

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Ricky Nelson Burgos Gavelán

***ESTUDO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE
FILMES FINOS DE NIOBATO DE SÓDIO E
POTÁSSIO (KNN), FABRICADOS POR
DEPOSIÇÃO A LASER PULSADO (PLD)***

São Carlos
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ricky Nelson Burgos Gavelán

***ESTUDO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E ÓPTICAS DE
FILMES FINOS DE NIOBATO DE SÓDIO E
POTÁSSIO (KNN), FABRICADOS POR
DEPOSIÇÃO A LASER PULSADO (PLD)***

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Ciências (Área de concentração: Física da Matéria Condensada).

Orientador: Prof. Dr. Eng. Fernando M. Araújo-Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Michel Venet Zambrano

São Carlos
2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Ricky Nelson Burgos Gavelán, realizada em 05/05/2017:




Prof. Dr. Fernando Manuel Araujo Moreira
UFSCar



Prof. Dr. Leonélio Cichetto Junior
UNESP



Prof. Dr. Márcio Daldin Teodoro
UFSCar



Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar



Prof. Dr. Wagner Benício Bastos
UNESP

*A os meus pais Isabel e Julio,
minha amada esposa Genoveva
e a luz de nossas vidas nosso filho Guilherme.*

*...Me había olvidado de quedarme dormido a la intemperie,
sobre un pecho como sobre una llanura inacabable,
donde las maravillas de cada día crecen sin sobresaltos
y los ciegos hallan placer en extraviarse
y los amantes que se despidieron para siempre
no temen encontrarse de nuevo por primera vez...
"Para Elsa"...Cesar Calvo.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida. A os meus pais, Isabel e Julio, por seu amor, esforço, dedicação e educação, a meus irmãos Julio Christie e Carla meus primeiros amigos. A minha esposa Genoveva, que cada dia me dá uma nova alegria, por compartilhar a sua vida comigo, pela paciência, e seu apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eng. Fernando M. Araújo-Moreira, por acreditar em mim, por sua amizade, pela ajuda, e compartilhar com seus alunos seus conhecimentos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Michel Venet Zambrano, por acreditar neste trabalho, pela ajuda, o esforço, a dedicação, o conhecimento e amizade, obrigado professor.

Aos meus amigos e colegas Leonelio Cichetto Jr, Paulo Wilmar por sua amizade apoio nestos anos, Julio Cesar Camilo pelas longas horas de debate conceptual que deram forma a esta tese, Thiago Toledo, Washington Santa Rosa, David Barbosa, Angelica Mazuera, Andrea Naranjo, Cecilia Lopez, Edson Cardoso, pela ajuda, sugestões e soluções para o desenvolvimento deste trabalho assim como pelos conselhos para ser um melhor profissional.

Ao Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues, pela ajuda e apoio para realizar as medidas e informação para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro, disposição, apoio e as facilidades para realizar as medidas de fotoluminescência, parte importante deste estudo.

Ao Prof. Dr. Jean Claude M'Peko, pela disponibilidade para realizar medias no laboratório do grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do IFSC-USP.

Aos técnicos do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pela ajuda oferecida.

Aos meus amigos do Perú, Cecilia, Ana Lúcia minha afiliada, María Isabel, Dora, Elizabeth, Valeria, Nancy, Delsy, Piero, por todos esses anos de amizade e carinho, sem os quais seria menos sociável.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Doutorado.

Resumo

Nos últimos anos, a busca por materiais ferroelétricos livres de chumbo com características ferroelétricas e piezoelétricas tem atraído grande interesse científico e tecnológico, devido a necessidade de substituir os materiais piezoelétricos tóxicos dominantes como, por exemplo, o titanato zirconato de chumbo (PZT). Desta forma, a família de materiais piezoelétricos de niobato de sódio e potássio ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$) (KNN) são candidatos promissores a substituir o PZT, por apresentarem alta temperatura de Curie e altos coeficientes piezoelétricos. Por outro lado, o rápido desenvolvimento da microeletrônica e da optoeletrônica nas últimas décadas, requerem que esses materiais possuam propriedades multifuncionais com dimensionalidade reduzida. Dessa forma, os estudos em filmes finos ferroelétricos em diferentes áreas tecnológicas se tornaram necessários devido a sua aplicação em dispositivos como, memórias ferroelétricas, transistores ferroelétricos, células fotovoltaicas, moduladores eletroeletrônicos, detectores de infravermelhos e varistores. O principal objetivo deste estudo está centrado na síntese e caracterização das propriedades morfológicas, elétricas e ópticas de filmes finos ferroelétricos orientados de KNN e KNN dopado com samário (KNN:Sm³⁺), fabricados pelo método de deposição por laser pulsado (PLD), sobre substratos de SrTiO₃, MgO e Si/SiO₂ todos possuindo orientação (100). Sobre o substrato de SrTiO₃ foi depositada uma camada condutora de LaNiO₃, antes do processo de deposição dos filmes, para que fossem efetuadas as caracterizações elétricas e o estudo da origem da condutividade elétrica (fuga de corrente) que tendem a limitar as aplicações dos filmes finos ferroelétricos. Finalmente, foram realizados estudos ópticos com medidas de fotoluminescência nos filmes dopados com terra rara Sm³⁺ e a sua interação com a estrutura cristalina do KNN, o qual fornece informação das possíveis aplicações multifuncionais. A escolha do elemento samário, como dopante, ocorreu devido as suas propriedades fotoluminescentes na faixa de luz visível e foi motivado pela pouca pesquisa com essa terra rara como dopante em cerâmicos volumétricos de KNN, sendo que, não foram encontrados estudos de fotoluminescência em filmes finos reportados na literatura para este sistema.

Palavras-Chave: Ferroelétricos, Livre de chumbo, filmes finos, samário, fotoluminescência, PLD.

Abstract

Environmental problems arising from lead toxicity in materials, such as those in lead zirconate titanate (PZT) have stimulate the search for new lead-free ferroelectrics materials with ferroelectric and piezoelectric characteristics comparable to those of PZT. Potassium sodium niobate (KNN) based materials are possible candidates to replace PZT materials in several applications because their high Curie temperature and high piezoelectric coefficients. Development of microelectronics and optoelectronics requires materials with multifunctional properties and low dimensionality, therefore studies in ferroelectric thin films with applications in ferroelectric memories, ferroelectric transistors, photovoltaic devices, electronic modulators, infrared detectors and varistors are necessary. The main object of this thesis, is the synthesis and characterization of morphological, electrical and optical properties of ferroelectric KNN and samarium doped KNN (KNN:Sm³⁺) thin films, deposited on three diferents substrates (SrTiO₃, MgO e Si/SiO₂) by pulsed laser deposition method (PLD), in addition, a conductive layer of LaNiO₃ was deposited on SrTiO₃ substrate before deposition of the ferroelectric films for using as electrode and perform electrical characterizations including current leakage, witch limits applications of ferroelectric thin films. Finally, photoluminescence measurements of samarium doped films were performed in order to investigate the interaction of this element with crystal structure of KNN, which provides information about possible multifunctional applications.

Key-words: Ferroelectrics, Lead free, thin-film, samrium, photoluminescence, PLD.

Lista de abreviaturas e siglas

CCD	Charge Coupled Device.
DRX	Difração de raios X.
EDX/EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy.
KN	Niobato de Potássio.
NN	Niobato de Sódio.
KNN	Niobato de Sódio e Potássio.
KNN:Sm ³⁺	Niobato de Sódio e Potássio dopado com Samário.
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database.
GSAS	General Structure Analysis System.
LNO	Niquelato de Lantânio.
MEMS	Microelectro-Mechanical System.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
PLD	Pulsed Laser Deposition.
RE	Rare Earths (terras raras)
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute.
SRO	<i>SrRuO₃</i> – Óxido de Estrôncio Rutênio.
STO	Titanato de Estrôncio.
TF	Filme fino (<i>Thin-Film</i>)
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Esquema da curva de histerese ferroelétrica	19
Figura 2.2 – Estrutura ideal da cela unitária perovskita	20
Figura 2.3 – Eixos polares ferroelétricos das fases cristalinas	21
Figura 2.4 – Diagrama de fases do sistema $KNbO_3 - NaNbO_3$	22
Figura 2.5 – Cela unitária do $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$	23
Figura 2.6 – Ângulo de contato para $\beta < \pi/2$ e $\beta > \pi/2$	25
Figura 2.7 – Desenho dos modos de crescimento heteroepitaxial	26
Figura 3.1 – Rampas de calcinação e sinterização dos alvos de KNN	30
Figura 3.2 – processo de fabricação do alvo de KNN	30
Figura 3.3 – Esquema do PLD	31
Figura 3.4 – Desenho da estrutura do KNN no plano perpendicular à direção de crescimento dos substratos	33
Figura 3.5 – Rampas de temperatura durante o processo de deposição dos filmes no PLD	34
Figura 3.6 – Imagem da câmara de PLD onde pode ser visto disposição do alvo e do substrato antes e durante da deposição	34
Figura 3.7 – Representação e imagem de um filme fino de KNN preparados para medidas elétricas	35
Figura 3.8 – Esquema do circuito Sawyer-Tower para medidas de filmes finos	37
Figura 3.9 – Suportes usados para medir histerese ferroelétrica nos filmes	38
Figura 3.10–Gráfico da Impedância para uma Zircônia estabilizada com Ítria	40
Figura 3.11–Esquema da Impedância com circuito equivalente	40
Figura 4.1 – Difração de raios X do Alvo de KNN.	45
Figura 4.2 – Difração de raios X do Alvo de $KNN:Sm^{3+}$	46
Figura 4.3 – Perfis de difração de raios X dos alvos cerâmicos, perfis calculados pelo refinamento e a diferença dos perfis	46
Figura 4.4 – Microscopia eletrônica de varredura dos alvos cerâmicos	47
Figura 4.5 – Espectro Raman do KNN.	49
Figura 4.6 – Espectros Raman do $KNN:Sm^{3+}$	49
Figura 4.7 – Espectros Raman do alvo de KNN em função da temperatura.	50
Figura 4.8 – Histerese ferroelétrica do KNN e $KNN:Sm^{3+}$	51
Figura 4.9 – Permissividade dielétrica do alvo de KNN.	52
Figura 4.10–Permissividade dielétrica do alvo de $KNN:Sm^{3+}$	53
Figura 4.11–Primeiros filmes finos de KNN testados em diferentes substratos	55
Figura 4.12–DRX do filmes TF5–TF7.	56
Figura 4.13–Microscopia eletrônica de varredura do filme TF1.	57

Figura 4.14–Microscopia eletrônica de varredura dos filme TF4 e TF5	58
Figura 4.15–Microscopia eletrônica de varredura do filme TF6.	59
Figura 4.16–Análise do crescimento dos <i>nanorods</i> no filme TF6.	59
Figura 4.17–Microscopia eletrônica de varredura do filme TF7.	60
Figura 4.18–Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) dos filmes TF6 e TF7	61
Figura 4.19–Espectro Raman do filme TF4.	63
Figura 4.20–DRX do filmes TF10 e TF11.	64
Figura 4.21–Microscopia eletrônica de varredura Filme TF8 superficial	65
Figura 4.22–Microscopia eletrônica de varredura Filme TF9 superficial	65
Figura 4.23–Microscopia eletrônica de varredura dos filmes TF10 e TF11 superficial	66
Figura 4.24–Análise do crescimento dos <i>nanorods</i> no filme TF9	66
Figura 4.25–Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) do filme TF11	67
Figura 4.26–Curvas de histerese ferroelétrica e polarização do filme TF8 a tempe- ratura ambiente	68
Figura 4.27–Curvas de histerese ferroelétrica e polarização do filme TF9 de KNN	68
Figura 4.28–Curvas de densidade de corrente medida no filme TF8	70
Figura 4.29–Curva de densidade de corrente e linearização dos possíveis mecanismos de condução do filme TF8	70
Figura 4.30–Curvas de densidade de corrente medida no filme TF9	71
Figura 4.31–Curva de densidade de corrente e linearização dos possíveis mecanismos de condução do filme TF9	72
Figura 4.32–Medida de Impedância com polarização do filme TF8	73
Figura 4.33–Medida de Impedância com polarização do filme TF9	73
Figura 4.34–Medida de Impedância com polarização do filme TF8 com simulação no ZView	74
Figura 4.35–Valores das resistências obtidos da simulação das medidas de impedân- cia do filme TF8	74
Figura 4.36–Amostra de KNN:Sm ⁺³ sem e com iluminação ultravioleta (405 nm)	75
Figura 4.37–Espectros de fotoluminescência da amostra de KNN:Sm ³⁺ volumétrica com a decomposição dos picos de emissão	76
Figura 4.38–Níveis de transição do íon de samário e a cor que corresponde a emissão da amostra de KNN:Sm ³⁺ relativa ao CIE	76
Figura 4.39–Espectro de fotoluminescência em função da temperatura para as amos- tras dopadas com Samário	78
Figura 4.40–Espectro de fotoluminescência em função da temperatura para as amos- tras dopadas com Samário	78
Figura 4.41–Energia de ativação do processo de fotoluminescência no pico de 767 nm no filme TF11.	79

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Estruturas cristalinas que permitem cristais ferroelétricos.	18
Tabela 3.1 – Precursores utilizados na preparação dos alvos de KNN, KNN:Sm ³⁺ . . .	29
Tabela 3.2 – Parâmetros para deposição de PLD	31
Tabela 3.3 – Características dos substratos	32
Tabela 3.4 – Descrição dos filmes depositados no PLD	33
Tabela 4.1 – Dados extraídos do refinamento Rietveld dos alvos cerâmicos de KNN e KNN:Sm ³⁺	47
Tabela 4.2 – Picos Raman observados nas amostras de KNN puro e KNN:Sm ³⁺ apresentados nas figuras 4.5, 4.6 com as origens identificadas.	50
Tabela 4.3 – Composição dos filmes TF6 e TF7 mediante análise de EDX	62
Tabela 4.4 – Composição do filme TF11 mediante análise de EDX	67
Tabela 4.5 – Decomposição dos picos de desdobramento <i>Stark</i> da amostra volumé- trica de KNN:Sm ³⁺ comparado com os comprimentos de onda teóricos das transições do íon Sm ³⁺	77

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
2.1	Materiais Piezoelétricos	17
2.2	Ferroeletricidade	17
2.3	Estrutura Perovskita	19
2.4	Niobato de Sódio e Potássio (KNN)	21
2.5	Crescimento Epitaxial	23
2.5.1	Ângulo de contato	24
2.5.2	Crescimento de ilhas (Volmer-Weber)	25
2.5.3	Crescimento em camadas (Frank-Van der Merwe)	25
2.5.4	Crescimento misto (Stranski-krastanov)	25
2.6	Mecanismos de condutividade elétrica em filmes finos	26
2.6.1	Emissão Fowler-Nordheim	26
2.6.2	Corrente limitada por cargas espaciais	27
2.6.3	Emissão Pool-Frenkel	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	Procedimento Experimental	29
3.1.1	Preparação dos alvos	29
3.1.1.1	Reação de estado sólido e sinterização	29
3.1.2	Deposição por laser pulsado PLD	30
3.1.3	Crescimento dos filmes	32
3.2	Técnicas de Caracterização	35
3.2.1	Difração de Raios X	35
3.2.2	Densidade e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
3.2.3	Histerese Ferroelétrica e Densidade de Corrente	36
3.2.4	Espectroscopia de Impedâncias	39
3.2.5	Espectroscopia Raman	41
3.2.6	Fotoluminescência	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1	Caracterização Estrutural dos Alvos	44
4.2	Densidade e Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4.3	Espectroscopia Raman	48
4.4	Histerese Ferroelétrica	51
4.5	Espectroscopia de Impedância	51
4.6	Estudo dos filmes finos TF1 - TF7	53
4.6.1	Caracterização Estrutural	53

4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.6.3	Espectroscopia Raman	62
4.7	Estudo dos filmes finos TF8 - TF11	63
4.7.1	Caracterização Estrutural	63
4.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
4.7.3	Histerese Ferroelétrica	67
4.7.4	Densidade de corrente	69
4.7.5	Espectroscopia de Impedância	72
4.8	Fotoluminescência	75
5	CONCLUSÕES	80
	Referências	82

1 Introdução

Os materiais cerâmicos constituídos por titanato zirconato de chumbo (PZT), estão entre os mais utilizados na atualidade[1]. O crescente sucesso do PZT em aplicações tecnológicas por mais de meio século liberou, e ainda libera, cada vez mais chumbo no meio-ambiente na forma de vapor de óxido de chumbo. Devido ao chumbo ser extremamente tóxico, nas últimas décadas ocorreram extensivos estudos na busca por materiais ferroelétricos livres de chumbo (*lead free*) e ecologicamente corretos, que possam vir a substituir o PZT em diversas aplicações. Entre os principais candidatos, os materiais baseados em niobato de sódio e potássio $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN) se apresentam como muito promissores para substituir o PZT[2].

Comparado ao PZT os materiais da família KNN também exibem estrutura perovskita e moderada performance piezoelétrica. Atualmente, o estudo dos materiais ferroelétricos livres de chumbo da família do KNN está centrado na otimização de suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas [3–7]. As propriedades multifuncionais destes materiais tais como acoplamento eletro-óptico e magnetoelétrico também tem despertado grande interesse na comunidade científica nos últimos anos [8–13], bem como a pesquisa destas propriedades em filmes finos e o comportamento intrínseco em baixa dimensionalidade [5, 6, 14–18]. Logo, existe um amplo campo de estudo a ser desenvolvido, para melhorar a compressão das propriedades dos filmes finos ferroelétricos livres de chumbo, tanto do ponto de vista da física fundamental quanto aplicada.

Levando-se em consideração o exposto anteriormente o principal objetivo deste trabalho é investigar as condições de obtenção e estudo das propriedades morfológicas, elétricas e ópticas de filmes finos de KNN obtidos por deposição a laser pulsado. Os objetivos específicos são:

- Obtenção de filmes finos ferroelétricos de KNN e KNN dopado com samário.
- Obtenção de nanorods de KNN sobre o filme fino.
- Estudar os mecanismos de condução nos filmes finos.
- Estudar as propriedades ópticas dos filmes finos de KNN dopados com samário

Assim este trabalho foi organizado da seguinte forma:

No capítulo 2 serão apresentados os fundamentos teóricos que estruturam a análise dos resultados. No capítulo 3 apresentam-se os métodos experimentais utilizados na

preparação das amostras e as técnicas de caracterização física. No capítulo 4 são apresentados os resultados deste trabalho, os quais estão divididos em preparação dos filmes e caracterizações. Para uma melhor compressão da análise dos filmes finos serão apresentados inicialmente os resultados da obtenção e crescimento dos filmes, e posteriormente, os resultados das medidas elétricas, finalmente o estudo das propriedades ópticas.

No último capítulo podem ser encontradas as conclusões deste trabalho e algumas considerações finais para uma aplicação posterior dos métodos aqui desenvolvidos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiais Piezoelétricos

Existem 32 grupos pontuais baseados em elementos de simetrias, dos quais 11 são centrossimétricos e não apresentam propriedades polares. Os 21 grupos pontuais restantes são não-centrossimétricos e destes, 20 apresentam polarização quando são submetidos a uma tensão mecânica ou elétrica. O efeito do acoplamento entre a força mecânica e a elétrica é chamado de resposta piezoelétrica, neste sentido, quando se aplica uma tensão mecânica se obtêm uma polarização, sendo essa resposta denominada de efeito piezoelétrico direto. De modo contrário, quando se aplica um campo elétrico o material exhibe uma deformação resultante que é chamado de efeito piezoelétrico inverso [19].

A equação que relaciona o deslocamento D_i elétrico com uma tensão mecânica T_{jk} e as variáveis elásticas é dada por:

$$D_i = d_{ijk}T_{jk} + \varepsilon_{ij}^T E_j, \quad (2.1)$$

Onde d_{ijk} é o tensor dos coeficientes piezoelétricos em unidades de Coulomb/Newton e ε_{ij}^T , o tensor permissividade dielétrica a tensão mecânica constante e E_j é o campo elétrico.

A deformação induzida S_{ij} em função do campo elétrico aplicado pode ser expressada como:

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{ijk} E_k, \quad (2.2)$$

Onde s_{ijkl}^E é o modulo elástico de flexibilidade (*compliance*) a campo elétrico constante.

2.2 Ferroeletricidade

A ferroeletricidade é uma propriedade que pode ser apresentada somente por materiais dielétricos não centrossimétricos, que possuem pelo menos dois estados orientados, que podem ser trocados pela influência de um campo elétrico externo e cuja única diferença é a direção do vetor de polarização. O efeito físico observável é a presença de uma polarização mesmo após retirado o campo elétrico. Este comportamento pode ser explicado em função da polarização residual dos dipolos permanentes. Para ser considerado um material ferroelétrico, este deve satisfazer duas condições: primeira, deve ser piezoelétrico com dois

ou mais estados polarizados estáveis sem campo elétrico e a segunda, deve ser possível comutar aqueles estados aplicando um campo elétrico. Este comportamento é apreciável abaixo de uma temperatura crítica denominada temperatura de Curie T_C , a partir da qual o material passa a ser paraelétrico [20, 21]. As estruturas não centrossimétricas, que permitem ferroeletricidade, são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Estruturas cristalinas que permitem cristais ferroelétricos[22].

Tipo de estrutura	Direção de polarização
1	Arbitrária
2	Paralelo ao eixo monoclínico
<i>m</i>	Perpendicular ao eixo monoclínico
<i>mm2</i>	
4, <i>4mm</i>	paralelo ao eixo <i>c</i>
3, <i>3m</i>	
6, <i>6m</i>	

Ao aplicar um campo elétrico em um material dielétrico ocorre o fenômeno conhecido como polarização, que é resultado do deslocamento das cargas positivas e negativas, em sentidos opostos, formando dipolos elétricos e, a orientação desses dipolos de acordo com o campo externo. A polarização pode ter 3 origens: eletrônica, iônica e relacionada à reorientação de dipolos permanentes, já existentes no material. A contribuição de cada tipo de polarização depende da frequência do campo elétrico aplicado [21]. Contudo, há materiais que apresentam polarização espontânea, ou seja, sem a presença de campo externo, os dipolos permanentes presentes no material se orientam de tal forma que a polarização total no material é diferente de zero. Um cristal ferroelétrico é aquele que apresenta polarização espontânea (na ausência de campo elétrico) a qual pode ser orientada com aplicação de um campo elétrico externo.

A relação entre a polarização \mathbf{P} e o campo elétrico \mathbf{E} num material ferroelétrico apresenta uma curva chamada de histerese ferroelétrica, a qual é apresentada na Figura 2.1 que é a característica mais importante dos cristais ferroelétricos [23]. Ao aplicar um pequeno campo elétrico a um material ferroelétrico na direção positiva (do eixo x), é obtida uma relação linear entre a polarização \mathbf{P} e o campo elétrico aplicado \mathbf{E} , devido ao campo aplicado não ser suficientemente grande para mudar qualquer domínio, e o cristal apresentar o comportamento de um dielétrico linear (trecho \mathbf{OA} da Figura 2.1). Ao aumentar a intensidade do campo elétrico, os domínios negativos mudam para a direção positiva e a polarização aumenta rapidamente (trecho \mathbf{AB}), até chegar ao estado de saturação (trecho \mathbf{BC}), na qual o cristal fica composto por um único domínio.

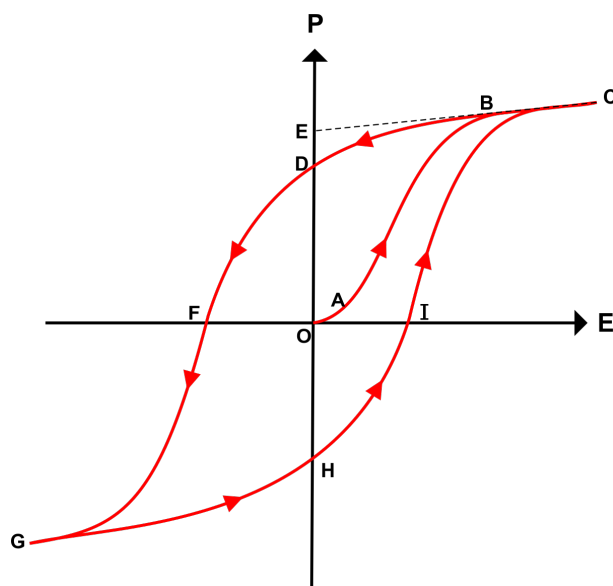


Figura 2.1 – Esquema da curva de histerese ferroelétrica.

Diminuindo a intensidade do campo elétrico, a polarização não volta para zero, mas segue o caminho **CD**. Quando o campo elétrico é reduzido à zero, alguns domínios ainda permanecem alinhados na direção positiva e o cristal apresenta uma polarização remanente P_r (ponto **D**). A extrapolação da porção linear **BC** até o eixo representa a polarização espontânea P_s (ponto **E**) e o valor do campo elétrico para reduzir P até zero (ponto **F**) é chamado campo coercivo E_C . Invertendo-se o campo na direção negativa, produz-se um alinhamento completo dos dipolos nesta direção (trecho **FG**), assim o ciclo pode ser completado reduzindo o campo até zero (**GH**) e depois invertendo a direção do campo elétrico outra vez (**HI**). Desta forma o a distancia **OI** é também o campo coercivo ($OF = OI$).

2.3 Estrutura Perovskita

Como comentado na seção da introdução, os materiais do sistema KNN apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita, portanto, nesta seção serão apresentados alguns aspectos fundamentais desta estrutura. Uma das estruturas cristalinas mais comuns em materiais ferroelétricos é a perovskita, de fórmula unitária ABO_3 , onde **A** é um metal mono ou divalente e **B** é um metal tetra ou pentavalente. Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita podem apresentar altos coeficientes piezoelétricos e eletro-ópticos, como no caso do PZT e do PZT dopado com La^{3+} (PLZT), fazendo-os excelentes candidatos para diversas aplicações tecnológicas [24].

A cela unitária da estrutura perovskita pode ser observada na Figura 2.2(a). A representação da estrutura perovskita com os octaedros formado pelos átomos de oxigênio

em torno do átomo do sitio **B** é mostrado na Figura 2.2(b).

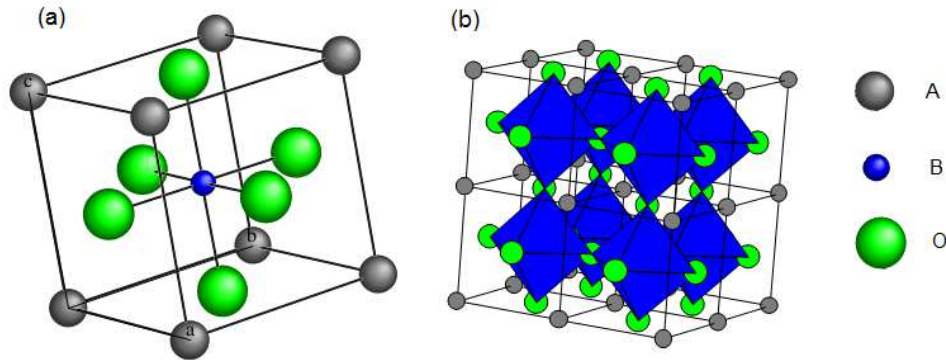


Figura 2.2 – (a) Estrutura ideal da cela unitária cúbica perovskita ABO_3 . (b) Desenho da estrutura perovskita mostrando os octaedros de oxigênio[24].

A estabilidade da estrutura perovskita pode ser analisada mediante o fator de tolerância, introduzido por Goldschmidt[25], que é apresentado na Equação (2.3), onde R_A e R_B são os raios iônicos dos cátions A, B e o R_O do ânion de oxigênio.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.3)$$

Para $t = 1$, a estrutura é cúbica ideal, para valores entre $0,89 < t < 1,0$ é uma estrutura estável (não cúbica), entre $0,8 < t < 0,89$ tem uma estrutura distorcida, e para valores $t < 0,8$ torna-se uma estrutura ilmenita estável, para o caso especial de $t > 1$ forma uma estrutura hexagonal com cations nos sitios **A** muito maiores que os cations do sitio **B**[17].

A distorção da cela unitária da estrutura perovskita cúbica ao longo de uma das direções $[100]$, $[110]$, $[111]$ e $[hk0]$, define a simetria da estrutura como tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e monoclínica respectivamente. Estas distorções induzem uma redução da simetria, o que provoca um desequilíbrio de cargas, que proporcionam o fenômeno da ferroeletricidade. As possíveis direções de polarização para cada uma dessas simetrias estão ilustradas na Figura 2.3.

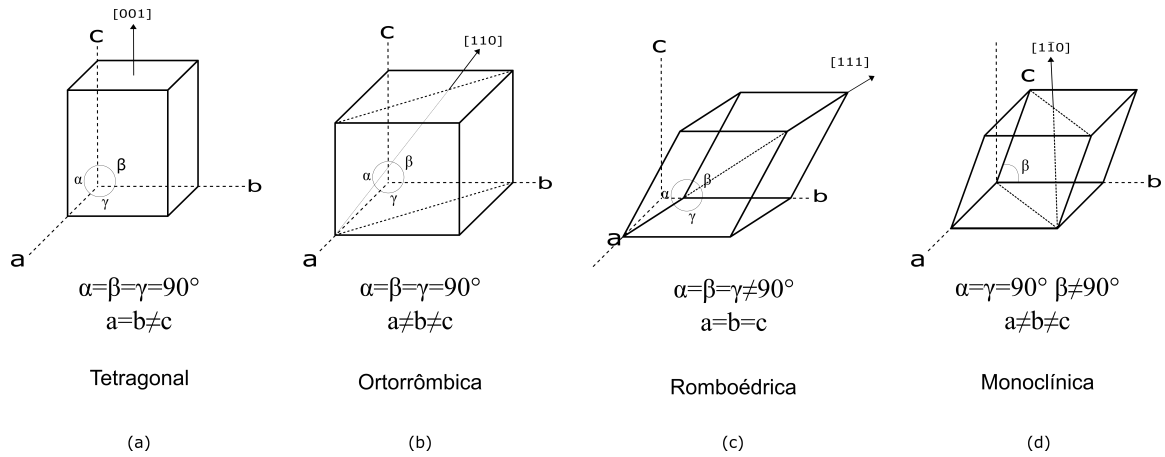


Figura 2.3 – Eixos polares ferroelétricos das fases cristalinas: (a) tetragonal, (b) ortorrômbica, (c) romboédrica e (d) monoclinica [17, 26].

2.4 Niobato de Sódio e Potássio (KNN)

A solução sólida do material ferroelétrico $KNbO_3$ e do antiferroelétrico $NaNbO_3$, $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN), foi reportado por Egerton e colaboradores em 1959[27]. Este sistema possui fase puramente ferroelétrica até aproximadamente 90% de $NaNbO_3$ [19]. Na Figura 2.4 pode-se observar que perto da proporção com $x = 0.5$ existe um contorno de fase morfotrópico (*MPB*) que separa duas fases ortorrômbicas com diferentes inclinações dos octaedros de oxigênio (*tilt*) em temperatura ambiente (F_{O_1} e F_{O_2}), e duas fases tetragonais (F_{T_1} e F_{T_2}) em altas temperaturas. A nomenclatural usada na Figura 2.4 é definida como C, T, O e M para simetria cúbica, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente; F, A, P indicam comportamento ferroelétrico, antiferroelétrico e paraelétrico; S e L correspondem a estado sólido e líquido. Estudos recentes mostram que existem fases romboédricas em todas as composições, formando aglomerados (*clusters*) dentro da matriz ortorrômbica[28]. A presença do contorno de fase morfotrópico em materiais ferroelétricos pode favorecer a maximização das propriedades piezoelétricas, dielétricas e mecânicas, de fato, os materiais baseados em PZT, com composição no contorno de fase morfotrópico, são os mais utilizados para aplicações práticas[10, 17].

A obtenção de cerâmicas de KNN por métodos convencionais de reação de estado sólido e sinterização, geralmente resulta em materiais com baixo coeficiente piezoelétrico ($d_{33} \approx 80 \text{ pm/V}$) devido à dificuldade de se obter cerâmicas densas, e também pelo baixo ponto de fusão do $KNbO_3$ que favorece a volatilização do potássio. As soluções sólidas com outras perovskitas tais como o titanato de bário ($BaTiO_3$) e titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) modificam o comportamento ferroelétrico a ferroelétrico relaxor mas a piezo-resposta não tem melhoras significativas ou tende a decrescer[29, 30].

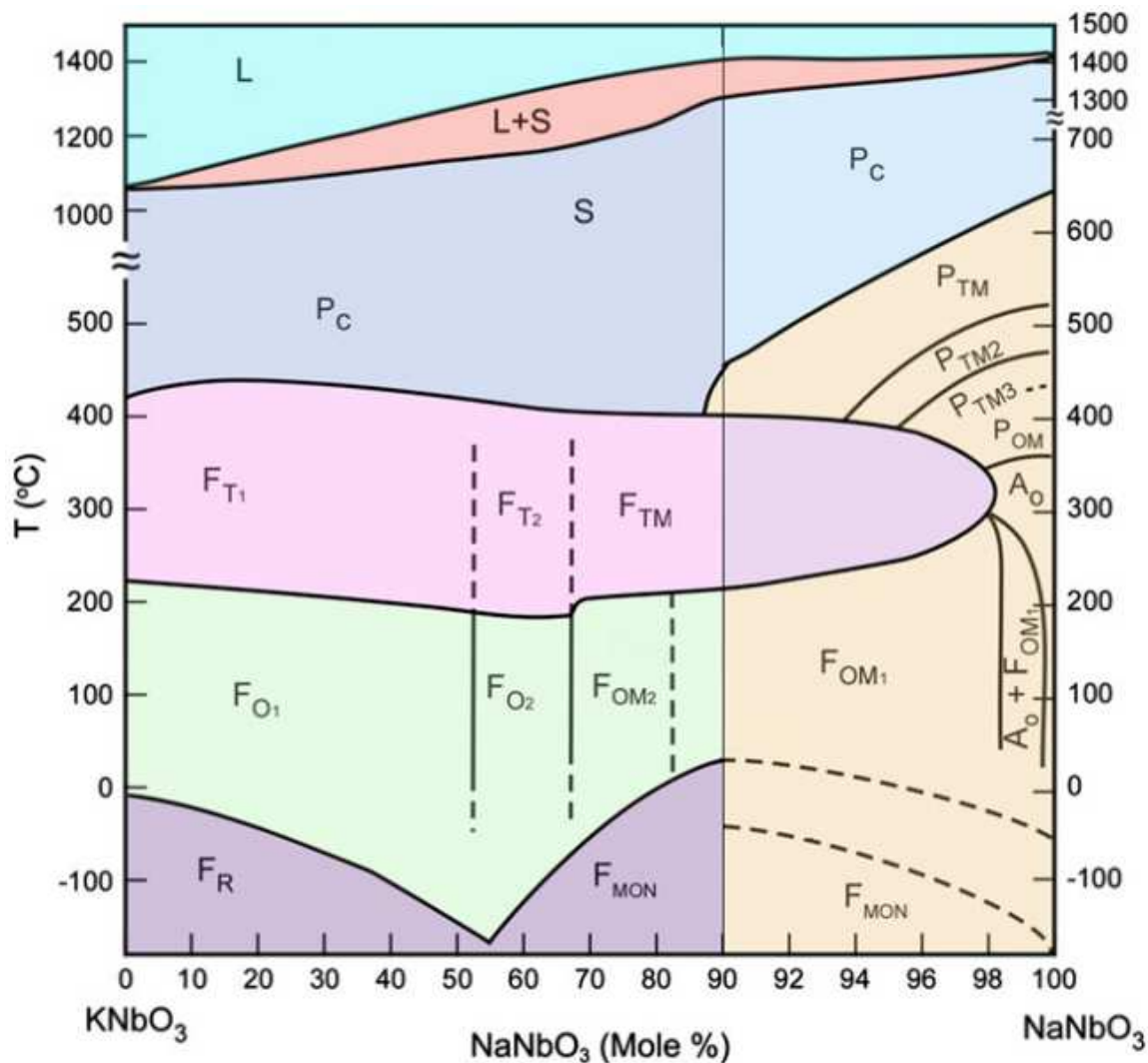


Figura 2.4 – Diagrama de fases do sistema $KNbO_3 - NaNbO_3$. C, T, O e M indicam simetria cúbica, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente; F, A, P para comportamento ferroelétrico, antiferroelétrico e paraelétrico; S e L correspondem aos estados sólido e líquido[31].

Também tem sido estudada a solução sólida $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3 - LiTaO_3$, onde a adição de Li^+ induz a transformação da simetria ortorrômbica para tetragonal em temperatura ambiente, favorecendo a orientação dos dipolos elétricos e maximizando assim as propriedades dielétricas e piezoelétricas. A adição de terras raras (Pr, Y, Yb, Dy, Eu, Sm), como dopantes nos sítios A e B nos materiais baseados em KNN tiveram o intuito de diminuir as vacâncias de oxigênio intrínsecas destas composições, assim como, melhorar as respostas piezoelétricas e ferroelétricas, posteriormente, a dopagem com terras raras possibilitou o estudo das emissões de fotoluminescência, para aplicações eletro-ópticas em dispositivos multifuncionais[32–38].

A obtenção de filmes finos de qualidade baseados em KNN tem sido bastante desafiadora, devido à dificuldade de produzir filmes finos livres de problema de condutividade (*leakage current*). No entanto, os filmes finos da família de KNN tem resultado promiss-

sores candidatos para a fabricação de sistemas micro-mecânicos (MEMS) e dispositivos varactores [5–7, 39–43].

A Figura 2.5 mostra uma representação da cela unitária ortorrômbica (Bmm2) do KNN usando a ficha catalográfica ICSD-186312[44] e o *software Vesta*[45], com as constates de rede $a = 5,65730 \text{ \AA}$, $b = 3,95510 \text{ \AA}$, $c = 5,67170 \text{ \AA}$, onde pode ser observada a inclinação dos octaedros de oxigênio. A ficha catalográfica ICSD-186312 é usada como base para os estudos estruturais das cerâmicas e os filmes finos obtidos neste trabalho.

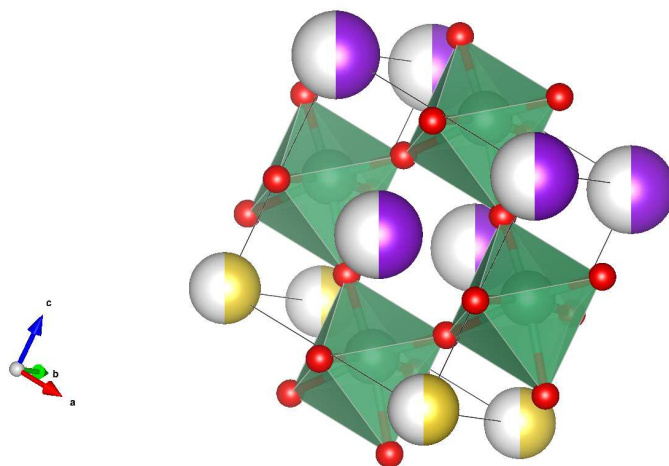


Figura 2.5 – Representação da cela unitária do niobato de sódio e potássio $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) com estrutura ortorrômbica **Bmm2**.

2.5 Crescimento Epitaxial

A dinâmica do crescimento de filmes finos e nanoestruturas está determinado pela termodinâmica associada ao processo, em geral os parâmetros fundamentais para um crescimento por evaporação e plasma são a temperatura, pressão parcial e o tipo de substrato além dos parâmetros associados a cada método de crescimento.

O crescimento epitaxial de um filme fino está determinado principalmente pela diferença (grau de exatidão) entre a constante de rede do material a ser depositado e o substrato, a diferença das constantes de rede pode ter uma tolerância máxima de aproximadamente 5% entre a constante de rede do substrato a_s e do filme a ser depositado a_f (Equação (2.4)) para um crescimento epitaxial de um filme de poucas celas unitárias, se a diferença devido as constantes de rede for maior, o crescimento ocorre de forma texturizada ou policristalina[46].

$$m = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (2.4)$$

Para $m < 0$ o filme cresce tensionado, para $m > 0$ o crescimento do filme é "relaxado",

o que produz um rearranjo no filme após algumas celas unitárias a sua constante de rede original. Para métodos de deposição de vapor ou plasma, além da concordância da rede, existem outros parâmetros a serem levados em conta para se obter o filme com as características desejadas os quais são a seguir:

2.5.1 Ângulo de contato

Uma gota líquida rodeada de vapor pode ter dois possíveis contatos com uma superfície plana como ilustrado na Figura 2.6, onde a área superficial e o volume da gota em contato com a superfície plana (tampa esférica) estão dadas pelas Equações (2.5) e (2.6), respectivamente. A energia superficial do sistema é dada pela Equação (2.7). As energias superficiais das fases líquida-vapor, sólida-vapor e sólida-líquida são, respectivamente, γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} .

$$S = \frac{2\pi R^2}{1 + \cos \beta} \quad (2.5)$$

$$V = \frac{\pi R^3 (1 - \cos \beta) (2 + \cos \beta)}{3 (1 + \cos \beta) \sin \beta} \quad (2.6)$$

$$G = \gamma_{LV} \frac{2\pi R^2}{1 + \cos \beta} + \gamma_{SL} \pi R^2 + \gamma_{SV} (S_0 - \pi R^2) \quad (2.7)$$

Onde R é o raio da base (do contato), β é ângulo de contato, S_0 é a área superficial do sólido (constante). Para um volume constante e um sistema em equilíbrio ($dG|_{V=const} = 0$), a partir das Equações (2.5) a (2.7) pode-se obter:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \beta, \quad (2.8)$$

Onde β , neste caso é chamado ângulo de contato de Young[47]. Este ângulo corresponde ao mínimo da energia superficial que exige a compensação das forças de superfície horizontal que atuam na linha de fase tripla mostrado na figura 2.6, ao mesmo tempo, a compensação da força superficial vertical dirigida para cima deve levar a uma certa reconstrução da estrutura do sólido sob a gota.

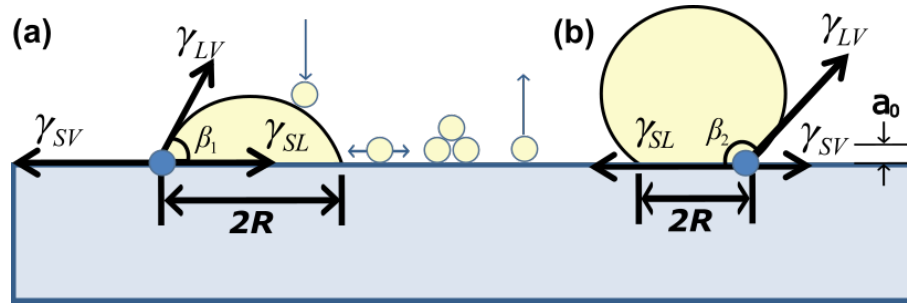


Figura 2.6 – Ângulo de contato para $\beta < \pi/2$ (a) e para $\beta > \pi/2$ (b), adaptado de [47].

2.5.2 Crescimento de ilhas (Volmer–Weber)

Quando $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$, a equação 2.8, não pode ser satisfeita e o líquido molha a superfície, assim a equação de Young (Equação (2.8)) pode ser reescrita como:

$$\gamma_{SV} = \gamma_i + \gamma_n \cos \beta, \quad (2.9)$$

Onde γ_i , é a energia de interface planar sólida-sólida embaixo da ilha e γ_n é a energia da superfície da face plana (Figura 2.7(a)). As ilhas serão formadas por crescimento heteroepitaxial se $\gamma_{SV} < \gamma_i + \gamma_n$, a interface com o substrato for altamente energética e, por fim, que a energia da superfície da deposição seja suficientemente grande quando comparada à energia do substrato.

2.5.3 Crescimento em camadas (Frank–Van der Merwe)

O crescimento planar em camadas é previsto se a soma da energia livre do filme epitaxial na interface do substrato é menor que a energia livre superficial original do substrato[48], como observado na Figura 2.6(a). Desta maneira, uma camada úmida é formada no substrato, onde $\gamma_{SV} > \gamma_i + \gamma_n$ como visto na Figura 2.7(b), na qual o substrato é mais energético que as camadas compostas da superfície vapor-filme e da interface substrato-filme.

2.5.4 Crescimento misto (Stranski–krastanov)

A combinação dos crescimentos anteriores acontece quando se tem inicialmente um crescimento em camadas, uma posterior transição tridimensional do filme leva à formação de ilhas sobre estas camadas úmidas, isto ocorre devido à discordância das redes cristalinas do substrato e o filme, o que leva a uma relaxação da tensão elástica nas fases laterais livres (Figura 2.7(c)).

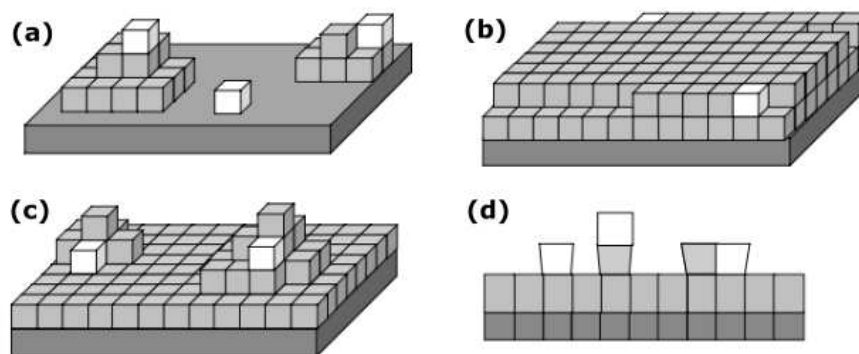


Figura 2.7 – Desenho dos modos de crescimento heteroepitaxial:(a) Volmer–Weber. (b) Frank–Van der Merwe. (c) Stranski–krastanov. (d) Ilustração da evolução morfológica orientada pela tensão (adaptado de [48]).

2.6 Mecanismos de condutividade elétrica em filmes finos

Os mecanismos de condutividade elétrica (fuga de corrente) em filmes finos ferroelétricos podem ser classificadas em duas categorias: a primeira, a emissão Schottky, que acontece pela diferença nos níveis de Fermi entre o eletrodo e o filme (isolante), uma vez que, esta diferença de energia cria uma barreira potencial entre o metal e o isolante que as cargas devem superar; a segunda que ocorre devido à condução limitada pela dimensionalidade e os defeitos no filme. Estes mecanismos são bastante complexos, mas frequentemente uma das influências é altamente dominante, assim estes fenômenos podem ser analisados de uma forma simplificada através das curvas de corrente em função da tensão aplicada ou através da densidade de corrente em função do campo elétrico. Os mecanismos mais observados em perovskitas ferroelétrica são a emissão Fowler-Nordheim, a corrente limitada por cargas espaciais e a emissão Pool-Frenkel [49–51].

2.6.1 Emissão Fowler-Nordheim

Os elétrons podem atravessar barreiras que são suficientemente finas (geralmente menores de 10 nm) e energeticamente elevadas, sob campos elétricos elevados, os elétrons ganham energia suficiente, o que faz com que a barreira se torne mais fina podendo ocorrer tunelamento através da barreira metal-isolante(barreira Schottky). Este mecanismo é chamado de emissão de Fowler-Nordheim e, como um típico processo de tunelamento, exhibe apenas uma fraca dependência com a temperatura. A emissão de Fowler-Nordheim pode gerar um gráfico linear de $\log(J/E^2) \sim 1/E$ da Equação (2.10) [52].

$$J_{FN} = a\phi^{-1}E^2 \exp[-b\phi^{3/2}/E], \quad (2.10)$$

Onde ϕ é a altura da barreira Schottky, a e b são constantes.

2.6.2 Corrente limitada por cargas espaciais

No regime de corrente limitada por cargas espaciais (SCLC), a corrente é dominada por portadores de carga existentes no filme, assim, a densidade de corrente se incrementa rapidamente com o campo elétrico devido as cargas espaciais produzidas pelos defeitos na interface filme-contato. A corrente é então apenas dependente da mobilidade e não mais da densidade de portadores de carga, portanto, a mobilidade pode ser estimada a partir de uma simples medida de $I \times V$ onde a relação corrente-tensão torna-se quadrática ($I \sim V^2$). Isto está em contraste com a condução ôhmica, onde a corrente é principalmente impulsionada pelos portadores de carga móveis que estão intrinsecamente presentes no material, de modo que a densidade de portadores de carga precisa ser conhecida para dizer algo sobre a mobilidade. Para ter certeza que a fuga de corrente encontra-se no regime de SCLC, a Equação (2.11) deve ser representada como $\log(J) \propto n \log(V/d^3)$, com $n = 2$, se $n \approx 1$ é quase um comportamento ôhmico e, se o valor de n tiver valores acima de 2 a situação torna-se mais complexa podendo envolver armadilhas (*traps*) [50].

$$J_{SCLC} = \frac{9\mu_{eff}\varepsilon_0 K V^2}{8 d^3}, \quad (2.11)$$

Onde μ_{eff} é a mobilidade efetiva dos portadores de carga e K é a constante dielétrica para altas frequências do isolante, d é a espessura do filme e ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo.

2.6.3 Emissão Pool-Frenkel

A condutividade de filmes que apresentam a condução de salto (*hopping*) de portadores eletrônicos pode ser determinada por um equilíbrio entre a absorção e emissão termiônica de portadores livres de armadilhas (*traps*). A emissão de portadores de carga para fora destas armadilhas por emissão termiônica pode ser sustentada por uma barreira induzida por campo nessas armadilhas. Campos elétricos elevados nos filmes perturbam o equilíbrio entre elétrons aprisionados e elétrons livres e os deslocam para maiores densidades de portadores livres. A emissão de Pool-Frenkel pode gerar um gráfico linear de $\log(J) \sim V^{1/2}$ segundo a Equação (2.12)[53].

$$J_{PF} = J_0 \exp \left[\frac{1}{k_B T} \left(\frac{e^3 E}{\pi \varepsilon_0 K} \right)^{1/2} \right], \quad (2.12)$$

Onde J_0 é a densidade de corrente no regime ôhmico, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e e é a carga elétrica elementar.

A inclinação da reta na linearização $\log(J) \sim \beta V^{1/2}$ da curva IxV, pode levar a distinguir o mecanismo de condução de uma emissão Schottky (β_S) ou uma emissão Pool-Frenkel (β_{PF}) pelas seguintes relações, respectivamente:

$$\beta_S = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0 K} \right)^{1/2} \quad (2.13a)$$

$$\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon_0 K} \right)^{1/2} \quad (2.13b)$$

Para identificar qual pode ser o mecanismo dominante na fuga de corrente, é necessário extrair a inclinação da curva experimental $\log(J) = V^{1/2}$ e obter a constante dielétrica para altas frequências (K) a partir das equações Equações (2.13a) e (2.13b) e comparar esses resultados com os obtidos pelo índice de refração do material ($K = n^2$).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento Experimental

Nesta seção serão apresentados os procedimentos de preparação das cerâmicas a serem usadas como alvos no processo de fabricação dos filmes pelo método de deposição a laser pulsado (PLD), assim como, o crescimento dos filmes fabricados por este método. Na sequência, serão apresentados as técnicas de caracterização usadas tanto para os alvos cerâmicos quanto para os filmes finos.

3.1.1 Preparação dos alvos

Os alvos de $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN), $(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,99}Sm_{0,01}NbO_3$ (KNN:Sm³⁺), foram preparados pelo método de reação de estado sólido e sinterização convencional para conformar discos de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro e 1 cm de espessura, sendo estas a dimensões exigidas como alvos na câmara do PLD.

3.1.1.1 Reação de estado sólido e sinterização

Os precursores foram secos numa estufa por 24 horas a 90 °C, posteriormente, pesados nas quantidades estequiométricas mais 2% (wt) de carbonato de potássio para compensar as perdas por volatilização [41, 54], para preparo dos alvos e as amostras para análise. Para as amostras dopadas (KNN:Sm³⁺) foi adicionado 1% (wt) de Sm₂O₃. As características dos precursores empregados estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Precursores utilizados na preparação dos alvos de KNN, KNN:Sm³⁺.

Precursor	Referencia	Pureza
K ₂ CO ₂	Acros Organics	99,9 %
Na ₂ CO ₂	Acros Organics	99,8 %
Nb ₂ O ₅	Alfa Aesar	99,9 %
Sm ₂ O ₃	Sigma Aldrich	99,9 %

Para as amostras de KNN foi realizada a mistura e a moagem dos precursores em um moinho, com bolas de zircônia durante 24 horas. A calcinação foi feita a 900 °C por 12 horas. Foram conformados discos de 2,54 cm de diâmetro utilizando 3% em peso do polímero PVB como aglutinante, prensados uniaxialmente a 150 MPa e posteriormente prensados isostaticamente a 250 MPa, a sinterização foi feita a 1050 °C durante 24 horas.

Para o $\text{KNN}:\text{Sm}^{3+}$ foram feitas amostras com uma sinterização de $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas com a finalidade de melhorar a densificação e a intensidade da fotoluminescência[33]. A Figura 3.1 mostra as rampas de calcinação e sinterização dos pós e discos respectivamente. A primeira rampa na sinterização foi feita para eliminar de forma adequada o aglutinante.

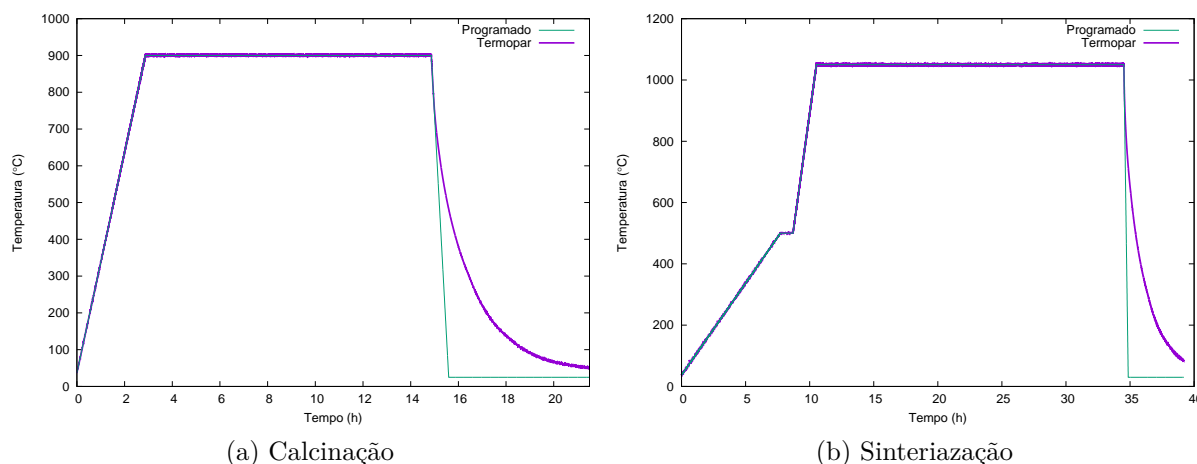


Figura 3.1 – Rampas de calcinação e sinterização dos alvos de KNN.

Na Figura 3.2(a), pode-se observar o pó calcinado de KNN, em 3.2(b) o cadinho com alvo e uma camada de pó de KNN para manter uma atmosfera rica em potássio com o intuito de diminuir a perda por volatilização e finalmente em 3.2(c) pode ser observado o alvo sinterizado, lixado e colado no suporte do carrossel do PLD.

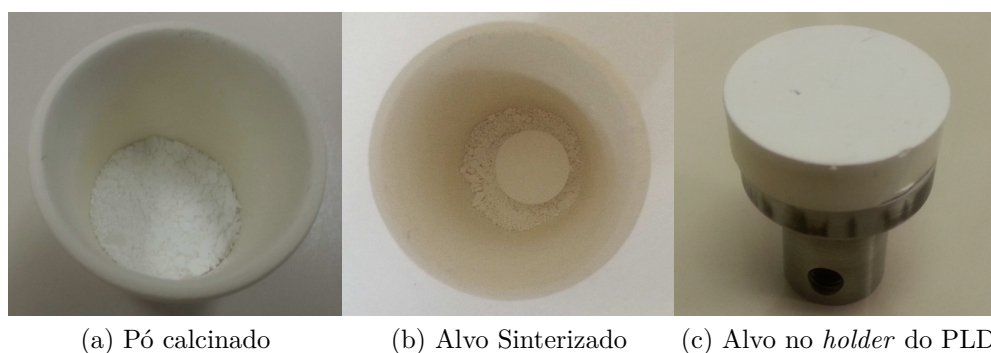


Figura 3.2 – processo de fabricação do alvo de KNN.

3.1.2 Deposição por laser pulsado PLD

A deposição por laser pulsado é o processo de deposição por vapor realizada em um sistema de vácuo. A Figura 3.3 apresenta um desenho esquemático do funcionamento do PLD. Para uma densidade de energia suficientemente alta o pulso do laser vaporiza uma pequena quantidade de material (alvo), criando uma pluma de plasma. Este fluxo de material é depositado em um substrato para produzir o filme fino. Uma das principais

características do PLD é a capacidade de ter diferentes alvos para deposição (carrossel), com controle da estequiometria no substrato. Com as condições adequadas a deposição pode ser feita por átomo, diatômico ou plasma de baixa massa[16].

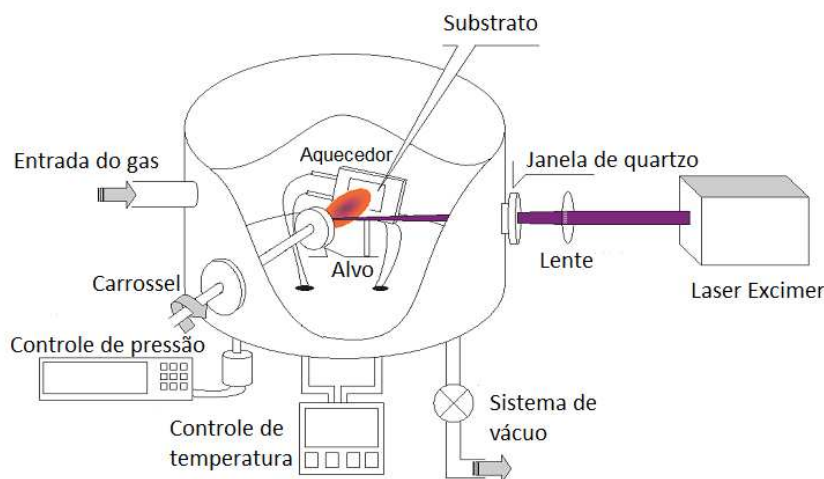


Figura 3.3 – Desenho do sistema de deposição por laser pulsado (PLD) [55].

O crescimento e a qualidade do filme dependem de um número específico de parâmetros, como o substrato e sua temperatura, a energia cinética absoluta e relativa dos constituintes no interior da pluma (plasma), o comprimento de onda do laser, a duração dos pulsos, a energia e a intensidade do laser, a atmosfera da câmara e a ativação secundária de plasma na separação substrato-alvo[56]. A Tabela 3.2, apresenta os parâmetros para alguns filmes.

Tabela 3.2 – Parâmetros típicos para PLD [57].

Parâmetros	Valores
Materiais	YBCO, BiSrCaCuO, BaTiO ₃ , ZnO, TiO ₂ ,..
Comprimento de onda do laser	193, 248, 266, 308, 355 nm, etc.
Largura do pulso do laser	6 – 50 ns.
Taxa de repetição do laser	1 - 10 Hz.
Fluência do Laser	0.5 – 5,2 J/cm ² .
Pressão	... – 10 ⁻¹ mbar.
Atmosfera (gás)	O ₂ , NO ₂ , H ₂ , Ar, etc.
Pressão do gás	1 - 300 mtorr.
Substratos	MgO, SrTiO ₃ , Si, Al ₂ O ₃ , etc.
Temperatura do substrato	25 – 800°C

A técnica do PLD tem sido bem sucedida para o crescimento de filmes finos de óxidos complexos que precisam de uma correta estequiometria e um ambiente de oxidação adequado. Estas características fazem com que o PLD seja uma boa escolha para produzir filmes finos ferroelétricos baseados em KNN[16, 39, 40, 55, 58, 59].

Neste trabalho os filmes finos foram crescidos no sistema PLD composto de um laser Eximer KrF de 248 nm de comprimento de onda da empresa *Coherent* modelo *ComplexPro*, de um sistema de vácuo e câmara de deposição da *Kurt J. Lesker* e da *Edwards Vacuum* e de um sistema de controle de fluxo de gases, pertencentes ao Grupo de Materiais e Dispositivos (GMD) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

3.1.3 Crescimento dos filmes

Os filmes de KNN e KNN:Sm³⁺ foram testados com três diferentes tipos de substratos, com o intuito de estudar qual seria o substrato mais adequado a ser usado no crescimento dos filmes para posteriores estudos. As características destes substratos estão relatadas na Tabela 3.3. O substrato de silício foi submetido ao procedimento de limpeza indicado pela norma *RCA-2 Cleaning*[60], com intuito de remover o óxido de silício nativo. Os substratos de óxido de magnésio (MGO) e titanato de estrôncio (STO) foram enxaguados com acetona e álcool isopropílico num banho de ultrassom. A Figura 3.4 apresenta os desenhos das estruturas cristalinas dos substratos junto a o KNN na direção de crescimento (100) onde pode-se observar a diferença das redes cristalinas substrato-KNN, a qual, é a origem das tensões na interface substrato filme. A diferença do parâmetro de rede *b* na direção (010) do KNN (3,9551 Å) com os parâmetros de rede cúbica dos substratos, está dentro da tolerância para um crescimento epitaxial. O parâmetro de rede *c* na direção (001) do KNN (5,6717 Å) tem uma diferença maior que a tolerância permitida para um crescimento epitaxial o que poderia levar a uma desordem depois de algumas celas unitárias crescidas no substratos, portanto é difícil obter filmes epitaxiais de KNN em substratos de simetria cúbica.

Tabela 3.3 – Características físicas dos substratos a serem usados na deposição dos filmes ferroelétricos.

¹Diferença das constantes de rede do substrato e a constante de rede *b* (3.95510 Å) do KNN, segundo a equação ??.

²Silício dopado com boro tipo P. Óxido de silício crescido durante a oxigenação da câmara do PLD.

³Valor da constante de rede 3,81 Å do silício cúbico para um crescimento diagonal.

Substratos	Dimensões	Orientação	a_0	$mismatch^1$	Cor	ϵ	gap
STO	10x10x0,5 mm	(100)	3,905 Å	~1,3 %	transp	300	–
MGO	10x10x0,5 mm	(100)	4,216 Å	~6,2 %	transp	98	–
Si/SiO ₂ ²	10x10x0,7 mm	(100)	5,431 Å	~3,8 % ³	transp	–	3,5 - 4,3 eV

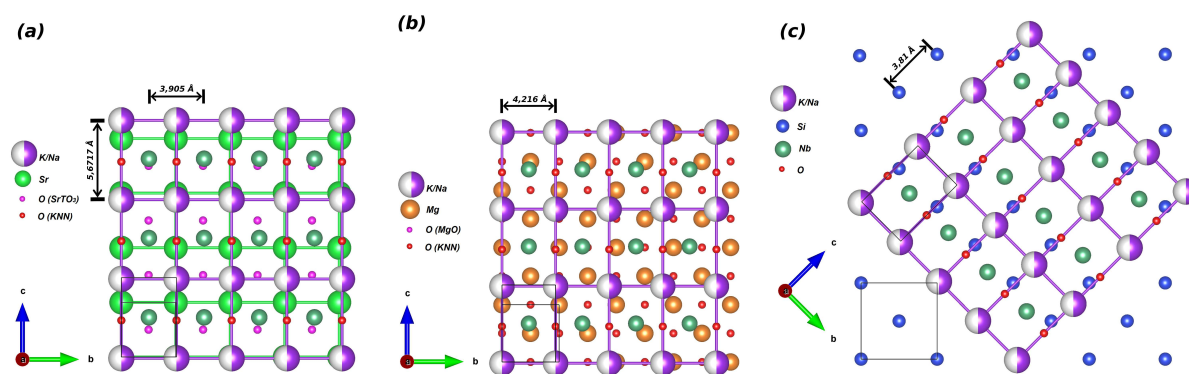


Figura 3.4 – Desenho da estrutura do KNN no plano perpendicular à direção de crescimento. (a) Para um substrato de STO, (b) Substrato de MgO e (c) Substrato de silício onde o KNN cresce na diagonal das direções cristalográficas contidas no plano perpendicular a direção de crescimento.

Os filmes foram depositados numa pressão parcial aproximada de $\sim 1 \times 10^{-2}$ mbar, com um fluxo de oxigênio de ~ 100 SCCM, distância do alvo ao substrato de 5 cm, energia do laser ~ 180 mJ e uma pressão de oxigenação de $\sim 5 \times 10^{-2}$ mbar. Os detalhes da deposição estão relatados na Tabela 3.4. Os parâmetros foram ajustados para os valores adequados que atendessem as necessidades de cada material com a espessura requerida.

Tabela 3.4 – Filmes finos depositados mediante a técnica do PLD. O número entre parêntese indica as repetições de disparos para as diferentes camadas. O superíndice significa *Nanorods*(nd)

¹Testes de otimização dos parâmetros de deposição.

²Filmes para medidas de espectroscopia Raman.

³Filme depositado no silício com a camada de óxido de silício nativo.

Filme	Substrato	Temperatura	Freq	Disparos	Energia	Fluência	Espessura
TF1 KNN ¹	STO	650/500 °C	4 Hz	4800	180 mJ	2,88 J/cm ²	1,5 μm
TF2 KNN ¹	MGO	680/500 °C	4 Hz	3600	102 mJ	1,63 J/cm ²	1,0 μm
TF3 KNN ^{1,2}	Si	680/500 °C	4 Hz	2400	97,2 mJ	1,55 J/cm ²	—
TF4 KNN ^{1,2,3}	Si/SiO ₂	650/645 °C	5 Hz	2400	94 mJ	1,5 J/cm ²	~1,0 μm
TF5 KNN	STO	660/655 °C	4 Hz	960	114 mJ	1,8 J/cm ²	~120 nm
TF6 KNN nd	STO	680/678 °C	8 Hz	12000	117 mJ	1,87 J/cm ²	~1,5 μm
TF7 KNN nd	MGO	680/678 °C	8 Hz	12000	114 mJ	1,82 J/cm ²	~1,0 μm
TF8 LNO/KNN	STO	630/658 °C	4 Hz	2400(2)	135 mJ	2,16 J/cm ²	~120 nm
TF9 LNO/KNN nd	STO	660/658 °C	8 Hz	1200 + 14400	130 mJ	2,06 J/cm ²	~1,5 μm
TF10 LNO/KNN:Sm ³⁺	STO	660/658 °C	8 Hz	4800 + 4800	130 mJ	2,08 J/cm ²	~120 nm
TF11 LNO/KNN:Sm ³⁺	STO	650/658 °C	4 Hz	4800 + 14400	160 mJ	2,56 J/cm ²	~1,5 μm

A Figura 3.5, mostra as rampas de temperatura para o crescimento dos filmes, o tempo de deposição depende das características desejadas para cada filme. As taxas de resfriamento lento de 10 °C/min foram usadas para prevenir a ocorrência de micro trincas nos filmes, que podem acontecer devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos filmes e do substrato. Na Figura 3.6 pode-se observar a câmara do PLD durante o pre-vácuo (a), o aquecimento do substrato (b) e a deposição do filme na parte (c) onde pode ser observada a *pluma* do plasma.

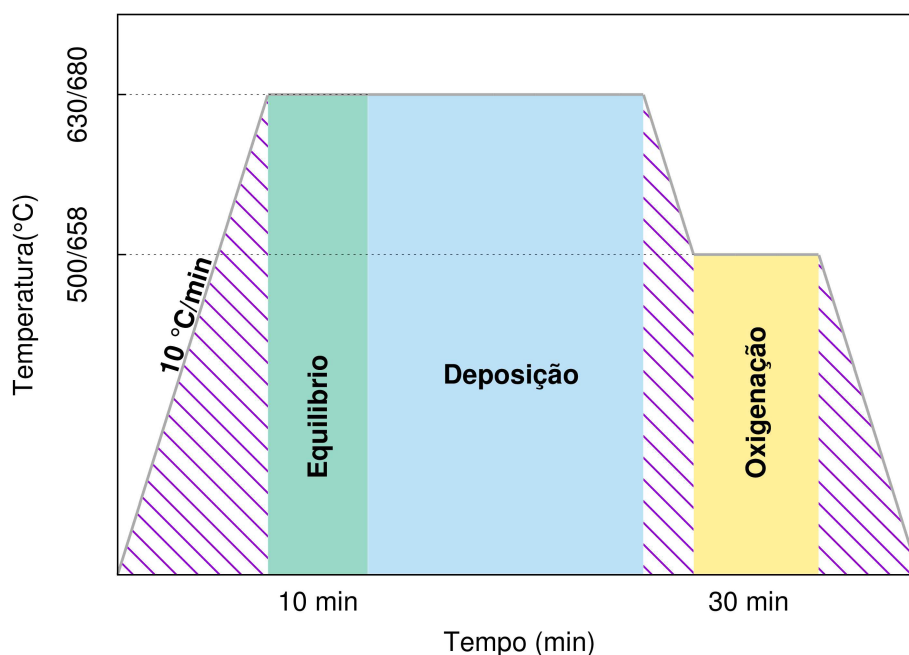
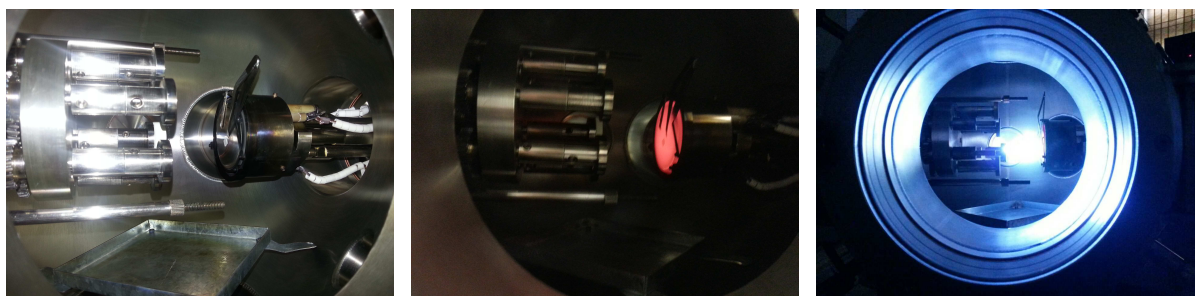


Figura 3.5 – Rampas de temperatura durante o processo de deposição dos filmes no PLD.



(a) Câmara do PLD com o alvo e o substrato. (b) Câmera do PLD durante o aquecimento. (c) Câmara do PLD durante a deposição.

Figura 3.6 – Imagem da câmara de PLD onde pode ser visto a disposição do alvo e do substrato antes e durante a deposição.

A Figura 3.7(a) mostra um desenho esquemático de um filme depositado com uma camada condutora de niobato de lantânio (LNO) entre o substrato e o filme de (KNN), esta camada de LNO é de aproximadamente 100 nm a qual possui uma alta condutividade elétrica. Finalmente são mostrados os contatos elétricos superficiais. Na parte (b) da Figura 3.7 é apresentada uma imagem de um filme fino (TF8) com os contatos de prata depositados por evaporação com máscara de 0,5 mm de diâmetro.

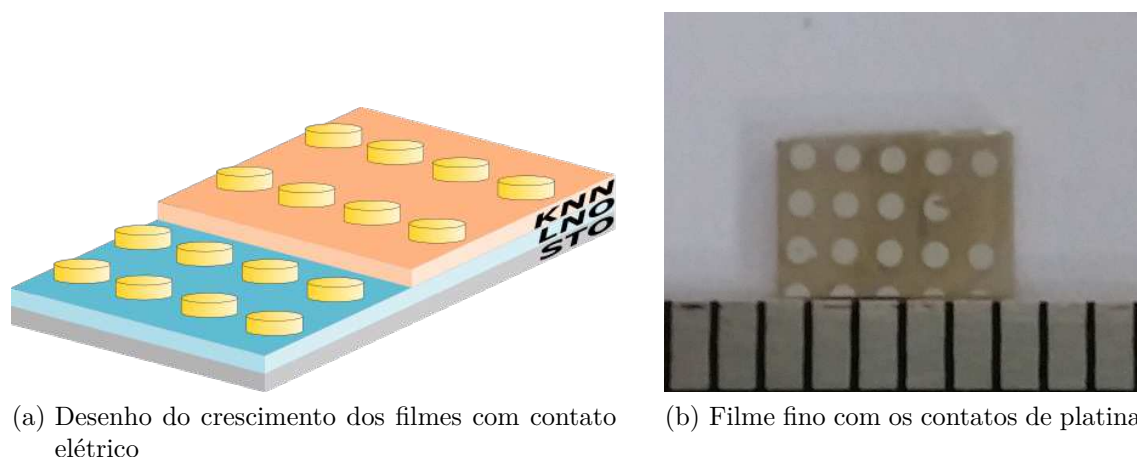


Figura 3.7 – Representação (a) e imagem (b) de um filme fino de KNN preparados para medidas elétricas.

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios-X é uma técnica confiável para a análise da estrutura cristalina dos materiais, que pode fornecer informação do tipo e quantidades das fases presentes na amostra, pequenas variações na cela unitária e, portanto, da estrutura do cristal, tamanho do cristal, macro e micro *stress*, orientação preferencial de um cristal, etc.

Os raios X difratados são o resultado da interação entre a radiação emitida e os átomos da amostra que depende do arranjo atômico. A interferência entre os raios dispersos pode ser construtivo quando a diferença de caminho entre dois raios difratados diferentes é um número inteiro de comprimentos de onda λ . Esta condição seletiva é descrito pela "lei de Bragg" (equação 3.1), lei que é usada para medir a distância d entre os planos paralelos da rede. Numa amostra policristalina, a difração ocorre quando qualquer plano cristalográfico satisfaz a condição de difração, sendo assim, geralmente são observados vários picos no padrão de difração de raios-X, a intensidade depende da absorção de raios-X e do próprio material[61].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

As medidas de difração de raios-X nas amostras foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFScar), usando o difratômetro XDR-6000 Shimadzu. Os espectros foram coletados com radiação K_{α} de um alvo de cobre com 2θ entre 20° e 90° para as amostras volumétricas e, entre 20° e 60° para filmes finos, sendo o passo de medida de $0,5^{\circ}/\text{min}$.

Para o estudo das características estruturais, fases presentes e, cálculo das densidades teóricas nas amostras, foram usados o banco de dados da *Inorganic Structure Database* (ICSD)[44] e o *software* de refinamento *Rietveld* GSAS[62–64].

3.2.2 Densidade e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A densidade aparente dos alvos cerâmicos obtidos neste trabalho foi medida usando o método de Arquimedes. Para isso foi utilizada uma balança analítica Shimadzu, modelo AUW220D com precisão de 0,01 mg, acoplada ao acessório de medida para peso específico modelo SMK-401 também da Shimadzu. O fluido utilizado nessas análises foi álcool isopropílico a temperatura ambiente, devido as propriedades higroscópicas do KNN. A densidade relativa foi calculada usando-se a densidade aparente medida e a densidade teórica obtida a partir do refinamento dos padrões de difração de raios-X.

Neste trabalho a análise microestrutural e a análise da variação qualitativa da composição dos espécimes atômicos na superfície das amostras foram realizadas através dos microscópios eletrônicos de varredura JEOL JSM-5800 LV, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos(UFScar) e Inspect F-50 (FEI, The Netherlands) com Detector de EDX Apollo X Silicon Drift Detector (EDAX, USA) do Laboratório de Microscopia Eletrônica - Centro de Tecnologia de Materiais Híbridos (CTMH) - USP (São Carlos).

As imagens realizadas neste trabalho para os alvos cerâmicos foram feitas na superfície como sinterizadas e no modo de elétrons secundários.

3.2.3 Histerese Ferroelétrica e Densidade de Corrente

A curva de histerese ferroelétrica é a forma usual para determinar se um material é ferroelétrico, através deste método é medida a orientação da polarização em função do campo elétrico aplicado no material (amostra). O sistema de medida é baseado no circuito Sawyer-Tower[65], sendo que para amostras volumétricas é usada uma fonte de alta tensão. As medidas de histerese ferroelétrica dos alvos cerâmicos foram feitas em amostras com diâmetro de 11,54 mm e espessura de 0,83 mm para o KNN e 11,43 de diâmetro e 0,81 mm de espessura para ao KNN dopado com samário.

Nos filmes finos é usado um circuito Sawyer-Tower modificado (sem fonte de alta tensão), o desenho esquemático é apresentado na Figura 3.8, onde o filme fino faz o papel de um capacitor ligado em série com um capacitor de capacitância conhecida (C_r), muito maior que a capacitância do filme[18,65].

O circuito equivalente do filme está constituído por um capacitor C_a em paralelo com uma resistência R_x e outro capacitor C_x . O resistor R_x representa a condutividade

elétrica do material, o capacitor C_x está associado à resposta da polarização de um dielétrico linear com aplicação de um campo elétrico. A equação 3.2 mostra a polarização \vec{P} em função do campo elétrico aplicado \vec{E} , donde ε é a permissividade dielétrica do material e ε_0 é permissividade dielétrica do vácuo, enquanto C_a está relacionado com a polarização associada ao comportamento puramente ferroelétrico.

$$\vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E} \quad (3.2)$$

Considerando a capacitância total do filme com sendo $C_t = C_a + C_x$, e o fato de que as cargas acumuladas em C_t e C_r são iguais, se tem:

$$C_r V_r = C_t V_f \quad (3.3)$$

Com V_f , sendo a tensão no filme e V_r a tensão no capacitor de referência C_r . Se $C_r \gg C_t$ então $V_r \ll V_f$, assim, praticamente toda a tensão do gerador está sendo aplicada no filme.

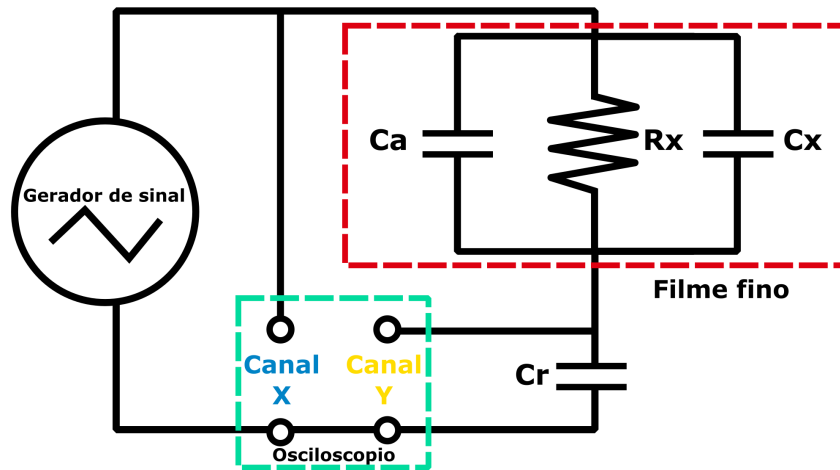


Figura 3.8 – Esquema do circuito Sawyer-Tower para medidas de filmes finos, adaptado de [18].

Dessa forma, a polarização (equação 3.4) é obtida a partir da medida da tensão elétrica que passa pelo capacitor **Cr** na Figura 3.8 medida no *canal y* do osciloscópio e a sua capacitância conhecida, dividida pela área do capacitor (no filme área do contato elétrico).

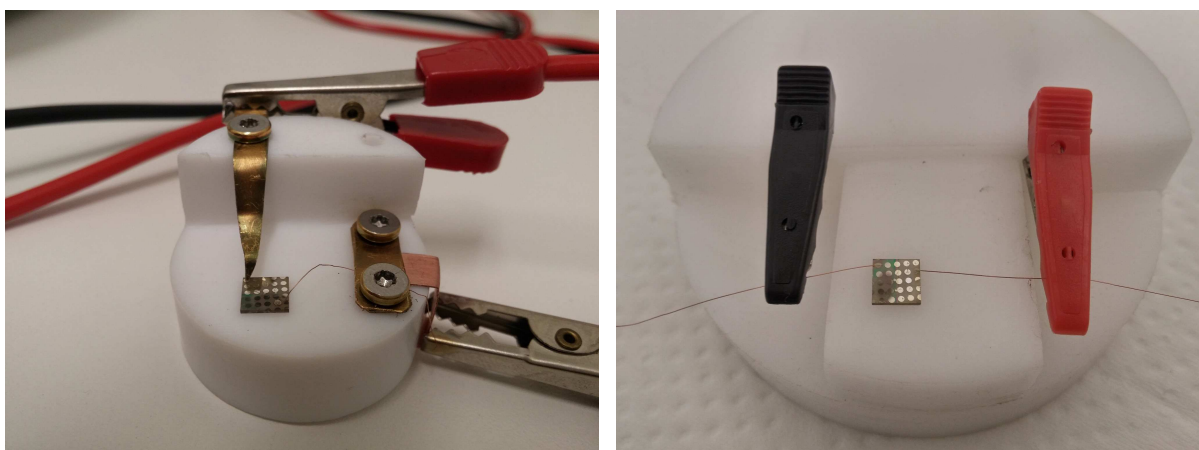
$$P_a = \frac{C_r V_y}{A} \quad (3.4)$$

E o campo elétrico aplicado na amostra é dado por:

$$E_a = \frac{V_x}{d} \quad (3.5)$$

Onde V_x é a tensão medida na *canal x* do osciloscópio e d é a espessura do filme, desta forma é obtida a curva de histerese ferroelétrica.

Para as medidas elétricas nos filmes finos, foi necessário fazer adaptações. Sendo a principal através da confecção de um suporte adequado para realizar as medidas de histerese ferroelétrica mostrado na Figura 3.9. A primeira tentativa pode ser observada na Figura 3.9(a), que acabou sendo descartada devido à possibilidade de riscar o filme e, finalmente decidiu-se usar o suporte mostrado na Figura 3.9(b). Dessa forma no novo suporte foi necessário colocar fios em todos os contatos nos quais seriam realizadas as medidas. Nestas medidas de histerese ferroelétrica foram usados capacitores de referência de 100 nf e 1 μ f, de acordo com o circuito Sawyer-Tower modificado da Figura 3.8. Usaram-se campos elétricos similares aos utilizados no levantamento das curvas de histerese para o KNN volumétrico (seção 4.4).



(a) Suporte de teste.

(b) Suporte final.

Figura 3.9 – Suportes usados para medir histerese ferroelétrica nos filmes.

As caracterizações ferroelétricas foram realizadas usando uma fonte de alta tensão TREK, modelo 615-10-H-CE nos alvos, um gerador de sinais Agilent 33210A e um osciloscópio Tektronix, modelo DPO2012B, equipamentos do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

As medias de curvas $I \times V$ (densidade de corrente) para os filmes finos foram realizadas com o *Low Voltage SourceMeter* 2400 da *Keithley* pertencente ao laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

3.2.4 Espectroscopia de Impedâncias

A espectroscopia de impedâncias é uma técnica utilizada para caracterizar diversos tipos de materiais e substâncias e consiste no estudo do comportamento da impedância em função da frequência e eventualmente em função da temperatura.

A técnica baseia-se em utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa de um capacitor contendo a amostra como dielétrico em função da frequência, o que compõe o espectro de impedância para aquele dispositivo formado pela amostra e os dois eletrodos. Assim pode-se medir a admitância complexa:

$$\mathbf{Z}^{-1} = \mathbf{Y} = G + jB \quad (3.6)$$

Onde G é a condutância e, B a susceptância, que podem ser expressadas em termos da impedância real e imaginária:

$$G = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.7a)$$

$$B = \frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.7b)$$

Deste modo, das equações 3.6, 3.7a, 3.7b e a susceptância $B = \omega C$, onde ω é a frequência angular, pode-se obter a permissividade real e imaginária, além do fator de perda $\tan\delta$ (dissipação de energia do material)[66].

$$\varepsilon'_r = \frac{B}{\omega\varepsilon_0} \left(\frac{d}{A} \right) \quad (3.8a)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{G}{\omega\varepsilon_0} \left(\frac{d}{A} \right) \quad (3.8b)$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} \quad (3.8c)$$

Quando a impedância complexa é medida em função da frequência e plotada no plano complexo (diagrama de Nyquist Z' Vs Z''), esta apresenta uma forma de semicírculos os quais mudam com a temperatura[67]. Existe três fenômenos elétricos associados ao espectro de impedância os quais são a polarização relacionada ao contorno de grão, a polarização intragranular (contribuição volumétrica) e a polarização da interface eletrodo-cerâmica, como apresentado na Figura 3.10. Quando há um único arco numa figura de

Nyquist, começando muito perto da origem, para materiais dielétricos, a contribuição elétrica é devido ao volume (*bulk*) ou do grão. Se houver um segundo arco semicircular menor que interfira no lado direito (para frequências e temperaturas baixas), este é o começo dos efeitos do contorno de grão.

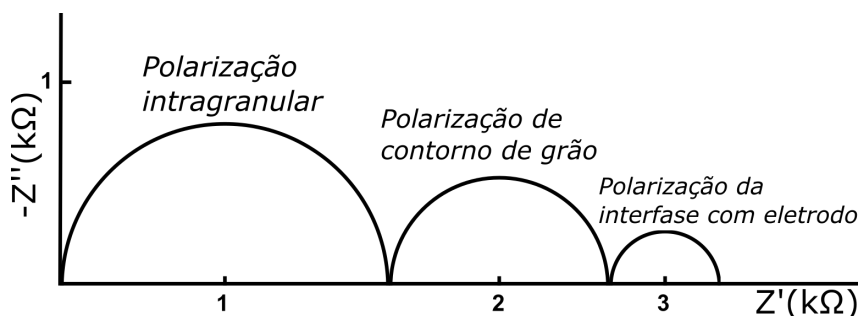


Figura 3.10 – Gráfico da Impedância para uma Zircônia estabilizada com Ítria[26].

A Figura 3.11(a) mostra o circuito RC equivalente para modelar as propriedades elétricas do material, assim a espectroscopia de impedância pode determinar os tipos de condução presentes na amostra, os quais podem ser de origem iônica ou condução eletrônica.

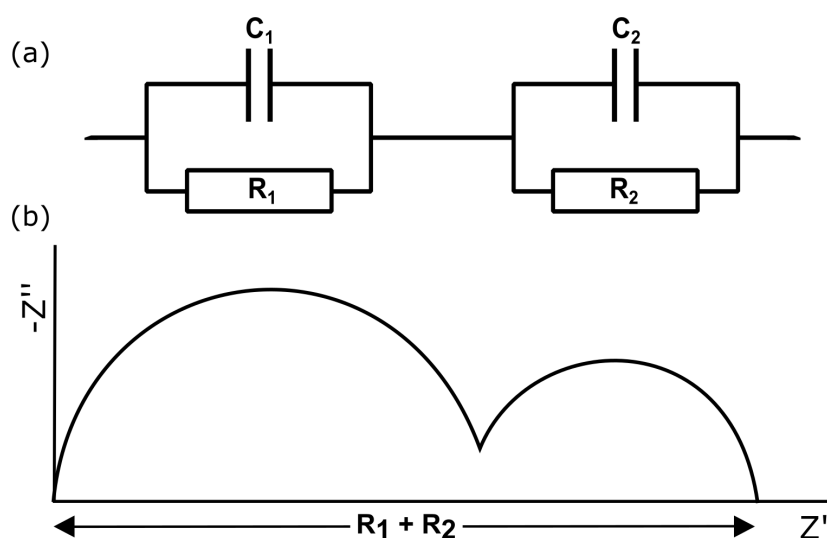


Figura 3.11 – Esquema da Impedância com circuito equivalente. (a) Circuitos RC paralelos em serie que produzem a resposta com a frequência apresentada em (b)[26].

As caracterizações de impedância elétrica das amostras produzidas foram realizadas no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC) do Instituto de Física de São Carlos-USP, num Impedancímetro da marca Solartron e modelo FRA SI-1260 com interface dielétrica 1296A também da marca SOLATRON, no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (MAFA) do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos com a ponte LCR Meter 7600 Plus da marca *IET/QuadTech*.

3.2.5 Espectroscopia Raman

A radiação eletromagnética, ao interagir com a matéria, pode ser espalhada de modo elástico ou inelástico. No modo elástico ou espalhamento Rayleigh, a luz emitida pelo material tem a mesma energia da luz incidente. No espalhamento inelástico, como por exemplo, no espalhamento Raman, a luz interage, mais comumente, com os modos normais de vibração, sendo espalhada com energia maior ou menor intensidade que a da luz incidente. A diferença das energias incidente e espalhada está relacionada com a criação (processo Stokes) ou aniquilação (processo anti-Stokes) de modos vibracionais de um material.

No modelo clássico, o efeito Raman pode ser descrito através da dependência do momento de dipolo elétrico \vec{P} induzido no material pelo campo elétrico \vec{E} da radiação incidente devido a um modo de vibração Q [68]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (3.9)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica. Em geral, α depende da coordenada generalizada Q de um determinado modo normal de vibração e, por isso, pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da polarizabilidade em termos da coordenada Q , ou seja:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots, \quad (3.10)$$

onde a derivada com relação a Q é tomada na posição de equilíbrio dos átomos.

Sendo ω a frequência do modo de vibração e ω_0 a frequência da luz incidente, pode-se escrever \vec{E} e Q como:

$$Q = Q_0 \cos \omega t \quad (3.11)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (3.12)$$

Substituindo 3.10, 3.11 e 3.12 em 3.9, obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t] \quad (3.13)$$

Como as oscilações provocadas pelo campo eletromagnético nos átomos são pequenas, os termos de ordem mais alta na equação 3.10 podem ser desprezados.

O primeiro termo da equação 3.13 contém somente a frequência da radiação incidente e está relacionada ao espalhamento elástico. As componentes com as frequências

$(\omega_0 - \omega)$ e $(\omega_0 + \omega)$ dão origem ao espalhamento Raman, sendo que $(\omega_0 - \omega)$ corresponde ao espalhamento *Stokes* e $(\omega_0 + \omega)$ corresponde ao espalhamento *anti-Stokes*. Através da equação 3.13 deduz-se que, para que aconteça o espalhamento Raman, deve haver uma variação da polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada Q da posição de equilíbrio. O espectro Raman é formado por picos, cujas distâncias ao pico do espalhamento elástico (energia de excitação) correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

Para que o processo Raman ocorra, é necessário que exista conservação da energia total do sistema, ou seja:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_0 - \hbar\omega \quad (\text{Stokes}) \quad (3.14)$$

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_0 + \hbar\omega \quad (\text{anti - Stokes}),$$

Onde ω_e é a frequência da luz espalhada. Os vetores de onda envolvidos no processo Raman também têm que seguir a regra de conservação de momento linear. Dessa forma:

$$\vec{k}_e = \vec{k}_0 - \vec{q} \quad (\text{Stokes}) \quad (3.15)$$

$$\vec{k}_e = \vec{k}_0 + \vec{q} \quad (\text{anti - Stokes})$$

onde \vec{k}_0 e \vec{k}_e são os vetores de onda da luz incidente e espalhada, respectivamente, e \vec{q} é o vetor de onda do fônon nos processos de espalhamento de luz.

Os estudos de espectroscopia Raman para os alvos de KNN e para o filme, foram realizadas com o Espectrômetro Jobin Yvon T64000 triplo(três grades de difração), com detector CCD refrigerado por nitrogênio líquido, laser de Ar (linha de 514.5 nm), resolução $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$, um forno para microscópio (hot stage) da marca *Linkam* e *software LabSpec*. Estes equipamentos pertencem ao grupo de Espectroscopia Raman em Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

3.2.6 Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (PL), é um método não destrutivo para a análise da estrutura eletrônica dos materiais. A luz incide sobre a amostra, onde é absorvida e transmite a energia em excesso para o material, num processo chamado foto-excitação. Parte do excesso de energia é dissipado pela amostra na forma de emissão de luz ou luminescência.

A foto-excitação faz com que os elétrons dentro de um material se movam em estados excitados permitidos, quando estes retornam aos seus estados de equilíbrio, o

excesso de energia é liberado e pode incluir a emissão de luz (um processo radiativo) ou não (um processo não-radiativo). A energia da luz emitida (fotoluminescência) relaciona-se com a diferença de níveis de energia entre os dois estados de elétrons envolvidos na transição entre o estado excitado e o estado de equilíbrio. A quantidade de luz emitida está relacionada com a contribuição relativa do processo radiativo[69].

As terras raras (RE–lantânídios) de valência 3^+ , que apresentam a configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}4f^n5s^25p^6\dots$, na qual as camadas 5s e 5p estão localizadas mais distantes do núcleo que a camada 4f, tendem a proteger parcialmente os elétrons da camada 4f de ligações com íons externos. Desta forma, esta proteção gera uma interação com o campo cristalino muito menor que a interação spin-órbita, levando a um múltiplo desdobramento dos níveis de energia, o qual, depende da simetria do campo cristalino, que está na ordem de aproximadamente 100 cm^{-1} . Finalmente, durante a foto–excitação, este desdobramento leva a uma emissão fotoluminescente característica do íon de terra rara, além do que, um alargamento das linhas de emissão produzido por este desdobramento é denominado de desdobramento *Stark*[70].

O sistema óptico é projetado para a utilização com fibras ópticas por meio de acopladores mecânicos da empresa *Thorlabs* compostos por microdeslocadores x, y e z que auxiliam no acoplamento de lasers às fibras ópticas. Para excitação utilizou-se um laser da *Thorlabs* emitindo em 405 nm focalizado num spot de aproximadamente $50\ \mu\text{m}$, e a luminescência emitida pela amostra foi também focalizada numa fibra óptica e guiada até um espectrômetro de 0,75 m de distância focal, onde é dispersada e detectada por uma câmera CCD. As medidas foram feitas a uma potência de excitação constante de $100\ \mu\text{W}$, numa faixa de temperatura de 10 K a 300 K. Para a refrigeração da amostra utiliza-se um sistema de criogenia composto por um criostato de circuito fechado que opera na faixa de temperatura de 10 K a 300 K, por meio do controlador de temperatura da empresa *LakeShore* (modelo 335). As medidas de fotoluminescência em função da temperatura foram realizadas no laboratório do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os estudos realizados nos alvos cerâmicos de KNN e KNN:Sm³⁺ que serão a base para o entendimento e interpretação dos resultados obtidos nos filmes finos, objeto deste trabalho. O estudo dos filmes finos foi separado em duas análises com fins ilustrativos seguindo a sequência de obtenção. No primeiro grupo estão os filmes depositados em diferentes substratos com intuito de otimizar os parâmetros de crescimento e o melhor substrato que apresente menor distorção induzida para a deposição. Os filmes foram depositados diretamente sobre o substrato (sem camada condutora), com objetivo de estudar as suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. esse grupo está constituído pelos filmes denominados TF1–TF7. No segundo (TF8–TF11) grupo foram depositadas camadas condutoras antes de depositar os filmes, assim além das análises já mencionadas, foram realizados estudos elétricos nos filmes. O estudo de fotoluminescência foi feito de forma comparativa entre as amostras volumétricas e os filmes, portanto não fazem parte deste ordenamento.

4.1 Caracterização Estrutural dos Alvos

A figura 4.1 ilustra os perfis de difração de raios X do pó e o alvo sinterizado de KNN, comparados com a ficha catalográfica ICSD#186332 correspondente à estrutura ortorrômbica (Bmm2). Não é possível observar a presença de fases secundárias a nível de detecção do equipamento. Por outro lado a figura 4.2(a) apresenta os perfis de difração do pó e do alvo do KNN:Sm³⁺, no qual pode-se observar que mesmo possuindo também uma estrutura ortorrômbica, a relação das intensidades dos picos de difração centrados nas posições 22,19°(*I*₀₁₁) e 22,48°(*I*₁₀₀) e, em 45,27°(*I*₀₀₂) e 45,90°(*I*₂₀₀) difere da apresentada pela amostra de KNN. Essa relação de intensidades está diretamente relacionada com a simetria apresentada pelo material (tetragonal ou ortorrômbica). Para quantificar essa relação foi usado o fator de intensidade ortorrômbico (α_{orto})[71]:

$$\alpha_{orto} = \frac{\left(\frac{I_{011}}{I_{100}}\right) + \left(\frac{I_{022}}{I_{200}}\right)}{2} \quad (4.1)$$

O valor calculado de α_{orto} para o KNN foi 1,92 para o alvo de KNN usado como referência, enquanto para o alvo de KNN:Sm³⁺ α_{orto} foi de 1,58. Aparentemente a adição de samário contribui para a diminuição da diferença entre os parâmetros de rede *c* e *a*, fazendo com que a estrutura, embora ainda ortorrômbica, fique mais próxima de uma simetria tetragonal[36].

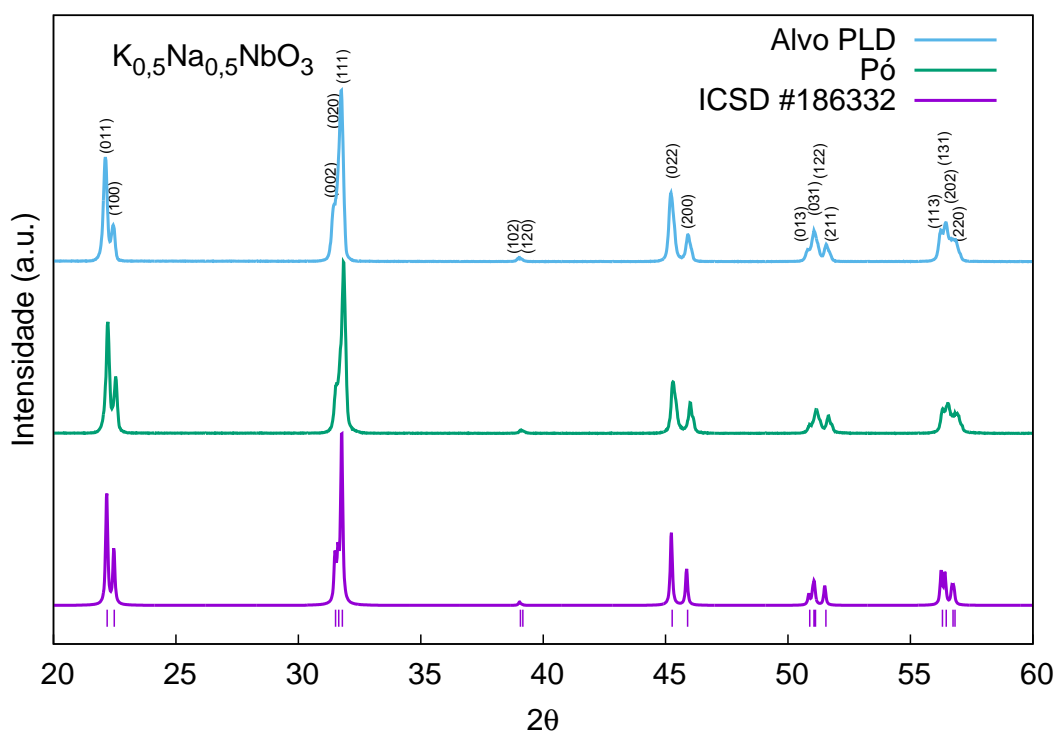
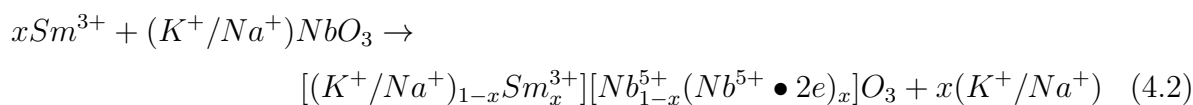


Figura 4.1 – Difração de raios X do pó calcinado e do alvo de KNN, obtido por reação de estado sólido comparado com a ficha catalográfica do KNN ortorrômbico (Bmm2)[54].

Uma pequena quantidade de fase secundária $K_{5,75}Nb_{10,85}O_{30}$ (PDF 00-038-0297) pode ser observada na difração de raios-X da figura 4.2(b) para a cerâmica de KNN dopada com samário, que ocorre devido a que é preciso remover três átomos do sitio A por cada átomo de samário (valência 3+) produzindo um aumento da condutividade pela compensação das cargas mostrada na equação 4.2 para $x=0,01$ [72]. Os sítios iônicos A na estrutura perovskita no KNN estão ocupados pelos elementos alcalinos, K^+ (raio iônico efetivo 1,51 Å) e Na^+ (raio iônico efetivo 1,18 Å), que compartilham a posição com o Sm^{3+} (raio iônico efetivo 1,079 Å). Todos esses elementos possuem número de coordenação (CN=12). Por causa do elemento samário possuir um raio iônico similar ao sódio, este prefere substituir ao íon Na^+ na estrutura, o que leva a um excesso de potássio e a formação de uma fase secundária de $K_{5,75}Nb_{10,85}O_{30}$ [73].



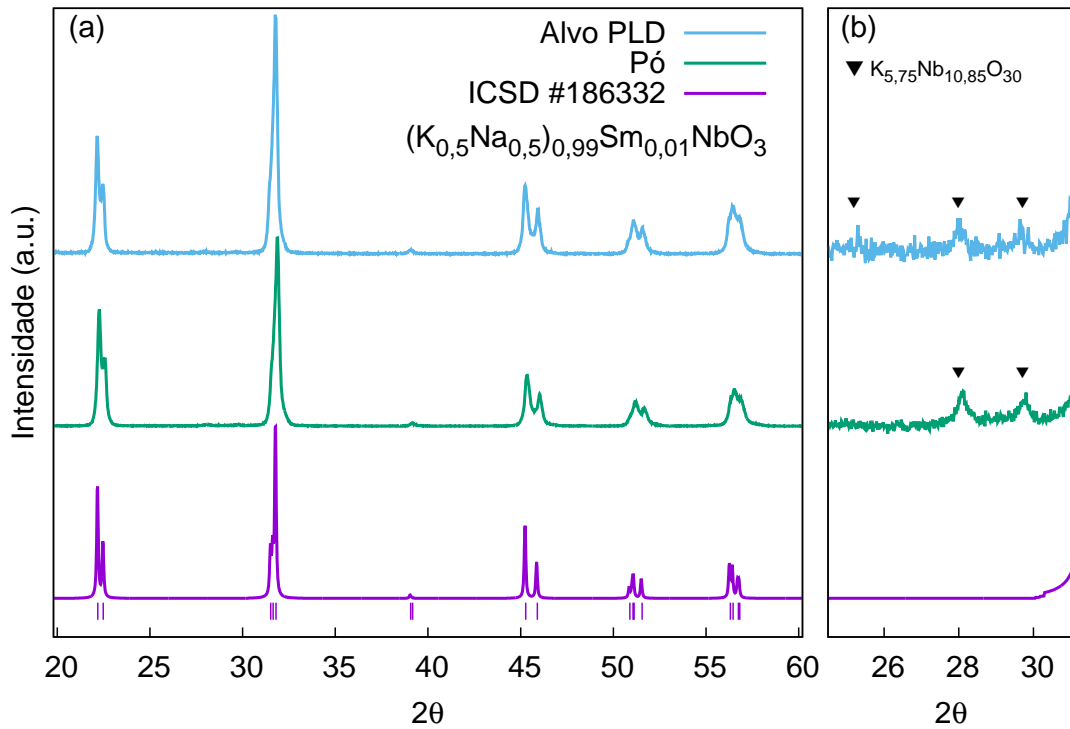


Figura 4.2 – (a) Difração de raios X do pó calcinado e do alvo de KNN:Sm³⁺, comparado com a ficha catalográfica para o KNN ortorrômico (Bmm2)[54];(b) Fase secundária $K_{5,75}Nb_{10,85}O_{30}$ presente no difractograma do KNN:Sm³⁺.

O refinamento Rietveld da ficha ortorrômica (Bmm2) de KNN (ICSD#186332) com os perfis de difração de raios X dos alvos podem ser observados na figura 4.3. Esses resultados em conjunto com os parâmetros extraídos do refinamento e apresentados na tabela 4.1 confirmam que a dopagem com samário diminui a relação c/a da estrutura ortorrômica, como comentado anteriormente.

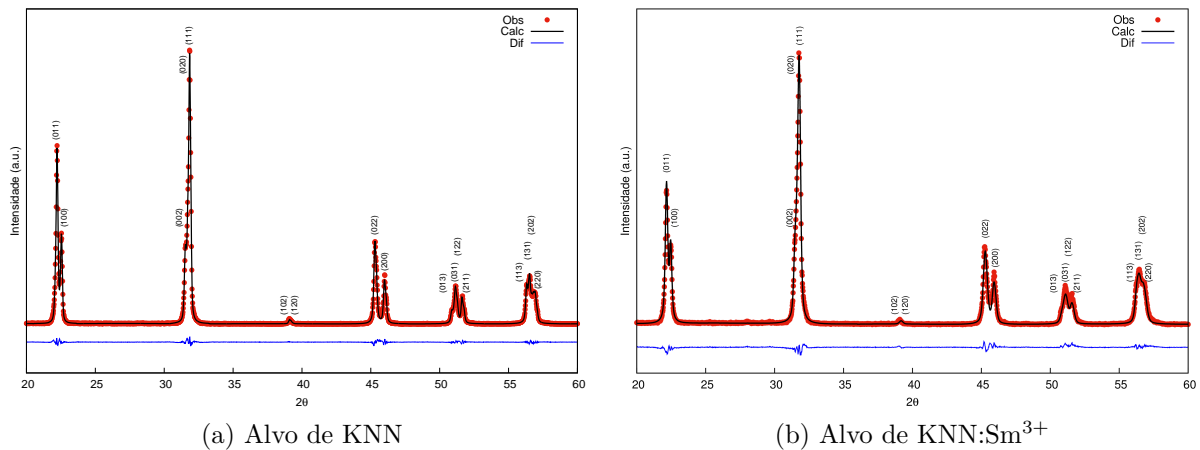


Figura 4.3 – Perfis de difração de raios X dos alvos cerâmicos, perfis calculados pelo refinamento e a diferença dos perfis.

Tabela 4.1 – Dados extraídos do refinamento Rietveld dos alvos cerâmicos de KNN e KNN:Sm³⁺.

Sistema	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	χ^2
ICSD#186332	5.6573(2)	3.95510(9)	5.6717(2)	1,0177(2)	—
KNN	5.6426(9)	3.94481(6)	5.6735(5)	1,0054(7)	1,89(9)
KNN:Sm ³⁺	5.6712(3)	3.94681(2)	5.6627(1)	0,9985(1)	3,81(2)

4.2 Densidade e Microscopia Eletrônica de Varredura

Os alvos cerâmicos de KNN e KNN:Sm³⁺ apresentaram densidades relativas de 92% e 94% respectivamente. Estes valores podem ser considerados altos levando-se em conta a dificuldade de se obter materiais a base KNN com altas densidades usando sinterização convencional, principalmente pela volatilização dos elementos alcalinos durante o processo de sinterização[54, 74]. Os valores de densidade obtidos são suficientemente altos para que as cerâmicas suportem a ablação a laser e assim possam ser utilizadas como alvos na técnica de PLD.

Na figura 4.4 podem ser observadas as micrografias do alvo de KNN e do KNN dopado com samário. Embora as micrografias da superfície como sinterizadas não são as mais adequadas para se verificar a porosidade do material, de forma qualitativa pode-se observar baixa concentração de poros o que confirma os resultados de densidade comentados acima. Por outro lado, é visível a diminuição do tamanho de grão que ocorre devido ao samário inibir o crescimento do grão[36].

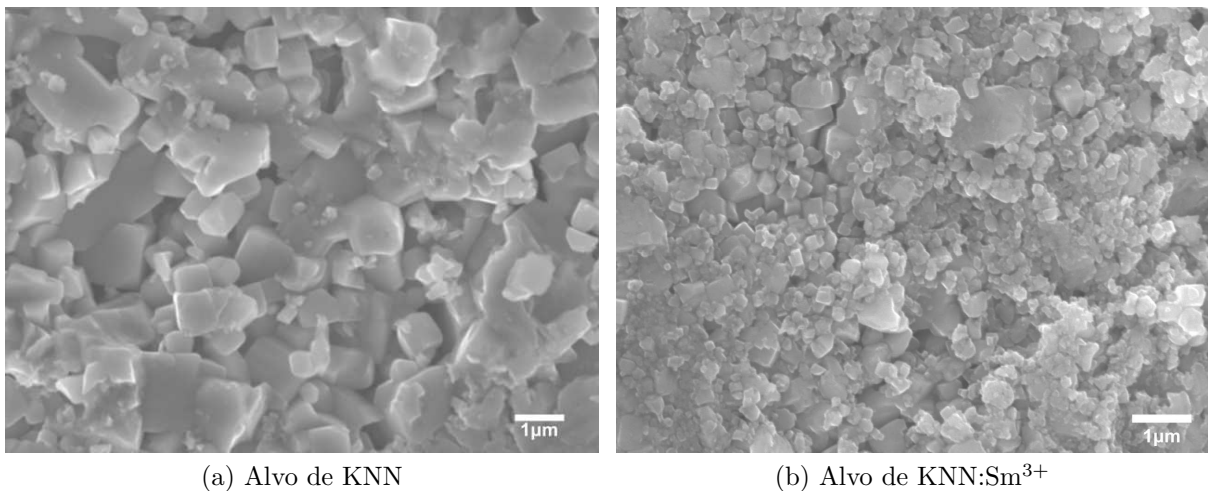


Figura 4.4 – Microscopia eletrônica de varredura dos alvos cerâmicos.

4.3 Espectroscopia Raman

Em geral a fase ortorrômbica (C_{2v}^{14}) Bmm2 do KNN exibe modos ópticos Raman de $5A_1 + A_2 + 4B_1 + 5B_2$ [75, 76], os quais podem ser separados em modos de translação dos cátions do sítio A, em modos internos do octaedro de oxigênio (NbO_6^{7-}), modos de rotação e translação dos octaedros de oxigênio.

As figuras 4.5 e 4.6, apresentam os espectros Raman do KNN puro e do dopado com samário respectivamente e a decomposição dos espectros com perfis lorentzianos. Por outro lado, a tabela 4.2 mostra a posição dos centros dos picos e a origem das emissões, transversal óptico (TO) e longitudinal óptico (LO). O picos de baixa frequência no KNN e no KNN:Sm³⁺ apresentam diferenças associadas as distorções induzidas pela presença de samário, estas mudanças na posições são equivalentes a inserção do lítio na estrutura [77], o pico centrado em 194 cm⁻¹ está relacionado à translação do íon K^+ com respeito ao octaedro (NbO_6^{7-}) que não apresenta mudança na posição nos dois espectros, já o pico de 71 cm⁻¹ do KNN que corresponde a translação do K^+/Na^+ com respeito ao octaedro experimentou um deslocamento para maior energia no KNN:Sm³⁺, indicando uma variação na posição ou concentração do sódio, o que sugere que a distorção induzida pelo samário ocorre devido à tendência deste de ocupar a posição do sódio. Os modo Raman perto de 618 cm⁻¹ representam uma vibração de alongamento duplamente degenerada dos octaedros de oxigênio e apresenta um deslocamento para menor frequência no KNN:Sm³⁺, devido à redução da força de ligação causada pela longa distância entre os íon de Nb^{5+} e os oxigênios de coordenação, que é produzido pela distorção do ângulo de O–Nb–O devido a incorporação de samário. O modo $\nu_1 + \nu_5$ que dá origem ao pico de 891 cm⁻¹ no KNN:Sm³⁺ é diferente do pico que aparece em 880 cm⁻¹ para o KNN, o que indica a presença de um modo do KNbO₃ presente [78], ou ocorre devido ao acoplamento do modo ν_5 com o modo ν_4 [77], que não é claramente distinguível.

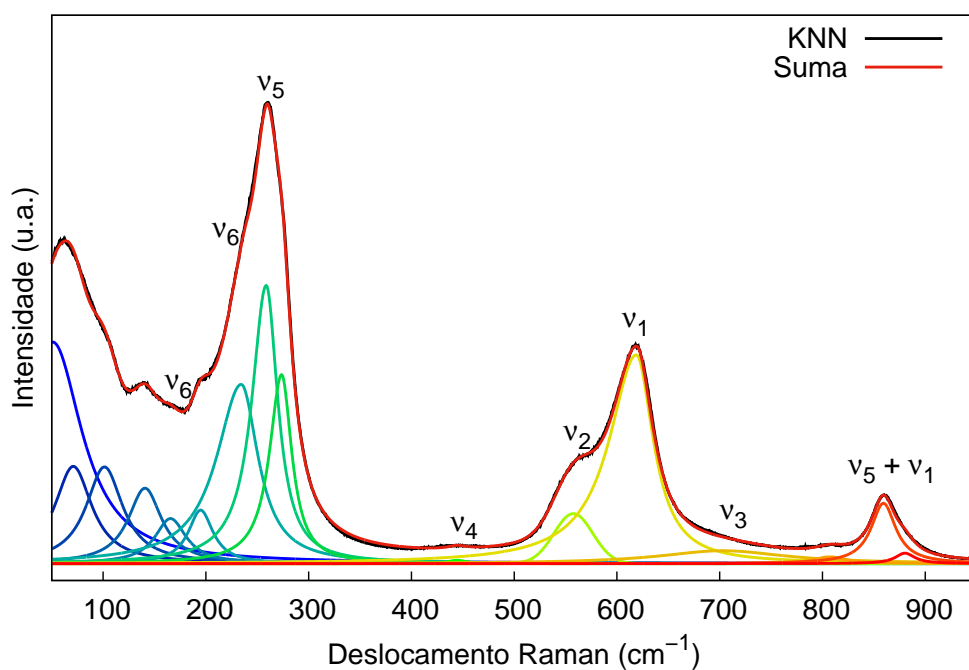


Figura 4.5 – Espectro Raman do alvo de KNN e decomposição dos espectros usando perfis lorentzianos.

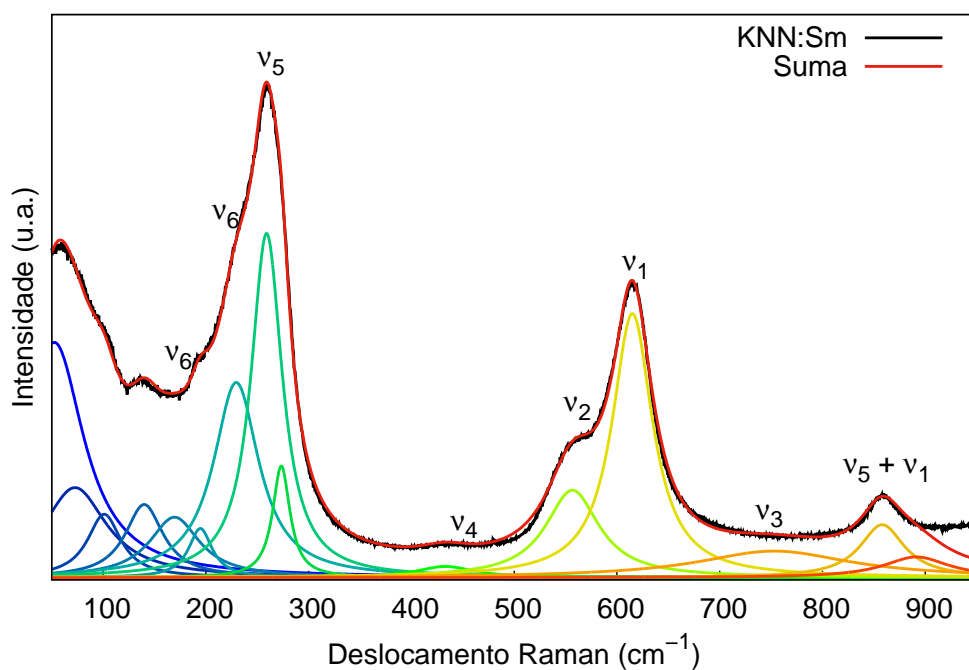


Figura 4.6 – Espectros Raman do alvo de KNN dopado com samário e decomposição dos espectros usando perfis lorentzianos.

Tabela 4.2 – Picos Raman observados nas amostras de KNN puro e KNN:Sm³⁺ apresentados nas figuras 4.5, 4.6 com as origens identificadas.

Freq(cm ⁻¹)		Modo	Ion	Banda	Origem
KNN	KNN:Sm ³⁺				
59	52	B ₂ (TO)	Na ⁺		Traslação sítios A [42, 77] Rotação de octaedros
71	73		K ⁺ /Na ⁺		
98	101	B ₁ (TO)			
141	140		Na ⁺		ondem polar l. a. [42, 79]
166	169	F _{2u}	NbO ₆ ⁷⁻	ν_6	
194	194	B ₁ (TO)	K ⁺		
235	229	B ₁ (TO)		ν_6	
258	259	B ₁ (TO)		ν_5	
273	273	A ₁ (TO) + A ₁ (TO)		$\nu_5 + \nu_4$	
445	432	A ₁ (LO)		ν_4	Interno octaedro [80]
577	556	B ₁ (TO)	Na ⁺	ν_2	
618	615	A ₁ (LO)		ν_1	
702	753	F _{1u}		ν_3	
859	858			$\nu_5 + \nu_1$	
880	891			$\nu_5 + \nu_1$	

A figura 4.7 ilustra os espectros Raman do alvo de KNN em função da temperatura. É conhecido que os modos TO de fônons de baixas frequências (menores que 200 cm⁻¹) são chamados de *soft-mode*, e são originados pelo deslocamento atômico responsável pela origem da polarização espontânea, assim quando a temperatura se aproxima da temperatura de Curie (T_c), as frequências de *soft-mode* tendem a zero, além de uma abrupta mudança na intensidade durante a transição ortorrômbica-tetragonal que acontece em torno de 200 °C como pode ser observado na figura 4.7.

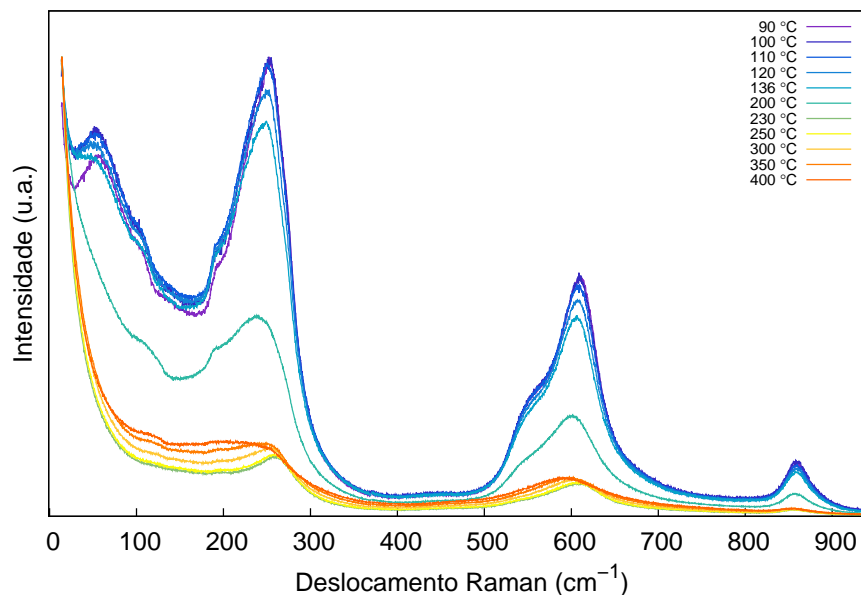


Figura 4.7 – Espectros Raman do alvo de KNN em função da temperatura.

4.4 Histerese Ferroelétrica

A figura 4.8 mostra a evolução da polarização em função do campo elétrico aplicado para os alvos cerâmicos de KNN e KNN dopado com samário. Como esperado, ambas amostras apresentam carácter ferroelétrico, que vem dado pela presença do próprio ciclo de histerese. A adição de samário na quantidade usada neste trabalho (1 %wt), não modificam significativamente as propriedades ferroelétricas do KNN, já que, os valores de P_r , P_s e E_c são muitos similares.

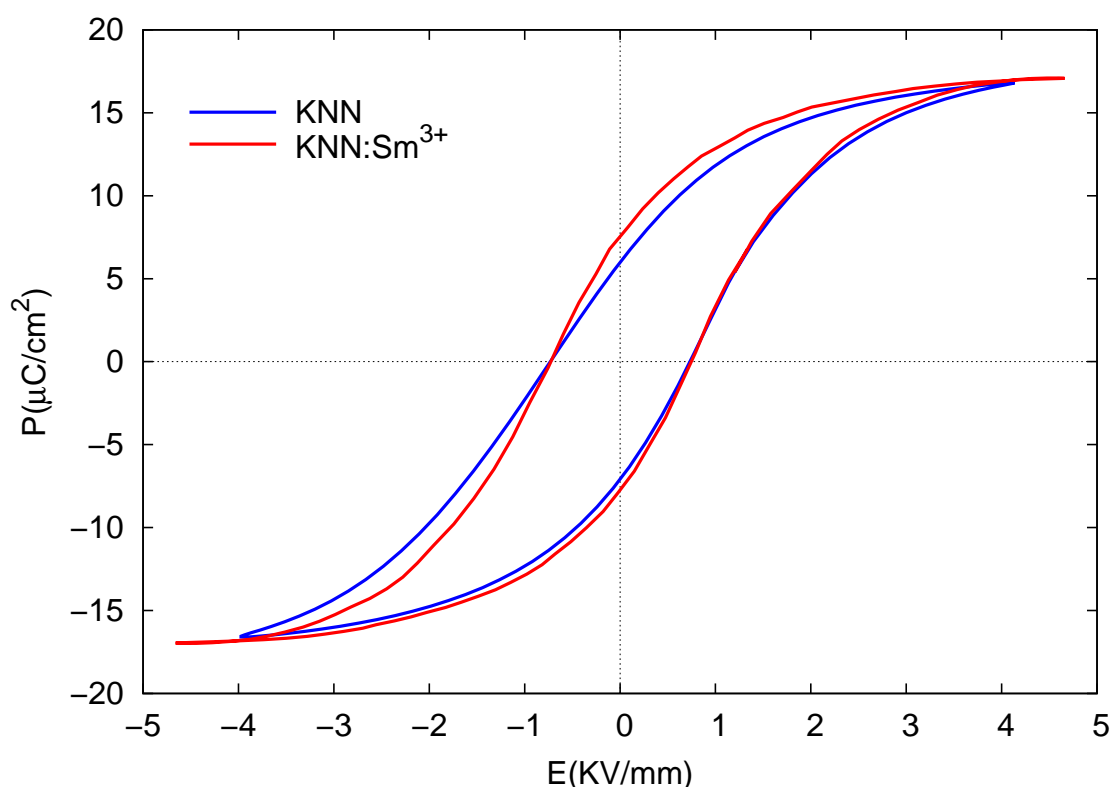


Figura 4.8 – Curvas de histerese ferroelétrica do KNN e KNN dopado com samário a temperatura ambiente.

4.5 Espectroscopia de Impedância

O comportamento da permissividade dielétrica do KNN e o KNN:Sm³⁺ em função da temperatura e frequência pode ser observado nas figuras 4.9 e 4.10. É possível observar diferenças significativas entre ambas amostras. As curvas apresentam duas anomalias localizadas aproximadamente em 195 °C e 408 °C que podem ser relacionadas com as transições de fase do KNN, como mostrado na figura 2.4. Para a cerâmica de KNN a transição ortorrômbica(Bmm2)–tetragonal(P4mm) (T_{O-T}) ocorre em torno de 195 °C com um valor de permissividade máxima de 1147. Já a transição de fase ferroelétrica–paraelétrica ocorre

aproximadamente em 408 °C, com um comportamento de tipo normal, aparentemente de primeira ordem, apresentando um valor máximo de permissividade dielétrica de aproximadamente 4000. Estas temperaturas de transição de fase estão em concordância com trabalhos prévios em KNN [54, 74, 81].

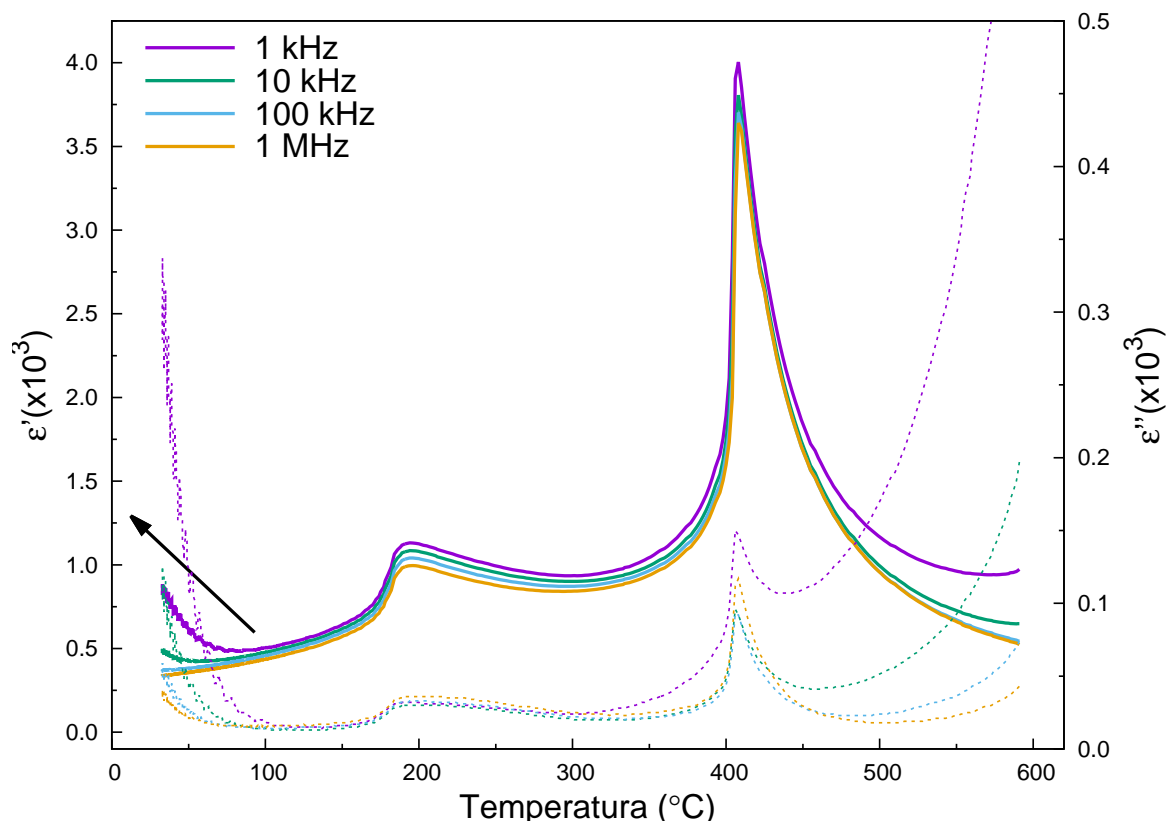


Figura 4.9 – Permissividade dielétrica em função da frequência e temperatura do alvo de KNN.

No caso da amostra de KNN:Sm³⁺ (figura 4.10) é possível observar uma anomalia ao redor do 50 °C. Como comentado na seção 2.4 esta anomalia pode estar relacionada com uma transição de fase romboedral(R3c)–ortorrômica(Bmm2) (T_{R-O}) do KNN, cuja temperatura é deslocada para valores próximos da temperatura ambiente com adição do elemento samário[36]. Por outro lado, aparentemente as temperaturas das transições de fase ortorrômica(Bmm2)–tetragonal(P4mm) (T_{O-T}) e ferroelétrica–paraelétrica não são modificadas pela adição de Sm³⁺ porem a aparência destas transições é mais difusa que no caso do KNN, o que poderia ser esperado devido a ocupação do mesmo sitio cristalográfico por vários íons, o que pode favorecer a desordem estrutural e a difusividade das transições de fase. Também há uma forte dependência dos valores de permissividade real e imaginária da frequência de medida o que pode estar relacionado com a relaxação de polarização interfacial Maxwell–Wagner (cargas espaciais) devida a desordem induzida pela substituição nos sítios A pelo átomo de samário, já observado em materiais baseados KNN dopados com terras raras[32, 35].

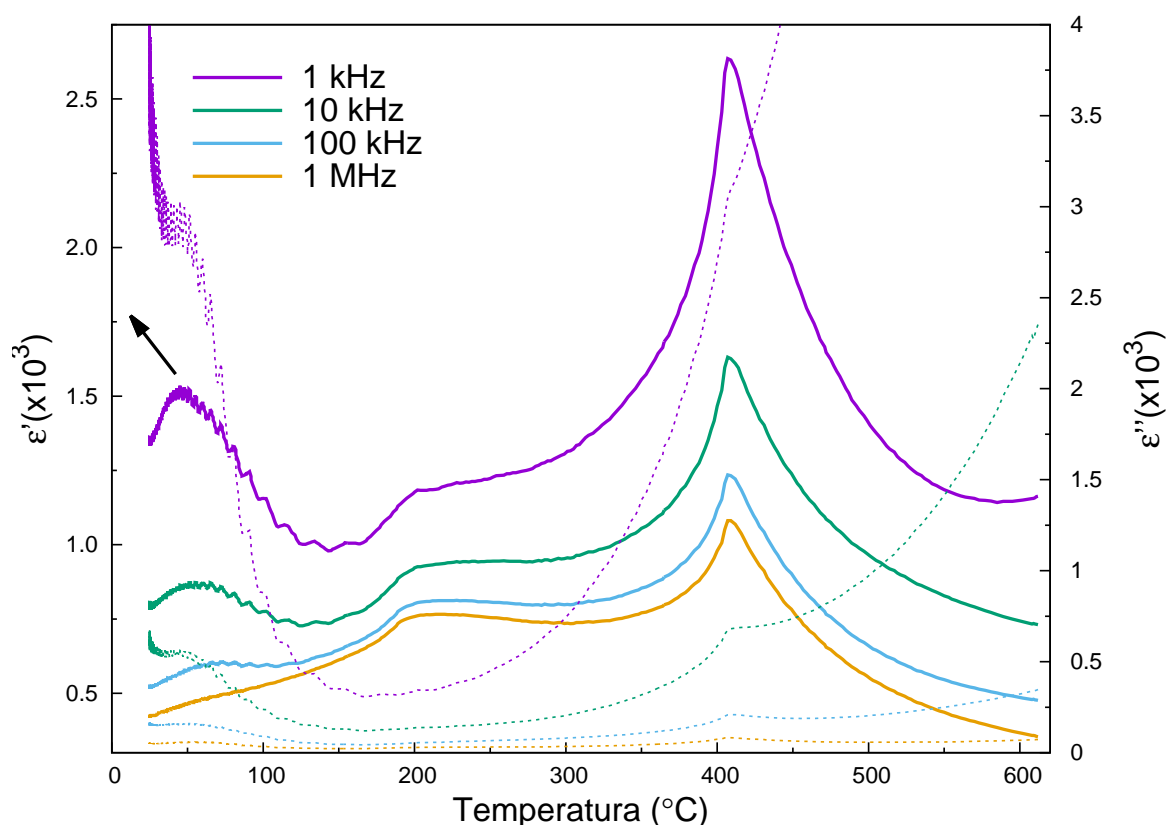


Figura 4.10 – Permissividade dielétrica em função da frequência e temperatura do alvo de KNN:Sm³⁺.

4.6 Estudo dos filmes finos TF1 - TF7

O crescimento de filmes finos pelo método de PLD é dependente dos parâmetros físicos durante a deposição, que estão intrinsecamente ligados à configuração experimental do sistema laser-câmara, sobre os quais devem ser testados parâmetros iniciais para a deposição de KNN [39, 40, 58, 59]. Estes parâmetros foram apresentados na tabela 3.4, no qual a distância alvo-substrato foi mantida fixa em 5 cm para todas as deposições, assim a qualidade da *pluma* (forma do plasma) foi ajustada com a pressão parcial dos gases na câmara. Nos três primeiros filmes a temperatura de oxigenação foi de 500 °C seguindo os estudos prévios, posteriormente foi mantida uma diferença de 5 a 2 °C entre a deposição e a oxigenação, com a finalidade de evitar a formação de trincas e de ilhas durante a oxigenação. Esta condição não afetou de forma significativa a estabilidade da estequiometria.

4.6.1 Caracterização Estrutural

As caracterizações estruturais foram feitas por difração de raios X convencional a temperatura ambiente. A Figura 4.11 mostra os os perfis de difração de raios X dos filmes TF1 a TF4. Na parte (a) é apresentado o padrão de difração do filme 1 (TF1), crescido no substrato de STO nos quais os picos marcados com (*) identificam a fase secundária de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ catalogada com a ficha ICSD-35030 como já observada por outros métodos de crescimento de filmes finos a base de KNN[43]. Neste caso a fase secundária surge devido a alta energia do laser (180 mJ) e a baixa temperatura do substrato, o que provoca o espalhamento dos átomos de Na que fluem com maior velocidade e são desviados para fora do substrato, mesmo com este problema, ainda foi possível identificar um crescimento orientado, embora a técnica de raios X convencional não seja a mais indicada para decernir entre um crescimento epitaxial ou heteroepitaxial. Na Figura 4.11(b) durante o crescimento do filme sobre MGO foi usada menor energia do laser para a deposição (102 mJ) e uma temperatura maior do substrato. Neste filme, não foram observadas fases secundárias e o material depositado apresenta uma marcada orientação na direção (100), o que mostra que os parâmetros de deposição, mostrados na tabela 3.4, foram adequados para o substrato de MGO, embora apresente um *missmatch* das constantes de rede maior do que o apresentado no STO. A Figura 4.11(c) mostra o difratograma do filme 3 (TF3) no qual não é possível observar crescimento de filme, uma vez que os parâmetros de deposição não são os mais adequados para formar filmes sobre o substrato de silício, sendo necessário uma pre-oxigenação na câmara com a finalidade de se obter uma camada de óxido de silício, o que permitiu crescer o filme de KNN (TF4) observado na Figura 4.11(d). A formação da fase de KNO orientada indica que a diferença entre a energia potencial superficial do substrato e energia cinética dos íons de sódio levou à formação da fase KNO além do filme de KNN. O principal interesse de obter filmes finos no substrato de silício foi realizar o análise por espectroscopia Raman, não sendo possível o mesmo estudo nas amostras crescidas sobre substrato de STO, devido ao fato de este apresentar modos vibracionais entre 200 e 500 cm^{-1} , a qual é parte da região de interesse de estudo do KNN [77].

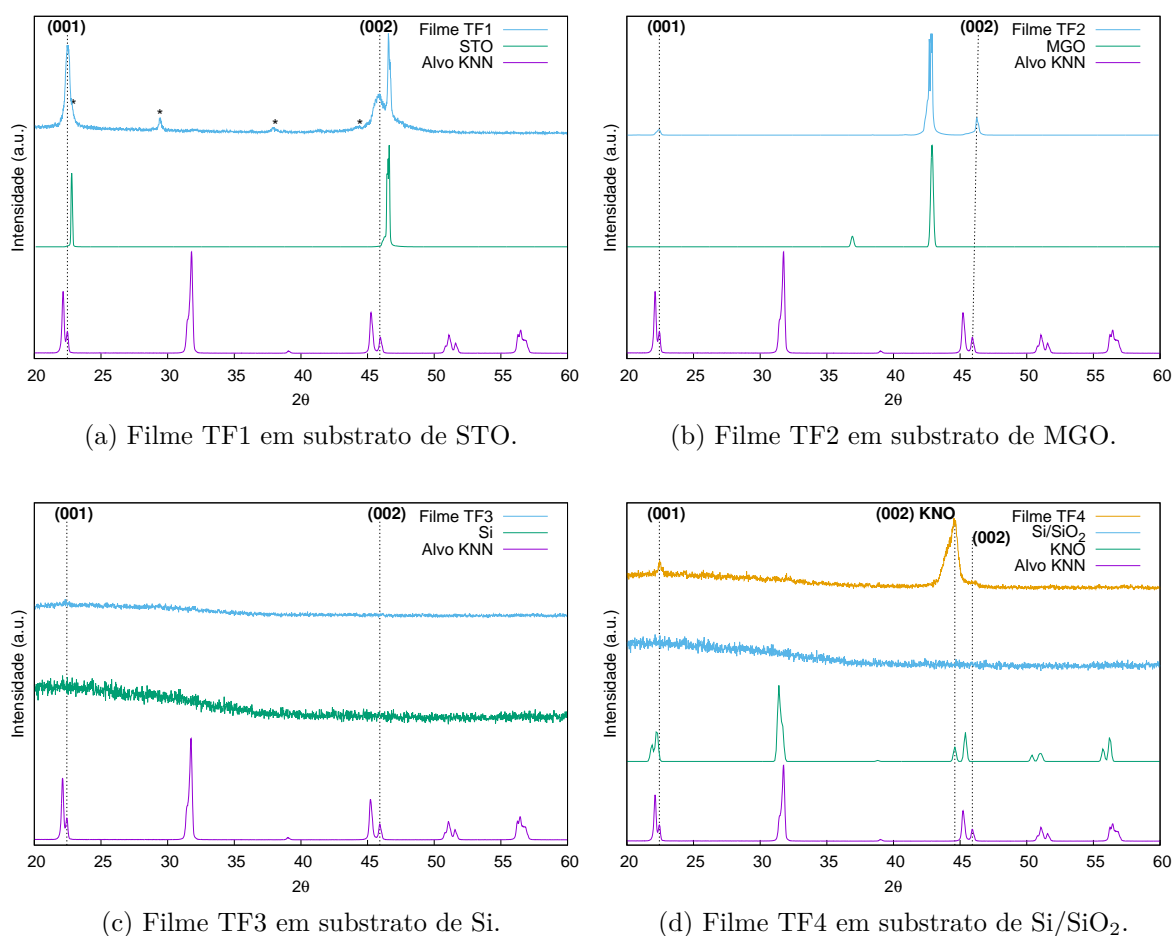


Figura 4.11 – Primeiros filmes finos de KNN testados em diferentes substratos.

A Figura 4.12(a) apresenta o difratograma do filme TF5 comparado ao substrato e ao alvo de KNN. Os picos identificados com (*) são devido a presença da tinta prata usada para colar o substrato ao *heater-holder*, este filme representa o segundo ensaio com substrato de STO no qual foram modificados os parâmetros de deposição para eliminar as fases secundárias presentes no filme TF1. Por outro lado, não há diferença significativa entre a temperatura de deposição e de oxigenação. Na Figura 4.12(b) podem ser observados os picos do crescimento orientado na direção (100) do KNN ($22,48^\circ$) para todos os filmes depositados diretamente nos substratos, os filmes TF6 e TF7 são os primeiros testes para obter *nanorods*, onde foram usados os mesmos parâmetros de deposição para estudar a influência do substrato no crescimento dos *nanorods*, a diferença na largura dos picos é um indicativo de que as tensões induzidas pelos substratos são significativamente diferentes embora, tenha sido alcançada uma relaxação estrutural com a espessura do filme. A análise morfológica destes filmes será discutido na seção seguinte.

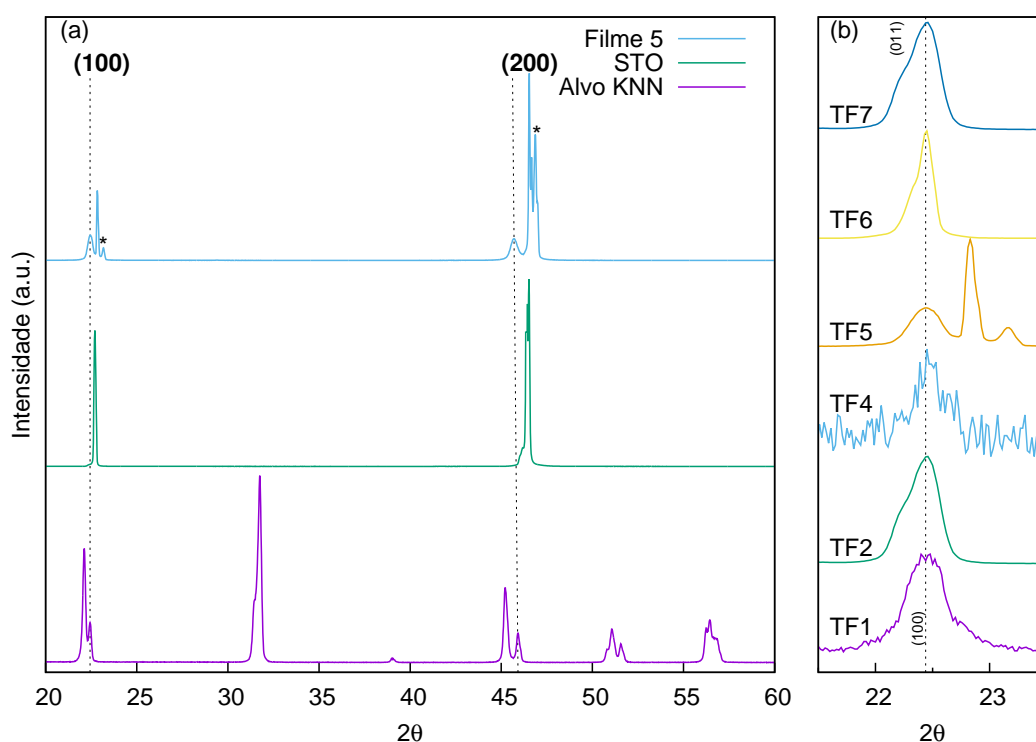


Figura 4.12 – (a) Perfis de difração de raios X do filme TF5 onde são mostrados os picos pertencentes às reflexões dos planos (100) e (200). (b) Picos entorno de $22,5^\circ$ dos filmes TF1 até TF7 comparados com o pico referente ao plano (100) do KNN.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nesta seção serão analisadas as microestruturas dos filmes TF1, TF4, TF5, TF6 e TF7. A Figura 4.13(a) ilustra a superfície do filme TF1 onde pode ser observada a formação de ilhas devido a diferença da energia na interface do substrato e o material depositado, fundamentalmente pela baixa temperatura do substrato e à baixa temperatura de oxigenação (variação de 100°C). Na Figura 4.13(b), que mostra a vista lateral desse filme, é observada a formação de *nanorods* mesmo que as condições de crescimento não tenham sido otimizadas, o que indica que esta tendência, a de formar *nanorods*, está fortemente relacionada com as propriedades estruturais do substrato, da estrutura cristalina do KNN e as tensões exercidas sobre o filme.

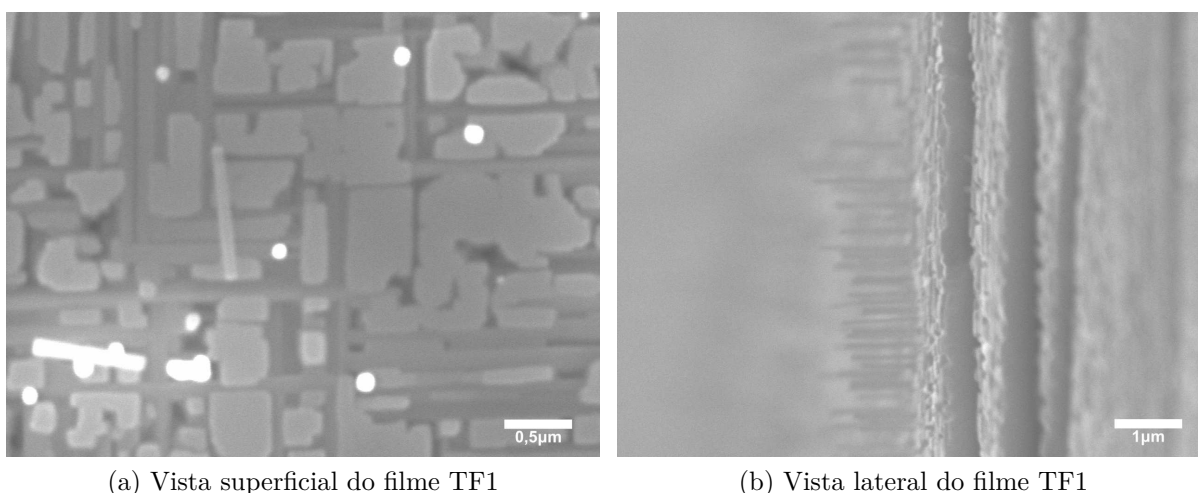
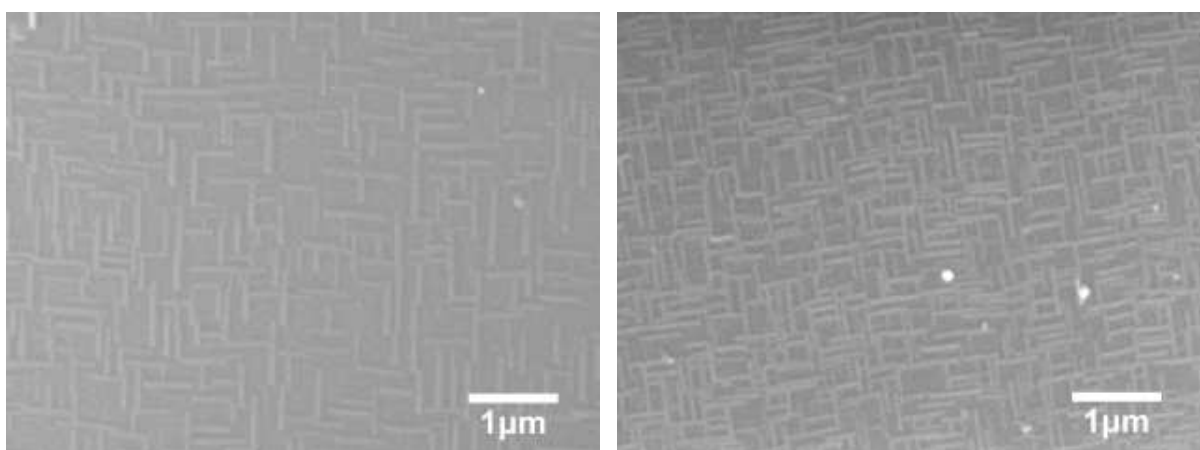


Figura 4.13 – Microscopia eletrônica de varredura do filme TF1.

Na microestrutura do filme crescido sobre substrato de Si/SiO₂ (TF4) ilustrada na Figura 4.14(a), pode-se observar uma formação de "traços" na superfície por efeito da diferença entre a estrutura cristalina do substrato e do filme, onde para o substrato de silício é 3,81 Å e para o KNN é $b = 3,9551$ Å, $c = 5,6717$ Å no plano perpendicular à direção de crescimento (100), apresentado na Figura 3.4(c), para a espessura aproximada do filme em torno de 1 μm (tabela 3.4). No entanto, esta melhora no crescimento orientado não significa uma qualidade melhor do filme uma vez que, o difractograma da Figura 4.11(d) mostra que não foi mantida a estequiometria aceitável para o KNN, devido a necessidade do rearranjo atômico para diminuir as tensões estruturais. Dessa forma, os parâmetros de crescimento usados neste filme não são adequados para este tipo de substrato.

Na Figura 4.14(b) observa-se a superfície do filme TF5 crescido sobre STO. Pode-se observar a uma maior quantidade de "traços" na superfície indicando maior relaxação em uma espessura menor (~120 nm). Este rearranjo está relacionado às diferenças nas redes cristalinas do STO e o KNN, o qual, em princípio poderia ser minimizado aumentando a temperatura do substrato durante o crescimento e a oxigenação do filme, não sendo um impedimento para formar um filme hétero-epitaxial de KNN como observado na difração de raios X da Figura 4.12.



(a) Vista superficial do filme TF4

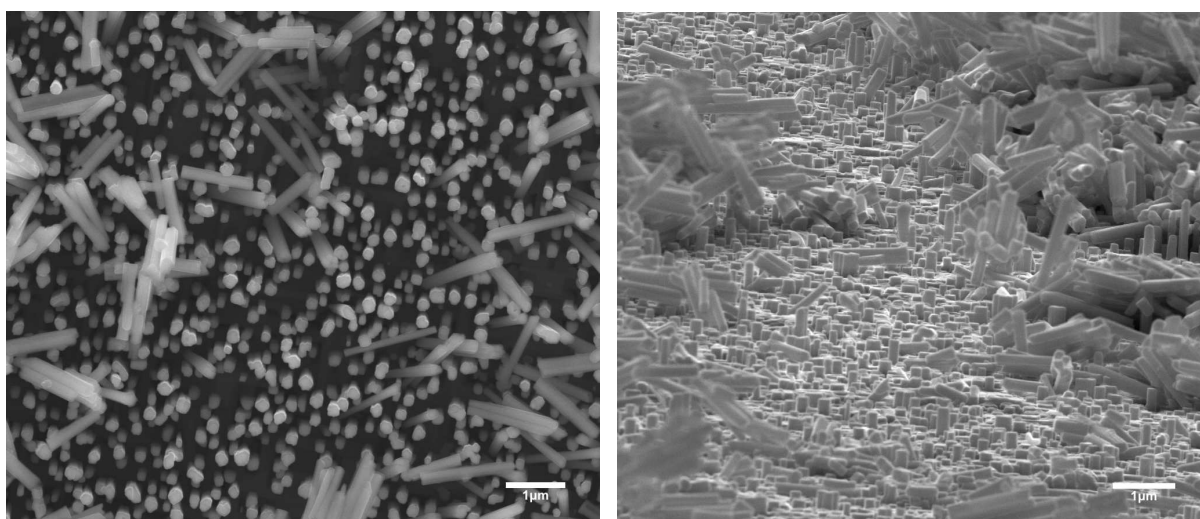
(b) Vista superficial do filme TF5

Figura 4.14 – Microscopia eletrônica de varredura dos filmes TF4 e TF5.

Para o crescimento dos *nanorods* foi necessário aumentar a temperatura de deposição e oxigenação, como visto na tabela 3.4, para diminuir a ocorrência precoce de "traços" e a formação de ilhas no filme. O aumento da energia do laser e a frequência foi necessária para garantir uma ablação uniforme no alvo, já que este tende a formar uma fenda e a interação do feixe com as paredes desta fenda diminuem a eficiência na formação da *pluma*[16, 55].

A Figura 4.15 mostra a vista superficial e lateral do filme TF6. Para obter a vista lateral foi feito um risco na superfície da amostra seguido de uma ligeira inclinação. A Figura 4.15(a) mostra que mesmo na região onde não foi realizado o risco também apresenta distribuição aleatória de alguns *nanorods* o que sugere que estes podem ser facilmente removidos do filme. As Figura 4.15(a) e 4.15(b) mostram que os *nanorods* possuem um comprimento aproximado de $2 \mu\text{m}$, diâmetro de $\sim 200 \text{ nm}$ e uma densidade aproximada de $10 \text{ nanorods}/\mu\text{m}^2$ que foram medidos através do *software ImageJ* [82].

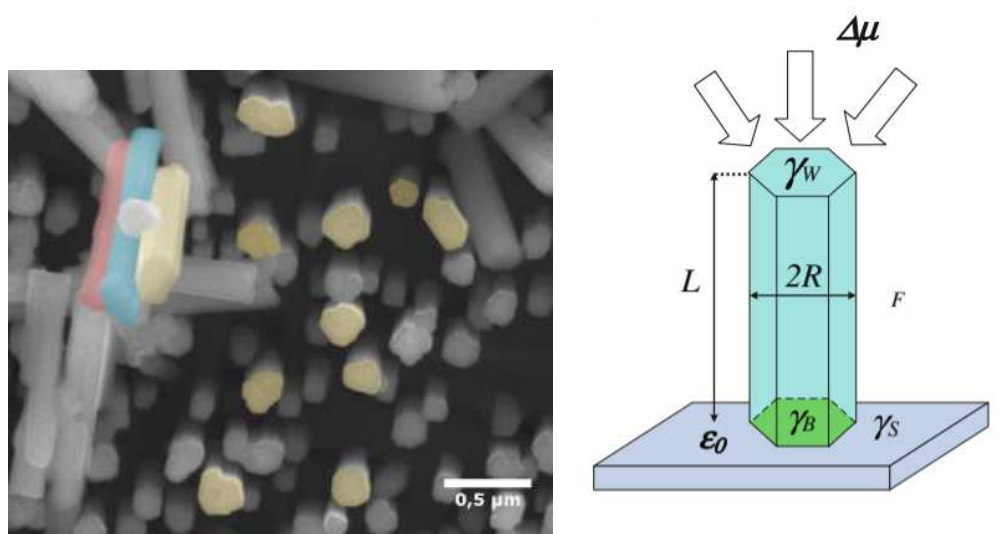
A Figura 4.16(a) mostra uma região do filme TF6 com uma falsa cor para identificar as faces nos *nanorods* condicionadas pela estrutura cristalina do KNN, e da interação com o substrato, como previsto pela teoria de crescimento de nanoestruturas mostrado na Figura 4.16(b) para este caso, onde $\Delta\mu$ representa a diferença de potenciais químicos entre a face da superfície metaestável e a ilha formada durante o crescimento, γ_F é a energia superficial das faces laterais, γ_W é a energia superficial da face superior, γ_B é a energia superficial da interface sólida-sólida da base da ilha e γ_S é a energia superficial do substrato. Assim pode ser obtida a energia de nucleação $\Delta\gamma \equiv \gamma_w + \gamma_B - \gamma_S$ que determina a forma geométrica do crescimento das ilhas.



(a) Vista superficial do filme TF6

(b) Vista lateral do filme TF6

Figura 4.15 – Microscopia eletrônica de varredura do filme TF6.



(a) Microscopia eletrônica de varredura Filme TF6 mostrando os nanorods.

(b) Modelo de crescimento hexagonal de ilhas na interface do substrato adaptado de [47].

Figura 4.16 – Análise do crescimento dos *nanorods* no filme TF6.

O filme TF7 de KNN depositado no substrato de MGO, cujas vistas superficial e lateral podem ser observadas na Figura 4.17 apresenta uma maior densidade aparente de *nanorods*, no entanto, eles têm um diâmetro maior e forma indefinida o que resulta em uma densidade de $6 \text{ nanorods}/\mu\text{m}^2$ e um diâmetro maior, além de não ter uma forma definida, como visto na Figura 4.17(a). Na vista lateral da imagem 4.17(b) pode-se observar que os *nanorods* estão aglomerados e fixados mais firmemente no filme. Por outro lado, alguns desses pilares se orientam de uma forma não perpendicular ao substrato o que deve resultar

na observação de outros picos diferentes da família (h00) nos perfis de raios X, de fato, o ombro destacado na Figura 4.12(b) no filme TF7 na direção (011) está relacionado a esta característica de crescimento.

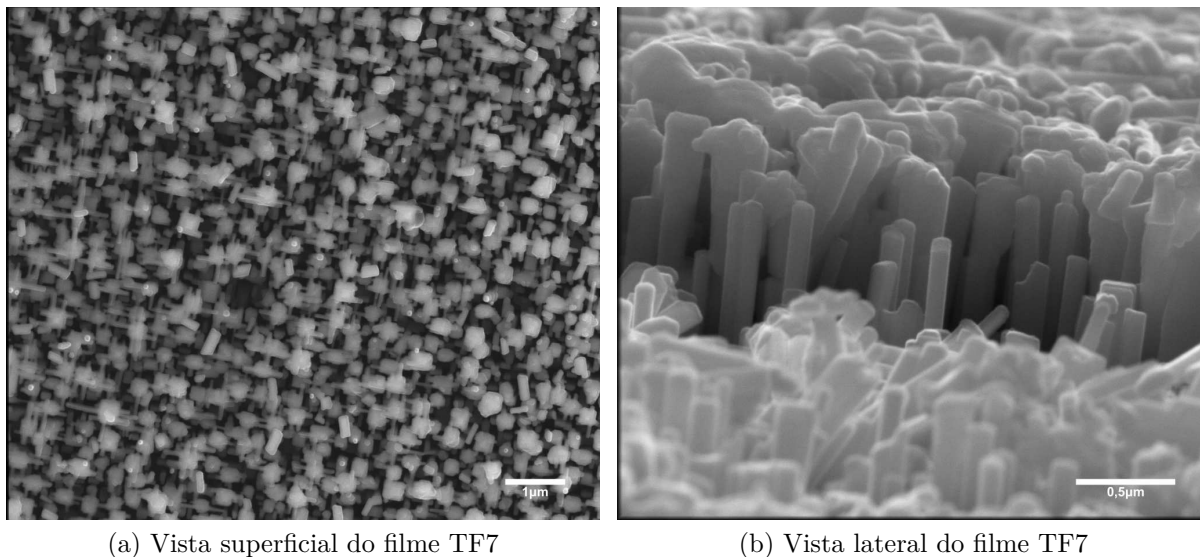
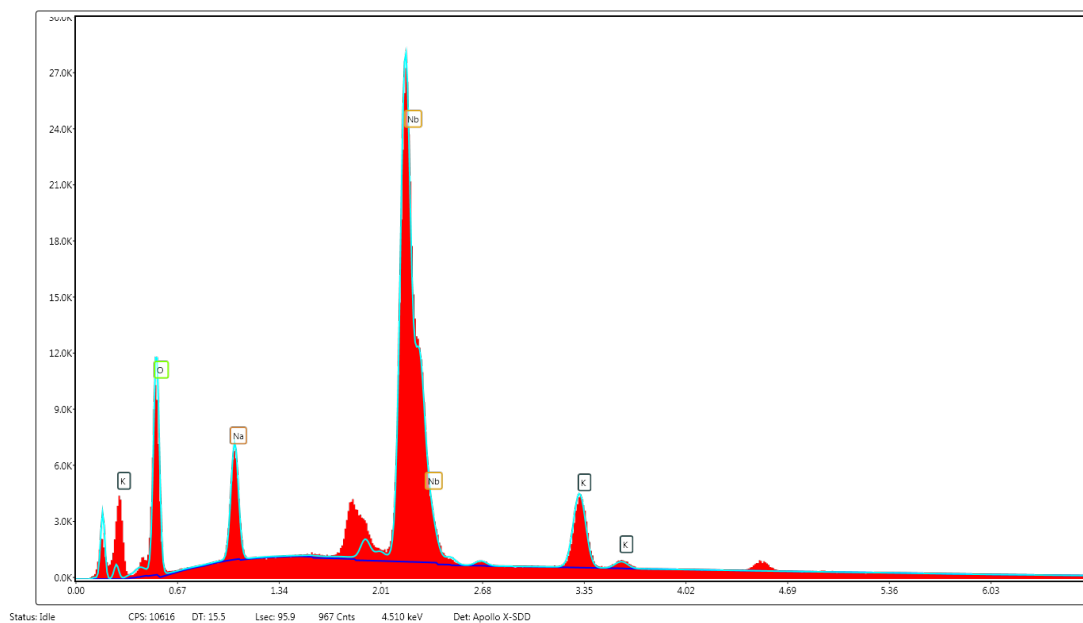
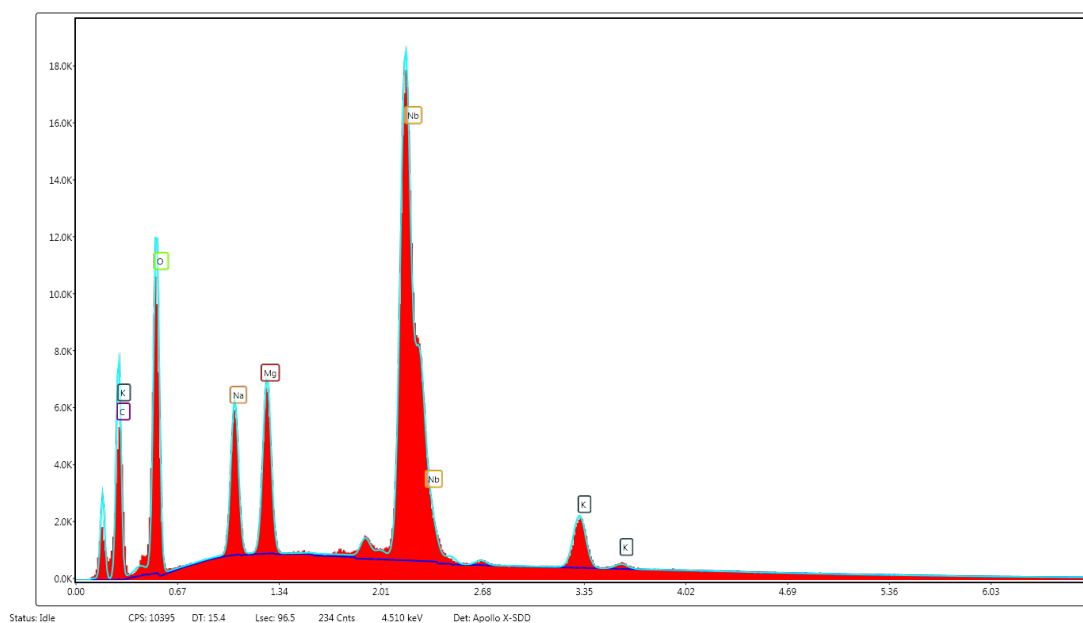


Figura 4.17 – Microscopia eletrônica de varredura do filme TF7.

A Figura 4.18 e a tabela 4.3 mostram as espectroscopias de raios X por dispersão de energia (EDX) e as porcentagens dos elementos analisados nos filmes TF6 e TF7 realizados ao mesmo tempo que as microscopias eletrônicas de varreduras. As discrepâncias nas porcentagens dos elementos que compõem o KNN estão associadas ao fato que o oxigênio está presente na composição dos substratos o que interfere na quantificação das composições. Assim, esta análise pode ser interpretada de uma forma qualitativa na presença dos elementos constitutivos do KNN.



(a) EDX do filme TF6



(b) EDX do filme TF7

Figura 4.18 – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) dos filmes TF6 e TF7.

Tabela 4.3 – Composição dos filmes TF6 e TF7 mediante análise de EDX.

Substrato	Elemento	Wt %	% Atômico
STO	O	17,79	47,07
	Na	5,92	10,9
	Nb	64,7	29,48
	K	11,6	12,56
MGO	O	23,93	56,02
	Na	7,41	12,08
	Nb	61,06	24,62
	K	7,6	7,82

4.6.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman para analisar a estrutura e as tensões exercidas sobre os filmes devido a os substratos foi realizada no filme TF4 crescido em silício já que podem ser facilmente distinguível os picos Raman de este substrato e da estrutura perovskita do KNN. Desta forma, o espectro Raman obtido a temperatura ambiente do filme crescido sobre o substrato de Si/SO₂ (TF4) foi comparada com as medias realizadas na amostra cerâmica de KNN volumétrica em temperatura ambiente e a 400 °C, como mostrado na Figura 4.19. A temperatura ambiente o filme apresenta uma estrutura próxima a uma fase pseudocúbica do KNN em alta temperatura, o pico indicado com (+) corresponde a banda ν_4 do modo de vibração dos octaedros de oxigênio mais intensa como resultado das distorções induzidas na estrutura. O pico indicado com (*) está associado a fase secundaria K₄Nb₆O₃ em torno dos 670 cm⁻¹ [43]. O uso do silício como substrato precisa de um estudo mais aprofundado dos parâmetros de crescimento para ter um filme de KNN com qualidade comparável ao filme de KNN crescido sobre substrato de STO. As distorções induzidas no filme de KNN e as fases secundarias presentes no filme crescido sobre o silício poderiam ser contornadas crescendo *buffers* (camadas) de outros materiais tais como platina, LNO ou SRO para diminuir o *missmatch* substrato-filme.

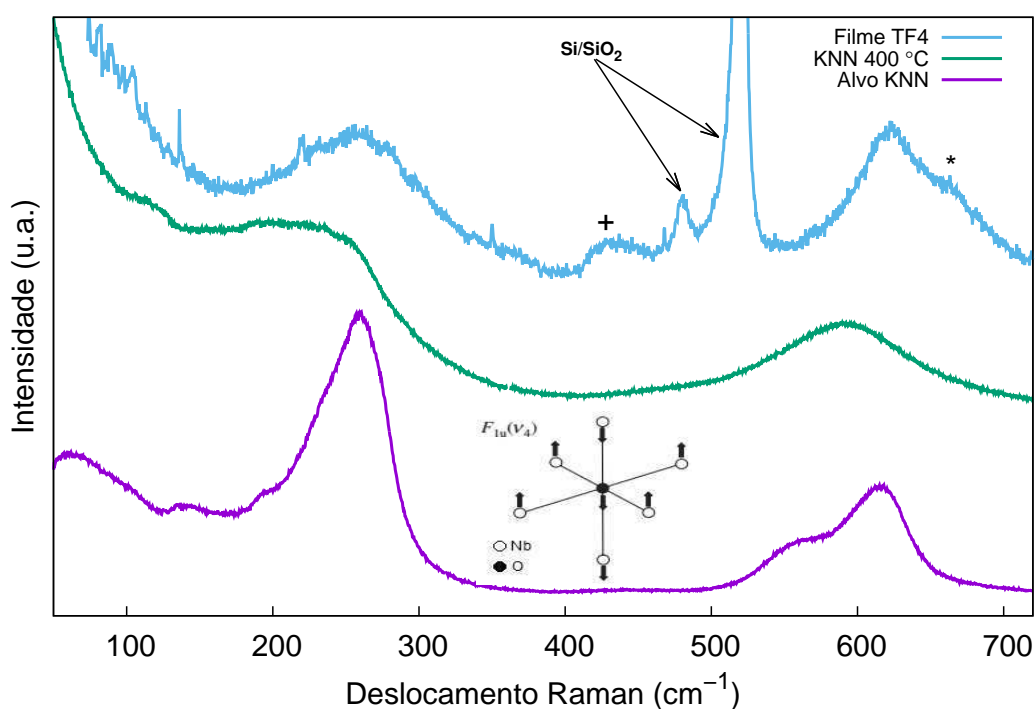


Figura 4.19 – Espectro Raman do filme TF4 a temperatura ambiente, comparado com o espectro do alvo do KNN e do KNN a 400 °C (pseudocúbico).

4.7 Estudo dos filmes finos TF8 - TF11

Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações nos filmes que contém a camada condutora de LNO com espessura de aproximadamente de 100 nm. Essa espessura não afeta a condutividade deste material[83, 84].

4.7.1 Caracterização Estrutural

Os perfis de difração de raios X dos filmes de $\text{KNN}:\text{Sm}^{3+}$ podem ser observados na Figura 4.20. Para o filme TF10 da Figura 4.20(a), é observado um crescimento anômalo de pentóxido de nióbio, esta fase aparente ocorre devido à distorção induzida pelo substrato e a camada condutora de LNO em conjunto com a adição de samário o que causa uma vacância de oxigênio nos octaedros da estrutura do filme. A Figura 4.20(b) apresenta o difratograma que corresponde ao filme TF11 (*nanorods*) de $\text{KNN}:\text{Sm}^{3+}$ onde aparentemente há uma diminuição da quantidade da fase de pentóxido de nióbio devido à pouca influência do substrato, no entanto a distorção produzida pela adição de samário ainda é apreciável.

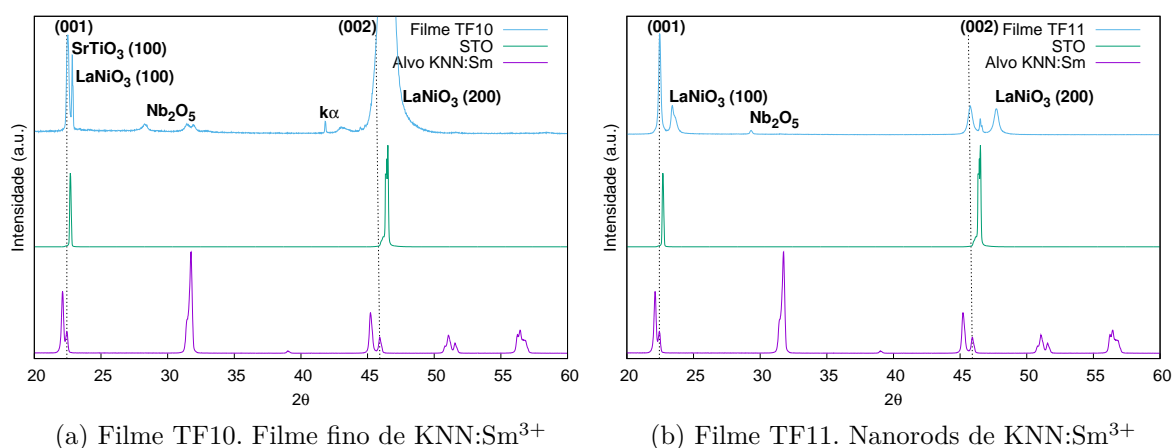
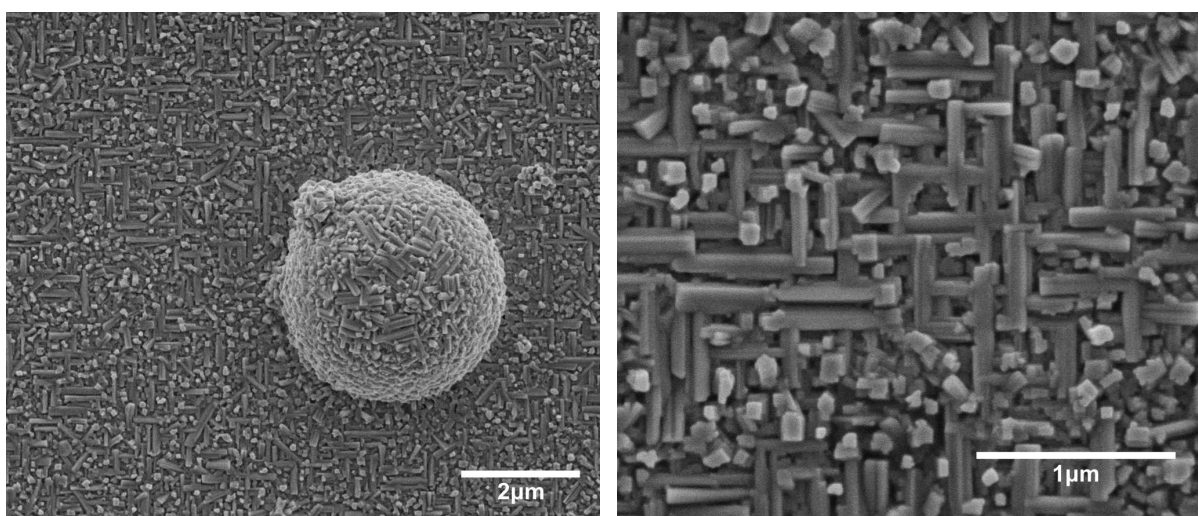


Figura 4.20 – Difração de raios X dos filmes TF10 e TF11 crescidos em substrato de STO e uma camada condutora de LNO.

4.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, mostram as micrografias dos filmes TF8 ao TF11 onde pode ser observada a distorção induzida na orientação devido a camada de LNO.

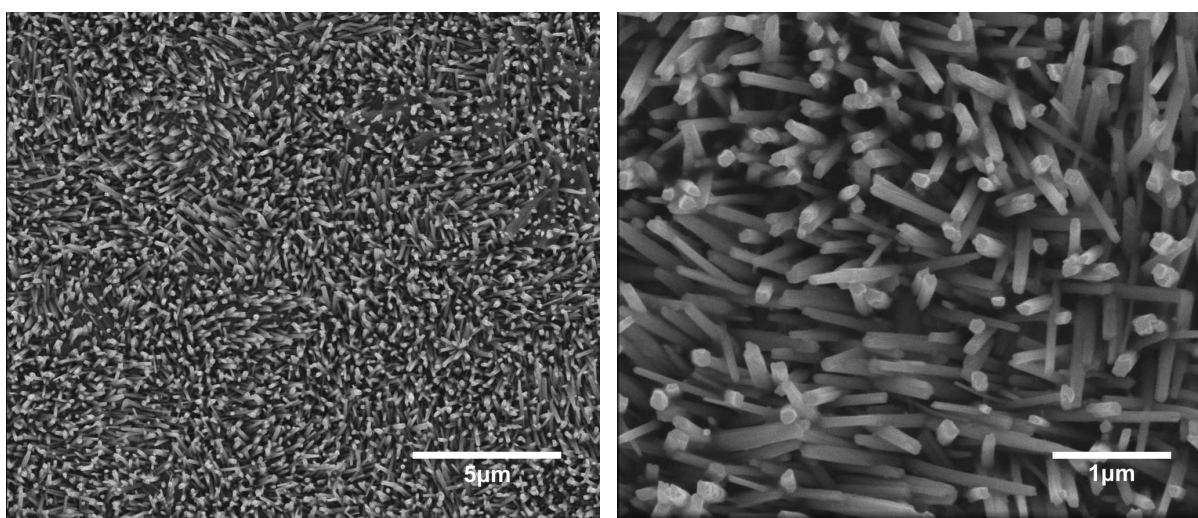
A Figura 4.21(a) mostra um *droplet* que também apresenta KNN depositado sobre ele, o que indica que este *droplet* foi depositado no começo do processo, provavelmente devido a impurezas presentes no alvo ou causado por variações na pluma (plasma) durante a ablação. Na Figura 4.21(b) a presença de sementes de *nanorods* no filme fino (120 nm) indica que pequenas variações na constante de rede do substrato (STO–LNO) induz a uma coalescência do KNN depositado para ilhas que formam *nanorods*, ainda que em poucas centenas de celas unitárias (aproximadamente 200), comparado com filme TF5 crescido diretamente sobre o STO (4.14).



(a) Vista superficial de uma região do filme TF8 onde pode ser observado a presença de um *droplet*. (b) Vista superficial de uma região do filme TF8.

Figura 4.21 – Microscopia eletrônica de varredura do filme TF8 superficial.

A Figura 4.22 mostra as micografias da superfície do filme TF9 (*nanorods* de KNN). Pode ser observado que a camada de LNO induz desordem no crescimento. Os *nanorods* cresceram em forma ondulatória como era de ser esperar já que o crescimento da camada de LNO acima do substrato orientados na direção [100] tem uma fraca texturização mostrada na Figura 4.24(a) para um filme de LNO de 100 nm.

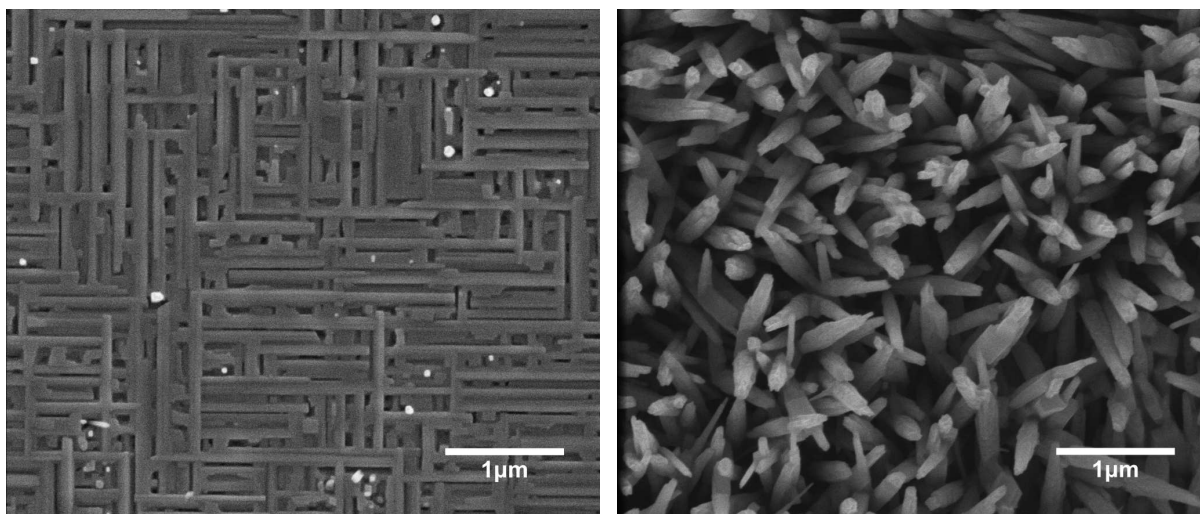


(a) Vista superficial de uma região do filme TF9. (b) Vista superficial de uma região do filme TF9 (ampliado).

Figura 4.22 – Microscopia eletrônica de varredura do filme TF9 superficial.

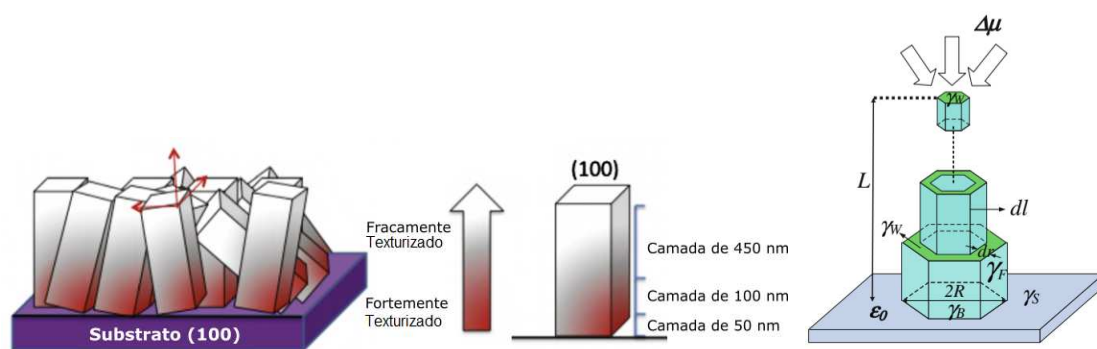
O filme de KNN:Sm^{3+} da Figura 4.23(a) apresenta uma formação de barras no plano do substrato maiores do que no filme de KNN (Figura 4.21) de espessura similar, indicando que é necessário um estudo dos parâmetros de crescimento para combinação

deste substrato (STO–LNO) com alvos(KNN–KNN:Sm³⁺). Os *nanorods* da parte (b) da Figura 4.23 apresentam a mesma ondulação que o filme TF9 e um afinamento nas pontas dos *nanorods* que ocorrem devido a interação do material crescido e a superfície do substrato. Dessa forma, a morfologia dos *nanorods* é uma consequência da estrutura do KNN e do KNN:Sm³⁺, sendo um caso especial de crescimento hexagonal–piramidal, como visto na Figura 4.24(b).



(a) Vista superficial de uma região do filme TF10. (b) Vista superficial de uma região do filme TF11.

Figura 4.23 – Microscopia eletrônica de varredura dos filmes TF10 e TF11 superficial.



(a) Desenho do crescimento do LNO sobre o substrato adaptado de [83].

(b) Modelo de crescimento hexagonal piramidal de ilhas adaptado de [47].

Figura 4.24 – Análise do crescimento dos *nanorods* no filme TF9.

A análise mediante EDX/EDS do filme TF11 mostra a presença dos elementos constitutivos do substrato, do LNO e do KNN:Sm³⁺ como visto na Figura 4.25. Para poder observar a presença de samário, foi necessária aplicar uma diferença de potencial de 20 kV e as variações na composição estão relacionadas ao fato de que o oxigênio está presente em todas as composições dificultando a análise da estequiometria, além da baixa

concentração de samário que prejudica a sua detecção, o que leva ao alto erro porcentual indicado na tabela 4.4.

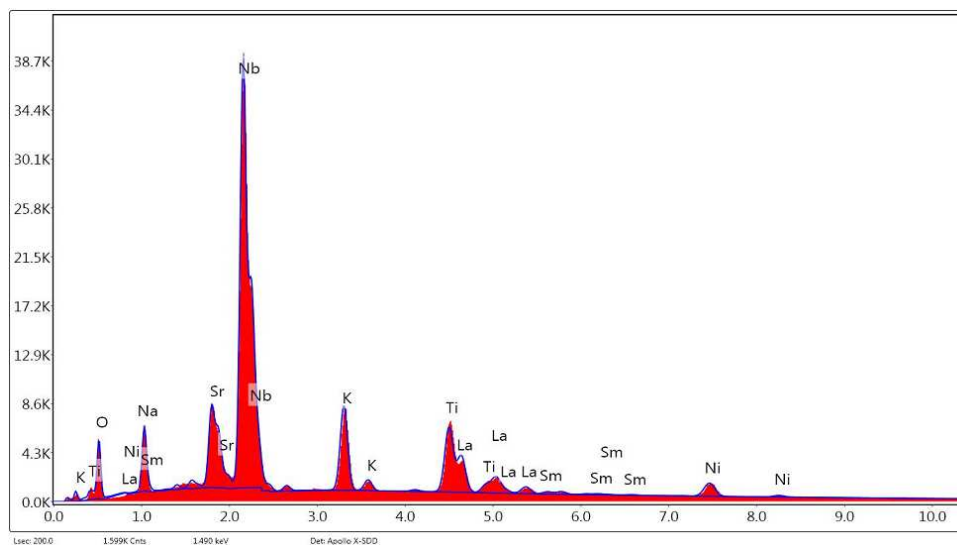


Figura 4.25 – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) do filme TF11.

Tabela 4.4 – Composição do filme TF11 mediante análise de EDX.

Elemento	Wt %	% Atômico
O	13,13	38,47
Na	6,45	13,15
Nb	42,79	21,58
K	7,15	8,57
Sm	0,98	0,31

4.7.3 Histerese Ferroelétrica

A curva de histerese ferroelétrica do filme TF8 de KNN (filme fino) apresentam um comportamento claramente ferroelétrico com uma polarização máxima e remanescente de $4,21\mu C/cm^2$ e $3,73\mu C/cm^2$ respectivamente (Figura 4.26(a)). Observa-se que a variação da frequência leva a uma queda abrupta da polarização para frequências acima de 1 kHz (Figura 4.26(b)), o qual está relacionado com a fadiga ferroelétrica, a qual, é mais rapidamente alcançada em filmes finos ferroelétricos[85], levando a uma alta condutividade intrínseca nos filmes finos [14, 41, 86].

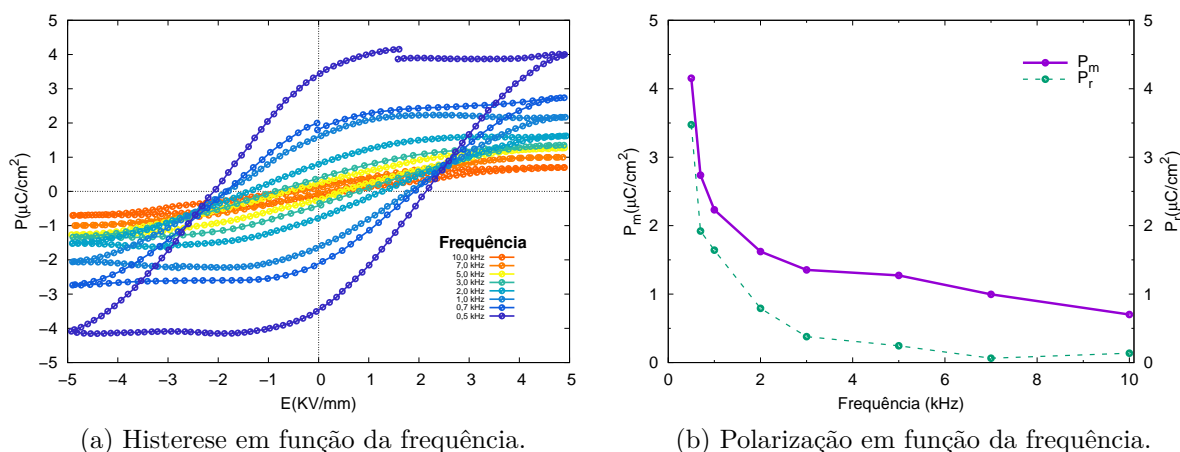


Figura 4.26 – Curvas de histerese ferroelétrica e polarização do filme TF8 a temperatura ambiente.

As curvas de histerese ferroelétrica em função do campo elétrico e a frequência aplicada, medidas no filme TF9 (*nanorods*) são apresentadas na Figura 4.27, as quais mostram o perfil característico da amostra volumétrica. Observa-se que a variação da frequência leva a uma queda abrupta da polarização para frequências acima de 1 kHz (Figura 4.27(b)), o qual está relacionado com a fadiga ferroelétrica.

Para os filmes de $\text{KNN}:\text{Sm}^{3+}$ não foi possível realizar as medias de histerese ferroelétricas, devida à alta condutividade elétrica presente nos filmes, a qual, pode ser atribuída à vacâncias iônicas induzidas discutidas nas seções 4.1, 4.5 e 4.7.2.

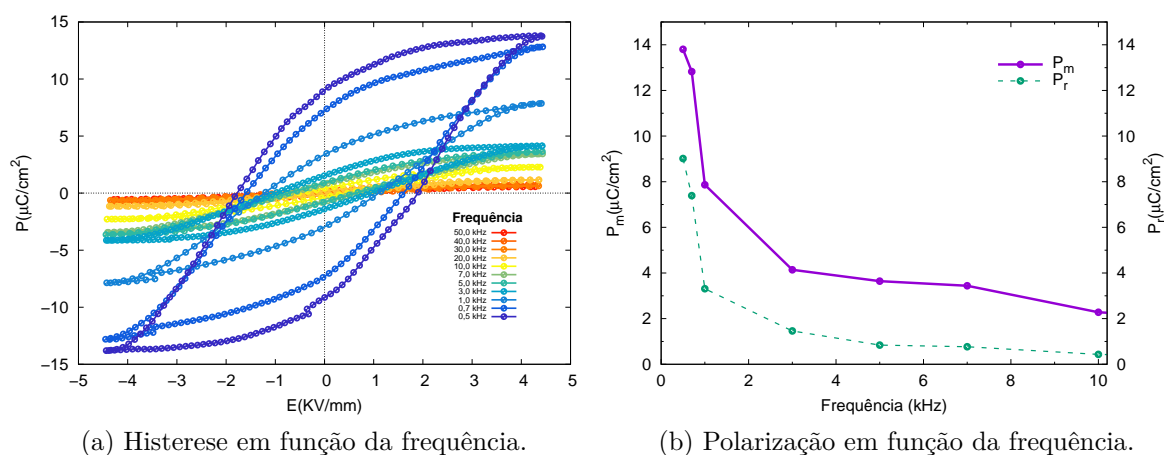


Figura 4.27 – Curvas de histerese ferroelétrica e polarização do filme TF9 a temperatura ambiente.

4.7.4 Densidade de corrente

As curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado podem ajudar a identificar os mecanismos de condutividade (fuga de corrente) nos filmes finos, que são geralmente associados à interface metal-isolante-metal. No caso dos filmes finos de KNN, este fornece informação dos mecanismos de condução no filme dielétrico e na interface com o condutor. As Figuras 4.28 e 4.30 mostram as curvas de densidade de corrente para os filmes TF12 e TF13 indicando a movimentação de vacâncias de oxigênio que influenciam nas curvas de densidade. Na Figura 4.29 são ilustradas as curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado (E , E^{-1} , $E^{1/2}$) para o filme TF8 de 120 nm onde é observada uma condução ôhmica aparente em baixa tensão aplicada, ou seja, não apresenta condução por cargas espaciais ($n < 2$) da linearização da equação ??, o qual pode ser observado na Figura 4.29(b). A diferença na inclinação da parte positiva (aumentando o campo elétrico) e da parte negativa (diminuindo o campo elétrico) é devido à diferença da função trabalho (potencial) dos contatos de platina (5,6 eV) e a camada condutora do filme de LNO (4,6 eV)[87]. Esta característica é evidente na curva de densidade de corrente da Figura 4.29(a) onde a densidade de corrente varia segundo o sentido do campo elétrico aplicado. O nível de Fermi do KNN é de aproximadamente 1,6 eV[88], menor que a função trabalho dos contatos, assim ao mecanismo de condução são conhecidos como comutação de resistência (*Resistance Switching*) [89], na qual as vacâncias de oxigênio podem migrar para o interior do filme quando se aumenta o campo, acumulando-se no contato, isto leva a uma alta densidade de armadilhas ao mudar o sentido da polarização, gerando uma diferença na densidade de corrente. A Figura 4.29(c) apresenta o gráfico de $\ln(J/E^2)$ vs $1/E$ com o valor da barreira $\phi=0,017$ eV e $\phi=0,019$ eV, quando aumentado e diminuindo o campo elétrico respectivamente, que foram calculadas a partir da inclinação da curva. Estas barreiras são muito menores que qualquer barreira induzida pela interface, as quais estão na ordem de alguns eV, assim, esta emissão eletrônica acontece por estados de defeitos na interface via tunelamento Fowler–Nordheim. Para altas voltagens no regime de emissão Poole–Frenkel ou emissão Schottky, o valor obtido da constante dielétrica diverge, mesmo apresentando uma parte linear para altas tensões aplicadas, como pode ser observado na Figura 4.29(d). Desta maneira, o mecanismo de condução dominante é o tunelamento Fowler–Nordheim, associado principalmente a interface com os eletrodos e as vacâncias de oxigênio na superfície, esta interação pode ser minimizada usando outros metais como eletrodos.

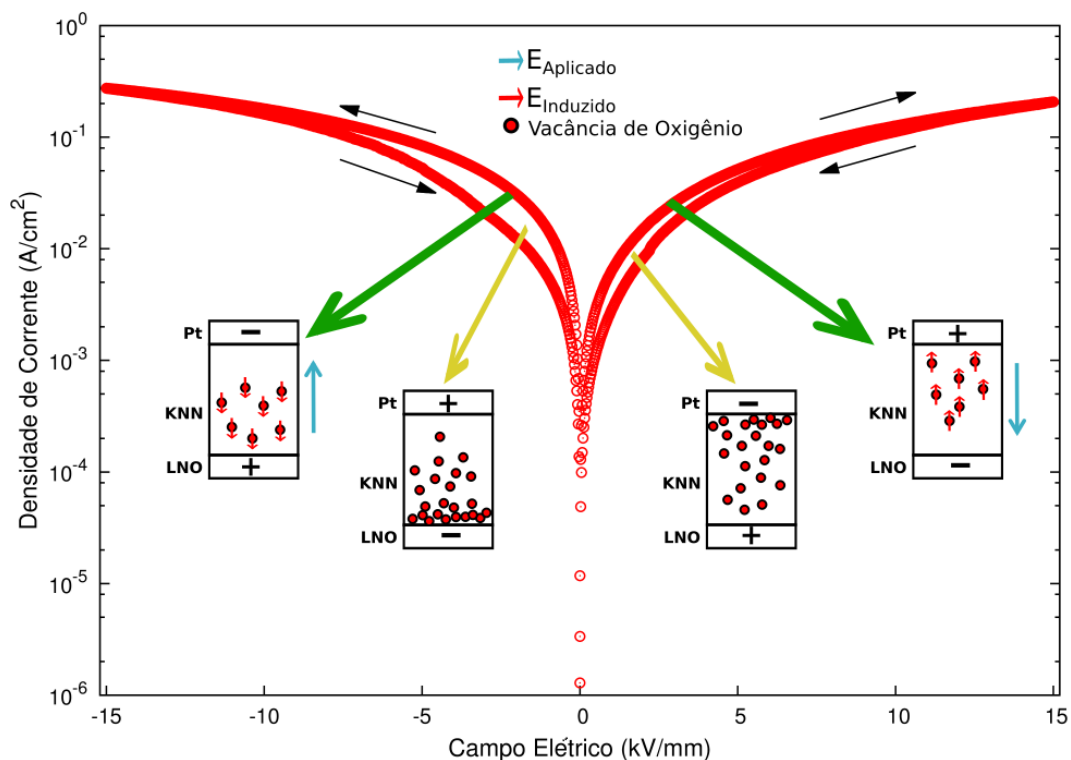


Figura 4.28 – Curva de densidade de corrente medida no filme TF8.

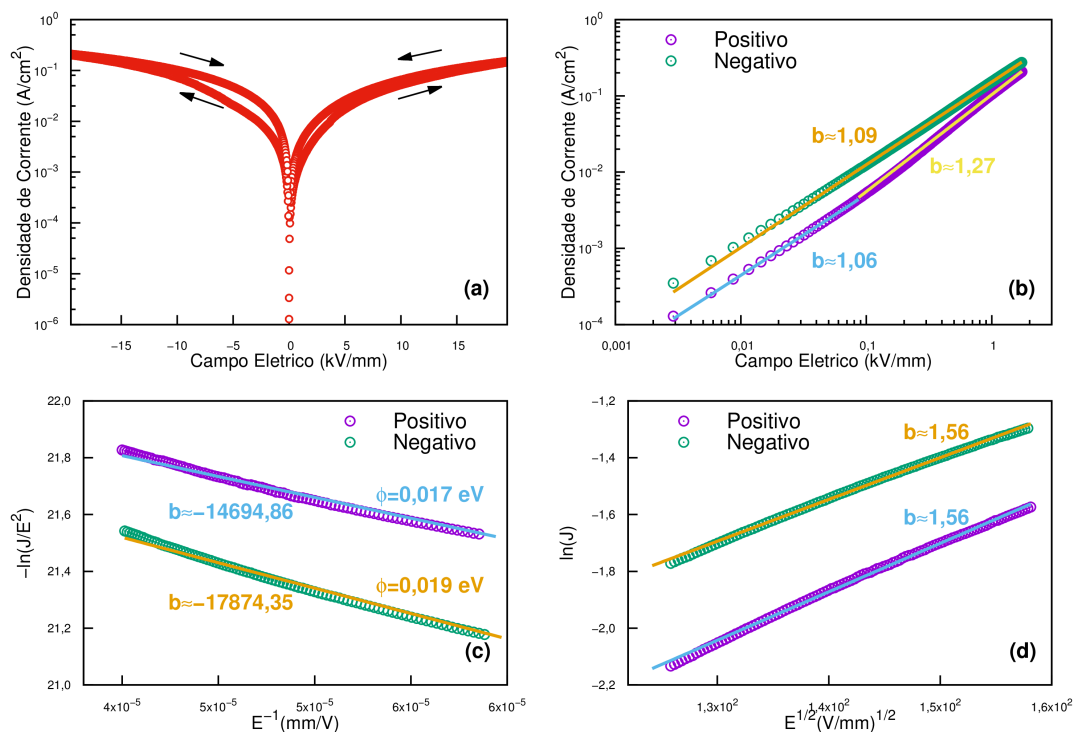


Figura 4.29 – Curva de densidade de corrente e linearização dos possíveis mecanismos de condução do filme TF8.

A Figura 4.31 apresenta as curvas de densidade de corrente e os ajustes para as

os diferentes mecanismos de condução que poderiam acontecer no filme TF9 de *nanorods* de KNN, neste caso é mais evidente a comutação de resistência em baixas tensões (<2 V) como visto na Figura 4.31(a), por outro lado, o incremento do campo elétrico gera uma densidade de corrente compatível com o mecanismo induzido por cargas espaciais, onde $n \approx 2$ da linearização da equação ???. Este comportamento indica que num baixo campo elétrico aplicado a corrente induzida é devido à movimentação das vacâncias de oxigênio que ocorre pela comutação de resistência e pela mobilidade destas na superfície dos contatos. Para altos campos elétricos aplicados a fuga de corrente está dominada pelo mecanismo de Fowler–Nordheim com uma barreira potencial menor que a apresentada pelo filme TF8, isto provavelmente ocorre devido ao confinamento no sentido da polarização dos *nanorods*. Como no caso do filme TF8 não foi possível obter um valor adequado para constante dielétrica de alta frequência, isto é um indicativo de que o mecanismo de emissão Poole–Frenkel não é relevante na fuga de corrente para altos campos elétricos.

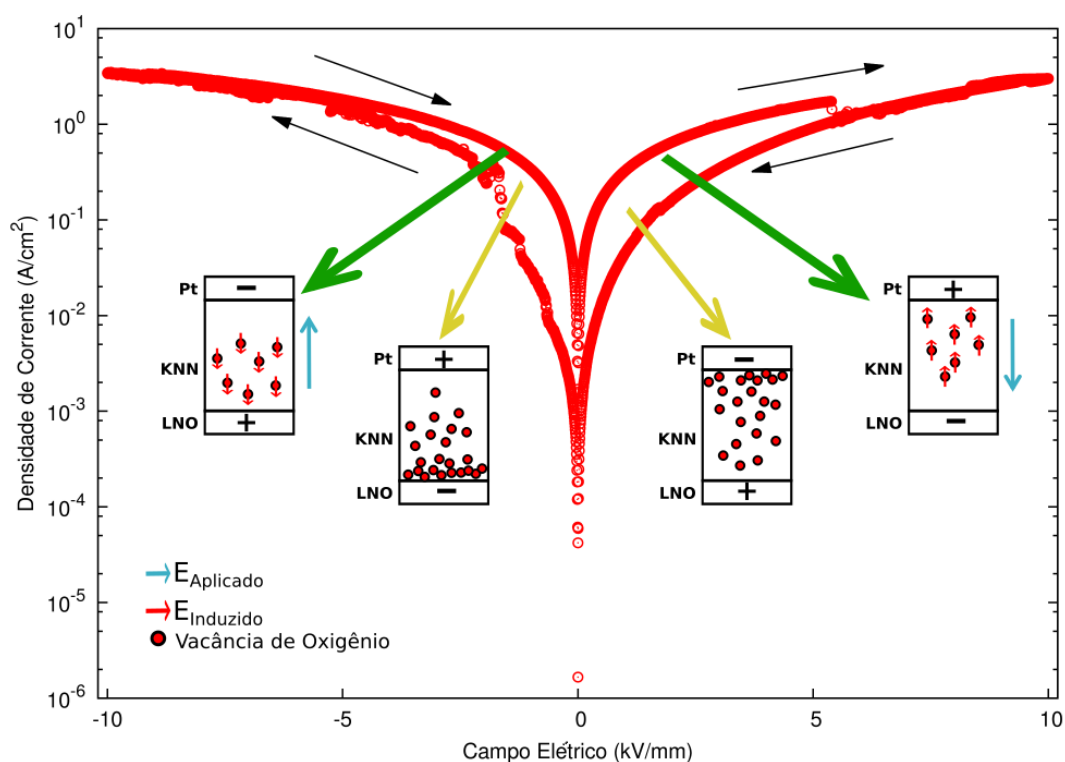


Figura 4.30 – Curva de densidade de corrente medida no filme TF9.

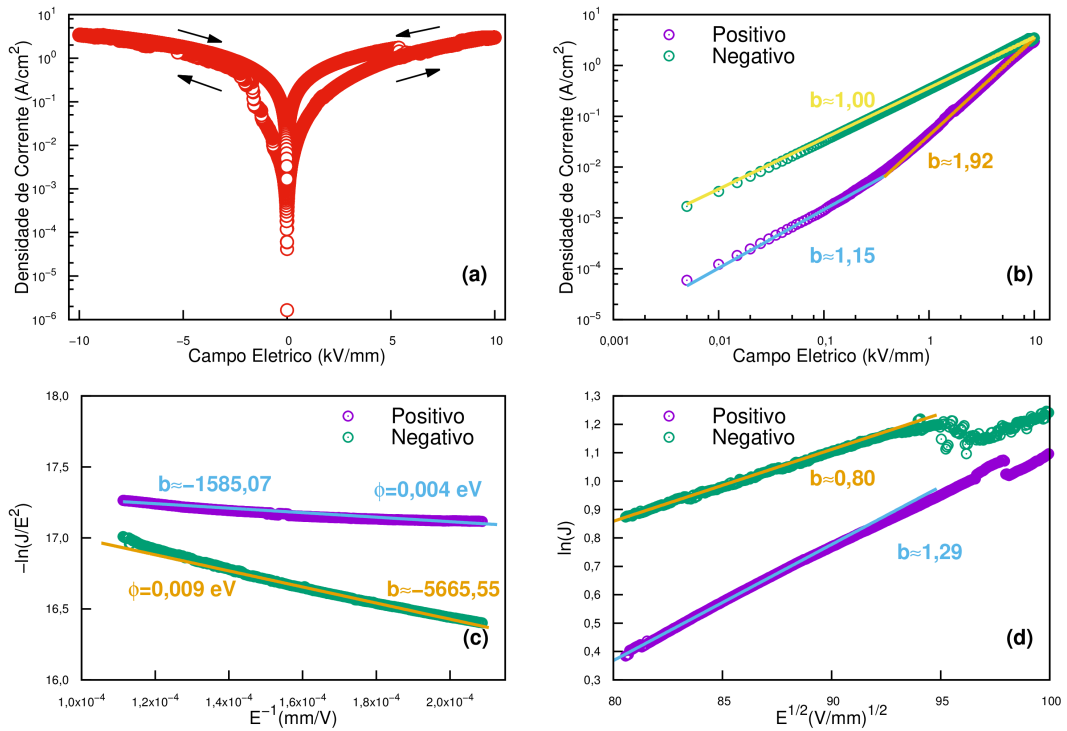


Figura 4.31 – Curva de densidade de corrente e linearização dos possíveis mecanismos de condução do filme TF9.

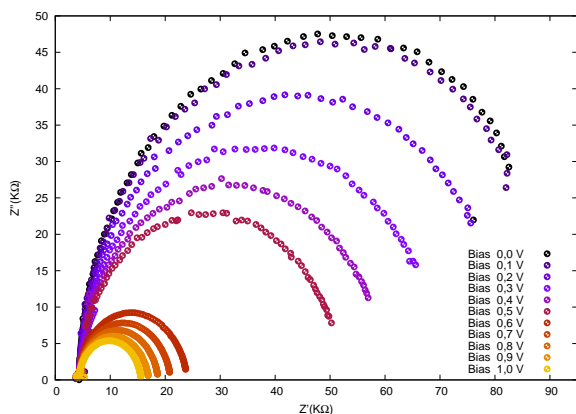
4.7.5 Espectroscopia de Impedância

As medidas de impedância elétrica dos filmes TF8 e TF9 com polarização DC de 0 a 1 V, medidos na ponte LCR e no Solartron são apresentadas nas Figuras 4.32 e 4.33, os filmes medidos apresentam comportamento do tipo *varistor*[90], que está associado à não linearidade nas curvas $I \times V$ [91, 92]. A Figura 4.35, mostra os ajustes realizados com a simulação de um circuito equivalente para a impedância relacionada à polarização intragranular (RC1), polarização do contorno de grão (RC2), e a polarização da interface com o eletrodo (RC3), para as medidas com polarização DC de 0 a 1 V. Na Figura 4.35(a) pode ser observado que a resistência equivalente intragranular $R1$ decresce de $169 \text{ k}\Omega$ até $76,36 \text{ k}\Omega$ para as medidas sem polarização e com polarização DC de 1 V respectivamente. A resistência equivalente da impedância intergranular $R2$ permanece aproximadamente constante o que indica ser independente da polarização DC e, finalmente a resistência equivalente da impedância da interface $R3$ apresenta um incremento com a polarização DC de $4,6 \text{ k}\Omega$ para 0,4 V até $66,2 \text{ k}\Omega$ para 1 V, provavelmente relacionado com a saturação de portadores de carga na interface. A Figura 4.35(b) mostra o ajuste para um comportamento não-linear *varistor* da resistência $R1$, a partir do qual é obtido o valor do coeficiente não linear α da equação 4.3 com valor de 2,43, o qual está muito próximo do valor α de materiais com aplicação em dispositivos *varistor*, que é de 2,78 [93].

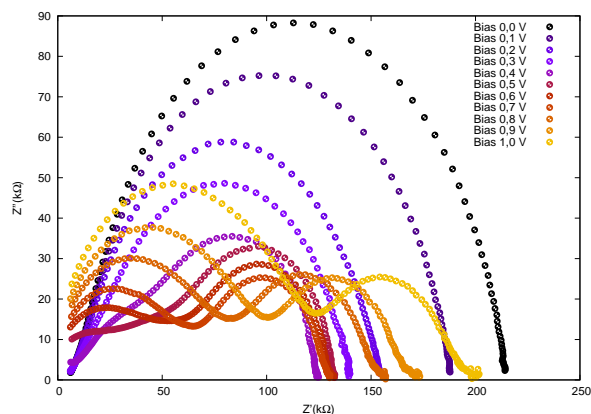
$$I = cV^\alpha \tag{4.3a}$$

$$R = bV^{-\beta} \tag{4.3b}$$

$$-\beta = (1 - \alpha) \tag{4.3c}$$

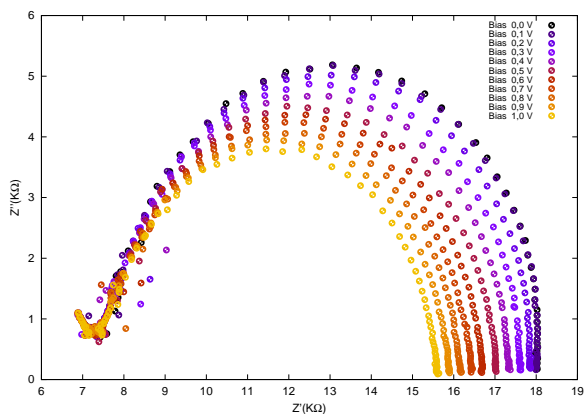


(a) Media realizadas na ponte LCR.

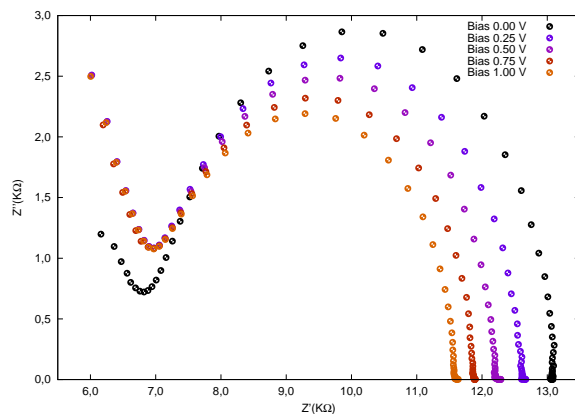


(b) Media realizadas no solartron

Figura 4.32 – Medida de Impedância com polarização do filme TF8, de 0 a 1 V com passo de 0,1 V.



(a) Media realizadas na ponte LCR com passo de 0,1 vóltios.



(b) Media realizadas no solartron com passo de 0,25 vóltios

Figura 4.33 – Medida de Impedância com polarização do filme TF9, de 0 até 1 V.

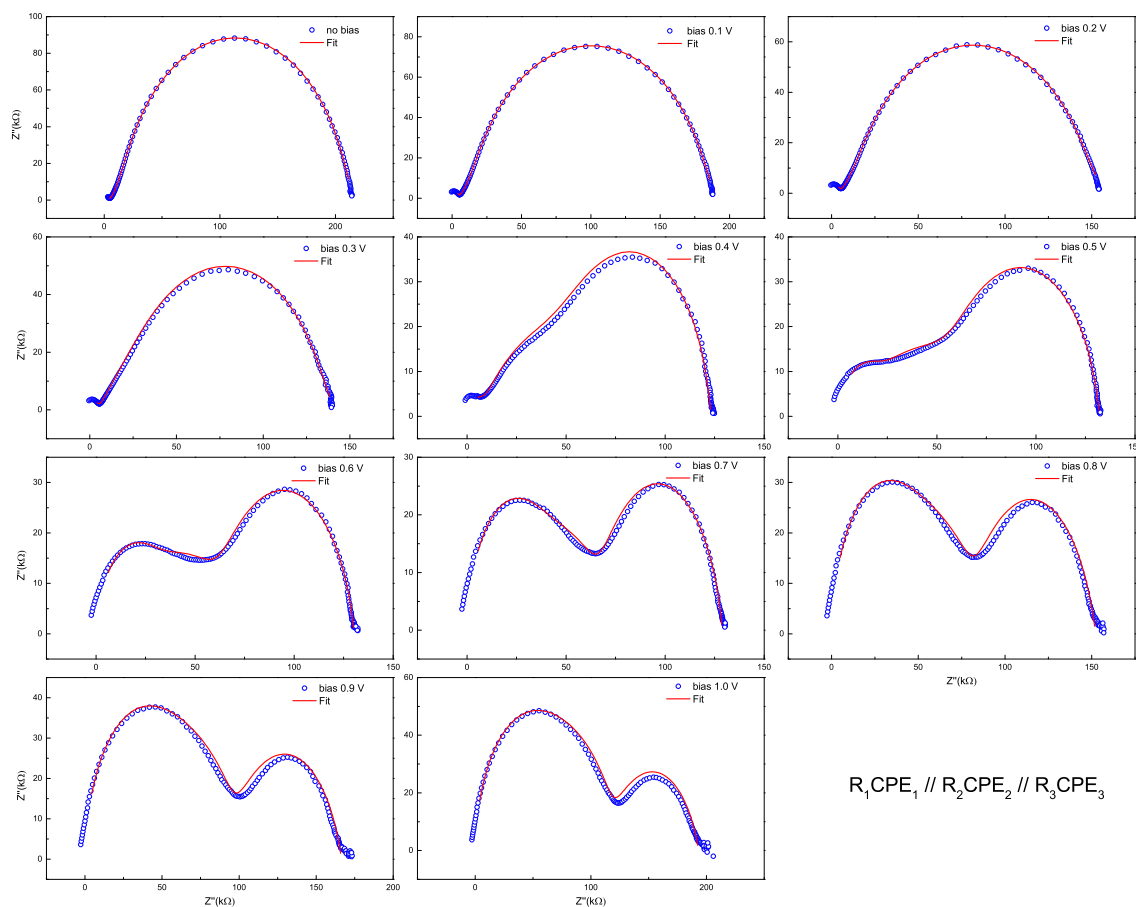
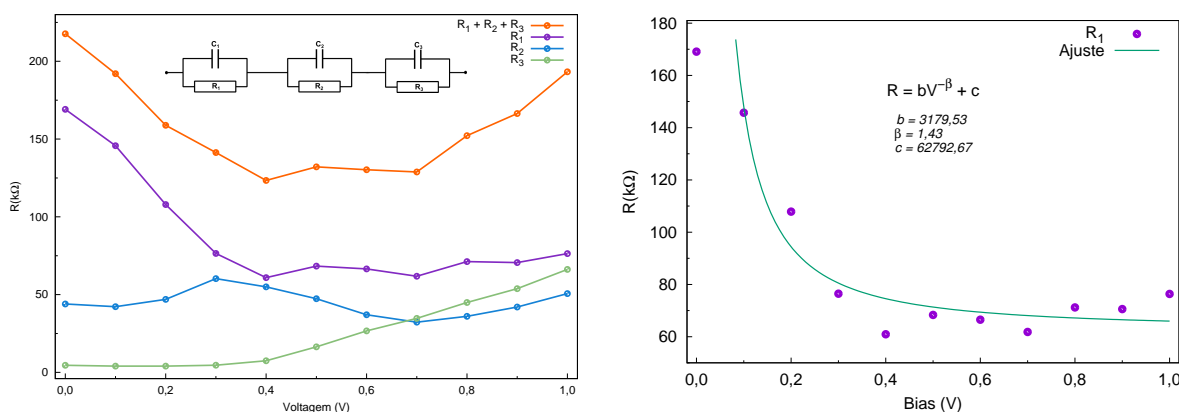


Figura 4.34 – Medida de Impedância com polarização do filme TF8, de 0 a 1 V com passo de 0,1 V realizadas no solartron acompanhada da simulação feita com o *software ZView*.

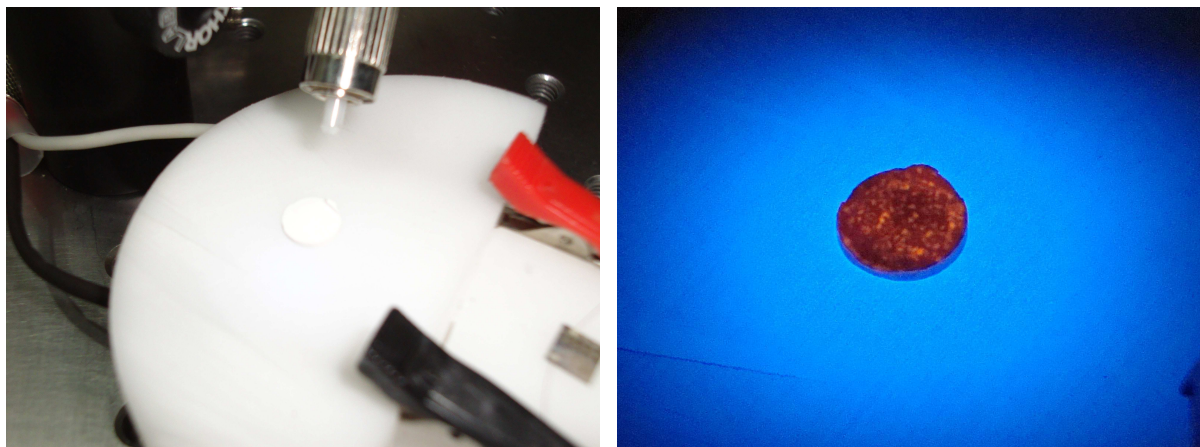


(a) Variação das resistências R1, R2 e R3 do circuito equivalente. (b) Ajuste dos valores de R1, observa-se um comportamento *varistor*.

Figura 4.35 – Valores das resistências obtidos da simulação das medidas de impedância do filme TF8.

4.8 Fotoluminescência

A fotoluminescência no KNN:Sm^{3+} é resultado do efeito do campo cristalino do íon de samário na estrutura do KNN, na Figura 4.36 pode ser observada a fotoluminescência de uma amostra volumétrica por *down-conversion* iluminado com um laser ultravioleta de 405 nm, as zonas claras e escuras são devido à as diferenças na densidade superficial.



(a) Amostra de KNN:Sm^{3+} em iluminação ambiental.

(b) Amostra de KNN:Sm^{3+} iluminada com luz ultravioleta.

Figura 4.36 – Amostra de KNN:Sm^{3+} sem e com iluminação ultravioleta (405 nm).

A Figura 4.37 mostra a excitação de fotoluminescência na amostra volumétrica do KNN:Sm^{3+} , a temperatura ambiente e a 10 K, a qual apresenta a decomposição dos picos da emissão que correspondem aos níveis de decaimento radiativo para o íon de samário mostrado na Figura 4.38(a). Estas transições são próprias do íon de samário e da interação com os vizinhos da rede, o que induz um desdobramento *Stark* destes níveis na transição. Este desdobramento está determinado pela simetria cristalina no entorno do íon Sm^{3+} e está na ordem de 100 cm^{-1} (5 nm)[70]. A Figura 4.38(b) mostra o diagrama de cromaticidade CIE (*Commission International de l'Eclairage*) [94], usando o *software* "CIE Coordinate Calculator"[95].

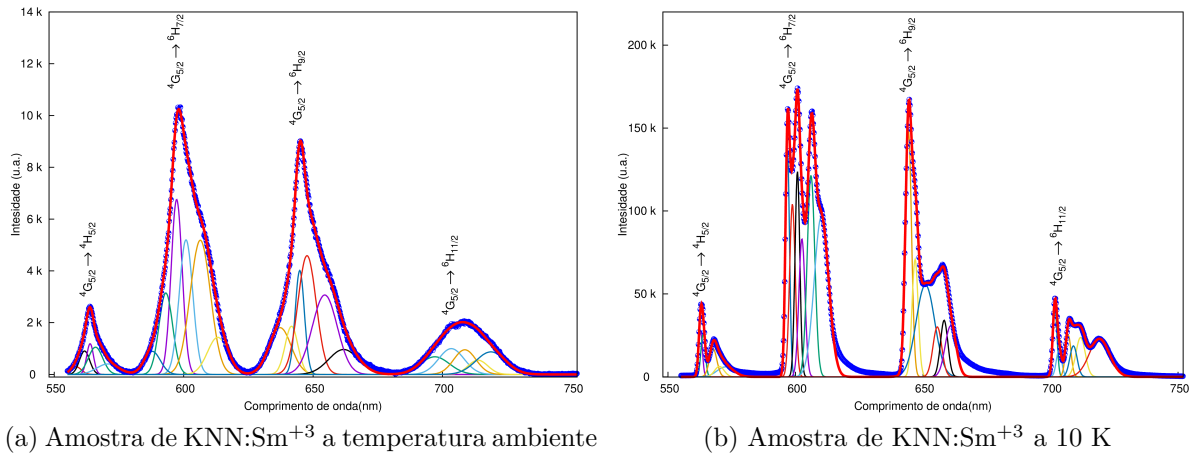


Figura 4.37 – Espectros de fotoluminescência da amostra de KNN:Sm³⁺ volumétrica com a decomposição dos picos de emissão.

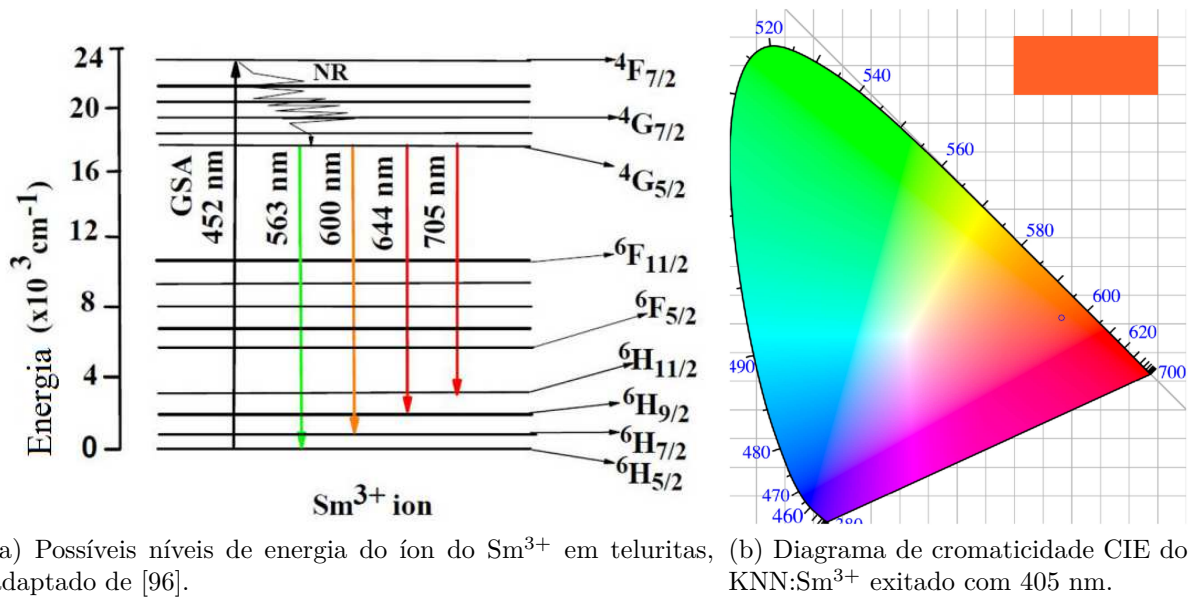


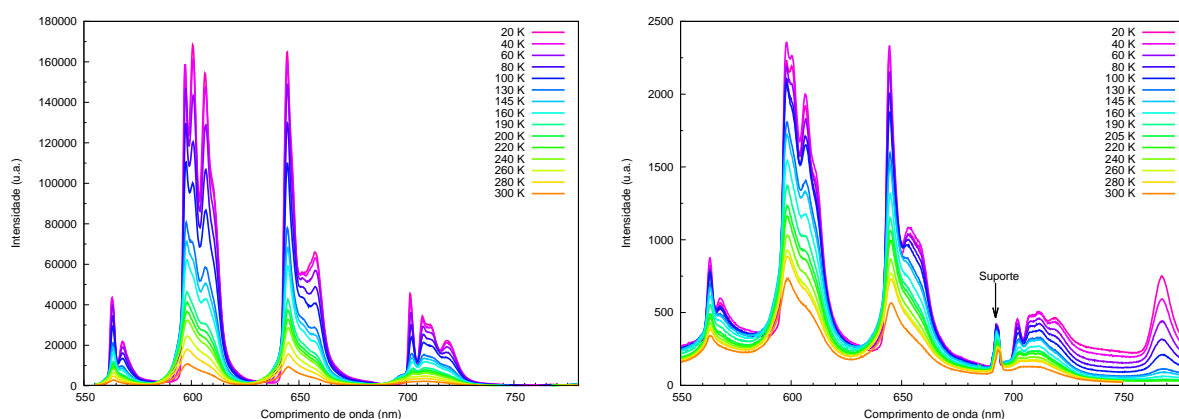
Figura 4.38 – Níveis de transição do íon de samário e a cor que corresponde a emissão da amostra de KNN:Sm³⁺ relativa ao CIE.

A tabela 4.5 mostra os resultados dos desdobramentos *Stark* obtidos a partir da decomposição dos picos de emissão, estes picos sofrem mudanças devido a transição estrutural para menor simetria (ortorrômbica-romboedral), além de um estreitamento devido a menor agitação térmica para baixas temperaturas. Em temperatura ambiente o desdobramento tem contribuições para menor comprimento de onda (blue-shift) em todas as emissões, já em baixa temperatura só a transição menos energética apresenta este desdobramento. Este comportamento pode ser observado na Figura 4.39, para as duas amostras estudadas, uma possível explicação deste fenômeno pode ser devido a que a fase ortorrômbica promova um nível de energia mais baixo no íon de samário. Do contrário, a fase

romboedral não promove este nível, já que como pode ser visto na Figura 4.39, este desdobramento para menores comprimentos de onda deixa de ser evidente aproximadamente após a transição de fase (~ 190 K).

Tabela 4.5 – Decomposição dos picos de desdobramento *Stark* da amostra volumétrica de KNN:Sm³⁺ comparado com os comprimentos de onda teóricos das transições do íon Sm³⁺.

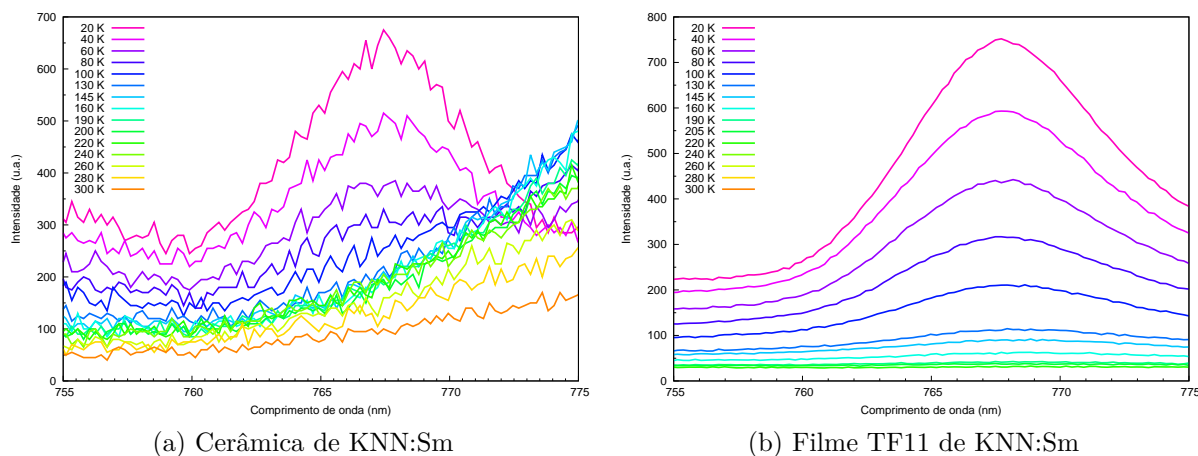
Transição	Comprimento de Onda(nm)		
	Teorico	300 K	10 K
${}^4G_{5/2} \longrightarrow {}^6H_{5/2}$	563	561,7	562,7
		563,9	563,7
		565,9	567,7
		570,7	570,2
		588,4	...
${}^4G_{5/2} \longrightarrow {}^6H_{7/2}$	597	587,8	596,9
		593,1	598,8
		597,2	600,8
		600,9	602,5
		606,4	606,1
${}^4G_{5/2} \longrightarrow {}^6H_{9/2}$	644	617,2	610,2
		637,3	644,3
		641,7	646,9
		644,9	650,9
		647,7	655,6
${}^4G_{5/2} \longrightarrow {}^6H_{11/2}$	705	654,5	658,3
		661,8	660,9
		697,2	701,7
		703,8	703,3
		709,5	706,9
		714,4	711,8
		718,7	719,1



(a) Espectro de fotoluminescência da cerâmica de KNN:Sm³⁺ (b) Espectro de fotoluminescência da do filme TF11 de KNN:Sm³⁺.

Figura 4.39 – Espectro de fotoluminescência em função da temperatura para as amostras dopadas com Samário.

Durante as medias de fotoluminescência foi observada o surgimento de um pico gaussiano centrado em torno de 765,5 nm (1,62 eV), que está relacionado com fase romboedral (abaixo de 190 K), descartando-se dessa forma a interferência do equipamento, estes picos estão apresentados na Figura 4.40 para a amostra volumétrica e para o filme TF11 (*nanorods*). A origem desta emissão pode estar relacionada à fase romboedral, uma vez que, esta gera distorções na rede cristalina permitindo vacâncias de oxigênio nos octaedros, o que induz a um pseudo-gap de energia com um nível intermediário no gap de energia de 3,2 eV do KNN:Sm³⁺. A intensidade desta emissão é fortemente dependente da densidade do material, sendo que, na amostra volumétrica, a presença dessa intensidade é sobreposta pela emissão das linhas do samário. No entanto, no filme fino, estas emissões são observadas com intensidade comparável com as emissões do samário devido a alta densidade do filme de KNN:Sm³⁺.



(a) Cerâmica de KNN:Sm

(b) Filme TF11 de KNN:Sm

Figura 4.40 – Espectro de fotoluminescência em função da temperatura para as amostras dopadas com Samário.

Para investigar a origem da emissão centrada em 765,5 nm foi analisada a energia de ativação térmica mediante a intensidade integral da fotoluminescência, para este análise foi empregado o modelo de dobre ativação de energia para a faixa de temperatura medida de 10 K até 300K, este modelo é apresentado na equação 4.4, onde a_1 e a_2 são parâmetros de ajuste, A é a relação entre a intensidade integral das populações de primeiro e segundo nível a 0 K, E_1 e E_2 são as energias de ativação térmica [97].

$$I(T) = \frac{I_0}{\left[1 + a_1 \exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right)\right]^2} \times \left(1 + \frac{A}{\left[1 + \frac{1}{a_2} \exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right)\right]}\right) \quad (4.4)$$

O resultado do ajuste da intensidade integral da emissão centrada em 765,5 nm pode ser observada na Figura 4.41, estes valores de energia são compatíveis com níveis de armadilhas induzidas no nível de Fermi no material devido as vacâncias de oxigênio e a distorção da rede cristalina na fase romboedral, para confirmar esta conclusão seria necessário analisar perovskitas complexas (com vacâncias de oxigênio nos octaedros) com estrutura romboedral ou que tenha uma transição romboedral com *gap* de energia conhecido.

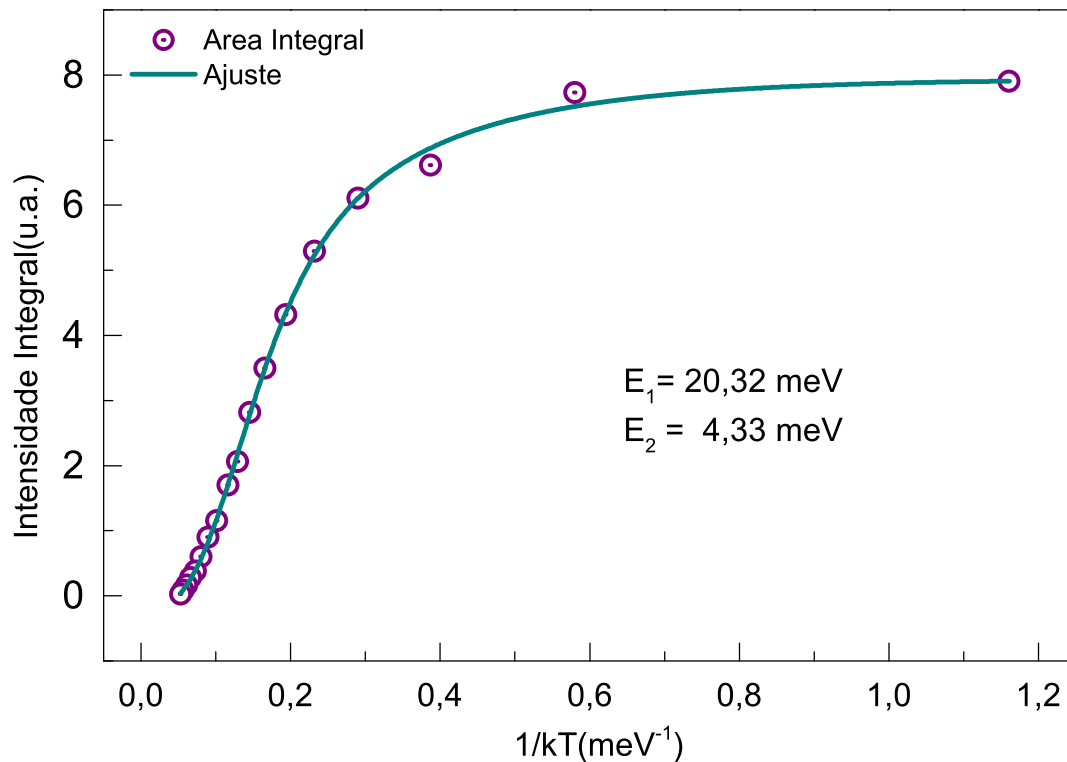


Figura 4.41 – Energia de ativação do processo de fotoluminescência no pico de 767 nm no filme TF11.

5 CONCLUSÕES

Existe uma tendência natural do KNN a ter um crescimento nanoestruturado com substratos de simetria cúbica quando é atingido um limiar de espessura na formação de ilhas, assim formam-se *nanorods* com uma densidade dependente da estrutura cristalina do substrato e as condições de crescimento do filme. Desta forma, se não for desejado esse tipo de crescimento torna-se necessária uma escolha adequada de um substrato ou crescimento de *buffers* intermediários para obter filmes espessos de KNN. Os filmes finos de KNN apresentam formação de trilhas perpendiculares no plano do substrato, as quais são devidas à diferença entre as redes cúbicas e ortorrômbicas do substrato e do KNN respectivamente, originando tensões no filme que são aliviadas após o crescimento de poucas camadas, sendo que estas trilhas dão origem a formação de *nanorods*.

Os filmes ferroelétricos crescido pelo método de PLD apresentam uma alta fuga de corrente induzida pela vacância de oxigênio na interface com o substrato, que é originada pela discordância nas constantes de rede substrato-buffer-filme. Este comportamento pode ser minimizado alcançando uma maior relaxação na interface através de um tratamento térmico durante o processo de fabricação dos filmes. Os mecanismos de fuga de corrente presentes nos *nanorods* de KNN estão fortemente relacionados ao confinamento bidimensional dos portadores de carga nas fases dos pilares, promovendo cargas espaciais que são acumuladas nos contatos em baixos campos elétricos. Posteriormente, em altos campos elétricos aplicados, o mecanismo de fuga de corrente ocorre devido ao tunelamento dos portadores de carga através de uma barreira potencial estreita originada pelas dimensões dos *nanorods*.

As vacâncias de oxigênio também influenciam o comportamento varistor nos filmes de KNN, modificando a resistência no circuito equivalente correspondente a polarização intragranular, como visto nas densidades de corrente, estas variações da resistência intragranular que ocorre devido à movimentação das vacâncias de oxigênio da superfície para o interior do filme. Este deslocamento é dependente da polarização DC aplicada.

Nas amostras volumétricas e nos filmes finos de KNN dopados com samário, foi observado a dependência da emissão fotoluminescente do íon de terra rara que interage com o campo cristalino. Assim as mudanças estruturais modificaram as emissões, existindo um *blue-shift* por *up-conversion* da absorção de dois ou mais fótons para a uma estrutura ortorrômbica em temperatura ambiente (300 K). Em temperatura em torno de 10 K a estrutura romboedral de menor simetria não favorece o processo observado em temperatura ambiente. A existência de uma emissão fotoluminescente para uma baixa energia (767 nm), a qual aumenta com a fase romboedral e não está associada à interação

com o samário, indicando que ocorre um processo de emissão pela inserção de um *pseudogap* de energia no nível de Fermi através de armadilhas (*traps*). A origem destes níveis intermediários não são claramente estabelecidos e podem estar associados às distorções nos octaedros de oxigênio, induzidos pela estrutura romboedral e as vacâncias de oxigênio.

Como sugestões de trabalhos futuro para compreender os mecanismos condutividade e de vacâncias de oxigênio nos filmes finos de KNN e KNN:Sm³⁺ produzidos pelo método de PLD e possíveis aplicações serão necessários:

- Estudos da otimização dos parâmetros de crescimento, bem como, da escolha de substratos com menor *missmatch* para o KNN;
- Estudos microestruturais e de piezoresposta dos *nanorods* de KNN e a viabilidade de uso em nanocompósitos;
- No caso dos filmes de KNN:Sm³⁺ ainda são necessários estudos das respostas de fotocorrente e medidas de fotoluminescência com campo elétrico aplicado para que seja viável o estudo da interação optoeletrônica.

Referências

- 1 MARKETREPORT. World piezoelectric device market. **Acmite Market Intelligence**, 2016. Disponível em: <<http://www.acmite.com/>>. Citado na página 15.
- 2 RÖDEL, J. et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. **Journal of the American Ceramic Society, Blackwell Publishing Inc**, v. 92, n. 6, p. 1153–1177, 2009. ISSN 1551-2916. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>>. Citado na página 15.
- 3 HAN, G. et al. Effect of tetragonal perovskite phase addition on the electrical properties of knn thick films fabricated by aerosol deposition. **Materials Letters**, v. 65, n. 17-18, p. 2762 – 2764, 2011. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X1100646X>>. Citado na página 15.
- 4 MAEDA, T.; HEMSEL, T.; MORITA, T. Piezoelectric properties of li-doped ($k_{0.48}na_{0.52}$) nbo_3 ceramics synthesized using hydrothermally-derived $knbo_3$ and $nanbo_3$ fine powders. **Japanese Journal of Applied Physics**, The Japan Society of Applied Physics, v. 51, p. 09MD08, 2012. Disponível em: <<http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/51/09MD08/>>. Citado na página 15.
- 5 KIM, S.-H. et al. Lead-free ($na_{0.5}k_{0.5}$)($nb_{0.95}ta_{0.05}$) $o_3 - bifeo_3$ thin films for mems piezoelectric vibration energy harvesting devices. **Materials Letters**, v. 69, n. 0, p. 24 – 26, 2012. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11013711>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 23.
- 6 KANNO, I. et al. Power-generation performance of lead-free (k, na) nbo_3 piezoelectric thin-film energy harvesters. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 179, n. 0, p. 132 – 136, 2012. ISSN 0924-4247. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424712001677>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 23.
- 7 HAN, G. et al. High piezoelectric properties of knn -based thick films with abnormal grain growth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 5, p. 1489–1492, 2012. ISSN 1551-2916. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05139.x>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 23.
- 8 GLASS, A. M.; LINDE, D. von der; NEGRAN, T. J. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in $LiNbO_3$. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 25, n. 4, p. 233–235, 1974. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/25/233/1>>. Citado na página 15.
- 9 ICHIKI, M. et al. Preparation of ferroelectric ceramics in a film structure and their photovoltaic properties. **Microsystem Technologies, Springer-Verlag**, v. 12, n. 1-2, p. 143–148, 2005. ISSN 0946-7076. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00542-005-0020-z>>. Citado na página 15.
- 10 QIN, M.; YAO, K.; LIANG, Y. C. High efficient photovoltaics in nanoscaled ferroelectric thin films. **Applied Physics Letters, AIP**, v. 93, n. 12, p. 122904, 2008.

Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/93/122904/1>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 21.

11 CHOI, T. et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in bifeo₃. *Science*, v. 324, n. 5923, p. 63–66, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/324/5923/63.abstract>>. Citado na página 15.

12 YANG, S. Y. et al. Photovoltaic effects in bifeo₃. *Applied Physics Letters*, **AIP**, v. 95, n. 6, p. 062909, 2009. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/95/062909/1>>. Citado na página 15.

13 WANG, Y. et al. Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures. *NPG Asia Materials*, v. 2, n. 2, p. 61–68, 2010. ISSN 1884-4049. Citado na página 15.

14 JUNQUERA, J.; GHOSEZ, P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature*, v. 422, n. 6931, p. 506–509, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature01501>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 67.

15 YAO, K. et al. Large photo-induced voltage in a ferroelectric thin film with in-plane polarization. *Applied Physics Letters*, **AIP**, v. 87, n. 21, p. 212906, 2005. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/87/212906/1>>. Citado na página 15.

16 NORTON, D. P. *Pulsed laser deposition of thin film: applications-led growth of functional materials*. [S.l.]: **A Wiley-Interscience publication**, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 15, 31 e 58.

17 A. Safari, E. A. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. [S.l.: s.n.], 2008. 17–38 p. ISBN 9780387765389. Citado 3 vezes nas páginas 15, 20 e 21.

18 WANG, Y. et al. Ultrathin ferroelectric films: Growth, characterization, physics and applications. *Materials*, v. 6, n. 9, p. 6377–6485, 2014. ISSN 19961944. Citado 3 vezes nas páginas 15, 36 e 37.

19 JAFFE, B.; (JR), W. C.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. [S.l.]: Academic Press Inc, London, UK, 1971. ISBN 978-0123-79550-2. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 21.

20 LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. [S.l.]: **Bell Telephone Laboratories, Inc**, 1977. Citado na página 18.

21 UCHINO, K. *Ferroelectrics Devices*. [S.l.]: **Marcel Dekker, Inc**, 2000. Citado na página 18.

22 MÜLLER, U. *Inorganic Structural Chemistry (Inorganic Chemistry: A Textbook Series)*. Second edition. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2006. 280 p. ISSN 00201693. ISBN 0470018658. Citado na página 18.

23 JONA, F.; SHIRANE. *Ferroelectric Crystals*. [S.l.]: Pergamon Press – New York, 1962. Citado na página 18.

24 JUÁREZ, R. L.; GONZÁLEZ, F.; CASTREJÓN, M. E. V. *Ferroelectrics - material aspects*. 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects/lead-free-ferroelectric-ceramics-with-perovskite-structure>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.

- 25 GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926. ISSN 1432-1904. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01507527>>. Citado na página 20.
- 26 MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. *Electroceramics. Materials, Properties, Applications*. Second edi. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2013. 557 p. ISBN 0471497479. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 40.
- 27 EGERTON, L.; DILLON, D. M. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, n. 9, p. 438–442, sep 1959. ISSN 00027820. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x>>. Citado na página 21.
- 28 ATTIA, J. et al. Study of potassium-sodium-niobate alloys: A combined experimental and theoretical approach. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, v. 128, p. 55–60, sep 2005. ISSN 1155-4339. Disponível em: <<http://www.edpsciences.org/10.1051/jp4:2005128009>>. Citado na página 21.
- 29 GUO, Y.; KAKIMOTO, K.-i.; OHSATO, H. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–SrTiO₃ ceramics. *Solid State Communications*, v. 129, n. 5, p. 279–284, 2004. ISSN 00381098. Citado na página 21.
- 30 GUO, Y.; KAKIMOTO, K.-i.; OHSATO, H. Ferroelectric-relaxor behavior of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-based ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, n. 11, p. 1831–1835, 2004. ISSN 00223697. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002236970400174X>>. Citado na página 21.
- 31 LI, J. F. et al. (K, Na) NbO₃-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 12, p. 3677–3696, 2013. ISSN 00027820. Citado na página 22.
- 32 WANG, Z. et al. Ferroelectric properties of rare-earth oxides doped (K_{0.4}Na_{0.6})_{0.95}Li_{0.05}(Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃ lead-free piezoceramics. *Current Applied Physics*, Elsevier B.V, v. 11, n. 3 SUPPL., p. S143–S148, 2011. ISSN 15671739. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2010.12.033>>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 52.
- 33 ZHANG, Q. et al. Highly efficient orange emission (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃:Sm³⁺ lead free piezoceramics. *Materials Letters*, Elsevier, v. 117, p. 283–285, 2014. ISSN 0167577X. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X13016832>>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 30.
- 34 WEI, Y. et al. Dual-enhancement of ferro-/piezoelectric and photoluminescent performance in Pr³⁺ doped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free ceramics. *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 4, p. 1–5, 2014. ISSN 00036951. Citado na página 22.
- 35 PEDDIGARI, M.; THOTA, S.; PAMU, D. Dielectric and AC-conductivity studies of Dy₂O₃ doped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics. *AIP Advances*, v. 4, n. 8, p. 0–11, 2014. ISSN 21583226. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 52.
- 36 LV, X. et al. High unipolar strain in samarium-doped potassium–sodium niobate lead-free ceramics. *RSC Adv.*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 49, p. 39295–39302, 2015. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA02260F>>. Citado 4 vezes nas páginas 22, 44, 47 e 52.

- 37 ZHANG, Q. et al. A highly efficient, orange light-emitting ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3:Sm^{3+}/Zr^{4+}$) lead-free piezoelectric material with superior water resistance behavior. *J. Mater. Chem. C*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 20, p. 5275–5284, 2015. ISSN 2050-7526. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TC02995J>>. Citado na página 22.
- 38 DURUGKAR, P. D.; KATPATAL, A. G. Pyroelectric study of pure, rare earth and metal doped potassium niobate single crystals. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 505, n. 1, p. 34–42, 2016. ISSN 0015-0193. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00150193.2016.1254007>>. Citado na página 22.
- 39 CHO, C.-R. et al. $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3/SiO_2/Si$ thin film varactor. *Applied Physics Letters*, v. 76, n. 13, p. 1761, 2000. ISSN 00036951. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/76/13/10.1063/1.126159>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 31 e 53.
- 40 CHO, C.-R.; GRISHIN, A. Background oxygen effects on pulsed laser deposited $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ films: From superparaelectric state to ferroelectricity. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 9, p. 4439, 2000. ISSN 00218979. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v87/i9/p4439/s1{&}Agg=>>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 31 e 53.
- 41 AHN, C. W. et al. The effect of K and Na excess on the ferroelectric and piezoelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 21, p. 215304, 2009. ISSN 0022-3727. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=21/a=215304?key=crossref.d37ee2ebe2eccd9721f74be9b718ad6>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 29 e 67.
- 42 AHN, C. W. et al. Raman Spectra Study of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ferroelectric Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 9, p. 095801, 2010. ISSN 0021-4922. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 50.
- 43 X.VENDRELL et al. Growth and physical properties of highly oriented La-doped $(K,Na)NbO_3$ ferroelectric thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., v. 577, p. 35–41, 2015. ISSN 00406090. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609015000723>>. Citado 3 vezes nas páginas 23, 54 e 62.
- 44 GMBH, F. K. *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. 2016. Disponível em: <<https://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 36.
- 45 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, Dec 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>>. Citado na página 23.
- 46 OHRING, M. *The Materials Science of the Thin Films*. [S.l.]: Academic Press, 1992. 742 p. ISBN 0-12-524990-x. Citado na página 23.
- 47 DUBROVSKII, V. G. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. [s.n.], 2014. ISBN 978-3-642-39659-5. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-39660-1>>. Citado 4 vezes nas páginas 24, 25, 59 e 66.

- 48 ADACHI, M.; LOCKWOOD, D. J. *Self-Organized Nanoscale Materials*. [S.l.]: Springer Science+Business Media, Inc, 2006. (Nanostructure Science and Technology). ISBN 978-0387-27975-6. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- 49 DIETZ, G. W. et al. Electrode influence on the charge transport through SrTiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 78, n. 10, p. 6113–6121, 1995. ISSN 00218979. Citado na página 26.
- 50 PABST, G. W. et al. Leakage mechanisms in BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 7, p. 1–4, 2007. ISSN 00036951. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- 51 SCOTT, J. F. There's no place like Ohm: conduction in oxide thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 26, n. 14, p. 142202, apr 2014. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/26/i=14/a=142202?key=crossref.9bc44929b88a3a720bf4bf58dc7d06a1>>. Citado na página 26.
- 52 FORBES, R. G. The physics of generalized Fowler-Nordheim-type equations. *Technical Digest of the 20th International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC 07*, v. 788, p. 44–45, 2007. ISSN 10711023. Citado na página 26.
- 53 FRENKEL, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors [3]. *Physical Review*, v. 54, n. 8, p. 647–648, 1938. ISSN 0031899X. Citado na página 27.
- 54 ISHIZAWA, N. et al. Structural evolution of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ at high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 183, n. 11, p. 2731–2738, 2010. ISSN 00224596. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.09.018>>. Citado 5 vezes nas páginas 29, 45, 46, 47 e 52.
- 55 RISTOSCU, C.; MIHAILESCU, I. N. *Effect of Pulse Laser Duration and Shape on PLD Thin Films Morphology and Structure, Lasers - Applications in Science and Industry*. Dr Krzysztof Jakubczak (Ed.) - InTech Open, 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/lasers-applications-in-science-and-industry/effect-of-pulse-laser-duration-and-shape-on-pld-thin-films-morphology-and-structure>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 58.
- 56 BÄUERLE, D. *Laser Processing and Chemistry*. Fourth edition. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. Citado na página 31.
- 57 CHRISEY, D.; HUBLER, G. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, 1994. ISBN 9780471592181. Disponível em: <https://books.google.ca/books?id=00h_QgAACAAJ>. Citado na página 31.
- 58 CHO, C.-R.; GRISHIN, A. Self-assembling ferroelectric Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ thin films by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, v. 75, n. 2, p. 268, 1999. ISSN 00036951. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/75/2/10.1063/1.124344>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 53.
- 59 CAO, E. et al. Room temperature ferromagnetism and magnetoelectric coupling in (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ PLD nanocrystalline films. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V., v. 509, n. 6, p. 2914–2918, 2011. ISSN 09258388. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.155>>. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 53.

- 60 KERN, W.; SOC, J. E. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 137, n. 6, p. 1887–1892, 1990. ISSN 00134651. Citado na página 32.
- 61 CULLITY, B. D. *Elements of X Ray Diffraction*. [S.l.]: **Addison-Wesley Publishing Company, Inc**, 1956. Citado na página 35.
- 62 LARSON, R. V. D. A. Report LAUR 86-748, *General Structure Analysis System (GSAS)*. 2000. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>>. Citado na página 36.
- 63 TOBY, B. H. *EXPGUI*, a graphical user interface for *GSAS*. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889801002242>>. Citado na página 36.
- 64 TOBY, B. H.; Von Dreele, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013. ISSN 00218898. Citado na página 36.
- 65 SAWYER, C. B.; TOWER, C. H. Rochelle salt as a dielectric. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 35, p. 269–273, Feb 1930. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.35.269>>. Citado na página 36.
- 66 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy*. 2nd. ed. John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2005. 1–595 p. ISSN 01672738. ISBN 9780471716242. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/0471716243>>. Citado na página 39.
- 67 DHAK, P. et al. Impedance spectroscopy study of LaMnO₃ modified BaTiO₃ ceramics. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 164, n. 3, p. 165–171, 2009. ISSN 09215107. Citado na página 39.
- 68 SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho*. [S.l.]: UNESP, 1995. Citado na página 41.
- 69 Henderson, B. and Imbusch, G.F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Clarendon Press, 1989. (Monographs on the physics and chemistry of materials). ISBN 0-19-851372-0. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=_EypTNBm2aQC>. Citado na página 43.
- 70 WALSH, B. M. *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. [s.n.], 2006. v. 231. 403–433 p. ISBN 978-1-4020-4788-6. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/1-4020-4789-4>>. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 75.
- 71 SKIDMORE, T.; MILNE, S. Phase development during mixed-oxide processing of a (Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃)_{1-x}(LiTaO₃)_x powder. *Journal of Materials Research*, v. 22, n. 08, p. 2265–2272, aug 2007. ISSN 0884-2914. Disponível em: <http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0884291400036293>. Citado na página 44.
- 72 AKMAL, M. et al. Influence of Yttrium Dopant on the Structure and Electrical Conductivity of Potassium Sodium Niobate Thin Films. p. 1–6, 2016. Citado na página 45.

- 73 SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. ISSN 16005724. Citado na página 45.
- 74 ZUO, R. et al. Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, p. 2010–2015, 2006. ISSN 0002-7820. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 52.
- 75 FAZZIO, A.; WATARI, K. *Introdução à Teoria de Grupos*. [S.l.]: UFSM, 2009. 298 p. ISBN 978.85.7391.111-4. Citado na página 48.
- 76 KROUMOVA, E. et al. Bilbao crystallographic server : Useful databases and tools for phase-transition studies. *Phase Transitions*, v. 76, n. 1-2, p. 155–170, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/0141159031000076110>>. Citado na página 48.
- 77 KAKIMOTO, K. ichi et al. Raman Scattering Study of Piezoelectric $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 9S, p. 7064, 2005. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/44/i=9S/a=7064>>. Citado 3 vezes nas páginas 48, 50 e 54.
- 78 SHEN, Z. X. et al. Pressure-Induced Strong Mode Coupling and Phase Transitions in KNbO_3 . *Physical Review B*, v. 52, n. 6, p. 3976–3980, aug 1995. ISSN 01631829. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.3976>>. Citado na página 48.
- 79 RUBIO-MARCOS, F. et al. Correlation Between the Piezoelectric Properties and the Structure of Lead-Free KNN-Modified Ceramics, Studied by Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, n. 4, p. 639–643, 2011. ISSN 03770486. Citado na página 50.
- 80 WANG, Y. et al. Phase transition characteristics and associated piezoelectricity of potassium-sodium niobate lead-free ceramics. *Dalton Trans.*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 30, p. 13688–13699, 2015. ISSN 1477-9226. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5DT01779C>>. Citado na página 50.
- 81 TELLIER, J. et al. Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites. *Solid State Sciences*, Elsevier Masson SAS, v. 11, n. 2, p. 320–324, 2009. ISSN 12932558. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.011>>. Citado na página 52.
- 82 SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Meth*, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 9, n. 7, p. 671–675, jul 2012. ISSN 1548-7091. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2089>>. Citado na página 58.
- 83 PONTES, D. S. L. et al. Structural and Electrical Properties of LaNiO_3 Thin Films Grown on (100) and (001) Oriented SrLaAlO_4 Substrates by Chemical Solution Deposition Method. *Ceramics International*, v. 39, n. 7, p. 8025–8034, 2013. ISSN 0272-8842. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 66.
- 84 SERGEENKOV, S. et al. Scaling Like Behaviour of Resistivity Observed in LaNiO_3 Thin Films Grown on SrTiO_3 Substrate by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Physics:*

Condensed Matter, v. 27, n. 48, p. 485307, 2015. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/27/i=48/a=485307>>. Citado na página 63.

85 DAWBER, M.; RABE, K. M.; SCOTT, J. F. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Reviews of Modern Physics*, v. 77, n. 4, p. 1083–1130, oct 2005. ISSN 0034-6861. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.77.1083>>. Citado na página 67.

86 PONTES, F. et al. Leakage Current, Ferroelectric and Structural Properties in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, n. 11, p. 2796–2803, 2008. ISSN 00223697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369708003569>>. Citado na página 67.

87 YAN, F. et al. Multiferroic properties of $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5})\text{O}_3$ – PbTiO_3 thin films. *Physica Scripta*, T139, p. 014003, may 2010. ISSN 0031-8949. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1402-4896/2010/i=T139/a=014003?key=crossref.b9095e0574db6ee3c061fe0559fa52bb>>. Citado na página 69.

88 KÖRBEL, S.; MARTON, P.; ELSÄSSER, C. Formation of vacancies and copper substitutionals in potassium sodium niobate under various processing conditions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 81, n. 17, p. 1–11, 2010. ISSN 10980121. Citado na página 69.

89 WANG, G. et al. Reversible voltage dependent transition of abnormal and normal bipolar resistive switching. *Scientific Reports*, v. 6, n. October, p. 36953, 2016. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep36953>>. Citado na página 69.

90 D.K. Kharat and G.S. Dhani and S.K. Date and A.R. Kulkarni and R.D.A. Paulamer. AC impedance spectroscopic characterization of 10 mol% MgO doped ZnO varistors. *Solid State Communications*, v. 85, n. 8, p. 671–674, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109893905699>>. Citado na página 72.

91 CHUNG, S.-Y.; KIM, I.-D.; KANG, S.-J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nature materials*, v. 3, n. 11, p. 774–778, 2004. ISSN 1476-1122. Citado na página 72.

92 Shri Prakash, B.; VARMA, K. B. R. Effect of sintering conditions on the microstructural, dielectric, ferroelectric and varistor properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{La}_{2/3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics belonging to the high and low dielectric constant members of $\text{ACu}_3\text{M}_4\text{O}_{12}$ (A=alkali, alkaline-earth metal, rar. *Physica B: Condensed Matter*, v. 403, n. 13-16, p. 2246–2254, 2008. ISSN 09214526. Citado na página 72.

93 K Pandey, R. et al. Voltage biased Varistor-Transistor Hybrid Devices: Properties and Applications. *AIMS Materials Science*, v. 2, n. 3, p. 243–259, aug 2015. ISSN 2372-0484. Disponível em: <<http://www.aimspress.com/article/10.3934/matersci.2015.3.243>>. Citado na página 72.

94 ILLUMINATION, I. C. on. *Colorimetry: Official Recommendations of the International Commission on Illumination (CIE)*, May, 1970. Bureau central del la

CIE, 1971. (International Commission on Illumination: Publication). Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=gq7tGwAACAAJ>>. Citado na página 75.

95 Prashant Patil. *Cie coordinate calculator in matlab* . Disponível em: <<http://freesourcecode.net/matlabprojects/66724/cie-coordinate-calculator-in-matlab#.WJIBqlwYk8s>>. Citado na página 75.

96 TANKO, Y. A.; SAHAR, M. R.; GHOSHAL, S. K. Prominent spectral features of Sm³⁺ ion in disordered zinc tellurite glass. *Results in Physics*, Elsevier B.V., v. 6, p. 7–11, 2016. ISSN 22113797. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2015.12.001>>. Citado na página 76.

97 KHALIFA, N. et al. Photoluminescence investigations and thermal activation energy evaluation of Fe³⁺-doped PVA films. *Applied Physics A*, Springer Berlin Heidelberg, v. 120, n. 4, p. 1469–1474, 2015. ISSN 0947-8396. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00339-015-9340-8>>. Citado na página 79.