UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FELIPE SOUZA OLIVEIRA

**Crescimento de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e estudo *in situ* da cinética
de desoxigenação**

Lorena – SP

2017

FELIPE SOUZA OLIVEIRA

**Crescimento de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e estudo *in situ* da cinética
de desoxigenação**

**Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universi-
dade de São Paulo para obtenção do tí-
tulo de Mestre em Ciências no Pro-
grama de Pós-Graduação em Engenha-
ria de Materiais na Área de Magne-
tismo e Supercondutividade.**

**Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto
Moreira dos Santos**

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Abril, 2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica elaborada automaticamente pelo Sistema Automatizado da Escola de Engenharia de Lorena com os dados fornecidos pelo Autor

Oliveira, Felipe Souza

Crescimento de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e estudo in situ da cinética de desoxigenação / Felipe Souza Oliveira; orientador Carlos Alberto Moreira dos Santos - ed. reimp., corr. - Lorena, 2017.
92 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Magnetismo e Supercondutividade) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2017

Orientador: Carlos Alberto Moreira dos Santos

1. Cinética. 2. Semicondutores. 3. Monocristais. 4. Supercondutividade. I. Título. II. dos Santos, Carlos Alberto Moreira, orient.

Dedico esse trabalho aos amores e
amigos de fato dos lugares onde chego...

Agradecimentos

Agradeço a Deus e aos Orixás por me darem saúde, força e sabedoria para superar todos os desafios que foram encontrados pelos meus caminhos. Agradeço aos meus pais: Dona Celina e Felipão pelo apoio, pelos ensinamentos e pelos valores transmitidos.

Agradeço a todos os *brodinhos* e *brodinhas* que sempre constaram junto da República Hospício do Santo Cavalo Doido, uma instituição que já formou várias gerações de engenheiros. Obrigado pela valiosa amizade.

Agradeço o meu orientador, o professor doutor Carlos Alberto Moreira dos Santos, amplamente conhecido como Sustão, pela amizade e pela confiança depositada para a execução deste trabalho.

Deixo aqui também o meu agradecimento a todos colegas do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP pela generosidade e companheirismo, essa equipe é *top!* Agradecimentos especiais ao Sérgio, pela parceria no desenvolvimento dos aparatos e artifícios experimentais; a Ana pelo apoio no crescimento dos monocristais; ao Celso do INPE pelas análises de texturas nos monocristais; ao Bruno e a Sueli pelas dicas com o uso do GSAS e aos Professores Jefferson, Mário e Durval pelos conhecimentos compartilhados e também não poderia deixar de agradecer a todos os meus companheiros e companheiras das rodas samba.

Agradeço aos órgãos de fomento: Capes, Cnpq, Fapesp, Fapemig e NAP-USP pelo financiamento deste trabalho por meio de auxílio financeiro através de bolsa e de aquisição de recursos para a execução do mesmo.

RESUMO

OLIVEIRA, F.S. **Crescimento de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e estudo *in situ* da cinética de desoxigenação.** 2016. 92p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

O titanato de estrôncio é um dielétrico com energia de *gap* de 3,2 eV entre a banda de valência e a banda de condução. Quando vacâncias de oxigênio são formadas na estrutura cristalina, o composto se torna um semicondutor dopado do tipo-n com um regime de ionização de impurezas diferente dos semicondutores convencionais. Além disto, o composto exibe supercondutividade abaixo de 0,5 K.

Vacâncias de oxigênio podem ser formadas no SrTiO_3 por meio de tratamentos térmicos em vácuo. Na medida em que o oxigênio é removido do material a resistividade elétrica diminui. Sendo assim, a cinética de desoxigenação deste processo pode ser estudada a partir de medidas de resistividade elétrica *in situ* em função do tempo. O modelo de cinética de reação em estado sólido que melhor se ajusta aos dados experimentais sugere que o processo de remoção de oxigênio dos monocristais é descrito por uma cinética de primeira ordem com energia de ativação de $1,4 \pm 0,3$ eV.

Há um grande interesse pelo estudo das propriedades físicas de amostras monocristalinas do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, por conta do estudo das relações entre a supercondutividade e magnetismo, induzidos pela remoção de oxigênio e a ferroeletricidade, induzida pela substituição de ínfimas quantidades de Sr por Ca. Sendo assim, amostras monocristalinas com diferentes teores de cálcio na faixa entre $x = 0$ e $x = 0,05$ também foram preparadas neste trabalho e caracterizadas por medidas de difratometria de raios X e calor específico.

Palavras-chave: Cinética. Semicondutores. Monocristais. Supercondutividade.

ABSTRACT

OLIVEIRA, F.S. **Crystal growth of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ system and *in situ* deoxygenation kinetics study.** 2016. 92p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Strontium titanate is a dielectric with a gap energy of 3.2 eV between the valence band and the conduction band. When oxygen vacancies are formed in the crystalline structure, the compound becomes an n-type doped semiconductor with an impurity ionization regime different from conventional semiconductors. In addition, the compound exhibits superconductivity below 0.5 K.

Oxygen vacancies can be formed in SrTiO_3 by annealing in vacuum. As the oxygen is removed from the material the electrical resistivity decreases. Therefore, the deoxygenation kinetics of this process can be studied from measurements of electrical resistivity in situ as a function of the time. The solid state reaction kinetic model that best fits the experimental data suggests that the oxygen removal process of single crystals is described by first order kinetics with activation energy of 1.4 ± 0.3 eV.

There is a great interest in the study of the physical properties of monocrystalline samples of the $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ system, due to the study of the relationships between superconductivity and magnetism, induced by the removal of oxygen and ferroelectricity, induced by the substitution of very small amounts of Sr by Ca. Thus, monocrystalline samples with different calcium contents in the range between $x = 0$ and $x = 0.05$ were also prepared in this work and characterized by measurements of X-ray diffraction and specific heat.

Keywords: Kinetics. Semiconductors. Single crystals. Superconductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Medidas de densidade de portadores à temperatura ambiente de monocristais de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ em função do inverso da temperatura de tratamento em diferentes condições de pressão parcial de oxigênio.	26
Figura 2 - Medidas de condutividade elétrica em função do tempo a 1200°C em atmosferas com misturas de gases de hidrogênio e de vapor de água em diferentes proporções. A atmosfera inicial apresenta razão entre as pressões parciais de vapor de água e gás hidrogênio igual a $3,31 \cdot 10^{-2}$ e após a saturação na condutividade elétrica em um valor máximo, devido ao aumento no teor de hidrogênio na atmosfera, a atmosfera inicial é reestabelecida e a condutividade elétrica diminui em direção ao valor inicial. 29	29
Figura 3 - Representação esquemática dos estados doadores e aceitadores de carga entre as bandas do silício dopado com elementos de diferentes valências.	32
Figura 4 - Densidade normalizada de portadores em função da temperatura em um semiconductor extrínseco de silício dopado com 10^{16} doadores por centímetro cúbico.. 34	34
Figura 5 - Resultados experimentais de densidade crítica de portadores para a ocorrência da transição metal-isolante em função do raio de Bohr de diferentes materiais semicondutores.	36
Figura 6 - Ajuste linear do critério de Mott aplicado aos dados experimentais de diferentes materiais semicondutores com diferentes tipos de dopantes.	37
Figura 7 - Constante dielétrica em função da temperatura com a aplicação de tensões mecânicas uniaxiais paralelamente à diferentes direções cristalográficas de monocristais de SrTiO_3 . No inserto é mostrado o inverso da constante dielétrica em função da temperatura.	38
Figura 8 - Curvas de a) Densidade de portadores e coeficiente Hall em módulo, b) mobilidade eletrônica das mesmas amostras mostradas em (a), e c) coeficiente de temperatura, definido como a derivada normalizada de primeira ordem da resistência elétrica de função da temperatura, em algumas das amostras de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ou em monocristais de SrTiO_3 dopados com nióbio com diferentes concentrações de portadores em função da temperatura.	41

Figura 9 - Resistividade elétrica em função da temperatura e da densidade de portadores em monocristais de SrTiO_3 reduzidos termicamente ou dopados por substituição de titânio por nióbio. A tabela ao lado da figura mostra a temperatura de redução, o teor de nióbio e a densidade de portadores.	42
Figura 10 - Temperatura crítica de transição supercondutora em função da densidade de portadores de alguns materiais semicondutores. São mostradas medidas de temperatura crítica em monocristais e policristais de SrTiO_3 reduzidos ou dopados com nióbio.	43
Figura 11 - Transições supercondutoras observadas nas medidas de resistividade elétrica de: a) monocristais reduzidos e b) monocristais dopados com nióbio.	44
Figura 12 - Oscilações de Shubnikov-de Haas na magnetorresistência residual de monocristais de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ dopados com diferentes densidades de portadores.	46
Figura 13 - a) Frequências detectadas nas oscilações quânticas e b) temperatura de transição crítica em função da densidade de portadores de monocristais de SrTiO_3 dopados com vacâncias ou nióbio.	47
Figura 14 - Representação esquemática de uma célula unitária de uma Peroviskita com protótipo ABO_3	48
Figura 15 - a) Representação esquemática da estrutura cristalina cúbica do SrTiO_3 e as duas distorções envolvidas na transição estrutural: transição antiferrodistorativa de rotações nos sentidos horários e anti-horários dos octaedros de TiO_6 (b) e transição ferroelétrica de alongamento no parâmetro de rede e perda de simetria iônica (c). Os raios iônicos dos íons estão fora de escala para melhor visualização.	51
Figura 16 - Efeito da adição de cálcio na estrutura cristalina do SrTiO_3 as setas indicam as distorções nas configurações de CaO_12 devido a inserção de cálcio no sítio do estrôncio. Os raios iônicos estão fora de escala para melhor visualização.	52
Figura 17 – a) Componentes reais de permissividade dielétrica (ϵ') das soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. No inserto são apresentadas histereses de polarização elétrica $P(E)$ em 5 K. b) Curvas de componentes imaginárias de permissividade dielétrica (ϵ'') das soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes teores de cálcio. No inserto é mostrada a temperatura onde ocorre o máximo na componente imaginária de permissividade dielétrica em função da composição de cálcio. Todas as amostras foram medidas em diferentes frequências entre 1 Hz e 10 kHz.	53

Figura 18 - a) Medida de calor específico absoluto em um monocristal de SrTiO_3 b) curva de excesso no calor específico em função da temperatura obtida pela subtração entre os dados experimentais e um polinômio de segundo grau ajustado sobre os pontos experimentais acima da temperatura de transição.	54
Figura 19: Molde elástico utilizado para prensagem dos pós (superior) e uma barra cerâmica policristalina sinterizada a 1300°C por 12 horas (inferior).	57
Figura 20 - Semente fixada no suporte do forno óptico (esquerda) e barra de alimentação (direita) preparada para o processo de crescimento de monocristais pelo método <i>Floating zone</i>	58
Figura 21 - Representação esquemática do forno óptico para crescimento de monocristais pelo método <i>Floating zone</i>	59
Figura 22 - Sequência de imagens obtidas durante o crescimento de um monocristal a) início do procedimento; b) ponta da barra de alimentação fundida prestes a ser aderida à semente; c) início do crescimento: barra de alimentação e semente unidas pelo material líquido; e d) continuidade do crescimento com material solidificado abaixo do líquido.	61
Figura 23 - Fotos de monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições que foram crescidos pelo método <i>Floating zone</i> neste trabalho. Um dos cristais inteiros (parte superior) e alguns cristais cortados em forma de discos na direção perpendicular ao eixo de crescimento e na forma de paralelepípedos, na direção paralela ao eixo crescimento de barras (parte inferior).	62
Figura 24 - Sistema de medidas de resistividade elétrica <i>in situ</i> desenvolvido para a execução deste trabalho.	65
Figura 25 – a) porta-amstras para medidas de resistividade elétrica <i>in situ</i> em vácuo e altas temperaturas, b) Amostra monocristalina preparada com 4 contatos colados com resina condutora resistente a altas temperaturas e c) amostra conectada ao porta amostras.	65
Figura 26 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0$	66
Figura 27 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,005$	67

Figura 28 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,0075$.	67
Figura 29 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,01$.	68
Figura 30 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,015$.	68
Figura 31 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,025$.	69
Figura 32 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,05$.	69
Figura 33 - Parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica de amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ em função do teor de cálcio.	71
Figura 34 - Difratoograma de raios X da superfície do monocristal de SrTiO_3 ($x = 0$) mostrado no inserto medido em goniômetro de textura.	72
Figura 35 - Difratoograma de raios X da superfície do monocristal de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,05$) mostrado no inserto medido em goniômetro de textura.	72
Figura 36 – Calor específico em função da temperatura em um monocristal de SrTiO_3 obtido pelo método <i>Floating Zone</i> . A linha cheia descreve o polinômio de segundo grau obtido através do ajuste sobre os pontos acima de 107 K. O inserto mostra a ampliação na região onde ocorre a transição.	73
Figura 37 – Calor específico em função da temperatura em um monocristal de $\text{Sr}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}\text{TiO}_3$ obtido pelo método <i>Floating Zone</i> . A linha cheia descreve o polinômio de segundo grau obtido através do ajuste sobre os pontos acima de 123 K. O inserto mostra a ampliação na região onde ocorre a transição.	74
Figura 38 - a) Variação do calor específico em função da temperatura e do teor de cálcio em monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0,00$ e $x = 0,005$ e b) Evolução da temperatura de transição estrutural em monocristais $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ comerciais e crescidos pelo método <i>Floating Zone</i> neste trabalho.	75
Figura 39 - Evolução da resistividade elétrica (a) e da temperatura (b) ao longo de um tratamento térmico a 650°C e 10^{-5} Torr.	76

Figura 40 - Curvas de evolução do grau de equilíbrio durante a reação de desoxigenação em monocristais de SrTiO_3 tratados à a) 650°C (923 K) e b) 850°C (1123 K) as linhas cheias descritas por $\alpha = 1 - \exp(-kt)$ são as melhores ajustadas aos dados experimentais. Os insertos *a* e *b* mostram os dados experimentais ajustados através de uma função linear do tipo $g(\alpha) = kt$, onde $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns dos valores reportados para energia de formação de vacâncias de oxigênio no SrTiO_3 apresentados em ordem cronológica.	27
Tabela 2 - Alguns dos valores reportados para energia de difusão de vacâncias de oxigênio no SrTiO_3 apresentados em ordem cronológica.	28
Tabela 3 - Dados cristalográficos da estrutura com protótipo de Peroviskita ABO_3	49
Tabela 4 - Melhores parâmetros encontrados para o crescimento de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pelo método <i>Floating Zone</i> no forno óptico utilizado neste trabalho.	60
Tabela 5 - Parâmetro de rede e parâmetros de refinamento obtidos no programa GSAS em função do teor de cálcio das amostras obtidas.	70
Tabela 6 - Dados de taxa de reação em função da temperatura extraídos através da modelagem dos dados experimentais utilizando modelos de reações em estado sólido.	78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo principal.....	23
2.2	Objetivos específicos	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1	Desoxigenação em titanatos	24
3.2	Materiais semicondutores.....	31
3.3	Condutividade elétrica no $\text{SrTiO}_{3-\delta}$	38
3.4	Supercondutividade no $\text{SrTiO}_{3-\delta}$	42
3.5	Transições estruturais nas soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	Preparação de monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	56
4.1.1	Síntese das soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	56
4.1.2	Crescimento de monocristais pelo método <i>Floating zone</i>	56
4.2	Caracterização das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	62
4.2.1	Difratometria de raios X dos pós e dos monocristais.....	62
4.2.2	Medidas de calor específico a pressão constante em monocristais.....	63
4.3	Sistema de medidas de resistência elétrica <i>in situ</i>	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1	Caracterização cristalográfica dos pós percussores de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	66
5.2	Orientação cristalográfica dos monocristais de SrTiO_3	71
5.3	Medidas de calor específico em monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	73
5.4	Cinética da reação de desoxigenação	75

6	CONCLUSÕES	82
7	TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

Óxidos também podem ser materiais condutores de eletricidade devido a presença de defeitos pontuais que são de natureza extrínseca ou intrínseca (GOODENOUGH, 1971). Em alguns casos, a condutividade elétrica é comparável com a de materiais metálicos (KING; VEAL, 2011). O titanato de estrôncio (SrTiO_3) é um dos compostos óxidos que compartilha desta característica (SPINELLI et al., 2010).

O SrTiO_3 possui estrutura cristalina cúbica a temperatura ambiente e quando abaixo de aproximadamente 105 K, a estrutura cristalina apresenta distorções e passa a assumir a forma tetragonal (LOETZSCH et al., 2010; ZHONG; VANDERBILT, 1996). Entretanto, as características desta transição estrutural são alteradas mediante a substituição de estrôncio (Sr^{2+}) por cálcio (Ca^{2+}), por exemplo. Este tipo de substituição amplifica as distorções estruturais e estabiliza a ferroeletricidade em baixas temperaturas (MULLER, 1984).

Por conta disto, existe um grande interesse pelo estudo das propriedades das soluções sólidas de titanatos e um dos motivos para isto está relacionado com o estudo das conexões entre a ferroeletricidade induzida por distorções na rede cristalina e a supercondutividade que emerge quando o composto é dopado com doadores de elétrons (ALLEN, 1973; DE LIMA et al., 2015; LIN et al., 2014).

A substituição de cátions de titânio (Ti^{4+}) por nióbio (Nb^{5+}) (MA et al., 2007) e a substituição de cátions de estrôncio (Sr^{2+}) por de lantânio (La^{3+}) (OHTA et al., 2005) são alguns exemplos de dopagem com cátions de valências diferentes que permitem que elétrons ocupem bandas de condução no SrTiO_3 , de maneira análoga ao que se observa nos semicondutores tipo-n de silício dopados com elementos da família V da tabela periódica (KUŹMICZ, 1986).

Por outro lado, existe também a possibilidade de transformar o SrTiO_3 isolante em um semicondutor através da desoxigenação, que se dá pela remoção de porções ínfimas de oxigênio da estrutura cristalina via tratamento de redução térmica em vácuo (BALACHANDRAN; EROR, 1981; HASHIMOTO; POULSEN; MOGENSEN, 2007; YAMADA; MILLER, 1973), neste caso, obtém-se um óxido semicondutor dopado com vacâncias ($\text{SrTiO}_{3-\delta}$).

O semicondutor tipo-n de titanato de estrôncio apresenta propriedades particulares de transporte elétrico e magnetismo que se relacionam diretamente com a susceptibilidade dielétrica do cristal e a transição estrutural (KOONCE; COHEN, 1967; LEMANOV, 1997; MOETAKEF et al., 2012; MULLER, 1984; MÜLLER; BURKARD, 1979; SPINELLI et al., 2010). Uma das mais notáveis dessas propriedades é a transição supercondutora que emerge abaixo de 0,5 K em faixas limitadas de concentração de dopantes (vacâncias de oxigênio ou cátions doadores de elétrons) (SCHOOLEY et al., 1965).

A consequência da desoxigenação é o aumento na densidade de portadores livres de carga, porque quando um ânion de oxigênio que é removido do cristal, dois elétrons livres são introduzidos na banda de condução, algo que reflete diretamente na diminuição da resistividade elétrica, que é uma propriedade física mensurável durante o tratamento térmico (WALTERS; GRACE, 1966). Sendo assim, este trabalho é motivado pelo estudo da cinética do processo de remoção de oxigênio através de medidas de resistividade elétrica *in situ* em monocristais de SrTiO_3 crescidos pelo método *Floating zone*.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

Este trabalho de mestrado tem como objetivo principal estudar a cinética da desoxigenação de monocristais de SrTiO_3 via redução térmica por meio de medidas de *in situ* de resistividade elétrica em função do tempo de tratamento e da temperatura.

2.2 Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho, pode-se citar:

- Sintetizar amostras do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, com x variando entre $x = 0$ e $0,05$;
- Crescer monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pelo método *Floating zone* para estudos posteriores;
- Caracterizar os materiais preparados por difratometria de raios X;
- Estudar a evolução da temperatura de transição estrutural com a concentração de cálcio nas amostras com medidas de calor específico;
- Desenvolver um aparato e um sistema de aquisição de dados que possibilite medidas de resistividade elétrica *in situ* durante tratamentos térmicos conduzidos em vácuo;
- Aplicar modelos matemáticos para descrever a cinética de desoxigenação no titanato estrôncio
- Determinar a energia de ativação para o processo de formação de vacâncias de oxigênio no titanato de estrôncio e compará-la com as informações da literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desoxigenação em titanatos

O monocrystal de SrTiO_3 na forma estequiométrica é um material isolante e transparente, mas após a desoxigenação, que consiste em um tratamento térmico em vácuo ou atmosfera redutora, o cristal torna-se preto, opaco e passa a se comportar como um material semiconductor ou metálico (GANDY, 1959; LEE; DESTRY; BREBNER, 1975; RICE et al., 2014).

A densidade de portadores observada em monocristais reduzidos depende das condições que são empregadas no processo de remoção de oxigênio do cristal. O processo de redução térmica em questão é regido pelo seguinte equilíbrio eletroquímico (BALACHANDRAN; EROR, 1981; SPINELLI et al., 2010; YAMADA; MILLER, 1973):

onde $O_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ é a representação do íon de oxigênio, $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ é a vacância formada no sítio do oxigênio e e^- representa o elétron.

Com base no equilíbrio mostrado na equação (1), pode-se notar que para cada vacância que é formada na rede cristalina dois elétrons livres são adicionados na banda de condução. Como as vacâncias são removidas aos pares para formar moléculas de gás oxigênio (O_2), pode-se concluir que a concentração de elétrons $[n]$ é o dobro da concentração de vacâncias $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$, ou seja: $[n] = 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$. Sendo assim, a constante de equilíbrio da reação (K) pode ser escrita como (BALACHANDRAN; EROR, 1981):

$$K = P_{O_2}^{1/2} [V_{\ddot{O}}] [n]^2 = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{k_B T} \right) \quad (2)$$

Assim,

$$K = \frac{1}{2} P_{O_2}^{1/2} [n]^3 = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{k_B T} \right), \quad (3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T e P_{O_2} são, respectivamente, a temperatura e a pressão parcial de gás oxigênio nas condições de equilíbrio. ΔG° é a energia livre de Gibbs dada por:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad (4)$$

onde ΔH° é a energia de formação padrão do processo de desoxigenação e ΔS° é a entropia. Rearranjando as equações (2), (3) e (4) chega-se na expressão:

$$[n] = 2^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \exp \left(\frac{\Delta S^\circ}{3k_B} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H^\circ}{3k_B T} \right), \quad (5)$$

que permite determinar experimentalmente informações sobre a energia ΔH° envolvida no processo de formação de vacâncias a partir da densidade de portadores $[n]$ no equilíbrio, em amostras de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ reduzidas sobre as mesmas condições de pressão parcial de oxigênio, conforme é mostrado na Figura 1 a seguir.

Figura 1 - Medidas de densidade de portadores à temperatura ambiente de monocristais de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ em função do inverso da temperatura de tratamento em diferentes condições de pressão parcial de oxigênio.

Fonte: Retirado da referência (YAMADA; MILLER, 1973)

A Figura 1 mostra claramente que os monocristais tratados em maiores temperaturas e em menores pressões parciais de oxigênio possuem maior número de portadores livres por unidade de volume e que o ajuste exponencial sobre os pontos experimentais de densidade de portadores em escala logarítmica versus o inverso da temperatura de redução permite extrair informações sobre a energia envolvida no equilíbrio do processo de formação de vacâncias no titanato de estrôncio.

Entretanto, outros autores utilizaram diferentes técnicas e outras condições experimentais para estudar o processo de desoxigenação no SrTiO_3 (BALACHANDRAN; EROR, 1981; WALTERS; GRACE, 1967; YAMADA; MILLER, 1973). A Tabela 1

mostra alguns dos dados encontrados na literatura para a energia de formação na desoxigenação do SrTiO_3 .

Tabela 1 - Alguns dos valores reportados para energia de formação de vacâncias de oxigênio no SrTiO_3 apresentados em ordem cronológica.

Procedimento	Atmosfera	Energia de formação (eV)	Referência
Condutividade elétrica em função da temperatura no equilíbrio	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$3,76 \pm 0,22$	(WALTERS; GRACE, 1967)
Densidade de portadores à temperatura ambiente em função da temperatura de redução.	CO_2/CO	$5,76 \pm 0,20$	(YAMADA; MILLER, 1973)
Condutividade elétrica em função da temperatura no equilíbrio	CO_2/CO	4,86	(BALACHANDRAN; EROR, 1981)

Fonte: Retirado das referências: (BALACHANDRAN; EROR, 1981; WALTERS; GRACE, 1967; YAMADA; MILLER, 1973):

As referências mostradas na Tabela 1 trazem valores para a energia de formação envolvida no processo de remoção de oxigênio do SrTiO_3 a partir das informações de condutividade elétrica ou de densidade de portadores em função da temperatura e pressão parcial de oxigênio nas condições de equilíbrio (BALACHANDRAN; EROR, 1981; WALTERS; GRACE, 1967; YAMADA; MILLER, 1973). Entretanto, os aspectos cinéticos do processo não são abordados por estes trabalhos e além disto, nota-se que os valores apresentados são significativamente diferentes.

Paladino *et al.* (PALADINO; RUBIN; WAUGH, 1965) utilizaram medidas de espectroscopia de massa em uma mistura gasosa de oxigênio-16 enriquecida com oxigênio-

18 (isótopo) para estudar as relações entre a estrutura de defeitos e os coeficientes de difusão no SrTiO_3 . Walters *et al.* (WALTERS; GRACE, 1966) aplicaram o modelo de Neumann em medidas transientes de condutividade elétrica em altas temperaturas para determinar os coeficientes de difusão no SrTiO_3 , algo que foi revisitado por Pasierb *et al.* no estudo da difusão química em filmes finos do composto (PASIERB; KOMORNICKI; REKAS, 1999). Alguns dos resultados para a energia de difusão de vacâncias de oxigênio no SrTiO_3 são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Alguns dos valores reportados para energia de difusão de vacâncias de oxigênio no SrTiO_3 apresentados em ordem cronológica.

Procedimento	Atmosfera	Energia de difusão (eV)	Referência
Espectroscopia de massa no gás	O-18/O-16	$1,27 \pm 0,13$	(PALADINO; RUBIN; WAUGH, 1965)
Condutividade elétrica em função do tempo	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$1,51 \pm 0,22$	(WALTERS; GRACE, 1966)
Condutividade elétrica em função do tempo	Ar/O_2	$0,59 \pm 0,03$	(PASIERB; KOMORNICKI; REKAS, 1999)

Fonte: Retirado das referências: (PALADINO; RUBIN; WAUGH, 1965; PASIERB; KOMORNICKI; REKAS, 1999; WALTERS; GRACE, 1966)

A Figura 2 mostra medidas transientes de condutividade elétrica (σ) em diferentes condições de pressão parcial de oxigênio. Quanto maior a pressão parcial de hidrogênio, ou seja, quanto menor for a relação entre pressão parcial de água ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) e a pressão parcial

de hidrogênio (P_{H_2}), mais redutora será a atmosfera e consequentemente, maior será a condutividade elétrica quando um novo equilíbrio for alcançado.

Figura 2 - Medidas de condutividade elétrica em função do tempo a 1200°C em atmosferas com misturas de gases de hidrogênio e de vapor de água em diferentes proporções. A atmosfera inicial apresenta razão entre as pressões parciais de vapor de água e gás hidrogênio igual a $3,31 \cdot 10^{-2}$ e após a saturação na condutividade elétrica em um valor máximo, devido ao aumento no teor de hidrogênio na atmosfera, a atmosfera inicial é reestabelecida e a condutividade elétrica diminui em direção ao valor inicial.

Fonte: Retirado da referência (WALTERS; GRACE, 1966)

A evolução da concentração de vacâncias de oxigênio pode ser expressa em termos da condutividade elétrica (σ) ou da resistividade elétrica (ρ) ao longo do tempo, porque a condutividade elétrica é diretamente proporcional à densidade de portadores, que por sua vez, é diretamente proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio formadas. Sendo assim, pode-se estabelecer uma relação entre grau de equilíbrio (α) e a condutividade elétrica (PASIERB; KOMORNICKI; REKAS, 1999; WALTERS; GRACE, 1966) por meio de :

$$\alpha = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0}, \quad (6)$$

onde σ é a condutividade elétrica em um instante t , após o instante $t = 0$, σ_0 e σ_∞ é o valor da condutividade elétrica quando um novo equilíbrio é alcançado.

Medidas de resistividade elétrica em função do tempo já foram utilizadas por alguns autores que se dedicaram a estudar os coeficientes de difusão química no SrTiO_3 com modelos matemáticos que tratam do fenômeno de difusão (PASIERB; KOMORNICKI; REKAS, 1999; WALTERS; GRACE, 1966), porém, há uma forma alternativa para a análise dos dados que permite a determinação direta da energia de ativação, baseando-se no fato de que o processo de remoção de oxigênio do SrTiO_3 pode ser tratado como uma reação no estado sólido (BALACHANDRAN; EROR, 1981; SPINELLI et al., 2010; YAMADA; MILLER, 1973; ZHU et al., 2005).

A literatura apresenta uma forma genérica para o tratamento da cinética de reações no estado sólido. Basicamente, a cinética destas reações pode ser expressa da seguinte forma (BAITALOW; SCHMIDT; WOLF, 1999; KHAWAM; FLANAGAN, 2006):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha), \quad (7)$$

onde $d\alpha/dt$ é a taxa de reação, k é o fator de Arrhenius e $f(\alpha)$ é uma função matemática que expressa o modelo mais apropriado para descrever a evolução na taxa de reação em termos do grau de equilíbrio (KHAWAM; FLANAGAN, 2006). A influência térmica no fator de Arrhenius é dada por:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (8)$$

onde A é um termo um pré-exponencial e E_a é a energia de ativação do processo. Integrando a Equação (7), temos a expressão $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt, \quad (9)$$

que descreve a evolução do grau de equilíbrio da reação por meio de uma relação linear do tipo $g(\alpha) = kt$.

Entretanto, a seleção de um modelo apropriado para descrever a cinética da reação depende dos mecanismos de reação predominantes que vão repercutir nas formas das curvas experimentais da evolução no grau de equilíbrio da reação em função do tempo obtidas através de uma técnica de medição apropriada (BAITALOW; SCHMIDT; WOLF, 1999; KHAWAM; FLANAGAN, 2006). Neste caso, a medida de resistividade elétrica é a técnica experimental que permite estudar a evolução da desoxigenação nos monocristais de titanatos, principalmente pela possibilidade de se medir durante o tratamento de redução térmica (CLAUS; LEONHARDT; MAIER, 2000; PASIERB; KOMORNICKI; REKAS, 1999; SZOT et al., 2002; WALTERS; GRACE, 1966; YAMADA; MILLER, 1973).

Recentemente, Zhu *et al.* (ZHU et al., 2005) determinaram uma energia de ativação de 1,0 eV para a produção de vacâncias de oxigênio utilizando o modelo de cinética de reação de primeira ordem na interpretação de dados obtidos por meio de medidas *in situ* de reflexão óptica após a deposição de uma camada de SrTiO₃ dopado com nióbio em um substrato monocristalino de SrTiO₃ em temperaturas próximas de 700 °C, de tal forma que a variação nas propriedades ópticas do substrato é atribuída a produção de vacâncias de oxigênio.

3.2 Materiais semicondutores

Semicondutores são materiais que apresentam *gap* entre as bandas de valência e de condução, de tal forma que alguns elétrons de valência podem ser excitados termicamente para ocupar estados na banda de condução seguindo a distribuição estatística de Fermi-Dirac. Para cada elétron que migra para a banda de condução, um buraco é formado na banda de valência, e conseqüentemente, as bandas parcialmente preenchidas passam a contribuir na condutividade elétrica quando na presença de um campo elétrico externo.

Isso faz dos semicondutores materiais intermediários entre os condutores e os isolantes. Os condutores são aqueles materiais que possuem elevadas densidades eletrônicas nas bandas de condução e condutividade elétrica não-nula no zero absoluto de temperatura, enquanto que os materiais isolantes são aqueles que apresentam elevados *gaps* energéticos entre as bandas. Para efeitos de comparação, o óxido de silício (SiO_2) é um isolante com energia de *gap* de 8,0 eV, enquanto que o silício puro (Si) é um semiconductor intrínseco com energia de *gap* de 1,1 eV (REZENDE, 2014).

Estados doadores ou aceitadores de carga podem ser introduzidos na zona proibida entre as bandas de valência e de condução através de dopagem com elementos químicos de diferentes valências, conforme é ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática dos estados doadores e aceitadores de carga entre as bandas do silício dopado com elementos de diferentes valências.

Fonte: Adaptado da referência (REZENDE, 2014).

Como pode-se ver na Figura 3, a adição de elementos da família V da tabela periódica, como por exemplo o antimônio (Sb), o fósforo (P) e o Arsênio (As), criam estados doadores de elétrons próximos da banda de condução, de tal forma que esses elétrons podem ser facilmente excitados para participar dos processos de transporte elétrico. Este é o mecanismo de condutividade elétrica predominante nos semicondutores de tipo-n. Por outro lado, os elementos da família III, como por exemplo o Boro (B), o Alumínio (Al) e

o Gálio (Ga), introduzem estados aceitadores de elétrons nas proximidades da banda de valência, que são preenchidos por elétrons de valência excitados. Sendo assim, a condutividade elétrica será regida pela concentração de buracos na banda de valência, o que caracteriza a condução do tipo-p (REZENDE, 2014).

A energia E_D de um estado doador pode ser estimada por meio do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, usando a seguinte equação:

$$E_D = -13,6 \text{ eV} \left(\frac{m_e^*}{m_e} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2, \quad (10)$$

onde E_D é a energia de ionização, m_e^* é a massa efetiva, que é compreendida como a massa aparente do elétron devido os efeitos de potencial elétrico da rede, m_e é a massa do elétron livre, ϵ é a permissividade dielétrica do cristal e ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica do vácuo. A constante com valor de $-13,6 \text{ eV}$, é referente a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio, no caso em que $\epsilon = \epsilon_0$ e $m_e^* = m_e$.

A Equação (10) indica que a energia necessária para ionizar impurezas e introduzir elétrons livres no sistema é diretamente proporcional a massa efetiva e depende da constante dielétrica do material de acordo com a relação $E_D \propto \epsilon^{-2}$. Portanto, pode-se perceber que a constante dielétrica é um fator fundamental para descrever os mecanismos de condução eletrônica nos semicondutores (KING; VEAL, 2011; SPINELLI et al., 2010).

A Figura 4 mostra a influência térmica sobre a concentração de portadores na banda de condução de um semicondutor a base de silício dopado com 10^{16} doadores de elétrons por centímetro cúbico.

Figura 4 - Densidade normalizada de portadores em função da temperatura em um semicondutor extrínseco de silício dopado com 10^{16} doadores por centímetro cúbico.

Fonte: Retirado da referência (REZENDE, 2014)

De acordo com a Figura 4, a densidade de portadores aumenta com a temperatura até atingir uma energia suficiente para manter todos os dopantes doadores ionizados. Nesta situação, a banda de condução elétrica fica saturada e a condutividade elétrica passa a ser controlada pela concentração de dopantes adicionados, o que corresponde a faixa de temperatura compreendida entre 100 K e 500 K, onde a densidade de portadores é invariante e o comportamento da resistividade elétrica com a temperatura é similar ao de um metal. Acima de 500 K, os processos intrínsecos de recombinação elétron-buraco entre a banda de valência e de condução são ativados termicamente e a densidade de portadores passa a aumentar exponencialmente com a temperatura, controlando a condutividade elétrica.

Outro fator importante que deriva do modelo do átomo de hidrogênio para semicondutores é o raio efetivo de Bohr (a_B), que é dado por:

$$a_B = 0,53 \text{ \AA} \left(\frac{m_e}{m_e^*} \right) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right), \quad (11)$$

onde a constante de 0,53 Å é referente ao raio do átomo de hidrogênio na condição em que $\epsilon = \epsilon_0$ e $m_e^* = m_e$.

Nos materiais semicondutores convencionais, o raio efetivo de Bohr representa a distância entre portador ionizado e a impureza doadora. Quanto maior a constante dielétrica, maior será o raio de Bohr. O raio de Bohr figura com grande importância naquilo que diz respeito ao critério de Mott para a ocorrência das transições metal-isolante em semicondutores extrínsecos dopados (EDWARDS; SIENKO, 1978; SPINELLI et al., 2010)

Segundo o critério de Mott, quando a distância média entre os dopantes, que pode ser estimada pela raiz cúbica do inverso da densidade de portadores, se torna suficientemente maior do que o raio de Bohr, uma transição metal-isolante ocorre. A Figura 5 traz a relação entre raio de Bohr e a densidade crítica de portadores para a transição metal-isolante.

Quanto maior for a constante dielétrica do composto hospedeiro maior será o raio de Bohr, então é de se esperar que o comportamento metálico prevaleça mesmo em baixos teores de concentração de dopantes. A relação experimental:

$$n_c^{1/3} a_B = 0,26 \quad (12)$$

fornece a densidade de portadores crítica n_c para a transição metal-isolante, como pode ser visto na Figura 6.

Figura 5 - Resultados experimentais de densidade crítica de portadores para a ocorrência da transição metal-isolante em função do raio de Bohr de diferentes materiais semicondutores.

Fonte: Retirado da referência (EDWARDS; SIENKO, 1978)

Figura 6 - Ajuste linear do critério de Mott aplicado aos dados experimentais de diferentes materiais semicondutores com diferentes tipos de dopantes.

Fonte: Retirado da referência (EDWARDS; SIENKO, 1978)

Como pode ser observado na Figura 6, o critério de Mott se ajusta muito bem para diversos materiais hospedeiros com diferentes tipos de dopantes. Quando a densidade de portadores é maior do que o valor crítico, o composto irá apresentar comportamento metálico (lado direito a reta), e quando se tem densidade de portadores menores que este valor crítico, o composto se encontra lado isolante da transição (lado esquerdo a reta).

Entretanto, é importante mencionar a aplicação do critério de Mott é restrita aos semicondutores muito polares e aos semicondutores que possuem constante dielétrica fortemente dependente da temperatura, assim como no caso do $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ (CONWELL; WEISSKOPF, 1950; EDWARDS; SIENKO, 1978; SPINELLI et al., 2010).

3.3 Condutividade elétrica no $\text{SrTiO}_{3-\delta}$

Conforme foi discutido no item anterior, a constante dielétrica do material hospedeiro é extremamente importante para descrever os mecanismos de condução elétrica nos semicondutores dopados. No caso do SrTiO_3 , material pelo qual este trabalho tem interesse, existe uma forte relação de dependência entre a constante dielétrica e a temperatura, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Constante dielétrica em função da temperatura com a aplicação de tensões mecânicas uniaxiais paralelamente à diferentes direções cristalográficas de monocristais de SrTiO_3 . No inserto é mostrado o inverso da constante dielétrica em função da temperatura.

Fonte: Adaptado da referência (MÜLLER; BURKARD, 1979)

A constante dielétrica relativa ao vácuo no SrTiO_3 estequiométrico (sem dopantes e sem vacâncias de oxigênio intencionais) chega a atingir valores de 4 ordens de grandeza

em baixas temperaturas, enquanto que nas proximidades da temperatura ambiente a constante dielétrica relativa é equivalente a algumas dezenas da permissividade dielétrica do vácuo. Além disto, o SrTiO_3 permanece paraelétrico mesmo em temperaturas menores do que 35 K, o que corresponde a temperatura de Curie-Weiss calculada por Barrett (BARRETT, 1952; MÜLLER; BURKARD, 1979), onde deveria ocorrer a transição ferroelétrica. O motivo da supressão da ferroeletridade e da paraeletricidade intrínseca em baixas temperaturas está relacionado, entre outros fatores, com transições estruturais que serão discutidas mais adiante.

O conhecimento da constante dielétrica e da massa efetiva permite estimar a energia de ionização de impurezas no SrTiO_3 . Porém, a influência da temperatura na constante dielétrica faz a energia para a ionização das impurezas doadoras variar entre 0,2 μeV e 15 meV numa faixa de temperatura situada entre 4,2 K e 300 K (SPINELLI et al., 2010), algo que posiciona o $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ em um regime que difere dos semicondutores convencionais que são descritos pelo modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio (CONWELL; WEISSKOPF, 1950; SPINELLI et al., 2010).

A baixa energia de ionização permite com que impurezas permaneçam ionizadas mesmo em temperaturas suficientemente baixas, algo que explica a ausência do efeito de congelamento dos portadores (LIU et al., 2011; PIRES et al., 1990) nas medidas de densidade de portadores em amostras com diferentes concentrações de dopantes que são mostradas na Figura 8a.

Na Figura 8a pode-se notar que a densidade de portadores é praticamente invariante com a temperatura, principalmente nas amostras mais dopadas. Portanto o comportamento metálico no $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ prevalece em baixas temperaturas por conta dos efeitos da constante dielétrica sobre a energia de ionização de impurezas, algo que omite o efeito de congelamento de portadores (TUFTE; CHAPMAN, 1967). Por outro lado, diversos autores já publicaram a ocorrência de congelamento de portadores em filmes finos (LIU et al., 2011) e em monocristais de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ (LEE; YAHIA; BREBNER, 1971; TUFTE; CHAPMAN, 1967), sugerindo que a ocorrência do fenômeno parece estar associada ao histórico de preparação das amostras ou outros fatores que ainda precisam ser estudados de forma mais sistemática (LEE; YAHIA; BREBNER, 1971; SPINELLI et al., 2010).

Na Figura 8b, se tem a dependência da mobilidade com a temperatura que segue uma relação do tipo $\mu \propto T^{-m}$ com m entre 2,8 e 3,2 e atinge valores máximos da ordem

$10^4 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ para concentrações de dopantes em torno de 10^{17} e 10^{18} cm^{-3} (LEE; DESTRY; BREBNER, 1975; LEE; YAHIA; BREBNER, 1971; SPINELLI et al., 2010; TUFTE; CHAPMAN, 1967).

Um outro ponto interessante nesta discussão é o fato de que as propriedades de transporte elétrico no composto deslumbram potenciais aplicações, entre elas, a confecção de sensores de temperatura com sensibilidade comparável aos sensores convencionais de platina em algumas faixas de temperatura e densidades de portadores, tal como é mostrado na Figura 8c (SPINELLI et al., 2010).

Usando a Equação (11) determina-se que o raio de Bohr pode chegar a ter $10 \text{ }\mu\text{m}$ de comprimento em baixas temperaturas, e neste caso, a densidade de portadores crítica para atender o critério de Mott e emergir a transição metal-isolante seria da ordem de 10^{13} cm^{-3} (EDWARDS; SIENKO, 1978; SPINELLI et al., 2010). Porém, são observadas transições metal-isolante em aproximadamente 70 K principalmente nas amostras levemente dopadas, assim como pode ser visto na Figura 9.

As amostras levemente dopadas do composto $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ apresentam transição metal-isolante em baixas temperaturas, Spinelli *et al.* (SPINELLI et al., 2010) baseou-se em análises de condutividade elétrica em temperaturas menores que 1 K e observou que a condutividade elétrica tende a um valor finito quando a temperatura tende a zero em amostras com aproximadamente 10^{15} cm^{-3} . Para efeitos de comparação, o silício tem a sua transição metal-isolante em torno de 10^{18} cm^{-3} , enquanto que o $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ com essa mesma densidade de portadores é metálico no estado normal e pode tornar-se supercondutor (SCHOOLEY et al., 1965).

Figura 8 - Curvas de a) Densidade de portadores e coeficiente Hall em módulo, b) mobilidade eletrônica das mesmas amostras mostradas em (a), e c) coeficiente de temperatura, definido como a derivada normalizada de primeira ordem da resistência elétrica de função da temperatura, em algumas das amostras de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ou em monocristais de SrTiO_3 dopados com nióbio com diferentes concentrações de portadores em função da temperatura.

Fonte: Retirado da referência (SPINELLI et al., 2010)

Figura 9 - Resistividade elétrica em função da temperatura e da densidade de portadores em monocristais de SrTiO_3 reduzidos termicamente ou dopados por substituição de titânio por nióbio. A tabela ao lado da figura mostra a temperatura de redução, o teor de nióbio e a densidade de portadores.

Fonte: Retirado da referência (SPINELLI et al., 2010)

3.4 Supercondutividade no $\text{SrTiO}_{3-\delta}$

Nos anos 1960, alguns pesquisadores passaram a especular a possibilidade de supercondutividade em semicondutores, porque até então, todos os supercondutores conhecidos eram metálicos, e consequentemente bons condutores no estado normal. O advento dos refrigeradores de diluição permitiu com que baixíssimas temperaturas pudessem ser atingidas. Este desenvolvimento na área de criogenia possibilitou a verificação experimental de algumas expectativas teóricas sobre a supercondutividade em semicondutores (HULM et al., 1970).

Surgiram teorias que se baseavam no princípio de que a supercondutividade pudesse emergir em semicondutores que possuíssem vários vales na banda de condução,

porque nesta situação poderiam ocorrer diferentes mecanismos de interação que promovem a maximização do parâmetro $N(0)V$ da teoria BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer), onde $N(0)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e V é o potencial para o acoplamento elétron-fônon (ALLGAIER, 1999; BLASE et al., 2009; COHEN, 1964a, 1964b).

Neste contexto, os semicondutores do tipo-n de SrTiO_3 foram os primeiros semicondutores supercondutores a serem descobertos em meados dos anos 1960. Algo que fez do SrTiO_3 o primeiro óxido, o primeiro supercondutor a possuir condução multibanda e o primeiro caso de domo a ser observado na história da supercondutividade (SCHOOLEY et al., 1965; SCHOOLEY; HOSLER; COHEN, 1964). A Figura 10 mostra o efeito da densidade de portadores na temperatura crítica em alguns dos materiais semicondutores supercondutores descobertos nos anos seguintes.

Como pode ser visto na Figura 10, a temperatura de transição supercondutora no SrTiO_3 , diferentemente dos demais materiais semicondutores-supercondutores descobertos em meados dos anos 1960, apresenta um valor máximo na densidade de portadores próxima de 10^{20} cm^{-3} e uma faixa limitada de dopagem onde a supercondutividade emerge.

Figura 10 - Temperatura crítica de transição supercondutora em função da densidade de portadores de alguns materiais semicondutores. São mostradas medidas de temperatura crítica em monocristais e policristais de SrTiO_3 reduzidos ou dopados com nióbio.

Fonte: Retirado da referência (HULM et al., 1970)

A Figura 11 mostra medidas mais recentes de resistividade elétrica em função da temperatura que fornecem informações sobre a dependência da temperatura transição supercondutora e a densidade de portadores que evidenciam determinadas concentrações de portadores onde a temperatura de transição crítica é máxima, diferentemente dos demais materiais mostrados na figura. Esse tipo de comportamento é conhecido na supercondutividade como domo e geralmente é atribuído aos supercondutores que possuem uma outra ordem de transição concorrente à supercondutividade (LIN et al., 2014). Existem diversos materiais não-convencionais que são exemplos disto (CALANDRA; MAURI, 2011; GEGENWART; SI; STEGLICH, 2008; SHIBAUCHI; CARRINGTON; MATSUDA, 2014), entre os quais, pode-se destacar os cupratos supercondutores, onde a supercondutividade se relaciona com uma transição de ordem magnética (TAILLEFER, 2010). No caso do $\text{SrTiO}_{3-\delta}$, a supercondutividade ocorre em um cenário particular de transição ferroelétrica (EDGE et al., 2015).

Figura 11 - Transições supercondutoras observadas nas medidas de resistividade elétrica de: a) monocristais reduzidos e b) monocristais dopados com nióbio.

Fonte: Retirado da referência (LIN et al., 2014)

Segundo os cálculos recentes de estruturas de bandas, o topo das bandas de valência do SrTiO_3 é composto por orbitais 2p de oxigênio, enquanto que o vale da banda de condução é composto orbitais 3d de titânio que formam três bandas de energia sobrepostas que podem ser preenchidas uma sobre a outra (GUO et al., 2003; REIHL et al., 1984; VAN DER MAREL; VAN MECHELEN; MAZIN, 2011).

A medida de efeito Shubnikov-de Haas consiste em uma técnica experimental utilizada para a determinação da superfície de Fermi a partir da observação de oscilações em medidas de magnetorresistência sob condições de baixíssimas temperaturas e de altos campos magnéticos. As oscilações na magnetorresistência se dão por conta das quantizações das órbitas ciclotrônicas que resultam nos tubos de Landau (LIN et al., 2013). É sabido que a frequência de oscilação é diretamente proporcional à área da órbita ciclotrônica quantizada no espaço recíproco e dada por:

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi|e|}{\hbar S} \quad (13)$$

Na Equação (13), $\hbar$ é a constante de Planck reduzida e $|e|$ é o módulo da carga elementar do elétron. É possível inferir ver que incrementos $(1/B)$, que correspondem ao período de oscilação $(1/B)$ no sinal de Shubnikov-de Haas, produzem orbitas ciclotrônicas com secções transversais de área S no nível de Fermi. A partir do conhecimento da secção transversal da orbita é possível determinar o raio da esfera de Fermi (k_F) e consequentemente diversas outras propriedades do nível de Fermi, como por exemplo a energia do nível de Fermi (E_F) e a temperatura de Fermi (T_F) (LIN et al., 2014), uma vez que:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} k_F^2 = k_B T_F \quad (14)$$

A Figura 12 mostra medidas de magnetorresistência residual em função do inverso do campo magnético aplicado em amostras de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ com diferentes teores de dopantes.

As oscilações na magnetorresistência detectadas nas amostras com diferentes teores de dopantes da Figura 12 indicam que nas amostras com menores densidades de portadores apenas uma frequência é detectada, porque nesta situação, a superfície de Fermi toca apenas uma das bandas de condução (veja o esquema a direita), enquanto que nas amostras mais dopadas, o nível de Fermi toca duas bandas e conduz a configuração de um regime multibanda, que tem relação direta com os domos na temperatura de transição supercondutora, conforme pode ser visto na Figura 13.

Figura 12 - Oscilações de Shubnikov-de Haas na magnetorresistência residual de monocristais de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ dopados com diferentes densidades de portadores.

Fonte: Retirado da referência (LIN et al., 2014)

A Figura 13 indica que existe uma relação direta entre a posição do pico do domo na temperatura de transição supercondutora e a densidade de portadores crítica das bandas de condução ocupadas no nível de Fermi, que por sua vez, se relacionam diretamente com o número de frequências detectadas nas oscilações de Shubnikov-de Haas da Figura 12 (LIN et al., 2014).

Uma outra questão intrigante que diz respeito a supercondutividade do $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ reside no fato de que ela ocorre em uma situação onde a temperatura de Fermi é muito menor do que a temperatura de Debye, algo que implica em uma série de complicações para a formação dos pares de Cooper baseados nas interações elétron-fônon (LIN et al., 2013). Algo que permite qualificar ao $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ a condição de supercondutor anômalo.

Sendo assim, a verdadeira origem da supercondutividade no composto ainda é uma questão aberta tanto em aspectos experimentais quanto teóricos no que diz respeito às relações entre os domos que ocorrem próximos de densidades de portadores críticas das bandas e as interações com as transições ferroelétricas (EDGE et al., 2015) induzidas pela dopagem com cálcio, por exemplo (LEMANOV, 1997; LEMANOV et al., 1996; MULLER, 1984).

Figura 13 - a) Frequências detectadas nas oscilações quânticas e b) temperatura de transição crítica em função da densidade de portadores de monocristais de SrTiO_3 dopados com vacâncias ou nióbio.

Fonte: Retirado da referência (LIN et al., 2014).

3.5 Transições estruturais nas soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Os compostos que cristalizam em estruturas do tipo Peroviskita possuem notáveis propriedades físicas que se manifestam de acordo com as características da estrutura cristalina e da composição química. Isso faz com que os membros dessa família sejam materiais amplamente estudados em diversos ramos da física da matéria condensada e ciência dos materiais (BUSCAGLIA, M. T.; HARNAGEA, C.; DAPIAGGI, M.; BUSCAGLIA, V.; PIGNOLET, A.; NANNI, 2009; KHOMSKII, 2006; PEÑA; FIERRO, 2001). A Figura 14 traz uma representação esquemática da cela unitária de uma estrutura genérica do tipo Peroviskita cúbica com estequiometria ABO_3 .

Figura 14 - Representação esquemática de uma célula unitária de uma Peroviskita com protótipo ABO_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor com o programa Vesta (MOMMA; IZUMI, 2011)

O SrTiO_3 é um dos óxidos dielétricos com o protótipo das Perovisktas de estequiometria ABO_3 . A célula unitária é cúbica com parâmetro de rede igual a 3,905 Å pertencente ao grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$ (221), é composta por íons de estrôncio (Sr^{2+}) ocupando as posições A dos vértices do cubo, enquanto que os íons de titânio (Ti^{4+}) ocupam as posições B centroides do cubo e os íons de oxigênio (O^{2-}) ocupam os centros das faces do cubo originando as configurações octaédricas de TiO_6 .

A Tabela 3 mostra os dados cristalográficos da estrutura com protótipo Peroviskta ABO_3 :

Tabela 3 - Dados cristalográficos da estrutura com protótipo de Peroviskta ABO_3

Íon	Posição Wickoff	Simetria	X	Y	Z
A	1 b	m-3m	1 / 2	1 / 2	1 / 2
B	1 a	m-3m	0	0	0
O	3 d	4/mm.m	1 / 2	0	0

Fonte: Retirado e adaptado da referência (RANJAN et al., 2001).

Uma característica muito comum entre as Perovisktas é a transição de estrutura cúbica para tetragonal em determinadas temperaturas (CARACAS, 2010; TATENO et al., 2010; TYBELL; AHN; TRISONE, 1999; VAKHRUSHEV et al., 1985; ZHANG et al., 2007). Esta transição de fase é responsável por intermediar a manifestação de algumas propriedades físicas, como por exemplo, o comportamento ferroelétrico característico de alguns titanatos. O fenômeno da ferroeletricidade é uma consequência da perda de simetria na estrutura cristalina, algo que promove a formação de dipolos iônicos permanentes quando o material é polarizado por um campo elétrico externo (COHEN, 1992; HAENI et al., 2004; JONES, G. O.; KREISEL, J.; JENNINGS, V.; GEDAY, M. A.; THOMAS, P. A.; GLAZER, 2002; KING-SMITH; VANDERBILT, 1994).

Observações experimentais por diferentes técnicas indicam que o SrTiO_3 também apresenta uma transição estrutural do grupo espacial cúbico $\text{Pm}3\text{m}$ para o grupo espacial tetragonal $\text{I}4/\text{mcm}$ quando próximo de 105 K, uma transição que consiste no alongamento do parâmetro de rede de um dos eixos cristalográficos acompanhado por discretas

rotações nos octaedros de TiO_6 (BÄUERLE; REHWALD, 1978; LOETZSCH et al., 2010; LYTLE, 1964). A Figura 15 mostra as distorções envolvidas na transição estrutural do SrTiO_3 .

Os tipos de distorção que as Peroviskitas podem sofrer estão associados a um fator de tolerância (t'), que depende dos raios iônicos dos elementos químicos que compõem a estrutura cristalina, tal como é mostrado na expressão a seguir:

$$t' = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (15)$$

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos íons que ocupam as posições A, B e O na estrutura cristalina protótipo ABO_3 da Figura 14.

Quando o fator de tolerância é maior do que 1, o *tilt* associado a transição ferroelétrica é similar ao que se observa no titanato de bário (BaTiO_3) e no caso contrário tem-se o predomínio do *tilt* da transição antiferrodistorsiva, tal como se observa no titanato de cálcio (CaTiO_3) (GLAZER, 1972; LEMANOV et al., 1999; LIMA et al., 2015; WOODWARD, 1997; ZHONG; VANDERBILT, 1996).

O fator de tolerância para o SrTiO_3 é praticamente igual a 1, algo que implica em uma situação onde os dois tipos de distorção estrutural mostrados na Figura 15 se manifestam simultaneamente no composto. Sendo assim, existe uma relação de cooperação ou competição entre a transição de ordem ferroelétrica, que é atribuída ao alongamento do parâmetro de rede (Figura 15c) e a transição de ordem antiferrodistorsiva, que é atribuída a rotação dos octaedros (Figura 15b) (LIMA et al., 2015; ZHONG; VANDERBILT, 1996).

Esta situação de instabilidades estruturais simultâneas impedem que o SrTiO_3 se torne um ferroelétrico de fato (LIMA et al., 2015; LIN et al., 2013; SALJE et al., 1998; ZHONG; VANDERBILT, 1996) e conduzem o composto a um estado paraelétrico intrínseco com constante dielétrica colossal em baixas temperaturas, em acordo com a Figura 7 (MÜLLER; BURKARD, 1979).

Figura 15 - a) Representação esquemática da estrutura cristalina cúbica do SrTiO_3 e as duas distorções envolvidas na transição estrutural: transição antiferrodistorsiva de rotações nos sentidos horários e anti-horários dos octaedros de TiO_6 (b) e transição ferroelétrica de alongamento no parâmetro de rede e perda de simetria iônica (c). Os raios iônicos dos íons estão fora de escala para melhor visualização.

Fonte: Retirado da referência (LIMA et al., 2015)

Por outro lado, as soluções sólidas de substituição de estrôncio (Sr^{2+}) por cálcio (Ca^{2+}), bário (Ba^{2+}) ou chumbo (Pb^{2+}) podem induzir a ferroeletricidade no SrTiO_3 (LEMANOV, 1997; LEMANOV et al., 1996; MULLER, 1984). A Figura 16 ilustra o efeito do cálcio na estrutura cristalina.

Figura 16 - Efeito da adição de cálcio na estrutura cristalina do SrTiO_3 as setas indicam as distorções nas configurações de CaO_{12} devido a inserção de cálcio no sítio do estrôncio. Os raios iônicos estão fora de escala para melhor visualização.

Fonte: Retirado da referência (LIMA et al., 2015)

A ocorrência de ferroeletricidade nas soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ é algo que se confirma pelas histereses mostradas nas figuras de polarização elétrica versus campo elétrico aplicado do inserto da Figura 17a, que são indicativos da formação de dipolos elétricos permanentes em baixas temperaturas (SCOTT, 2007).

A temperatura onde ocorre a migração para o estado ferroelétrico também depende do teor de cálcio conforme pode ser visto na Figura 17b. No caso do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, a ferroeletricidade surge abaixo de 30 K com menos do que 1% de substituição atômica de estrôncio por cálcio (BARRETT, 1952; LEMANOV, 1997; LIMA et al., 2015).

Figura 17 – a) Componentes reais de permissividade dielétrica (ϵ') das soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. No inserto são apresentadas histereses de polarização elétrica $P(E)$ em 5 K. b) Curvas de componentes imaginárias de permissividade dielétrica (ϵ'') das soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes teores de cálcio. No inserto é mostrada a temperatura onde ocorre o máximo na componente imaginária de permissividade dielétrica em função da composição de cálcio. Todas as amostras foram medidas em diferentes frequências entre 1 Hz e 10 kHz.

Fonte: Adaptado da referência (LIMA et al., 2015).

A temperatura em que a transição estrutural se inicia pode ser determinada experimentalmente utilizando a análise do excesso no calor específico proposta no trabalho de Salje *et al.* (SALJE et al., 1998), que consiste na subtração de um polinômio de segunda ordem, ajustado aos dados calor específico acima da temperatura de transição, aos dados de calor específico abaixo da temperatura de transição, tal como é ilustrado na Figura 18.

Na Figura 18a podemos ver que na temperatura próxima de 105 K ocorre uma mudança de comportamento na curva de calor específico e que a linha cheia mostrada no

gráfico é um prolongamento do polinômio de segundo grau ajustado sobre os pontos experimentais medidos na temperatura acima da transição estrutural.

Subtraindo a curva prolongada do polinômio de todos os dados experimentais é possível obter a curva mostrada na Figura 18b, que mostra claramente um pico no excesso do calor específico na temperatura em que a transição ocorre.

Figura 18 - a) Medida de calor específico absoluto em um monocristal de SrTiO_3 b) curva de excesso no calor específico em função da temperatura obtida pela subtração entre os dados experimentais e um polinômio de segundo grau ajustado sobre os pontos experimentais acima da temperatura de transição.

Fonte: Retirado e adaptado da referência (SALJE et al., 1998)

Adicionalmente, medidas recentes de difração de nêutrons em monocristais das soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ confirmam que o cálcio amplifica o ângulo de distorção da estrutura cristalina (LEMANOV, 1997; LIMA et al., 2015) e a temperatura de transição da estrutura cúbica (Pm3m) para tetragonal (I4/mcm) cresce linearmente no intervalo de composições $0 \leq x \leq 0,06$ (RANJAN; PANDEY; LALLA, 2000), para cada percentual de cálcio substituído por estrôncio observa-se um incremento de 35 K na temperatura de transição (LIMA et al., 2015) e além disto, a ferroeletricidade se estabelece em baixas temperaturas para baixos teores de cálcio neste mesmo intervalo de composição seguindo uma relação do tipo $T_C \sim x^{1/2}$ entre a temperatura de transição e ferroelétrica (T_C) e o teor de cálcio (x), que é muito comum entre soluções sólidas deste tipo (LEMANOV, 1997).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação de monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

4.1.1 Síntese das soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

As soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $0 \leq x \leq 0,05$ foram preparadas pelo método de reação em estado sólido utilizando os seguintes reagentes na forma de pó: carbonato de estrôncio (SrCO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3), e dióxido de titânio (TiO_2) das marcas *Sigma-Aldrich* ou *Alfa Aesar* com purezas superiores à 99,9%. As composições preparadas foram: $x = 0$; $x = 0,0005$ (0,5%); $x = 0,00075$ (0,75%); $x = 0,01$ (1%); $x = 0,015$ (1,5%); $x = 0,025$ (2,5%) e $x = 0,05$ (5%).

Os pós precursores foram pesados de acordo com as proporções molares desejadas e em seguida misturados com um agitador magnético durante 4 horas em um béquer contendo um volume de acetona igual ao dobro do volume aproximado da mistura de pós. A mistura pó/acetona foi secada em temperaturas próximas de 70°C visando acelerar a evaporação da acetona e em seguida as misturas foram calcinadas ao ar a 1200°C por 12 horas para garantir que todo o gás carbônico (CO_2) proveniente dos carbonatos fosse removido. A remoção de CO_2 nas amostras foi confirmada pela perda de massa prevista após as calcinações e a formação da fase desejada nas amostras foi verificada com a técnica de difratometria de Raios X.

4.1.2 Crescimento de monocristais pelo método *Floating zone*

O passo seguinte para a preparação das amostras foi o crescimento dos monocristais propriamente dito. Antes de crescer os monocristais foi necessário produzir barras policristalinas do material de partida que atuarão como material de alimentação para o processo contínuo de crescimento de monocristais.

Os pós produzidos pelo processo descrito no subitem anterior foram inseridos dentro de moldes elásticos com forma de barra. Os moldes utilizados foram balões de látex

comumente utilizados para fazer esculturas em festas infantis. Os pós moldados nos moldes foram inseridos em um recipiente metálico contendo 50 ml de água que foi comprimida uniaxialmente a 30 MPa por um pistão pressionado por uma prensa pneumática. A ação do pistão comprimindo a água resultou em uma pressão isostática sobre o molde de borracha que compactou os pós no formato de barras. Após prensadas, as barras foram removidas dos moldes com o auxílio de uma tesoura cirúrgica e sinterizadas ao ar em 1300°C durante 12h visando maior resistência mecânica e densificação. A Figura 19 mostra o pó inserido dentro de um dos moldes e uma das barras de alimentação produzidas para crescer os monocristais.

Figura 19: Molde elástico utilizado para prensagem dos pós (superior) e uma barra cerâmica policristalino sinterizada a 1300°C por 12 horas (inferior).

Fonte: Elaborado pelo autor

As barras obtidas apresentaram diâmetros de aproximadamente 5 mm e comprimentos entre 6 cm e 13 cm. As barras apresentaram em torno de 85% a 92% de densificação em relação a densidade teórica do material.

As barras sinterizadas foram modeladas nas pontas utilizando lixas visando obter formatos cônicos, algo que facilita o processo de fusão do material no forno óptico e auxilia no controle do volume de líquido na zona de fusão. As barras foram envolvidas por uma alça de metálica feita com cordas usadas de cavaquinho (ver Figura 20) para ficar pendurada por um eixo no forno óptico durante o processo de síntese do monocristal.

O forno de óptico consiste em lâmpadas posicionadas no centro do interior de cavidades ocas e refletoras. Os refletores fazem com que a radiação emitida pelas lâmpadas seja concentrada no centro geométrico das cavidades esféricas, onde é possível atingir temperaturas suficientemente altas (2040 °C) para fundir o material de partida, que se encontra na forma de barra policristalina (NASSAU; MILLER, 1988; SOUPTEL; LÖSER; BEHR, 2007). Em seguida, o material fundido é aderido à superfície da semente, que nada mais é do que um monocristal inicial do mesmo composto previamente obtido. A semente foi fixada em um suporte de alumina utilizando cordas de cavaquinho. A Figura 20 a seguir mostra a barra de alimentação e a semente preparadas para o crescimento de monocristais pelo método *Floating Zone*.

Figura 20 - Semente fixada no suporte do forno óptico (esquerda) e barra de alimentação (direita) preparada para o processo de crescimento de monocristais pelo método *Floating zone*.

Fonte: Elaborado pelo autor

Quando não há sementes monocristalinas, como por exemplo no caso do primeiro crescimento, utiliza-se a ponta fundida de uma outra barra de material policristalino como semente para obter o primeiro monocristal. Entretanto, experiências mostraram que os processos de crescimento a partir de outro cristal como semente apresentam melhor estabilidade do que o crescimento a partir do policristal. A Figura 21 mostra uma representação esquemática do funcionamento do forno óptico para crescimento de monocristais pelo método *Floating zone* (DABKOWSKA; DABKOWSKI, 2010).

Figura 21 - Representação esquemática do forno óptico para crescimento de monocristais pelo método *Floating zone*.

Fonte: Adaptado da referência (GUGUSCHEV; GOTZE; GOBBELS, 2010)

Na medida em que o líquido e a barra de alimentação se deslocam para baixo, com taxas rigorosamente controladas por motores de passo, o novo monocristal é originado sobre a semente devido a solidificação direcionada consequente do afastamento do líquido da zona de calor na direção vertical para baixo.

A taxa de crescimento (velocidade com que o líquido solidifica), a taxa de alimentação (velocidade com que a barra de alimentação fornece material para ser fundido) e as velocidades de rotação da barra de alimentação e da semente (importantes para a uniformização da temperatura no líquido) são fatores fundamentais para a manutenção do regime permanente de crescimento de monocristais de qualidade.

Os melhores parâmetros para o crescimento dependem das propriedades reológicas do líquido, da natureza química de cada material, da porosidade e diâmetro da barra de alimentação e do perfil térmico do forno.

A Figura 22 mostra imagens de algumas etapas do processo de crescimento dos monocristais estudados nesse trabalho. Os parâmetros de crescimento empregados para este processo de crescimento foram selecionados com base nas informações da literatura (NABOKIN; SOUPTEL; BALBASHOV, 2003) e na experiência obtida com o uso do equipamento. A Tabela 4 mostra os melhores parâmetros encontrados para crescer monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

Tabela 4 - Melhores parâmetros encontrados para o crescimento de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ pelo método *Floating Zone* no forno óptico utilizado neste trabalho.

Parâmetro de crescimento	Valor
Taxa de rotação da semente	5 rpm (sentido anti-horário)
Taxa de rotação da barra de alimentação	20 rpm (sentido horário)
Taxa de crescimento	7 mm/h
Taxa de alimentação	11 mm/h

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22 - Sequência de imagens obtidas durante o crescimento de um monocristal a) início do procedimento; b) ponta da barra de alimentação fundida prestes a ser aderida à semente; c) início do crescimento: barra de alimentação e semente unidas pelo material líquido; e d) continuidade do crescimento com material solidificado abaixo do líquido.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os monocristais de SrTiO_3 são em geral transparentes, mas podem apresentar colorações com tonalidades amareladas ou marrons dependendo do histórico de preparação das amostras e da composição química, no que diz respeito desvios inferiores a 1,0 % na razão de estequiometria molar entre o estrôncio e o titânio (Sr/Ti) (BEDNORZ; SCHEEL, 1977; NABOKIN; SOUPTTEL; BALBASHOV, 2003; SCHEEL; BEDNORZT; DILL, 1976). A Figura 23 mostra alguns dos monocristais obtidos neste trabalho.

Figura 23 - Fotos de monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com diferentes composições que foram crescidos pelo método *Floating zone* neste trabalho. Um dos cristais inteiros (parte superior) e alguns cristais cortados em forma de discos na direção perpendicular ao eixo de crescimento e na forma de paralelepípedos, na direção paralela ao eixo crescimento de barras (parte inferior).

Fonte: Elaborado pelo autor

4.2 Caracterização das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

4.2.1 Difractometria de raios X dos pós e dos monocristais

As amostras obtidas pelo procedimento descrito no item 4.1.1 foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios X utilizando o difratômetro *PANalytical* modelo *Empirian* com radiação cobre $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) e filtro de níquel a fim de se verificar a formação de amostras monofásicas com estrutura cristalina com o protótipo da Peroviskita ABO_3 , do grupo espacial $\text{Pm}3\text{m}$. Os difratogramas de raios X dos compostos preparados foram refinados com o programa *GSAS* para avaliar o efeito do teor de cálcio no parâme-

tro de rede da estrutura cristalina das amostras produzidas (TOBY, 2001). Todos os difratogramas foram medidos no intervalo entre 10° e 90° para o ângulo 2θ com passos de $0,05^\circ$ e os dados foram coletados continuamente a uma taxa de $0,04^\circ/\text{s}$.

A orientação preferencial de algumas amostras monocristalinas foi determinada utilizando o goniômetro de textura *Philips* modelo *X'Pert* instalado no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) em São José dos Campos – SP.

4.2.2 Medidas de calor específico a pressão constante em monocristais

As medidas de calor específico foram realizadas utilizando o sistema PPMS (*Physical Properties Measurement System*) instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR – EEL – USP) em temperaturas situadas na faixa de 80 K até 300 K com a finalidade de estudar o efeito da substituição de cálcio por estrôncio na temperatura em que a transição estrutural ocorre, conforme é discutido no item 3.5 da revisão bibliográfica.

A medida de calor específico é um processo dinâmico em que a amostra é aquecida a partir de uma determinada temperatura com uma quantidade conhecida de calor durante um tempo fixo, após este período a amostra é resfriada durante o mesmo período de tempo. A razão entre o calor fornecido e a diferença entre as temperaturas da amostra aquecida e resfriada fornece o calor específico. As amostras analisadas por medidas de calor específicos foram monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0,00$ e $x = 0,005$ (0,5 %) com massas de 63,5 mg e 53 mg respectivamente.

4.3 Sistema de medidas de resistência elétrica *in situ*

Para a realização das medidas de resistência elétrica *in situ*, com a finalidade de acompanhar a evolução da resistividade elétrica nas amostras durante o tratamento térmico em vácuo de 10^{-5} Torr nas temperaturas entre 650°C e 850°C foi utilizado um reator tubular de aço inox acoplado a uma bomba turbo de vácuo e inserido no interior de um forno elétrico com elemento resistivo de *Kanthal*.

Como o sistema de juntas e vedações para vácuo são feitos de borracha, se faz necessária uma serpentina de cobre circulando água pressurizada para refrigerar a parte superior do reator que fica do lado de fora do forno. Utilizou-se de um sistema de zeólita ativada como armadilha fria para condensar vapores no interior da linha de vácuo (BOL; HARKNESS, 1995; MORGAN, 1989). Dentro da camisa feita de aço inox inserida no forno havia um termopar tipo-K para acompanhar a temperatura nas proximidades da amostra. A amostra foi preparada com quatro contatos elétricos de níquel com 50 μm de diâmetro fixados com uma resina condutora resistente a altas temperaturas. Os contatos da amostra estavam conectados a quatro fios de níquel com 450 μm de diâmetro que estavam isolados por um tubo espaçador de alumina até um conector para alto vácuo, de onde partia o cabeamento para os instrumentos de medida no ambiente externo. O níquel é um metal que tem pressão de vapor da ordem de 10^{-10} Torr, portanto não há risco de vaporização de metal em vácuo de 10^{-5} Torr e a resina a base de silicatos de prata suporta trabalhar até 930°C nestas condições. A amostra foi envolvida por um tubo de quartzo apenas para garantir que não ocorresse curto-circuito da amostra com o reator feito de aço inoxidável. A Figura 24 mostra o forno utilizado nos processos de desoxigenação com o reator acoplado a bomba de vácuo inserido em seu interior, é possível notar na figura o cabo que vai do reator em direção aos instrumentos de medida e a Figura 25 mostra o suporte de amostras (a), uma das amostras com os contatos preparados (b) e uma das amostras instaladas no suporte (c).

Para a aquisição de dados e tratamento de dados, foram desenvolvidos programas em linguagem *Matlab* para adquirir os dados e controlar os instrumentos de medida *Keithley* através da comunicação por protocolo *GPIB* (CAVICCHI, 2005). A resistência elétrica das amostras foi medida pelo método das quatro pontas com correntes de excitação entre 0,01 μA e 10 mA. A polaridade foi alternada durante as medidas para minimizar os efeitos térmicos do contato na medida da resistência elétrica.

Figura 24 - Sistema de medidas de resistividade elétrica *in situ* desenvolvido para a execução deste trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 – a) porta-amostras para medidas de resistividade elétrica *in situ* em vácuo e altas temperaturas, b) Amostra monocristalina preparada com 4 contatos colados com resina condutora resistente a altas temperaturas e c) amostra conectada ao porta amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização cristalográfica dos pós percussores de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Os pós monofásicos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ sintetizados por reação em estado sólido foram analisados por difratometria de raios X com a finalidade de verificar a formação da fase estrutural desejada e a variação no parâmetro de rede da célula unitária mediante a adição de cálcio. As Figura 26 a 32 mostram os difratogramas experimental e o respectivos refinamentos das amostras policristalinas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0$; $x = 0,005$; $x = 0,0075$; $x = 0,01$; $x = 0,015$; $x = 0,025$ e $x = 0,05$ que foram sintetizadas neste trabalho.

Figura 26 - Difratograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 27 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,005$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 28 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,0075$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 29 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,01$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 30 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,015$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,025$.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 32 - Difratoograma de raios X experimental o refinamento calculado em uma das amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ policristalino com $x = 0,05$.

Fonte: Elaborado pelo autor

As Figura 26 a 32 mostram claramente que há concordância entre os pontos experimentais obtidos no difratograma de raios X observado e o difratograma calculado a partir do refinamento dos parâmetros cristalográficos. O parâmetro de rede encontrado no refinamento está plenamente de acordo com as informações publicadas na literatura para o composto (NASSAU; MILLER, 1988; ZHANG et al., 2014). Os parâmetros indicadores de qualidade de refinamento, wRp, que representa o perfil ponderado do refinamento do difratograma e o valor de Rp, que representa o valor estatisticamente esperado do perfil são próximos entre si e apresentam valores de até 16%, que são considerados aceitáveis para refinamentos de difratogramas. Sendo assim, os valores encontrados para os termos χ^2 são próximos de 1, o que indica concordância entre o perfil ponderado e o perfil esperado (MCCUSKER et al., 1999). Portanto, podemos aferir quantitativamente a qualidade dos refinamento e a confiabilidade dos parâmetros estruturais calculados (TOBY, 2006; ZHANG et al., 2014). A Tabela 5 mostra os valores dos parâmetros obtidos pelos refinamentos das amostras produzidas. O parâmetro de rede em função do teor de cálcio é mostrado na Figura 33 a seguir.

Tabela 5 - Parâmetro de rede e parâmetros de refinamento obtidos no programa GSAS em função do teor de cálcio das amostras obtidas.

Teor de cálcio	a (Å)	χ^2	wRp (%)	Rp (%)
x = 0	3.9052	2.5	7.83	5.95
x = 0,0050	3.9053	2.3	7.6	5.91
x = 0,0075	3.9041	1.9	7.12	5.39
x = 0,01	3.9043	2.3	9.69	7.23
x = 0,015	3.9042	2.0	7.04	5.47
x = 0,025	3.903	3.0	8.84	6.45
x = 0,05	3.9022	1.9	6.86	5.46

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 33 - Parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica de amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ em função do teor de cálcio.

Fonte: Elaborado pelo autor

É possível ver na Figura 33 que o parâmetro de rede da célula unitária cúbica com protótipo Perovskita do SrTiO_3 diminui discretamente na medida em que os cátions Ca^{2+} ocupam os sítios de Sr^{2+} , o motivo disto está relacionado com o fato do raio iônico do cálcio (1,34 Å) ser menor do que o raio iônico do estrôncio (1,44 Å) para um número de coordenação igual a 12. Esta diferença de tamanho nos raios iônicos implica em uma diminuição do parâmetro de rede com o aumento do teor de cálcio que concorda com o que já foi reportado na literatura a cerca da caracterização cristalográfica de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (RANJAN et al., 2001).

5.2 Orientação cristalográfica dos monocristais de SrTiO_3

Os monocristais cortados em forma de disco foram caracterizados pela técnica de difratometria de raios X com a intenção de identificar a orientação preferencial da direção

de crescimento do monocristal. As Figura 34 e 35 mostram varreduras $\theta - 2\theta$ de difratometria de raios X na superfície perpendicular à direção de crescimento dos monocristais obtidas no goniômetro de textura.

Figura 34 - Difratoograma de raios X da superfície do monocristal de SrTiO_3 ($x = 0$) mostrado no inserto medido em goniômetro de textura.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 35 - Difratoograma de raios X da superfície do monocristal de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,05$) mostrado no inserto medido em goniômetro de textura.

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se observar na que na Figura 34 apenas as difrações dos planos da família (110) estão presentes, indicando então a orientação preferencial na direção cristalográfica [110], enquanto que na Figura 35 que só ocorre a difração dos planos múltiplos inteiros de (100) pela superfície da amostra, o que sugere que o direção cristalográfica [100] é paralelo à direção de crescimento.

5.3 Medidas de calor específico em monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Os monocristais obtidos de soluções sólidas de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ foram estudados por medidas de calor específico com a finalidade de verificar indiretamente a composição química das amostras através da medição de uma propriedade física. As Figura 37 mostram medidas de calor específico em função da temperatura de monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0$ e $x = 0,005$ respectivamente.

Figura 36 – Calor específico em função da temperatura em um monocristal de SrTiO_3 obtido pelo método *Floating Zone*. A linha cheia descreve o polinômio de segundo grau obtido através do ajuste sobre os pontos acima de 107 K. O inserto mostra a ampliação na região onde ocorre a transição.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 37 – Calor específico em função da temperatura em um monocristal de $\text{Sr}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}\text{TiO}_3$ obtido pelo método *Floating Zone*. A linha cheia descreve o polinômio de segundo grau obtido através do ajuste sobre os pontos acima de 123 K. O inserto mostra a ampliação na região onde ocorre a transição.

Fonte: Elaborado pelo autor

Extrapolando o polinômio de segundo grau ajustado sobre os dados experimentais acima da temperatura de transição e subtraindo dos dados medidos abaixo da transição é possível obter o excesso do calor específico que é mostrado na Figura 38a para amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0$ e $x = 0,005$, onde fica evidenciado que a temperatura de transição estrutural (T_a) nas amostras aumenta com o teor de cálcio em concordância com os dados previamente reportados pelo nosso grupo de pesquisa (LIMA et al., 2015) que foram obtidos através de medidas feitas em monocristais comerciais, tal como pode ser comparado na Figura 38b. Esta concordância atesta a qualidade de alguns dos monocristais preparados neste trabalho em termos de homogeneidade e composição química.

Figura 38 - a) Variação do calor específico em função da temperatura e do teor de cálcio em monocristais de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0,00$ e $x = 0,005$ e b) Evolução da temperatura de transição estrutural em monocristais $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ comerciais e crescidos pelo método *Floating Zone* neste trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor

5.4 Cinética da reação de desoxigenação

Uma das secções longitudinais cortadas das barras monocristalinas de SrTiO_3 em formato retangular foi desoxigenado a 650 °C em alto vácuo da ordem de 10^{-5} Torr. O resultado da medida de monitoramento da evolução da resistividade elétrica e da temperatura *in situ* é mostrado na Figura 39.

Figura 39 - Evolução da resistividade elétrica (a) e da temperatura (b) ao longo de um tratamento térmico a 650°C e 10^{-5} Torr.

Fonte: Elaborado pelo autor

Podemos identificar três intervalos de tempo distintos na Figura 39: *i*) o intervalo de tempo de aproximadamente 200 minutos, quando o reator em vácuo é inserido dentro do forno pré-aquecido e a temperatura aumenta até o momento em que equilíbrio térmico do sistema é atingido *ii*) um longo patamar de 1200 minutos, onde a temperatura oscila amplitudes de até no máximo 5°C em torno de 650°C e *iii*) o intervalo de tempo em que o reator é retirado do forno e resfriado ao ar em cerca de 300 minutos.

Durante o aquecimento do sistema, observa-se uma redução de aproximadamente três ordens de grandeza na resistividade elétrica. No patamar, a temperatura e o vácuo se

mantém constantes durante um longo tempo e uma redução contínua na resistividade elétrica com o tempo é observada.

Após o período onde ocorre a desoxigenação, a resistividade elétrica tende a um valor de saturação até o momento em que o reator é retirado do forno para preservar a integridade dos componentes. O resfriamento conduz a amostra a um aumento na resistividade elétrica para um valor uma ordem de grandeza menor do que o valor inicial, porém o comportamento da amostra após o resfriamento sugere que as condições empregadas neste tratamento térmico não foram suficientes ainda para produzir uma amostra metálica, algo que se justifica pelo comportamento condução durante o resfriamento da amostra após o tratamento, onde é possível ver que resistência elétrica aumenta com a diminuição da temperatura até um valor praticamente uma ordem de grandeza menor do que o inicial.

O trecho do tratamento térmico à 650°C da Figura 39 onde a resistência elétrica diminui à temperatura e vácuo constantes, pode ser atribuído à saída de oxigênio do cristal até o instante em que um novo equilíbrio é estabelecido. Portanto, é possível determinar a evolução no grau de equilíbrio (α) do processo de desoxigenação utilizando a equação (6). O trecho entre 200 minutos e 1400 minutos foi selecionado para a análise da cinética da reação, por se tratar do trecho onde o sistema apresentou melhor estabilidade térmica. O mesmo procedimento foi adotado no tratamento de um outro pedaço da mesma amostra monocristalina à 850°C e 10^{-5} Torr, neste caso, observou-se que a amostra resultante tornou-se metálica.

Para a realização do estudo da cinética do processo de desoxigenação a partir de modelos de reações em estado sólido no trecho do tratamento em que a temperatura é constante, diferentes ordens de reação foram testadas e entre elas o modelo da reação de primeira ordem foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais obtidos, tal como já foi reportado por Zhu *et al.* (ZHU et al., 2005). A forma linear para o modelo de reações de primeira ordem na forma linear pode ser expressa da seguinte forma (KHAWAM; FLANAGAN, 2006; PAP et al., 2004):

$$-\ln(1 - \alpha) = kt \quad (16)$$

onde o fator k representa a taxa de reação em uma determinada temperatura, que é representado nas inclinações das retas mostradas nos insertos da Figura 40. Reescrevendo a equação (16), obtemos a expressão exponencial:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt) \quad (17)$$

que modela o processo de formação de vacâncias no SrTiO_3 , tal como pode ser visto na Figura 40a e na Figura 40b.

A Tabela 6 mostra os dados de taxa de reação (k) em função da temperatura isotérmica T dos tratamentos de desoxigenação realizados em vácuo de 10^{-5} Torr que foram calculados a partir da aplicação do modelo de reação em primeira ordem aos dados experimentais.

Tabela 6 - Dados de taxa de reação em função da temperatura extraídos através da modelagem dos dados experimentais utilizando modelos de reações em estado sólido.

Temperatura	Taxa de reação
823 K	$(3,7 \pm 0,7) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
1123 K	$(8,9 \pm 0,1) 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 40 - Curvas de evolução do grau de equilíbrio durante a reação de desoxigenação em monocristais de SrTiO_3 tratados à a) 650°C (923 K) e b) 850°C (1123 K) as linhas cheias descritas por $\alpha = 1 - \exp(-kt)$ são as melhores ajustadas aos dados experimentais. Os insertos *a* e *b* mostram os dados experimentais ajustados através de uma função linear do tipo $g(\alpha) = kt$, onde $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$.

Fonte: Elaborado pelo autor

O desvio dos dados experimentais das retas mostradas nos insertos da Figura 40a e da Figura 40b está relacionado com $\alpha \rightarrow 1$, quando o sistema se aproxima da nova condição de equilíbrio.

As informações contidas na Tabela 6 foram obtidas através do ajuste do modelo de cinética de reação de primeira ordem, descrito pela forma expressa na equação (16) em diferentes intervalos de tempo, uma vez que os instantes iniciais e finais do processo

isotérmico de desoxigenação não são bem definidos por conta do tempo necessário para alcançar a estabilidade térmica no sistema. Os valores encontrados para k em função da temperatura são capazes de fornecer estimativas para os valores da energia de ativação (E_a) envolvida no processo de desoxigenação através da equação de Arrhenius (8) rearranjada:

$$E_a = k_B \ln \left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \quad (18)$$

O erro envolvido na energia de ativação foi estimado por meio da propagação dos erros dos valores de k obtidos pelos ajustes das curvas, que são uma consequência dos diferentes intervalos de tempo de tratamento a temperatura e pressão constante em que os modelos foram aplicados. É sabido que o erro δ_f envolvido no cálculo de uma função $f(x,y,z,...)$ é dado por uma relação entre as derivadas parciais e os erros de cada variável (KU, 1966):

$$\delta_f = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \delta_x \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \delta_y \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) \delta_z \right]^2 + \dots} \quad (19)$$

como os desvios de 5°C no valor da temperatura de tratamento podem ser considerados desprezíveis, a propagação de erros na energia de ativação neste caso é dada por:

$$\delta_{E_a} = \sqrt{\left[\left(k_B \left(\frac{1}{k(T_1)} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \right) \delta_{k(T_1)} \right]^2 + \left[\left(k_B \left(\frac{1}{k(T_2)} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1} \right) \delta_{k(T_2)} \right]^2} \quad (20)$$

O resultado encontrado para a energia de ativação do processo de remoção de oxigênio do SrTiO₃ através de medidas de resistividade elétrica *in situ* a 650°C e 850°C sobre vácuo de 10⁻⁵ Torr neste trabalho é 1,4±0,3 eV, algo que dentro da faixa de erro

concorda com o valor de energia de ativação de 1,0 eV previamente reportado na literatura por Zhu *et al.* (ZHU et al., 2005), que estudou o processo de formação de vacâncias de oxigênio no composto a partir da cinética envolvida na variação da reflexão óptica *in situ* durante o depósito de SrTiO₃ dopado com nióbio sobre um substrato monocristalino de SrTiO₃.

6 CONCLUSÕES

Pós monofásicos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $0 \leq x \leq 0,05$ foram sintetizados através de reação em estado sólido e caracterizados por difratometria de raios X. Os resultados obtidos para o valor do parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica apresentam excelente concordância com o foi reportado pela literatura.

Os pós monofásicos obtidos foram prensados na forma de barras cerâmicas policristalina, que foram fundidas em forno óptico para dar origem a monocristais através da solidificação direcionada. A orientação cristalográfica preferencial de crescimento em algumas das amostras produzidas foi determinada por meio da difratometria de raios X da superfície do monocristal realizada em um goniômetro de textura.

Medidas de calor específico de amostras monocristalinas, que foram crescidas pelo método *Floating Zone*, apresentam uma alteração na temperatura estrutural cúbico-tetragonal em função do teor de cálcio, que concorda com as informações previamente reportadas para a faixa de composição estudada, demonstrando a boa qualidade das amostras preparadas neste trabalho.

A cinética de desoxigenação nos monocristais sob vácuo e altas temperaturas foi assistida a partir de medidas de resistividade elétrica *in situ* em função do tempo em um aparato experimental desenvolvido especificamente para esta finalidade.

As análises realizadas com os dados experimentais obtidos a partir das medidas de medidas de resistividade elétrica *in situ* em função do tempo demonstram que o modelo cinética de reação em estado sólido de primeira ordem é capaz de descrever a desoxigenação no SrTiO_3 . O valor da energia de ativação de $1,4 \pm 0,3$ eV, bem como o modelo utilizado para descrever a cinética está em pleno acordo com os resultados previamente reportados por Zhu *et al.* (ZHU et al., 2005), que se baseou em medidas de reflexão óptica *in situ* para obter o resultado de 1,0 eV para a energia de ativação do processo de formação de vacâncias de oxigênio no composto.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Em função da disponibilidade de monocristais de titanato de estrôncio dopados com cálcio, é possível reproduzir o estudo realizado neste trabalho para avaliar o efeito do cálcio na cinética de desoxigenação, entretanto, diferenças significativas não são esperadas, pois a concentração de cálcio nas amostras é muito pequena, porém, as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dos monocristais do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ reduzidos em vácuo podem ser abordadas em trabalhos de pesquisa no futuro.
- Maior enfoque pode ser dado na compreensão da transição metal-isolante que ocorre em baixas temperaturas em amostras dopadas em um trabalho em nível de doutorado que será desenvolvido pelo autor. Tal trabalho deve permitir um estudo das correlações entre a ferroeletricidade, o ferromagnetismo, o comportamento elétrico das amostras dopadas a supercondutividade no titanato de estrôncio.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, P. B. Superconductivity and structural instability in SrTiO_3 . **Solid State Communications**, v. 13, n. 3, p. 411–415, 1973.
- ALLGAIER, R. S. History of narrow-gap semiconductors and semimetals, 1945-65. **Semiconductor Science and Technology**, v. 5, p. S326–S333, 1999.
- BAITALOW, F.; SCHMIDT, H. G.; WOLF, G. Formal kinetic analysis of processes in the solid state. **Thermochimica Acta**, v. 337, n. 1–2, p. 111–120, 1999.
- BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Electrical conductivity in strontium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 39, n. 15, p. 351–359, 1981.
- BARRETT, J. H. Dielectric constant in perovskite type crystals. **Physical Review**, v. 86, n. 1, p. 118–120, 1952.
- BÄUERLE, D.; REHWALD, W. Structural phase transitions in semiconducting SrTiO_3 . **Solid State Communications**, v. 27, p. 1343–1346, 1978.
- BEDNORZ, J. G.; SCHEEL, H. J. Flame-fusion growth of SrTiO_3 . **Journal of Crystal Growth**, v. 41, n. 1, p. 5–12, 1977.
- BLASE, X.; BUSTARRET, E.; CHAPELIER, C.; KLEIN, T.; MARCENAT, C. Superconducting group-IV semiconductors. **Nature materials**, v. 8, n. 5, p. 375–82, 2009.
- BOL, R. A.; HARKNESS, D. D. The use of zeolite molecular sieves for trapping low concentrations of CO_2 from environmental atmospheres. **Radiocarbon**, v. 37, n. 2, p. 643–647, 1995.
- BUSCAGLIA, M. T.; HARNAGEA, C.; DAPIAGGI, M.; BUSCAGLIA, V.; PIGNOLET, A.; NANNI, P. Ferroelectric BaTiO_3 nanowires by a topochemical solid-state reaction. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 21, p. 5058–5065, 2009.
- CALANDRA, M.; MAURI, F. Charge-density wave and superconducting dome in TiSe_2 from electron-phonon interaction. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 19, p. 1–4, 2011.
- CARACAS, R. Spin and structural transitions in AlFeO_3 and FeAlO_3 perovskite and post-perovskite. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 182, n. 1–2, p. 10–17, 2010.
- CAVICCHI, T. J. Experimentation and analysis: SigLab/MATLAB data acquisition

experiments for signals and systems. **IEEE Transactions on Education**, v. 48, n. 3, p. 540–550, 2005.

CLAUS, J.; LEONHARDT, M.; MAIER, J. Tracer diffusion and chemical diffusion of oxygen in acceptor doped SrTiO₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 8, p. 1199–1207, 2000.

COHEN, M. L. Superconductivity in many-valley semiconductors and in semimetals. **Physical Review**, v. 134, 1964a.

COHEN, M. L. The existence of a superconducting state in semiconductors. **Reviews of Modern Physics**, v. 36, n. 1, p. 240–243, 1964b.

COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, p. 136–138, 1992.

CONWELL, E.; WEISSKOPF, V. F. Theory of impurity scattering in semiconductors. **Physical Review**, v. 77, n. 3, p. 388–390, 1950.

DABKOWSKA, H. A.; DABKOWSKI, A. B. Crystal growth of oxides by optical floating zone technique. In: **Springer Handbook of Crystal Growth**. p. 367–391.

EDGE, J. M.; KENDEM, Y.; ASCHAUER, U.; SPALDIN, N. A.; BALATSKY, A. V. Quantum Critical Origin of the Superconducting Dome in SrTiO₃. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 24, p. 1–5, 2015.

EDWARDS, P. P.; SIENKO, M. J. Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media. **Physical Review B**, v. 17, n. 6, p. 2575–2581, 1978.

GANDY, H. W. Optical Transmission of Heat-Treated Strontium Titanate. **Physical Review**, v. 113, n. 3, p. 795–800, 1959.

GEGENWART, P.; SI, Q.; STEGLICH, F. Quantum criticality in heavy-fermion metals. **Nature Physics**, v. 4, n. 3, p. 186–197, 2008.

GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 28, n. 11, p. 3384–3392, 1972.

GOODENOUGH, J. Metallic oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 5, p. 145–399, 1971.

GUGUSCHEV, C.; GOTZE, J.; GOBBELS, M. Cathodoluminescence microscopy and

spectroscopy of synthetic ruby crystals grown by the optical floating zone technique. **American Mineralogist**, v. 95, n. 4, p. 449–455, 2010.

GUO, X. G.; CHEN, X. S.; SUN, Y. L.; SUN, L. Z.; ZHOU, X. H.; LU, W. Electronic band structure of Nb doped SrTiO₃ from first principles calculation. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 317, n. 5–6, p. 501–506, 2003.

HAENI, J. H.; IRVIN, P.; CHANG, W.; UECKER, R.; REICHE, P.; LI, Y. L.; CHOUDHURY, S.; TIAN, W.; HAWLEY, M. E.; CRAIGO, B.; TAGANTSEV, A. K.; PAN, X. Q.; STREIFFER, S. K.; CHEN, L. Q.; KIRCHOEFER, S. W.; LEVY, J.; SCHOLOM, D. G. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. **Nature**, v. 430, p. 758–761, 2004.

HASHIMOTO, S.; POULSEN, F. W.; MOGENSEN, M. Conductivity of SrTiO₃ based oxides in the reducing atmosphere at high temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1–2, p. 232–236, 2007.

HULM, J. K.; ASHKIN, D. W.; DEIS, C. K. Chapter 5 Superconductivity in Semiconductors and Semi-Metals. **Progress in Low Temperature Physics**, v. 6, n. C, p. 205–242, 1970.

JONES, G. O.; KREISEL, J.; JENNINGS, V.; GEDAY, M. A.; THOMAS, P. A.; GLAZER, A. M. Investigation of a Peculiar Relaxor Ferroelectric: Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃. **Ferroelectrics**, v. 270, n. January 2015, p. 191–196, 2002.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006.

KHOMSKII, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, n. 1, p. 1–8, 2006.

KING-SMITH, R. D.; VANDERBILT, D. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds. **Physical Review B**, v. 49, n. 9, p. 5828–5844, 1994.

KING, P. D. C.; VEAL, T. D. Conductivity in transparent oxide semiconductors. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 23, n. 33, p. 334214, 2011.

KOONCE, C. S.; COHEN, M. L. Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO₃. **Physical Review**, v. 163, p. 380–390, 1967.

KU, H. H. Notes on the use of propagation of error formulas. **Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section C: Engineering and Instrumentation**, v. 70C, n. 4, p. 263, 1966.

KUŹMICZ, W. Ionization of impurities in silicon. **Solid State Electronics**, v. 29, n. 12, p. 1223–1227, 1986.

LEE, C.; DESTRY, J.; BREBNER, J. L. Optical absorption and transport in semiconducting SrTiO₃. **Physical Review B**, v. 11, n. 6, p. 2299–2310, 1975.

LEE, C.; YAHIA, J.; BREBNER, J. L. Electronic conduction in slightly reduced strontium titanate at low temperatures. **Physical Review B**, v. 3, n. 8, p. 2525–2533, 1971.

LEMANOV, V. V. Phase transitions in SrTiO₃-based solid solutions. **Physics of the Solid State**, v. 39, n. 9, p. 1468–1473, 1997.

LEMANOV, V. V.; SOTNIKOV, A. V.; SMIRNOVA, E. P.; WEIHNACHT, M. KUNZE, R. Perovskite CaTiO₃ as an incipient ferroelectric. **Solid State Communications**, v. 110, n. 11, p. 611–614, 1999.

LEMANOV, V. V.; SMIRNOVA, E. P.; SYRNIKOV, P. P.; TARAKANOV, E. A.; Phase transitions and glasslike behavior in Sr_{1-x}Ba_xTiO₃. **Physical Review B**, v. 54, n. 5, p. 3151–3157, 1996.

LIMA, B. S. DE; DA LUZ, M. S.; OLIVEIRA, F. S.; ALVES, L. M. S.; DOS SANTOS, C. A. M.; JOMARD, F.; SIDIS, Y.; BOURGES, P.; HARMS, S.; GRAMS, C. P.; HEMBERGER, J.; LIN, X.; FAQUÉ, B.; BEHNIA K. Interplay between antiferrodistortive, ferroelectric, and superconducting instabilities in Sr_{1-x}Ca_xTiO_{3-δ}. **Physical Review B**, 2015.

LIN, X.; ZHU, Z.; FAQUÉ, B.; BEHNIA, K. Fermi Surface of the Most Dilute Superconductor. **Physical Review X**, v. 3, n. 2, p. 21002, abr. 2013.

LIN, X.; BRIDOUX, G.; GOURGOUT, A.; SEYFARTH, G.; STEFFEN, K.; NARDONE, M.; FAQUÉ, B.; BEHNIA, K. Critical doping for the onset of a two-band superconducting ground state in SrTiO_{3-δ} **Physical Review Letters**, v. 112, n. 20, p. 1–5, 2014.

LIU, Z. Q.; LEUSINK, D. P.; WANG, X.; LU, W. M.; GOPINADHAN, K.; ANNADI, A.; ZHAO, Y. L.; HUANG, X. H.; ZENG, S. W.; HUANG, Z.; SRIVASTAVA, A.; DHAR, S.; VENKATESAN, T.; ARIANDO Metal-insulator transition in SrTiO_{3-x} thin

films induced by frozen-out carriers. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 14, p. 1–4, 2011.

LOETZSCH, R.; LUBCKE, A.; USCHMANN, I.; FORSTER, E.; GROBE, V.; THUERK, M.; SCHMIDL, F.; SEIDEL, P. The cubic to tetragonal phase transition in SrTiO_3 single crystals near its surface under internal and external strains. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 7, p. 71901, 2010.

LYTLE, F. W. X-ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate. **Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 7, p. 2212–2215, 1964.

MA, J. Y.; BI, C. Z.; FANG, X.; ZHAO, H. Y.; KAMRAN, M.; QIU, X. G. Optical properties of Nb-doped SrTiO_3 single crystal. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, v. 463–465, p. 107–110, 2007.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOURER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.

MOETAKEF, P.; WILLIAMS, J.; OUELLETTE, D.; KAJDOS, A.; GOLDHADER-GOURDOM D.; ALLEN, S.; STEMMER, S. Carrier-controlled ferromagnetism in SrTiO_3 . **Physical Review X**, v. 2, p. 2–6, 2012.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.

MORGAN, D. J. An introduction to zeolite molecular sieves. **Mineralogical Magazine**, v. 53, n. 373, p. 662–662, 1989.

BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: An XY quantum ferroelectric with transition to randomness. **Rhys. Rev. Lett.**, v. 52, n. 25, p. 2289–2292, 1984.

MÜLLER, K. A.; BURKARD, H. SrTiO_3 : An intrinsic quantum paraelectric below 4 K. **Physical Review B**, v. 19, p. 3593–3602, 1979.

NABOKIN, P. I.; SOUPTEL, D.; BALBASHOV, A. M. Floating zone growth of high-quality SrTiO_3 single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 250, n. 3–4, p. 397–404, 2003.

NASSAU, K.; MILLER, A. E. Strontium titanate: An index to the literature on properties

- and the growth of single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 91, p. 373–381, 1988.
- OHTA, S.; NOMURA, T.; OHTA, H.; KOUMOTO, K. High-temperature carrier transport and thermoelectric properties of heavily La- Or Nb-doped SrTiO_3 single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 3, p. 18–21, 2005.
- PALADINO, A. E. E.; RUBIN, L. G. G.; WAUGH, J. S. S. Oxygen ion diffusion in single crystal SrTiO_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 26, n. 2, p. 391–397, 1965.
- PAP, A. E.; KORDÁS, K.; GEORGE, T.; LEPPAVUORI, S. Thermal Oxidation of Porous Silicon: Study on Reaction Kinetics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12744–12747, 2004.
- PASIERB, P.; KOMORNICKI, S.; REKAS, M. Comparison of the chemical diffusion of undoped and Nb-doped SrTiO_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, p. 1835–1844, 1999.
- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001.
- PIRES, R. G.; DICKSTEIN, R. M.; TITCOMB, S. L.; R. L. ANDERSON Carrier freezeout in silicon. **Cryogenics**, v. 30, n. 12, p. 1064–1068, 1990.
- RANJAN, R.; PANDEY, D.; SCHUDDINCK, W.; RICHARD, O.; DE MEULENAERE, P.; VAN LANDUYT, J.; VAN TENDELOO, G. Evolution of crystallographic phases in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ with composition (x). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 162, p. 20–28, 2001.
- RANJAN, R.; PANDEY, D.; LALLA, N. Novel features of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ phase diagram: evidence for competing antiferroelectric and ferroelectric interactions. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 16, p. 3726–3729, 2000.
- REIHL, B.; BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A.; JUGNET, Y.; LANDGREN G.; MORAR, J. F. Electronic structure of strontium titanate. **Physical Review B**, v. 30, n. 2, p. 803–806, 1984.
- REZENDE, S. M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos. **Livraria da física**, v. 3, p. 439, 2014.
- RICE, W. D.; AMBWANI, P.; BOMBECK, M.; THOMPSON, J. D.; HAUGSTAD, G.;

LEIGHTON, C.; CROOKER, S. A. Persistent optically induced magnetism in oxygen-deficient strontium titanate. **Nature materials**, v. 13, n. 5, p. 481–7, 2014.

SALJE, E. K. H.; GALLARDO, M. C.; JIMÉNEZ, J. ROMERO, F. J.; DEL CERRO, J. The cubic-tetragonal phase transition in strontium titanate: excess specific heat measurements and evidence for a near-tricritical, mean field type transition mechanism. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, n. 25, p. 5535–5543, 1998.

SCHEEL, H. J.; BEDNORZT, J. G.; DILL, P. Crystal growth of strontium titanate SrTiO_3 . **Ferroelectrics**, v. 13, n. 235, p. 507–509, 1976.

SCHOOLEY, J.; HOSLER, W.; AMBLER, E.; BECKER, J.; COHEN, M. KOONCE, C. Dependence of the superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting SrTiO_3 . **Physical Review Letters**, v. 14, n. 9, p. 305–307, 1965.

SCHOOLEY, J.; HOSLER, W.; COHEN, M. Superconductivity in semiconducting SrTiO_3 . **Physical Review Letters**, v. 12, p. 474–475, 1964.

SCOTT, J. F. Ferroelectrics go bananas. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 2, p. 21001, 2007.

SHIBAUCHI, T.; CARRINGTON, A.; MATSUDA, Y. A quantum critical Point lying beneath the superconducting dome in iron pnictides. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 5, n. 1, p. 113–135, 2014.

SOUPTEL, D.; LÖSER, W.; BEHR, G. Vertical optical floating zone furnace: Principles of irradiation profile formation. **Journal of Crystal Growth**, v. 300, n. 2, p. 538–550, 2007.

SPINELLI, A.; TORIJA, M. A.; LIU, C.; JAN, C.; LEIGHTON, C. Electronic transport in doped SrTiO_3 : Conduction mechanisms and potential applications. **Physical Review B**, v. 81, n. 15, p. 155110, 2010.

SZOT, K.; SPEIER, W.; CARIUS, R.; ZASTROW, U.; BEYER, W. Localized metallic conductivity and self-healing during thermal reduction of SrTiO_3 . **Physical Review Letters**, v. 88, n. 7, p. 75508, fev. 2002.

TAILLEFER, L. Scattering and Pairing in Cuprate Superconductors. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 1, n. 1, p. 51–70, 2010.

TATENO, S.; HIROSE, K.; NAGAYOSHI, S. YASUO, O. Structural distortion of

CaSnO₃ perovskite under pressure and the quenchable post-perovskite phase as a low-pressure analogue to MgSiO₃. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 181, n. 1–2, p. 54–59, 2010.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

TUFTE, O. N.; CHAPMAN, P. W. Electron mobility in semiconducting strontium titanate. **Physical Review**, v. 155, n. 3, p. 796–802, 1967.

TYBELL, T.; AHN, C. H.; TRISCONE, J. M. Ferroelectricity in thin perovskite films. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 6, p. 856–858, 1999.

VAKHRUSHEV, S. B.; ISUPOV, V. A.; KVYATKOVSKY, B. E.; OKUNEVA, N. M.; PRONIN, I. P.; SMOLENSKY, G. A. SYRNIKOV, P. P. Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate. **Ferroelectrics**, v. 63, n. 1, p. 153–160, 1985.

VAN DER MAREL, D.; VAN MECHELEN, J. L. M.; MAZIN, I. I. Common Fermi-liquid origin of T² resistivity and superconductivity in n-type SrTiO₃. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 84, n. 20, p. 1–11, 2011.

WALTERS, L. C.; GRACE, R. E. Diffusion of point defects in strontium titanate. **Solid State Communications**, v. 4, n. 10, p. lxxi, 1966.

WALTERS, L.; GRACE, R. Formation of point defects in strontium titanate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 28, n. 2, p. 239–244, 1967.

WOODWARD, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. **Acta Crystallographica B**, v. 53, n. 1, p. 32–43, 1997.

YAMADA, H.; MILLER, G. R. Point defects in reduced strontium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 169–177, 1973.

ZHANG, H.; LI, N.; LI, K.; XUE, D. Structural stability and formability of ABO₃-type perovskite compounds. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 63, n. 6, p. 812–818, 2007.

ZHANG, J.; XIE, K.; WEI, H.; QIN, Q.; YANG, W.; RUAN, C.; WU, Y. In situ formation of oxygen vacancy in perovskite Sr_{0.95}Ti_{0.8}Nb_{0.1}M_{0.1}O₃ (M = Mn, Cr) toward efficient

carbon dioxide electrolysis. **Scientific Reports**, v. 4, p. 7082, 2014.

ZHONG, W.; VANDERBILT, D. Effect of quantum fluctuations on structural phase transitions in SrTiO_3 and BaTiO_3 . **Physical Review B**, v. 53, n. 9, p. 5047–5050, 1996.

ZHU, X. D.; FEI, Y.; LU, H.; YANG, G. Z. Role of step edges in oxygen vacancy transport into SrTiO_3 (001). **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 5, p. 1–3, 2005.