

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



Dissertação

Deposição e Caracterização de Filmes Finos de Perovskitas.

Marlon da Silva Hartwig

Pelotas, 2017

Marlon da Silva Hartwig

Deposição e Caracterização de Filmes Finos de Perovskitas.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof.^o Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

Coorientador: Prof.^o Dr. Mario Lucio Moreira

Pelotas, 2017

Marlon da Silva Hartwig

Título: Deposição e Caracterização de filmes finos de Perovskitas.

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 31 de agosto de 2017

Banca examinadora:

Pedro Lovato Gomes Jardim (Orientador)



Handwritten signature of Pedro Lovato Gomes Jardim in blue ink, positioned above a horizontal line.

Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas-UFPEL

Flavio Horowitz



Handwritten signature of Flavio Horowitz in blue ink, positioned above a horizontal line.

Doutor em Física

Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS

Fábio Teixeira Dias



Handwritten signature of Fábio Teixeira Dias in blue ink, positioned above a horizontal line.

Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas-UFPEL

AGRADECIMENTOS

Quero registrar os meus mais sinceros agradecimentos a minha esposa Camila Hübner Franz e ao meu filho Henrique Franz Hartwig pela paciência, dedicação e carinho que tiveram comigo nessa jornada.

Quero agradecer em especial aos professores e pesquisadores Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim pela orientação e Dr. Mario Lucio Moreira pela coorientação, e ao grupo de pesquisa Crescimento de Cristais Avançados e Fotônicas (CCAF) pelo amplo conhecimento adquirido.

Agradeço ao Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) pelas medidas realizadas.

Agradeço a Fundação de Amparo pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte a pesquisa e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo.

RESUMO

HARTWIG, Marlon da Silva, **Deposição e Caracterização de Filmes Finos de Perovskitas** 2017, 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

Este trabalho reporta a síntese, deposição e caracterização óptica e topográfica de filmes finos do óxido *perovskita* Titanato de Bário (BTO) sobre substratos de vidro recobertos com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). As partículas de BTO foram sintetizadas pelo método Hidrotérmico Assistido por Microondas (HAM). Sendo depositadas pelo método de *Dip-Electro-Coating* (DEC). Para a deposição dos filmes de BTO, foram preparadas soluções precursoras de 1%wt, 1,5%wt e 2%wt de BTO em Isopropanol. As condições de deposição dos filmes foram velocidade de retirada e o tempo de imersão, que seguiu uma série temporal de 2^n min., onde $n= 1, 2, 3, 4$ e 5 , mantendo-se constante a diferença de potencial nos eletrodos. Nos filmes foram caracterizadas as propriedades estruturais por Difração de Raios-X, topográficas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Interferometria de Luz Branca (WLI) e óptica por espectroscopia de UV-Vísivel. Os filmes apresentam uniformidade na superfície. Sendo que, as variações graduais na espessura e na rugosidade ocorram conforme o tempo de deposição e a velocidade de retirada. As medidas ópticas concordam com as medidas de WLI apresentando aumento da refletância e redução da transmitância com o aumento da espessura e da rugosidade. A absorção da luz no filme obedece à lei de Beer-Lambert e o coeficiente de absorção parece variar com a topografia. Não houve variação significativa da energia de banda proibida em decorrência da variação da espessura e das diferentes topografias. O método DEC mostrou-se eficiente para a deposição do BTO sobre o substrato de FTO e as análises indicaram um limite ótimo para espessura visando à aplicação desses filmes em dispositivos fotovoltaicos.

Palavras chave: Titanato de Bário, *Dip-Electro-Coating*, interferometria de Luz branca, Espectroscopia UV-VIS, coeficiente de absorção, espessura e topografia.

ABSTRAT

HARTWIG, Marlon da Silva, **Deposition and Characterization of Fine Films of Perovskites** 2017, 104 f. Dissertation (Master Degree in Physics) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

This work reports the synthesis, the deposition and the optical and topographic characterization of perovskite oxide films of Barium Titanate (BTO) on fluoride doped oxide (FTO) substrates. The BTO was synthesized by the Hydrothermal Microwave Assisted (HAM) method. The deposition process of the films was done by Dip-Electro-Coating (DEC). In order to perform the deposition of BTO films, precursor solutions of 1% wt, 1.5% wt and 2% wt of BTO in Isopropanol were prepared. Film deposition was varied at the withdrawal rate and at the immersion time, which followed a time series of 2^n min, where $n = 1, 2, 3, 4$ and 5 , keeping the tension between the electrodes constant. The structural properties of the films were characterized by X-ray Diffraction, the topography by Scanning Electron Microscopy and by White Light Interferometry (WLI); finally, the optical properties were characterized by UV-Visible Spectroscopy. The films exhibit surface uniformity. Gradual variations in thickness and roughness occur according to the deposition time and the withdrawal rate. The optical measurements agree with the WLI measurements showing increased reflectance and reduced transmittance with increased thickness and roughness. The absorption of light in the film obeys Beer-Lambert's law and the absorption coefficient seems to vary with the topography. There was no significant variation of the band gap energy due to the thickness variation and the distinct topographies. The DEC method proved to be efficient for the deposition of BTO on the FTO substrate and the characterizations indicated an optimal thickness limit for the application of these films in photovoltaic devices.

Key words: Barium Titanate, Dip-Electro-Coating, White Light Interferometry, UV-VIS Spectroscopy, absorption coefficient, thickness and topography.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Estruturas <i>Perovskitas</i>	19
1.2 Titanato de Bário	22
1.3 Método Hidrotérmico Assistido por Microondas	24
1.4 Filmes Finos Nanoestruturados.....	25
1.5 Método de Deposição: <i>Dip-Coating</i>	27
1.6 Método de deposição: Eletroforese	28
1.7 Topografia de Superfície	30
1.8 Interferência de luz branca	31
1.9 Transmissividade, Refletividade e Coeficiente de Absorção.....	34
1.10 Esfera Integradora.....	36
1.11 Teoria da esfera integradora	37
1.12 Motivação	41
2 OBJETIVOS.....	43
2.1 Objetivo Principal	43
2.2 Objetivos Específicos	43
3 METODOLOGIA	44
3.1 Síntese dos Compostos	45
3.2 Deposições dos Filmes.	48
4 CARACTERIZAÇÕES	50
4.1 Difração de Raios-X (DRX)	50
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4.3 Interferometria de Luz Branca	52
4.4 Espectroscopia de UV-Visível	53
5 PROJETO DO EQUIPAMENTO <i>DIP-COATER</i>.....	57
5.1 Definição do projeto	57
5.2 Montagem mecânica do <i>dip-coater</i>	58

5.3 Dispositivo de controle do <i>Dip-Coater</i>	59
5.4 Equipamento <i>Dip-Coater</i>	59
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura primeiras análises.....	61
5.6 Transformando o Dip-Coater em <i>Dip-Electro-Coater</i>	63
5.7 Deposição dos Filmes por <i>Dip-Electro-Coating</i>	65
5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura segundas análises.....	67
6 RESULTADO E DISCUSSÕES	69
6.1 Caracterização Estrutural do Titanato de Bário.....	69
6.2 Interferometria de Luz Branca – WLI.....	71
6.3 Espectroscopia UV-Vísivel.	87
7 CONCLUSÕES	96
8 PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO.....	98
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema espacial da estrutura ABO_3 . (a) cluster BO_6 (octahédrico), e (b) cluster AO_{12} (cubo-octahédrico) [7].	21
Figura 2 – Comparação esquemática entre uma estrutura do tipo perovskita (a) cúbica ideal e com (b) defeitos locais. As estruturas em azul representam os clusters octaédricos (BO_6 ou BX_6)	21
Figura 3 – Mudanças cristalográficas do $BaTiO_3$ [adaptado 16].	23
Figura 4 – Representação da estrutura cúbica de uma perovskita $BaTiO_3$.	23
Figura 5 – Esquema de aquecimento da solução pelo HAM, moléculas polares de água com orientação aleatória e oscilando, para baixo e para cima, com a aplicação da radiação eletromagnética.	25
Figura 6 – Esquema gráfico de um filme sobre um substrato.	26
Figura 7 – Representação esquemática do método <i>dip-coating</i> (adaptada [32]).	28
Figura 8 – Ilustração de deposição por eletroforese de partículas carregadas positivamente.	29
Figura 9 – Redução da intensidade luminosa de um feixe que atravessa um material de espessura h .	35
Figura 10 – Troca de radiação entre duas superfícies difusas (adaptada [50]).	37
Figura 11 – Esfera com superfície interna difusa (adaptada [50]).	38
Figura 12 – Ilustração da esfera integradora com as aberturas (adaptada [50]).	39
Figura 13 – Fluxograma da organização metodológica.	45
Figura 14 – (a) Cela reacional. (b) Microondas adaptado HAM.	47
Figura 15 – Diagrama esquemático do processo de síntese do BTO.	47
Figura 16– Difratoograma de Raios-X do CEME-SUL.	51
Figura 17– Microscópio Eletrônico de Varredura do CEME-SUL.	52
Figura 18– Perfilômetro Óptico do LAMAS da UFRGS.	53
Figura 19 – Ilustração do esquema do interferômetro de luz branca (adaptada [57]).	53
Figura 20 – Sistema Óptico para medidas de Refletância e Transmitância.	54
Figura 21– Ilustração da montagem do aparato para medida da transmitância.	55
Figura 22 – Ilustração da montagem do aparato para medida da refletância.	56
Figura 23– (a) base do microscópio antigo, (b) cabeçote superior e (c) cabeçote inferior.	57

Figura 24 – Desenho esquemático do <i>dip-coater</i>	58
Figura 25– Desenho esquemático do <i>dip-coater</i>	59
Figura 26– Vista da lateral direita do equipamento operacional.....	60
Figura 27 – Vista da lateral direita do equipamento operacional.....	60
Figura 28 – Forma da porta de entrada dos dados para o processo de deposição dos filmes.....	61
Figura 29 – Filmes finos de BTO depositados por <i>dip-coating</i> . (a) 8 camadas, $v_r = 1$ mm/s. (b)10 camadas, $v_r = 1$ mm/s.(c)12 camadas, $v_r = 1$ mm/s. (d) 8 camadas, $v_r = 4$ mm/s. (e) 10 camadas, $v_r = 4$ mm/s. (f) 12 camadas, $v_r = 4$ mm/s.	62
Figura 30 – Filmes de BTO. (a)Velocidade de retirada de 1mm/s, o filme (b) Velocidade de retirada de 4mm/s.....	63
Figura 31– Sistema de <i>dip-electro-coating</i> , (a) suporte para substrato.....	64
Figura 32 – Série temporal de filmes finos de BTO para concentração 2%wt.	66
Figura 33 – Filmes de BTO, série temporal de 2, 4, 8, 16, e 32 min. de imersão respectivamente da esquerda para direita.	68
Figura 34 – Difratoograma de raios-X realizado para o (BaTiO ₃) – BTO.	70

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 1%wt, primeira série.....	73
Gráfico 2 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 2%wt, primeira série.....	74
Gráfico 3 – Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 1%wt, primeira série.	75
Gráfico 4 – Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 2%wt, primeira série.	76
Gráfico 5 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 1 %wt, segunda série.	79
Gráfico 6 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 1,5 %wt, segunda série.	80
Gráfico 7 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 2%wt, segunda série.	81
Gráfico 8 – Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 1%wt, segunda série.....	82
Gráfico 9– Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 1,5%wt, segunda série.....	83
Gráfico 10 – Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de.....	84
Gráfico 11– Gráfico da rugosidade, declividade e espessura em relação à série temporal.	86
Gráfico 12 – (a) Refletância dos filmes concentração de 1%wt. (b) Transmitância dos filmes concentração de 1%wt. (c) Refletância dos filmes concentração de 2%wt. (d) transmitância dos filmes concentração de 2%wt.	88
Gráfico 13 – (a) Refletância dos filmes concentração de 1%wt. (b) Transmitância dos filmes concentração de 1%wt. (c) Refletância dos filmes concentração de 1,5%wt. (d) Transmitância dos filmes concentração de 1,5%wt. (e) Refletância dos filmes concentração de 2%wt. (f) Transmitância dos filmes concentração de 2%wt.	89
Gráfico 14 – Absorção concentração 1%wt primeira série $\lambda= 390$ nm (esquerda), Absorção concentração 1%wt primeira série $\lambda= 550$ nm (direita).....	90

Gráfico 15 – Absorção concentração 2%wt primeira série $\lambda= 390$ nm (esquerda), Absorção concentração 2%wt primeira série $\lambda= 550$ nm (direita).....	91
Gráfico 16 – Absorção concentração 1%wt segunda série $\lambda= 390$ nm (esquerda), Absorção concentração 1%wt segunda série $\lambda= 550$ nm (direita).....	92
Gráfico 17 – Absorção concentração 1,5%wt segunda série $\lambda= 390$ nm (esquerda), Absorção concentração 1,5%wt segunda série $\lambda= 550$ nm (direita).....	92
Gráfico 18 – Absorção concentração 2%wt segunda série $\lambda= 390$ nm (esquerda), Absorção concentração 2%wt segunda série $\lambda= 550$ nm (direita).....	93
Gráfico 19 – Energia de Banda Proibida dos filmes de BTO.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes usados para síntese do composto BTO. * Fornecido pelo fabricante.....	45
Tabela 2 – Identificação dos Filmes Finos de BTO, em relação a concentração em massa, velocidade de retirada e tempo de imersão. Depositados por <i>dip-electro-coating</i>	67
Tabela 3 – Parâmetros de caracterização dos Filmes de BTO, da segunda série....	85
Tabela 4 – Valores de α do filme de BTO.	94
Tabela 5 – Resultados do ajuste linear da energia de banda proibida.....	95

1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é estimar a influência da topografia nas propriedades ópticas de filmes de semicondutores visando aplicação como eletrodos em células solares. Dentre os vários semicondutores utilizados para este fim, as perovskitas têm certo destaque, principalmente devido ao seu baixo custo quando comparados a células a base de Silício [1].

Especificamente, estudos preliminares do óxido perovskita Titanato de bário (BTO) mostram que esse composto possui propriedades ópticas interessantes. O BTO pode vir a substituir o TiO_2 em células solares de terceira geração (tipo Grätzel) [2].

Por outro lado, a nucleação e o crescimento de cristais pelo Método Hidrotérmico Assistido por Microondas mostram-se uma rota “simples” e de baixo custo para obtenção de semicondutores.

Para a deposição dos filmes de BTO, foi construído um equipamento de recobrimento por imersão e desenvolvida a técnica de *Dip-Electro-Coating (DEC)*. Essa nova técnica, não encontrada na literatura durante a revisão bibliográfica, consiste na união de duas técnicas de deposição: *dip-coating* e eletroforese.

Com o intuito de correlacionar a topografia dos filmes de semicondutores com suas propriedades ópticas, sintetizou-se, depositou-se e caracterizou-se óptica e topograficamente filmes de BTO sobre substratos de FTO.

Para a realização deste trabalho foi necessário a deposição dos filmes via DEC e a posterior caracterização estrutural, através difração de Raios-X; morfológica, através da microscopia eletrônica de varredura e da interferometria de luz branca; óptica, através de UV-Visível. Para esta última caracterização foi montado um aparato experimental com uma esfera integradora.

1.1 Estruturas *Perovskitas*

Historicamente, em 1839 o famoso mineralogista do século XIX, *Gustav Rose* (1798-1873), retirou dos Montes Urais na Rússia amostras de um tipo específico de mineral ao qual denominou de *perovskita*. O nome desta classe de minerais foi dado

em homenagem ao famoso mineralogista *Count Lev Aleksevich Von Perovski* (1792-1856), secretário do interior russo em 1842 [3]. Estas amostras eram constituídas, principalmente, de Titanato de Cálcio (CaTiO_3), relativamente raro na crosta terrestre. Com os avanços tecnológicos do século XX, em 1926, nos laboratórios da Universidade de Oslo (Noruega), *Goldchmid* obteve as primeiras *perovskitas* sintéticas [4]. Constataram que a estrutura do CaTiO_3 era comum para um grande número de materiais. Número tão extenso que foi necessária a criação de um novo tipo de classe de estruturas, a classe das *perovskitas* [3].

As *perovskitas* são compostos cerâmicos que possuem um arranjo atômico particular. A classe das *perovskitas* apresenta estrutura geral $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$, os termos m , n e p são índices estequiométricos, onde o sítio A é denominado cátion modificador de rede, geralmente ocupado por metais alcalinos e alcalinos terrosos. O sítio B é denominado de cátion formador de rede geralmente é ocupado por metais de transição. O sítio X, por sua vez, pode ser ocupado por halogênios, sendo assim considerada uma *perovskita* artificial, ou pelo oxigênio, onde é considerada uma *perovskita* natural e denominada óxido *perovskita*. A composição mais comum para os índices m , n e p encontrados na natureza são 1, 1 e 3 respectivamente, adquirindo a estrutura geral: ABX_3 . Para o óxido de *perovskita* encontramos a estrutura ABO_3 [5]. Alguns exemplos desta classe de compostos são: BaTiO_3 (Titanato de Bário), BaZrO_3 (Zirconato de Bário), BaHfO_3 (Hafinato de Bário), SrZrO_3 (Zirconato de Estrôncio) e SrSnO_3 (Estanato de Estrôncio).

Nos exemplos citados, pertencentes à classe dos óxidos *perovskita*, podemos facilmente identificar a estrutura ABO_3 por meio dos “clusters” que são formados. Nestes compostos cerâmicos, o cátion metálico ocupa o sítio B, e é coordenado por seis átomos de oxigênio dando origem ao “cluster” octahédrico BO_6 . Logo, o cluster octahédrico compartilha seus oxigênios com os sítios cubo-octahédricos AO_{12} , que nestes casos é ocupado pelos cátions de alcalinos terrosos, coordenados a doze átomos de oxigênios [6]. Um composto com estrutura ideal tipo *perovskita* ABO_3 e a representação destes clusters, para os óxidos *perovskitas*, estão apresentados na Figura1.

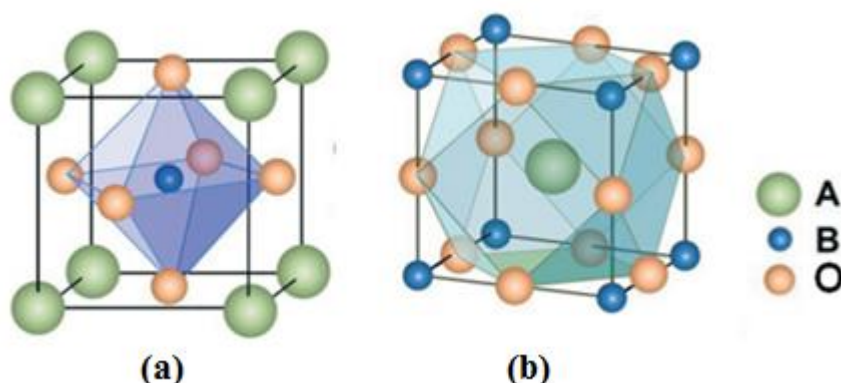


Figura 1 – Esquema espacial da estrutura ABO_3 . (a) cluster BO_6 (octahédrico), e (b) cluster AO_{12} (cubo-octahédrico) [7].

As perovskitas possuem geometria cúbica, porém essa estrutura cúbica ideal quase nunca é alcançada. O tamanho e a natureza dos átomos que compõem o cristal influenciam nos parâmetros de rede, que na maioria das vezes apresentam distorções na rede periódica que podem ser geradas por deslocamentos atômicos, rompimento de simetria, torções sobre ligações ou vacâncias iônicas, afetando as propriedades físicas e químicas do cristal. Estes defeitos podem valorizar ou promover algumas propriedades interessantes como ferroeletricidade, piezo eletricidade [8], supercondutividade em altas temperaturas [9], fotoluminescência [10], entre outras. No entanto, as distorções que comumente ocorrem na estrutura ideal devido às diferenças nos tamanhos relativos dos raios iônicos dos elementos conduzem a estrutura a uma deformação da sua rede cúbica, de forma mais geral, para sistemas com simetria ortorrômbica ou romboédrica. A Figura 2 mostra um exemplo de rede *perovskita* com distorções.

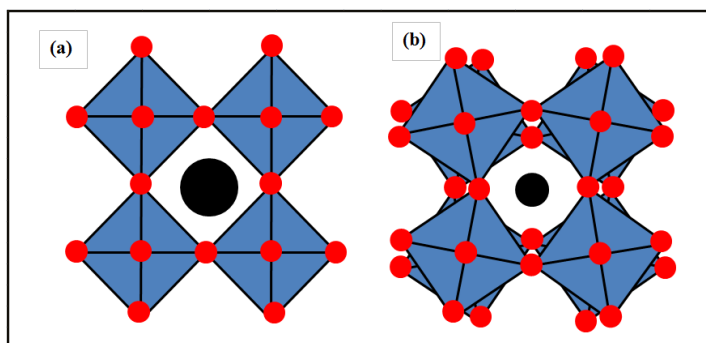


Figura 2 – Comparação esquemática entre uma estrutura do tipo perovskita (a) cúbica ideal e com (b) defeitos locais. As estruturas em azul representam os clusters octaédricos (BO_6 ou BX_6)

1.2 Titanato de Bário

O Titanato de Bário (BaTiO_3 - BTO) é um composto pertencente a uma subclasse dos óxidos do tipo *perovskita* (ABO_3), a classe dos Titanatos. Nesta classe, o sítio *B* é ocupado pelo metal de transição Titânio, que possui valência 4^+ , o sítio *A* é ocupado pelos cátions da família dos alcalinos terrosos, que possui valência 2^+ e o Oxigênio, para o correto balanceamento de cargas, com número de oxidação 2^- [11].

O BaTiO_3 , descoberto, simultaneamente, em 1941 nos Estados Unidos, Japão e Rússia durante a Segunda Guerra Mundial, teve o fenômeno ferroelétrico apenas descrito em 1945 e patenteado em 1947. A patente do material foi atribuída aos norte-americanos H. Thurnauer e J. Deaderick [12]. O BTO é um dos óxidos cerâmicos de estrutura perovskita que mais tem sido investigado na área de ciência de materiais devida, por exemplo, a sua alta constante dielétrica, as suas propriedades magnéticas e sua baixa densidade óptica [12]. Tendo como principais aplicações o emprego na fabricação de capacitores [13], transdutores, dispositivos eletro-ópticos, termistores de coeficientes positivos de temperatura, dispositivos piezoelétricos e semicondutores [14].

O BTO possui várias fases cristalográficas com suas respectivas transições de fase [15]. As fases passam do romboédrico para ortorrômbico em -90°C , ortorrômbico para tetragonal em 5°C e tetragonal para cúbico em 120°C onde ocorre transição ferroelétrica-paraelétrica. Denominamos esta última temperatura, de temperatura de *Curie-Weiss*, ou somente temperatura de *Curie* [12]. Podem-se observar as mudanças cristalográficas do Titanato de Bário na Figura 3.

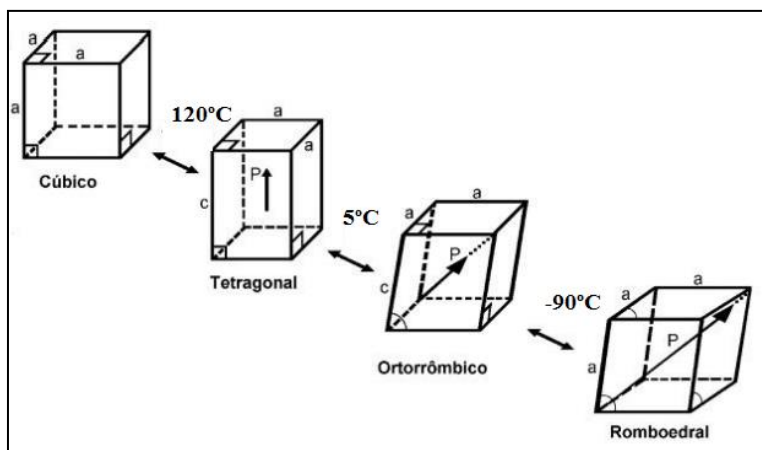


Figura 3 – Mudanças cristalográficas do BaTiO₃ [adaptado 16].

As estruturas cúbicas e tetragonais são as mais estudadas, sendo a estrutura cúbica do BaTiO₃ a mais estável. Caracterizam-se por íons de Ba nos vértices do cubo, Ti no centro da célula e O nas faces centrais, Figura 4.

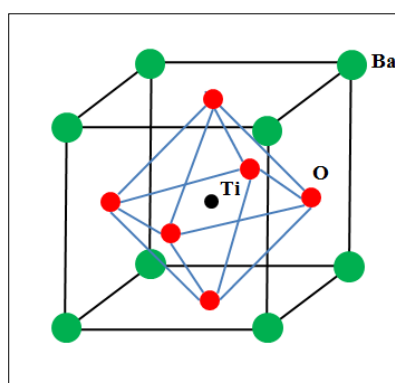


Figura 4 – Representação da estrutura cúbica de uma perovskita BaTiO₃.

É importante considerar as propriedades ópticas do BTO, que, conforme a literatura [17], apresentam uma variação da energia de banda proibida de 2,8 eV até 3,5 eV, dependendo do seu grau de pureza, cristalinidade e tamanho de partículas. Apresenta ainda, propriedade fotoluminescente promissora, a qual pode ser aplicada como sonda para controle de parâmetros estruturais e ópticos, a qual, também, possibilita sua utilização em células solares [18]. Estas propriedades, mais o fato de serem partículas nanométricas e de formato esférico, o que pode ser benéfico para o processo de deposição, contribuíram para a escolha do Titanato de Bário para este trabalho.

1.3 Método Hidrotérmico Assistido por Microondas

Vários métodos de síntese têm sido empregados na obtenção do composto BTO, tais como: reação do estado sólido [19], método dos precursores poliméricos [20], métodos eletroquímicos [21], entre outros. O avanço tecnológico instiga pesquisadores na busca por novos métodos de síntese para obtenção de nanopartículas, que demandam menor consumo de energia e, principalmente, menor período de tempo. Uma rota alternativa de síntese do BTO é o método Hidrotérmico Assistido por Microondas (HAM) [22-26]. Nesta síntese, o uso de energia de microondas para a produção de compostos cerâmicos possui vantagens quanto à redução do tempo de processamento e economia de energia [27-28].

A radiação eletromagnética de microondas, interagindo com a solução, gera calor através da rotação dipolar das moléculas da água, proporcionando um aquecimento direto e uniforme. Logo, o uso da radiação de microondas no processo de síntese de nanopartículas está também associado ao aumento da taxa de nucleação, como resultado do aumento do número de choques efetivos entre os íons em solução, em detrimento à taxa de crescimento [29]. As microondas compreendem a faixa de comprimento de onda de 1 mm a 1000 mm no espectro eletromagnético. Em nosso trabalho foi utilizado um equipamento doméstico adaptado, que opera com comprimento de onda na faixa de 120 mm, que corresponde à frequência de 2,45GHz. A Figura 5 ilustra o esquema de aquecimento da solução pelo método Hidrotérmico Assistido por Microondas.

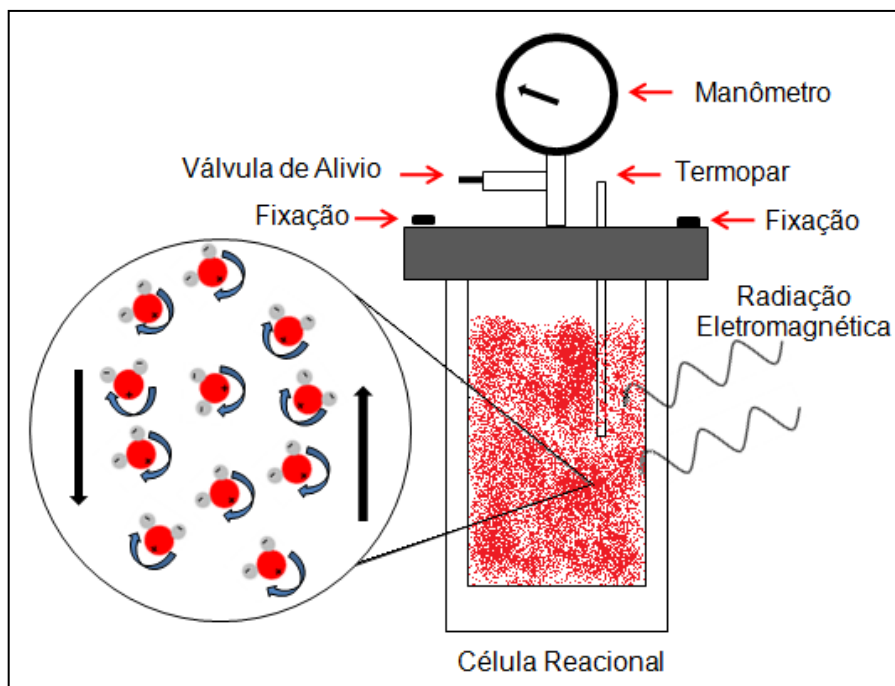


Figura 5 – Esquema de aquecimento da solução pelo HAM, moléculas polares de água com orientação aleatória e oscilando, para baixo e para cima, com a aplicação da radiação eletromagnética.

1.4 Filmes Finos Nanoestruturados

Filme fino é o termo que se aplica aos revestimentos de diferentes materiais em uma superfície, criando uma ou mais camadas, cuja espessura em geral, é muito menor que as dimensões do substrato (termo aplicado a superfície que suporta fisicamente o filme). Os processos de formação dos filmes finos envolvem nucleação e crescimento. A nucleação inicia-se com a formação de pequenos aglomerados de átomos ou moléculas, no nosso caso refere-se às nanoesferas de BTO, espalhados e fixados na superfície do substrato. As forças de atração eletrostáticas são responsáveis pela fixação. Denominando-se de absorção química, o mecanismo de fixação dos átomos e moléculas, onde ocorre o compartilhamento ou transferência de elétrons entre o substrato e as partículas depositadas. À medida que mais átomos interagem entre si, há um aumento dos núcleos formados. Até que se atinja um raio crítico onde esse núcleo torna-se estável. No momento em que ocorre o contato entre núcleos, há coalescência que resulta no crescimento das partículas depositadas e densificação do filme. O preenchimento dos espaços vazios do substrato com essas estruturas leva ao crescimento de um filme fino uniforme [30].

A espessura do filme dependerá da quantidade de material depositado. A Figura 6 mostra o esquema gráfico de um filme sobre um substrato. Para ser considerado um filme fino, deve ficar dentro de uma escala de espessuras [31]. Quanto à espessura da camada de material, os filmes finos podem ser classificados em nanométricos (0,1 – 100 nm), micrométricos (0,1 – 100 μm) e milimétricos (0,1 – 100 mm) [31].

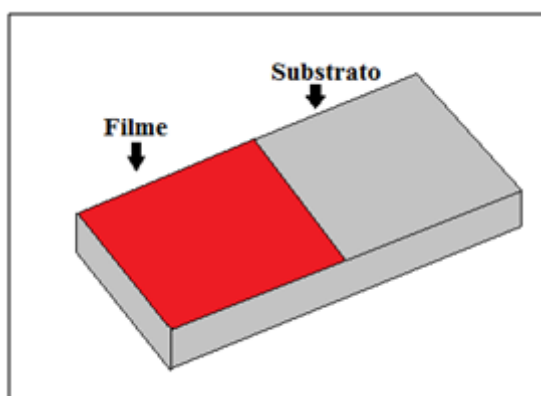


Figura 6 – Esquema gráfico de um filme sobre um substrato.

Os tipos de substratos, sobre os quais os filmes são depositados, dependem da sua aplicabilidade, podendo ser: lâminas de vidro, metais, cerâmicas policristalinas e nanocristalinas, óxidos metálicos como FTO e ITO (óxidos de estanho dopado com flúor ou com índio, respectivamente), materiais poliméricos, dentre outros.

O termo deposição refere-se aos métodos nos quais os átomos, moléculas ou partículas são adicionadas sobre o substrato. Podemos classificar as técnicas de deposição de filmes finos de acordo com a fase do meio contendo seu precursor, sendo divididas em três grupos [32]: Deposição química em fase de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), Deposição física em fase de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*) e Deposição em fase líquida (LPD – *Liquid Phase Deposition*).

As técnicas de CVD podem ser definidas como a deposição de um material sobre uma superfície, envolvendo reações químicas a partir da fase vapor [33]. O processo CVD depende de muitos parâmetros, sendo que a variação de alguns desses determina o tipo de CVD. Exemplos da técnica incluem o CVD de baixa pressão (LPVCD – *Low pressure CVD*), CVD com uso de plasma (PECVD – *plasma*

enhanced CVD), CVD com a utilização de Laser (LECVD – *laser enhanced CVD*) e o CVD com plasma de alta densidade (HDPCVD – *high-density plasma CVD*) [30].

As técnicas de PVD é um processo de deposição no qual o material a ser depositado é evaporado a partir de uma fonte sólida ou líquida, sobe a forma de átomos ou moléculas e transportado sobre a forma de vapor onde se adsorve fisicamente no substrato formando o filme fino [30].

As técnicas de LPD que abrangem as deposições em fase líquida, geralmente envolvem a dissolução de um precursor em um solvente adequado, seguida de sua deposição na superfície do substrato e subsequente evaporação controlada do solvente e/ou tratamento térmico. São os processos de LPD, *Layer-by-Layer*, *Spray Pyrolysis*, *Spin-Coating* e *Dip-Coating* [34]. A técnica de *Dip-Coating* será vista com detalhes na seção seguinte, pois foi utilizada para a produção dos filmes finos deste trabalho.

1.5 Método de Deposição: *Dip-Coating*

A utilização de precursores em fase líquida apresenta um grande número de vantagens sobre outras técnicas de deposição: i- grandes variedades de precursores disponíveis; ii- grande variedades de solventes disponíveis; iii- estruturas complexas (ou partículas) podem ser obtidas em solução e depositadas sobre algum substrato e iv- os equipamentos necessários para a deposição são mais simples e baratos que os análogos para deposição a partir de precursores gasosos, que necessitam de equipamentos mais complexos. Por ser mais simples e barata o *dip-coating* [34] é uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida.

Dip-coater é o equipamento utilizado para a deposição dos filmes, que será mais detalhado na seção 5, pois para esse trabalho foi desenvolvido um equipamento próprio para este fim. Este método também é chamado de mergulhamento, molhamento ou revestimento por imersão. Ele produz filmes com espessura controlada dependendo do equipamento e da solução precursora utilizada. É um método robusto, de processo simples, que reveste os dois lados do substrato de maneira uniforme. Possui razoável reprodutibilidade dos filmes,

formando recobrimento homogêneo. Tem ótimo custo-benefício, além de possuir emprego em grande escala na indústria.

O processo de formação do filme é simples, consiste em mergulhar o substrato perpendicularmente em uma solução precursora, permanecer com o substrato imerso por um período de tempo e retirá-lo com velocidade controlada. O processo está dividido em cinco etapas: imersão, início da retirada, deposição e drenagem, escoamento e evaporação [35]. A Figura 7 ilustra a representação esquemática do processo de revestimento por *Dip-Coater*.

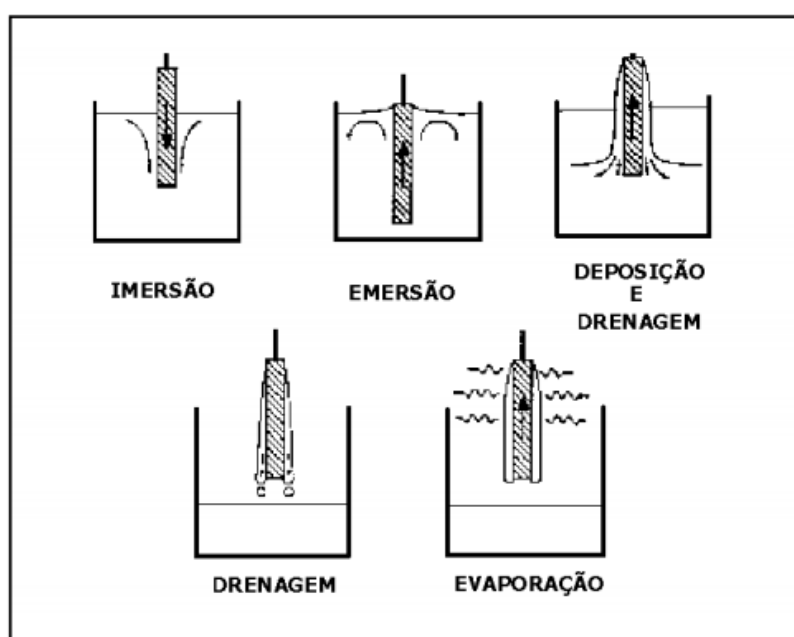


Figura 7 – Representação esquemática do método *dip-coating* (adaptada [32]).

Tanto para fluidos Newtonianos como para fluidos não-Newtonianos, em regime de escoamento estacionário, a espessura do filme irá depender, através de uma lei de potência, da velocidade de retirada, da viscosidade e de fatores que dependem das condições externas, como a evaporação.

1.6 Método de deposição: Eletroforese

A eletroforese (EPD – *Electrophoretic Deposition*) consiste em dispersar um material particulado em eletrólito e aplicar um campo elétrico uniforme entre dois eletrodos (substratos). O campo elétrico fará com que as partículas migrem em direção a um dos substratos, acumulando-se a ponto de formar uma camada

espessa de material que permanecerá compacta sobre a ação de forças de van Der Waals.

A Figura 8 ilustra o processo de eletroforese. No processo de EPD é importante ressaltar que não há reação entre as partículas e os eletrodos. O método de EPD é simples, não necessita de grande aparato instrumental, mínima restrição quanto à forma e composição dos eletrodos e substratos, bastando possuir características condutoras. A espessura dos filmes pode facilmente ser controlada com a diferença de potencial aplicada ou com o tempo de deposição [36].

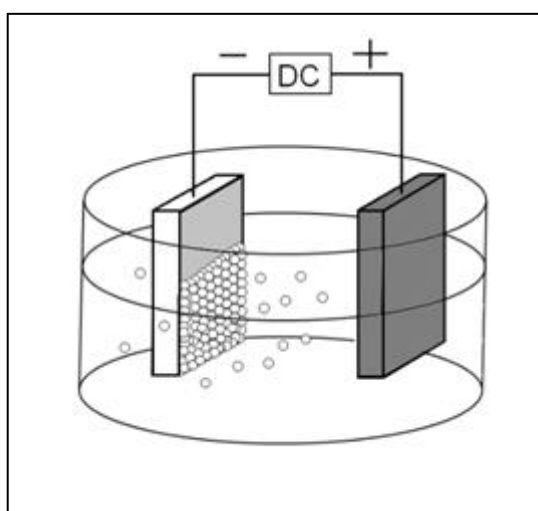


Figura 8 – Ilustração de deposição por eletroforese de partículas carregadas positivamente.

A maioria dos materiais sejam eles macroscópicos ou particulados, em contato com um líquido adquirem carga elétrica na sua superfície, referente ao potencial Zeta. Essa carga pode aparecer de várias maneiras, principalmente por dissociação de grupos ionizáveis na superfície da partícula ou adsorção diferencial de íons da solução. O potencial Zeta é uma técnica utilizada para investigar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais.

A medida baseia-se na carga superficial da partícula em análise, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio, e da natureza e composição do meio que o circunda. Esse potencial reflete a carga efetiva nas partículas, que se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas, e com a estabilidade da suspensão [37-38]. As partículas do BTO dispersas em Isopropanol adquirem carga superficial positiva, para solução precursora com pH em torno de 6. Nesse caso as partículas se depositam no ânodo [39].

1.7 Topografia de Superfície

Muitas das propriedades dos filmes finos, que definem as suas aplicações tecnológicas, dependem de suas propriedades estatísticas superficiais. Estas propriedades estão relacionadas com o mecanismo de evolução do crescimento desses filmes. Superfícies que passaram por um processo de crescimento de filme aleatório usualmente possuem um perfil gaussiano na distribuição das alturas. Um processo de formação de filmes com distribuição gaussiana possui uma vantagem intrínseca, os parâmetros com rugosidade (r.m.s. – *root mean square*) serão independentes da posição de medida. De fato, qualquer parâmetro estatístico associado à função de autocorrelação será o mesmo em qualquer posição de medida [37]. Isto porque, um dado processo gaussiano de formação de superfície possui uma função de autocorrelação única. Ou seja, uma única caracterização da topografia em determinada área representa todos os outros pontos da superfície [37-38]. A rugosidade (σ) (r.m.s.) é definida pela Equação (1.7.1):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{A} \int \int dx dy h(x, y)^2} \quad , \quad (1.7.1)$$

onde $h(x, y)$ é a espessura em relação a dado ponto.

Outro parâmetro estatístico relevante é a declividade (σ') (r.m.s.) definida pela Equação 1.7.2:

$$\sigma' = \sqrt{\frac{1}{A} \int \int dx dy \left[\left(\frac{dh}{dx} \right)^2 + \left(\frac{dh}{dy} \right)^2 \right]} \quad (1.7.2)$$

Usualmente esse processo aleatório de formação de superfície gera uma função de autocorrelação isotrópica. Essa isotropia é compartilhada por todos os outros parâmetros estatísticos. De modo que podemos escrever a declividade (r.m.s.) como a Equação (1.7.3):

$$\sigma' = \sqrt{\frac{1}{A} 2\pi \int r dr \left(\frac{dh}{dr} \right)^2} \quad , \quad (1.7.3)$$

onde r é dada pela Equação(1.7.4):

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (1.7.4)$$

Na aproximação de KIRCHOFF [40] para o retroespalhamento integrado angularmente, quando consideramos uma superfície gaussiana, os dois parâmetros estatísticos relevantes relacionados às superfícies são a rugosidade (r.m.s.) para superfícies lisas e a declividade (r.m.s.) para superfícies mais rugosas.

Nesse sentido espera-se que as aferições de refletâncias e transmitância na esfera integradora também sintam a influência dos dois parâmetros estatísticos citados acima, quando aferidos através de alguma técnica que resolva a altura como, por exemplo, a interferometria de luz branca [37-38].

1.8 Interferência de luz branca

A interferência tem por origem a adição vetorial dos campos eletromagnéticos (princípio da superposição). Ocorre quando a radiação percorre caminhos ópticos diferentes a partir da fonte de luz até o anteparo. No anteparo, surge uma figura com faixas claras e escuras, chamadas de franjas de interferência [41]. Considerando essa radiação como sendo duas ondas luminosas monocromáticas linearmente polarizadas, quando elas estão sobrepostas na mesma direção de propagação a intensidade resultante I em determinado ponto é dado pela Equação (1.8.1):

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \Delta\phi, \quad (1.8.1)$$

onde o último termo $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$ é a diferença de fase entre as ondas e o último termo da equação (1.8.1) descreve o fenômeno de interferência [42].

Embora este resultado tenha sido deduzido para a interferência de ondas eletromagnéticas supondo, serem elas, monocromáticas, coerentes e de amplitudes constantes. Em casos reais, a amplitude e a fase variam com o tempo de maneira

aleatória, produzindo assim, intensidades de luz que flutuam rapidamente. Estas ondas são chamadas incoerentes [42].

A teoria de coerência é uma descrição estatística da onda eletromagnética expressa em termos de função de correlação. Já que a fonte de luz não é completamente coerente, a coerência temporal de uma fonte de luz real, policromática, pode ser representada pela função de correlação ou coerência mútua $\gamma_{12}(\tau)$, Equação (1.10.2), que geralmente é uma função periódica de τ , chamado de tempo de coerência que é um tempo característico ligado à mudança de fase.

$$\gamma_{12}(\tau) = |\gamma_{12}(\tau)|e^{i\phi_{12}(\tau)}, \quad (1.8.2)$$

A quantidade $\phi_{12}(\tau)$ é o ângulo de fase entre os campos luminosos. Portanto, teremos um padrão de interferência se $|\gamma_{12}(\tau)|$, chamado de grau de coerência, tiver um valor diferente de zero, de tal forma que:

$$|\gamma_{12}| = 1 \quad \text{Coerência completa}$$

$$0 < |\gamma_{12}| < 1 \quad \text{Coerência parcial}$$

$$|\gamma_{12}| = 0 \quad \text{Incoerência completa}$$

A visibilidade das franjas é definida como [42], Equação (1.8.2):

$$\eta = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}, \quad (1.8.2)$$

onde I_{max} é a intensidade máxima e I_{min} é a intensidade mínima.

Como a função $|\gamma_{12}(\tau)|$ pode ser positiva ou negativa, temos:

$$I_{max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} |\gamma_{12}(\tau)| \quad (1.8.3)$$

$$I_{min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} |\gamma_{12}(\tau)| \quad (1.8.4)$$

Logo, em termos de $|\gamma_{12}(\tau)|$ a visibilidade é dada por:

$$\eta = \frac{2\sqrt{I_1 I_2} |\gamma_{12}(\tau)|}{I_1 + I_2}, \quad (1.8.5)$$

e no caso particular em que $I_1 = I_2$, η assume uma expressão simples:

$$\eta = |\gamma_{12}(\tau)|, \quad (1.8.6)$$

Desta forma, para intensidades de mesmo valor, a visibilidade das franjas nos indica o grau de coerência da luz [42-44]. Os equipamentos ou sistemas utilizados para fazer interferometria são chamados de interferômetros, são tradicionalmente classificados pelo número de feixes que interferem e pelo método usado para separar-los. Dispositivos interferométricos podem ser classificados como sendo de dois feixes ou para um número arbitrário de feixes de acordo com os números de feixes que se interferem. Quanto à separação dos feixes eles podem ser por divisão da frente de onda ou por divisão de amplitude.

No interferômetro de dois feixes separados por divisão de amplitude, os feixes ópticos são divididos e propagados em caminhos ópticos diferentes, denominados de braços do interferômetro (L_1 e L_2). Durante a propagação é introduzida uma diferença de fase proporcional a diferença de caminho óptico e, ao final dos caminhos ópticos, os feixes são recombinados. Se a polarização desses feixes for preservada, após a recombinação, a intensidade resultante dependerá da coerência temporal da fonte e será dada pela Equação (1.8.7) [45]:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} |\gamma_{12}(\tau)| \cos \Delta\phi(t), \quad (1.8.7)$$

onde:

$$\tau = \frac{L_1 - L_2}{c} = \frac{\Delta L}{c}, \quad (1.8.8)$$

sendo, $\frac{\Delta L}{c}$ a diferença de tempo, C é a velocidade da luz no vácuo, $\Delta\phi(t)$ é a diferença de fase óptica e pode ser escrita como a Equação (1.8.9):

$$\Delta\phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta L \text{ e } \eta = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (1.8.9)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz no vácuo.

Um padrão de interferência aparece se o valor de $\gamma_{12}(\tau)$ diverge de zero. Como já visto esse padrão de franjas de interferência varia a intensidade entre dois limites: I_{max} e I_{min} . Como definido na Equação (1.11.2) a visibilidade das franjas também pode ser definida como pela Equação (1.11.10):

$$\eta = \eta_0 |\gamma_{12}(\tau)|, \quad (1.8.10)$$

onde η_0 é a visibilidade da franja central, que corresponde a uma diferença de caminho óptico igual a zero (OPD=0), que equivale a $\tau = 0$.

1.9 Transmissividade, Refletividade e Coeficiente de Absorção.

No caso de um feixe de radiação eletromagnética passando através de uma interface, devido à reflexão, há uma diminuição na intensidade desta radiação. Imagina-se que uma parte dessa energia refletida na superfície do material seja R (refletividade), que é a razão entre a intensidade refletida e a intensidade incidente. Se a intensidade da radiação incidente é I_0 e I_R é a refletida, então temos:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1.9.1)$$

A variação de R com o comprimento de onda, $R(\lambda)$, é denominada espectro de reflexão.

Ao passar pelo meio material parte da intensidade luminosa é absorvida. É mostrada na Figura 12, a diminuição da intensidade do feixe de radiação que atravessa o material de espessura h . Neste caso, a intensidade de luz transmitida após a primeira interface é da por: $I_0(1 - R)$ obedecendo à conservação de energia, ao passar pelo meio material, a intensidade restante de radiação é $I_0(1 - R)e^{-\alpha h}$,

onde α é o coeficiente de absorção que também dependerá do comprimento de onda λ e é um parâmetro intrínseco do material. Por simplicidade considera-se que a primeira interface é portadora de todas as possíveis reflexões do nosso sistema.

Logo, a intensidade transmitida é dada por: $I_T = I_0(1 - R)e^{-\alpha h}$. Como a transmissividade no material é definida por: $T = \frac{I_T}{I_0}$, podemos escrever a equação de Beer-Lambert modificada:

$$\frac{T}{(1-R)} = e^{-\alpha h} \quad (1.9.2)$$

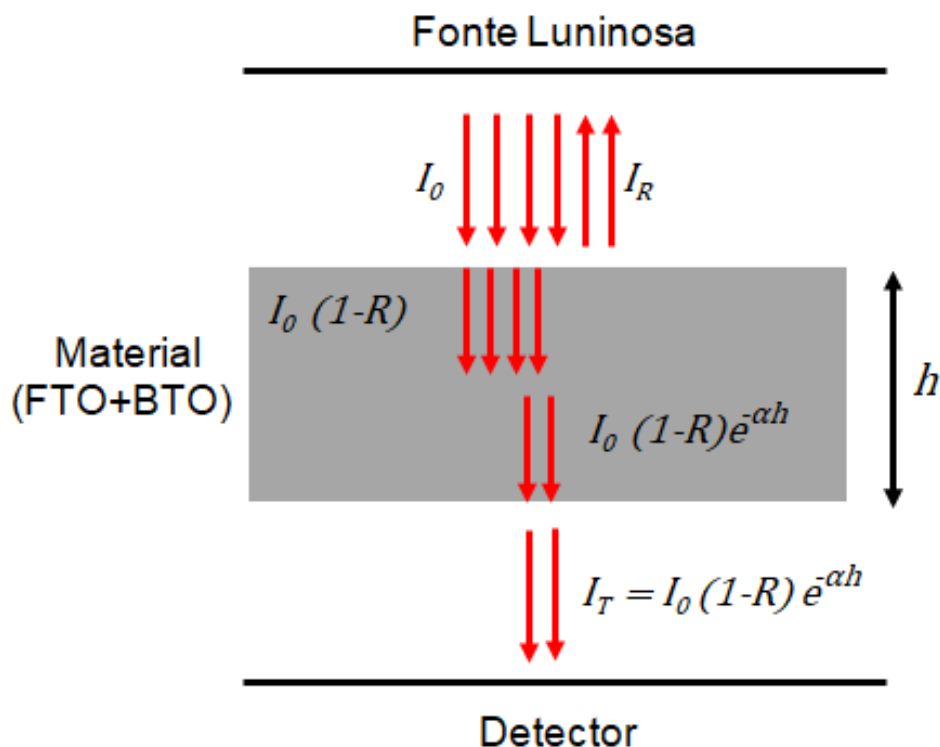


Figura 9 – Redução da intensidade luminosa de um feixe que atravessa um material de espessura h .

Através do coeficiente de absorção podemos estimar a energia da banda proibida para uma transição direta do elétron da banda de valência para a banda de condução devido à absorção de um fóton de energia $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da onda eletromagnética. Podemos estimar a energia de banda proibida para um filme através espectroscopia de UV-Visível pela conhecida equação de Tauc [46], onde E_{BP} é a energia da banda proibida, A é constante e $n = 1/2$ para transições diretas de banda.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{BP})^n. \quad (1.9.3)$$

Para estimar a energia de banda proibida precisamos encontrar o ponto onde $(\alpha h\nu)^2 = 0$, ou seja, extrapolar a reta $A(h\nu - E_{BP})$ até o eixo das abscissas.

1.10 Esfera Integradora

A esfera integradora é um dispositivo óptico relativamente simples, utilizado para medir fluxo de radiação eletromagnética, tendo como função integrar espacialmente esse fluxo luminoso.

De acordo com [47], foi no final do século XIX que o engenheiro alemão, Friedrich Richard Ulbricht (1849-1923), descreveu pela primeira vez o modelo de esfera integradora. Em estudos fotométricos, realizados sobre a melhor iluminação possível em estações ferroviárias, ele descobriu que a iluminação de parede esférica oca é proporcional ao fluxo luminoso total da fonte de luz, sendo hoje aplicável para comprimentos de onda de interesse em estudos ópticos de superfícies e materiais. Atualmente, há uma obra (escultura) baseada na esfera integradora no campus da Universidade de Tecnologia de Dresden, na Alemanha.

A estrutura básica desse equipamento consiste em uma esfera oca, podendo seu diâmetro ir de alguns milímetros a dezenas de centímetros. Sobre a superfície da esfera encontram-se algumas aberturas, que servem para permitir a entrada e saída de luz e posicionamento de sensores (fotodetectores) e/ou amostras. A área total das aberturas, somadas, não pode ser maior que 5% da área total da superfície interna da esfera [48]. Para um bom desempenho da esfera integradora o revestimento da superfície interna, tem que ser branco, que serve como difusor. A luz incidente não é refletida specularmente e sim espalhada difusamente, em todos os ângulos, de maneira que o interior da esfera seja iluminado de forma homogênea. Os materiais com maior empregabilidade como revestimentos são o Politetrafluoretileno – PTFE, conhecido pelo nome popular de *Teflon*[®] e o Sulfato de Bário (BaSO₄) [49].

1.11 Teoria da esfera integradora

Conforme descrito em [50], a teoria da esfera integradora se origina no princípio da troca de radiação dentro de um recinto com superfícies difusas. Embora a teoria seja complexa, a esfera é uma solução simples para entender. Consideremos a troca de radiação entre dois elementos diferenciais de uma superfície difusora, a Figura 9 mostra essas superfícies.

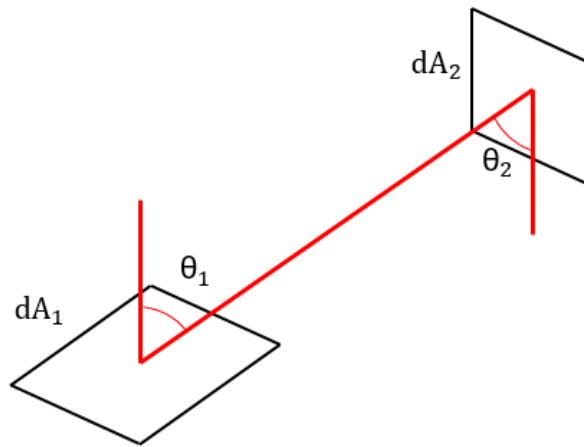


Figura 10 – Troca de radiação entre duas superfícies difusas (adaptada [50]).

O fragmento de radiação que é refletida de dA_1 e que incide em dA_2 é chamada de fator de troca dF_{d1-d2} , e dado pela Equação (1.11.1):

$$dF_{d1-d2} = \frac{\cos \theta_1 \cos \theta_2}{\pi S^2} dA_2, \quad (1.11.1)$$

onde θ_1 e θ_2 são ângulos medidos em relação a normal da superfície e S é a distância entre os pontos de reflexão da superfície dA_1 e dA_2 .

Consideremos dois elementos diferenciais dA_1 e dA_2 dentro da esfera com superfície interna difusa, conforme a Figura 10.

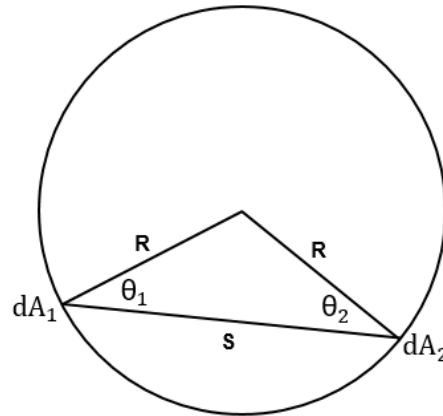


Figura 11 – Esfera com superfície interna difusa (adaptada [50]).

Como a distância $S = 2R \cos \theta_1 = 2R \cos \theta_2$ Podemos então substituir S na equação (1.11.1), ficamos com a Equação (1.11.2):

$$dF_{d1-d2} = \frac{dA_2}{4\pi R^2} \quad (1.11.2)$$

O resultado é significativo, pois é independente do ângulo θ e da distância entre os elementos de área dA_1 e dA_2 , fazendo com que o fluxo luminoso recebido por dA_2 seja sempre o mesmo para qualquer radiação emitida de qualquer ponto da superfície da esfera.

A área infinitesimal dA_1 emite radiação agora para uma área finita A_2 , então podemos integrar a equação (1.11.2), ficando com a Equação (1.11.3):

$$\int dF_{d1-d2} = \frac{1}{4\pi R^2} \int_{A_2}^{A_1} dA_2 = \frac{A_2}{4\pi R^2} \quad (1.11.3)$$

Como esse resultado também é independente de dA_1 , podemos reescrever a equação (1.11.3), ficando com a Equação (1.11.4):

$$F_{1-2} = \frac{A_2}{4\pi R^2} = \frac{A_2}{A_s}, \quad (1.11.4)$$

onde A_s representa a área interna total da esfera e a fração do fluxo radiante recebido por A_2 é a razão entre A_2 e A_s [50].

A radiação incidente na superfície interna da esfera integradora cria uma fonte de luz virtual por reflexão, sendo essa a fonte que emite radiação para o sensor (fotodetector), possibilitando mensurar sua intensidade. A radiância I (densidade de fluxo por unidade de ângulo sólido) de uma superfície interna difusa da esfera para um fluxo de entrada Φ_i é dada pela Equação (1.11.5):

$$I = \frac{\Phi_i \rho}{\pi A_S} \quad (1.11.5)$$

onde ρ é a refletância, A é área iluminada e π é o ângulo sólido total projetado da superfície [50].

Para uma esfera integradora, a equação de radiância deve considerar as áreas de aberturas para o fluxo de entrada Φ_i e da radiação de saída para o detector. Considere uma esfera com uma porta de entrada com área A_i e porta de saída com área A_e , representada pela Figura 11.

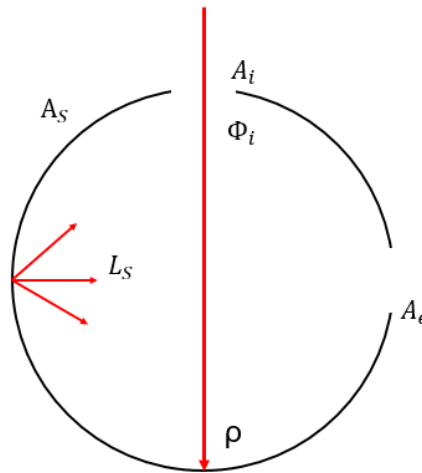


Figura 12 – Ilustração da esfera integradora com as aberturas (adaptada [50]).

Sendo que essas aberturas, além de não refletoras, absorvem a luz que nelas incidem, fazendo com que a Equação (1.11.5) seja alterada incluindo essa correção.

$$I = \frac{\Phi_i \rho}{\pi} \left(\frac{A_S - A_i - A_e}{A_S} \right). \quad (1.11.6)$$

A quantidade entre parênteses denota a fração de fluxo recebida pela superfície da esfera que não é absorvida pelas aberturas. É mais conveniente

escrever este termo como $(1-f)$ onde f é a fração da porta, assim $f = (A_i + A_e) / A_s$. Quando existem mais de duas portas, f é calculado a partir da soma de todas as áreas de porta. Por um raciocínio semelhante, a quantidade de fluxo incidente na superfície da esfera após a segunda reflexão é:

$$I = \frac{\Phi_i \rho^2}{\pi} (1 - f)^2 \quad (1.11.7)$$

A terceira reflexão produz uma quantidade de fluxo igual a:

$$I = \frac{\Phi_i \rho^3}{\pi} (1 - f)^3 \quad (1.11.8)$$

O fluxo de radiação incidente é perfeitamente difundido na reflexão inicial, e depois de n reflexões no interior da estrutura, o fluxo total incidente na superfície da esfera é:

$$\Phi_i (1 - f) \{1 + \rho(1 - f) + \dots + \rho^{N-1} (1 - f)^{N-1}\}, \quad (1.11.9)$$

Expandindo para uma série infinita, e dado que $\rho < (1 - f)$, assim podemos simplificar para uma forma mais simples:

$$I = \frac{\Phi_i \rho (1 - f)}{1 - \rho(1 - f)}, \quad (1.11.10)$$

O fluxo total oriundo da esfera é menor que o fluxo de entrada devido às múltiplas reflexões dentro da cavidade da esfera, resultando em uma radiância na superfície dada pela a equação (1.11.11) [50]:

$$I = \frac{\Phi_i \rho}{\pi A_s} \cdot \frac{\rho}{1 - \rho(1 - f)}. \quad (1.11.11)$$

1.12 Motivação

As perovskitas possuem uma vasta gama de aplicações que vão de dispositivos piezoelétricos, passando por memórias não voláteis (RAM), até dielétricos de capacitores [9]. Em especial as propriedades ópticas das perovskitas são de grande interesse, pois possuem características similares aos semicondutores utilizados em dispositivos fotovoltaicos. Como exemplo, podemos citar o Titanato de Bário que apresenta fotoluminescência e energia de banda proibida muito próxima ao da Titânia. Podendo, eventualmente, substituí-la no contra eletrodo de uma célula solar sensibilizada por corante [51].

Por outro lado, a topografia dos filmes finos é de grande interesse teórico e aplicado. Tendo a aplicação em perspectiva, uma maior rugosidade pode beneficiar a difusão de íons de eletrólitos devido ao aumento da área de superfície dos eletrodos de uma bateria. Dependendo do caráter químico da superfície, uma alta razão de aspecto ou rugosidade pode levar a propriedades super-hidrofóbicas em filmes finos o que é de grande interesse comercial. Uma maior rugosidade pode aumentar a absorção de luz em dispositivos fotovoltaicos por meio de espalhamento, ou ainda, a superfície rugosa pode propiciar o acoplamento óptico em guias de onda.

Portanto, compreender como a topografia influencia no comportamento de raios luminosos é de grande importância na área da fotônica e na geração de energia fotovoltaica. Especificamente, correlacionar a topografia da superfície de filmes finos de perovskitas com suas propriedades ópticas, pode ser interessante do ponto de vista teórico e experimental. A compreensão de como a topografia influencia nas propriedades ópticas permitiria aperfeiçoar a eficiência na conversão energética desses semicondutores, com aumento do aprisionamento de fótons, quando utilizados em dispositivos fotovoltaicos.

O estudo da deposição dos filmes finos de Titanato de Bário e o melhoramento da eficiência na conversão de energia devido a esta texturização permitiriam que uma nova gama de materiais fosse empregada em dispositivos fotovoltaicos. A síntese do BTO forma partículas esféricas de diâmetro de, aproximadamente, 50nm. Variando-se a taxa de deposição através de seus

parâmetros seria possível criar estruturas de ordem submicrométrica ou micrométrica de rugosidade graduada pela sobreposição destas esferas.

Deste modo, sistemas com topografia de superfície controlada podem levar à potencialização de células fotovoltaicas. De uma perspectiva prática, é interessante estabelecer uma correlação entre a topografia da superfície e absorbância. Nesse sentido, a descrição através da função espectral de potência [52] pode trazer informações importantes sobre a influência de estruturas de dimensões distintas sobre a superfície nas propriedades ópticas dos semicondutores [53], tais como índice de refração, espessura óptica e coeficiente de absorção.

A função espectral de potência permite a união de várias técnicas de medida, tais como Microscopia de Força Atômica e Perfilometria Óptica, e medidas realizadas em áreas distintas, proporcionando uma representação completa da topografia da superfície em termos da frequência espacial.

Modelos para espalhamento angular resolvido de luz em superfícies gaussianas [54] utilizam-se da relação com a função espectral de potência com boa concordância experimental. Ao integramos a intensidade de luz espalhada sobre um hemisfério, obtemos naturalmente a dependência do espalhamento total integrado com a rugosidade (r.m.s.), para superfícies lisas, e com a declividade (r.m.s.), para superfícies rugosas na aproximação de *Kirchoff* [54].

Daí o interesse de relacionar estes dois parâmetros estatísticos específicos com a luz absorvida pelo BTO, integrada por uma esfera integradora. Dados empíricos da correlação entre espalhamento e topografia podem lançar luz sobre novas teorias de espalhamento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

O objetivo principal desta dissertação é depositar e caracterizar topograficamente e opticamente os filmes finos de rugosidade e espessura graduadas de *perovskitas* depositados sobre substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor). Visando estabelecer uma correlação entre propriedades topográficas e propriedades ópticas.

2.2 Objetivos Específicos

- Depositar os filmes finos de BTO sintetizado nos substratos de FTO.
- Controlar a rugosidade por meio dos parâmetros de deposição.
- Caracterizar os filmes finos de rugosidade graduada para obter propriedades estatísticas da topografia e comparar com as medidas ópticas.
- Estabelecer correlações entre a rugosidade e a absorbância dos filmes de BTO.

3 METODOLOGIA

Iniciou-se com a síntese do Titanato de Bário realizada através do método Hidrotérmico Assistido por Microondas. Para a identificação do material e confirmação do sucesso da síntese, foi feita a caracterização estrutural por difração de raios-X. Confirmado a obtenção do Titanato de Bário, passou-se para próxima etapa, a deposição dos filmes, caso contrário realizar-se-ia uma nova síntese identificando o erro ocorrido no processo.

Os filmes de Titanato de Bário foram depositados pelo método de *dip-electro-coating*, essa técnica, juntamente com o equipamento, foi desenvolvida para este trabalho nos laboratórios do grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica – CCAF da Ufpel.

A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura-MEV, foi realizada para controle da deposição de BTO sobre o substrato. O controle por MEV, de forma qualitativa, levou a formação dos filmes desejados para este trabalho, filmes estes com espessura e rugosidade graduais.

A caracterização da topografia dos filmes por Interferometria de Luz branca-WLI corroborou com as medidas de MEV e nos forneceu dados estatísticos sobre a topografia. A caracterização por UV-Visível permitiu correlacionar a topografia com as propriedades ópticas. As medidas de refletância e transmitância foram realizadas em um aparato experimental montado no laboratório de óptica do CCAF.

Toda a metodologia está representada no fluxograma da Figura 13.

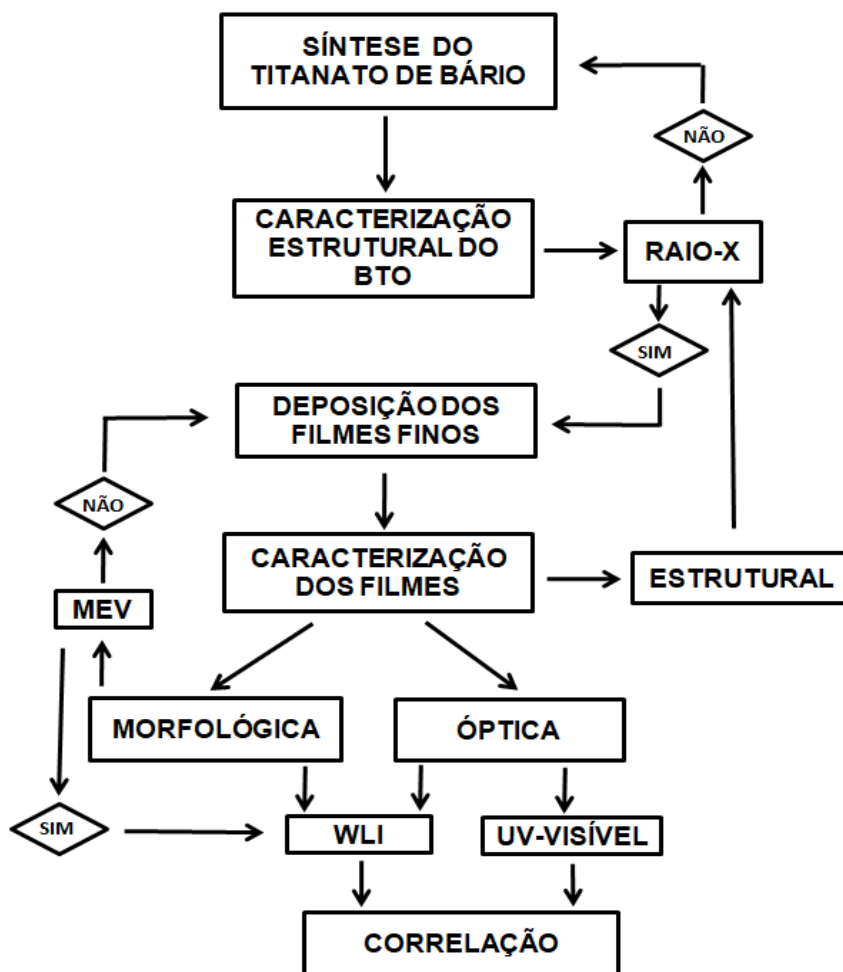


Figura 13 – Fluxograma da organização metodológica.

3.1 Síntese dos Compostos

Para síntese do composto Titanato de Bário (BTO) foram utilizados os reagentes que constam na Tabela 1. Os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas de BTO foram feitos através do método Hidrotérmico Assistido por Microondas (HAM).

Reagentes	Fórmula Química	Formecedor	Pureza* (%)
Isopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Sigma Aldrich	97,00
Cloreto de Bário	$BaCl_2$	Sigma Aldrich	99,99
Hidróxido de Pótassio	KOH	Synth	85,00

Tabela 1 – Reagentes usados para síntese do composto BTO. * Fornecido pelo fabricante.

Para formar a estrutura ABO_3 do composto *perovskita* BTO, o Cloreto de Bário fornece o cátion modificador de rede e o Isopropóxido de Titânio fornece o cátion formador de rede. O Hidróxido de Potássio foi utilizado como agente mineralizador. Agentes mineralizadores são aditivos orgânicos ou inorgânicos utilizados para promover a solubilidade dos reagentes [55].

A preparação da solução precursora segue a seguinte ordem: primeiramente, foi aquecido a 100°C, 120 ml de água deionizada em um béquer. Após fervura, a água foi resfriada até a temperatura ambiente com fluxo de gás Nitrogênio em seu interior, a fim de eliminar o máximo de carbono presente na água, diminuindo assim a formação de fase secundária [55]. Esta quantidade de água representa o montante total que será usada durante síntese. Em outro béquer, 0,3 mols de pastilhas de Hidróxido de Potássio (KOH) (em massa 16,8330 g) foram dissolvidos em 50 ml da água já resfriada com constante agitação e com fluxo de gás Nitrogênio no interior da solução. Como neste caso a reação é fortemente exotérmica, se fez necessário um tempo de espera para que a solução resfriasse até a temperatura ambiente. Em outro béquer, com capacidade de 120 ml, foram dissolvidos 0,01 mols de Cloreto de Bário (em massa 2,4426 g) em 25 ml de água e, em seguida, foram adicionados mais 25 ml de água seguida por 0,01 mols (3,0521 ml) de Isopropóxido de Titânio (por se tratar de um reagente que precipita o hidróxido muito rápido ao ser exposto à umidade, a fim de tornar o processo de manuseio mais rápido, o mesmo foi adicionado com uma pipeta descartável). Após a homogeneização da solução acima, foi adicionada a solução com KOH que estava reservada. Esse processo foi feito em capela, sobre constante agitação e com fluxo de gás Nitrogênio constante dentro da solução.

A solução então foi transferida para o copo reacional de *Teflon*[®], este por sua vez, foi colocado dentro da cela reacional com válvula de segurança e manômetro, vedada hermeticamente para evitar vazamento devido à pressão gerada em seu interior, Figura 14 (a), e acondicionada no forno microondas adaptado para o processo HAM, Figura 14 (b). A Figura 15 mostra o diagrama esquemático do processo de síntese do BTO.

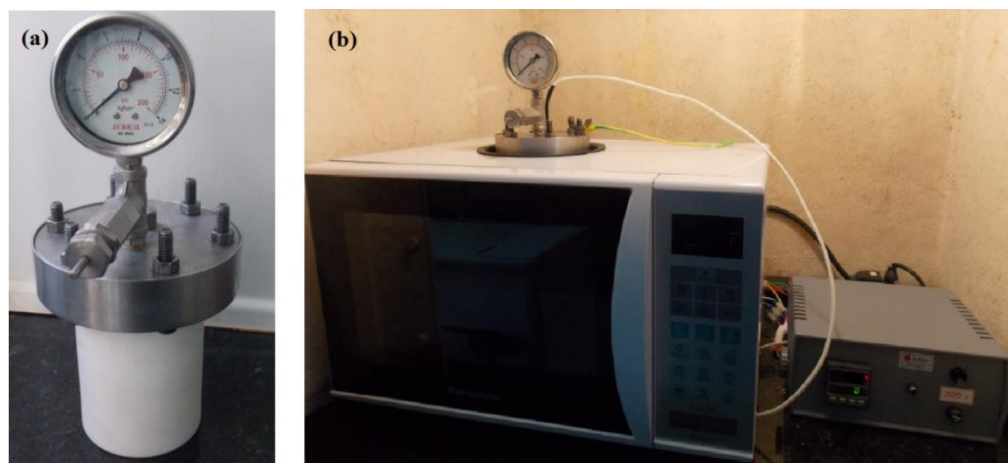


Figura 14 – (a) Cella reacional. (b) Microondas adaptado HAM.

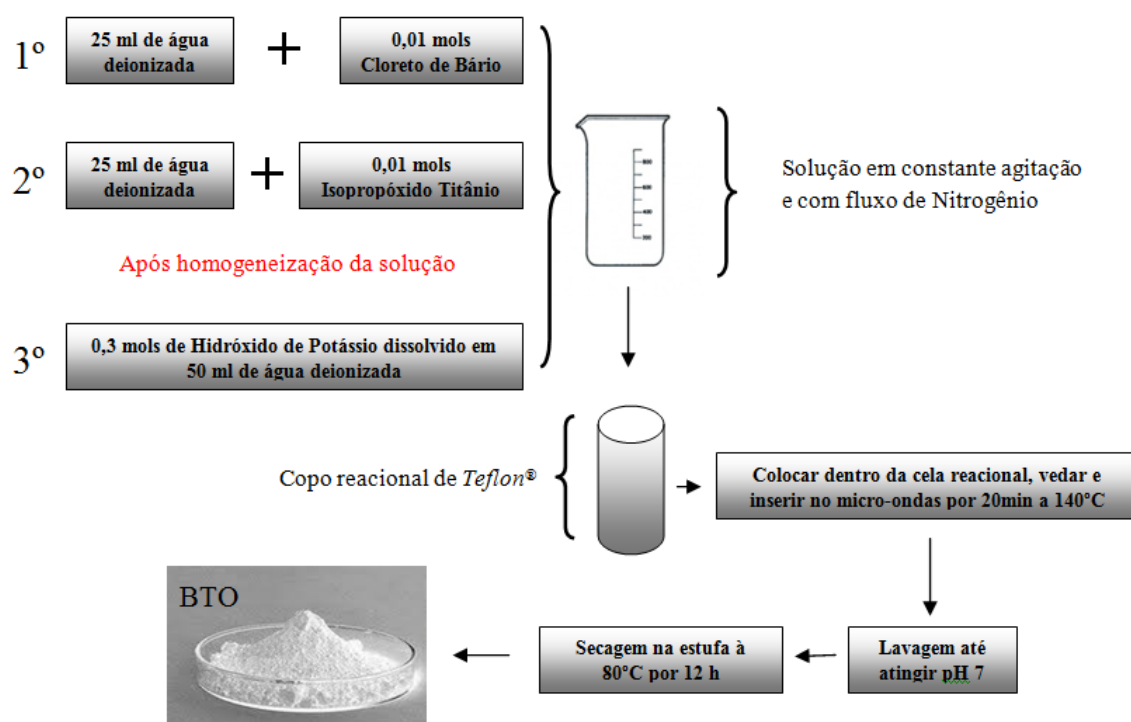


Figura 15 – Diagrama esquemático do processo de síntese do BTO.

Para o procedimento HAM, foi utilizado um forno microondas, marca *Panasonic*[®], modelo MN-S46B, com potência máxima de 800 W e frequência de 2,45 GHz, adaptado com controlador programável de tempo e temperatura (termostato com termopar). Após ter colocado o termopar e fixado o aterramento, se deu início a programação do controlador. Nesta síntese foi utilizada uma rampa de aquecimento de 28 °C/min., até atingir o patamar de 140 °C e manteve-se essa

temperatura por 20 minutos, tendo o processo uma duração de 25 minutos. Este procedimento já foi estudado [55] e garante a obtenção de BTO.

Após a síntese, o sistema foi naturalmente resfriado até a temperatura ambiente. O pó obtido precipitou durante o resfriamento da solução, que apresentava $\text{pH} = 14$. O sobrenadante foi descartado e o material sintetizado foi lavado repetidamente com água deionizada, também descartada, até seu pH atingir valor neutro (~ 7). Por fim, foi feita uma última lavagem com Isopropanol. Após a retirada do Isopropanol, o pó foi colocado para secar em estufa a temperatura de 80°C durante 12 horas. Este material final foi identificado por difração de raios-X e utilizado para todas as deposições descritas abaixo pelo método *Dip-Electro-Coating*, que será discutido em detalhes na seção 5.

3.2 Deposições dos Filmes.

Para a deposição dos filmes finos, preparamos uma solução com concentração mássica de solvente e BTO, de modo a obter filmes mais uniformes possíveis. O solvente com melhor uniformidade na deposição de BTO foi o Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Foram preparadas duas soluções com concentrações em massa de 1%wt e 2%wt de BTO, para uma primeira série de deposições. Para uma segunda série de deposições foram preparadas três soluções com concentrações de 1%wt, 1,5%wt e 2%wt. Para a solução com 1%wt, foram dissolvidos 0,2g de BTO em 19,8g de Isopropanol, para a solução com 1,5%, foram dissolvidos 0,3g de BTO em 19,7g de Isopropanol e para a solução de 2%wt, foram dissolvidos 0,4g de BTO em 19,6g de Isopropanol.

As soluções preparadas permaneceram em constante agitação por 15 minutos, e, posteriormente, foram colocadas no ultrassom por um período de duas horas à temperatura aproximada de 45°C , para maior dispersão das partículas. Após a verificação da homogeneidade da suspensão, a solução foi colocada no equipamento de deposição, onde já estava instalado o suporte com substrato de FTO devidamente fixado. O pH destas soluções ficou em torno de 6.

A velocidade de entrada do substrato de FTO na solução foi fixada em 1 mm/s. Variou-se a velocidade de retirada do substrato da solução precursora de Isopropanol e BTO. O tempo de imerso seguiu uma série temporal de 2^n , onde $n = 1$,

2, 3, 4 e 5, ficando as espessuras associadas aos tempos de 2, 4, 8, 16 e 32 minutos. Após a retirada dos substratos de FTO com os filmes de BTO depositados foram levados a estufa à temperatura de 110°C para secarem por 15 minutos

4 CARACTERIZAÇÕES

4.1 Difração de Raios-X (DRX)

O raios-X é uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e com comprimento de onda pequeno, da ordem do espaçamento atômicos dos sólidos. Quando uma onda encontra obstáculos capazes de provocar espalhamento, providos de regularidade e quem tenham um espaçamento que seja compatível em magnitude ao comprimento de onda, pode ocorrer o fenômeno da difração. Um feixe de raios-X incidindo em um material cristalino pode provocar difração e interferência construtiva como resultado da sua interação com uma série de planos atômicos paralelos. A relação matemática entre as distâncias d dos planos cristalinos e os máximos de intensidade cristalinidade de difração dos raios-X no cristal é dada pela Lei de Bragg, Equação (4.1.1) [56].

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad (4.1.1)$$

onde n representa um número inteiro que normalmente assume valor 1 para raios espalhados consecutivamente. Para d é a distância interplanar, λ e θ o máximo valor de n é tal que $n\lambda/(2d) \leq 1$.

Para identificar a fase estrutural da amostra sintetizada, utilizou-se a difração de raios-X realizada em um difratômetro com câmara para temperatura criogênicas, da marca Bruker, modelo D8 Advance. A fonte de raios-X é um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K α_1), potência máxima de 1,6 kW (40 kV x 40 mA) e detector do tipo cintilador (SC) do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da FURG (CEME-SUL), Figura 16. As amostras foram varridas com um feixe de raios-X num intervalo de 20 ° a 80 ° no modo 2θ .



Figura 16– Difratoograma de Raios-X do CEME-SUL.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As primeiras caracterizações morfológicas dos filmes depositados nos substratos de FTO foram analisadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, Jeol, JSM - 6610LV, com micro sonda de EDS do Centro de Microscopia Eletrônica do Sul da FURG (CEME-SUL), Figura 17. A técnica de MEV permitiu que as características morfológicas do material depositado nos substratos fossem estudadas, como o tamanho de partícula, a formação de aglomerados, uniformidade da superfície dos filmes e a existência de defeitos macroscópicos (por exemplo, trincas). Esta técnica permitiu uma avaliação inicial a respeito das deposições dos filmes finos de BTO feitas apenas por *Dip-coating*. Através das imagens geradas pelo MEV, as deposições dos filmes passaram a ser feitas por *Dip-electro-coating*, também caracterizadas com a mesma técnica, como será discutido mais tarde.

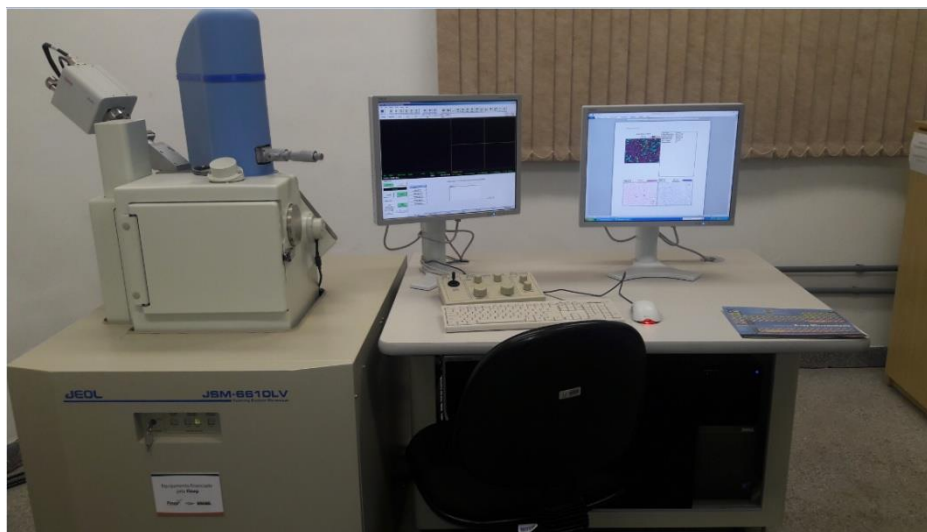


Figura 17– Microscópio Eletrônico de Varredura do CEME-SUL.

4.3 Interferometria de Luz Branca

As caracterizações morfológicas das superfícies dos filmes finos de BTO por interferometria de luz branca foram feitas no Perfilômetro Óptico da marca *Bruker*, modelo *Contour GT* que usa a interface *Vision64™* da *Bruker*, do Laboratório Lamas da Universidade Federal do Rio grande do Sul - UFRGS, Figura 18. O interferômetro de luz branca consiste em uma fonte de luz policromática, que tem seu feixe posteriormente dividido por um semiespelho. Um dos feixes reflete no espelho liso de referência e outro reflete na amostra rugosa. Ao reencontrarem-se os feixes formam uma imagem interferométrica cuja amplitude dos máximos de intensidade irá variar conforme a variação de caminho óptico, como discutido na seção 1.8.

A intensidade resultante é detectada por um dispositivo de carga acoplada ou CCD (*Charge Coupled Device*). Teremos a maior amplitude do máximo de intensidade quando os caminhos ópticos do ponto da superfície da amostra e da referência forem iguais. O CCD detecta esse máximo de amplitude conforme um piezoelétrico varia a posição da amostra em relação ao divisor de feixe. Como isso é feito em todos os pontos da amostra simultaneamente, cria-se um mapa tridimensional da superfície [40]. A Figura 19 ilustra o esquema do interferômetro de luz branca.

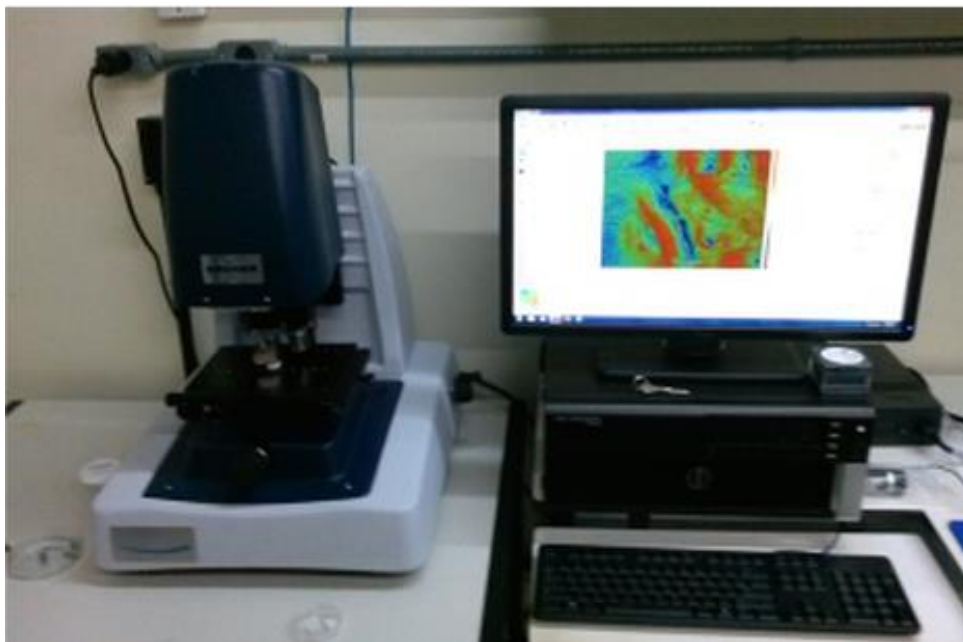


Figura 18– Perfilômetro Óptico do LAMAS da UFRGS.

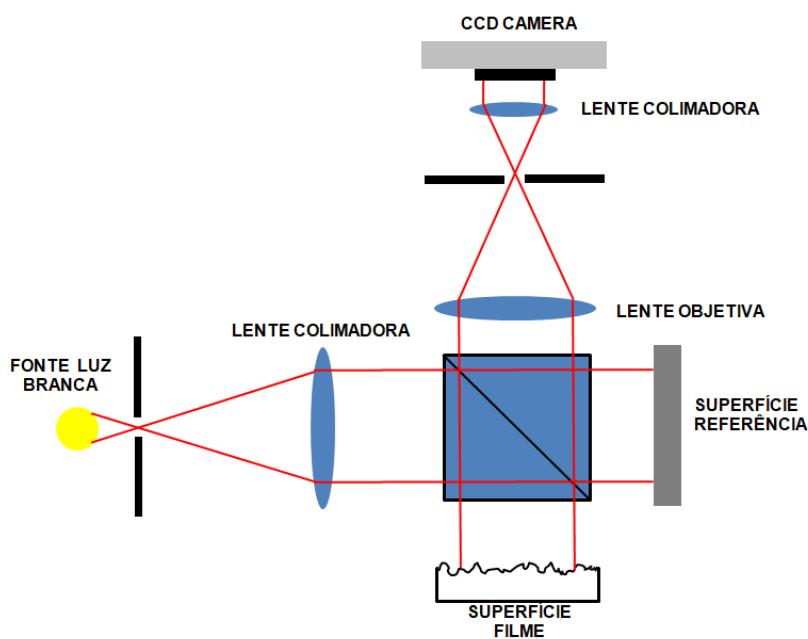


Figura 19 – Ilustração do esquema do interferômetro de luz branca (adaptada [57]).

4.4 Espectroscopia de UV-Visível

As medidas de refletância e transmitância foram realizadas em um aparato experimental montado para esse trabalho no laboratório de óptica nas dependências da Universidade Federal de Pelotas – UFPEL, conforme a Figura 20.

Uma fonte luminosa marca *Ocean Optics* e modelo DH-2000, gerou luz policromática que foi transportada por fibra óptica até uma esfera integradora da marca *ThorLabs*, série IS200 e modelo IS200-4. A luz incidiu sobre a amostra e foi transmitida ou refletida após múltiplas reflexões na parede da esfera e transportada por meio de uma fibra óptica até um espectrômetro marca *Stellar Net Ince modelo BLUE-Wave spectrometer Overview*. Que digitalizou os dados, enviando para o software no computador.

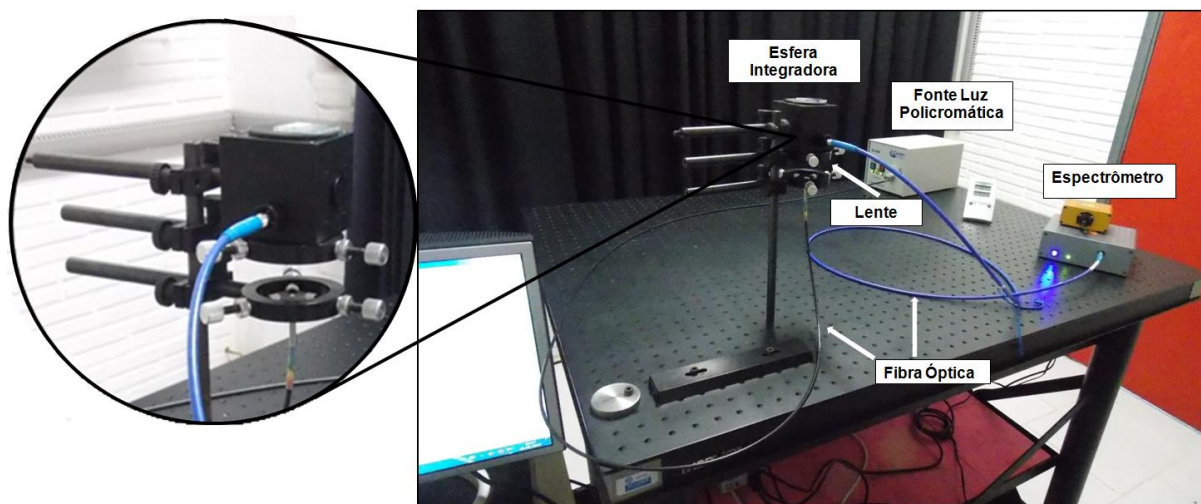


Figura 20 – Sistema Óptico para medidas de Refletância e Transmitância.

Para realizar as medidas de transmitância o aparato instrumental foi montado de acordo com a ilustração mostrada na Figura 21. A luz policromática foi transmitida da fonte por uma fibra óptica que estava fixa no suporte, (o sistema de suporte aparece claro no detalhe da Figura 20), preso ao poste de sustentação do aparato sobre a esfera. Onde a máxima transmitância foi aferida com o feixe de luz incidindo direto na esfera integradora pela porta de entrada do feixe e a referência escura com a entrada do espectrômetro fechada. O substrato foi colocado entre a esfera e a fibra com o feixe incidente. O lado do substrato que foi depositado o filme de BTO recebeu diretamente o feixe espectral incidente. A transmitância (T) nesse caso é dada pela razão entre o fluxo espectral transmitido e o fluxo espectral incidente.

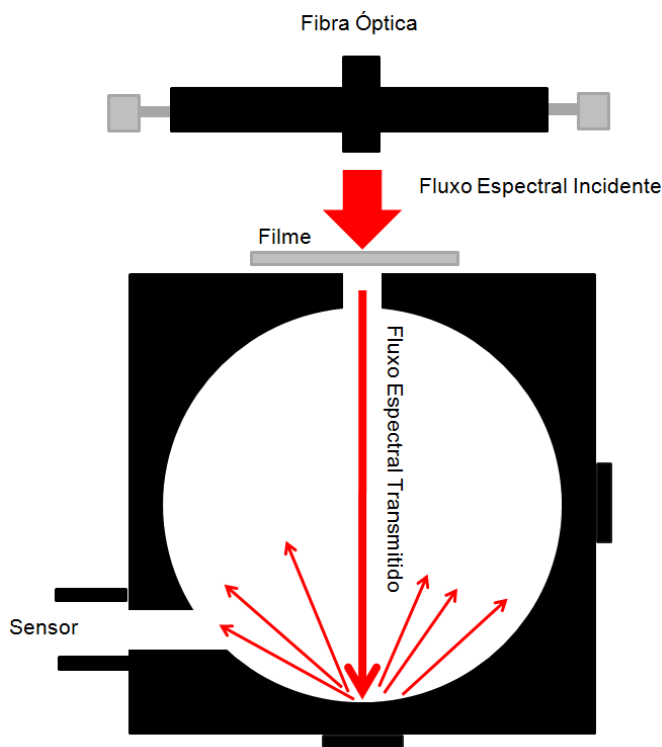


Figura 21– Ilustração da montagem do aparato para medida da transmitância.

Para realizar as medidas de refletância o aparato instrumental foi montado de acordo com a ilustração mostrada na Figura 22. A luz policromática foi transmitida da fonte por uma fibra óptica que estava fixa no suporte. No caso da medida de refletância o feixe de luz foi incidido por baixo da esfera. Para colimar o feixe foi colocada uma lente biconvexa, com distância focal de aproximadamente cinco centímetros, entre o feixe de luz e a entrada da esfera integradora, com é mostrado na ilustração da Figura 22. Para a medida de refletância o substrato foi colocado na parte superior da esfera, com o filme de BTO virado para baixo e posicionado na entrada. A refletância (R) nesse caso é dada pela razão entre o fluxo espectral refletido e o fluxo espectral incidente.

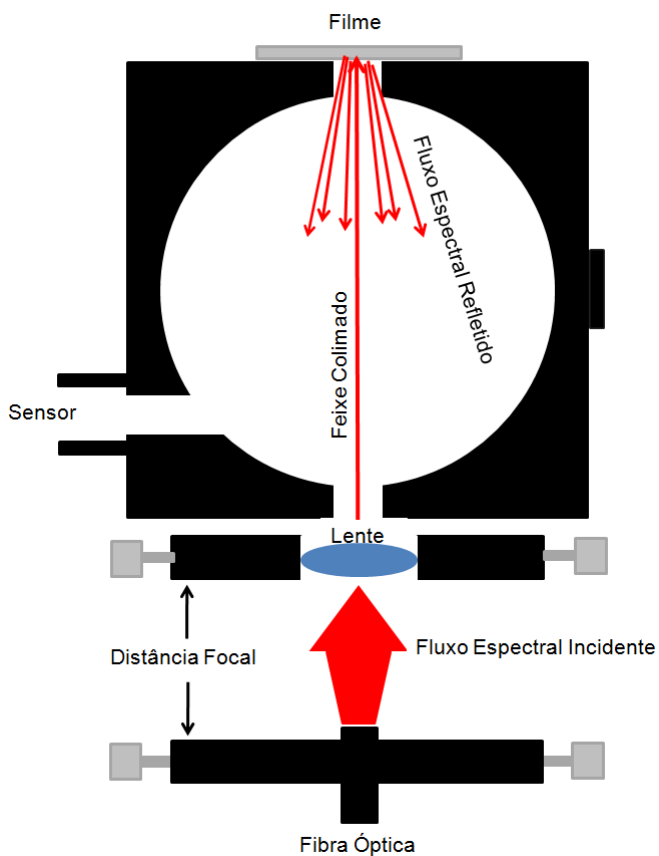


Figura 22 – Ilustração da montagem do aparato para medida da refletância.

As medidas de transmitância e refletâncias são mostradas no capítulo de resultados e discussões, na forma de gráficos. Os gráficos estão divididos de acordo com as séries de amostras realizadas para este trabalho.

5 PROJETO DO EQUIPAMENTO *DIP-COATER*

Como o objetivo de depositar o BTO sobre substratos de FTO. Construímos um equipamento para recobrimento por imersão *Dip-Coater*. Optamos por esse método de deposição pela simplicidade e baixo custo no do processo de construção, além da uniformidade e reprodutibilidade que esse método de recobrimento fornece.

5.1 Definição do projeto

Como visto no item 1.4, o crescimento de filmes finos pelo método de *dip-coating* a partir de solução precursora consiste do movimento de imersão e retirada do substrato na solução com suavidade e desprovido de vibrações. Além dos movimentos de imersão e retirada, o tempo de permanência do substrato também é importante para formação do filme. Uma forma mais simples de atender essas necessidades é controlar os três parâmetros utilizando um motor de passo interfaceado com o computador. O objetivo é transformar o movimento rotacional controlado em movimento linear de subida e descida controladas.

Na Figura 23 é mostrada a base de um microscópio antigo, onde o mecanismo de pinhão-cremalheira (denominado de cabeçote) possibilita a transformação de rotação do pinhão em um movimento retilíneo da cremalheira.

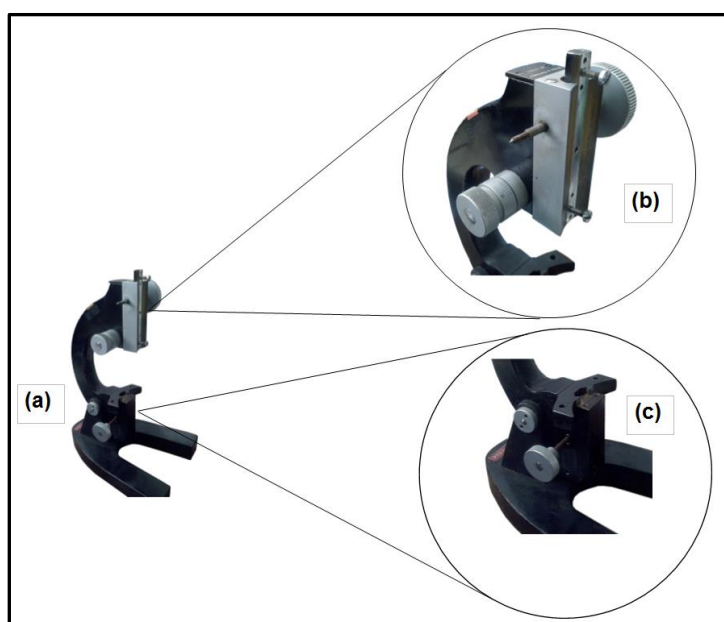


Figura 23– (a) base do microscópio antigo, (b) cabeçote superior e (c) cabeçote inferior.

O controle é feito pelo motor através de polias e correia. No cabeçote superior é preso o substrato, para o movimento automatizado de subir e descer, no cabeçote inferior, é colocado o recipiente contendo a solução, o movimento de subida e descida é manual. O movimento do cabeçote inferior é utilizado para determinar o quanto o substrato deve ser introduzido na solução.

5.2 Montagem mecânica do *dip-coater*.

A Figura 24 é um desenho esquemático do equipamento, onde são mostrados alguns detalhes. O motor foi fixado em um suporte confeccionado em chapa de aço e fixado na base do microscópio, detalhe (a). No cabeçote superior foi colocado um suporte com rosca ajustável para fixação do substrato, detalhe (b). No cabeçote inferior foi adaptada uma plataforma em alumínio para suporte e posicionamento do recipiente da solução em relação ao substrato, detalhe (c).

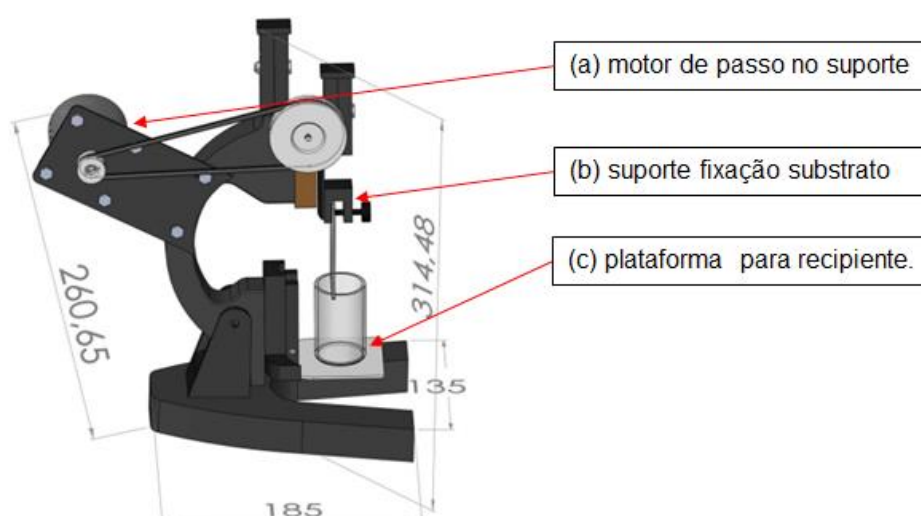


Figura 24 – Desenho esquemático do *dip-coater*.

A Figura 25 é um desenho esquemático do equipamento, onde também são mostrados alguns detalhes. Fixado na base do microscópio foi colocado um suporte com dois receptores ópticos, detalhe (a), juntamente com um suporte no cabeçote superior contendo um emissor óptico, detalhe (b), os sensores são para definir o início e fim de curso do cabeçote superior. O detalhe (c) mostra a correia acionadora. As polias tanto a do motor quanto a do cabeçote superior foram usinadas em *Tecnil/Nylon 6*, detalhe (d).

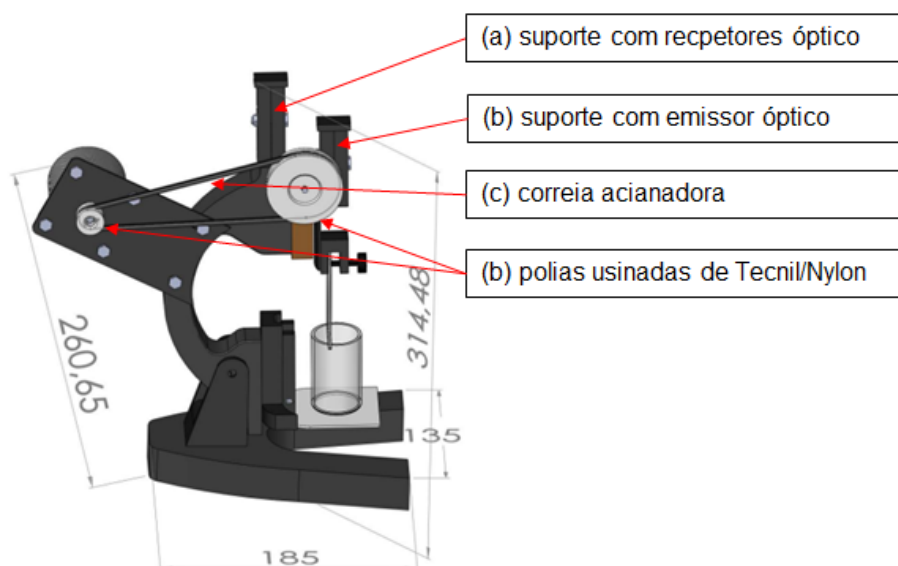


Figura 25– Desenho esquemático do *dip-coater*.

5.3 Dispositivo de controle do *Dip-Coater*.

O motor de passo é um tipo especial de motor de corrente contínua, construído de maneira que seu eixo avance apenas uma fração de circunferência a cada pulso de tensão, o eixo rotaciona $1,8^\circ$ a cada pulso, num total de 200 passos para dar uma revolução. O computador é utilizado para fazer o interfaceamento operador-equipamento, o *software* utilizado é o Arduino, também conhecido como Arduino IDE (ambiente de desenvolvimento Arduino), por possuir características como: ambiente de desenvolvimento de fácil utilização e por se tratar de um *software* livre. O programa de aplicação foi escrito em linguagem C. O sistema controla a velocidade de descida, velocidade de subida e tempo de imersão, atingindo velocidades de subida e retirada do substrato da solução inferiores a 0,1 mm/s.

5.4 Equipamento *Dip-Coater*.

Para construir o *dip-coater* utilizamos o chassi de um microscópio antigo da Carl-Zeiss. As figuras 26 e 27 mostram o equipamento operacional, com o detalhamento de acordo com o projeto proposto.



Figura 26– Vista da lateral direita do equipamento operacional.



Figura 27 – Vista da lateral direita do equipamento operacional.

O equipamento de recobrimento por imersão construído usa a plataforma do microscópio para sustentação do motor de passo que move a cremalheira através de um sistema de polias. O pequeno passo do motor e a relação de diâmetros das polias reduzem as vibrações mecânicas oriundas do motor permitindo a deposição de filmes muito finos. Dois sensores ópticos controlam o limite de atuação da cremalheira definindo também a posição inicial do substrato para deposição. Uma

base móvel também foi adaptada para dar suporte ao recipiente que contém o líquido para imersão. Os sistemas eletromecânicos são controlados via Arduino que, por sua vez, é interfaceado com o computador.

Através do interfaceamento, é possível aperfeiçoar o processo de deposição pelo controle fino de velocidade de descida, subida e tempo de imersão do substrato na solução precursora. A Figura 28 mostra a forma da interface para a inserção dos dados inseridos pelo usuário para que o programa execute o processo de deposição dos filmes. O programa permite ainda salvar os parâmetros da deposição.



Figura 28 – Forma da porta de entrada dos dados para o processo de deposição dos filmes.

O equipamento para recobrimento por imersão foi calibrado através de um segundo sistema óptico para acuidade das velocidades de imersão e retirada.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura primeiras análises.

Testou-se as primeiras deposições no equipamento de recobrimento por imersão com diferentes concentrações em um número de camadas variadas, realizando a secagem do filme a 110 °C, a cada deposição.

Com o objetivo de analisar a uniformidade e a adesão do recobrimento por imersão sobre o substrato, realizou-se a caracterização por MEV.

As Figuras 29 (a, b, c, d, e, f) mostram imagens de MEV de uma série de filmes finos depositados pelo método de *dip-coating*. Foi utilizada a solução com concentração de 2%wt de BTO e velocidade de entrada de 1 mm/s para todos os filmes. As imagens (a, b, c) são de 8, 10 e 12 camadas, respectivamente, com velocidade de retirada (v_r) de 1 mm/s. As imagens (d, e, f), são de 8, 10 e 12 camadas, respectivamente, com velocidade de retirada de 4 mm/s.

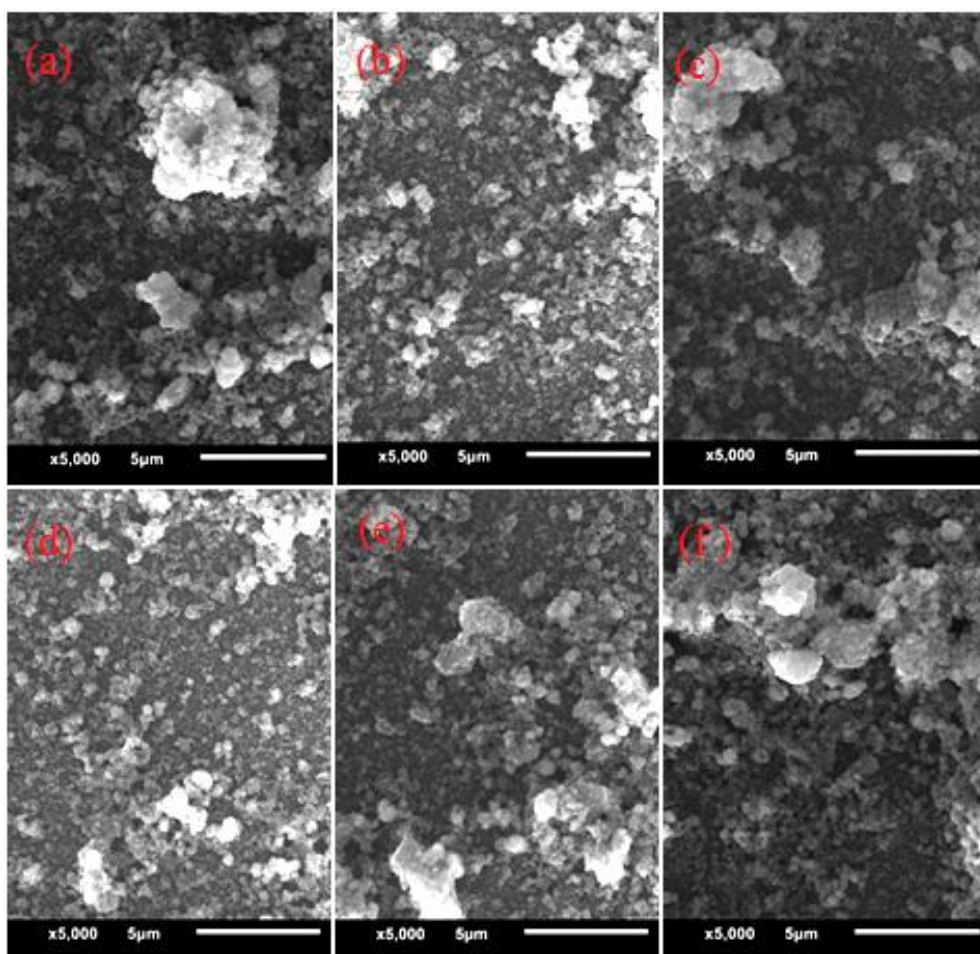


Figura 29 – Filmes finos de BTO depositados por *dip-coating*. (a) 8 camadas, $v_r = 1$ mm/s. (b) 10 camadas, $v_r = 1$ mm/s. (c) 12 camadas, $v_r = 1$ mm/s. (d) 8 camadas, $v_r = 4$ mm/s. (e) 10 camadas, $v_r = 4$ mm/s. (f) 12 camadas, $v_r = 4$ mm/s.

Os filmes obtidos com o método de *dip-coating* apresentaram um caráter aleatoriamente uniforme no recobrimento dos substratos, porém, formaram filmes pouco espessos. O que pôde ser verificado visualmente pela alta transmitância. É possível, também, visualizar o substrato em todas as imagens da figura 29, apesar do grande número de deposições. Para esses filmes depositados pelo método *dip-*

coating, não foi possível realizar as medidas de espessura via WLI, dado que estes não possuíam espessura suficiente para tanto.

Isto fica evidenciado pela falta de recobrimento do substrato na Figura 30, onde se apresentam filmes com somente uma deposição.

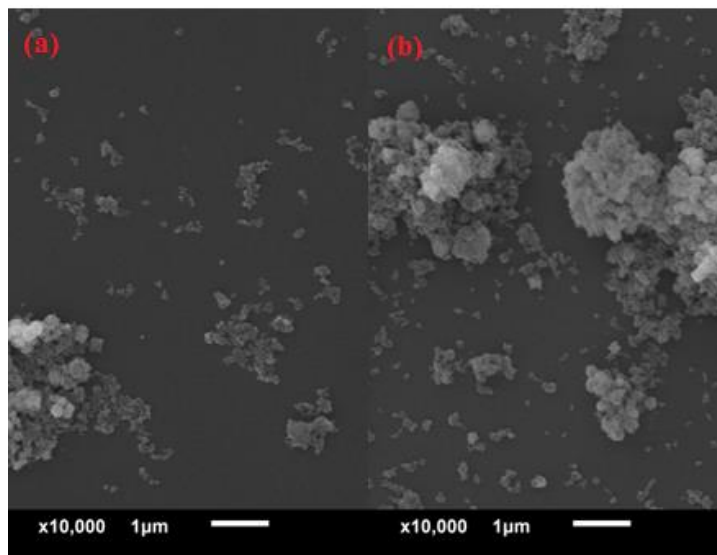


Figura 30 – Filmes de BTO. (a) Velocidade de retirada de 1mm/s, o filme (b) Velocidade de retirada de 4mm/s.

Na figura 30 fica evidenciada também a dimensão nanométrica das estruturas de BTO sintetizadas, bem como sua união em aglomerados micrométricos cujos tamanhos parecem depender da concentração. O filme (a) tem velocidade de retirada de 1 mm/s, o filme (b) tem velocidade de retirada de 4 mm/s. As imagens de MEV mostram que a velocidade de retirada do substrato da solução pode ter influência direta na quantidade de BTO depositado e, logo, na topografia.

Como objetivo de aumentar a adesão, testamos também deposições realizadas por eletroforese (EPD) que se mostraram visualmente mais espessas, porem não uniformes, impossibilitando uma aferição precisa da topografia e das propriedades ópticas.

5.6 Transformando o Dip-Coater em *Dip-Electro-Coater*.

As análises das deposições dos filmes finos de BTO por MEV revelaram-se uma das mais importantes para este trabalho. Tornaram-se a referência para o desenvolvimento do método deposição de filmes finos por *dip-electro-coating*.

Através do MEV foi possível fazer uma análise dos filmes finos de BTO, depositados somente pelo método de *Dip-Coating*. Os filmes obtidos através dessa

técnica apresentaram boa uniformidade, porém baixa adesão e, portanto, pouca espessura. Por outro lado a técnica de eletroforese apresentou boa adesão, e uma péssima uniformidade.

Optamos então por unir as duas técnicas para conciliar adesão e uniformidade. Assistimos o sistema de deposição por imersão com um sistema de eletroforese (EPD). A união das duas técnicas propiciou duas características desejáveis: uniformidade e maior variação da espessura. Não se encontra registro desta nova técnica na literatura. O sistema batizado de *Dip-Electro-Coating* (DEC), Figura 31, é composto por uma fonte de tensão (DC) ajustável, um suporte para substrato contendo os eletrodos, presos verticalmente e adaptado no *Dip-Coater*, detalhe (a).

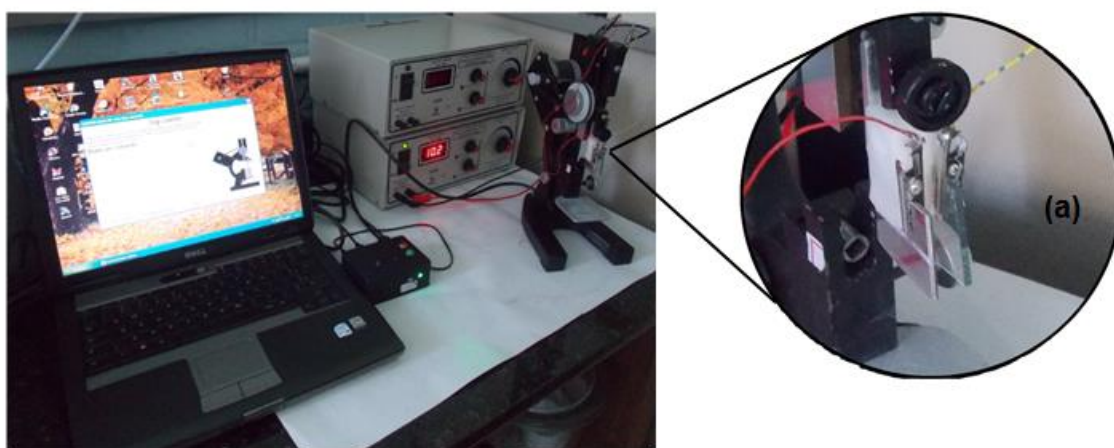


Figura 31– Sistema de *dip-electro-coating*, (a) suporte para substrato.

O suporte que fixa o eletrodo com o contra eletrodo foi confeccionado em *Technyl/Nylon 6*, por se tratar de um isolante elétrico. Já o contra eletrodo foi confeccionado em aço inox, com dimensões de aproximadamente 30 mm x 30 mm x 3 mm. Como elétrodos, utilizados para as deposições dos filmes finos, foram utilizados lâminas de FTO, com as mesmas dimensões do contra eletrodo de aço inox. O contra eletrodo de aço inox e os substratos de FTO foram fixados e mantidos a uma distância de 8 mm um do outro.

Para aplicar a diferença de potencial no contra eletrodo de inox e no substrato de FTO, foram utilizados dois fios com presilhas denominadas de “jacaré”. As garras

foram presas nos eletrodos conforme se vê no detalhe (a) da Figura 31. Por sua vez, os fios foram conectados a fonte de tensão.

5.7 Deposição dos Filmes por *Dip-Electro-Coating*.

Para a deposição dos filmes finos alguns parâmetros foram fixados: a ddp da fonte em 10 V e a velocidade de entrada dos eletrodos (substrato de FTO) na solução em 1 mm/s. O tempo de imersão, tempo de exposição dos eletrodos a diferença de potencial, seguiu uma série temporal de 2^n , onde $n= 1, 2, 3, 4$ e 5 . Ficando as espessuras associadas aos tempos de 2, 4, 8, 16 e 32 minutos, respectivamente.

Observou-se que para estas soluções de Isopropanol e BTO, as partículas se depositavam no ânodo, mostrando que estas adquiriram carga superficial positiva, de acordo com o potencial Zeta. Após a retirada dos eletrodos da solução, (substratos de FTO) com os filmes de BTO depositados, estes foram levados a estufa à temperatura de 110°C para secarem por 15 minutos. Foram feitas diversas soluções com concentrações distintas para deposição dos filmes. As concentrações escolhidas foram de 1%wt, 1,5%wt e 2%wt. A Figura 32 mostra uma série temporal de filmes finos de BTO para concentração 2%wt.

É possível através de uma inspeção visual, qualitativa, verificar a uniformidade e a espessura maior, dos filmes de BTO obtidos com a nova técnica, em relação aos filmes obtidos com a nova técnica. Parece haver uma redução da transmitância conforme o aumento do tempo de deposição, como é possível verificar na Figura 32.

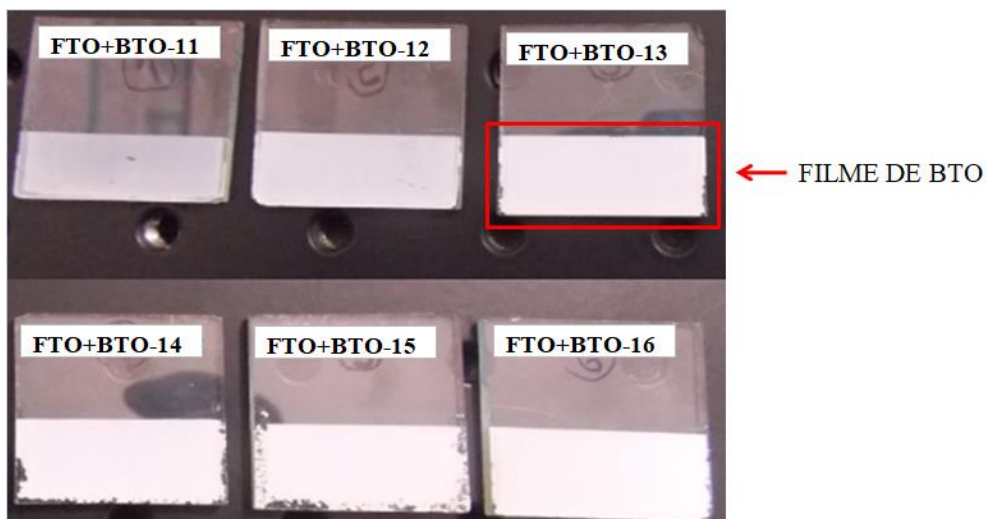


Figura 32 – Série temporal de filmes finos de BTO para concentração 2%wt.

Para esse trabalho, foram produzidas duas amostragens de filmes. Para a primeira amostragem, foram produzidas 12 amostras para as concentrações de 1%wt e 2%wt, 6 amostras para cada concentração. Para a segunda amostragem foram produzidas 18 amostras para as concentrações 1%wt, 1,5%wt e 2%wt, sendo 6 amostras para cada concentração.

Os filmes foram identificados como consta na Tabela 2, onde é mostrada a identificação dos filmes finos de BTO conforme a concentração, o tempo de exposição dos eletrodos a diferença de potencial quando imersos na solução precursora e a velocidade de retirada destes eletrodos da solução.

CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO 1% wt EM ISOPROPANOL		
Filme de BTO (Identificação)	Tempo de deposição (Minutos)	Velocidade de retirada (mm/s)
FTO+BTO=01	2	1
FTO+BTO=02	4	1
FTO+BTO=03	8	1
FTO+BTO=04	16	1
FTO+BTO=05	32	1
FTO+BTO=06	16	4
FTO+BTO=01U	2	1
FTO+BTO=02U	4	1
FTO+BTO=03U	8	1
FTO+BTO=04U	16	1
FTO+BTO=05U	32	1
FTO+BTO=06U	16	4

CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO 2% wt EM ISOPROPANOL		
Filme de BTO (Identificação)	Tempo de deposição (Minutos)	Velocidade (mm/s)
FTO+BTO=11	2	1
FTO+BTO=12	4	1
FTO+BTO=13	8	1
FTO+BTO=14	16	1
FTO+BTO=15	32	1
FTO+BTO=16	16	4
FTO+BTO=11U	2	1
FTO+BTO=12U	4	1
FTO+BTO=13U	8	1
FTO+BTO=14U	16	1
FTO+BTO=15U	32	1
FTO+BTO=16U	16	4
CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO 1,5% wt EM ISOPROPANOL		
Filme de BTO (Identificação)	Tempo de deposição (Minutos)	Velocidade (mm/s)
FTO+BTO=21	2	1
FTO+BTO=22	4	1
FTO+BTO=23	8	1
FTO+BTO=24	16	1
FTO+BTO=25	32	1
FTO+BTO=26	16	4

Tabela 2 – Identificação dos Filmes Finos de BTO, em relação a concentração em massa, velocidade de retirada e tempo de imersão. Depositados por *dip-electro-coating*.

Os filmes depositados foram analisados por MEV.

5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura segundas análises.

A Figura 33 mostra o MEV de filmes de uma série temporal de 2, 4, 8, 16, e 32 minutos de imersão respectivamente, para a solução de 2%wt de BTO, depositados por *DEC*, com diferença de potencial de 10 V aplicado nos eletrodos e velocidade de entrada e retirada de 1 mm/s.

Através das imagens de MEV, observou-se que a deposição do BTO nos substratos de FTO, formou filmes macroscopicamente uniformes, compactos e com topografia diferenciada conforme o aumento no tempo de deposição. Também é

possível observar, o surgimento algumas fissuras na superfície conforme aumento da espessura dos filmes.

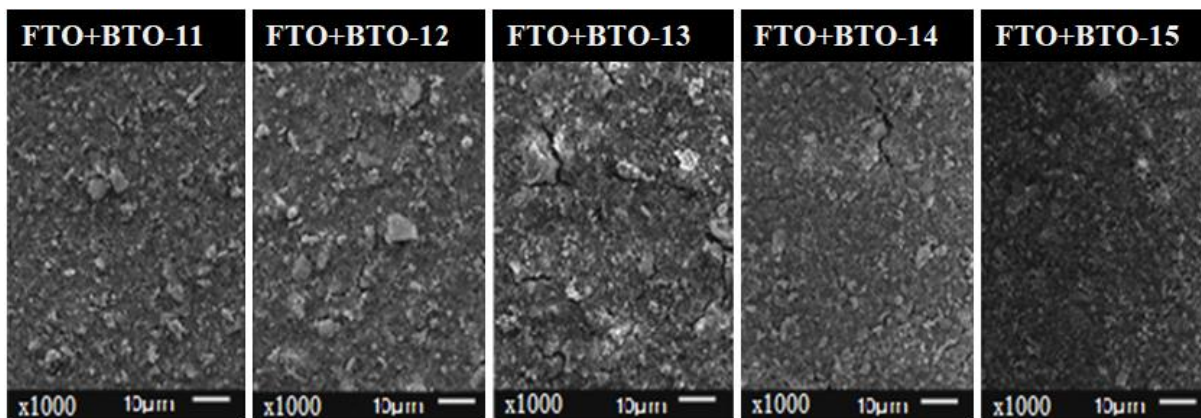


Figura 33 – Filmes de BTO, série temporal de 2, 4, 8, 16, e 32 min. de imersão respectivamente da esquerda para direita.

A inspeção visual das imagens da figura de 32 e das imagens de MEV da Figura 33 mostra que é possível obter filmes com uma boa uniformidade, compactos, com recobrimento total da superfície do substrato e com topografia distinta. Satisfaz-se assim nosso segundo objetivo: a deposição de filmes de BTO sobre o substrato de FTO com espessura e rugosidade graduada.

6 RESULTADO E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentar-se-á os resultados e discussões obtidos durante a realização deste trabalho. Inicia-se o trabalho com a síntese do BTO pelo método HAM. A caracterização da estrutura DRX aferiu o sucesso da síntese das nanopartículas de BTO. Uma vez obtido o composto desejado, realizou-se a deposição do pó disperso em Isopropanol, via *dip-coating*. Com esse intuito, o equipamento pra realizar a deposição foi projetado, construído e calibrado, apresentando desempenho superior aos equipamentos comerciais. Uma medida de MEV mostrou a baixa adesão das nanopartículas de BTO no substrato. Desenvolveu-se uma nova técnica de deposição que associava a uniformidade do recobrimento com a alta adesão da eletroforese em um processo batizado de DEC (*Dip-Electro-Coating*). Caracterizações de MEV e WLI corroboram uniformidade e a boa adesão ao substrato possibilitando a variação dos parâmetros topográficos, como rugosidade e espessura. Desta forma, foi possível comparar as propriedades topográficas de filmes com a rugosidade e a espessura graduada de filmes de BTO sobre FTO com suas propriedades ópticas. Por sua vez, essas propriedades ópticas foram caracterizadas através de uma esfera integradora em um aparato experimental montado justamente para este fim. Mostrar-se-á a seguir todo esse processo de caracterização em detalhes.

6.1 Caracterização Estrutural do Titanato de Bário.

Realizou-se o DRX do pó sintetizado a fim de observar a sua estrutura. Na Figura 34 é apresentado o difratograma das nanopartículas de BTO (em preto), obtidas através do HAM. Em vermelho, estão representados os planos cristalinos da ficha cristalográfica JCPDS Nº 31-0174, referente à fase cúbica do BTO. O difratograma corrobora a formação do BTO. Há ainda, a formação da fase secundária de carbonato de Bário referente a um pico de baixa intensidade próximo a ($\sim 22^\circ$) (Carbonato de Bário-BaCO₃). Esta fase secundária, apesar da pouca intensidade, decorre da existência de dióxido de carbono tanto na atmosfera, quanto no meio da reação, sendo difícil de ser evitada. Mesmo em água deionizada e mantendo-se fluxo constante de gás Nitrogênio, ainda persiste a difusão do dióxido

de carbono da atmosfera para o meio aquoso, além da contribuição oriunda do próprio precursor de Titânio que também possui carbono na sua estrutura ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$).

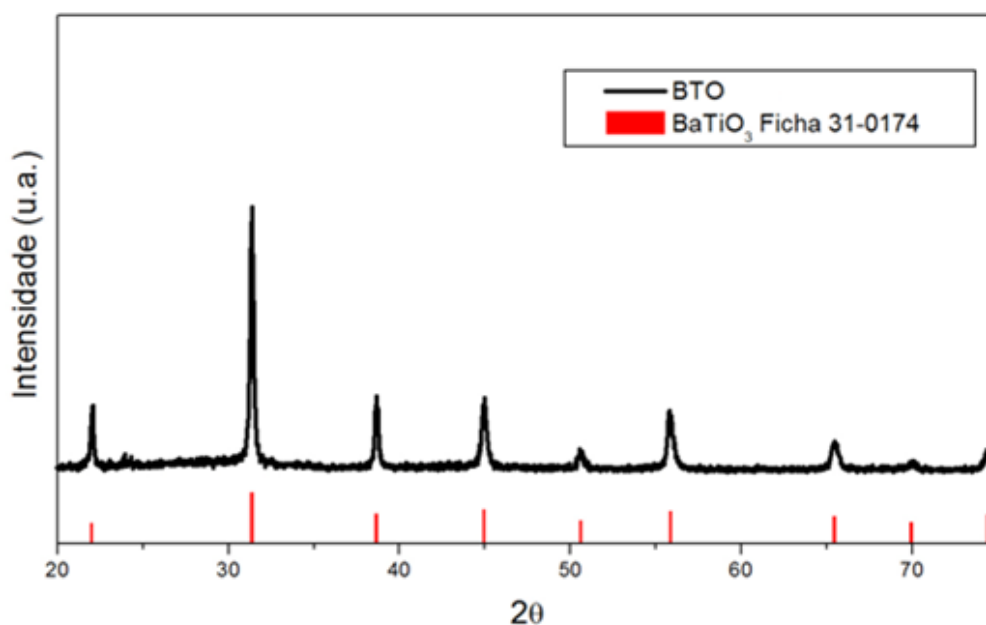


Figura 34 – Difratoograma de raios-X realizado para o (BaTiO_3) – BTO.

Pode-se dizer que se obteve com sucesso o Titanato de Bário, pelo método HAM.

Em um trabalho futuro será realizado o difratograma nos filmes depositados com BTO para verificar se houve alteração estrutural. Espera-se que o resultado do difratograma não se altere com o uso do solvente Isopropanol na solução para deposição dos filmes. Como os filmes secaram em estufa a 110°C (o ponto de ebulição Isopropanol é 82,5 °C conforme dados da Associação Brasileira da Indústria Química, – ABIQUIM), o Isopropanol e a umidade foram, provavelmente, eliminados, restando somente o BTO depositado nos substratos de FTO. Se o difratograma após a deposição for semelhante ao da Figura 34, evidenciar-se-á que a deposição dos filmes finos por DEC é um processo meramente físico. Assim teremos certeza que as propriedades ópticas que estamos estudando são oriundas somente do BTO.

6.2 Interferometria de Luz Branca – WLI.

Uma das mais importantes caracterizações para esse trabalho é a interferometria de luz branca. Essa técnica nos fornece dados qualitativos e quantitativos da topografia, possibilitando traçar uma correlação entre propriedades topográficas e ópticas nos filmes finos de BTO. Para o tratamento dos dados obtidos na interferometria foi utilizado o *software Gwyddion*. Este software possibilita o cálculo da rugosidade e da declividade (r.m.s.).

Inicia-se apresentando os dados da primeira série de deposições a partir dos mapas tridimensionais onde foram calculadas as rugosidades e declividades, bem como se apresentará uma análise qualitativa da deposição. Posteriormente, os mapas tridimensionais do degrau entre o filme e o substrato a partir dos quais calcularemos a espessura do nosso filme, serão apresentados. Os dados serão mostrados na Tabela 3. Os resultados da segunda série de deposição serão apresentados nessa mesma ordem e os resultados serão mostrados na tabela 4.

Os gráficos 1 e 2 representam os mapas tridimensionais das superfícies dos filmes finos de BTO da primeira série de deposições, de acordo com os parâmetros de deposição apresentados na Tabela 2.

Observando os gráficos é possível inferir que a interferometria de luz branca resolve de maneira adequada a superfície, apesar de apresentar alguns pontos não resolvidos. Analisando as imagens de forma qualitativa é possível observar que os filmes apresentam uniformidade no recobrimento do FTO, corroborando com as imagens de MEV. Não parece haver gradiente de espessura nos filmes, indicando uma uniformidade em relação à espessura, o que fica nítido nos gráficos 3 e 4, que representam o degrau entre o filme e o substrato (excluindo-se as bordas).

Para verificar o comportamento da rugosidade na superfície dos filmes, foi extraído o desvio médio quadrático (r.m.s.) da altura e da declividade em toda a área da superfície como pretendido com as Equações (1.7.1) e (1.7.2), respectivamente. Nos filmes com ambas as concentrações, de 1%wt e 2%wt, é possível verificar uma tendência de aumento da rugosidade. Também é possível verificar para ambas as concentrações, que os três primeiros filmes obtiveram um aumento mais intenso na rugosidade em relação aos três últimos filmes de acordo com o tempo de deposição. As superfícies depositadas com a maior concentração apresentam maior

rugosidade. Isso pode ser explicado pela maior taxa de deposição devido à concentração da solução de 2%wt conter uma quantidade maior de partículas em suspensão. A concentração de 2%wt deve acumular material mais rapidamente sobre a superfície e gerando estruturas maiores sobre ela.

Ainda é possível verificar no gráfico 2, referente ao filme FTO+BTO=15, a formação de fissuras, muito provavelmente associadas a grande espessura deste filme. Formação de fissuras em filmes espessos é muito comum durante o processo de secagem.

Verificamos também a influência da velocidade de retirada na rugosidade entre os filmes FTO+BTO-04 e FTO+BTO-05 para a concentração de 1%wt e os filmes FTO+BTO-14 e FTO+BTO-16 para concentração de 2%wt. A velocidade de retirada parece aumentar a rugosidade para uma dada concentração e tempo de deposição fixos.

No processo de DEC, uma maior velocidade de retirada implica em um filme mais espesso durante o processo de escoamento. Logo, mais material estará disponível sobre o substrato durante o processo de evaporação, o que favorece a formação de estruturas maiores sobre a superfície.

Parece possível obter uma rugosidade graduada através da variação da velocidade de retirada e da concentração da solução.

Vamos agora analisar as espessuras dos filmes através dos gráficos 3 e 4, que mostram o degrau entre o filme e o substrato. De forma qualitativa e quantitativa já é possível observar o crescimento da espessura dos filmes com os tempos de deposição para as duas concentrações.

Nos gráficos é possível ver duas superfícies distintas, a da direita, acima, é o filme de BTO e a da esquerda abaixo é o substrato de FTO. Para estabelecer de forma quantitativa a espessura dos filmes foi feita a diferença entre a média da altura dos filmes e a média da altura do substrato, esta última foi ajustada como referência (altura zero). Esta diferença entre as duas médias é a espessura (h) do filme mostrada na coluna 4 da Tabela 3.

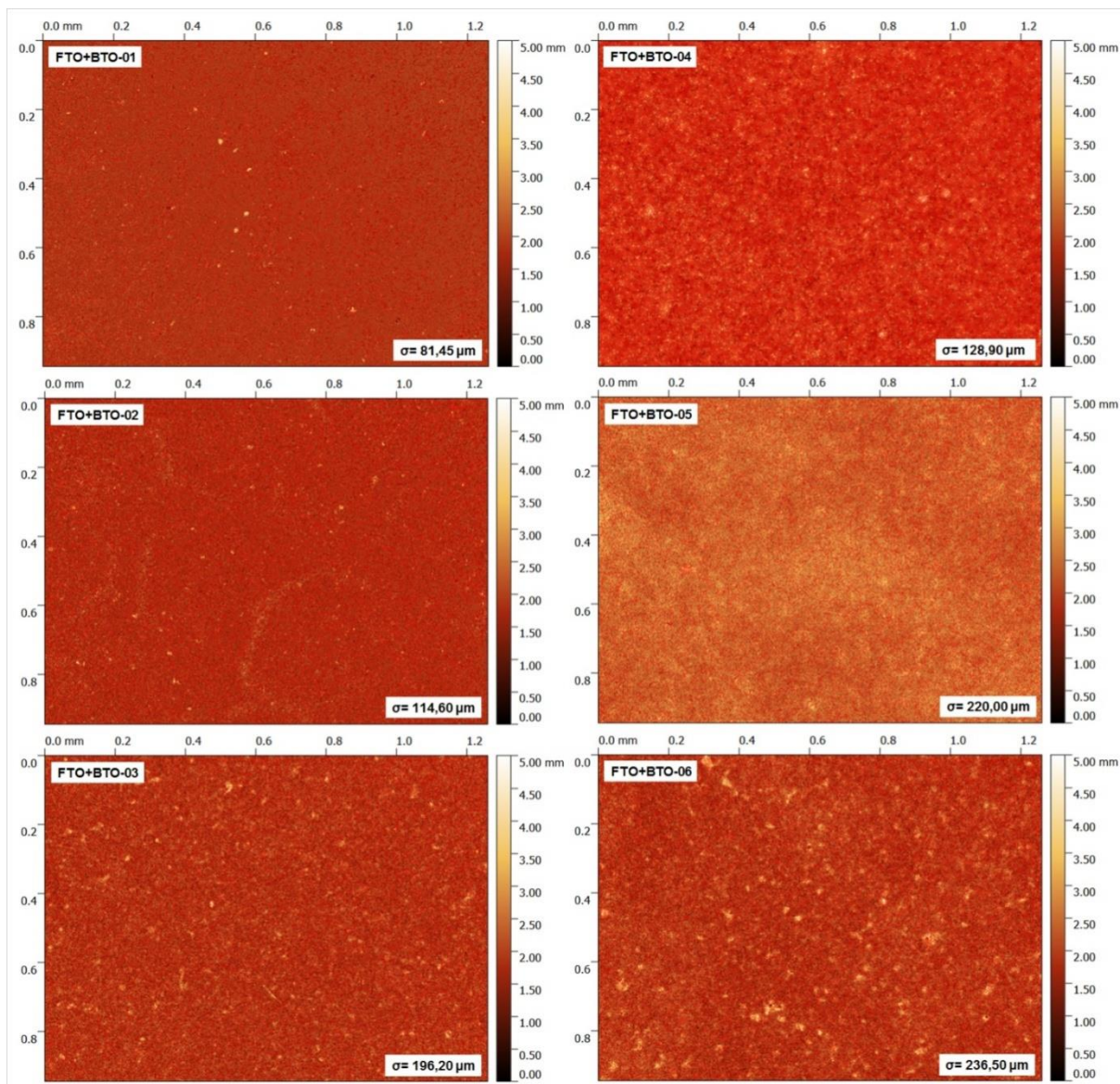


Gráfico 1 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 1%wt, primeira série.

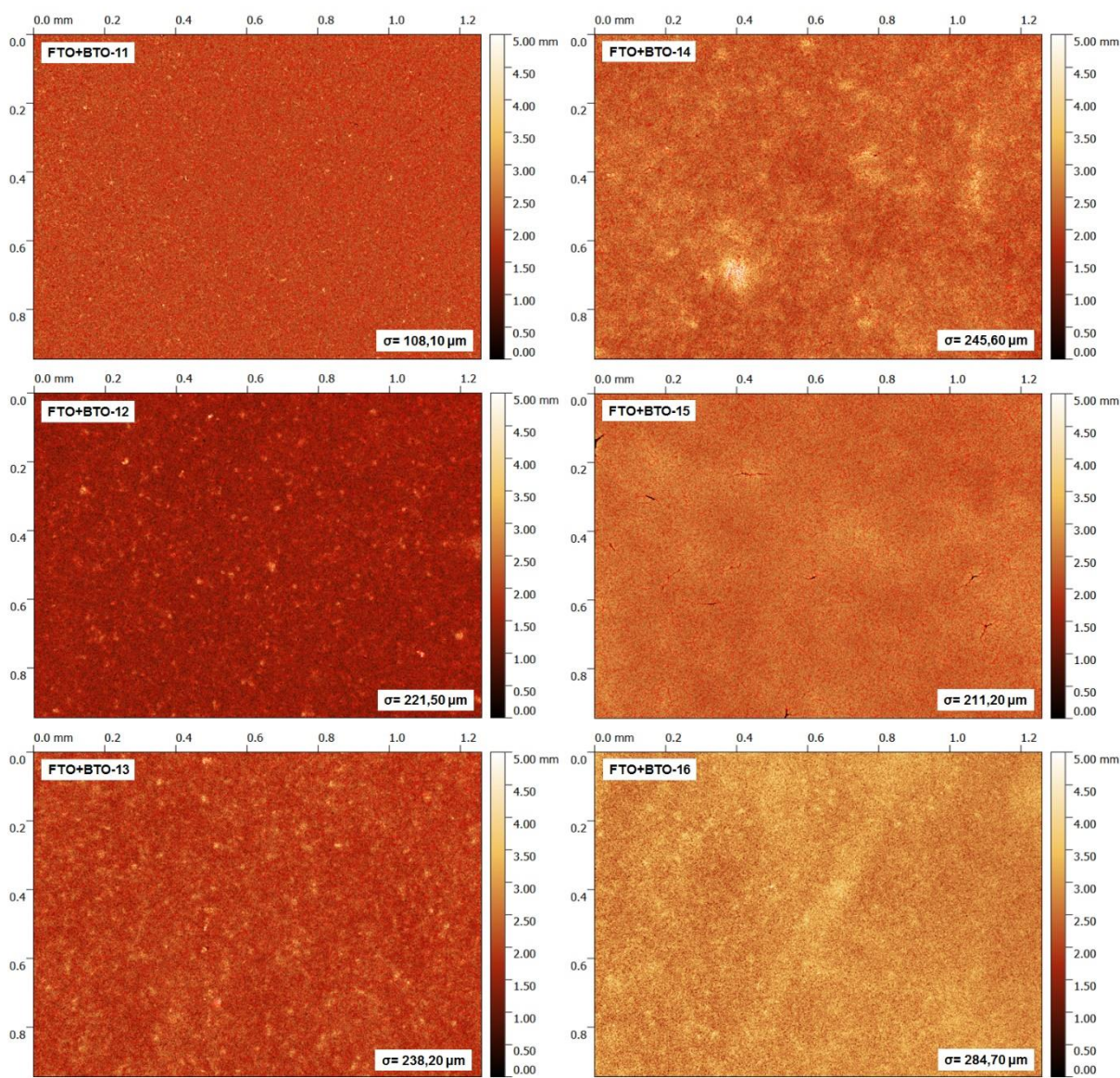


Gráfico 2 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 2%wt, primeira série.

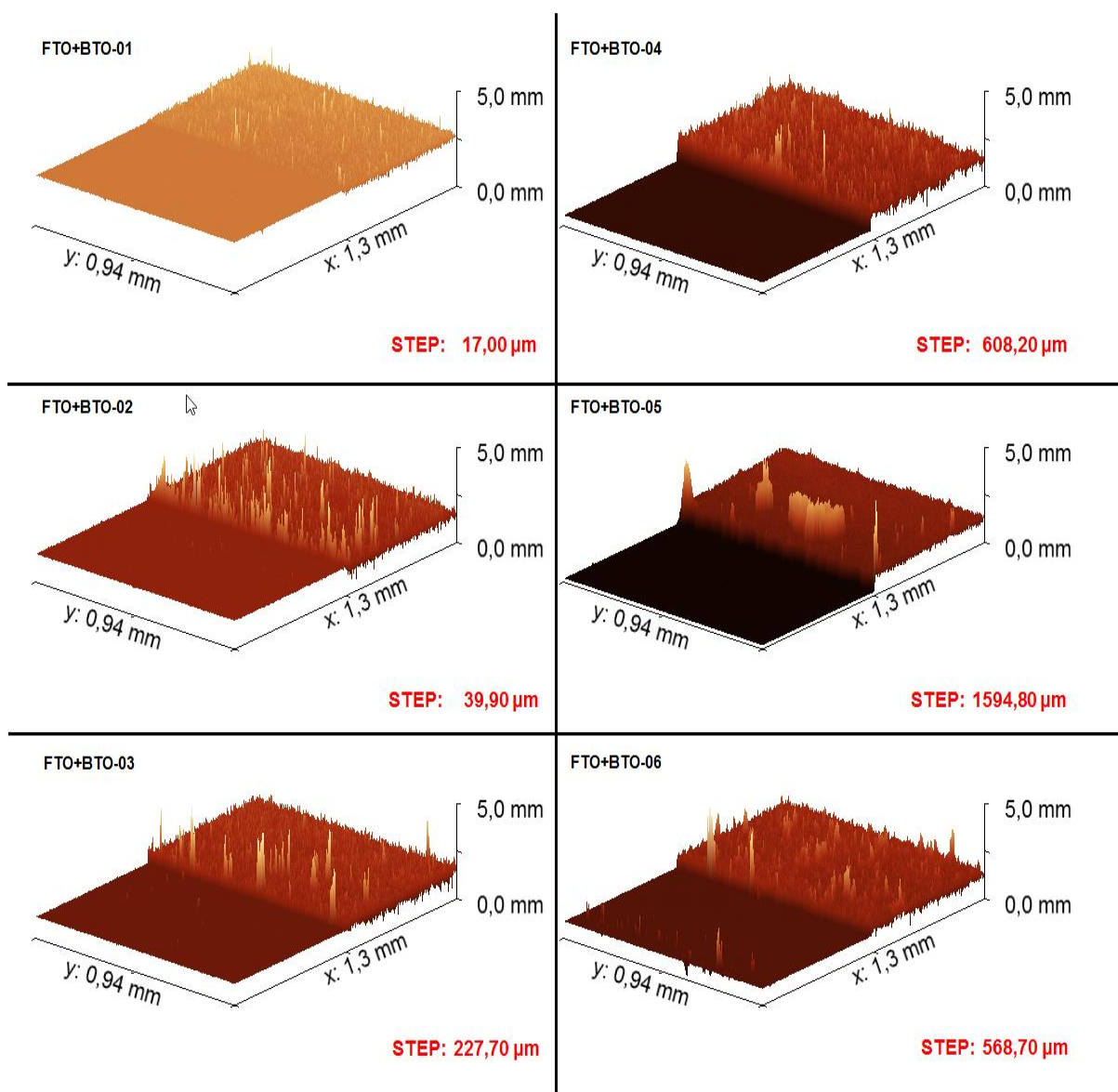


Gráfico 3 – Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 1%wt, primeira série.

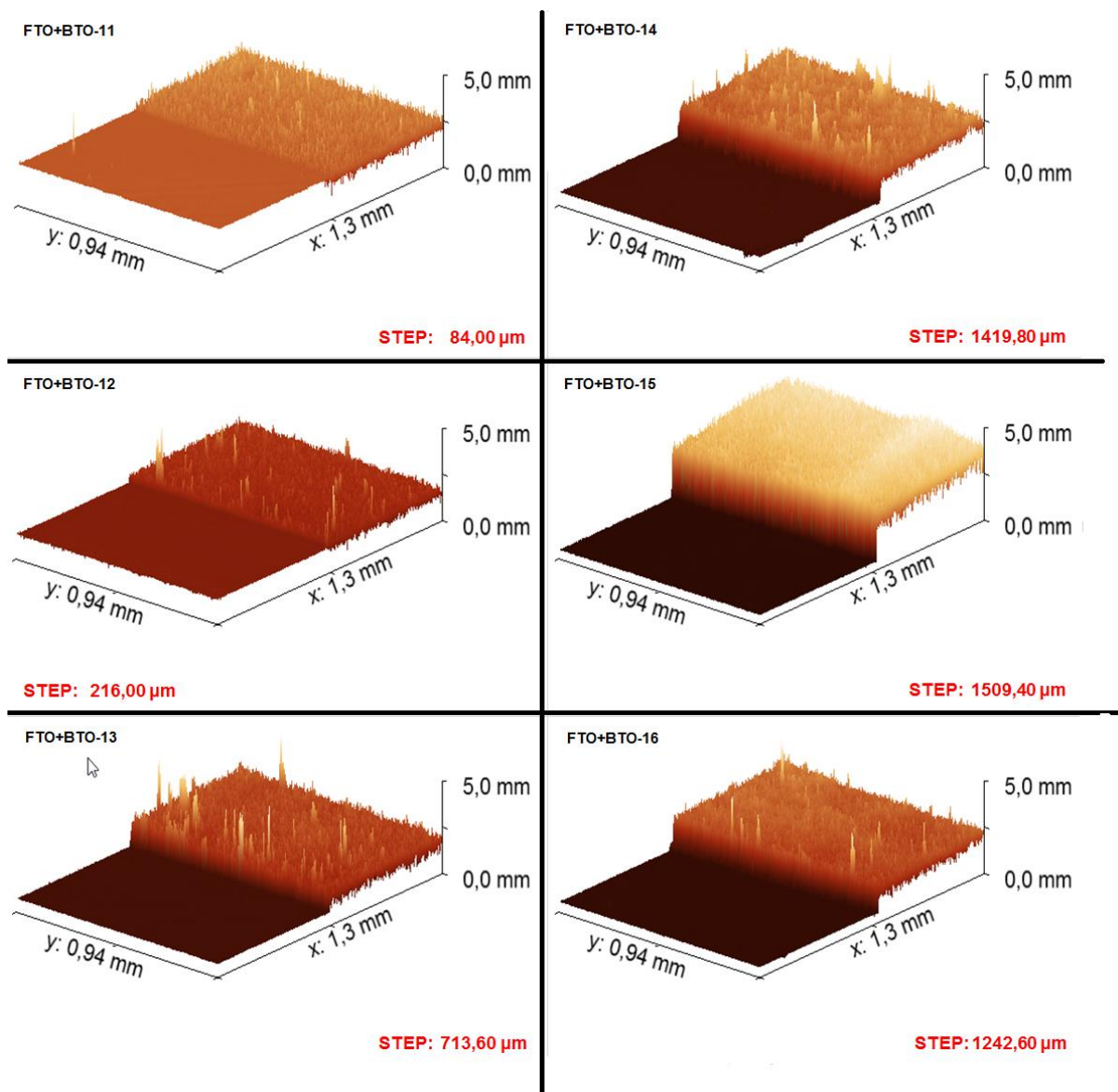


Gráfico 4 – Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 2%wt, primeira série.

FILME	RUGOSIDADE r.m.s. σ (μm)	DECLIVIDADE r.m.s. σ'	ESPESSURA (μm)
CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO 1% wt EM ISOPROPANOL			
FTO+BTO=01	81 \pm 13,34	45 \pm 4,35	17 \pm 25,57
FTO+BTO=02	114 \pm 10,75	63 \pm 4,35	39 \pm 32,51
FTO+BTO=03	196 \pm 15,95	100 \pm 4,79	227 \pm 29,36
FTO+BTO=04	128 \pm 14,29	40 \pm 3,42	608 \pm 53,69
FTO+BTO=05	220 \pm 21,01	100 \pm 5,39	1594 \pm 39,28
FTO+BTO=06	236 \pm 40,79	102 \pm 5,52	568 \pm 56,86
CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO 2% wt EM ISOPROPANOL			
FTO+BTO=11	108 \pm 06,89	61 \pm 3,79	84 \pm 75,85
FTO+BTO=12	221 \pm 25,14	106 \pm 5,30	216 \pm 44,58
FTO+BTO=13	238 \pm 71,80	111 \pm 6,27	713 \pm 49,61
FTO+BTO=14	245 \pm 42,82	111 \pm 5,45	1419 \pm 28,97
FTO+BTO=15	211 \pm 19,60	112 \pm 6,66	1509 \pm 67,44
FTO+BTO=16	284 \pm 11,54	168 \pm 8,37	1242 \pm 98,22

Tabela 3 – Parâmetros de caracterização dos Filmes de BTO, da primeira série.

Para verificar a reprodutibilidade do processo de deposição foi realizada uma segunda série através do DEC de filmes com as concentrações 1%wt, 2%wt e uma concentração de 1,5%wt. É possível verificar nos gráficos 5, 6 e 7, que representam o mapa topográfico da segunda série, o mesmo crescimento da rugosidade com os tempos de deposição. Porém, quando comparados com a primeira série as rugosidades mostraram-se, de modo geral, menores. Os valores de rugosidade e declividade são apresentados na Tabela 3.

Também é possível verificar nos gráfico 5, 6 e 7, referente aos filmes FTO+BTO=06U, FTO+BTO=25, FTO+BTO=15U, respectivamente, a formação de fissuras, muito provavelmente, associadas a grande espessura desse filme. No caso do filme FTO+BTO=6U a maior rugosidade, em relação aos demais de mesma concentração da segunda série, pode ter favorecido o aparecimento de fissuras apesar de ser o segundo filme mais espesso.

Vamos analisar os degraus de segunda série mostrados nos gráficos 8, 9 e 10. A espessura neste caso foi calculada da mesma forma que os da primeira série e apresenta o crescimento gradual como tempo de deposição.

Se comparados com os da primeira série apresentam de modo geral espessura menor. A concentração de 1%wt da segunda série não parece ter

alterado a espessura de modo significativo em relação à primeira série, enquanto que na concentração de 2%wt a diferença de espessura é visível.

Uma possível explicação da discrepância da espessura e rugosidade entre as séries é o fato de termos negligenciado algumas variáveis, como umidade e temperatura da sala de deposição durante o processo. A temperatura da sala de deposição pode ter influenciado na evaporação da solução, alterando sua viscosidade e conseqüentemente alterando as propriedades de espessura e rugosidade dos filmes.

Porém, como visto na primeira série de deposições, os filmes na segunda série mantiveram uma característica interessante: para uma mesma concentração os filmes tiveram um crescimento gradual na espessura e na rugosidade.

Para uma maior reprodutibilidade dos filmes finos pode ser necessário um controle mais rigoroso nas condições de deposição.

Também é possível verificar a influência da velocidade de retirada na rugosidade entre os filmes FTO+BTO-04U e FTO+BTO-06U para a concentração de 1%wt e os filmes FTO+BTO-14U e FTO+BTO-16U para concentração de 2%wt, na segunda série de deposições. Ambos apresentam uma diferença na rugosidade e espessura entre si para uma mesma concentração e diferença de rugosidade e espessura entre as concentrações.

Na concentração de 1,5% essa variação não ocorreu de forma gradual. Para uma melhor análise e confirmação dessa diferença é necessário realizar uma nova série temporal de deposições para esta concentração.

Mesmo assim, comparando as duas séries de deposições com concentrações distintas é possível obter uma rugosidade e espessura graduadas através da variação da velocidade de retirada e da concentração da solução.

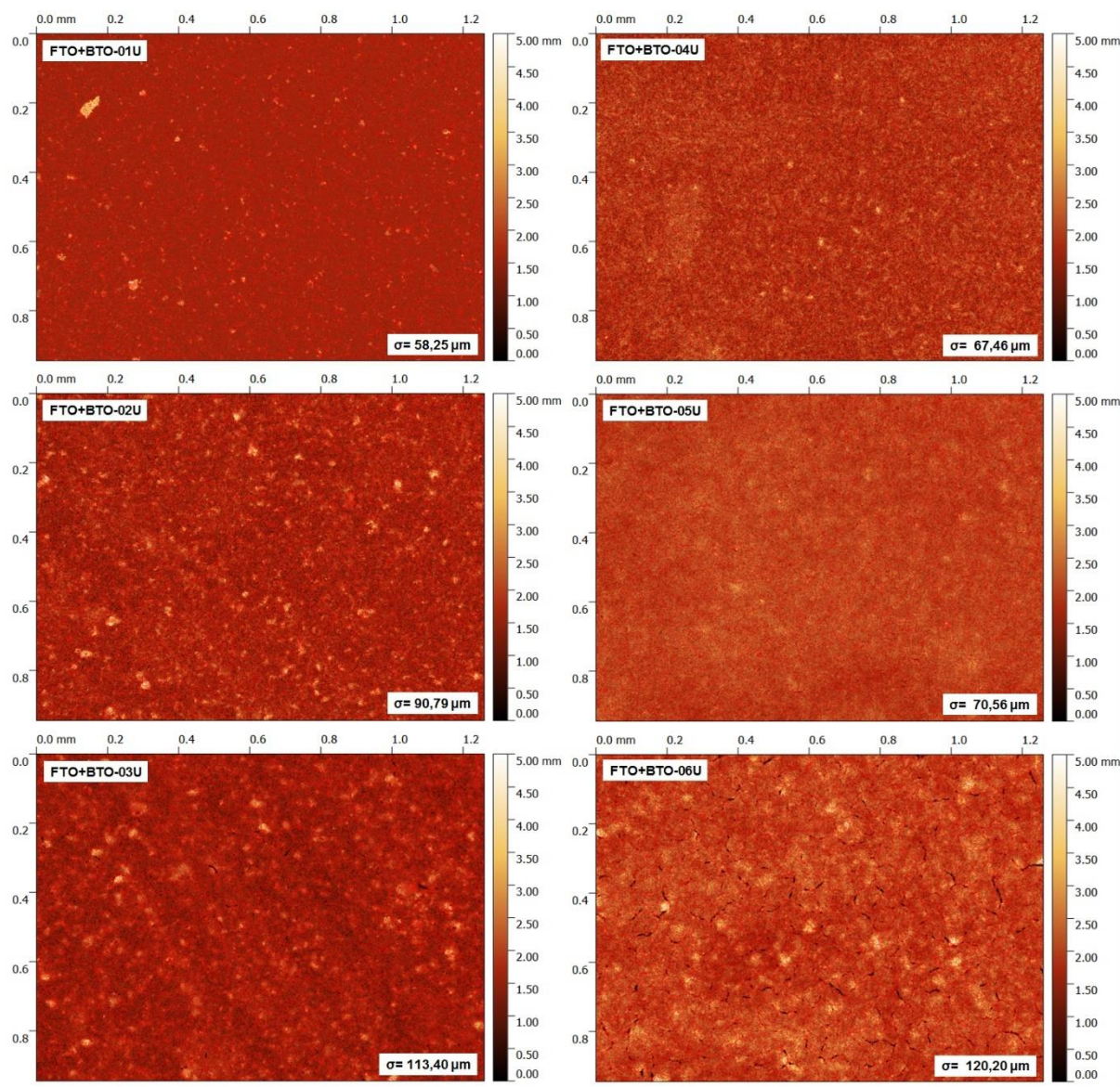


Gráfico 5 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 1 %wt, segunda série.

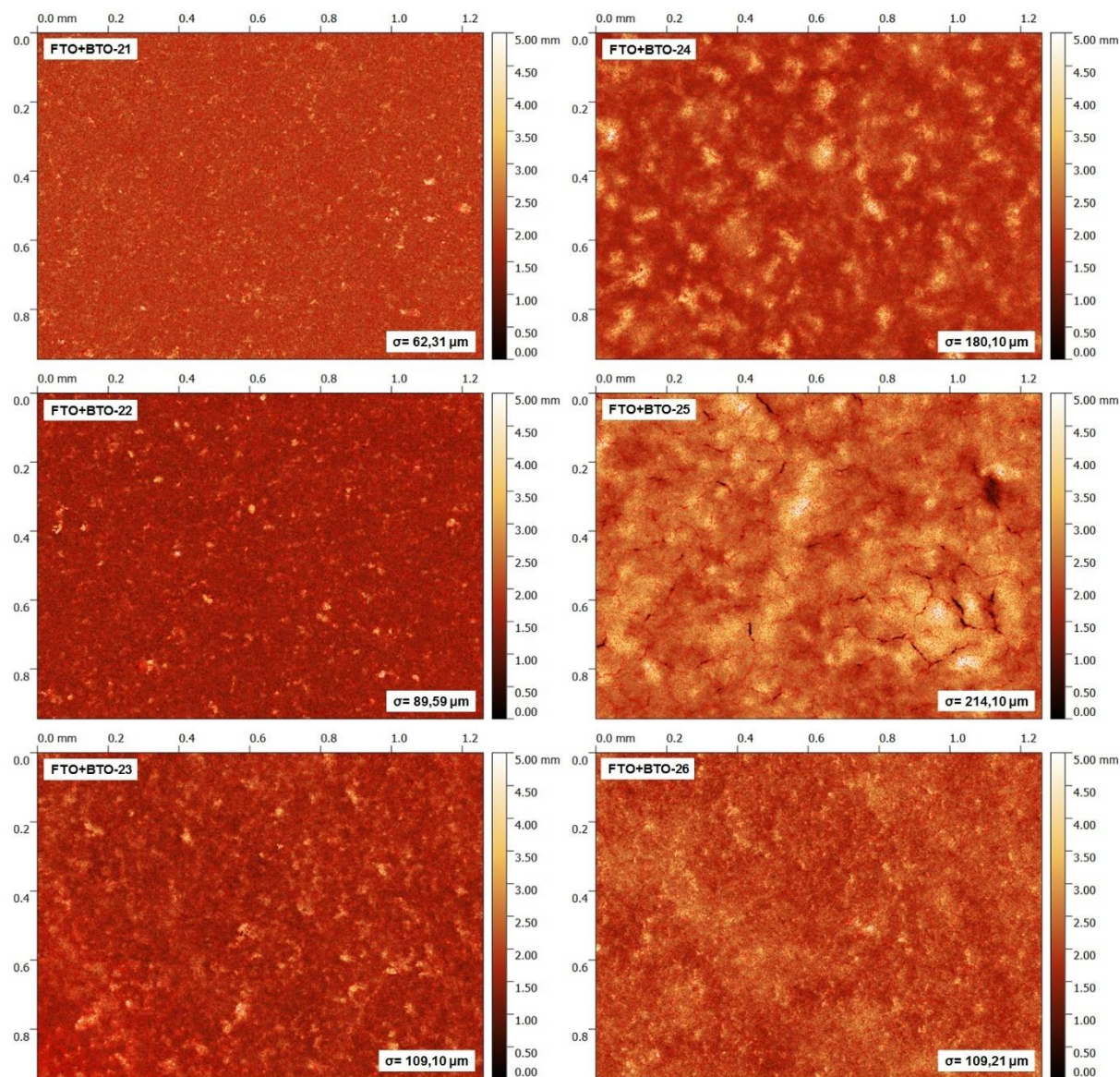


Gráfico 6 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 1,5 %wt, segunda série.

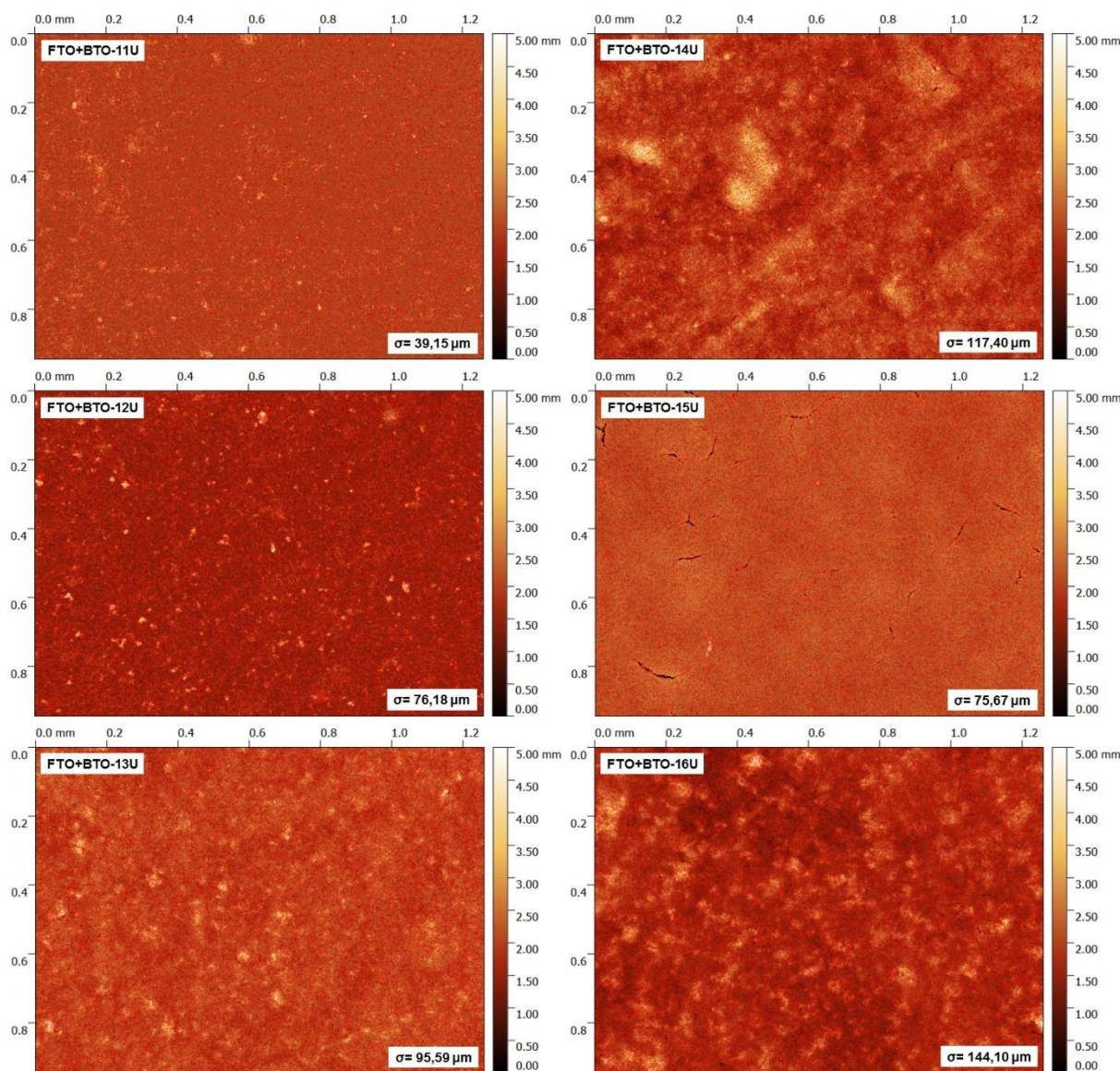


Gráfico 7 – Mapa tridimensional dos filmes finos depositados com concentração de 2%wt, segunda série.

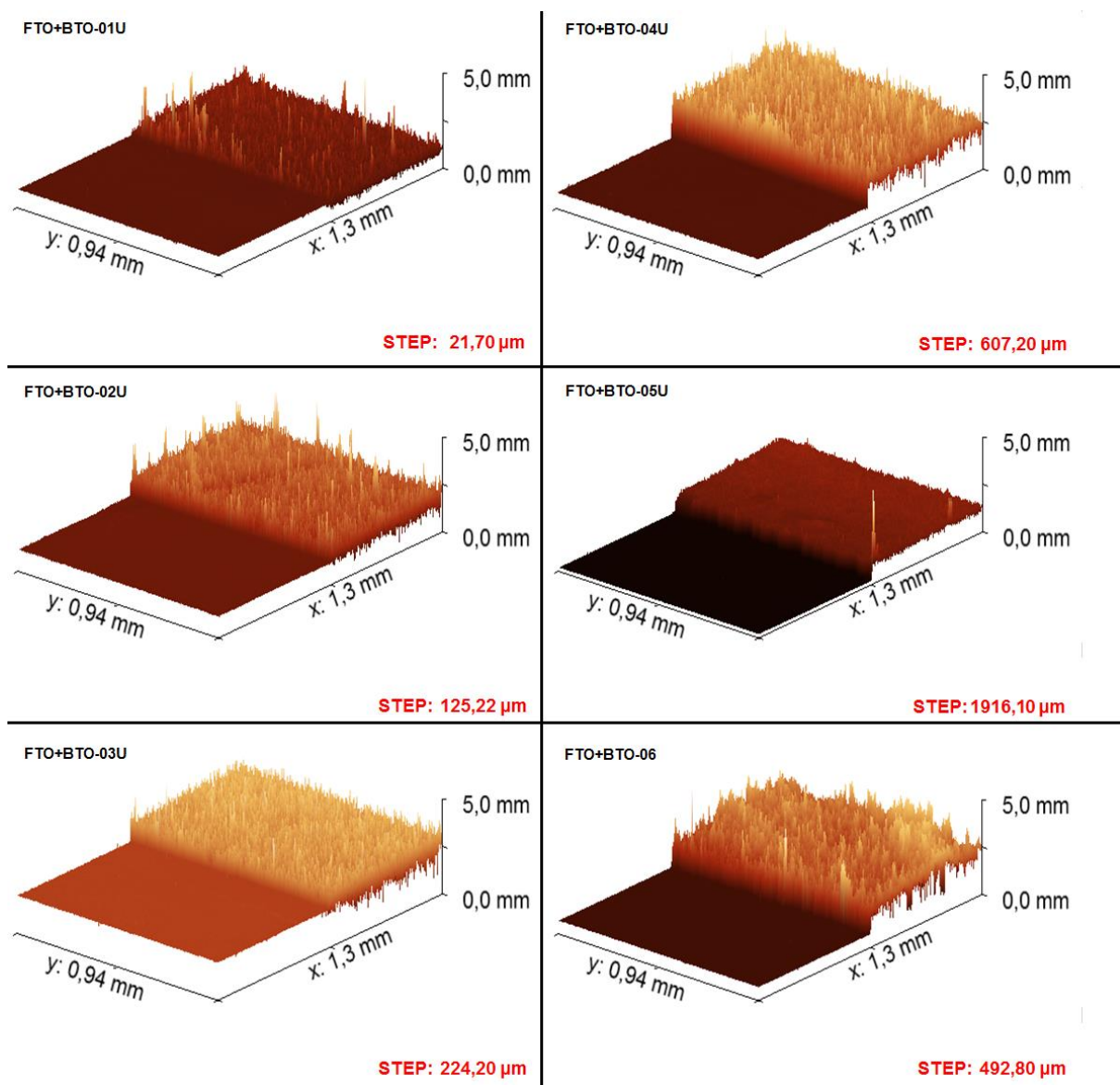


Gráfico 8 – Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 1%wt, segunda série.

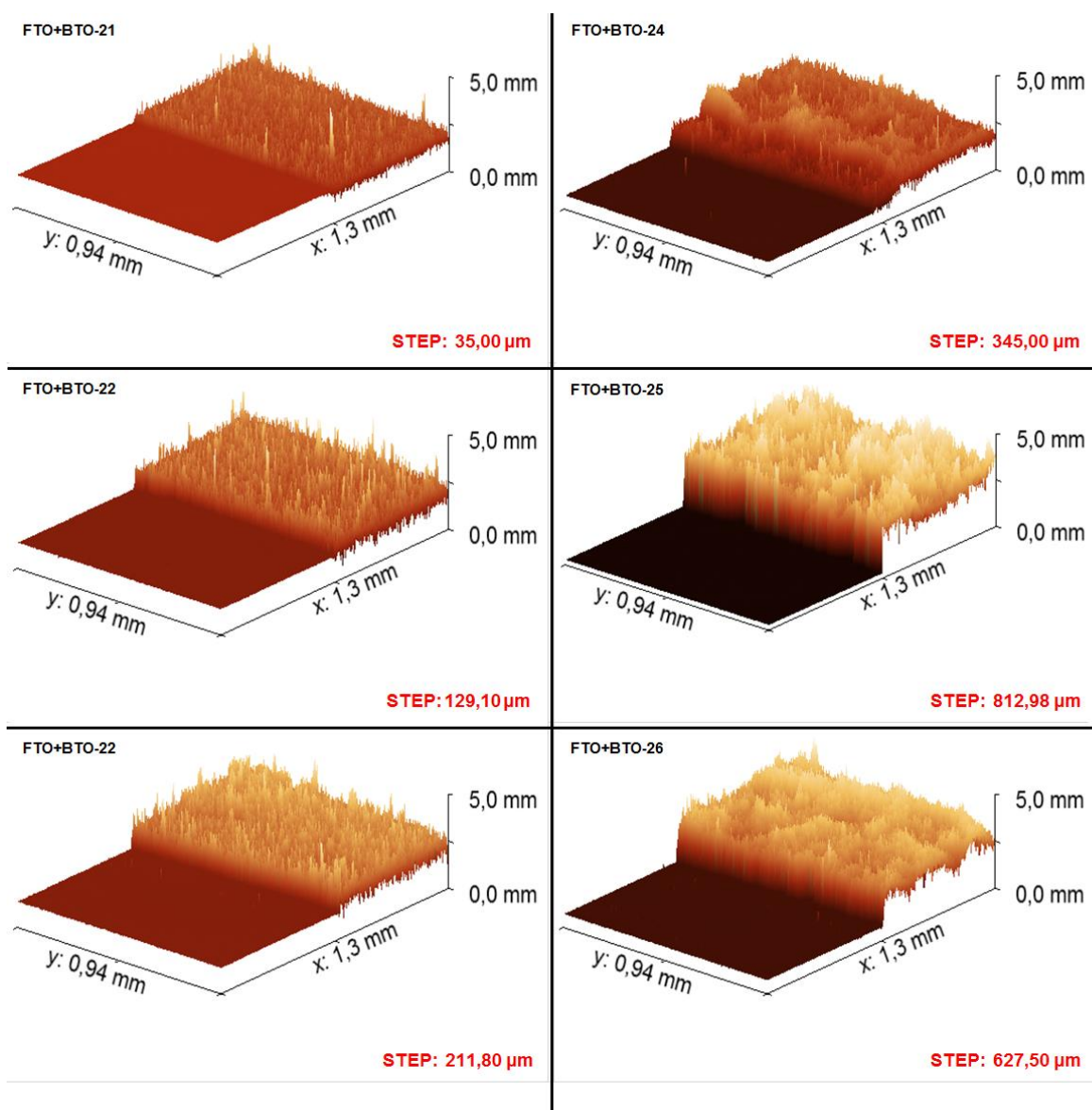


Gráfico 9– Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 1,5%wt, segunda série.

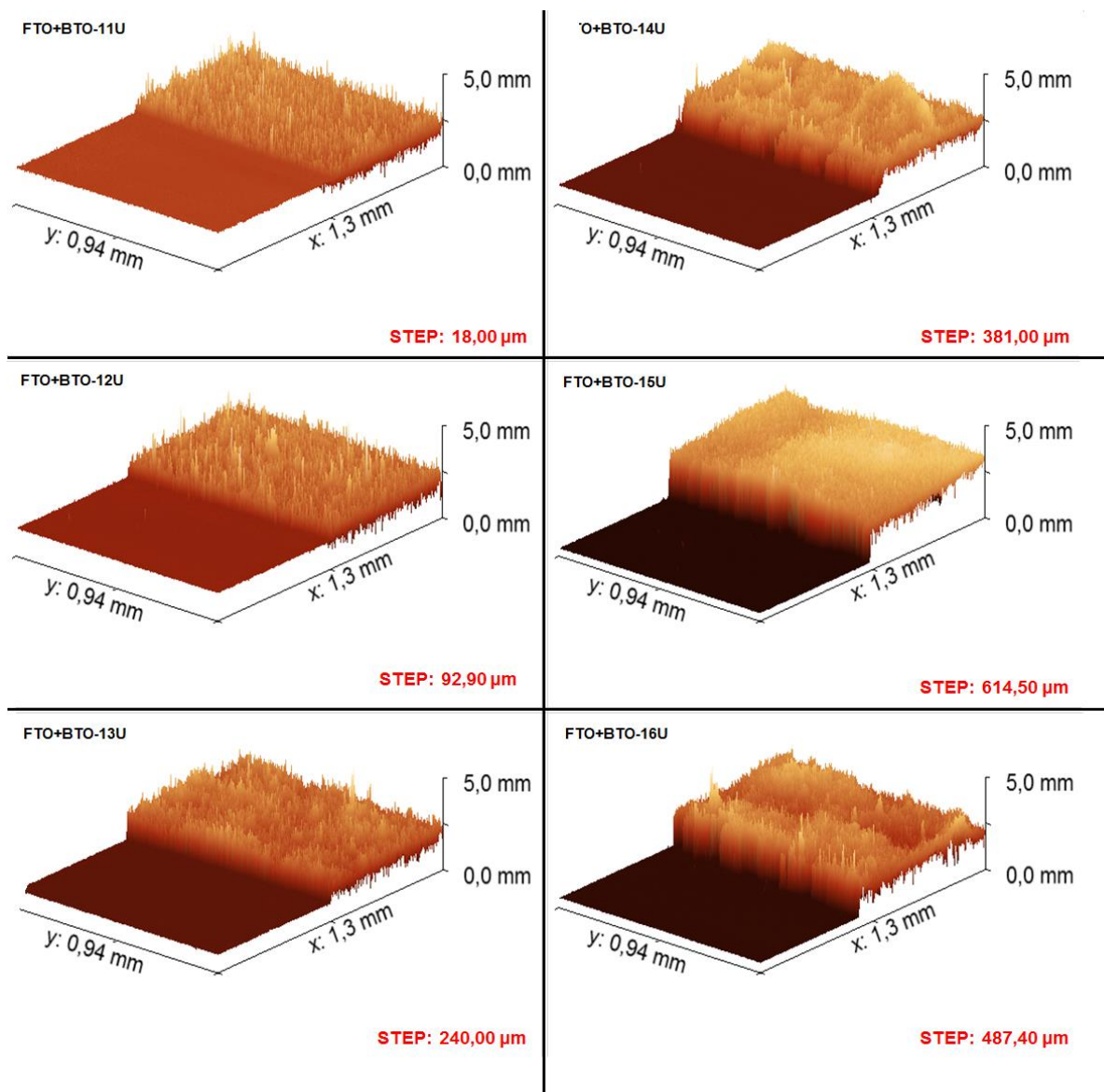


Gráfico 10 – Mapa tridimensional do degrau dos filmes finos depositados com concentração de 2%wt, segunda série.

FILME	RUGOSIDADE r.m.s. σ (μm)	DECLIVIDADE r.m.s. σ'	ESPESSURA (μm)
CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO 1% wt EM ISOPROPANOL			
FTO+BTO-01U	58 ± 25,53	23 ± 2,29	21 ± 18,28
FTO+BTO-02U	90 ± 14,41	35 ± 1,82	125 ± 20,68
FTO+BTO-03U	113 ± 21,69	36 ± 2,12	224 ± 28,59
FTO+BTO-04U	67 ± 03,69	34 ± 1,46	607 ± 53,25
FTO+BTO-05U	70 ± 04,21	34 ± 1,59	1916 ± 32,87
FTO+BTO-06U	120 ± 13,91	41 ± 3,16	492 ± 31,59
CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO 1,5% wt EM ISOPROPANOL			
FTO+BTO-21	39 ± 12,42	19 ± 1,76	18 ± 10,55
FTO+BTO-22	76 ± 17,30	32 ± 1,98	92 ± 11,43
FTO+BTO-23	95 ± 13,16	36 ± 1,68	240 ± 19,45
FTO+BTO-24	117 ± 22,08	39 ± 2,15	381 ± 16,80
FTO+BTO-25	75 ± 14,23	38 ± 3,44	614 ± 43,75
FTO+BTO-26	144 ± 22,18	40 ± 2,06	487 ± 32,36
CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO 2% wt EM ISOPROPANOL			
FTO+BTO-11U	62 ± 15,62	29 ± 2,07	35 ± 14,99
FTO+BTO-12U	89 ± 16,46	36 ± 2,04	129 ± 12,61
FTO+BTO-13U	109 ± 14,28	37 ± 2,04	211 ± 14,46
FTO+BTO-14U	180 ± 21,85	39 ± 1,96	345 ± 26,50
FTO+BTO-15U	214 ± 38,72	45 ± 4,00	812 ± 26,50
FTO+BTO-16U	109 ± 8,618	42 ± 2,01	627 ± 29,26

Tabela 3 – Parâmetros de caracterização dos Filmes de BTO, da segunda série.

Analisa-se agora as Tabelas 3 e 4, através dos seus respectivos gráficos (gráfico 11) da rugosidade, declividade e espessura, em relação à série temporal de deposição.

Em relação ao gráfico da rugosidade pelo tempo de deposição, as concentrações de 2%wt, apresentam um crescimento acentuado nos quatro primeiros filmes, ocorrendo depois uma diminuição da rugosidade no quinto filme. Este comportamento assemelha-se a uma lei de potência. As concentrações de 1%wt, também apresentam um crescimento acentuado da rugosidade nos três primeiros filmes, decaindo no quarto filme e tornando a crescer no quinto filme. A

concentração de 1,5%wt parece possuir um comportamento intermediário entre as concentrações de 1%wt e 2%wt em relação ao crescimento da rugosidade.

Já os gráficos que apresentam os crescimentos da declividade (r.m.s.), em relação à série temporal de deposição, parecem possuir o mesmo comportamento de lei de potencia como crescimento rápido nos tempos iniciais e mais lentos nos tempos posteriores com a evidente exceção da concentração de 1%wt da primeira série. A segunda série apresentou um crescimento da declividade em relação ao tempo muito similar entre as concentrações. É nítido o maior crescimento da declividade na primeira série.

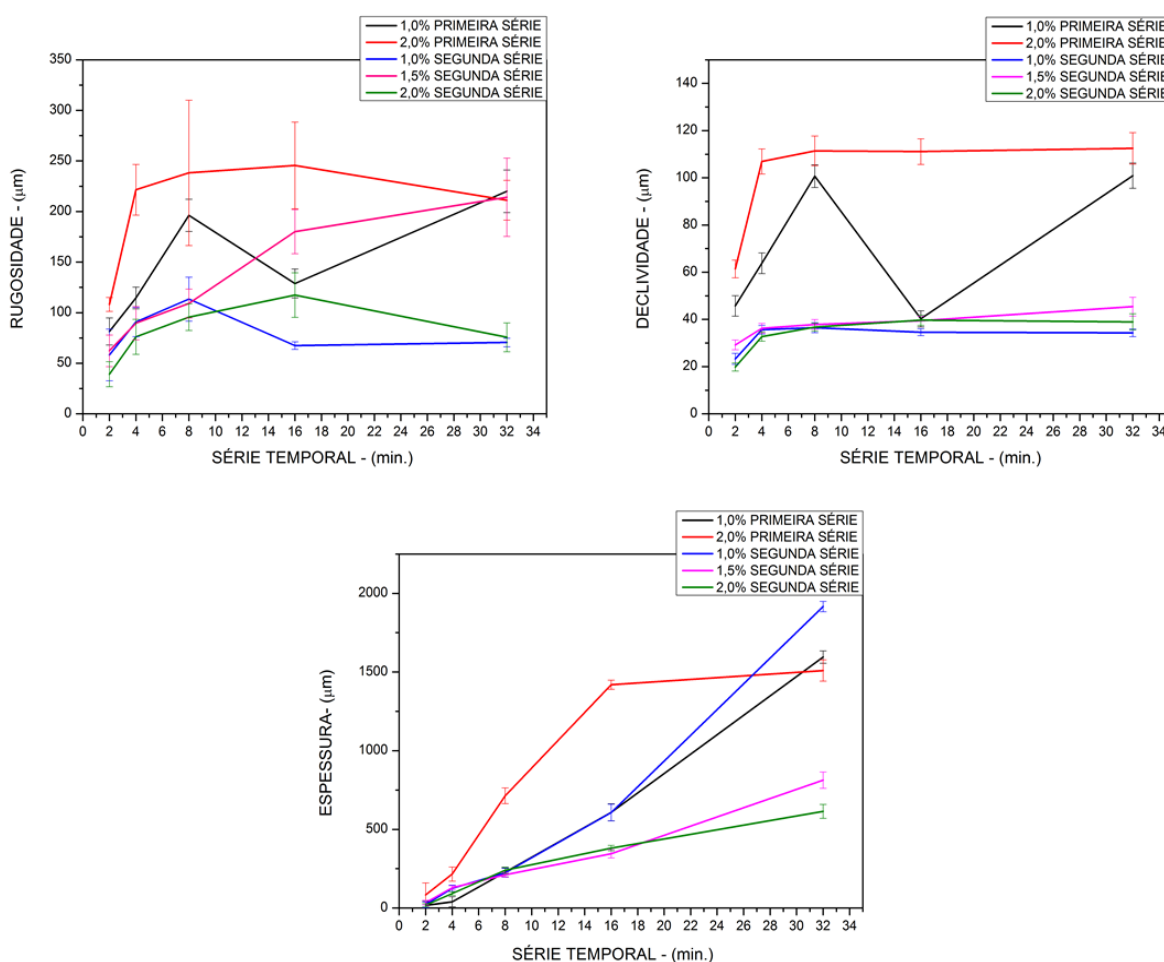


Gráfico 11– Gráfico da rugosidade, declividade e espessura em relação à série temporal.

Essa lei de potencia parece repetir-se no gráfico da espessura em relação ao tempo para as concentrações 1,5%wt da segunda série e de 2%wt das duas séries, sendo o crescimento da primeira serie, nesse caso, mais acintoso. As concentrações de 1%wt crescem gradativamente com o tempo de deposição.

Segue uma possível explicação para as diferentes taxas de crescimento da espessura devido à concentração. As concentrações de 1%wt tende a formar aglomerados menores de partículas que vão acomodar-se mais rapidamente sobre a superfície do filme durante a deposição em relação aos aglomerados maiores das concentrações de 1,5%wt e 2%wt.

A rugosidade também deve colaborar com o aumento da taxa de deposição, pois gera inomogeneidade no campo elétrico que vão acelerar as partículas de BTO polarizadas na suspensão em direção ao substrato.

Considerando o transporte de carga do filme de BTO durante o crescimento da espessura, haveria um aumento da capacitância devido à redução virtual da distância entre as placas do capacitor. Supondo que a diferença de potencial é constante a redução virtual da distancia das placas levaria um aumento do campo aumentando a taxa de deposição.

6.3 Espectroscopia UV-Vísivel.

Inicia-se analisando as curvas de transmitância e refletância para a concentração de 1%wt da primeira série, respectivamente, o Gráfico 12 (a e b). A transmitância reduz a intensidade para toda banda espectral conforme o aumento da espessura e da rugosidade. Essa redução parece ser mais acintosa para as espessuras iniciais. O mesmo é observado pra a refletância que aumenta de intensidade, mais rapidamente para as espessuras iniciais, conforme o incremento da espessura e rugosidade. Salienta-se que a variação de espessura para essa série temporal cresce linear ou exponencialmente, Gráfico 11. Isto pode indicar um comportamento exponencial decrescente da absorção em relação à espessura conforme Beer-Lambert, equação (1.9.2).

A transmitância do gráfico 12 (c) e a refletância do gráfico 12 (d) apresentam comportamento similar ao da concentração de 1%wt.

Para a primeira série, os gráficos de transmitância e refletância são condizentes com resultados obtidos para variação da rugosidade e da espessura dos filmes de BTO.

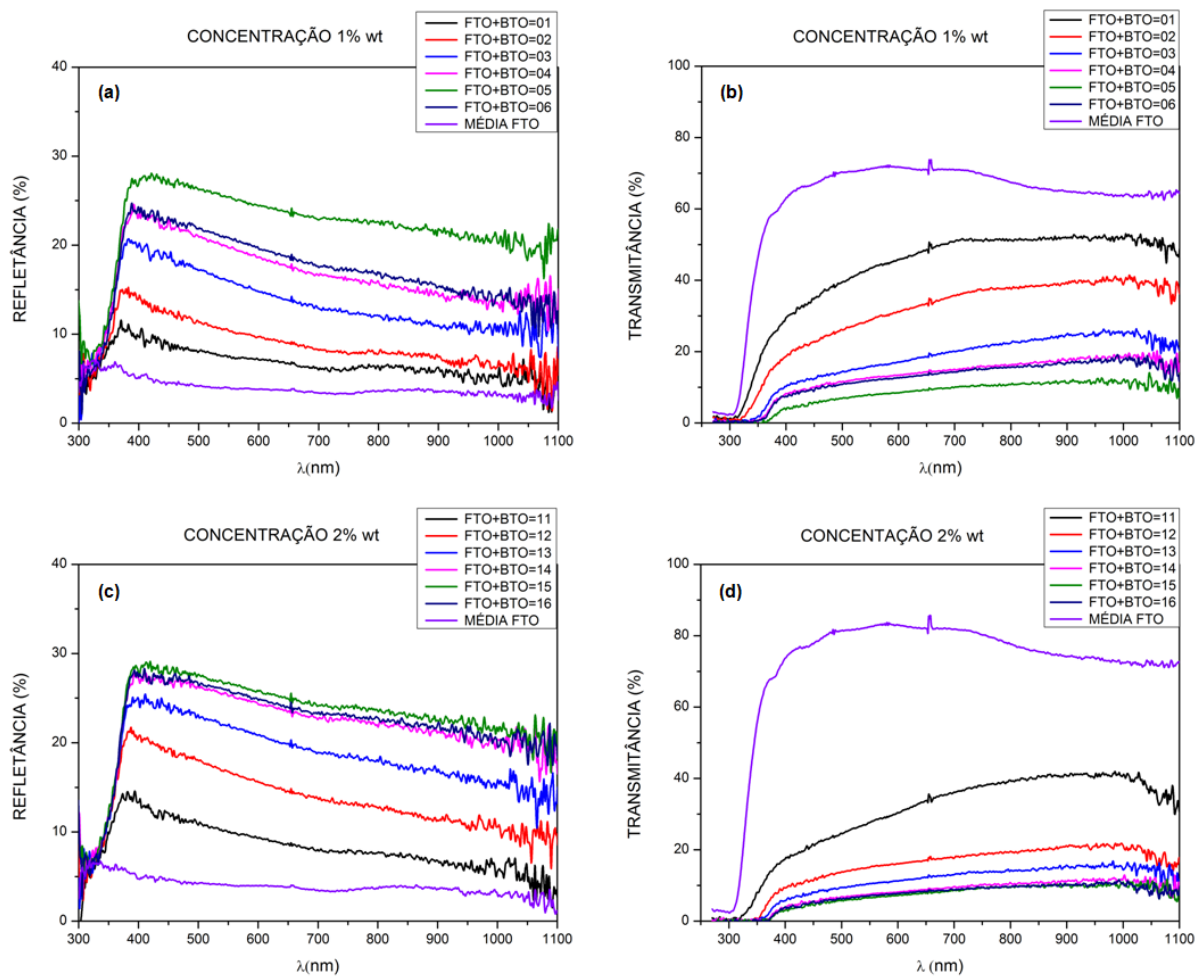


Gráfico 12 – (a) Refletância dos filmes concentração de 1%wt. (b) Transmitância dos filmes concentração de 1%wt. (c) Refletância dos filmes concentração de 2%wt. (d) transmitância dos filmes concentração de 2%wt.

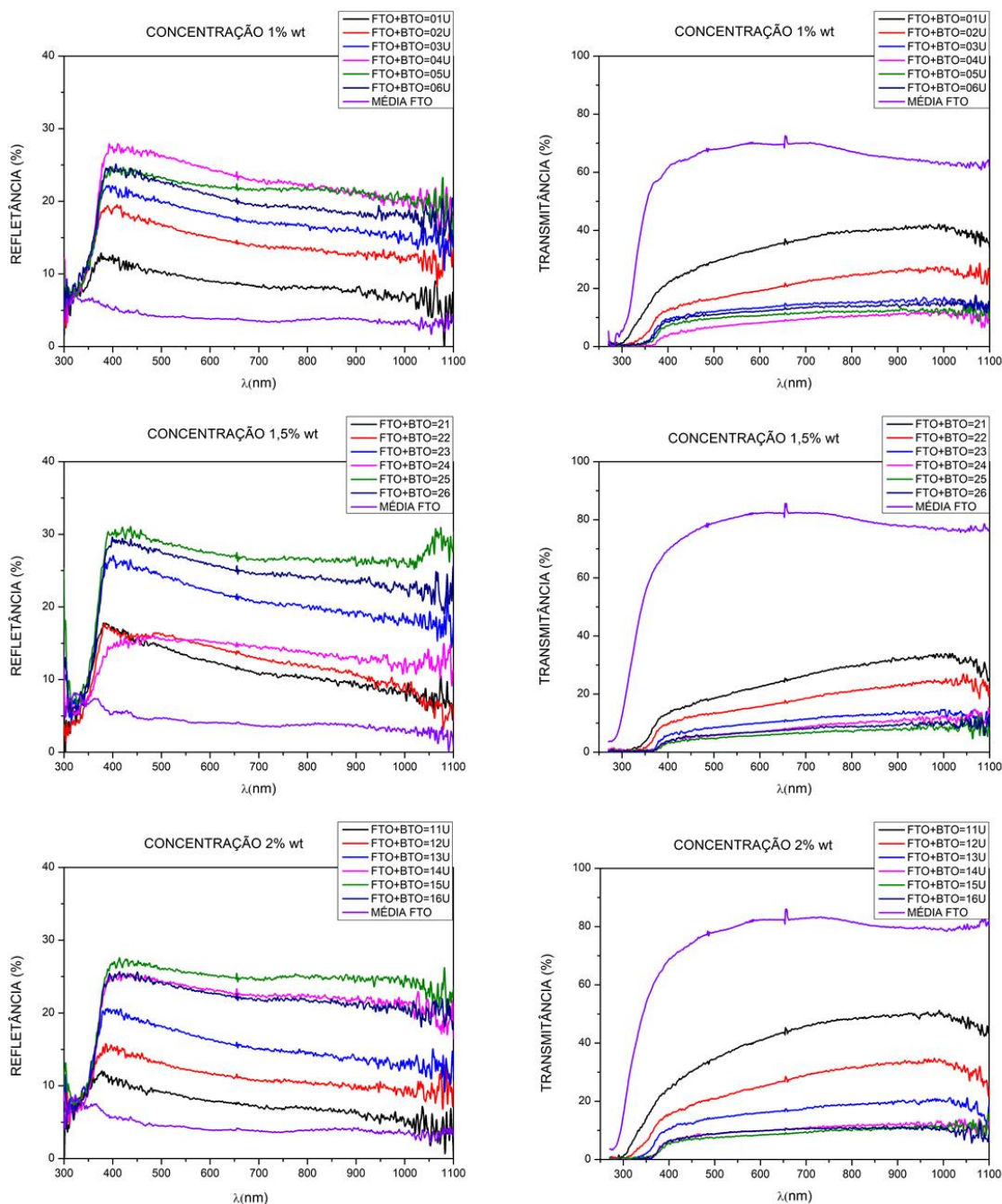


Gráfico 13 – (a) Refletância dos filmes concentração de 1%wt. (b) Transmitância dos filmes concentração de 1%wt. (c) Refletância dos filmes concentração de 1,5%wt. (d) Transmitância dos filmes concentração de 1,5%wt. (e) Refletância dos filmes concentração de 2%wt. (f) Transmitância dos filmes concentração de 2%wt.

No gráfico 13 verificou-se que as transmitâncias (b, d e f) para as concentrações distintas diminuíam conforme o aumento da espessura e da rugosidade dos filmes, havendo uma “convergência” para um valor de transmitância para os filmes mais espessos.

Já as refletâncias, gráfico 13 (a, c e e), para as concentrações distintas aumentam, mais intensamente para tempos de deposições menores, com a

rugosidade e com a espessura. Exceto para o filme FTO+BTO=24, onde parece ter ocorrido um erro na caracterização.

A transmitância e refletância para a segunda série parecem concordar com as variações da espessura e da rugosidade gráficos 11, bem como também indicam o comportamento da absorção conforme a lei de Beer-Lambert.

Baseado no comportamento da transmitância e da refletância em relação à variação da espessura testou a lei de Beer-Lambert modificada, equação (1.9.2), e construiu-se o gráfico de $\mathcal{L} = e^{-\alpha h_f} = \left(\frac{T_{fs}(1-R_s)}{T_s(1-R_{fs})} \right)$ pela espessura. O índice s refere-se ao substrato e o índice fs refere-se ao conjunto substrato-filme. Escolheu-se dois comprimentos de ondas distintos $\lambda = 390\text{nm}$, próximo ao gap óptico, e $\lambda = 550\text{nm}$, que representa a amplitude máxima da irradiação solar.

Abaixo, apresenta-se os gráficos do coeficiente de absorção em relação a espessura para as concentrações 1%wt da primeira série, gráfico 14 e 2%wt da primeira série, gráfico 15, para ambos os comprimentos de onda.

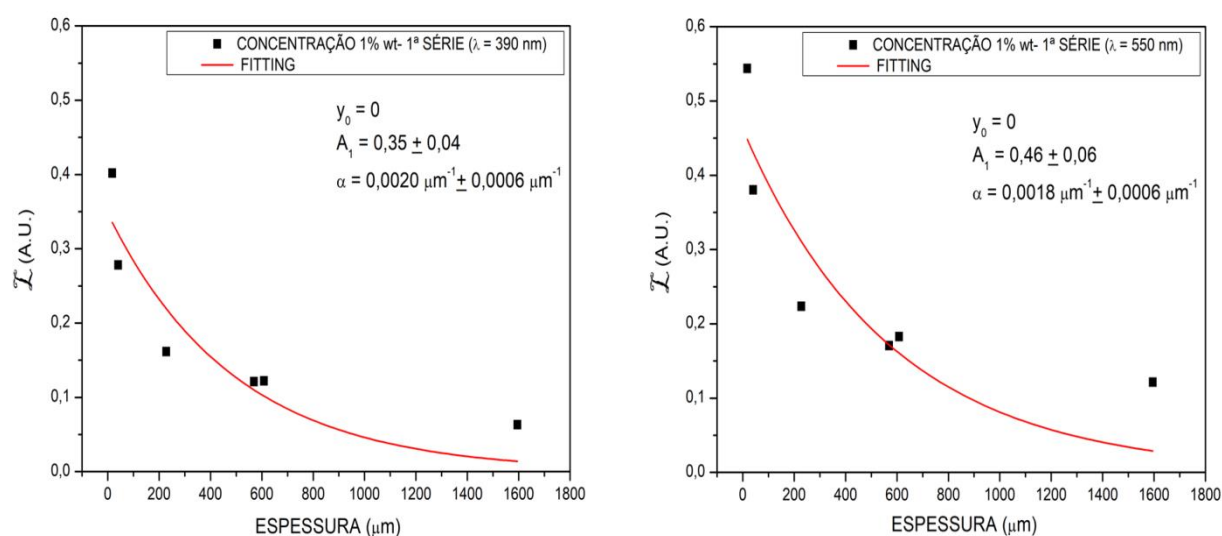


Gráfico 14 – Absorção concentração 1%wt primeira série $\lambda = 390\text{ nm}$ (esquerda), Absorção concentração 1%wt primeira série $\lambda = 550\text{ nm}$ (direita).

Devido à dificuldade em determinar a intensidade da reflexão na interface do substrato-filme, preferiu-se tratar o sistema filme mais substrato como se fosse um só meio, com coeficiente de absorção e índice de refração definidos. Não há perda de generalidade, dado que se pode comparar a absorção em diferentes concentrações e espessuras, bem como o gap óptico dos filmes como será visto a

seguir. Como a energia de banda proibida do substrato é maior que a do filme de BTO não há prejuízo na determinação da energia absorvida pelo BTO.

Este impedimento em determinar a reflexão nesta interface advém da dificuldade na determinação do índice de refração, pois o filme é muito espesso para técnicas interferométricas e muito rugoso para técnicas que utilizam ângulo de Brewster.

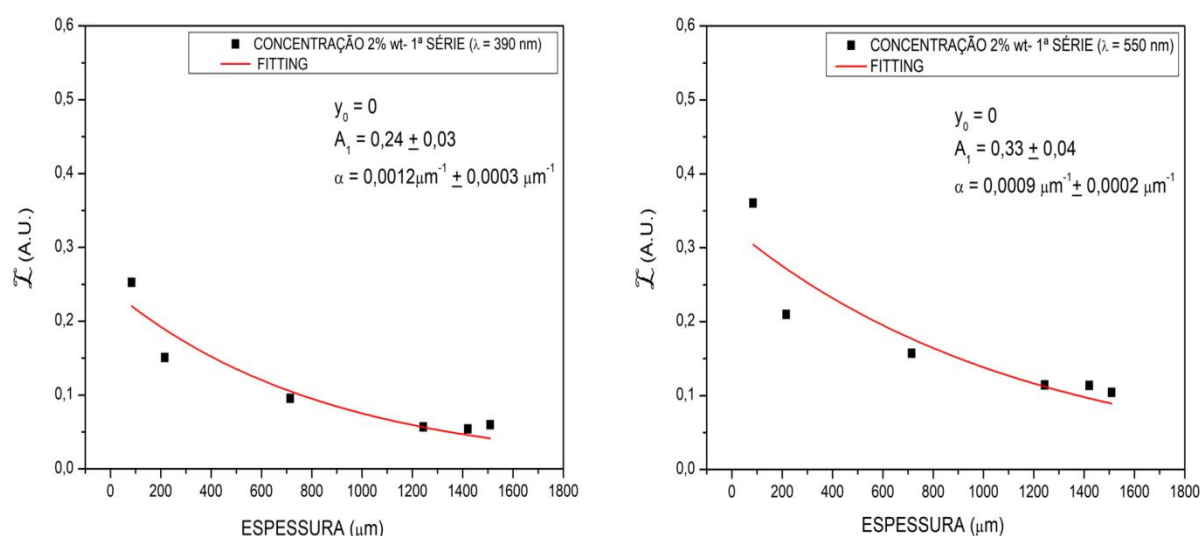


Gráfico 15 – Absorção concentração 2%wt primeira série $\lambda = 390 \text{ nm}$ (esquerda), Absorção concentração 2%wt primeira série $\lambda = 550 \text{ nm}$ (direita).

Ajustamos aos dados experimentais, dos gráfico 14 e 15, a equação $y_1 = y_0 + A_1 e^{-\alpha h}$. O comportamento da variação de *Lambert* com a espessura parece seguir uma lei exponencial conforme Beer-Lambert.

Em relação à curva de ajuste, o fato de $y_0 = 0$ ter sido observado, indica coerência da intensidade luminosa da transmitância e refletância. O parâmetro A_1 pode variar conforme a topografia da superfície.

Olhando para os gráficos 14 e 15, pode-se observar a variação de α em relação ao coeficiente de absorção da curva ajustada.

Percebe-se uma oscilação dos parâmetros para as espessuras iniciais e uma redução do coeficiente de absorção para espessuras maiores o que também indica uma redução da absorção em si.

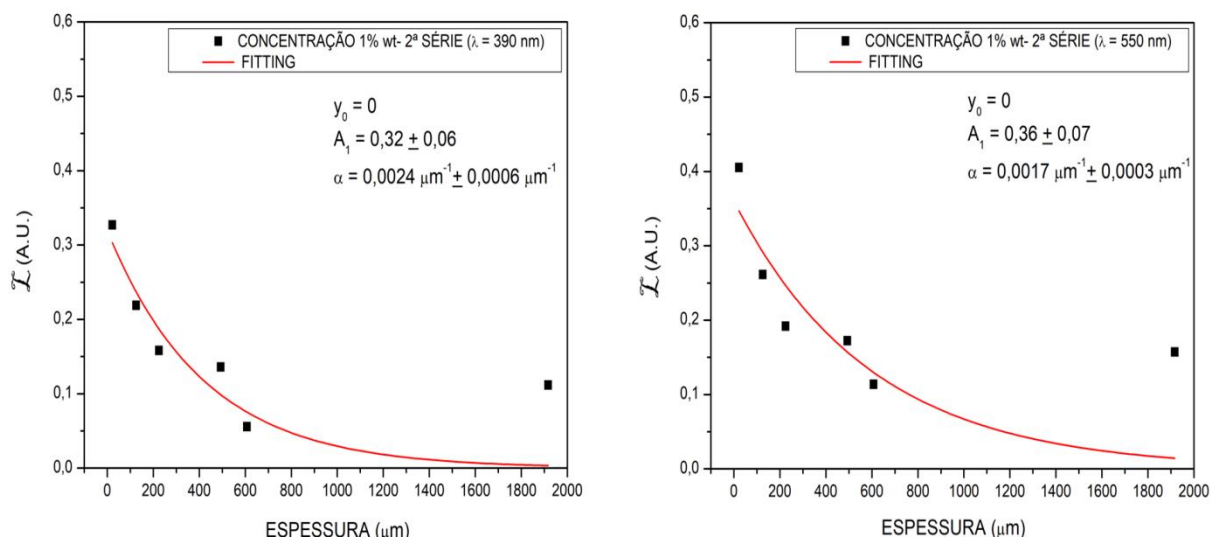


Gráfico 16 – Absorção concentração 1%wt segunda série $\lambda = 390 \text{ nm}$ (esquerda), Absorção concentração 1%wt segunda série $\lambda = 550 \text{ nm}$ (direita).

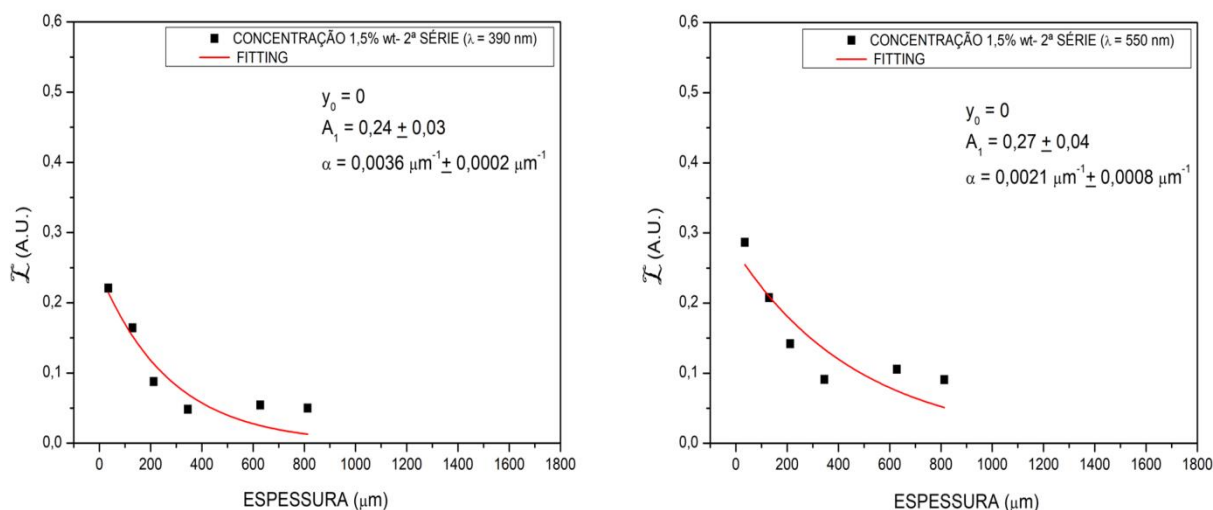


Gráfico 17 – Absorção concentração 1,5%wt segunda série $\lambda = 390 \text{ nm}$ (esquerda), Absorção concentração 1,5%wt segunda série $\lambda = 550 \text{ nm}$ (direita).

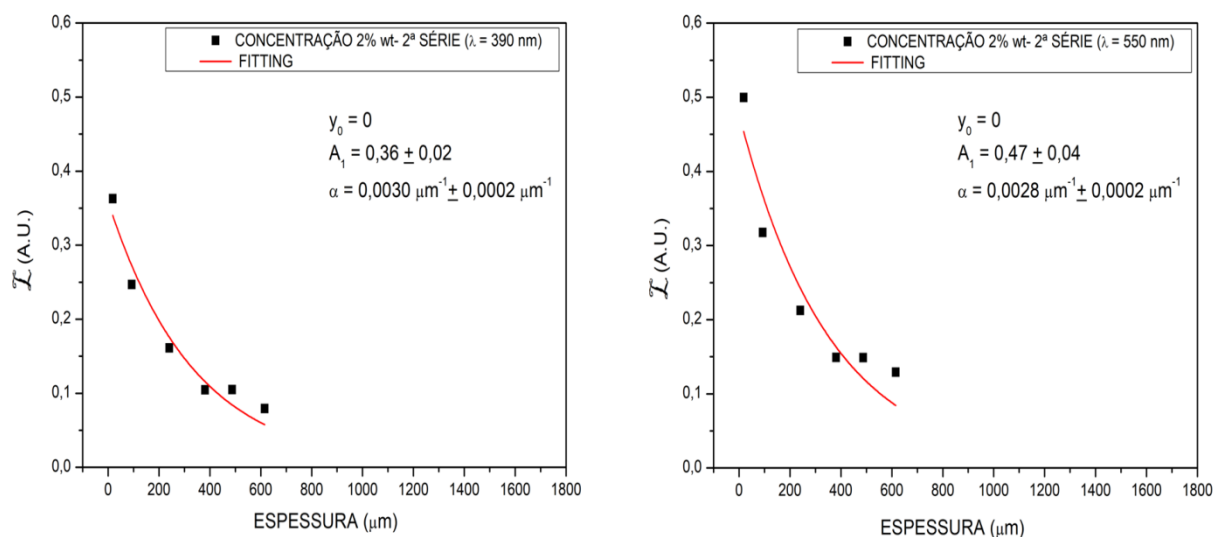
Realizaram-se as mesmas análises para as concentrações de 1%wt, 1,5%wt e 2%wt da segunda série. Nos gráficos 16, 17 e 18 observou-se o mesmo decaimento exponencial de *Lambert* pela espessura, corroborando com a lei de Beer-Lambert para absorção. A mesma coerência para transmitância e refletância foi encontrada. Observa-se uma atenuação da absorção para espessuras maiores nos gráficos 16, 17 e 18. Observa-se também para essa série um sutil aumento do coeficiente de absorção para as espessuras menores, mais evidente no gráfico 17.

Esse sutil aumento pode decorrer da influência da topografia, já que para rugosidade e declividade maiores o feixe luminoso percorrerá um caminho óptico

maior devido ao espalhamento, eventualmente levando esse feixe para fora da esfera integradora. Nesses dois casos espera-se um aumento da absorção.

A redução da absorção pode decorrer do aumento de intensidade de luz na esfera integradora devido às fissuras formadas para espessuras maiores, ou ainda, uma redução do índice de refração devido o aumento da taxa de deposição. Esse aumento da taxa de deposição pode aumentar o tamanho dos aglomerados depositados aumentando a vacância de BTO nos filmes e reduzindo o índice de refração. Esse aumento da taxa de deposição pode decorrer do aumento da capacitância com o crescimento do filme, conforme discutido na seção anterior.

Todas estas alterações do coeficiente de absorção devem ser carregadas pela nossa constante A_1 da nossa curva de ajuste.



Colocou-se os valores do coeficiente de absorção alfa, obtidos através do ajuste, na tabela 4 para ambos os valores do comprimento de onda e para todas as concentrações das séries de deposição.

CONCENTRAÇÃO wt	α (μm^{-1}) - $\lambda= 390$ nm	α (μm^{-1}) - $\lambda= 550$ nm
1% primeira série	$0,0020 \pm 0,0006$	$0,0018 \pm 0,0006$
2% primeira série	$0,0012 \pm 0,0003$	$0,0009 \pm 0,0002$
1% segunda série	$0,0024 \pm 0,0006$	$0,0017 \pm 0,0003$
1,5% segunda série	$0,0036 \pm 0,0002$	$0,0021 \pm 0,0008$
2% segunda série	$0,0030 \pm 0,0002$	$0,0028 \pm 0,0002$

Tabela 4 – Valores de α do filme de BTO.

O coeficiente de absorção aumenta com a diminuição do comprimento de onda. Esperava-se que o coeficiente de absorção aumentasse conforme o aumento da concentração, uma vez que concentrações maiores levariam a rugosidades maiores. Esta tendência não foi observada, possivelmente devido à variação não esperada da intensidade luminosa em relação à espessura do filme.

Já, em relação à influência da topografia na absorção de luz, podemos dizer que haverá uma maior influência da espessura na absorção para o intervalo de menores espessuras e que a topografia deve ter um papel mais significativo para espessuras maiores, dado que nossos filmes de BTO seguem a lei modificada de Beer-Lambert.

De posse do coeficiente de absorção obtido pela lei de Beer-Lambert é possível calcular a energia da banda proibida pela absorção óptica (“*band gap*” óptico) para uma transição direta, conforme seção (1.9).

No gráfico 19 apresenta-se os ajustes lineares do cálculo da energia da banda proibida para as concentrações de 1%wt e 2%wt da primeira série. Para não haver sobreposição, escolhemos três curvas representativas e seus respectivos ajustes.

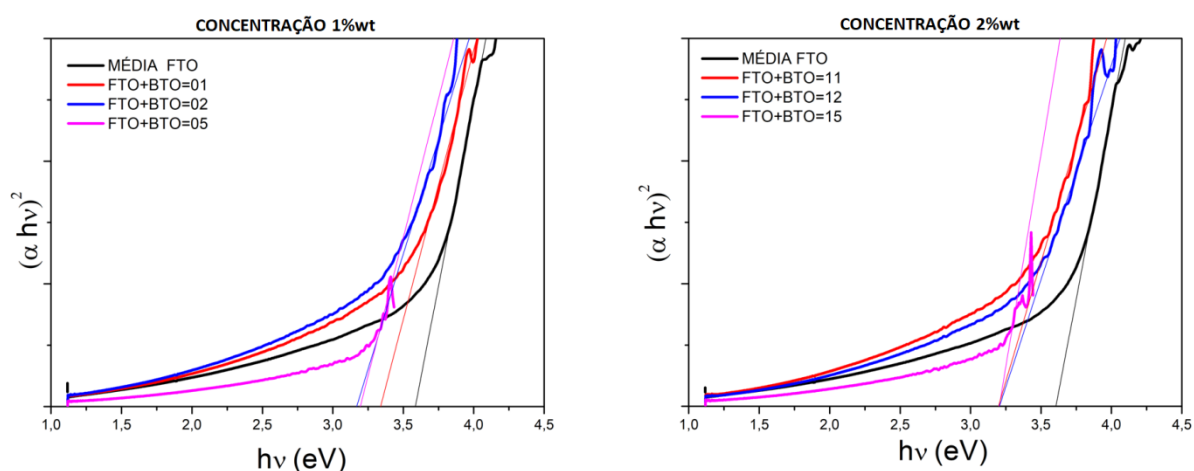


Gráfico 19 – Energia de Banda Proibida dos filmes de BTO.

Mesmo com alto ruído gerado pela redução da intensidade luminosa nos filmes mais espessos foi possível ajustar as retas. Como exemplo, o ajuste linear para as curvas do FTO+BTO=05 e FTO+BTO=15, no gráfico 19 (a e b). Os resultados são apresentados na Tabela 5, juntamente com os demais resultados para concentrações de 1%wt e 2%wt para primeira série.

FILME	ENERGIA DE BANDA PROIBIDA (eV)
FTO+BTO- 01	3,34 ± 0,05
FTO+BTO- 02	3,19 ± 0,02
FTO+BTO- 03	3,07 ± 0,04
FTO+BTO- 04	3,05 ± 0,03
FTO+BTO- 05	3,17 ± 0,02
FTO+BTO- 06	3,08 ± 0,05
FTO+BTO- 11	3,17 ± 0,04
FTO+BTO- 12	3,18 ± 0,04
FTO+BTO- 13	3,09 ± 0,06
FTO+BTO- 14	3,18 ± 0,04
FTO+BTO- 15	3,20 ± 0,01
FTO+BTO- 16	3,23 ± 0,03
MÉDIA FTO+BTO	3,16 ± 0,02
MÉDIA FTO	3,60 ± 0,08

Tabela 5 – Resultados do ajuste linear da energia de banda proibida.

Observa-se que as energias de banda proibida não tiveram variação significativa ficando em torno de 3,16 eV. Esse valor fica dentro do esperado pela literatura.

Não se percebe nenhum indicio de redução da energia banda proibida com o aumento da rugosidade. Nas extremidades das estruturas de superfície os elétrons poderiam estar confinados levando a um estreitamento das bandas de energia.

Concluí-se que a topografia da superfície não influencia na energia da banda proibida dado que os valores obtidos experimentalmente de energia oscilaram muito poucos frente às diferentes espessuras e rugosidades.

7 CONCLUSÕES

Para este trabalho foi sintetizado o Titanato de bário, via HAM, o que foi evidenciado pela caracterização estrutural por DRX.

Os filmes de BTO foram depositados em substratos de FTO, pelo método batizado de *dip-electro-coating* o que foi corroborado pelas caracterizações de MEV, WLI e UV-Vis. Não se tem conhecimento da união das técnicas de deposição por imersão e eletroforese, o que pode significar uma nova patente.

Os filmes depositados apresentaram boa adesão e crescimento da espessura. A espessura e a superfície apresentaram-se uniformes, o que foi corroborado pela caracterização da topografia (MEV e WLI) e por medidas ópticas (UV-Vis).

Para todas as séries de concentrações houve um aumento da espessura com o tempo de deposição. Entretanto, os filmes apresentaram crescimento distinto entre as concentrações. Entre as séries, os filmes cresceram de modo similar para cada concentração, porém, com magnitudes diferentes.

Tanto a declividade quanto a rugosidade (r.m.s.) apresentaram crescimento abrupto nos primeiros instantes de deposição seguidos de uma atenuação. O comportamento dos parâmetros topográficos em relação ao tempo de deposição também foi distinto entre as concentrações, porém, similares entre concentrações de séries diferentes.

É possível que a forma distinta de crescimento dos filmes entre as concentrações esteja relacionada com a variação da taxa de deposição. Acredita-se, também, que a diferença de magnitude dos parâmetros da topografia entre as séries de deposição decorra da falta de controle das variáveis externas, pressão e temperatura, durante o processo.

Os gráficos de transmitância e refletância estão em concordância com a variação da espessura e a rugosidade. A intensidade da transmitância reduz e a intensidade da refletância aumenta com o aumento da espessura, sendo difícil de distinguir a influência da topografia.

A absorção de luz parece seguir um modelo modificado de Beer-Lambert, para todas as concentrações das duas séries, onde a intensidade da luz decai exponencialmente com a espessura. Para as menores espessuras percebe-se um pequeno incremento no coeficiente de absorção o que pode indicar uma influência

da topografia. Porém, para espessuras maiores há uma queda do coeficiente de absorção que pode decorrer de fissuras devido à grande espessura do filme ou da variação na taxa deposição à medida que o filme cresce.

Não houve variação da energia da banda proibida para as diferentes espessuras e topografias. O valor da energia de banda proibida de 3,2 eV está dentro do intervalo relatado na literatura [18].

Pode-se dizer de modo geral que a absorção dos filmes de BTO sobre os substratos de FTO ira aumentar mais intensamente no intervalo de espessuras menores. Não foi possível discriminar o comportamento da absorção em relação à variação da topografia. Espera-se que a absorção aumente com a rugosidade e a declividade e que essa dependência seja mais visível no intervalo das maiores espessuras.

Do ponto de vista da aplicação dos filmes de BTO sobre substrato de FTO em dispositivos fotovoltaicos, o aumento da espessura dos filmes favorece a absorção até determinada espessura quando ocorre a redução do coeficiente de absorção. A topografia parece também auxiliar na absorção por espalhamento de luz nesse alcance inicial da espessura.

8 PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Testar novamente a deposição por *Dip-Electro-Coating* do BTO sobre o FTO com controle rígido dos parâmetros do processo.

Refazer as caracterizações estruturais, topográficas e ópticas para estas novas séries de deposição.

Calcular índice de refração dos filmes a fim de aferir a homogeneidade na espessura do filme de BTO.

O valor do índice de refração pode permitir aferir a variação da taxa de deposição em relação à espessura. Uma caracterização transversal por MEV com FEG pode auxiliar nesse sentido.

Variar o processo de síntese do BTO de modo obter partículas de tamanho variado. Aliado com a caracterização óptica, isso pode esclarecer o papel da topografia na absorção dos filmes de perovskitas.

Testar o novo método de deposição DEC para outros semicondutores.

Há ainda, a perspectiva de aliar baixa molhabilidade com o aumento da absorção em dispositivos fotovoltaicos, a fim de obter uma célula solar autolimpante.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Key World Energy Statistics 2013. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/62580.pdf>> . Acesso em: 09 de agosto. 2017.
- [2] PEREIRA, R. A.; MENDES, A. A. F.; ARAÚJO, F. G. S. Influência do lantânio nas propriedades elétricas do Titanato de Bário obtido por síntese hidrotérmica. **Revista Escola de Minas**, v.59, n. 2, p. 207-212, 2006.
- [3] ROSE, V.G. Das Krystallo-chemische Mineralsystem. **Leipzig, German**, 1852.
- [4] ANDRÉS, J. et al. Photoluminescence: applications, types and efficacy; a fresh look at the structural, ferroelectric and photoluminescent properties in perovskites. In: **New York: Nova Science Publishers**, v.19, p. 23, 2001.
- [5] CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7 Ed. São Paulo: LTC, 2007.
- [6] Patrick M. Woodward. Octahedral Tilting in Perovskites. I. **Geometrical Considerations**. Acta Cryst. B, 53: 32, 1997.
- [7] PARK, N. Crystal growth engineering for high efficiency perovskite solar cells. **Journals Cryst Eng Comm**, v.18, p. 5977, 2016.
- [8] QI, T.; GRINBERG, I.; BENNETT, J.W.. Studies of Perovskite Materials for High Performance Storage Media, Piezoelectric, and Solar Energy Conversion Devices. **IEEE**, p. 249–258, 2010.
- [9] BEDNOZ, J.G.; MÜLLER, H. A.. Perovskite-type oxides – The new approach to high- T_c superconductivity. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, p. 585-600, 1988.
- [10] MOREIRA, M. L.; M. GURGEL, F. C.; MAMBRINI, G. P.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S. J.; VARELA, A.; LONGO, E. .Photoluminescence of Barium Titanate and Barium Zirconate in Multilayer Disordered Thin Films at Room temperature. **Journals Physics Chemistry. A**, v. 112, p. 8938–8942, 2008.
- [11] PEREIRA, R. A.. **Síntese e caracterização de titanato de bário Hidrotérmico dopado com lantânio e manganês**. 2004. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Ouro Preto: Escola de Minas, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2004.
- [12] RANDALL, C. A.; NEWHAM, R. E.; CROSS, L. E. History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO₃. **European Ceramics**, v.15, p. 18, 1990.
- [13] KIM, P.; JONES, S.; HOTCHKISS, P.; HADDOCK, J.; KIPPELEN, B.; MARDER, S.; PERRY, J. Phosphonic Acid-Modified Barium Titanate Polymer Nanocomposites with High Permittivity and Dielectric Strength. **Advanced Materials**. v.19, p.1001–1005, 2007.
- [14] ROBERTS, S.. Dielectric and Piezoelectric properties of Barium Titanate. **Physical Review**. v. 71, n. 4, p. 890, 1947.

- [15] HOSHINA, T.; KAKEMOTO, H.; TSURUMI, T.; WADA, S.. Size and temperature induced phase transition behaviors of barium titanate nanoparticles. **Journal of Applied Physics**. v. 99, p. 54311, 2006.
- [16] OKAZAKI, K.. Ceramic Engineering for Dielectrics (Supplement, Exercise on Ferroelectric Physics) Tokyo, **Gakken Publishing Co.Ltd**, v. 4, p. 37–490, 1992.
- [17] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; LONGO, V. M.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence behavior of SrSrO₃/SrTiO₃ multilayer thin films. **Chemical Physics Letters**, v. 473, p.293-298, 2009.
- [18]. SPANIER, J. E.; FRIDKIN, V. M.; RAPPE, A. M.; AKBASHEV, A. R.; POLEMI, A.; QI, Y.; GU, Z.; YOUNG, S. M.; HAWLEY, C. J.; IMBRENDA, D.; XIAO, G.; JACKSON, A. L. B.; JOHNSON, C. L.. Power conversion efficiency exceeding the Shockley–Queisser limit in a ferroelectric insulator. **Nature Photonics**, v.10, p. 611-616, 2016.
- [19] JARABANA, K.M.; MISHRA A.; BISEN. S.. Structural and Optical properties of poly-crystalline BaTiO₃ and SrTiO₃ prepared via solid state route. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 755, 2016.
- [20] CHO, W-S. ; HAMADA, E. . Planar defects and luminescence of BaTiO₃ particles synthesized by a polymerized complex method. **Journall of Alloys and Compounds**, v. 268, p. 78–82, 1998.
- [21] PRADO, L.R.; RESENDE, N. S.; SILVA, R. S.; EGUES, S.M.S.; SALAZAR-BANDA, G.R. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. **Chemical Engineering and Processing**. v.103, p. 12-20, 2015.
- [22] MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLANTI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A., Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles. **Chemistry Mater**. v. 20, p. 85381–5387, 2008.
- [23] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Synthesis of fine micro-sized BaZrO₃ powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. **Crystal Growth & Design**, v. 9, p. 833-839, 2009.
- [24] MACARIO, L. R.; MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E., An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaZrO₃ microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. **Cryst Eng Comm**, v.12, p. 3612-3619, 2010.
- [25] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J. MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E., On the reversed crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **Cryst Eng Comm**, v.13, p. 5818-5824, 2011.

- [26] MOREIRA, M. L.; BUZOLIN, P. G. C.; ANDRÉS, J. MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; NICOLETI N. H.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; LONGO, V. M., Joint experimental and theoretical analysis of order-disorder effects in cubic BaZrO₃ assembled nanoparticles under decaoctahedron shape. **Journals Physics Chemistry**, v.115, p.4482-4490, 2010.
- [27] MENEZES, R. R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53. p. 1-10, 2007.
- [28] THOSTENSON, E.T., CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v.30, p.1055–1071, 1999.
- [29] GALEMBECK, A. **Aplicação da técnica de decomposição dos precursores metalorgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de óxidos e hetero estruturas planares óxido/polímero condutor**. 1998. 165 f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- [30] TATSCH, P.J. Deposição de filmes finos. 2016. Disponível em <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/feel107/download/cap11.pdf>>. Acessado em: 18 junho de 2017.
- [31] HU, L.; LI, G.; YU, J.C.. Design, fabrication, and modification of nanostructures semiconductor materials for environmental and energy applications. **Langmuir**, v. 26, p. 3031-3039, 2010.
- [32] SMITH, D. L.. Thin-film deposition: principles and practice. **New York: Mcgraw-Hill**,1994.
- [33] PIERSON, H.O. Handbook of chemical vapor deposition (CVD) – Principles, technology, and Applications. **CVD process and equipment** 2 ed. p. 108 – 144, 1999.
- [34] HAMPDEN-SMITH, M.J.; KODAS, T.T.; LUDVIKSON, A. Em chemistry of advanced materials: An Overview; Interrante, L.; Hampden-smith, M.J. eds.; Wiley-VCH, Inc, p. 143, 1998.
- [35] BRINKER, C. J.; SHERER, G. W. **Sol-gel science: The Physics and chemistry of Sol-Gel Processing**. [S.I.]: United States of America, 1990.
- [36] GELFUSO, M. V.; PEREIRA JR., F. S.; THOMAZINI, D. Influência do Defloculante na Deposição de Alumina por Eletroforese. **Cerâmica**, v. 49, p. 228-231, 2003.
- [37] STOVER, J. C.. **Optical scattering** : measurement and analysis. In: Chapter 2. Quantifying Surface Roughness. 3 ed. Washington: SPIE, 2012. p. 23-45

- [38] JARDIM, P. L. G; HOROWITZ, F.; FELDE, N.; SCHODER, S.; CORIAND, L.; DUPARRÉ, A..Determination of the Wenzel roughness parameter by the Power Spectral Density of functional Alumina surfaces. **Thin Solid Films**, v. 606, p. 57-62, 2016..
- [39] MACEDO Jr, W. D. **Caracterização de filmes de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e depositados por eletroforese**. 2015. 60 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.
- [40] MARADUDIN, A. A.. Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness. In: chapter 2.The Kirchhoff and Related Approximation. **California**: Springer, p.35-59, 2006.
- [41] RYER, A.D. **Light Measurement Handbook**. International Light, Inc. 1997.
- [42] FOWLES, G. R. **Introduction to Modern Optics**. Holt, Rinehart and Winston. New York, 1975.
- [43] KLEIN, M.V.. **Optics**. John Wiley and Sons. New York, 1970.
- [44] FRNÇON, M.. **Modern Applications of Physical Optics**. Interscience. New York, 1968.
- [45] SANTOS, J.C. **New Optical Pockels Techniques for Direct Measurement of High**. Tese de Doutorado – Universidade de Tóquio, Japão. Voltage, p. 129-146, 1996.
- [46] TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**. v.3. p. 37–46, 1968.
- [47] ULBRICHT, F.R. Das kugelphotometer. Verlag R. Oldenbourg, Berlin, München.1920.
- [48] Di BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. **ABES**, Rio de Janeiro. v. 1, 1993.
- [49] MARTINS, D.L.; ANTÔNIO, E.C. Estudos da Flotação de Minério Silicato de Zinco sem a etapa de deslamagem. Belo Horizonte, 2007.
- [50] LABSPHERE, INC. **A guide to integrating sphere radiometry and photometry**. North Sutto, USA, 2003.
- [51] PRADO, L. R. **Preparação de titanato de bário nanoparticulado por diversos métodos. Aplicação na produção de biodiesel em reator micro-ondas**. 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2013.

[52] LONGUET-HIGGINS, M. S., Statistical properties of an isotropic random surface. **The Royal Society**, v. 250, p. 157-250, 1957.

[53] HARVEY, J. E.; SCHRODER, S.; CHOI, N.; DUPARRÉ, A.. Total integrated scatter from surfaces with arbitrary roughness, correlation widths, and incident angles. **Optical Engineering**, v. 51, p.13402, 2012.

[54] SCHRÖDER, S.; DUPARRÉ, A.; CORIAND, L.; TÜNNERMANN, A.; PENALVVER, D. H.; HARVEY, J. E., Modeling of light scattering in different regimes of surface roughness. **Optics Express**. v.19, p. 9820-9835, 2011.

[55] MOREIRA, M. **Titanato de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, 2010.

[56] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. . **Física do Estado Sólido**. Cengage Learning, 2011.

[57] LEACH, R.. Guide to the Measurement of Smooth Surface Topography using Coherence Scanning Interferometry. **National Physical Laboratory**. Crown copyright, 2008.