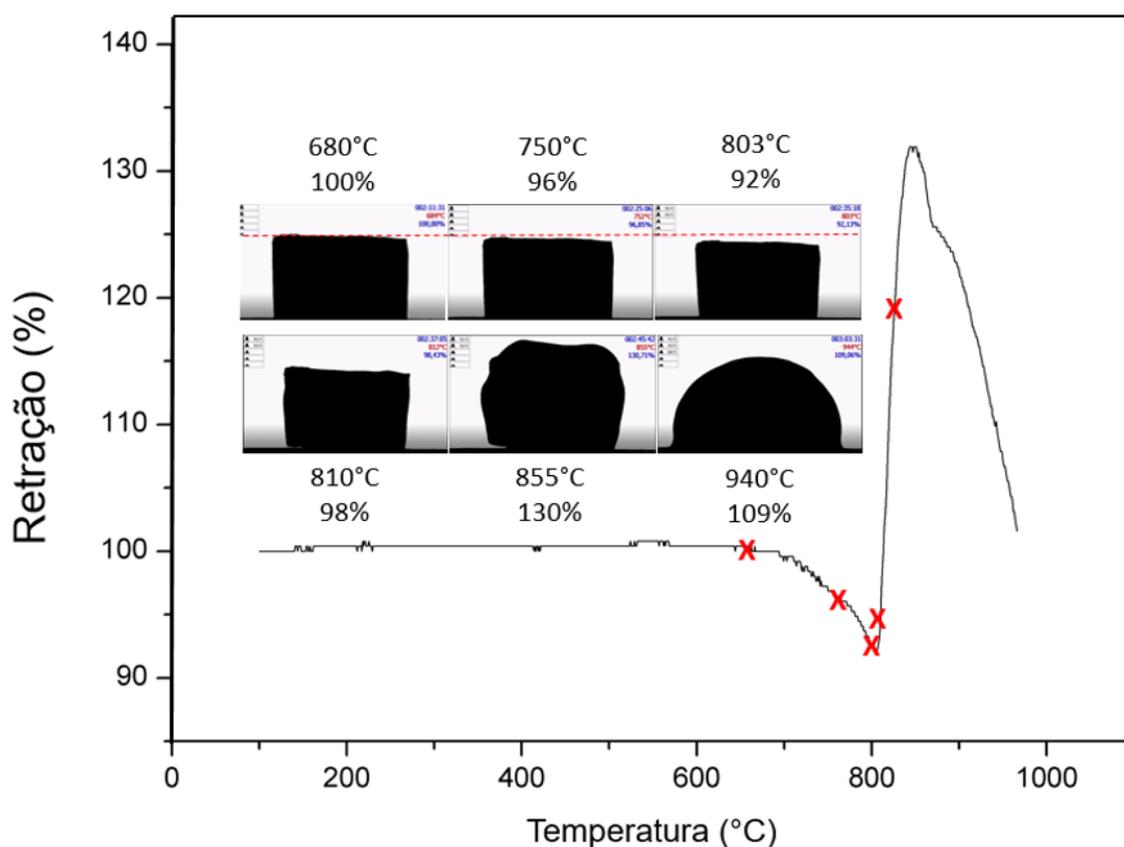


Figura 4.40 Curva de retração da amostra de KBFO obtida pelo ensaio de dilatométrica óptica. Cada quadro acima da curva mostra a imagem da amostra em determinada temperatura com a respectiva dimensão, em porcentagem, comparativamente às dimensões originais.

#### 4.2.8 Sinterização e densidade aparente das amostras de KBFO

As amostras de KBFO foram sinterizadas nas temperaturas e tempos listados na Tabela 4.10 abaixo. O pó de KBFO apresentou ótima sinterabilidade, atingindo densidades relativas de 96% com relação ao valor teórico de 5,394 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 4.10 Condições de sinterização das amostras de KBFO e respectivas densidades relativas obtidas.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (horas)</b>	<b>Densidade relativa</b>
KBFO 770 2H	770	2	57%
KBFO 750 2H	750	2	81%
KBFO 750 1,5H	750	1,5	96%

Além disso, nota-se que a temperatura de 770°C, escolhida pelo ensaio de dilatométrica óptica, claramente não é adequada para obtenção de amostras densas. Comprovou-se que temperaturas mais baixas e tempos menores são de fato melhores para obtenção de alta densificação. Uma variação de apenas 30min entre as duas amostras sinterizadas a 750°C resultou em uma diferença de 15% na densidade, sendo esta maior quando a amostra é sinterizada em tempo menor. Fica claro, então, que ainda que nas análises térmicas não tenham sido identificadas perdas de massa ou picos endotérmicos/exotérmicos a 750°C, são necessários estudos de comportamento térmico a temperaturas constantes, identificando possíveis eventos de decomposição decorrentes, provavelmente, da volatilização do bismuto e potássio.

#### 4.2.9 DRX da amostra de KBFO sinterizada

Foram identificados na pastilha sinterizada a 750°C picos bem definidos da fase KBFO com estrutura monoclinica, sendo indicados na Figura 4.41 os principais planos de difração de acordo com a literatura ([34]).

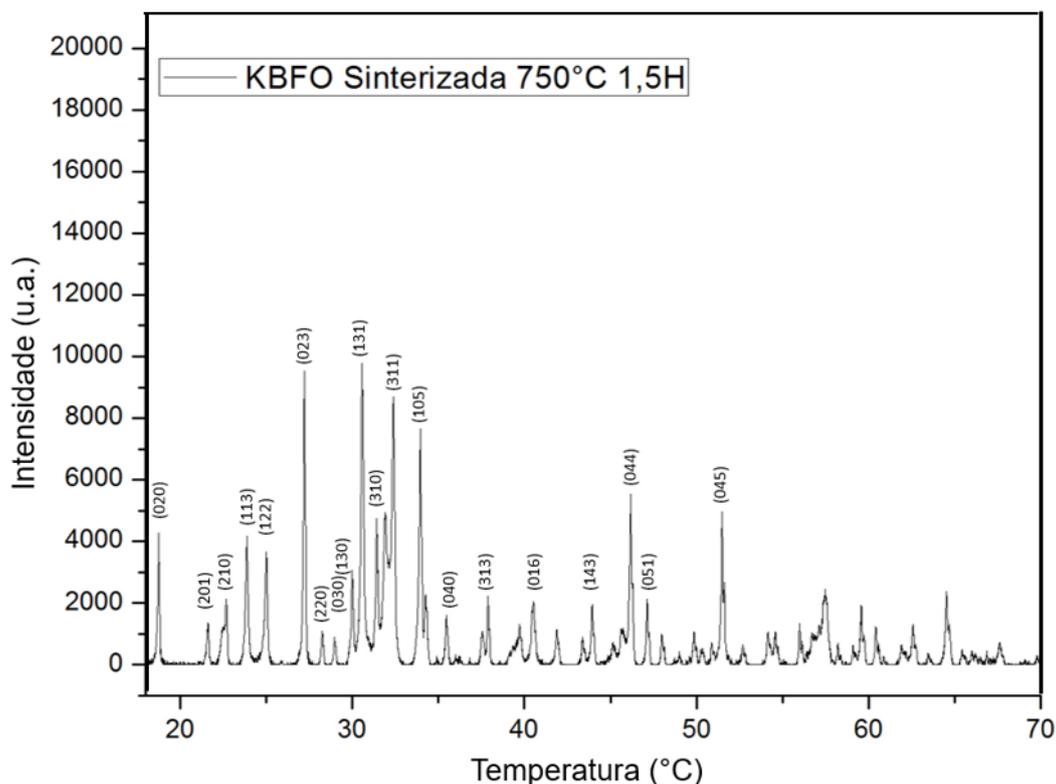


Figura 4.41 DRX da amostra KBFO sinterizada a 750°C por 1,5 hora.

#### 4.2.10 MEV da amostra de KBFO sinterizada

A morfologia da superfície da amostra sinterizada a 750°C está mostrada na Figura 4.42. São observadas duas morfologias diferentes, uma delas sendo composta de grãos irregulares mais arredondados e outra de grãos alongados, randomicamente orientados. É possível observar alguns destes grãos alongados saindo do interior dos grãos mais arredondados. O mesmo aspecto de grãos foi obtido por Jalaja et al ([34]), como pode ser verificado na Figura 4.42-b. A largura dos cristais foi estimada com o uso do software ImageJ [90], identificando-se larguras entre 100 e 500nm. No MEV utilizado para avaliar esta morfologia não se encontrava disponível acessório para avaliação química pontual. Desta forma, no futuro deve-se avaliar se há diferenças de composição química entre essas morfologias e se com maiores tempos em alta temperatura a morfologia de grãos alongados tende a se tornar majoritária.

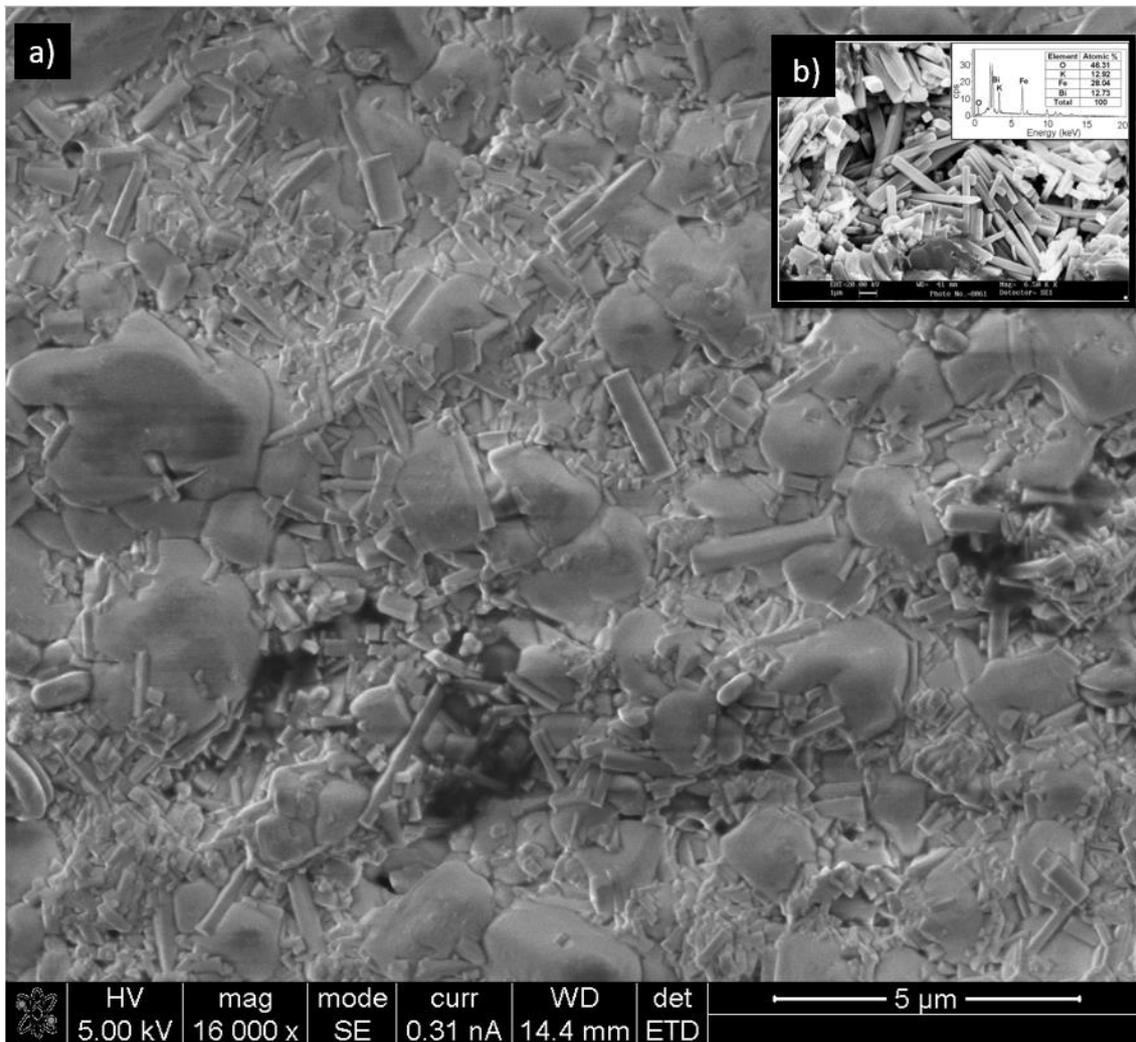


Figura 4.42 (a) Morfologia dos grãos na amostra de KBFO sinterizada (b) Morfologia da amostra obtida por Jalaja et al ([34]).

#### 4.2.11 Fotoluminescência da amostra de KBFO sinterizada

Ao irradiar a amostra de KBFO sinterizada a 750°C por 1,5 hora com um feixe de 532 nm (2,33 eV) para obtenção do espectro de fotoluminescência (Figura 4.43), foram observadas emissões em regiões abaixo de 2 eV, com picos centrados em 1,62 eV e um pico discreto menor centrado em 1,42 eV. É possível que a presença dos dois picos esteja relacionada às duas morfologias distintas observadas no MEV, o que requer investigação futura. O espectro de fotoluminescência corrobora o resultado obtido por UV-Vis, comprovando a contribuição da dopagem na absorção de uma maior região do espectro visível com respeito à  $\text{BiFeO}_3$ . Não foi possível obter o espectro de emissões para valores acima de 2,1 eV devido ao excessivo ruído do sinal.

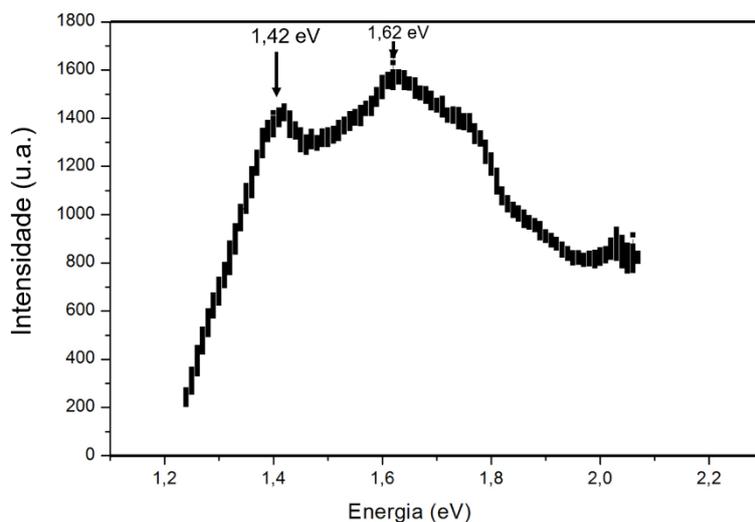


Figura 4.43 Espectro de fotoluminescência da amostra KBFO sinterizada a 750°C por 1,5 hora

#### 4.2.12 Caracterização elétrica da amostra de KBFO sinterizada

Zhang et al [31] avaliaram o comportamento da constante dielétrica da  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  com a temperatura para frequências de 10 Hz a 10 kHz, cujo resultado encontra-se mostrado na Figura 4.44. Foi identificado um pico discreto da constante dielétrica em torno de 640K, o que, juntamente com o aumento da tangente de perda a partir de 500K, foi associado pelos autores como sendo indicativo da relaxação de polarizações estruturais (antiferroelétrica ou antiferromagnética), *onset* da relaxação de Maxwell-Wagner ou ainda a defeitos pontuais como de vacâncias de oxigênio. Essa transição pode ser semelhante à observada na temperatura de transição antiferromagnética da  $\text{BiFeO}_3$  a 643 K. A transição de um estado desordenado para ordenamento de spin antiferromagnético afeta o estado dos domínios ferroelásticos e subsequentemente perturba os dipolos elétricos ordenados. Como resultado, uma anomalia da constante dielétrica ocorre na temperatura de transição antiferromagnética. Isso indica a conexão entre as ordens ferroelétricas e magnéticas, essencial em materiais multiferróicos [97].

Para uma frequência de 10 Hz, os autores puderam identificar na amostra de  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  um pico bem definido a 780K, associando a ele a transição de fase ortorrômbica ( $P2_1cn$ )-ortorrômbica( $Pnna$ ), confirmada por Difração de Nêutrons.

Acima de 850K há um aumento contínuo da constante dielétrica e da tangente de perda, apontada pelos autores como indicativo da transição de fase (irreversível) para a estrutura monoclinica, o que também deve aumentar a condutividade.

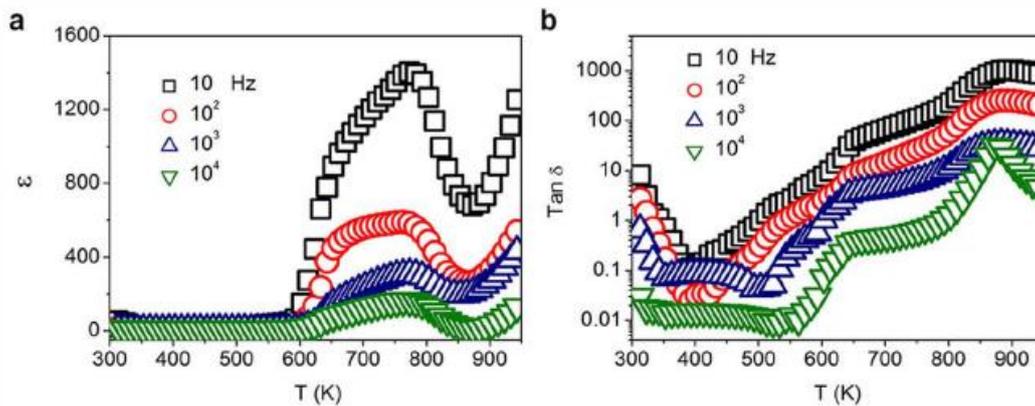


Figura 4.44 Resultados de propriedades elétricas da KBFO obtidos por Zhang et al [31]. (a) Variação da constante dielétrica com a temperatura. (b) Variação da tangente de perda com a temperatura. Ocorre um pico da constante dielétrica a 780K (10 Hz) correlacionado à transição ortorrômbica-ortorrômbica. Acima de 850K, a constante dielétrica cresce continuamente, o que foi indicado pelos autores como sendo relacionado à transição irreversível para a fase monoclinica.

Os autores também avaliaram o comportamento da constante dielétrica para a amostra monoclinica (Figura 4.45), não sendo, verificadas quaisquer anomalias no intervalo analisado, indicando que se trata de uma fase paraelétrica.

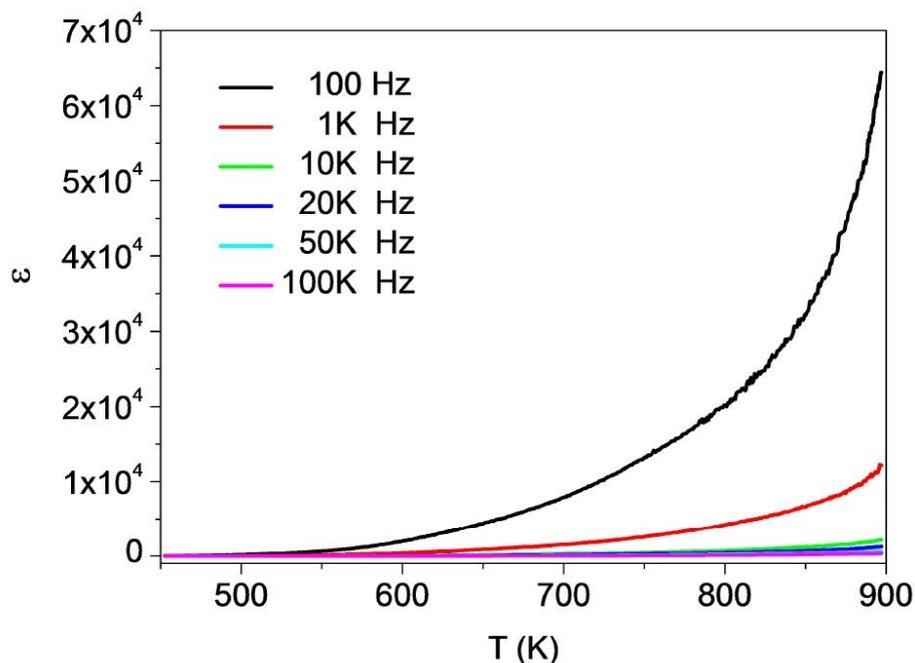


Figura 4.45 Resultado obtido por Zhang et al [31] da variação da constante dielétrica da KBFO de fase monoclinica com a temperatura. Não são observadas anomalias, o que indica que a fase monoclinica é paraelétrica ([31]).

A Figura 4.46 e Figura 4.51 ilustram o comportamento da permissividade elétrica (componentes real e imaginária) e do fator de perda em função da temperatura e frequência para a amostra de  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  sintetizada por SCS neste trabalho. Na Figura 4.46 não é possível observar qualquer anomalia aparente durante o aquecimento ou resfriamento da amostra, independentemente da frequência. No entanto, ao evidenciar as curvas para altas frequências (100 KHz, 1 MHz, 5 MHz) (Figura 4.47) é possível notar anomalias entre 500 e 800 K, dependendo da frequência. Adicionalmente, sob uma frequência de 10 MHz, é possível observar um comportamento anômalo no aquecimento e resfriamento em torno de  $300^\circ\text{C}$ , sendo este decorrente, provavelmente, da impedância nos cabos e no porta-amostra.

Geralmente transições de fase são mais facilmente observadas (mais bem definidas) em menores frequências, conforme observado na Figura 4.44. Por outro lado, para amostras de  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  sinterizadas, as anomalias em  $\epsilon'$  foram mais facilmente definidas para maiores frequências.

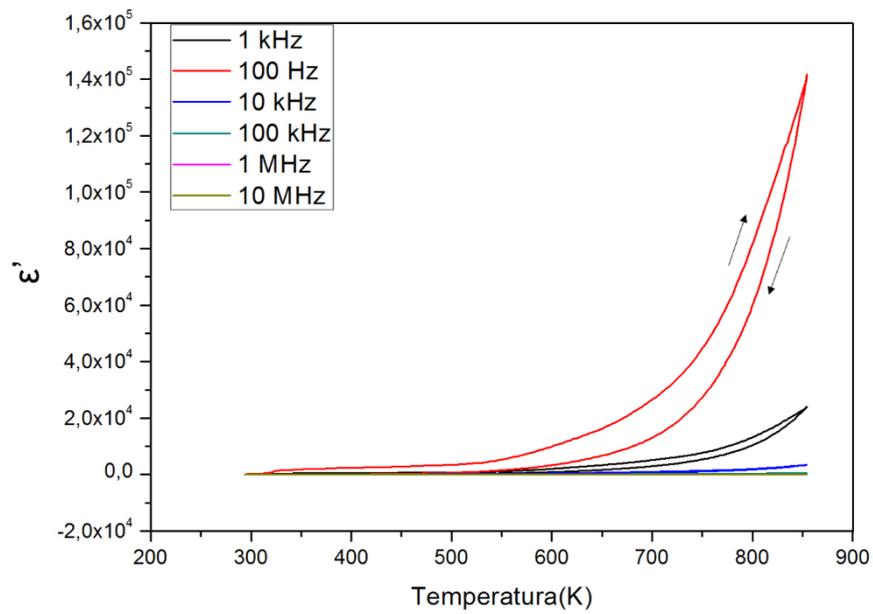


Figura 4.46 Variação da constante dielétrica com a temperatura obtida para a amostra de KBFO sintetizada por SCS. Não são observadas anomalias bem definidas durante o aquecimento ou resfriamento.

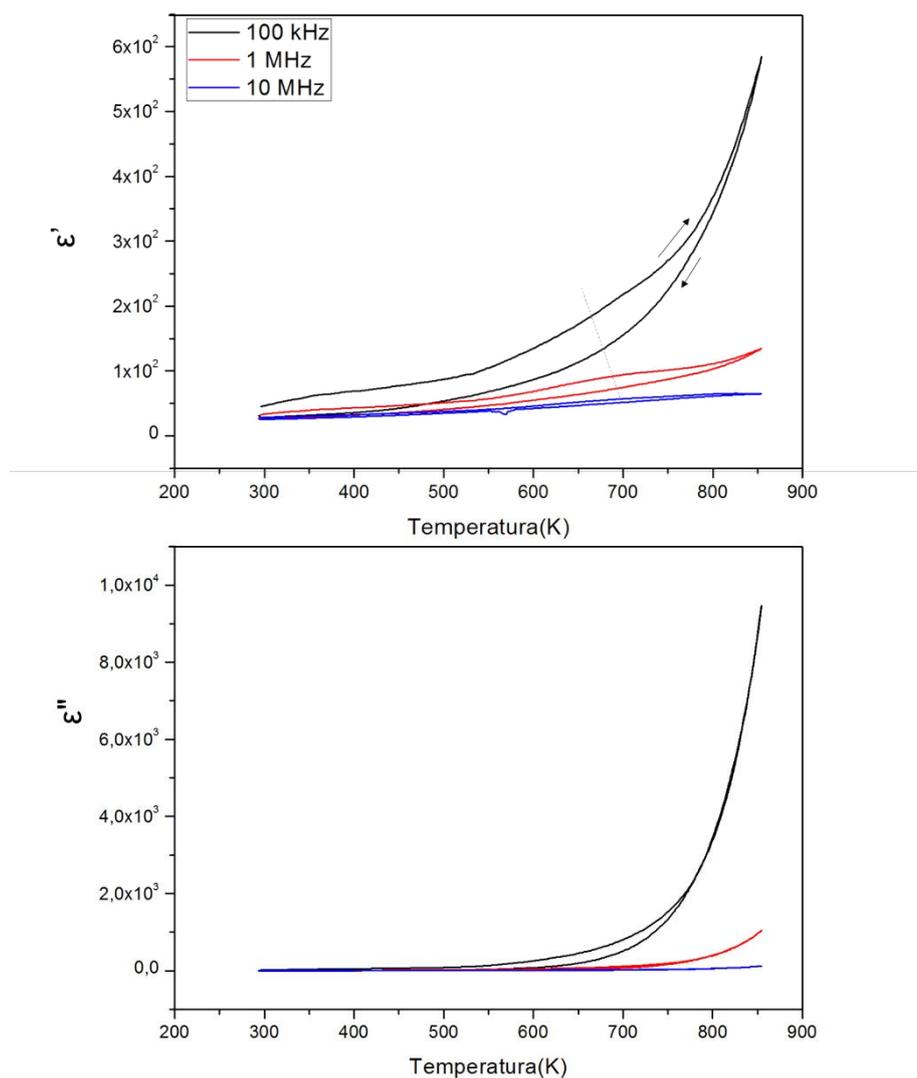


Figura 4.47 Variação das componentes real e imaginária da constante dielétrica com a temperatura obtidos para a amostra de KBFO sintetizada por SCS, sob para maiores frequências. É possível notar anomalias nas regiões entre 500 e 800 K, dependendo da frequência, que não são reproduzidas durante o resfriamento. Há um ligeiro comportamento anômalo em torno de 560K para uma frequência de 10 MHz, referente, provavelmente, à impedância nos cabos e porta-amostra, não estando relacionada às transições na amostra. Não são observados picos em  $\epsilon''$  para toda faixa de temperatura e frequência analisadas.

Na Figura 4.48 e Figura 4.49 estão reproduzidas separadamente as curvas da parte real da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e  $\tan \delta$  para as frequências de 1

MHz e 10 MHz durante o aquecimento. É possível verificar uma anomalia entre 600 e 750 K, com pico em torno de 700K. Esta anomalia aparenta ser mantida na frequência de 10 MHz (Figura 4.49). No entanto, nesta frequência também é observado um pico em 825K, o que indica um comportamento similar ao de um material ferroelétrico. No entanto, a grande amplitude, o deslocamento em direção a maiores temperaturas, além da ausência deste pico em menores frequências, traz dúvidas com respeito a essa interpretação e pode indicar que não se trata de uma transição de fase no material. É possível que o pico esteja relacionado a, por exemplo, unidades polares locais ou defeitos, conforme observado por Shukla et al para perovskitas  $\text{SrTiO}_3$  modificadas [93].

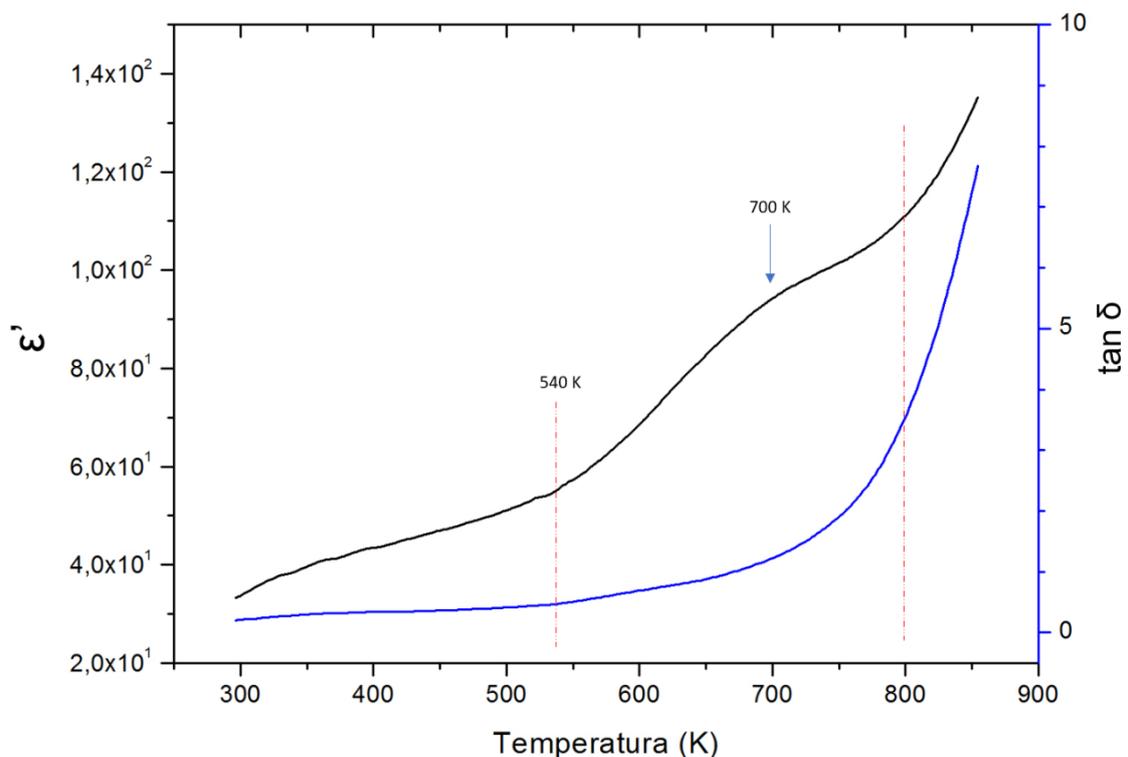


Figura 4.48 Comportamento de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  da amostra de KBFO sintetizada por SCS sob frequência de 1MHz durante o aquecimento. É possível notar o início de uma anomalia a partir de 540K concomitante com um aumento de perdas ( $\tan \delta$ ). A anomalia tem um máximo em torno de 700K, reduzindo novamente até 800K. A partir desta temperatura a constante dielétrica e  $\tan \delta$  aumentam progressivamente com a temperatura.

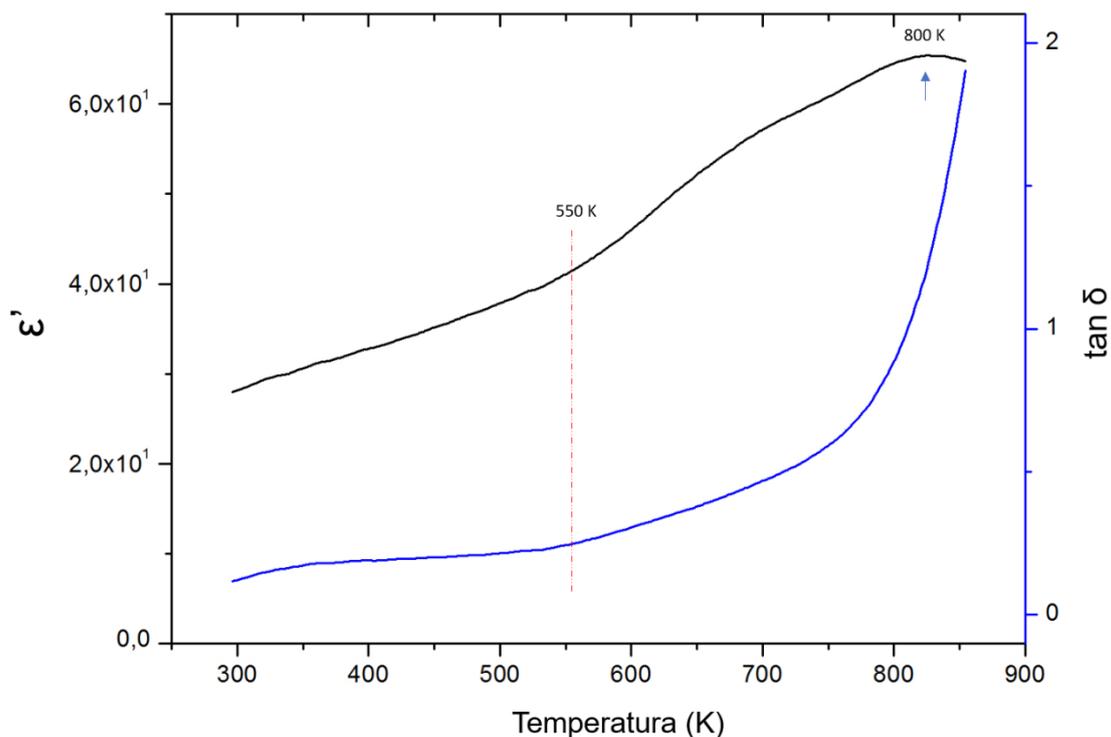


Figura 4.49 Comportamento de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  da amostra de KBFO sob frequência de 10MHz durante o aquecimento. É possível notar o início de uma anomalia a partir de 540K concomitante com um aumento de perdas ( $\tan \delta$ ). A anomalia aparenta formar um pico em torno de 800K, não sendo possível confirmar a presença deste pico devido à interrupção do ensaio.

Essas relaxações acima de 500K aparentemente ocorrem também em baixas frequências, apesar de não serem facilmente detectáveis pela variação de  $\epsilon'$  com a temperatura. Isso pode ser visto através da variação de  $\tan \delta$  a baixas frequências, conforme Figura 4.50. É possível ver uma anomalia em torno de 500K para uma frequência de 100 Hz ser continuamente deslocada e ampliada em direção a maiores temperaturas com o aumento da frequência, sendo difícil detectá-las em  $\tan \delta$  para frequências superiores a 1 MHz. No entanto, não são observados picos bem definidos de  $\tan \delta$  em nenhuma frequência ou temperatura avaliada, o que indica que possa haver uma alta contribuição da condutividade DC no material, fazendo com que as curvas sejam modificadas conforme mostrado anteriormente na Figura 4.24.

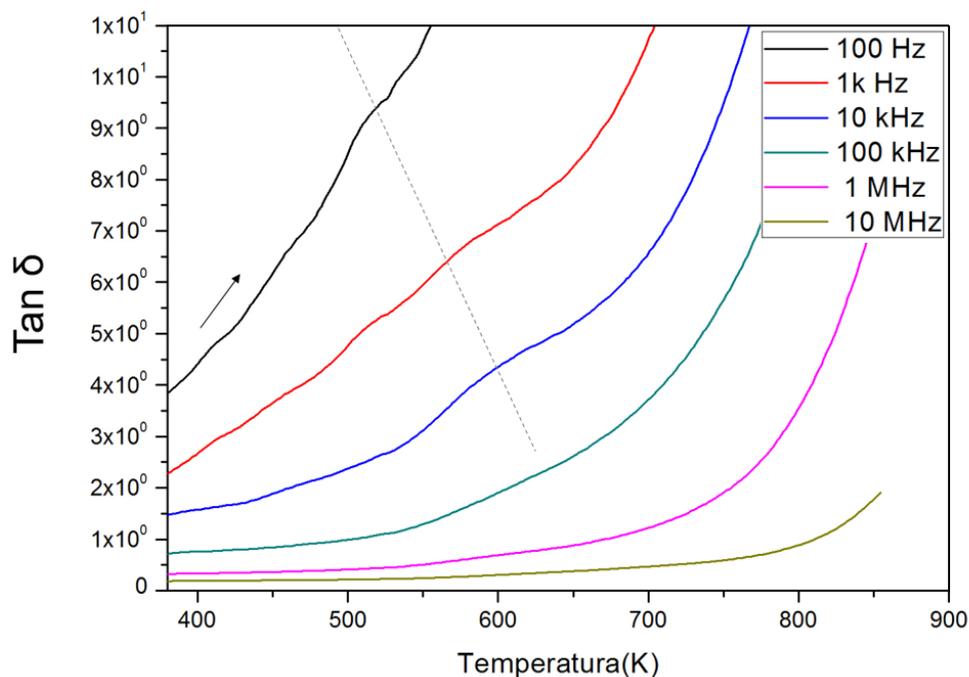


Figura 4.50 Variação de  $\tan \delta$  com a frequência da amostra de KBFO. É possível ver uma anomalia em torno de 500K para uma frequência de 100 Hz, sendo esta continuamente deslocada e ampliada em direção a maiores temperaturas com o aumento da frequência, não sendo possível identificá-la para frequências superiores a 1 MHz.

A baixas frequências, é possível detectar um aumento expressivo de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  (Figura 4.51). A parte imaginária da constante dielétrica cai continuamente durante toda a faixa de frequência. O valor de  $\epsilon'$  indica uma tendência a estabilizar em frequências acima de 10 MHz em um valor em torno de 30. A tangente de perda, por outro lado, estabiliza a partir de 10 kHz em um valor em torno de 0,12, um valor considerado elevado para materiais dielétricos. O aumento da constante dielétrica a baixas frequências pode ser atribuído à polarização interfacial, às vacâncias de oxigênio que se movem em direção aos contornos de grão formando dipolos responsáveis pela relaxação, ou à polarização nas interfaces entre as amostras e os eletrodos. Além disso, devido à ausência de picos de  $\tan \delta$  com a variação de temperatura ou frequência indica grande contribuição das perdas devido à condução DC.

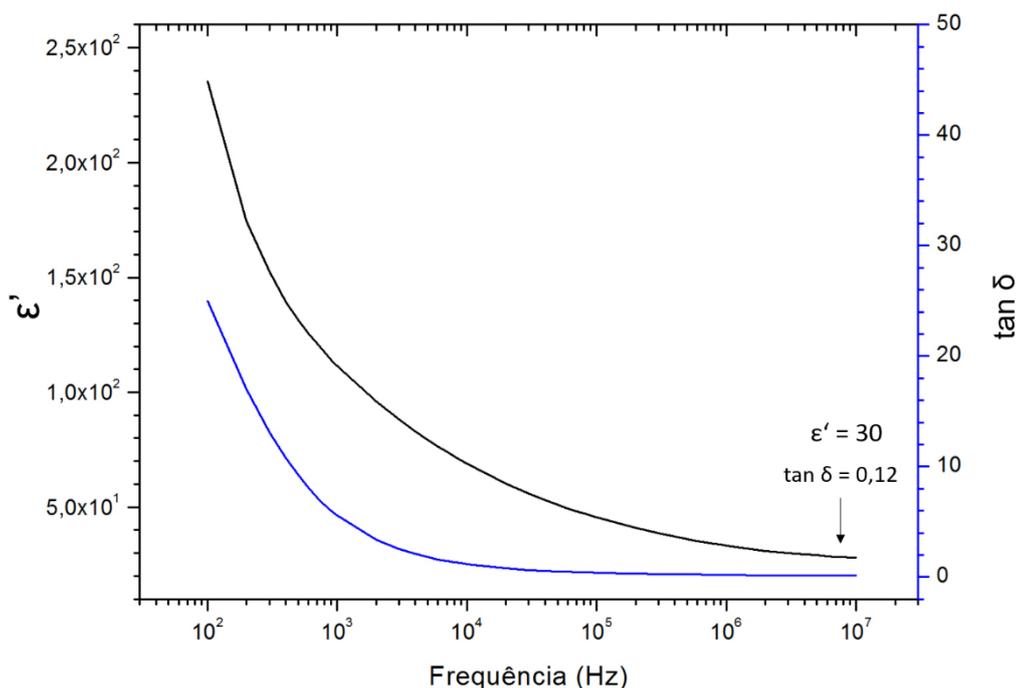


Figura 4.51 Comportamento de  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  com a frequência para a amostra de KBFO. É observada uma contínua queda de  $\epsilon'$ , sugerindo estabilização a maiores frequências em valores em torno de 30. Da mesma forma,  $\tan \delta$  decresce continuamente com o aumento da frequência, estabilizando-se em um valor em torno de 0,12 a partir de 10 kHz.

A análise do comportamento da constante dielétrica com a temperatura para a amostra  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ , desta forma, não foi conclusiva com respeito à presença das transições observadas por Zhang et al [31]. Se de fato as anomalias observadas a maiores frequências forem decorrentes da transição de fases do material, essas seriam referentes à uma transição irreversível para uma fase paraelétrica, visto que as anomalias não são observadas novamente durante o resfriamento. Para constatação da presença ou não de ferroeletricidade, são necessárias outras análises em trabalhos futuros.

#### 4.2.13 Conclusões parciais da síntese da KBFO por SCS

A síntese por combustão em solução da  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  mostrou a necessidade de uma etapa de calcinação adicional para obtenção da fase desejada. A SCS

permitiu a obtenção da fase com a combinação de tempos e temperaturas inferiores às das sínteses reportadas na literatura (3 dias a 220°C ([31]), 4 horas a 765°C ([34]), 4 horas a 750-850°C ([32])). Apesar do sucesso na obtenção da fase e de este trabalho também reportar pela primeira vez a obtenção da KBFO via SCS, essa rota se mostrou aberta a melhorias que possibilitem o controle da exotermia da reação e obtenção de pós com menor tamanho de partícula e formação da fase pura, sem a presença de fases secundárias.

Os resultados de DRX indicam a obtenção da KBFO com padrão de difração característico da fase com estrutura cristalina monoclinica. As propriedades ópticas indicam absorção nas regiões de comprimento de onda de 400 a 800 nm. A amostra calcinada a 750°C apresenta maior absorção acima de 550 nm com relação à amostra calcinada a 800°C. A amostra calcinada a 750°C apresenta picos de absorção em 458 nm (2,71 eV) e 656 nm (1,89 eV), ao passo que a amostra calcinada a 800°C apresenta um único pico de absorção a 410 nm (3,02 eV). A ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$ , por outro lado, não absorve eficientemente em comprimentos de onda superiores a 459 nm ( $E_g=2,7$  eV). Quando irradiado com um laser de 532 nm (2,33 eV), e, portanto, de comprimento de onda dentro da faixa do visível, a KBFO sinterizada neste trabalho a 750°C emite um espectro de fotoluminescência com picos bem definidos em 1,62 eV e 1,41 eV, confirmando a contribuição na absorção da radiação nesta faixa do espectro.

O comportamento da constante dielétrica da KBFO sintetizada por SCS com respeito à temperatura e à frequência indica similaridade com as observadas para este material, sendo necessários estudos futuros para confirmar a presença de ferroeletricidade. A dificuldade com a deposição de eletrodos através da litografia por feixe de elétrons impossibilitou a caracterização das propriedades fotovoltaicas das pastilhas sinterizadas.

### 4.3 Estágio na University of Florida (Nanoscale Research Laboratories)

#### 4.3.1 Design dos eletrodos

Previamente à deposição dos eletrodos foi necessário planejar e desenhar a arquitetura dos mesmos. Os eletrodos são necessários por duas razões principais:

- a) Permitir a polarização do material ferroelétrico
- b) Permitir coletar a corrente elétrica produzida no ensaio fotovoltaico.

Devido à dificuldade intrínseca de polarizar os materiais sintetizados, era necessário que a distância entre os eletrodos fosse pequena, evitando a necessidade de tensões de polarização muito elevadas. Por outro lado, precisava-se maximizar a área entre os eletrodos visto que a magnitude da corrente fotovoltaica em materiais ferroelétricos tende a ser muito pequena quando comparada aos materiais convencionais. A estratégia utilizada por Grinberg et al ([28]) para maximizar a área iluminada e minimizar a distância entre os eletrodos foi extrair uma lamela extremamente fina através do uso de feixe de íon focalizado (*Focused Ion Beam*, FIB) em um MET e fazer a deposição do eletrodo metálico de Pt em uma das faces da lamela e do eletrodo transparente de óxido de índio dopado com estanho (ITO) na outra face. Devido à dificuldade elevada de executar esta estratégia e do curto tempo de estágio, optou-se por tentar depositar eletrodos interdigitados para medida das propriedades elétricas e fotovoltaicas das pastilhas de KBFO e KBNNO sinterizadas.

O design dos eletrodos foi produzido no software LayoutEditor. A arquitetura dos eletrodos interdigitados encontra-se esquematizada na Figura 4.52. O sistema consiste basicamente de eletrodos positivo e negativo na forma de pentes, cujos dedos (*fingers*) se encontram encaixados entre si com igual espaçamento entre eles. O objetivo do design é maximizar a área entre os eletrodos, mantendo-se fixa a distância de  $1\mu\text{m}$  entre os dedos. Essa maximização, conforme dito anteriormente, é necessária pois a magnitude da corrente nestes materiais tende a ser pequena (pA ou de poucos  $\mu\text{A}$ ), muitas

vezes próxima do limite inferior do equipamento. Quanto maior a área, maior será a corrente extraída.

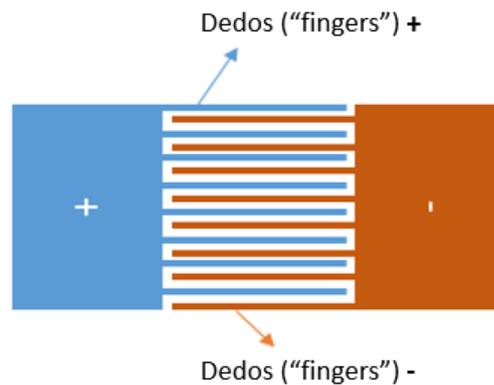


Figura 4.52 Representação esquemática da arquitetura dos eletrodos interdigitados. Essa arquitetura permite que cada dedo atue como um eletrodo individual positivo ou negativo.

Cada par de eletrodos possui uma área útil muito pequena entre os dedos, que será a área polarizada e iluminada no ensaio fotovoltaico. Para se trabalhar com áreas maiores, sem alterar a distância entre os dedos, pode-se construir um único par de “pentes” maior, como mostrado na Figura 4.53. Neste caso, se houver um curto circuito, todo o dispositivo é inutilizado. Por outro lado, pode-se trabalhar com diversos circuitos menores, o que reduz a chance de defeitos na deposição por litografia, e posteriormente conectá-los em paralelo no equipamento de medidas elétricas. A vantagem, neste caso, é que caso um circuito esteja com defeito, podemos simplesmente isolá-lo e desconectá-lo do sistema em paralelo. Por outro lado, manipular esses circuitos após a deposição pode facilmente danificá-los se o devido cuidado não for tomado. Optou-se, por fim, por uma mistura de ambos designs distribuídos na amostra, o que está representado na Figura 4.54.

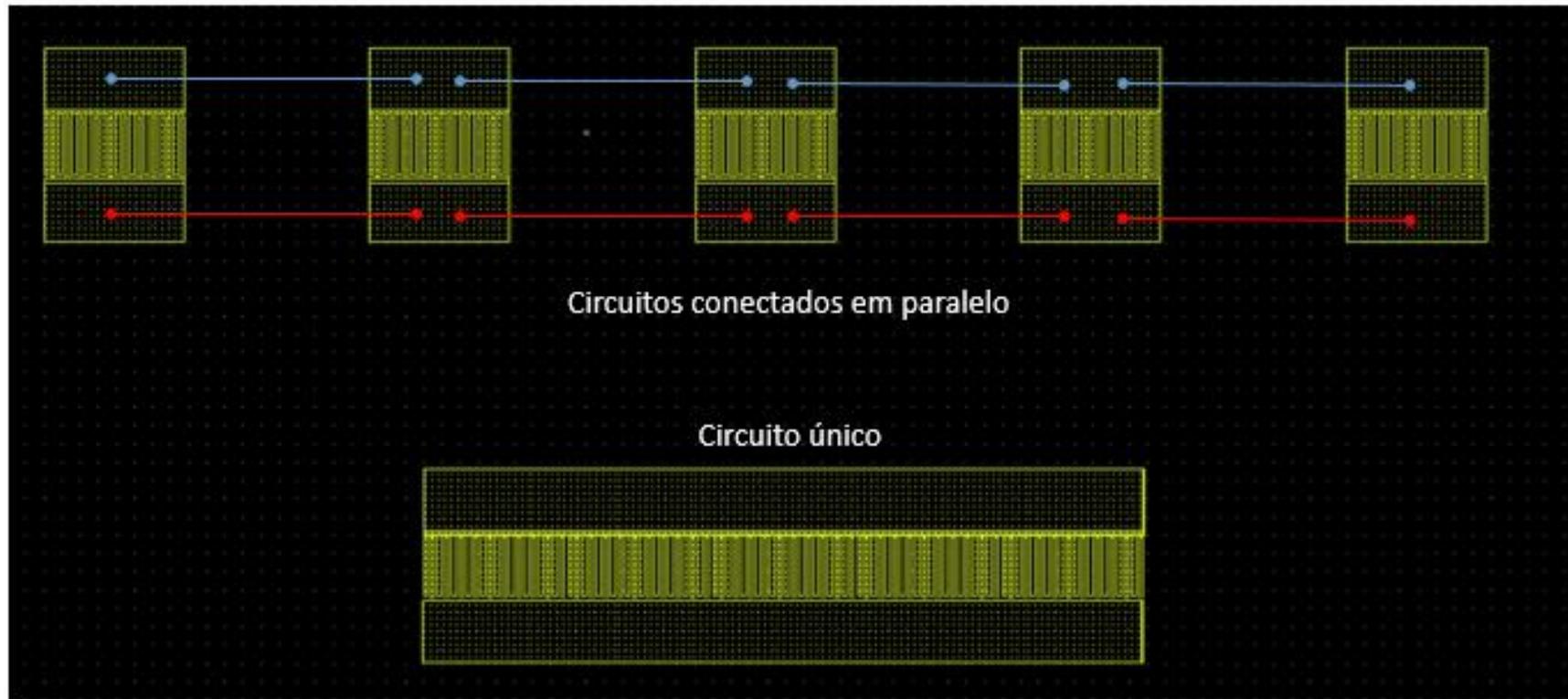


Figura 4.53 Exemplo de 2 designs de eletrodo de área útil (intra-dedos) equivalente. A arquitetura superior corresponde a um conjunto de circuitos menores, conectados em paralelo através de conexões representadas pelas linhas azuis e vermelhas. Se algum dos circuitos é danificado, basta isolá-lo, interrompendo-se as conexões com os demais circuitos. O design do eletrodo inferior corresponde a um único circuito de tamanho maior, onde a área entre os dedos é equivalente à soma das áreas entre os dedos dos circuitos pequenos individuais do design superior.

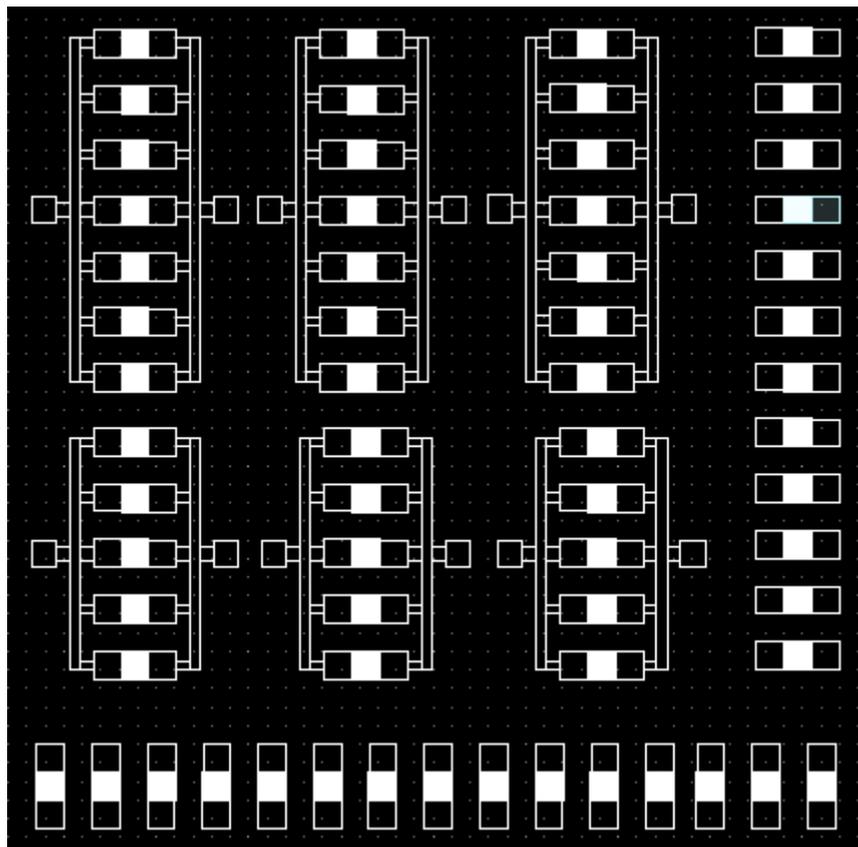


Figura 4.54 Design final dos eletrodos a ser empregado na litografia por feixe de elétrons.

### 4.3.2 Litografia por feixe de elétrons para deposição de eletrodos

O procedimento geral da litografia por feixe de elétrons (EBL) utilizado neste trabalho para deposição dos eletrodos sobre as superfícies das amostras está esquematicamente ilustrado nas figuras Figura 4.55 e Figura 4.56.

Inicialmente, realiza-se a preparação do substrato (pastilha de KBFO ou KBNNO), que envolve limpeza por solvente PRS 300 seguida da limpeza por plasma de oxigênio. Esta última é realizada para remoção de resíduos de algum filme fotossensível (*photoresist*, PR) que tenha sido depositado anteriormente. Após secagem a 200°C, é depositado o primeiro PR (LOR) por *spin-coating*. O filme de LOR é formado durante o aquecimento da amostra em chapa a 190°C por 5 minutos. É realizado em seguida o *spin-coating* do segundo PR, PMMA, com posterior transferência para forno a 180°C por 30 min.

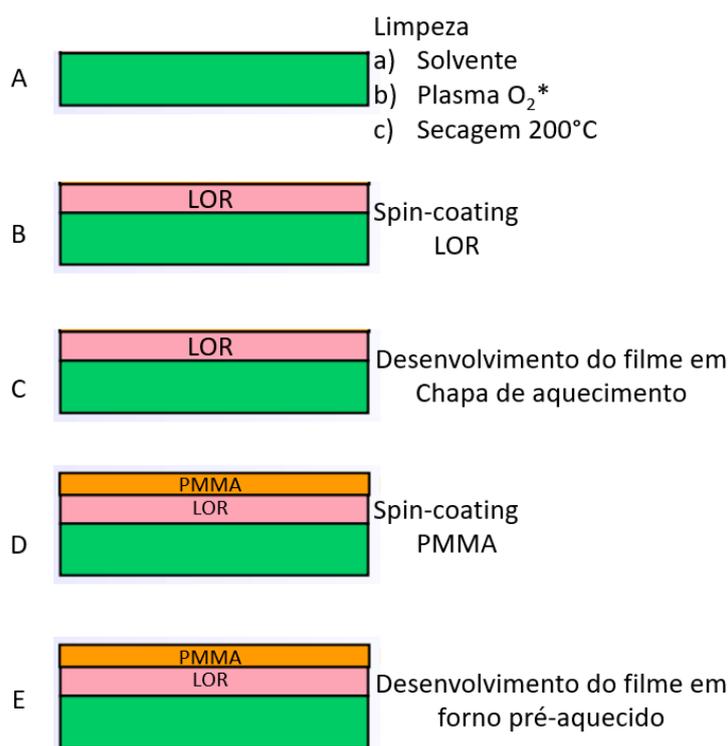


Figura 4.55 Procedimento de limpeza e *spin-coating* das camadas fotossensíveis.

Após formação do filme de PMMA, a litografia por feixe de elétrons propriamente dita é realizada, estando as etapas esquematizadas na Figura 4.56.

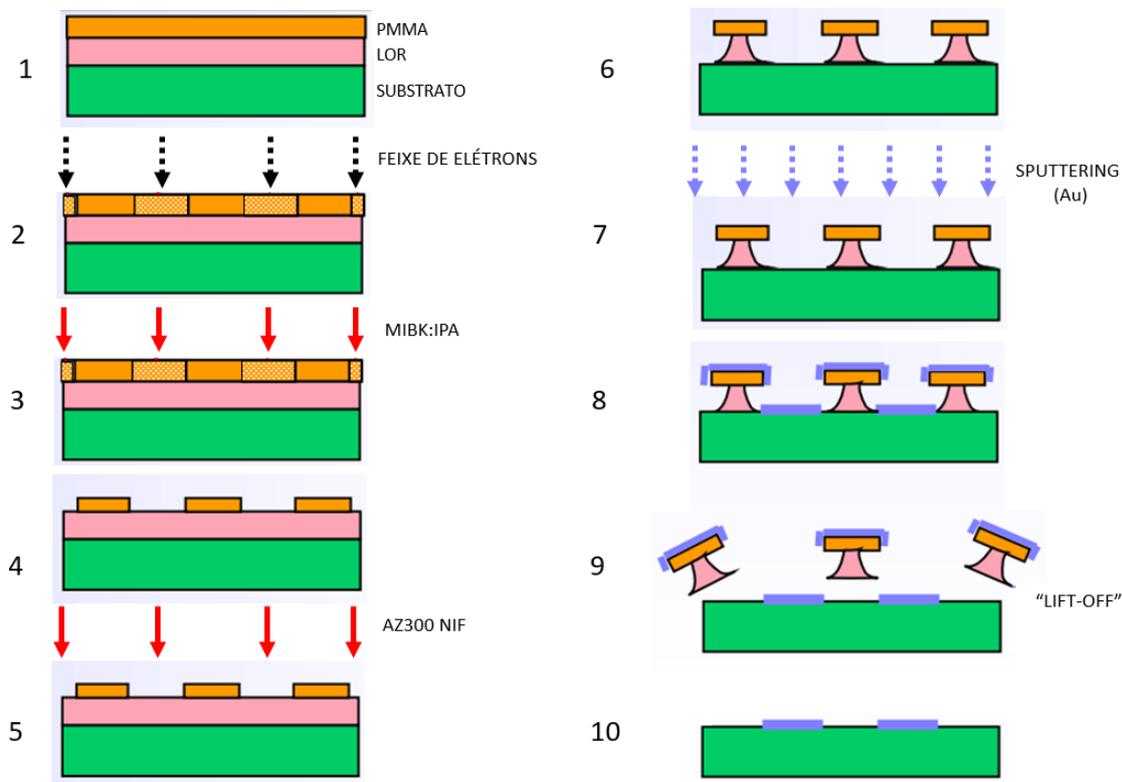


Figura 4.56 Etapas da litografia por feixe de elétrons.

O procedimento consiste em expor regiões do PMMA ao feixe de elétrons no MEV conforme projeto dos eletrodos. O PMMA é um PR positivo, o que significa que as áreas do polímero expostas ao feixe ficam solúveis em solvente apropriado. Desta forma, a lavagem da amostra em metilisopropilcetona (MIBK) (30seg) e álcool isopropílico (IPA) (30seg) remove as regiões degradadas, expondo o filme de LOR nas mesmas regiões em que foi incidido o feixe de elétrons. As regiões do LOR que estão expostas são, em seguida, quimicamente atacadas com o solvente AZ300 NIF, resultando em uma estrutura semelhante à ilustrada na etapa 6. O resultado obtido nesta etapa é o da exposição do substrato (KBNO ou KBFO) exatamente nas regiões que constituirão os eletrodos. Desta forma, o procedimento seguinte é a deposição do metal por evaporação, seguido do processo de "lift-off". Ao final de todo o processo, obtém-se o substrato com eletrodos metálicos depositados em sua superfície.

Diversos ajustes e tentativas foram empregados visando o desenvolvimento de eletrodos de Au. No entanto, não foi possível evoluir o processo para além da etapa 5, ou seja, foi possível obter o padrão dos eletrodos desenvolvido no PMMA, mas a exposição do LOR ao solvente não foi satisfatória, sendo toda a estrutura colapsada.

Duas dificuldades principais enfrentadas encontram-se descritas a seguir.

#### **a) Carregamento eletrostático da amostra**

As etapas e parâmetros utilizados na primeira tentativa de EBL para deposição dos eletrodos sobre as amostras de KBNNO e KBFO estão descritos a seguir.

#### Preparação do substrato

- 1) Limpeza com solvente PRS 3000
- 2) Limpeza com Plasma de O<sub>2</sub> - 300 watt, 5 min
- 3) Tratamento térmico em forno a 200°C por 10min

#### Spin-coating

- 4) Spin coating LOR 3A 4000 rpm (espessura resultante  $\approx$  3000 Å)
- 5) Aquecimento em chapa a 190°C por 5min
- 6) Spin coating 950 PMMA A4 (solução de 7% em anisole) 3000 rpm (espessura  $\approx$  3000 Å)
- 7) Aquecimento em forno a 180°C por 30min
- 8) Deposição de Cr por E-beam (espessura  $\sim$  10nm)

#### Litografia

- 9) Litografia por feixe de elétrons
  - a. EHT Target 15 kV
  - b. Aperture size = 20  $\mu$ m
  - c. High Current Mode
  - d. Dose = 276  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>
- 10) Desenvolvimento - PMMA  
Solvente: MIBK e IPA  
Tempo: MIBK 30s + IPA 30s

Observou-se no microscópio óptico, após a exposição do PMMA aos solventes, que houve carregamento eletrostático na amostra. Isso ocorre principalmente em amostras pouco condutoras. Quando não há caminho para que os elétrons absorvidos se dissipem, ocorre o carregamento e o feixe de elétrons perde o foco. Neste caso, uma camada adicional de metal ou polímero condutor é necessária acima ou abaixo do filme fotossensível.

As figuras Figura 4.57 e Figura 4.58 mostram os defeitos presentes nas estruturas desenvolvidas. Observam-se distorções e sobreposição de dedos em todos os dispositivos.

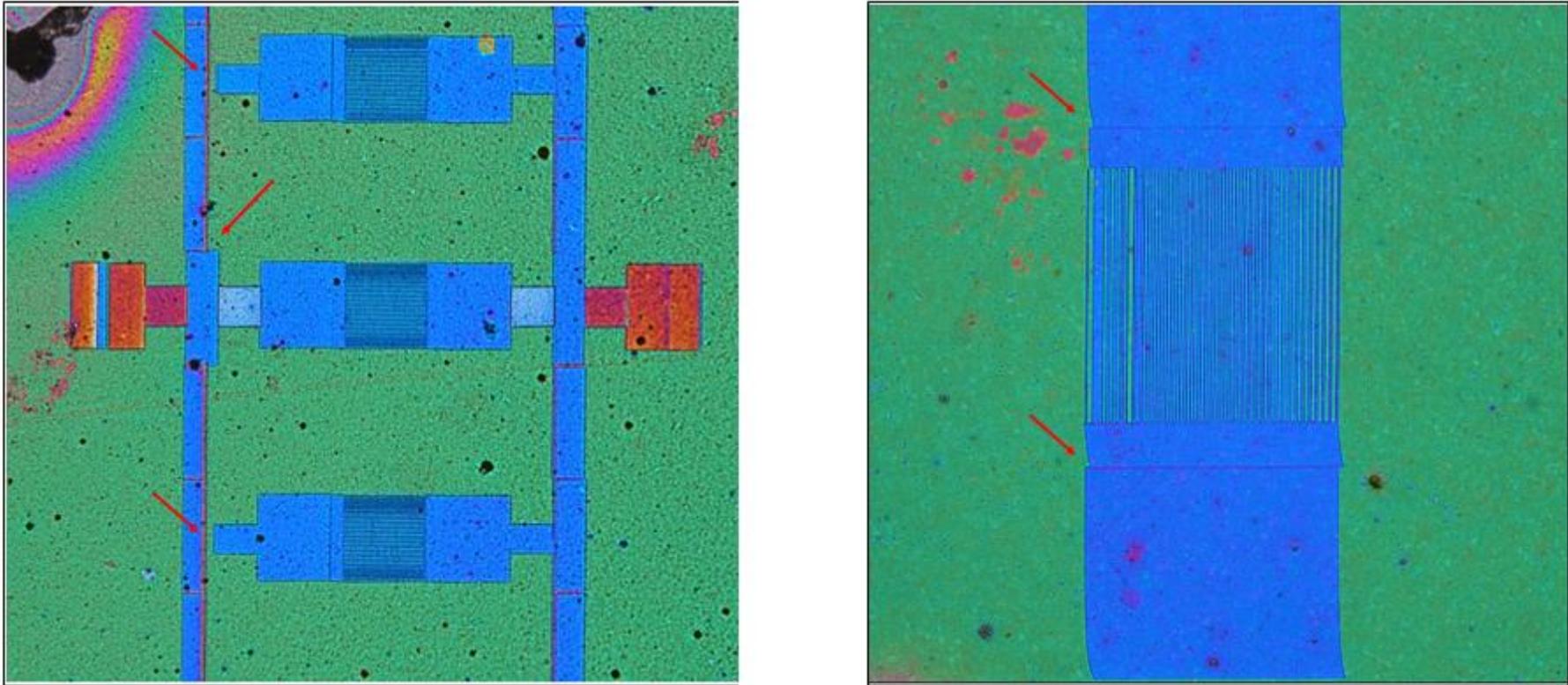


Figura 4.57 Distorções causadas por carregamento eletrostático após ataque químico do PMMA. Observam-se deformidades e separação das estruturas, indicadas pelas setas vermelhas.

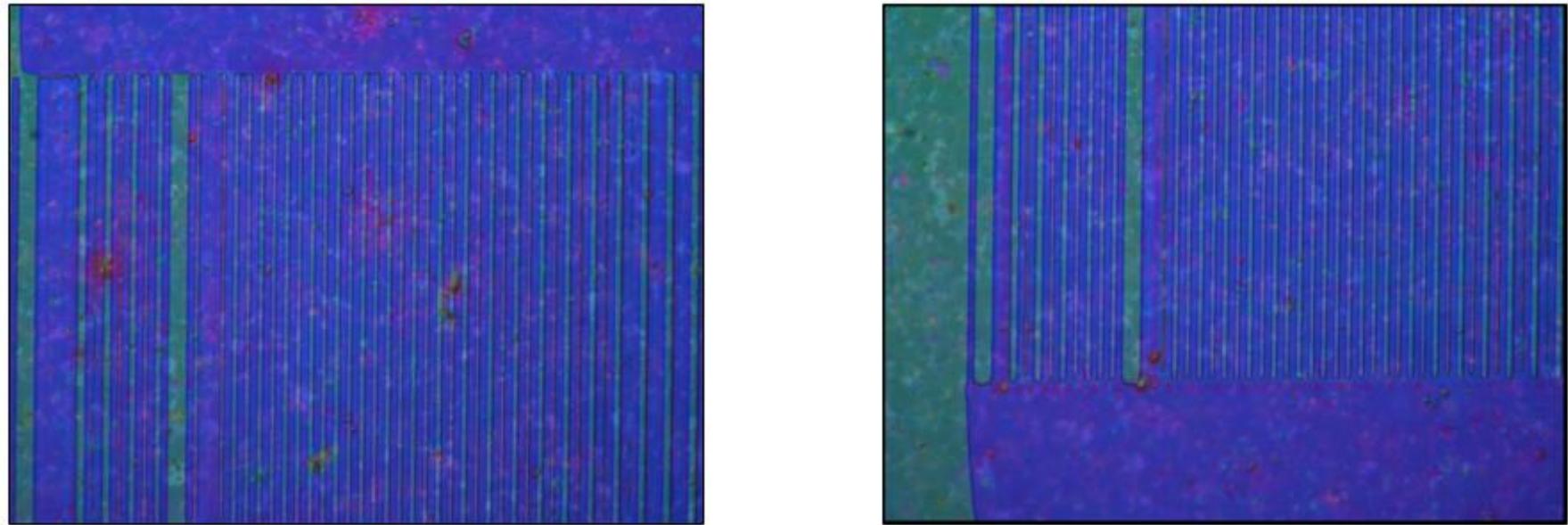


Figura 4.58 Distorções causadas por carregamento eletrostático após ataque químico do PMMA. Observam-se regiões de sobreposição dos dedos e diferentes distâncias entre estes.

## **b) Colapso durante ataque químico do LOR**

De forma a evitar o problema de carregamento eletrostático, foi depositada uma camada de 10nm de Cr acima do PMMA, e reduziu-se a dose do feixe de elétrons em 15% nas regiões dos *dedos*.

### Preparação do substrato

- 1) Limpeza com solvente PRS 3000
- 2) Limpeza com Plasma de O<sub>2</sub> - 300 w, 5 min
- 3) Tratamento térmico em forno a 200°C por 10min

### Spin-coating

- 4) Spin coating LOR 3A 4000 rpm (espessura resultante  $\approx$  3000 Å)
- 5) Aquecimento em chapa a 190°C por 5min
- 6) Spin coating 950 PMMA A4 (solução de 7% em anisole) 3000 rpm (espessura  $\approx$  3000 Å)
- 7) Aquecimento em forno a 180°C por 30min
  
- 8) Deposição de Cr por E-beam (espessura  $\sim$  10nm)

### Litografia

- 9) Litografia por feixe de elétrons
  - a. EHT Target 15 kV
  - b. Aperture size = 20  $\mu$ m
  - c. High Current Mode
  - d. Dose: 274  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> e para a região dos dedos 240  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>
- 10) Remoção química do Cr
- 11) Desenvolvimento - PMMA
 

Solvente: MIBK:IPA

Tempo: MIBK 30s + IPA 30s
- 12) Desenvolvimento - LOR
 

Solvente: AZ 300 NIF

Tempo: 30s

A redução da dose nestas regiões permite que o desenvolvimento da estrutura durante a exposição ao solvente seja mais controlada, visto que a degradação do polímero pelo feixe é reduzida, fazendo com que a solubilidade no solvente também seja menor, sendo mais fácil evitar uma super-exposição ao solvente. Em algumas situações, o recobrimento da amostra com uma camada adicional metálica pode resultar no espalhamento do feixe com subsequente perda de resolução. No entanto, tanto a redução da dose quanto a introdução da camada de Cr foram positivas para evitar o carregamento, sendo obtidos eletrodos muito bem definidos, sem flutuações nos tamanhos dos dedos (irregularidades/rugosidade nas arestas) conforme Figura 4.59 e Figura 4.60.

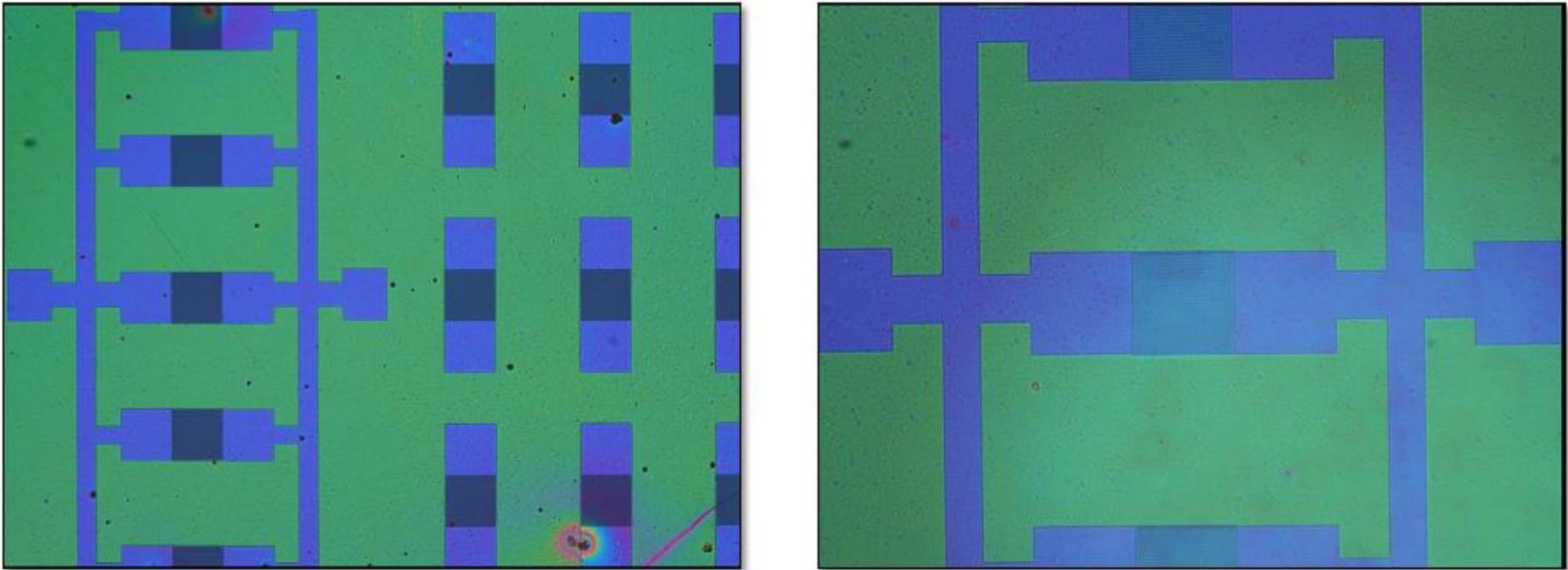


Figura 4.59 Aspecto dos dispositivos após desenvolvimento do PMMA. Foram obtidas estruturas muito bem desenvolvidas, com a presença de alguns defeitos pontuais.

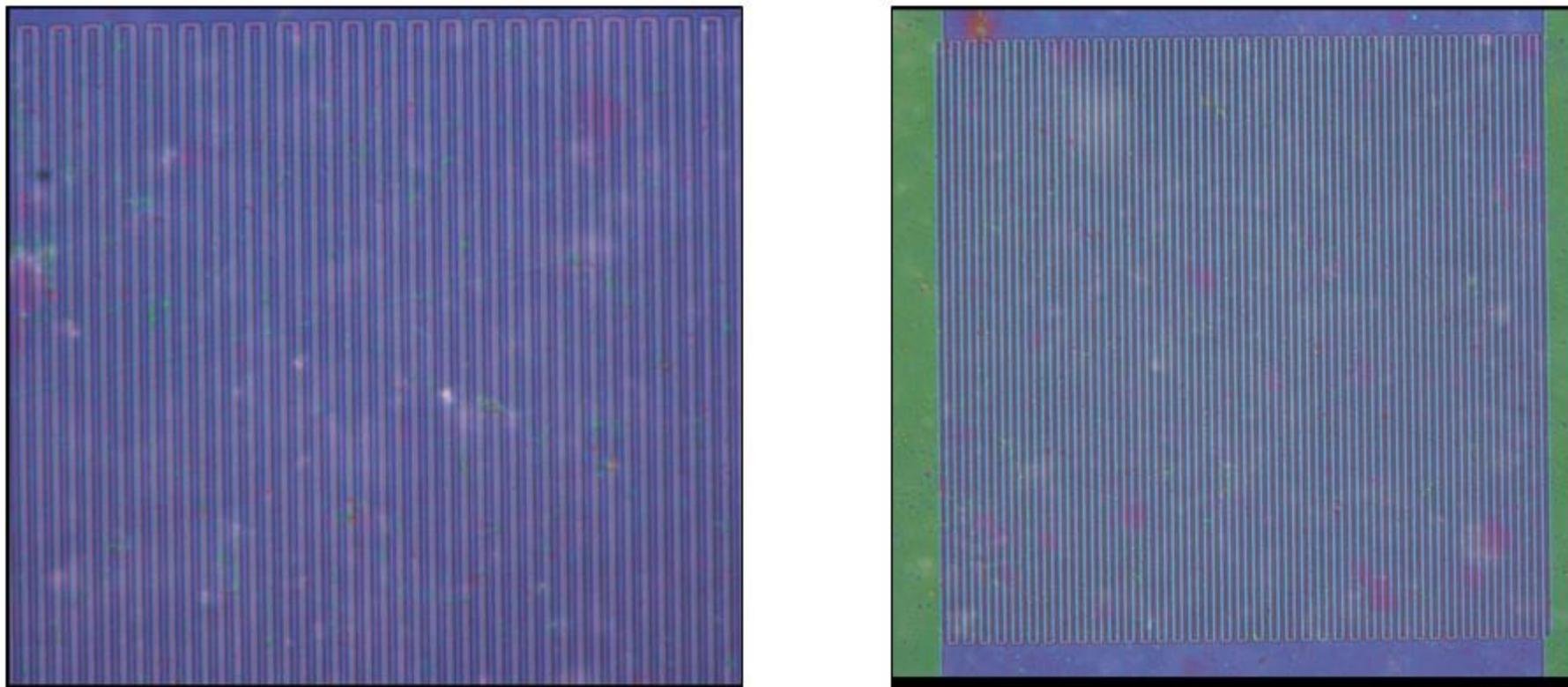


Figura 4.60 Aspecto dos dedos após desenvolvimento do PMMA.

No entanto, foi observado o colapso dos padrões durante exposição do LOR. O desenvolvimento do material fotossensível é um processo que envolve a difusão dos fragmentos das cadeias de menor massa molecular para o solvente, sendo óbvio que a duração da exposição ao solvente é um fator a ser muito bem controlado. O LOR é compatível com chapas de aquecimentos e fornos e recomenda-se temperaturas de aquecimento na faixa de 150-200°C. Diferentes tempos de exposição do LOR (30s, 20s e 10s), diferentes ambientes (chapa de aquecimento ou forno) e temperaturas (180, 190, 200°C) de evaporação do solvente e desenvolvimento dos PR foram empregados para solucionar o problema de colapso da estrutura, mas sem sucesso. A Figura 4.61 mostra o aspecto dos dispositivos após a exposição do LOR. É possível ver fragmentos de dedos soltos, tendo sido grande parte deles removida pelo solvente.

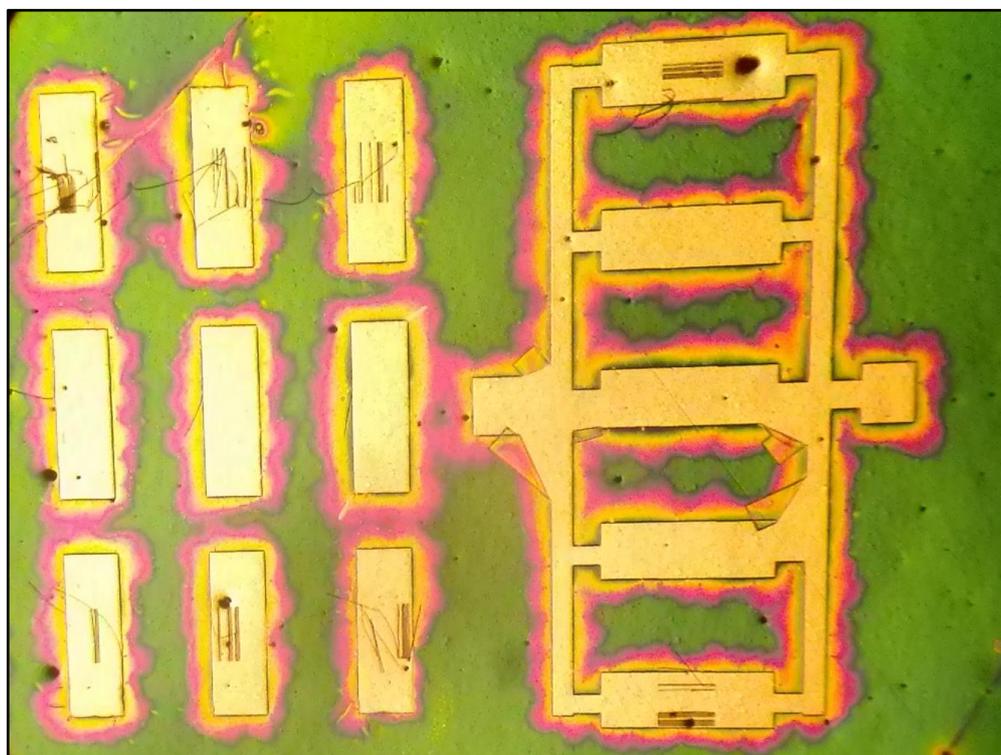


Figura 4.61 Colapso da estrutura após exposição do LOR ao solvente.

### **4.3.3 Conclusões parciais**

Não foi possível depositar os eletrodos nas amostras sinterizadas de KBNNO e KBFO produzidas neste trabalho, inviabilizando a avaliação das propriedades fotovoltaicas do material. A perda de foco do feixe de elétrons e deformações nos padrões foi solucionada com a introdução de uma camada condutora de Cr. No entanto, o colapso dos padrões, provavelmente devido ao inchamento e capilaridade durante exposição do LOR, não pode ser solucionado. É possível que a litografia por feixe de elétrons seja adequada para produção de circuitos eletrônicos na KBNNO e KBFO, mas são necessárias pesquisas futuras para identificar a origem do colapso das estruturas.

## 5 CONCLUSÕES FINAIS

A  $[\text{KNbO}_3]_{0,9}[\text{BaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}]_{0,1}$  e  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  foram obtidas pela primeira vez e com sucesso através da síntese por combustão em solução (SCS). No caso da KBFO, foi necessária uma etapa adicional de calcinação para obtenção da fase desejada. As propriedades morfológicas, ópticas e elétricas de ambos materiais mostram boa correspondência com as reportadas na literatura, indicando que a metodologia de síntese foi efetiva para obtenção das fases. Apesar disso, a principal motivação da aplicação da SCS para obtenção destas fases era a de obter partículas nanométricas para produção futura de nanocompósitos poliméricos. No entanto, instabilidades da solução precursora e alta exotermia da reação de combustão se mostram aspectos que dificultaram a obtenção das partículas na escala nanométrica. A síntese se mostra, então, aberta a melhorias de forma a aproveitar mais efetivamente as vantagens da SCS, como a obtenção de pós de elevada área superficial e fases de elevada pureza.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar possibilidades de melhoria da síntese por combustão de forma a obter pós com partículas de dimensões na escala nanométrica, condição necessária para obtenção futura dos nanocompósitos poliméricos.
- Caso não haja sucesso na obtenção de partículas nanométricas através da síntese por combustão, outras rotas de síntese que possibilitem a obtenção de partículas nessa escala dimensional, como é o caso da eletrofiliação, devem ser investigadas.
- Avaliar a presença de ferroeletricidade nas amostras sintetizadas por combustão, principalmente para investigar se a estrutura monoclinica da  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  apresenta ou não ferroeletricidade.
- Investigar condições de processo alternativas para a litografia por feixe de elétrons que possibilitem a obtenção dos eletrodos para avaliação das propriedades fotovoltaicas ou então buscar outros processos de deposição de eletrodos mais adequados à  $\text{KBNNO}$  e  $\text{KBFO}$ .



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Horley, P. P. *et al.* Application of Solar Energy. InTech, 2013. doi:10.5772/50065.
- [2] Róz, A. L., Leite, F., Ferreira, M. & Oliveira, O. N. Grandes áreas da nanociência: Princípios e aplicações. Elsevier Ltd, pp. 3-40, 2015.
- [3] Henry, C. H. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J. Appl. Phys.* **51**, pp. 4494–4500 , 1980.
- [4] Asim, N. *et al.* A review on the role of materials science in solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, pp. 5834–5847 , 2012.
- [5] Nayak, P. K. & Cahen, D. Updated assessment of possibilities and limits for solar cells. *Adv. Mater.* **26**, pp. 1622–1628 , 2014.
- [6] Rosa, A. V. da. Fundamentals of Renewable Energy Processes. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 2013.
- [7] Singulani, A. P. Simulação e projeto de células solares com poços quânticos de GaAs/AlGaAs auxiliado por algoritmos genéticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Departamento de Engenharia Elétrica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2009.
- [8] Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, pp. 510–519 , 1961.
- [9] Callister, W. D. & Rethwisch, D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction. John Wiley & Sons, Inc., 2010. 832 p.
- [10] Kingery, W. D., Bowen, H. K. & Uhlmann, D. R. Introduction to ceramics. John Wiley & Sons, Inc., 1960. 1056 p.
- [11] Pinho, J. T. & Galdino, M. A. Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos. CEPEL - CRESESB, 2014.529 p.
- [12] Kröger, F. A. & Vink, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* **3**,

pp. 307–435 , 1956.

- [13] Rahaman, M. N. Ceramic processing and sintering. Taylor & Francis, 2003.
- [14] Li, C., Soh, K. C. K. & Wu, P. Formability of ABO<sub>3</sub> perovskites. *J. Alloys Compd.* **372**, pp. 40–48 , 2004.
- [15] Park, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Mater. Today* 1–8 , 2014. doi:10.1016/j.mattod.2014.07.007
- [16] Sunarso, J. *et al.* Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *J. Memb. Sci.* **320**, pp. 13–41 , 2008.
- [17] Narlikar, A. V. Frontiers in magnetic materials. *Front. Magn. Mater.* 2005. doi:10.1007/3-540-27284-4
- [18] Berastgui, P., Eriksson, S.-G. & Hull, S. A neutron diffraction study of the temperature dependence of Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Mater. Res. Bull.* **34**, pp. 303–314 , 1999.
- [19] Baikie, T. *et al.* Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem.* **1**, pp. 5628-41 , 2013.
- [20] Im, J.-H., Chung, J., Kim, S.-J. & Park, N.-G. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub>. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, pp. 353-9 , 2012.
- [21] Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W. & Park, N.-G. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* **3**, pp. 4088-93 , 2011.
- [22] Nechache, R. *et al.* Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells. *Nat. Photonics* **61**, pp. 61–67 , 2014.
- [23] Grinberg, I. *et al.* Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature* **503**, pp. 509–512 , 2013.
- [24] Lombardi, J., Pearsall, F., Li, W. & O'Brien, S. Synthesis and dielectric properties of nanocrystalline oxide perovskites, [KNbO<sub>3</sub>]<sub>1-</sub>

- $x[\text{BaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}]_x$ , derived from potassium niobate  $\text{KNbO}_3$  by gel collection. *J. Mater. Chem. C* **4**, pp. 7989–7998 , 2016.
- [25] K. Rezaie, F. *et al.* Junctionless thin-film ferroelectric oxides for photovoltaic energy production. in *SPIE* , **9115**, 2014. doi:10.1117/12.2050707.
- [26] Wu, P. *et al.* Enhanced visible light absorption and photocatalytic activity of  $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}]_x$  synthesized by sol–gel based Pechini method. *RSC Adv.* **6**, pp. 82409–82416 , 2016.
- [27] Zhou, W., Deng, H., Yang, P. & Chu, J. Investigation of microstructural and optical properties of  $(\text{K,Ba})(\text{Ni,Nb})\text{O}_3$  thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Mater. Lett.* **181**, pp. 178–181 , 2016.
- [28] Grinberg, I. *et al.* Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature* **503**, pp. 509–12 , 2013.
- [29] Chaudhari, Y. A. *et al.* Multiferroic properties in Zn and Ni co-doped  $\text{BiFeO}_3$  ceramics by solution combustion method (SCM). *J. Magn. Magn. Mater.* **347**, pp. 153–160 , 2013.
- [30] Yang, S. Y. *et al.* Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nat. Nanotechnol.* **5**, pp. 143–147 , 2010.
- [31] Zhang, G. *et al.* New high  $T(c)$  multiferroics  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  with narrow band gap and promising photovoltaic effect. *Sci. Rep.* **3**, 1265 , 2013. DOI: 10.1038/srep01265.
- [32] Zhai, X. Z. *et al.* Structural, optical and magnetic tunability in  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  multiferroics. *RSC Adv.* **5**, pp. 82351–82356 , 2015.
- [33] Zhai, X. *et al.* Optical and magnetic properties of  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$  thin films fabricated by chemical solution deposition. *Mater. Lett.* **161**, pp. 423–426 , 2015.
- [34] Jalaja, M. A. & Dutta, S. Switchable photovoltaic properties of multiferroic  $\text{KBiFe}_2\text{O}_5$ . *Mater. Res. Bull.* **88**, pp. 9–13 , 2017.

- [35] Yuan, Y. *et al.* Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers. *Nat. Mater.* **10**, pp. 296–302 , 2011.
- [36] Yang, B. *et al.* Tuning the energy level offset between donor and acceptor with ferroelectric dipole layers for increased efficiency in Bilayer organic photovoltaic cells. *Adv. Mater.* **24**, pp. 1455–1460 , 2012.
- [37] Yuan, Y. *et al.* Understanding the effect of ferroelectric polarization on power conversion efficiency of organic photovoltaic devices. *Energy Environ. Sci.* **5**, pp. 8558-63 , 2012.
- [38] Zhao, Y. *et al.* A polymer scaffold for self-healing perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **7**, 10228 , 2016. DOI: 10.1038/ncomms10228.
- [39] Rajeshwar, K. & de Tacconi, N. R. Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. *Chem. Soc. Rev.* **38**, pp. 1984–98 , 2009.
- [40] Li, F., Ran, J., Jaroniec, M. & Qiao, S. Z. Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. *Nanoscale* **7**, pp. 17590–17610 , 2015.
- [41] Costa, A. C. F. M., Tortella, E., Morelli, M. R. & Kiminami, R. H. G. A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, pp. 174–182 , 2003.
- [42] Costa, A. C. F. M., Morelli, M. R. & Kiminami, R. H. G. A. Microstructure and magnetic properties of Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by combustion reaction. *J. Mater. Sci.* **42**, pp. 779–783 , 2007.
- [43] Hwang, C.C., Wu, T.-Y., Wan, J. & Tsai, J.-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Mater. Sci. Eng. B* **111**, pp. 49–56 , 2004.
- [44] Aruna, S. T. & Patil, K. C. Combustion synthesis and properties of nanostructured ceria-zirconia solid solutions. *Nanostructured Mater.* **10**, pp. 955–964 , 1998.

- [45] Pathak, L. C., Singh, T. B., Das, S., Verma, A. K. & Ramachandrarao, P. Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder. *Mater. Lett.* **57**, pp. 380–385 , 2002.
- [46] Erri, P., Pranda, P. & Varma, A. Oxidizer-Fuel Interactions in Aqueous Combustion Synthesis . 1 . Iron ( III ) Nitrate-Model Fuels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, pp. 3092–3096 , 2004.
- [47] Chick, L. A. *et al.* Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Mater. Lett.* **10**, pp. 6–12 , 1990.
- [48] Zhang, J., Guo, Q., Liu, Y. & Cheng, Y. Preparation and Characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using the Solution Combustion Approach for Chemical Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, pp. 12773 , 2012.
- [49] Civera, A., Pavese, M., Saracco, G. & Specchia, V. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catal. Today* **83**, pp. 199–211 , 2003.
- [50] Xue, H., Li, Z., Wang, X. & Fu, X. Studies on nanocrystalline (Sr,Pb)TiO<sub>3</sub> solid solutions prepared via a facile self-propagating combustion method. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, pp. 2326–2331 , 2007.
- [51] Nuernberg, R. B. Síntese e Sinterização em Micro-ondas e Caracterização da Perovskita Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2014.
- [52] Yogeewaran, G., Chenthamarakshan, C. R., de Tacconi, N. R. & Rajeshwar, K. Cadmium- and indium-doped zinc oxide by combustion synthesis using dopant chloride precursors. *J. Mater. Res.* **21**, pp. 3234–3241 , 2006.
- [53] Ni, Y., Zhu, Y. & Ma, X. A simple solution combustion route for the preparation of metal-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic degradation properties. *Dalton Trans.* **40**, pp. 3689–3694 , 2011.
- [54] Segadaes, A. M., Fumo, D. A. & Morelli, M. R. Combustion synthesis of

- calcium aluminates. *Mater. Res. Bull.* **31**, pp. 1243–1255
- [55] Sousa, V. C., Segadães, A. M., Morelli, M. R. & Kiminami, R. H. G. A. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *Int. J. Inorg. Mater.* **1**, pp. 235–241 , 1999.
- [56] Mukasyan, A. S., Epstein, P. & Dinka, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proc. Combust. Inst.* **31 II**, pp. 1789–1795 , 2007.
- [57] Selvan, R. K., Augustin, C. O., Berchmans, L. J. & Saraswathi, R. Combustion synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Mater. Res. Bull.* **38**, pp. 41–54 , 2003.
- [58] Levinson, H. J. Principles of Lithography. SPIE Press, 2005. 526 p. doi:10.1117/3.601520.
- [59] Stepanova, M. & Dew, S. Nanofabrication: Techniques and principles. *Nanofabrication Tech. Princ.* 2014. 354 p. doi:10.1007/978-3-7091-0424-8
- [60] Okoroanyanwu, U. Chemistry and Lithography. Wiley, 2010. 861 p. doi:10.1117/3.821384
- [61] Nascimento, K. S. Litografia por feixe de elétrons na fabricação de nanoestruturas para sensores e dispositivos. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.
- [62] Park, K. II *et al.* Highly-efficient, flexible piezoelectric PZT thin film nanogenerator on plastic substrates. *Adv. Mater.* **26**, pp. 2514–2520 , 2014.
- [63] Xing, J. *et al.* High-sensitive switchable photodetector based on BiFeO<sub>3</sub> film with in-plane polarization. *Appl. Phys. Lett.* **106**, pp. 1–6 , 2015.
- [64] Wang, L. *et al.* High-sensitivity SrTiO<sub>3</sub> photodetectors with paralleled multiple interdigital electrode cells. *Appl. Opt.* **52**, pp. 3473–6 , 2013.
- [65] Guo, R. *et al.* Non-volatile memory based on the ferroelectric photovoltaic effect. *Nat. Commun.* **4**, 1990 , 2013. DOI: 10.1038/ncomms2990.
- [66] Park, K. II *et al.* Piezoelectric BaTiO<sub>3</sub> thin film nanogenerator on plastic

- substrates. *Nano Lett.* **10**, pp. 4939–4943 , 2010.
- [67] Ræder, T. M., Grande, T. & Muralt, P. Self-Poling and Ageing in PZT Thin Films With Interdigitated Electrodes. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 2015.
- [68] Jin, K. X. *et al.* Tunable photovoltaic effect and solar cell performance of self-doped perovskite SrTiO<sub>3</sub>. *Aip* **42131**, pp. 1–9 , 2012.
- [69] Cryosystems, O. Crystallographica Search Match, version 3.1, 2015. Disponível em <<http://crystallographica-search-match.software.informer.com/>>.
- [70] Instruments, T. Advantage TA Universal Analysis, version 5.522, 2015. Disponível em <<http://www.tainstruments.com/support/software-downloads-support/downloads/>>
- [71] Lopez, R. & Gomez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, pp. 1–7 , 2012.
- [72] Garcia, D. Cerâmicas de Titanato de Chumbo (PbTiO<sub>3</sub>) Dopadas com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização. 102 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada), Instituto de Física e Química de São Carlos, Departamento de Física e Ciência dos materiais, Universidade de São Paulo, São carlos, 1989.
- [73] Silva, R. C. S. Mecanismos de condução e relaxação elétrica em cerâmicas multiferróicas de Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> e Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>. 164 f. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [74] Milton, F. P. Ferroelétricos Relaxores Canônicos: Um estudo a partir do efeito eletro-óptico em função da temperatura. 125 f. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

- [75] Juspertor GmbH. Layout Editor. Version 2016, 2016. Disponível em <<http://www.layouteditor.net/>>.
- [76] Aruna, S. T. & Mukasyan, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12**, pp. 44–50 , 2008.
- [77] Kingsley, J. J. & Patil, K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle ??-alumina and related oxide materials. *Mater. Lett.* **6**, pp. 427–432 , 1988.
- [78] Kingsley, J. J., Suresh, K. & Patil, K. C. Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates. *J. Mater. Sci.* **25**, pp. 1305–1312 , 1990.
- [79] Moore, J. J. & Feng, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Prog. Mater. Sci.* **39**, pp. 243–273 , 1995.
- [80] Su, T. T., Zhai, Y. C., Jiang, H. & Gong, H. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. *J. Therm. Anal. Calorim.* **98**, pp. 449–455 , 2009.
- [81] Medeiros, F. F. P. *et al.* The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate. *Brazilian J. Chem. Eng.* **23**, pp. 531–538 , 2006.
- [82] Su, T., Zhai, Y., Jiang, H. & Gong, H. A facile synthesis of NaNbO<sub>3</sub> powders by decomposition of ammonium niobium oxalate with sodium salt at low temperature. *Res. Chem. Intermed.* **36**, pp. 565–575 , 2010.
- [83] Costa, A. C. F. M., Morelli, M. R., Tortella, E., Kaufman, M. & Kiminami, R. H. G. A. Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders. *J. Mater. Sci.* **37**, pp. 3569–3572 , 2002.
- [84] Segadães, A. M., Morelli, M. R. & Kiminami, R. G. A. Combustion synthesis of aluminium titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, pp. 771–781 , 1998.
- [85] Ge, H., Hou, Y., Zhu, M., Wang, H. & Yan, H. Facile synthesis and high d<sub>33</sub> of single-crystalline KNbO<sub>3</sub> nanocubes. *Chem Commun*, pp. 5137–

- 5139 , 2008.
- [86] Flückiger, U. & Arend, H. On the preparation of pure, doped and reduced KNbO<sub>3</sub> single crystals. *J. Cryst. Growth* **43**, pp. 406–416 , 1978.
- [87] He, J. *et al.* Structural characteristics and spectral response of composite transition metal oxide photocatalytic materials. *J. Mater. Sci.* **51**, pp. 1–24 , 2016.
- [88] Malič, B. *et al.* Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics. *Materials (Basel)*. **8**, pp. 8117–8146 , 2015.
- [89] Kimura, H., Maiwa, K., Miyazaki, A., Kannan, C. V. & Cheng, Z. X. New growth technique of potassium niobate crystal with peritectic system from molten zone in stoichiometric composition. *J. Cryst. Growth* **292**, pp. 476–479 , 2006.
- [90] Rasband, W. ImageJ. Version 1.6.0, 2016. Disponível em <<https://imagej.nih.gov/ij/>>.
- [91] Rappe, A. M., Davies, P. K., Spanier, J., Grinberg, I. & West, D. V. Semiconductor ferroelectric compositions and their use in photovoltaic devices. US 2013/0104969 A1, 11 out 2012; 2 mai 2013. Patent Application Publication.
- [92] Zheludev, I. S. Physics of Crystalline dielectrics. Springer, 1971. 346 p.
- [93] Shukla, R. *et al.* Structural manipulation and tailoring of dielectric properties in SrTi<sub>1-x</sub>FexTaxO<sub>3</sub> perovskites: Design of new lead free relaxors. *Sci. Rep.* **6**, pp. 23400-11 , 2016.
- [94] Technology, I. Processing Research Influence of nickel-zinc ratio on microstructure , magnetic and dielectric Microstructures Saturation magnetization and coercivity. **13**, pp. 110–116 , 2012.
- [95] Madaro, F. *et al.* Molten salt synthesis of K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>, K<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and KNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> crystals with needle- or plate-like morphology. *CrystEngComm* **13**, pp. 1304-13 , 2011.

- [96] Wang, T.-H., Tu, C.-S., Schmidt, V. H., Chien, R. R. & Ding, Y. Structural and Dielectric Properties of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  Multiferroic Ceramics. *Ferroelectrics* **470**, pp. 52–59 , 2014.
- [97] Ma, Y. & Chen, X. M. Enhanced multiferroic characteristics in  $\text{NaNbO}_3$  - modified  $\text{BiFeO}_3$  ceramics. *J. Appl. Phys.* **105**, pp. 1–6 , 2009.