

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOILHAS DE PZT E  
BaTiO<sub>3</sub>**

**VIVIANE CRISTINA ALBARICI \***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS (área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA)

**Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite**

**\* Bolsista FAPESP**

**São Carlos – SP  
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A121sc

Albarici, Viviane Cristina.

Síntese e caracterização de nanoilhas de PZT e BaTiO<sub>3</sub> /  
Viviane Cristina Albarici. -- São Carlos : UFSCar, 2008.  
106 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2007.

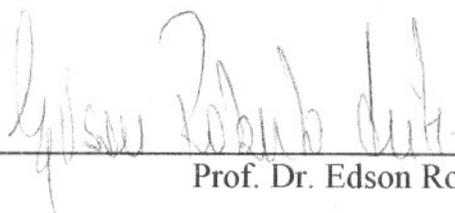
1. Físico-química. 2. Titanato zirconato de chumbo (PZT).  
3. Titanato de bário. 4. Nanoilhas. I. Título.

CDD: 539 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Viviane Cristina Albarici** realizado em 27 de setembro de 2007:*



---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite



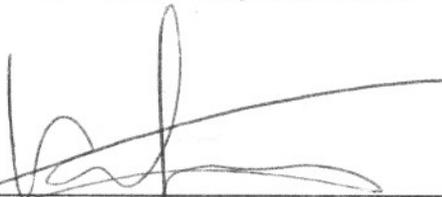
---

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



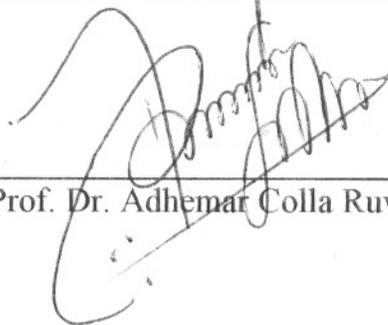
---

Profa. Dra. Márcia Tsuyama Escote



---

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro



---

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho

***Dedico este trabalho aos meus pais Fátima e Celso e irmãos Tatinha, Fábio e Felipe pelo carinho, apoio, e incentivo.***

**"... todas as maravilhas, objetos de seus estudos, são obra de muitas gerações, uma obra coletiva que exige de todos um esforço entusiasta e um labor difícil e impreterível. Tudo isso, nas mãos de vocês, se torna uma herança. Vocês a recebem, respeitam-na, aumentam-na e, mais tarde, irão transmiti-la fielmente à sua descendência. Deste modo somos mortais imortais, porque criamos juntos obras que nos sobrevivem."**

**(Albert Einstein)**

## AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio de sempre.

À minha irmã Tatiane (Tatinha) por me apoiar e incentivar sempre.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação e confiança.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelo incentivo, idéias e contribuições.

À Profa. Dra. Márcia T. Escote (Marcinha) por toda ajuda, contribuições e amizade.

Ao Prof. Dr. Emerson R. Camargo pelas sugestões e contribuições.

Ao Giovanni Mambrini e ao Ricardo Gonçalves por toda contribuição principalmente com as amostras de BTO e com a síntese não aquosa.

Aos amigos Gláucio, Karina e Tati pela amizade de sempre e pelo incentivo.

A Dani, Isma, Sr. João, Mada, Ricas Rori e Tetê por toda ajuda e amizade.

Aos amigos do grupo LIEC conquistados desde fevereiro de 1999, agradeço pelos ensinamentos, companheirismo, amizade, discussões, brincadeiras, apoio, enfim por tudo. Seria impossível nomeá-los sem cometer falhas.

Aos amigos da química 98 pela amizade.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Departamento de Química da UFSCar.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

## LISTA DE ABREVIações

AC	Ácido Cítrico
BTO	BaTiO <sub>3</sub>
DRX	Difração de raios X
EG	Etilenoglicol
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MP	Método Pechini
MPB	Morphotropic phase boundary
MPC	Método de polimerização de complexos
PTFE	Politetrafluoretileno
PZT	PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1)
STO	SrTiO <sub>3</sub>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.2:</b>	Reagentes utilizados para a síntese das amostras de PZT e BTO pelo MPC.....	25
<b>Tabela 2.2:</b>	Reagentes utilizados para a síntese das amostras de PZT pelo método hidrotermal.....	29
<b>Tabela 2.3:</b>	Condições utilizadas na preparação das suspensões.....	29
<b>Tabela 2.4:</b>	Reagentes utilizados para a síntese das amostras de PZT pela síntese não aquosa.....	30
<b>Tabela 3.1:</b>	Parâmetros de rede e fator de tetragonalidade das amostras CA, CB e CC.....	63
<b>Tabela 3.2:</b>	Parâmetros de rede e fator de tetragonalidade das amostras DA, DB e DC. ....	65
<b>Tabela 3.3:</b>	Deslocamentos e modos Raman da fase de PZT tetragonal.....	68
<b>Tabela 3.4:</b>	Resultados da espessura dos filmes de BTO com a proporção de AC:Metal de 3:1. ....	85
<b>Tabela 3.5:</b>	Espessura (nm) dos filmes de BTO obtidos com as resinas R6, R9 e R12. ....	87

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b>	Estrutura cristalina da perovskita $PbTiO_3$ .....	3
<b>Figura 1.2:</b>	Estados de polarização da estrutura ferroelétrica tipo perovskita de PZT.....	4
<b>Figura 1.3:</b>	Diagrama de fases do PZT[33].....	7
<b>Figura 1.4:</b>	Esquema genérico da obtenção de materiais via MPC.....	11
<b>Figura 1.5:</b>	Esquema de deposição pelo método SILAR .....	13
<b>Figura 1.6:</b>	Esquema de deposição das resinas poliméricas pelo método de imersão.....	14
<b>Figura 1.1:</b>	Fluxograma da preparação das resinas poliméricas de PZT.....	24
<b>Figura 2.2:</b>	Fluxograma da preparação das resinas poliméricas de BTO.....	24
<b>Figura 2.3:</b>	Esquema de deposição por “spin-coating”.....	26
<b>Figura 2.4:</b>	Esquema de deposição por imersão.....	27
<b>Figura 2.5:</b>	Esquema e foto do “autoclave” utilizado para a síntese hidrotermal.....	28
<b>Figura 2.5:</b>	Esquema da síntese não aquosa.....	30
<b>Figura 3.1:</b>	Difratograma de raios X do filme de quatro camadas sintetizado com $R_a$ . .....	36
<b>Figura 3.2:</b>	Difratograma de raios X do filme de quatro camadas sintetizado com $R_b$ . .....	36
<b>Figura 3.3:</b>	Difratograma de raios X do filme de uma camada sintetizado com $R_b$ . .....	37
<b>Figura 3.4:</b>	Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com $R_b$ (a) com aumento de 20000 vezes; (b) com aumento de 100000 vezes... ..	39
<b>Figura 3.5:</b>	Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com $R_b1$ (a) com aumento de 52000 vezes; (b) com aumento de 100000 vezes; (c) com aumento de 75000 vezes.....	40
<b>Figura 3.6:</b>	Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com $R_b2$ (a) com aumento de 40000 vezes; (b) com aumento de 170000 vezes. ....	40

<b>Figura 3.7:</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com $R_b3$ (a) com aumento de 19000 vezes; (b) com aumento de 168000 vezes.....	41
<b>Figura 3.8:</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com $R_b$ calcinada em FM (a) com aumento de 66000 vezes; (b) com aumento de 158000 vezes. ....	43
<b>Figura 3.9:</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com $R_b1$ calcinada em FM (a) com aumento de 100000vezes; (b) com aumento de 1000000 vezes. ....	43
<b>Figura 3.10:</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com $R_b61$ , (a) com aumento de 22000 vezes; (b) com aumento de 150000 vezes.....	44
<b>Figura 3.11:</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com $R_b121$ (a) com aumento de 15000 vezes; (b) com aumento de 80000 vezes.....	45
<b>Figura 3.12:</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas por imersão de $R_a$ (a) com aumento de 70000 vezes; (b) com aumento de 85000 vezes.....	46
<b>Figura 3.13</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas por imersão de $R_b$ (a) com aumento de 70000 vezes; (b) com aumento de 85000 vezes.....	47
<b>Figura 3.14:</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos limpos com sulfocrômica por imersão de $R_a$ durante 15 minutos (a) com aumento de 52000 vezes; (b) com aumento de 221000 vezes; (c) com aumento de 101000 vezes.....	48
<b>Figura 3.15:</b> Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos limpos com sulfocrômica por imersão de $R_a$ durante 30 minutos, (a) com aumento de 45000 vezes; (b) com aumento de 120000 vezes.....	49

- Figura 3.16:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos limpos com sulfocrômica por imersão de  $R_a$  durante 45 minutos, (a) com aumento de 15000 vezes; (b) com aumento de 106000 vezes. .... 49
- Figura 3.17:** Distribuição do tamanho de partículas das amostras obtidas em substratos limpos com sulfocrômica imersos em  $R_a$  durante (a) 15 minutos e (b) 30 minutos..... 50
- Figura 3.18:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante 15 minutos, (a) com aumento de 155000 vezes; (b) com aumento de 313000 vezes. 51
- Figura 3.19:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante 30 minutos, (a) com aumento de 55000 vezes; (b) com aumento de 172000 vezes. 51
- Figura 3.20:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante 45 minutos, (a) com aumento de 74000 vezes; (b) com aumento de 203000 vezes. 51
- Figura 3.21:** Distribuição do tamanho de partículas das amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante (a) 15 minutos e (b) 30 minutos. 52
- Figura 3.22:** Difratoograma de raios X do filme de uma camada em substrato de MgO sintetizado com  $R_a$ . 53
- Figura 3.23:** Difratoograma de raios X do filme de uma camada em substrato de STO sintetizado com  $R_a$ . 57
- Figura 3.24:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos de MgO imersos em  $R_a$  durante 15 minutos, (a) com aumento de 64000 vezes; (b) com aumento de 169000 vezes. 55
- Figura 3.25:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos de STO imersos em  $R_a$  durante 15 minutos, (a) com aumento de 50000 vezes; (b) com aumento de 160000 vezes. 55

<b>Figura 3.26:</b> Imagens de MEV das amostras obtidas com R7 em substrato de MgO (a) por 15 min com aumento de 60000 vezes; (b) por 30 min com aumento de 66000 vezes.	57
<b>Figura 3.27:</b> Imagens de MEV das amostras obtidas com R7 em substratos de STO (a) por 15 min com aumento de 54000 vezes; (b) por 30 min com aumento de 51000 vezes. ....	58
<b>Figura 3.28:</b> Diagrama resumido das condições de síntese utilizadas: Concentração de cátions metálicos pela concentração de KOH.	59
<b>Figura 3.29:</b> Difractogramas de raios X das amostras obtidas via síntese hidrotermal nas diferentes condições utilizadas e os aumentos marcados por (a) e (b). ....	60
<b>Figura 3.30:</b> Difractogramas de raios X dos pós BB e BA obtidos via síntese hidrotermal. ....	62
<b>Figura 3.31:</b> Difractogramas de raios X dos pós CC, CB e CA obtidos via síntese hidrotermal.....	63
<b>Figura 3.32:</b> Difractogramas de raios X dos pós DD, DC, DB e DA obtidos via síntese hidrotermal. ....	64
<b>Figura 3.33:</b> Difractogramas de raios X dos pós EA, EB, EC, ED e EE obtidos via síntese hidrotermal. ....	65
<b>Figura 3.34:</b> Difractogramas de raios X dos pós FA, FB, FC, FD, FE e FF obtidos via síntese hidrotermal.....	66
<b>Figura 3.35:</b> Espectros Raman dos pós AA, BB, CC, DD, EE e FF obtidos via síntese hidrotermal. ....	67
<b>Figura 3.36:</b> Espectros Raman dos pós BB e BC obtidos via síntese hidrotermal. ....	69
<b>Figura 3.37:</b> Espectros Raman dos pós CC, CB e CA obtidos via síntese hidrotermal. ....	70
<b>Figura3.38:</b> Espectros Raman dos pós DD, DC, DB e DA obtidos via síntese hidrotermal. ....	70

<b>Figura 3.39:</b> Espectros Raman dos pós EA, EB, EC, ED e EE obtidos via síntese hidrotermal. ....	71
<b>Figura 3.40:</b> Espectros Raman dos pós FA, FB, FC, FD, FE e FF obtidos via síntese hidrotermal. ....	72
<b>Figura 3.41:</b> Imagens de MEV da amostra AA com aumentos de (a) de 10000 vezes; (b) de 30000 vezes e (c) de 120000 vezes.....	73
<b>Figura 3.42:</b> Imagens de MEV da amostra BB com aumentos de (a) de 100000 vezes e (b) de 40000 vezes. ....	74
<b>Figura 3.43:</b> Imagens de MEV da amostra CC com aumentos de (a) de 20000 vezes e (b) de 40000 vezes. ....	75
<b>Figura 3.44:</b> Imagens de MEV da amostra DD com aumentos de (a) de 15000 vezes e (b) de 30000 vezes. ....	75
<b>Figura 3.45:</b> Imagens de MEV da amostra EE com aumentos de 40000 vezes .....	76
<b>Figura 3.46:</b> Imagens de MEV da amostra FF com aumentos de (a) de 10000 vezes e (b) de 50000 vezes.....	76
<b>Figura 3.47:</b> Fórmulas estruturais de (a) Acetilacetona, (b) PT e (c) diisopropilacetilacetato de titânio. ....	77
<b>Figura 3.48:</b> Espectro na região do IV da acetilacetona, do TiAcac e do IPT..	78
<b>Figura 3.49:</b> Fórmulas estruturais de (a) Propóxido de zircônio e (b) ZrAcac..	79
<b>Figura 3.50:</b> Espectro na região do IV da acetilacetona, do ZrAcac e do PZ...	79
<b>Figura 3.51:</b> Espectro na região do IV da acetilacetona, do PbAcac e do acetato de chumbo.....	80
<b>Figura 3.52:</b> Difratoograma de raios X das amostras obtidas via síntese não aquosa. ....	81
<b>Figura 3.53:</b> Difratoograma de raios X das A e B calcinadas em 400°C.....	81
<b>Figura 3.54:</b> Difratoograma de raios X da amostra B calcinada em 450°C.....	82
<b>Figura 3.55:</b> Difratoograma de raios X de um filme de BTO de uma camada tratado em 700°C.....	83

<b>Figura 3.56:</b> Imagens de MEV das amostras obtidas por imersão em substratos de Si(100) (a) por 15 min com aumento de 20000 vezes; (b) por 30 min com aumento de 45000 vezes.....	84
<b>Figura 3.57:</b> Imagens de MEV com aumento de 100000 vezes das amostras de BTO obtidas com as viscosidades (a) 7cP; (b) 11cP e (c)16cP.....	86
<b>Figura 3.58:</b> Imagens de MEV da amostra obtida com R6 com viscosidade (a) 7cP; (b)11cP.....	89
<b>Figura 3.59:</b> Imagens de MEV da amostra obtida com R9 com viscosidade (a) 7cP; (b)11cP. ....	89
<b>Figura 3.60:</b> Imagens de MEV da amostra obtida com R12 com viscosidade (a) 7cP; (b)11cP.....	89
<b>Figura 3.61:</b> Difratoograma de raios X de um filme de BTO de uma camada em substrato de STO tratado em 700°C.....	90
<b>Figura 3.62:</b> Difratoograma de raios X de um filme de BTO de uma camada em substrato de STO tratado em 700°C.....	91
<b>Figura 3.63:</b> Imagens de MEV da amostra obtida em substrato de STO a 700°C (a) R3; (b)R12. ....	91
<b>Figura 3.64:</b> Imagens de MEV da amostra obtida em substrato de STO a 1000°C (a) R3; (b)R12. ....	92
<b>Figura 3.65:</b> Imagens de MEV da amostra obtida em substrato de STO a 1100°C (a) R3; (b)R12. ....	93
<b>Figura 3.66:</b> Imagens de MEV da amostra obtida em substrato de STO a 1200°C (a) R3; (b)R12. ....	94

## RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOILHAS DE PZT E BaTiO<sub>3</sub>. Este trabalho apresenta um estudo sistemático sobre a síntese e caracterização de nanoilhas ferroelétricas. De modo geral três métodos foram estudados: o método de polimerização de complexos (MPC), a síntese hidrotermal e a síntese não aquosa. A fim de otimizar a formação das nanoilhas foi realizado um estudo sobre a influência de alguns parâmetros experimentais. No caso do MPC foram variadas, a concentração de cátions metálicos (Pb<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup> e Ti<sup>4+</sup>) na resina polimérica, influência da calcinação (utilizando-se microondas e forno convencional) e o método de deposição das resinas. Os resultados obtidos mostraram que utilizando-se a deposição por “spin-coating” em substratos de Si(100), a diluição da resina polimérica proporcionou amostras com regiões de distintas concentrações de partículas. Em determinadas regiões as nanoilhas foram observadas. Com o aumento da relação AC:Metal foram obtidos filmes contínuos. As amostras preparadas por imersão mostraram que é possível a formação de nanoilhas com tamanho e distribuição uniforme utilizando-se o MPC. Foram realizados também testes de deposição por imersão em substratos de MgO e STO, baseando-se na otimização acima discutida. Testes com uma camada de resina apontaram a presença da fase de PZT tetragonal. No entanto as condições utilizadas de imersão levaram a formação de um filme contínuo ao longo do substrato de MgO. Já a amostra obtida em substrato de STO apresentou aglomerados. Também utilizou-se a síntese hidrotermal para a produção de nanopartículas de PZT. Entretanto, mesmo com as variações das condições de síntese os pós de PZT foram obtidos em escala micrométrica. Por outro lado com a síntese não aquosa produziu-se um precursor de PZT de baixa cristalinidade e este foi cristalizado a temperaturas menores que aquelas reportadas na literatura. Além disso, um outro material aqui estudado foi o BaTiO<sub>3</sub>, neste caso foram obtidas amostras depositadas por imersão e por “spin-coating”. As amostras obtidas por imersão não apresentaram a formação de nanoilhas e sim de regiões com partículas aglomeradas. A viscosidade e concentração de material orgânico foram investigadas visando a formação de filmes com as menores espessuras possíveis para as amostras obtidas por “spin-coating”. Verificou-se a formação de filmes contínuos e em alguns deles observou-se a

formação de poros. Os tratamentos térmicos em altas temperaturas possibilitaram a formação de ilhas micrométricas.

## ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PZT AND BaTiO<sub>3</sub> NANOISLANDS. This work presents a systematic study of synthesis and characterization of ferroelectric nanoislands. Generally three methods were had been studied: polymerized complex method (MPC), hydrothermal synthesis and nonaqueous synthesis. In order to optimize the formation of nanoislands we realized studies about influence of some experimental parameters. When we used MPC the concentration of metallic cations (Pb<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup> and Ti<sup>4+</sup>) in the polymeric resin, influence of the type calcination (using microwave and conventional oven), the citric acid - metallic cation ratio (AC: Metal) and the resins deposition method were varied. The results showed that using the spin-coating deposition onto Si (100) substrate, the dilution of the polymeric resin proportionate samples with of distinct particle concentrations. Some of these regions with nanoislands. With the increase of ratio AC: Metal we had the formation of continuous films. The samples prepared by immersion method showed that it is possible the formation of nanoislands with uniform size and distribution by MPC. Tests in MgO and STO substrates were also accomplished based on the optimization discussed above. Tests with one layer indicated only the presence of PZT tetragonal phase. Moreover the optimized immersion conditions lead the formation of a continuous film along the MgO substrate. The sample obtained onto STO substrate presented agglomerated regions. Also hydrothermal synthesis was used to produce PZT nanoparticles. However, even with the variation of the synthesis conditions PZT powders were obtained in a micrometric scale. On the other hand, the nonaqueous route produced a low cristallinity PZT precursor, with was crystallized at lower temperatures than those reported in the literature. Besides, BaTiO<sub>3</sub> was also studied. In this case the samples were deposited by immersion and spin-coating. The samples obtained by immersion did not present the formation of nanoislands but regions with agglomerated particles. The viscosity and concentration of organic material were investigated accomplished aiming the formation of films with the thinnest thickness possible to the samples obtained by spin-coating. The formation of continuous films was verified and in some of them the formation of pores was observed. The formation of micrometric islands was observed at higher temperatures.

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Materiais Ferroelétricos e a estrutura perovskita .....	1
1.2 – Nanoestruturas e propriedades ferroelétricas.....	4
1.3 - $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT).....	6
1.4 - Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) .....	7
1.5 - Métodos de síntese.....	8
1.5.1 - Método de polimerização de complexos.....	9
1.5.1.1- Métodos de deposição.....	12
1.5.1.2 - Tratamento térmico.....	14
1.5.1.3 - Instabilidade de filmes ultrafinos e método de “self-patterning” .....	14
1.5.2- Síntese hidrotermal.....	16
1.5.3 - Síntese não aquosa.....	18
1.6 – Problemática e justificativas da metodologia adotada.....	20
1.7- Objetivos.....	22
2 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
2.1- Preparação das Amostras.....	23
2.1.1- Método de polimerização de complexos (MPC)	23
2.1.1.1- Síntese das resinas poliméricas	23
2.1.1.2- Limpeza dos substratos.....	25
2.1.1.3 - Deposição das resinas poliméricas.....	26
2.1.2 - Preparação dos pós de PZT pelo método hidrotermal.....	27
2.1.3 - Síntese não aquosa de pós de PZT. ....	30
2.2- Técnicas de caracterização.....	31
2.2.1- Difração de Raios X (DRX) .....	31
2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	32
2.2.3 - Espectroscopia Raman.....	33
2.2.4 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	34
2.2.5 - Elipsometria.....	34

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
3.1 - $\text{PbZr}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_3$ (PZT) .....	35
3.1.1 – Método de polimerização de complexos (MPC) .....	35
3.1.1.1- Amostras obtidas em substratos de Si(100) .....	35
3.1.1.1.1 - Concentração de cátions metálicos - diluição das resinas.....	38
3.1.1.1.2 - Influencia da calcinação (microondas e forno convencional).....	42
3.1.1.1.3 - Concentração de cátions metálicos - variação nas proporções AC:Metálico. ....	43
3.1.1.1.4 - Deposição por imersão. ....	45
3.1.1.2- Amostras obtidas em substratos de MgO e STO.....	53
3.1.2 - Síntese hidrotermal de pós de PZT.....	58
3.1.3 - Síntese não aquosa do PZT.....	77
3.2- $\text{BaTiO}_3$ (BTO) .....	82
3.2.1- Deposição por imersão.....	84
3.2.2 - Deposição por “spin-coating” .....	85
3.3 – Discossão geral.....	
4 – CONCLUSÕES .....	97
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99

# CAPÍTULO 1

## Introdução

### 1.1- Materiais Ferroelétricos e a estrutura perovskita

O fenômeno da ferroeletricidade foi observado em 1921 primeiramente no tartarato de sódio e potássio tetra hidratado ( $\text{NaKC}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) mais conhecido como sal de Rochelle. No caso das cerâmicas policristalinas a ferroeletricidade e piezoeletricidade foram descobertas em titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  no início da década de 40 sob uma nuvem de segredos devido a Segunda Guerra Mundial. Em meados de 1940, próximo ao final da Segunda Guerra, apareceram os primeiros trabalhos na literatura sobre a ferroeletricidade do  $\text{BaTiO}_3$  apresentando este como um material de alta constante dielétrica (por volta de 1700). Posteriormente vários outros materiais como o  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  (1949) e o titanato zirconato de chumbo ou PZT (1952) foram reportados como materiais ferroelétricos [1-4].

A ferroeletricidade é caracterizada em um material quando este apresenta polarização espontânea, que pode ser associada ao deslocamento dos cátions em relação aos ânions. Quando é aplicado um campo elétrico, há orientação dos dipolos formando os domínios (polarização) e quando este campo é retirado os domínios permanecem polarizados. [1,5]. Esta polarização estrutural ocorre em domínios chamados ferroelétricos, que são regiões onde os momentos de dipolo estão orientados na mesma direção. A formação de domínios acontece a fim de minimizar a energia eletrostática associada à polarização [6]. Nos materiais ferroelétricos esta polarização pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo, e esta não volta ao estado original após a retirada do campo. Esta propriedade é empregada para a fabricação de dispositivos eletrônicos de memória não voláteis, ou seja, que os dados não são perdidos com o desligamento do sistema [7].

Materiais ferroelétricos encontram três principais aplicações tecnológicas baseadas em três propriedades físicas relacionadas a eles. (a) como resultado da polarização espontânea que é reversível, assim, eles podem ser utilizados como meio de armazenamento de dados binários, onde cada direção de polarização representa 1 ou 0, permitindo assim a fabricação de dispositivos de

memória de acesso aleatório não voláteis (DRAM-Dynamic random access memory); (b) como estes materiais são também piezoelétricos (que geram polarização com aplicação de pressão) [1], eles podem ser aplicados na construção de detectores de som e outros atuadores eletrônicos; (c) estes materiais possuem uma alta constante dielétrica, possibilitando a aplicação destes em capacitores de alta capacidade de armazenamento de carga [8].

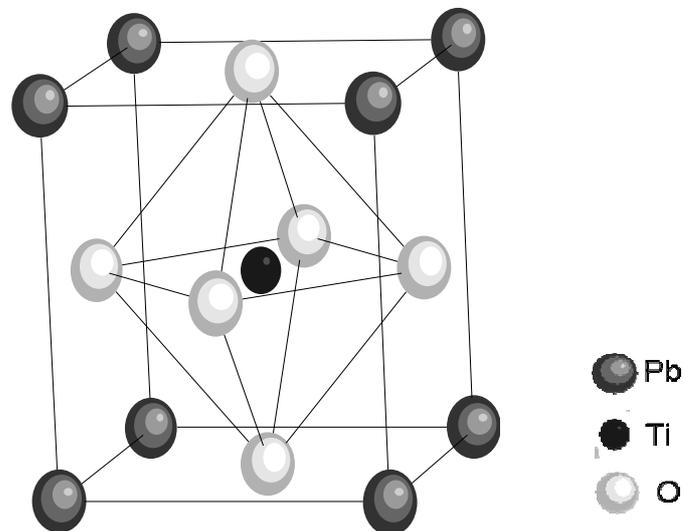
Com a crescente demanda por portabilidade em equipamentos eletrônicos, cresce também a necessidade de se pesquisar sobre a síntese e propriedades de materiais em escala também reduzida, chegando atualmente em nível nanométrico. Para aplicações em sistemas de memória, deve-se trabalhar com domínios ferroelétricos com área inferior a 150X150nm, para que haja uma considerável diminuição do tamanho destes dispositivos sem a perda na capacidade de armazenamento de dados [9,10].

Neste sentido, compostos policristalinos de fórmula geral  $ABO_3$  e estrutura tipo perovskita vêm sendo amplamente estudados nas últimas décadas pois são de interesse tanto em nível de ciência básica quanto de aplicação tecnológica [1,11-14]. Esta família de materiais é composta principalmente pelos titanatos, como  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  e  $CaTiO_3$ . Além destes, temos também os zirconatos, como o  $BaZrO_3$  e o  $PbZrO_3$ , e uma grande quantidade de outros materiais, os quais se incluem  $NdGaO_3$ ,  $LaAlO_3$ ,  $LaNiO_3$ ,  $SrRuO_3$  entre outros. Uma outra classe de compostos possíveis são as soluções sólidas, como o  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT) e  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST). Além destes, compostos contendo cátions de diferentes cargas também podem adquirir esta estrutura, como é o caso do  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  e do  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$  [15,16].

De modo geral perovskitas são compostos ternários com fórmula geral  $ABO_3$ , onde A e B são cátions metálicos que ocupam sítios com número de coordenação igual a doze e seis, respectivamente. No caso, uma das maneiras de se descrever esta estrutura é que o cátion de maior raio iônico A se localiza nas arestas da cela unitária, já o cátion de menor raio iônico B se localiza no centro da cela unitária. Os oxigênios ocupam o centro das faces e formam uma rede tridimensional de  $BO_6^{1-}$ . A estrutura cristalina tipo perovskita é representada na Figura 1.1, utilizando-se como exemplo a cela unitária do  $PbTiO_3$ . [17]

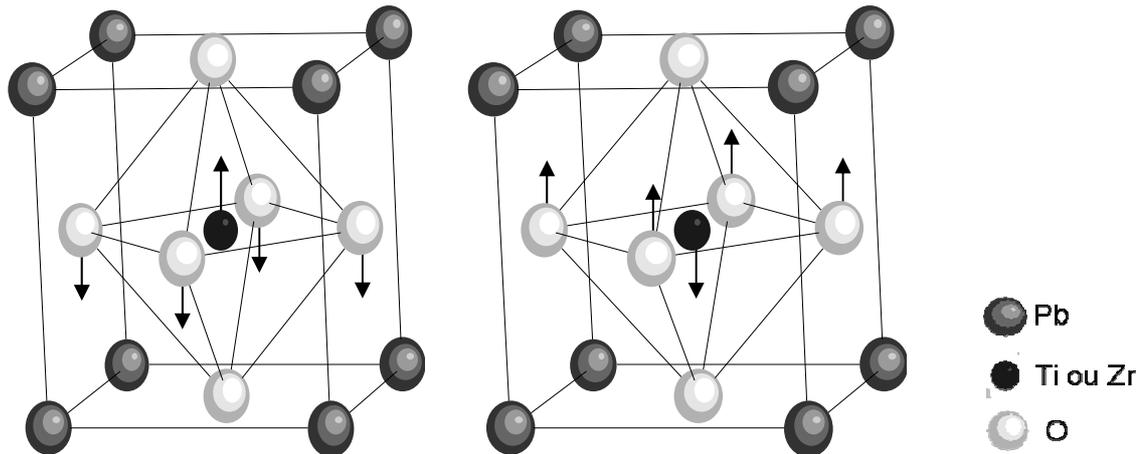
No caso, acima de uma temperatura crítica  $T_c$ , estes compostos estão em um estado paraelétrico com elevado valor da constante dielétrica e, abaixo desta

temperatura a polarização espontânea se orienta com a aplicação de um campo elétrico. Além disso, em temperaturas próximas a  $T_c$  a estrutura  $\text{ATiO}_3$  apresenta uma transição estrutural tetragonal-cúbica. Este conjunto de propriedades torna estes materiais potenciais candidatos para aplicação tecnológica em, por exemplo, microeletrônica. Sendo assim, eles podem ser empregados como dispositivos eletrônicos em memórias DRAM (“dynamical random access memory”), FeRAM (“non-volatile access memories”), MEMS (“microelectromechanical system”), detectores de infravermelho, sensores piroelétricos e piezoelétricos e dispositivos eletroópticos e óptico integrados [11-14].



**Figura 1.1:** Estrutura cristalina da perovskita  $\text{PbTiO}_3$ .

A ferroeletricidade de materiais com esta estrutura pode ser explicada da seguinte maneira, por exemplo, para o PZT: quando um campo elétrico é aplicado neste material os íons  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{4+}$  se movem para uma nova posição na direção do campo[1]. Este deslocamento leva a formação de dipolos elétricos. Como mostra a Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Estados de polarização da estrutura ferroelétrica tipo perovskita de PZT.

## 1.2 – Nanoestruturas e propriedades ferroelétricas

As propriedades físicas e químicas de nanomateriais, que podem ser definidos como materiais que apresentam tamanhos entre 1 e 100nm, são de grande importância para aplicações tecnológicas. Isso ocorre por geralmente apresentarem propriedades diferentes do mesmo material em forma de “bulk”. Existem diversos exemplos na literatura de propriedades que são afetadas pelo tamanho de partículas, como propriedades ópticas e magnéticas, ponto de fusão, calor específico e reatividade de superfície. Por exemplo, a cor do ouro coloidal que muda com a variação do tamanho das partículas. Assim, o desenvolvimento de nanomateriais pode levar ao avanço de tecnologias nas mais diferentes áreas como conversão de energia, diodos, catálise, sensores e pigmentos especiais entre outras [18].

Neste ponto, o desenvolvimento de rotas sintéticas para a produção de nanopartículas, bem como o controle de tamanho e forma das mesmas torna-se fundamental para o futuro da nanociência.

Experimentalmente tem sido observado que muitas propriedades de materiais ferroelétricos têm sido alteradas quando a espessura dos filmes é reduzida. Uma das alterações observadas em alguns trabalhos é a ausência de polarização em nanopartículas de tamanho reduzido, da ordem de alguns nanômetros. Assim, parece haver um tamanho crítico abaixo do qual não é mais

observada a ferroeletricidade [9]. Dentro deste contexto, vários trabalhos experimentais e teóricos têm focado no estudo das propriedades ferroelétricas de filmes ultrafinos e de nanoilhas [19-24].

Considerando-se que a polarização é resultado do deslocamento entre cátions e ânions, ocorre um acúmulo de cargas elétricas nas superfícies do filme ou partícula, formando um campo elétrico denominado campo de depolarização. Acredita-se que quando a partícula atinge um tamanho crítico, a energia eletrostática associada ao campo residual de depolarização se torna maior que a energia ganha pelo ordenamento ferroelétrico, fazendo com que o estado polarizado se torne instável e, conseqüentemente, não se observe esta propriedade em sistemas de tamanho muito reduzido [8]. Um exemplo disso é o trabalho desenvolvido por Roelofs e colaboradores que observaram, através de microscopia de força por piezoresposta, a ausência de domínios ferroelétricos em nanopartículas de  $\text{PbTiO}_3$  com diâmetro inferior a 20nm [25]. Assim, o tamanho crítico é um ponto crucial para a futura aplicabilidade de materiais ferroelétricos na indústria nano ou microeletrônica.

Por outro lado, trabalhos teóricos e experimentais recentes têm mostrado a possibilidade da polarização existir em filmes tão finos quanto 4 células unitárias (~1,6nm).[19,26-28] Um exemplo é o trabalho de Fong *et al.* mostrou que filmes ultrafinos do mesmo material, com espessura da ordem de três células unitárias (~1,2nm), ainda apresentavam ordenamento ferroelétrico, que foi observado através de espalhamento de raios X difuso [19]. Este valor é muito menor que os valores encontrados em trabalhos anteriores, que variam entre 35 a 55 células unitárias [23,29]. Neste caso, o filme ultrafino foi depositado sobre  $\text{SrTiO}_3$  monocristalino, como o substrato é um isolante, acredita-se que não existam elétrons livres o suficiente para influenciar no campo de depolarização.

Este resultado sugere que as teorias desenvolvidas até os dias de hoje para explicar a presença de um tamanho crítico ainda é uma questão aberta e acredita-se que deva existir mais do que um mecanismo responsável pela perda da ferroeletricidade em filmes ferroelétricos ultrafinos. Além disso, estudos teóricos questionam também a existência ou não da espessura ou do tamanho de grão crítico para a ferroeletricidade, já que simulações atomísticas prevêm a presença do estado ferroelétrico em filmes ultrafinos [26]. Este conjunto de estudos abre novas possibilidades para o uso de ferroelétricos nanoestruturados.

Desta forma, pode-se afirmar que o mecanismo de ausência de ferroeletricidade em perovskitas nanoestruturadas ainda é uma questão a ser estudada, já que é um fenômeno não esclarecido e de crucial importância para a aplicação bem sucedida destes materiais em micro e nanoeletrônica.

### 1.3 - $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT)

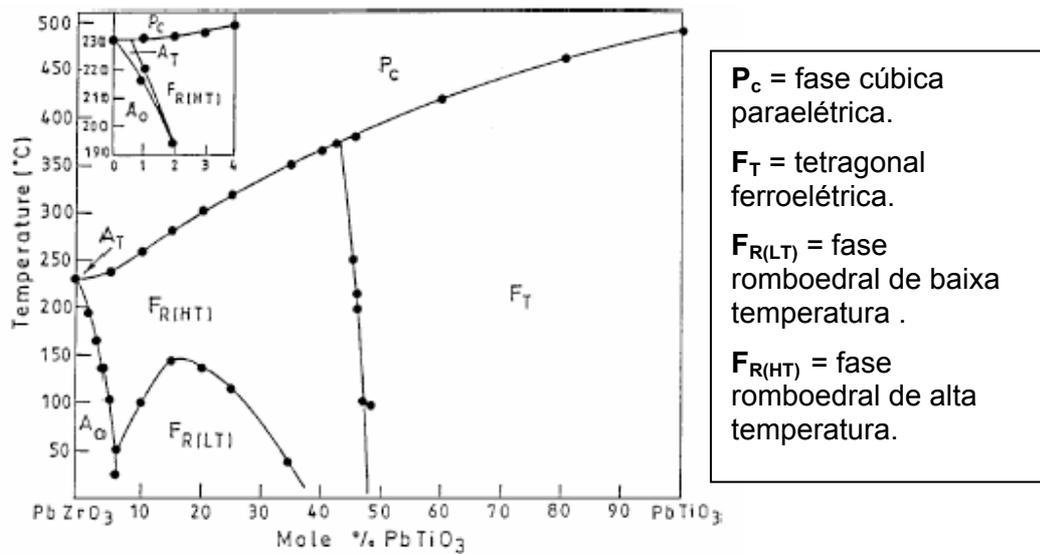
Entre os materiais ferroelétricos mais estudados está a série de compostos  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT,  $0 \leq x \leq 1$ ). Isto porque estes óxidos apresentam uma elevada polarização espontânea ( $\sim 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) e uma grande faixa de temperatura na qual eles possuem a fase ferroelétrica ( $\sim 450^\circ\text{C}$  para algumas composições). Também na  $T_c$ , a transição ferroelétrica-paraelétrica ocorre simultaneamente a transição estrutural tetragonal-cúbica. [30-33].

O PZT pode ser descrito como uma solução sólida de  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$ . Para um melhor entendimento acerca deste material o diagrama de fases do PZT é apresentado na Figura 1.3.

Quando analisamos este diagrama podemos observar que em altas temperaturas há a transição de fases para a fase cúbica paraelétrica ( $P_c$ ). O  $\text{PbTiO}_3$  puro apresenta fase tetragonal ferroelétrica a temperatura ambiente ( $F_T$ ). A fronteira que separa a fase tetragonal da romboedral é conhecida como limite morfotrópico ou MPB (“morphotropic phase boundary”). O MPB é freqüentemente determinado em composições próximas a  $x=0,47$ , ou seja,  $\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47}\text{O}_3$  no entanto é reportado na literatura que este limite depende do método de preparação das amostras. Estes trabalhos também sugerem que região há uma mistura das fases tetragonal e ortorrômbica [33-35].

Na região mais rica em  $\text{PbZrO}_3$  uma outra transição que ocorre é entre a fase romboedral de baixa temperatura ( $F_{R(LT)}$ ) e a de alta temperatura ( $F_{R(HT)}$ ), ambas ferroelétricas e ainda observa-se a formação de fases ortorrômbica ( $A_O$ ) e tetragonal ( $A_T$ ) ambas antiferroelétricas [33].

Neste trabalho o estudo de obtenção das nanoilhas foi feito na composição  $\text{PbZr}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_3$ . Este material cristaliza-se em uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial  $P/4mm$ , com parâmetros de rede  $a=3,9539(2)\text{Å}$  e  $b=4,1319(3)\text{Å}$  e possui  $T_c=418^\circ\text{C}$  [33, 36].



**Figura 1.3:** Diagrama de fases do PZT[33]

Quanto a aplicação destes materiais, apesar da alta  $T_c$  a contínua aplicação de voltagem e temperatura pode levar a degradação das propriedades do PZT e provocar também um aumento na corrente de fuga. Acerca deste ponto, é importante ressaltar que isto reduz sensivelmente a aplicação direta destes materiais, muito embora, estudos têm revelado que este problema pode ser contornado pelo uso de diferentes eletrodos [37].

No entanto, ainda existem dois principais problemas a serem resolvidos para que os filmes de PZT possam ser utilizados comercialmente: (a) a dificuldade de integrar os filmes de PZT em circuitos eletrônicos; e (b) a degradação das propriedades ferroelétricas durante o processo de integração dos filmes [31]. Isto porque segundo previsões teóricas para a utilização destes compostos como, por exemplo, em dispositivos para memória FeRAM, a área lateral de toda a memória não pode exceder 150x150 nm [10,14]. Sendo assim, o filme ferroelétrico deve ter dimensões laterais da ordem de 100 nm ou menos, o que pode gerar dificuldades quanto ao desaparecimento das propriedades ferroelétricas, como descrito no item 1.2.

#### 1.4 - Titanato de Bário ( $BaTiO_3$ )

O  $BaTiO_3$  (BTO) é um material ferroelétrico com grande potencial para aplicações tecnológicas devido à sua polarização espontânea e sua alta constante

dielétrica. Desta forma este material é largamente estudado devido a aplicações como memórias DRAMs (dynamic random access memories), capacitores e memórias não-voláteis[38].

Estudos acerca da estrutura deste material mostraram que a estabilidade da estrutura é fortemente dependente na temperatura de Curie ( $130^{\circ}\text{C}$ ) e abaixo da temperatura de Curie ( $130^{\circ}\text{C}$ ) os íons  $\text{Ti}^{4+}$  ocupam posições fora do centro que resultaram na mudança de estrutura cristalina de cúbica para tetragonal entre temperaturas de 5 e  $130^{\circ}\text{C}$ , para ortorrômbica entre  $-90$  e  $5^{\circ}\text{C}$  e finalmente para romboedral abaixo de  $-90^{\circ}\text{C}$  [39,40]. É válido salientarmos que estas transições são reversíveis.

A fase de BT que apresenta propriedade ferroelétrica é a tetragonal (grupo espacial  $P/4mm$ ) a qual apresenta polarização elétrica espontânea, que esta relacionada à estrutura cristalina do material [41].

## 1.5 - Métodos de síntese

Os materiais cerâmicos de alta tecnologia produzidos atualmente podem apresentar características únicas como propriedades dielétricas, eletromagnéticas, óticas entre outras ou podem possuir propriedades químicas que os permite ser usados como catalisadores ou sensores, entre outras aplicações. Estas propriedades podem sofrer influências segundo o método de síntese utilizado, assim sendo, é importante o desenvolvimento de rotas que possibilitem a obtenção de materiais com propriedades controladas.

Existem disponíveis na literatura relatos de diversos métodos de obtenção de materiais cerâmicos que podem ser classificados de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos na reação. Dentre esses, podemos destacar a reação no estado sólido e os processos de síntese química por via úmida além de métodos não hidrolíticos [18].

Neste sentido, a obtenção destes materiais por intermédio de reação no estado sólido leva geralmente a obtenção de compostos intermediários indesejáveis e com desvios de estequiometria em escala microscópica. A busca por rotas que substituíssem o método convencional de mistura de óxidos possibilitou o desenvolvimento das chamadas rotas químicas as quais incluem principalmente o

processo sol-gel, a co-precipitação, a síntese hidrotermal e os processamentos tipo Pechini [41].

A maioria dos trabalhos que relatam a influência do tamanho nas propriedades ferroelétricas de filmes tem sido feitos por meio da caracterização de filmes ultrafinos ou nanoilhas de materiais ferroelétricos compostos de, por exemplo,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e PZT [19-23,43-46]. Sendo assim, grande enfoque tem sido dado a produção de filmes epitaxiais destes compostos. Em geral, eles têm sido sintetizados por meio de MBE (“molecular beam epitaxy”), sputtering, abrasão a laser pulsado (PLD) e deposição química de vapor (MOCVD). É importante também a escolha apropriada do substrato utilizado, que permite um melhor controle da interface filme/substrato e favorece, em alguns casos, o crescimento epitaxial de filmes nanométricos com espessuras da ordem de ~10 nm. Entretanto, com este tipo de metodologia é difícil distinguir entre os efeitos intrínsecos do tamanho e aqueles induzidos pelo processamento dos domínios. Pois quando as ilhas são “estampadas” com laser, por exemplo, os resultados podem ser influenciados por defeitos causados por esta metodologia.

Uma outra rota sugerida para a síntese de nanoilhas de  $\text{PbTiO}_3$  tem sido o método de deposição por solução química [25, 47]. Neste sentido um método alternativo para a produção de nanoilhas é o método de “self-patterning”[48-51]. Este método é baseado na instabilidade de filmes ultra-finos durante tratamentos térmicos em altas temperaturas, onde um filme fino com espessuras abaixo de valores críticos (~60nm) se separam em ilhas com estreitas distribuições de tamanho[48]. Este método apresenta vantagens frente a litografia tais como: custo mais baixo, maior rapidez, e a capacidade de obtenção de ilhas de menores tamanhos [48,49].

Neste trabalho foram estudadas duas formas de obtenção de nanoilhas ferroelétricas, uma utilizando-se resinas poliméricas dos materiais desejados e outra obtendo-se pós para posterior deposição dos mesmos. Os métodos de síntese utilizados serão apresentados a seguir.

### **1.5.1 - Método de polimerização de complexos**

O método de polimerização de complexos (MPC) é uma técnica química que oferece várias vantagens, como por exemplo, seu baixo custo,

homogeneidade de composição, pureza alta, uso de temperaturas relativamente baixas e a habilidade para cobrir áreas de substratos grandes [38]. Além disso, trabalhos na literatura que utilizam este método para obtenção de filmes finos de BaTiO<sub>3</sub>, PZT e outras soluções sólidas têm apresentado materiais com propriedades melhores ou comparáveis aqueles produzidos por outros métodos[14,52-58].

O método dos precursores poliméricos foi proposto por Pechini em 1967, para a obtenção de titanatos e niobatos de metais alcalino terrosos e de chumbo. Este método, que também é conhecido como método Pechini, foi desenvolvido devido à dificuldade de obtenção de óxidos mistos de metais com boa homogeneidade química[59].

O procedimento proposto neste método baseia-se na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação de um polialcool, geralmente etilenoglicol(EG), com um ácido carboxílico, como por exemplo ácido cítrico(AC). O esquema desta reação é apresentado na Figura 1.4. Os cátions metálicos são então solubilizados nesta matriz polimérica, segundo a estequiometria desejada. A idéia principal é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos promovendo uma distribuição homogênea dos mesmos ao longo do polímero formado.

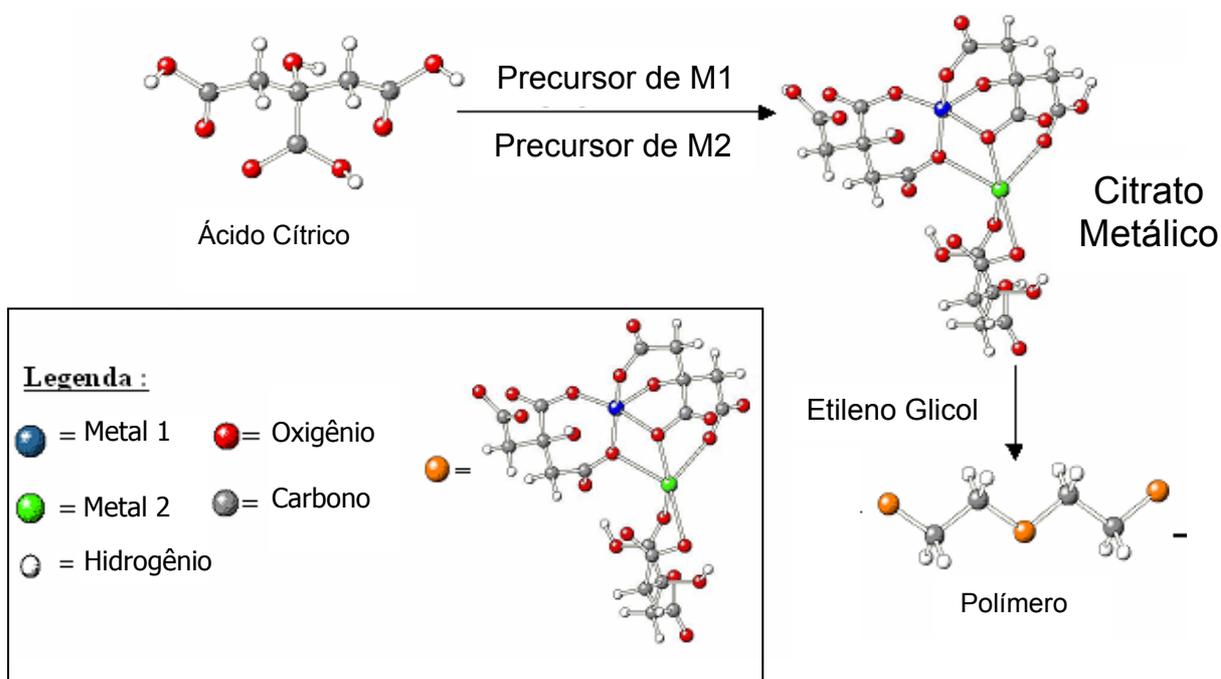
A resina intermediária obtida contendo os cátions metálicos é então queimada e a porção orgânica é removida, levando a uma composição selecionada dos óxidos quimicamente combinados[59].

Algumas limitações como, por exemplo, a solubilidade dos cátions metálicos na matriz polimérica levaram a modificações no método como a adição de água na resina[60]. No entanto tais modificações não se mostraram efetivas. Assim, variações do método como o método de polimerização de complexos foi estudado e suas diferenças e vantagens frente ao Método Pechini (MP) serão descritas a seguir.

O método de polimerização de complexos assim como MP[59], utiliza a polimerização “in situ”, ou seja esta ocorre no interior do próprio vaso reacional. No entanto, a diferença entre estes métodos está na maneira de preparação da resina [60].

No MPC são preparados compostos de coordenação metálicos solúveis com AC, e só então, é adicionado o polialcool EG, que promove a polimerização dos complexos metálicos, o que caracteriza o nome dado ao método. O esquema ilustrado na Figura 1.4 representa a formação dos complexos metálicos,

bem como a reação de esterificação entre o citrato metálico e o polialcool, que ocorrem no MPC.



**Figura 1.4:** Esquema genérico da obtenção de materiais via MPC.

As modificações acima mencionadas trouxeram benefícios inegáveis na síntese de materiais cerâmicos, tendo em vista que muitos íons metálicos formam soluções estáveis de compostos de coordenação com AC, o controle deste processo torna-se mais fácil. Isto reduz a possibilidade de precipitação e segregação durante a transição sol-gel [61]. Outro aspecto importante é que os complexos metálicos formados podem ser imobilizados individualmente em uma rede poliéster, enquanto a estequiometria inicial é preservada durante a polimerização. A resina polimérica obtida contendo os cátions metálicos é então queimada (em forma de filme fino ou pó) e a porção orgânica é removida, levando a uma composição selecionada dos óxidos quimicamente combinados.

Desta forma, com base nas explicações sobre o método “self-patterning” (que usa resinas poliméricas), acredita-se que por meio do método de polimerização de complexos, seja possível a obtenção de nanoilhas de PZT e BTO.

### 1.5.1.1- Métodos de deposição

Uma etapa de grande importância na obtenção de filmes finos é a deposição destes sobre os substratos escolhidos para os estudos.

De forma geral, uma técnica de deposição eficiente deve apresentar as seguintes características:

- Alta taxa de deposição;
- Capacidade de produzir filmes estequiométricos;
- Possibilidade de deposição conformacional, ou seja, acompanhar a topografia do dispositivo;
- Capacidade de recobrir grandes áreas com composição e espessura uniformes[5]

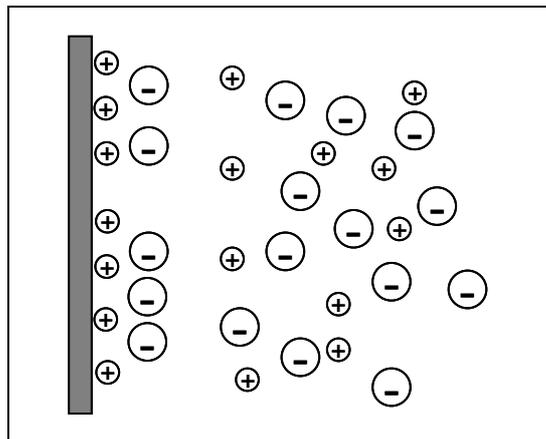
Existem várias técnicas de deposição de soluções aquosas (CSD), as quais ainda não estão tão desenvolvidas quanto as técnicas de deposição em fase vapor (CVD), que oferecem um alto controle do filme depositado. No entanto, as técnicas de CSD possuem um alto potencial de produção de filmes finos cerâmicos com amplas áreas e custos relativamente baixos. Isto levou a um aumento do interesse o este tipo de técnica, desde meados de 1980 [62]. Algumas delas serão destacadas em seguida.

A decomposição de organometálicos (MOD - “Metalorganic Decomposition”) é uma técnica que baseia-se na preparação de uma solução de precursores organometálicos dos cátions desejados em um solvente orgânico (usualmente xileno). Posteriormente é realizado um tratamento térmico gerando o filme requerido. Duas principais desvantagens são apontadas, o uso de reagentes e solventes tóxicos e a grande quantidade de material orgânico no meio reacional que pode levar ao surgimento de trincas e poros no filme durante o processo de pirólise [17, 63].

Um outro método de destaque é o método sol-gel que consiste em várias etapas, onde uma solução precursora é convertida num gel que posteriormente sofre uma transição para o óxido de interesse através de um tratamento térmico. Este método gera géis com alta homogeneidade quanto à distribuição dos cátions metálicos em suas estruturas, o que conseqüentemente leva à formação de óxidos multicomponentes com alta homogeneidade estrutural e morfológica. Este procedimento vem sendo utilizado com sucesso na deposição de

filmes finos cerâmicos, onde é realizada a deposição da solução, que posteriormente é aquecida para a formação do gel e numa terceira etapa sofre um tratamento térmico para a formação do filme sólido de interesse [17,63].

Uma das técnicas de deposição química é a método de adsorção e reação de camadas iônicas sucessivas ou SILAR (sucessive ion layer adsorption and reaction). Esta foi desenvolvida inicialmente para a obtenção de filmes de sulfetos, mas logo surgiram trabalhos sobre filmes de óxidos. Alguns exemplos são:  $Y_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  e  $Cd_2SnO_4$ . Este método é baseado no crescimento do filme “ion por ion” realizando-se adição seqüencial de camadas atômicas individuais [62]. Um esquema deste método, que mostra a formação das camadas iônicas, é apresentado na Figura 1.5



**Figura 1.5** - Esquema de deposição pelo método SILAR [62].

Uma outra técnica que tem sido amplamente estudada, inclusive para a síntese de nanoestruturas é o chamado método de automontagem (ou “self-assembly”). Neste processo, átomos, moléculas, e partículas se organizam em estruturas funcionais sofisticadas como dirigido pelo estado enérgico do sistema [62,64-67]. Filmes de óxidos como  $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $V_2O_5$  e  $ZnO$  entre outros foram sintetizados por este método.

No caso da deposição de resinas poliméricas uma técnica de deposição de muito utilizada é o “spin-coating”. Esta técnica consiste no gotejamento da solução no substrato e, então é aplicada uma rotação em alta velocidade ao substrato. A aceleração centrípeta causa o espalhamento de resina levando a uma fina camada desta sobre o substrato. A espessura final da do filme depende de

características da resina (tais como viscosidade, taxa de secagem, porcentagem de sólidos em solução) e de parâmetros como velocidade e tempo de rotação do substrato [68].

### **1.5.1.2 - Tratamento térmico**

Uma outra etapa importante na obtenção de materiais nanoestruturados é o tratamento térmico. É conhecido comumente que um aumento em temperatura resulta crescimento de grão. Desta forma, maiores tempos de calcinação não tendem a formar maiores tamanhos de partículas.

Recentemente, o uso de fornos de microondas vem sendo apontado como um novo caminho no processamento de materiais. Pesquisas recentes vêm mostrando que o uso de fornos de microondas tem algumas vantagens em relação ao uso de fornos convencionais, tais como trabalharem com altas taxas de aquecimento, por volta de 230°C/min. Isto permite tratamentos térmicos em menores tempos evitando a crescimento das partículas e pode levar à propriedades diferentes daquelas obtidas em tratamento térmico convencional. Um outro fator importante está na economia de tempo e energia gerada pelo uso deste tipo de forno, já que a cristalização dos materiais em geral se dá em tempos muito menores em relação ao tempo necessário com a utilização de fornos de resistência elétrica[63].

A diferença fundamental entre o forno de microondas e o forno convencional é a forma de transferência de energia.

Neste trabalho é utilizado um forno de microondas caseiro, acoplado a um controlador de temperatura, e dentro do forno é colocada um suceptor de carbetto de silício que absorve a radiação e libera calor. A amostra é colocada sobre o suceptor, o qual é colocado dentro de um suporte refratário que isola o sistema.

### **1.5.1.3 - Instabilidade de filmes ultra-finos e método de “self-patterning”**

Filmes finos geralmente são utilizados assumindo que sejam estáveis durante as aplicações. Entretanto estudos mostraram que nem sempre filmes contínuos são estáveis termodinamicamente e assim podem se tornar descontínuos

durante tratamentos térmicos em altas temperaturas podendo separar-se em ilhas [70].

Neste sentido, Slorovitz e Safan [71] estudaram teoricamente condições onde há ruptura dos filmes finos. Eles mostraram que poros formados no filme podem crescer ou diminuir de tamanho, dependendo se seu raio inicial são maiores ou menores que o valor crítico (da ordem de 60nm), e que se crescerem suficientemente, podem levar a formação de ilhas. Este tamanho é determinado pela energia superficial.

Um outro trabalho que está de acordo com estas ideias é o de Miller *et al.*[72] que mostra um estudo experimental e teórico acerca da instabilidade de filmes finos. No caso foi observado experimentalmente que filmes de  $ZrO_2$  estabilizada com  $Y_2O_3$  separam-se em ilhas com o crescimento dos grãos e esta separação ocorre quando o tamanho médio de grão é maior que a espessura do filme. Foram realizados também cálculos termodinâmicos que mostraram que esta “quebra” diminui a energia livre do sistema quando a razão entre tamanho de grão e espessura do filme excede um valor crítico. Além disso, estes cálculos também predizem as condições necessárias para a estabilidade dos filmes finos policristalinos.

Seifert *et al.*[70] realizou estudos acerca da instabilidade de filmes de  $PbTiO_3$  produzidos pela deposição do alcóxido misto de chumbo e titânio por “spin-coating” sobre substratos de  $SrTiO_3(001)$ . Neste caso, as observações experimentais mostraram que filmes com espessuras menores que aproximadamente 80nm desenvolvem poros os quais expõem o substrato e que filmes mais finos rompem em ilhas isoladas. Modelo de energia livre foi usado para entender a instabilidade e este mostrou-se de acordo com os resultados experimentais, em que poros pré-existentes em filmes finos tendem a expor o substrato, ou seja gerar descontinuidades nos filmes. Na verdade, poros já existentes são necessários para iniciar a instabilidade, já que o mecanismo envolvido ocorre com o crescimento dos poros gerando buracos que se sobrepõem e formam ilhas isoladas[70].

Um método baseado nos estudos de instabilidade de filmes, visando a produção de nanonilhas é o método chamado “self-patterning”. Este método tem sido usado para a produção de nanoeletrodos metálicos de topo de filmes

ferroelétricos ou para a produção dos próprios materiais ferroelétricos. Nestes casos a ordem é alcançada pelas interações entre as ilhas e o substrato [73].

Szafraniak *et al.*[50] obteve nanoilhas de PZT pelo método de “self-patterning” fazendo uso da instabilidade de filmes ultrafinos durante tratamentos térmicos em altas temperaturas. As amostras sintetizadas apresentaram epitaxia e uma estreita distribuição de tamanho de partículas. Além disso, o ajuste da espessura inicial possibilitou a obtenção de ilhas com tamanhos médios de alturas por volta de 9nm e tamanho lateral de 50nm. Em um outro trabalho de Szafraniak *et al.*[48] um estudo acerca deste mesmo assunto possibilitou a obtenção de ilhas também de 9nm de altura mas tamanho lateral de 20nm.

### 1.5.2- Síntese hidrotermal

A síntese de materiais cerâmicos normalmente envolve tratamentos térmicos em temperaturas elevadas. Uma alternativa que vem sendo muito explorada é a síntese em solução que tem se mostrado um caminho adequado para a fabricação de materiais cerâmicos avançados com formas e tamanhos desejados [74].

Neste sentido a síntese hidrotermal tem se mostrado um método potencial para a produção de pós cerâmicos [75]. Nos últimos dez anos o processo hidrotermal de materiais tem chamado atenção devido, principalmente, a sua versatilidade e baixo consumo de energia.

O processo hidrotermal envolve o aquecimento dos reagentes, frequentemente sais, óxidos, hidróxidos ou pós de metais em solução ou suspensão aquosa (no caso de outros solventes o processo é chamado solvotermal) [76]. A solução ou suspensão é submetida a temperaturas, que normalmente variam de 80 a 400°C e a pressões que variam desde aquelas geradas pela própria expansão dos fluidos (submetidos a temperaturas requeridas) até 100 MPa [40].

Diversos óxidos têm sido sintetizados, com sucesso, via tratamento hidrotermal tanto em tamanhos micrométricos quanto nanométricos. Pode-se citar como exemplos o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ , entre outros [75-81]. A síntese hidrotermal mostrou-se adequada também para a obtenção de óxidos como  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  e PZT [40,82,83]. Neste caso serão descritos os resultados reportados

acerca da síntese hidrotermal do PZT devido a este material ter sido estudado neste trabalho.

Diversos trabalhos têm sido publicados, reportando a síntese das mais diversas composições de PZT em forma de pós ou filmes [84-95]. Nestes trabalhos parâmetros como: pH, mineralizador, reagentes, concentrações, temperatura e tempo são variáveis que têm mostrado grande influencia nas características dos pós formados.

Neste sentido, Traianidis *et al.* [84] mostrou que sintetizando o PZT com a promoção da hidrólise dos materiais de partida a fase desejada foi obtida a temperatura de 265°C por 2 horas, utilizando-se um excesso de chumbo. Além disso, variações na concentração de hidróxido de potássio (que aqui será representada por [KOH]) e da quantidade de excesso de chumbo adicionada mostaram-se influentes na morfologia dos pós sintetizados. Neste sentido, Wang *et al.* [90] também realizou estudos acerca do tempo, temperatura e [KOH] utilizadas na síntese, no entanto os materiais de partida utilizados foram diferentes daqueles usados por Trianidis *et al.* [84]. A melhor condição de síntese encontrada foi 220°C por 24 horas e também foi utilizado excesso de chumbo. Seus resultados mostraram que a [KOH] está diretamente relacionada com o tamanho e a aglomeração das partículas formadas.

Desta maneira outro trabalho que discute a relação entre [KOH] e tamanho de partícula foi o de Su *et al.* [91]. Este explicou que a variação de tempo temperatura em conjunto com a [KOH] utilizadas, influenciam na nucleação e no mecanismo de crescimento das partículas e, portanto, no tamanho das mesmas. Estes resultados mostram que os parâmetros da síntese são importantes, e que as condições ótimas encontradas dependem também dos materiais de partida utilizados, ou seja, da solução ou suspensão inicial.

Em 2003, Deng *et al.*[89] reportou a síntese de pós de PZT (52/48) nanocristalinos. O método utilizado baseou-se na reação entre óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), nitrato de chumbo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), oxicloreto ou nitrato de zircônio (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O ou Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) e KOH como mineralizador. A reação é realizada em 160°C por 4 horas e o chumbo é adicionado em razões estequiométricas (ou seja, não é utilizado excesso).

O mecanismo proposto neste caso é que antes da hidrotermalização alguns cátions Pb<sup>2+</sup> e Zr<sup>4+</sup>, estão adsorvidos na superfície das partículas de TiO<sub>2</sub>, se

convertem em  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  e  $[Pb(OH)_3]^-$  pela adição do KOH. Durante o tratamento hidrotermal o  $TiO_2$  cristalino com as espécies químicas adsorvidas é dissolvido pela presença de KOH. Então o  $[Pb(OH)_3]^-$  e o  $TiO_2$  dissolvidos difundem no gel insolúvel de zircônia hidrolisada resultando na precipitação do PZT. As partículas sofrem um processo de dissolução-precipitação formando então um pó nanocristalino. Neste trabalho os autores mostraram ainda que os reagentes de partida e a alta concentração de KOH são fundamentais para a obtenção dos pós nanométricos de PZT.

### 1.5.3 - Síntese não aquosa

A síntese de nanomateriais pode ser realizada a partir da obtenção de colóides (o que pode ocorrer via síntese aquosa ou não aquosa). O termo colóide designa as dispersões que possuem características intermediárias as misturas heterogêneas (grosseiras) e as misturas homogêneas (soluções). Em uma dispersão coloidal, as partículas do disperso são pequenos agregados de átomos, de íons ou de moléculas, de macromoléculas ou de macroíons, cujo diâmetro médio varia entre 1 nm ( $10^{-9}m$ ) e 1000nm ( $10^{-6}m$ )[96].

Um sistema típico da síntese para nanocristais coloidais consiste em três componentes: os precursores, surfactantes orgânicos e solventes (em alguns casos o surfactante serve como solvente). Com o aquecimento do meio reacional a uma temperatura suficientemente alta, os precursores se transformam quimicamente em espécies atômicas ou moleculares ativas (monômeros). Estes formam então os nanocristais cujo crescimento é afetado pela presença de moléculas do surfactante. A formação dos nanocristais envolve duas etapas: a nucleação e o crescimento. Na etapa de nucleação há decomposição ou reação dos precursores em uma temperatura relativamente alta para formar uma supersaturação dos monômeros seguidos pela nucleação dos nanocristais rápida e em grande número. Estes núcleos crescem então incorporando os monômeros adicionais que continuam presentes no meio reacional [98].

Existem diversos tipos de sínteses para a obtenção de óxidos metálicos nanocristalinos. Um dos métodos extensivamente aplicado é o sol-gel em soluções aquosas. Entretanto algumas desvantagens são apontadas quando trata-se de nanopartículas: a dificuldade de controlar parâmetros tais como pH, taxa de

hidrólise de alcóxidos metálicos, taxa de oxidação entre outros [98,99]. Neste sentido, as sínteses não aquosas ou não hidrolíticas são capazes de suprir parte destas desvantagens, já que diminuem drasticamente a taxa de reação e conduzem a cristalização controlada.

Os princípios básicos deste tipo de síntese começaram a se estabelecer em 1928 com o trabalho de Dearing e Reid [100]. Posteriormente, outros trabalhos acerca deste assunto foram reportados, no entanto somente na década de 90 que estes conceitos foram utilizados na obtenção de géis de óxidos metálicos. Mas foi somente após a obtenção dos óxidos de titânio e zinco por síntese não hidrolítica novos caminhos foram abertos para a obtenção de uma série de outros materiais [98,99].

Nos dias atuais a literatura apresenta um grande número de trabalhos do mais variados óxidos obtidos por sínteses não aquosas, Alguns exemplos são  $\text{TiO}_2$ [101],  $\text{MnO}$ [102],  $\text{ZnO}$ [103,104],  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ [103]  $\text{In}_2\text{O}_3$ [103-105],  $\text{SnO}_2$ [103] entre os óxidos binários. Entre os óxidos ternários podemos destacar  $\text{BaTiO}_3$ [106-109],  $\text{SrTiO}_3$ [107,108],  $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ [107],  $\text{BaZrO}_3$ [109],  $\text{LiNbO}_3$ [109],  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ , e  $\text{PZT}$ [110].

No caso de óxidos contendo chumbo certas restrições são necessárias quanto a determinados solventes, como por exemplo, o álcool benzílico que ocasiona a redução cátions de chumbo a chumbo metálico.

Neste sentido Garnweinter et al. reportaram a síntese não aquosa de precursores amorfos de  $\text{PbTiO}_3$  (PT),  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  (PZT), e  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) que podem ser cristalizados em baixas temperaturas. A síntese foi realizada utilizando uma cetona como solvente (2-butanona) e como precursores metálicos o acetilacetonato de chumbo e isopropóxido de titânio e/ou do zircônio em tratamento solvotermal (a  $200^\circ\text{C}$  por 24 horas). Este procedimento permite a obtenção de precursores de alta pureza com bons rendimentos e sem contaminação como haletos ou metais alcalinos. As calcinações dos precursores amorfos foram feitas em uma faixa de temperatura de  $400\text{-}450^\circ\text{C}$  do PT e PZT sendo estes nanocristalinos e de  $600^\circ\text{C}$  para o PZ, todos monofásicos [110].

Estes autores ainda destacam que o uso de pós amorfos como precursores de PT, PZT e PZ são particularmente atrativos, pois os pós são fáceis de manusear e armazenar, além de possibilitar a cristalização a baixas

temperaturas, e em contraste com as técnicas de CVD é mais flexível com respeito à estrutura e geometria do substrato e de baixo custo [110].

## 1.6 – Problemática e justificativas da metodologia adotada

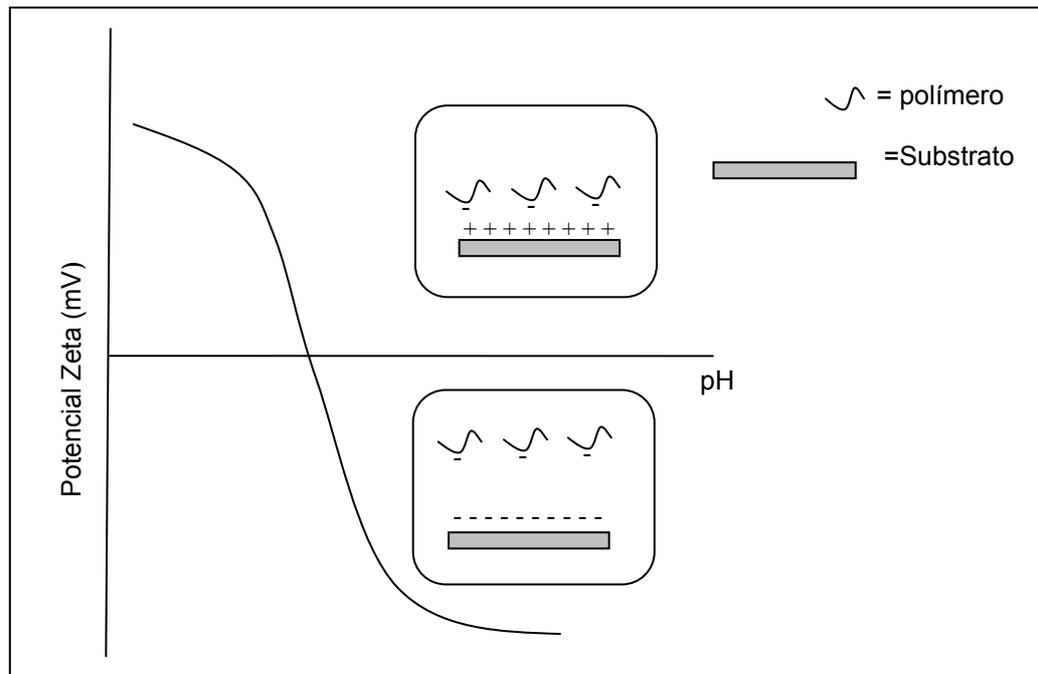
Com base nas explicações sobre o método “self-patterning” (que usa resinas poliméricas), acredita-se que por meio do método de polimerização de complexos, seja possível a obtenção de nanoilhas de PZT e BTO.

Para isso, uma proposta deste trabalho é a obtenção de resinas poliméricas via MPC com concentração de cátions baixa o suficiente para que quando o material orgânico for eliminado por tratamento térmico esta concentração seja insuficiente para a formação de um filme contínuo ou que este filme seja tão fino que com o aumento da temperatura este se separe em ilhas. Assim, as resinas serão diluídas ou a relação molar entre AC e metais, que normalmente é de 3 para 1, será aumentada.

A deposição das resinas será estudada utilizando-se dois métodos:

- O “spin-coating” que é uma técnica de deposição de filmes finos muito utilizada.

- A deposição por imersão que é uma metodologia proposta neste trabalho e consiste na imersão dos substratos na resina polimérica obtida pelo método dos precursores poliméricos. Neste caso o mecanismo proposto para a formação dos filmes é o seguinte, em primeiramente o pH da resina deve estar abaixo do ponto isoelétrico do substrato, gerando assim cargas positivas na superfície deste. A idéia é que as cargas negativas presentes no polímero se liguem eletrostaticamente ao substrato gerando um filme ultra-fino. Desta forma variáveis como o pH da resina, o tempo de imersão e o número de camadas são fundamentais para a formação de filmes contínuos ou descontínuos de acordo com o desejado. No caso das nanoilhas, na verdade, queremos gerar um filme descontínuo cuja descontinuidade seja tal que tenhamos partículas ou ilhas separadas. Um esquema desta metodologia é representado na Figura 1.6 onde temos um modelo hipotético.



**Figura 1.6:** Esquema de deposição das resinas poliméricas pelo método de imersão.

Além da deposição de resinas obtidas via MPC, uma outra proposta deste trabalho foi a obtenção de nanopartículas para posterior deposição das mesmas obtendo-se então nanoilhas.

Assim será estudada a síntese hidrotérmal, baseada no trabalho de Deng *et al.*[89] com variações nas condições de síntese como concentração de cátions metálicos e KOH.

Também neste trabalho será realizada a síntese não aquosa do PZT. Nossa proposta baseia-se na obtenção dos acetilacetonatos de chumbo titânio e zircônio, usados como precursores, e posterior reação utilizando-se o difenil éter como solvente e ácido oléico e oleilamina como surfactantes.

## 1.7 - Objetivos

Baseado nos fatos descritos na introdução deste trabalho, pode-se evidenciar que poucas alternativas de síntese química são reportadas para a obtenção de nanoilhas ferroelétricas (o principal método é o de “self-patterning” (que utiliza resinas poliméricas para a produção de nanoilhas) .

Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi estudar um método de síntese químico para a obtenção de nanoilhas ferroelétricas de PZT e BTO de maneira a controlar: (a) o tamanho e forma das ilhas; (b) a uniformidade dos tamanhos de grãos; (c) as distribuições uniformes das partículas ao longo do substrato.

De modo geral, três métodos serão estudados: o método de polimerização de complexos, a síntese hidrotermal e a síntese não aquosa.

## CAPÍTULO 2

### Materiais e métodos

#### 2.1- Preparação das Amostras

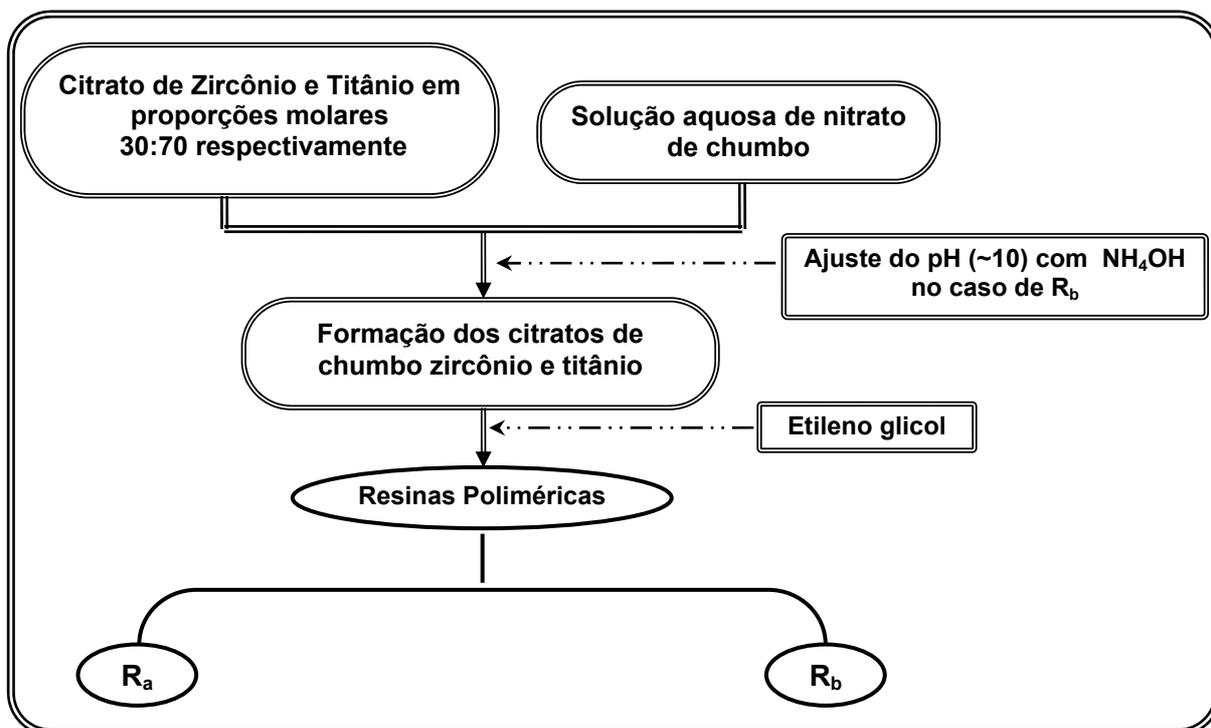
##### 2.1.1- Método de polimerização de complexos (MPC)

##### 2.1.1.1- Síntese das resinas poliméricas

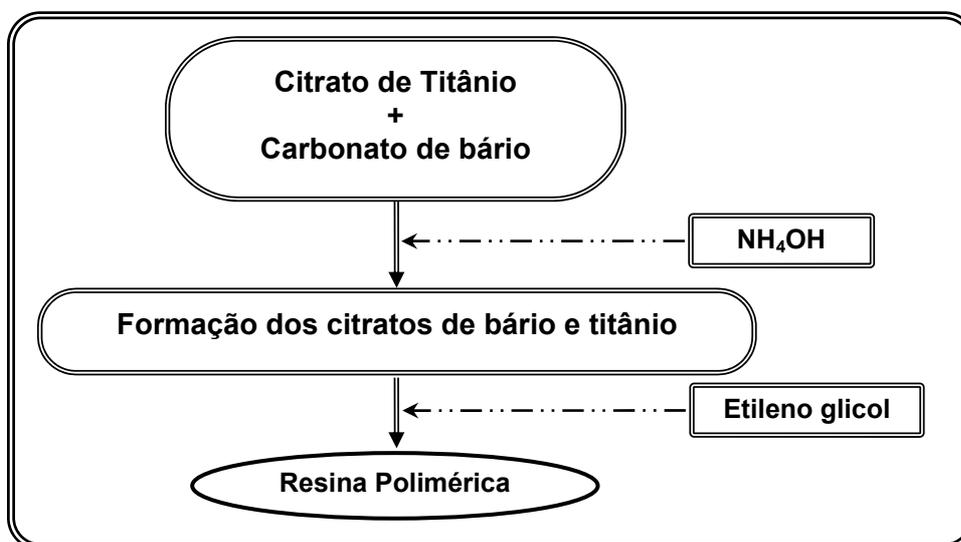
As resinas poliméricas dos compostos de  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $X=0,7$ ) - PZT 30/70 e  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) foram sintetizadas pelo método de polimerização de complexos. Para isso, os íons metálicos na forma de nitratos, carbonatos ou isopropóxidos (alcóxidos) foram dissolvidos estequiometricamente em um meio aquoso, juntamente com ácido cítrico (AC) formando assim um citrato destes metais, em proporção de ácido cítrico para metal, em mol de 3:1(R3), 6:1(R6), 9:1(R9) e 12:1(R12). Depois de formada a solução de citratos, adicionou-se então um polihidroxi-álcool (etileno glicol) na proporção 60% de ácido cítrico para 40% de etileno glicol. Esta solução foi misturada e aquecida a  $\sim 90^\circ\text{C}$  até a formação de uma resina polimérica, que ocorreu por meio de uma poliesterificação entre os complexos do metal e um polihidroxi-álcool, no caso o etileno glicol. Os ajustes de pH (quando necessários) foram feitos utilizando-se hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

No caso da resina de PZT foram sintetizadas resinas ácidas e básicas sendo que a resina sintetizada que apresentou pH ácido ( $\sim 1$ ) e será representada pelo código  $R_a$  (na proporção AC:Metal de 3:1) e a de pH básico ( $\sim 10$ ) por código  $R_b$ . Além disso, foram realizadas diluições de  $R_b$  nas seguintes proporções em volume: 1 parte de resina para 1 de água ( $R_b 1$ ), 1 parte de resina para 2 de água ( $R_b 2$ ), 1 parte de resina para 3 de água ( $R_b 3$ ).

Os fluxogramas de preparação das resinas poliméricas de PZT e BTO são representados pelas Figuras 2.1 e 2.2 respectivamente.



**Figura 2.1:** Fluxograma da preparação das resinas poliméricas de PZT.



**Figura 2.2:** Fluxograma da preparação das resinas poliméricas de BTO.

Os substratos utilizados foram Si(100), MgO e SrTiO<sub>3</sub> (STO) para a deposição das resinas poliméricas.

Os reagentes utilizados para a síntese das resinas poliméricas estão listados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Reagentes utilizados para a síntese das amostras de PZT e BTO pelo MPC.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Ácido Cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Synth	≥99,5%
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Synth	≥99,5%
Nitrato de chumbo	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich	≥99,0%
Carbonato de Bário	BaCO <sub>3</sub>	Mallinckrodt	99,9%
Isopropóxido de Titânio	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Aldrich	>99%
Propóxido de Zircônio	Zr(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Aldrich	>99%

### 2.1.1.2- Limpeza dos substratos

Para a obtenção de filmes, uma etapa que deve ser realizada cuidadosamente é a limpeza dos substratos. Assim neste trabalho os substratos de Si(100) foram limpos de duas maneiras distintas.

A primeira delas é utilizando-se uma solução de sulfocrômica, onde os substratos ficam imersos durante aproximadamente 30 minutos e posteriormente é lavado abundantemente com água deionizada. Posteriormente, estes são secos em “spin-coating”, estando assim prontos para a deposição da resina.

A segunda limpeza que foi utilizada foi o processo de hidrofilição, baseado no método RCA [111], onde os substratos são imersos em uma solução de 5 partes de água, uma parte de ácido clorídrico e uma parte de peróxido de hidrogênio. Esta solução é aquecida até aproximadamente 70°C e nesta temperatura deixa-se os substratos durante 10 minutos. Os substratos são então lavados e imersos por 10 minutos em uma solução (já a aproximadamente 70°C) contendo seis partes de água, uma parte de hidróxido de amônio e uma parte de peróxido de hidrogênio. Os substratos são colocados em isopropanol em ebulição durante dez minutos e, em seguida, em acetona (também em ebulição) pelo mesmo tempo. Os substratos são tirados da acetona e diretamente secos em “spin-coating”.

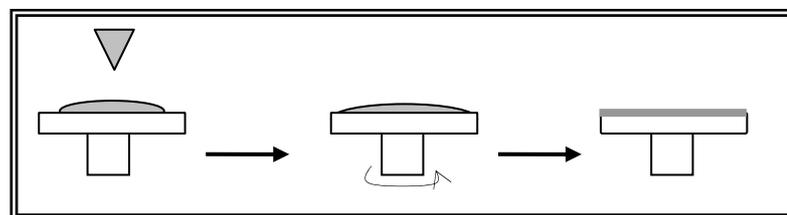
No caso dos substratos de MgO e STO, foi realizada a hidrofilição no entanto, sem a primeira etapa, onde tem-se um meio ácido que poderia atacar a superfície do substrato danificando a mesma.

### 5.1.1.3 - Deposição das resinas poliméricas

#### (a) Deposição por “spin-coating”

Após a preparação das resinas, estas foram depositadas sobre os substratos para a obtenção de filmes finos e nanoilhas de PZT e BTO. Estas amostras foram depositadas utilizando a técnica do “spin-coating”, que consiste em gotear a resina sobre o substrato desejado e, em seguida, o espalhamento desta gota através de uma rotação contínua com o tempo e a velocidade controlados (como representado no esquema da Figura 2.3). Para isto utilizou-se equipamento spin-coater da Chemat Technology modelo KW-4B, utilizando o primeiro tempo  $t_1 \sim 3$  s com velocidade de  $v_1 \sim 1000$  rpm e o segundo tempo de  $t_2 \sim 30$  s com  $v_2 \sim 7000$  rpm. Com este procedimento 1 camada é depositada e é feita uma secagem inicial à temperatura de aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , seguida de um tratamento térmico à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas para a eliminação de material orgânico e uma sinterização a  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas. Para acompanhar as propriedades das amostras obtidas, filmes de PZT e BTO com 4 camadas foram produzidos simultaneamente as amostras de 1 camada. No caso, após a deposição de cada camada foi feito um tratamento térmico nas mesmas condições de temperatura.

No caso das amostras calcinadas em forno de microondas foi feito um tratamento térmico à temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas para a eliminação de material orgânico em forno convencional. Em seguida, a sinterização a  $700^\circ\text{C}$  por 10 minutos é feita em forno de microondas. Estas condições foram escolhidas com base nos estudos de Pontes et al. e Mambrini [57,63].



**Figura 2.3:** Esquema de deposição por “spin-coating”.

Também foram feitos tratamentos térmicos de filmes de BTO em substratos de STO nas temperaturas de  $700$ ,  $100$ ,  $1100$  e  $1200^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto.

### (b) Deposição por imersão

Neste caso as amostras foram obtidas deixando-se os substratos imersos na resina polimérica durante diferentes tempos (24 horas, 15, 30 e 45 minutos). Após o tempo desejado o substrato é retirado do recipiente contendo a resina e é então lavado em um becker contendo água destilada. A amostra é então seca em uma placa de aquecimento a aproximadamente 150°C e em seguida é realizado um tratamento térmico à temperatura de 400°C para a eliminação de material orgânico e uma sinterização a 700°C. O esquema da deposição por imersão é apresentado na Figura 2.4.

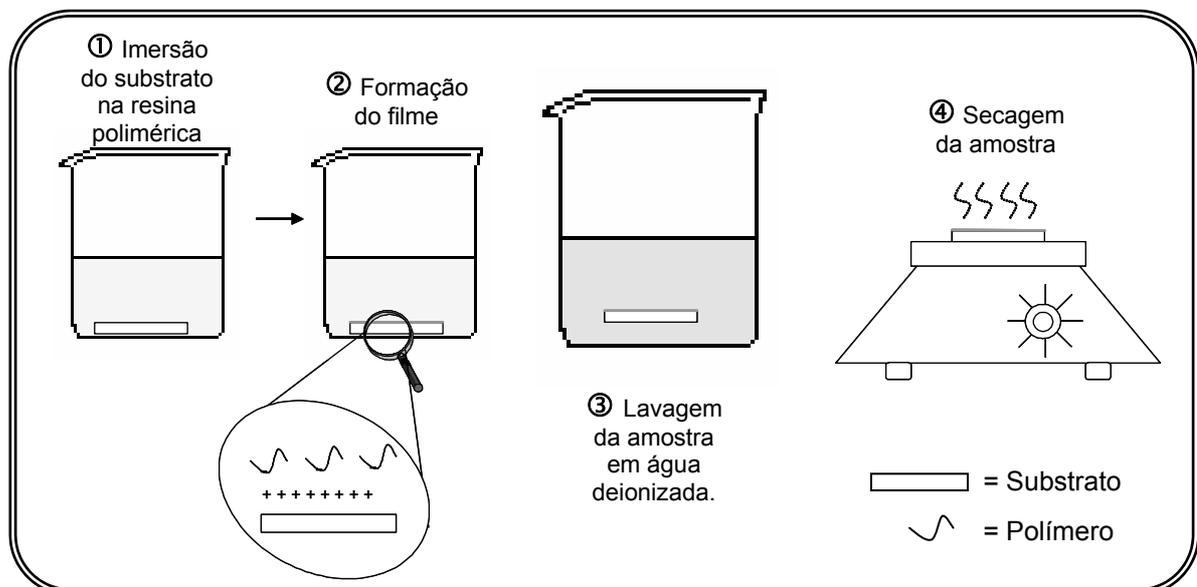


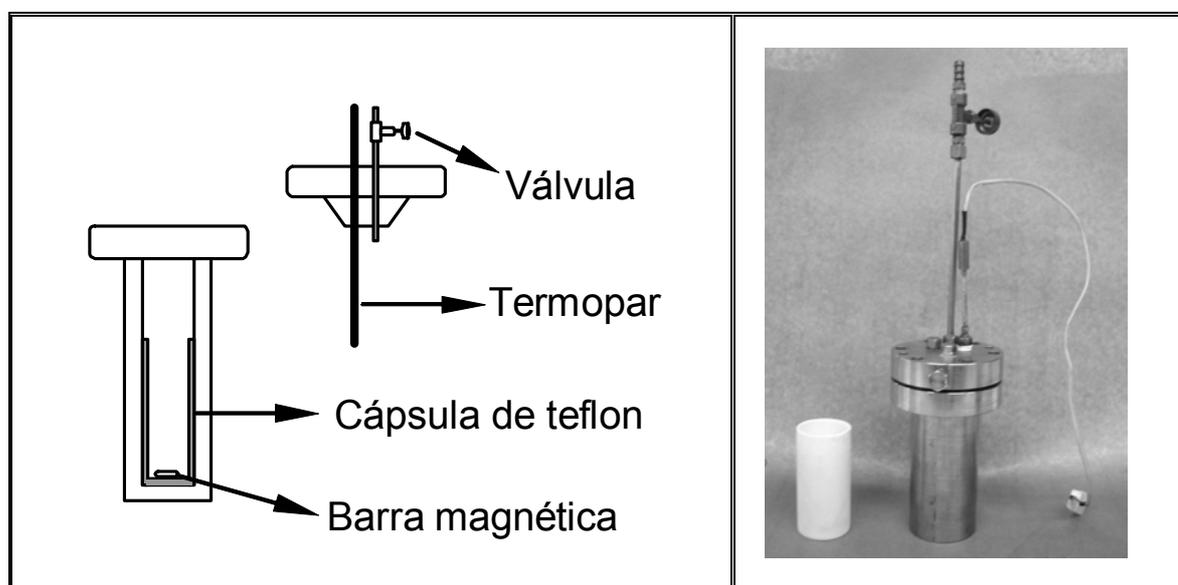
Figura 2.4 - Esquema de deposição por imersão.

#### 2.1.2 - Preparação dos pós de PZT pelo método hidrotermal.

A síntese hidrotermal aqui utilizada foi baseada no trabalho de Deng *et al.*[89]. Desta maneira, foi seguido o seguinte procedimento: quantidades estequiométricas de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidas em 80mL de água destilada. A esta solução foi adicionado o  $\text{TiO}_2$  comercial (em sua fase anatase) e a suspensão formada foi transferida para um recipiente de politetrafluoretileno (PTFE).

O KOH foi então lentamente adicionado sob agitação. As suspensões preparadas foram então envelhecidas por meio de um processo hidrotermal.

Para isso, foi utilizada uma “autoclave” feita com aço inoxidável, com um recipiente interno de PTFE (onde foi colocada a suspensão). A seguir esta “autoclave” foi hermeticamente fechada e aquecida. O aquecimento fornece energia ao sistema para que ocorram as reações de cristalização. Internamente há um aumento na pressão, devido à evaporação do solvente, até que seja atingido um equilíbrio. Esta etapa foi realizada com a temperatura de 160°C durante 4 horas utilizando-se uma taxa controlada de aquecimento de 10°C por minuto. A Figura 2.5 mostra um esquema e a foto da “autoclave” utilizada para a síntese hidrotermal.



**Figura 2.5:** Esquema e foto da “autoclave” utilizado para a síntese hidrotermal

Os reagentes utilizados para a síntese das resinas poliméricas estão listados na Tabela 2.2.

As condições de síntese quanto à concentração de cátions metálicos e de KOH utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 2.3. No caso a amostra denominada AA segue as concentrações totais de cátions metálicos, representadas por [PZT] e de KOH ([KOH]) empregadas por Deng et al.

**Tabela 2.2:** Reagentes utilizados para a síntese das amostras de PZT pelo método hidrotermal.

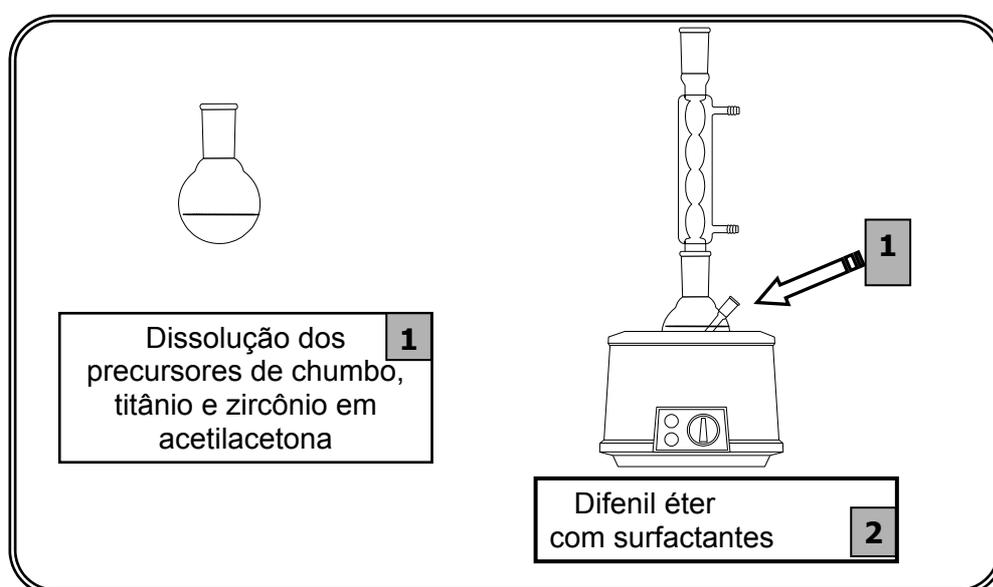
Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Hidróxido de Potássio	KOH	Synth	87,2%
Nitrato de chumbo	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich	≥99,0%
Oxido de Titânio	TiO <sub>2</sub>	Aldrich	99,8%
Cloreto de Zircônio	ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Aldrich	≥99,0%

**Tabela 2.3:** Condições utilizadas na preparação das suspensões.

Amostra	[PZT] / molL <sup>-1</sup>	[KOH] / molL <sup>-1</sup>
AA	0,25	5
BB	0,1875	3,75
BA	0,1875	5
CC	0,125	2,5
CB	0,125	3,75
CA	0,125	5
DD	0,0625	1,25
DC	0,0625	2,5
DB	0,0625	3,75
DA	0,0625	5
EE	0,03125	0,625
ED	0,03125	1,25
EC	0,03125	2,5
EB	0,03125	3,75
EA	0,03125	5
FF	0,015625	0,3125
FE	0,015625	0,625
FD	0,015625	1,25
FC	0,015625	2,5
FB	0,015625	3,75
FA	0,015625	5

### 2.1.3 - Síntese não aquosa de pós de PZT.

Nesta síntese foi utilizado o seguinte procedimento para a obtenção das amostras. Primeiramente foram dissolvidos os precursores de chumbo, titânio e zircônio em acetilacetona (o que foi chamada de solução 1). Em um segundo vaso reacional foram adicionados o solvente (no caso o difenil éter) os surfactantes ácido oléico e oleilamina. Assim, a solução 1 foi adicionada a mistura de solvente e surfactantes e a temperatura foi aumentada até 250°C por 24 horas. Um esquema desta síntese é apresentado na Figura 2.6 e os reagentes aqui utilizados são listados na Tabela 2.4.



**Figura 2.6:** Esquema da síntese não aquosa.

**Tabela 2.4:** Reagentes utilizados para a síntese das amostras de PZT pela síntese não aquosa.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Difenil éter	$C_{12}H_{10}O$	Aldrich	99%
Ácido oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	Aldrich	90%
Oleilamina	$C_{18}H_{37}N$	Aldrich	70%
Subacetato de chumbo	$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Pb(OH)_2$	Mallinckrodt	P.A.
Isopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Aldrich	>99%
Propóxido de Zircônio	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	Aldrich	>99%

As amostras obtidas foram sintetizadas utilizando-se como surfactantes uma mistura de ácido oléico e oleilamina (amostra A) e somente oleilamina (amostra B). Os tratamentos térmicos foram realizados em 400 e 450°C por 4 horas.

## 2.2- Técnicas de caracterização

### 2.2.1- Difração de Raios X (DRX)

Na caracterização estrutural de materiais cerâmicos a técnica provavelmente mais usada é difração de raios X. Isto pode ser relacionado a grande quantidade de informações que se pode obter desta técnica.

A primeira informação que se pode tirar de uma análise de difração de raios X é o tipo de fases cristalográficas presentes nas amostras, permitindo assim avaliar se o material apresenta apenas a estrutura desejada ou se contém também fases deletérias.

A técnica de difração de raios X permite relacionar os ângulos de incidência do feixe de raios X, com os espaçamentos interplanares por meio da relação de Bragg. Nesta considera-se que os planos cristalinos agem como uma rede de difração óptica. Considerando-se que a distância entre dois planos atômicos seja  $d$ , que o ângulo de incidência do feixe de raios X seja  $\theta$  e que as interferências construtivas ocorram quando a diferença de degraus entre dois feixes for um número inteiro de comprimentos de onda, tem-se que:  $2d\sin\theta=n\lambda$ .

A medida mais simples de difração de raios X é a feita em modo  $\theta$ - $2\theta$  (teta-2teta). Nesta configuração, os movimentos do detector são acoplados aos movimentos da amostra, enquanto o primeiro gira em um ângulo  $2\theta$  a amostra gira em  $\theta$ . Este modo é muito útil para materiais de orientação aleatória, pois todos os planos de difração da amostra deveriam ser observados [112]. Isto permite a identificação de padrões de difração de raios x de vários materiais policristalinos.

O equipamento utilizado para a análise foi um Rigaku modelo DMax2500PC. Após otimizações, as condições usadas para as análises foram, para os filmes de quatro camadas varredura de 20 a 60°, tempo de exposição de 1,0s e passo angular de 0,020° e para as amostras de uma camada varredura de 20 a 40°, tempo de exposição de 8,0s e passo angular de 0,010°. Os pós foram analisados

com varredura de 10 a 60° passo angular de 0,020° e velocidade de 7 graus por minuto. No caso dos cálculos de parâmetros de rede a rotina utilizada foi varredura de 10-110, tempo de exposição de 1,0s e passo angular de 0,020° e o padrão interno de silício metálico. Isso devido a necessidade de um difratograma com ser bem resolvido para minimizar os erros nos cálculos. Em todos os casos foi utilizada radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

Com base nos resultados obtidos por difração de raios X foram calculados os parâmetros de rede de algumas amostras obtidas via síntese hidrotermal. Isto foi feito utilizando-se o programa rede 93, que se baseia no método dos mínimos quadrados.

### **2.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite obter-se informações acerca da forma e tamanho das partículas das amostras analisadas. Esta é uma técnica fornece informações sobre da textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons que de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, resulta em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras [113].

A resolução do equipamento depende, entre outros fatores, do número de elétrons que se consegue tirar do filamento, mantendo a área de emissão a menor possível. Neste sentido a fonte de emissão dos elétrons é uma variável de grande importância para este tipo de microscopia. No caso, as amostras foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico com fonte de emissão eletrostática, ("Field Emission Electron Guns") FE-MEV - LEO 1550. Neste equipamento a área do primeiro foco é de aproximadamente 10nm e a demagnificação (redução) do feixe de elétrons não precisa ser tão intensa, sendo assim, alcança-se resoluções da ordem de 1 a 2nm. Desta maneira, pôde-se por meio desta técnica obter informações acerca da forma, tamanho de grão e distribuição das amostras estudadas.

### 2.2.3 - Espectroscopia Raman

O Efeito Raman foi predito em 1923 por Smekal, mas a primeira observação foi feita por Raman em 1928. Os primeiros experimentos foram realizados utilizando luz solar e filtros, posteriormente, utilizou uma lâmpada de mercúrio e um espectrógrafo [114].

Os átomos em sólidos vibram a frequências de aproximadamente  $10^{12}$  a  $10^{13}$  Hz. Os modos vibracionais podem ser excitados a estados de alta energia por absorção de radiação de frequência apropriada. O espectro Raman é plotado como função de frequência ou número de onda. Nesta técnica a amostra é iluminada com luz monocromática geralmente gerada por um laser. Há dois tipos de espalhamentos que são produzidos pela amostra: o espalhamento Rayleigh, que aparece com a mesma energia e comprimento de onda que a luz incidente ; e o espalhamento Raman, o qual emerge tanto em comprimentos de onda menores quanto maiores que a luz incidente[113].

Quando obtemos o espectro Raman de um material amorfo e de um material cristalino, estes diferem entre si de forma clara. Os espectros de amostras cristalinas possuem picos simétricos, estreitos ( $2-5\text{cm}^{-1}$ ) e bem definidos, enquanto amostras desordenadas, em geral apresentam maior número de estruturas e seus picos são assimétricos e mais alargados ( $5-100\text{cm}^{-1}$ ). Este maior número de estruturas pode ser atribuído à ativação de modos por quebra de simetria e o alargamento, a assimetria e o deslocamento em frequência, foram atribuídos por Shuker e Gammon [115] como sendo uma representação da densidade de estados vibracionais [116].

Os pós obtidos via síntese hidrotermal foram analisados por espectroscopia FT-Raman para auxiliar na determinação estrutural dos mesmos. Para a espectroscopia FT-Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Bruker RFS100, com laser Nd-YAG (1064 nm), usando uma potência de 150mW, com 32 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  em temperatura ambiente.

#### **2.2.4 - Espectroscopia na região do infravermelho**

A técnica de espectroscopia de infravermelho na variação da frequência de radiação incidente, obtendo-se assim a quantidade de radiação absorvida e transmitida pela amostra. O espectro de infravermelho é obtido plotando-se a intensidade da absorção como função da frequência ou número de onda. Os espectros de infravermelho de sólidos são usualmente compostos por um grande número de bandas, cada uma correspondente a uma transição vibracional específica.

As soluções precursoras da síntese não aquosa foram analisadas por espectroscopia de infravermelho para verificar a formação dos materiais desejados. O equipamento utilizado foi um Bruker EQUINOX 55. Os espectros foram obtidos no modo transmitância e foi utilizado o porta amostras tipo ATR (Attenuated Total Reflection). Este foi utilizado devido as amostras serem líquidas em temperatura ambiente, não sendo necessária a diluição das mesmas para as análises de espectroscopia de infravermelho.

#### **2.2.5 - Elipsometria**

A elipsometria é uma técnica que se usa para determinar as propriedades de um material a partir das características da luz refletida por sua superfície. Ou seja, o método consiste em avaliar as mudanças no estado de polarização da luz causada pela reflexão numa superfície. Este método permite medir: o índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ) de um substrato; a espessura ( $d$ ) e o índice de refração ( $n$ ) de filmes finos transparentes sobre um substrato altamente absorvente, cujos valores de  $n$  e  $k$  sejam conhecidos. O equipamento utilizado foi um elipsometro Rudolph Auto EL-III.

## CAPÍTULO 3

### Resultados e discussão

Neste trabalho dois materiais foram estudados, o  $\text{PbZr}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_3$  (PZT) e o  $\text{BaTiO}_3$  (BTO). Assim, para um melhor entendimento, nesta seção serão discutidos os resultados de cada material separadamente.

#### 3.1 - $\text{PbZr}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_3$ (PZT)

As amostras de PZT foram sintetizadas de três maneiras diferentes: o método de polimerização de complexos, a síntese hidrotermal e a síntese não aquosa.

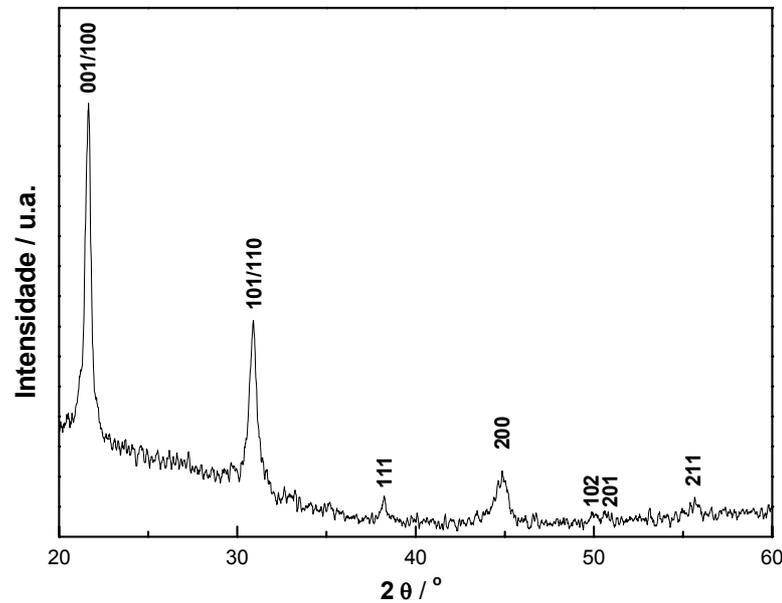
##### 3.1.1 – Método de polimerização de complexos (MPC)

Os resultados das amostras obtidas em substrato de Si(100) serão apresentados primeiramente e em seguida resultados das amostras obtidas em substratos de MgO e STO.

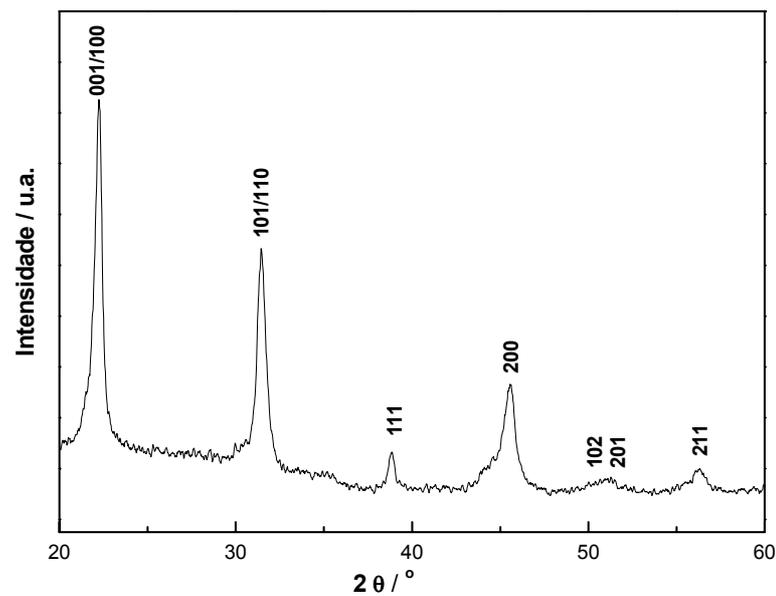
##### 3.1.1.1- Amostras obtidas em substratos de Si(100)

Com o intuito de verificar-se a qualidade das resinas (resina ácida, Ra e resina básica, Rb), utilizadas para a produção das nanoilhas ferroelétricas de PZT, foram depositadas por “spin-coating” quatro camadas de cada resina sobre substratos de Si(100). Para cada camada foi feito um tratamento térmico à temperatura de 700°C por 2h ao ar. Os filmes obtidos foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX), como ilustrado nas Figuras 3.1 e 3.2 as quais representam os difratogramas das amostras obtidas com Ra e Rb respectivamente. Estas figuras revelam que o filme apresenta fase única, sendo que todas as reflexões de Bragg foram identificadas como pertencentes a fase cristalina perovskita do PZT. Além disso, a indexação dos picos mostrou que os filmes de

PZT, tanto de Ra quanto de Rb, apresentaram-se texturizados nas direções preferenciais (001) e (100), a reflexão em  $2\theta \sim 31^\circ$  corresponde ao pico de maior intensidade da fase perovskita do PZT.



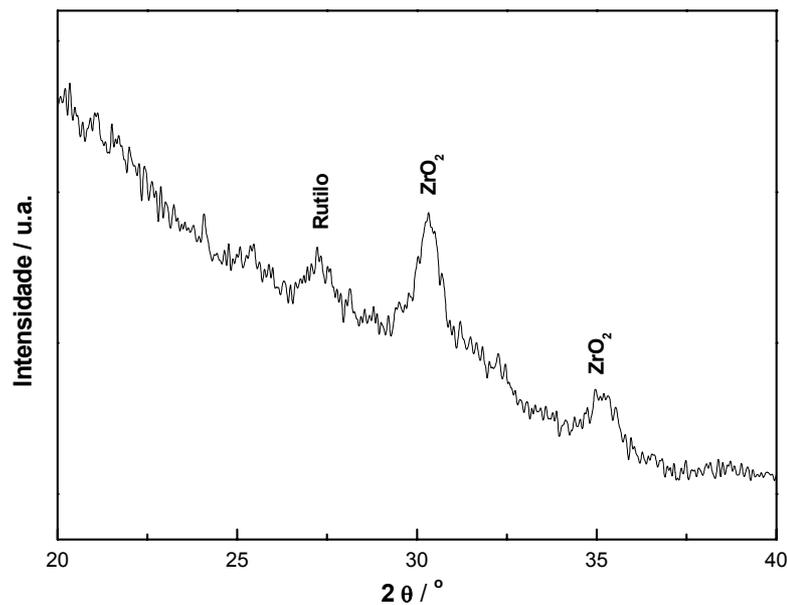
**Figura 3.1:** Difratoograma de raios X do filme de quatro camadas sintetizado com Ra e tratado termicamente em 700°C por 4 horas.



**Figura 3.2:** Difratoograma de raios X do filme de quatro camadas sintetizado com Rb e tratado termicamente em 700°C por 4 horas.

Estes resultados são um indicativo de que ambas as resinas poliméricas preparadas apresentam-se estequiométricas, uma vez que nenhuma fase adicional foi identificada nos difratogramas de raios X. Sendo assim, estas resinas foram utilizadas para estudar as condições para a produção das nanoilhas de PZT.

Como descrito no procedimento experimental, a proposta para obtenção das ilhas é que as amostras sejam obtidas depositando-se apenas uma camada de resina, já que a idéia é que a concentração de materiais seja baixa ao longo do substrato. Desta forma, foram realizados testes onde apenas uma camada das resinas Ra e Rb foram depositadas, por “spin-coating”, sobre o substrato e então foi promovido o tratamento térmico como descrito anteriormente. As amostras foram então caracterizados difração de raios X e a Figura 3.3 representa o difratograma obtido da amostra de Rb.



**Figura 3.3:** Difratograma de raios X do filme de uma camada sintetizado com R<sub>b</sub> e tratado termicamente em 700°C por 4 horas.

As reflexões de Bragg neste caso foram identificadas como sendo pertencentes às fases de ZrO<sub>2</sub>, bem como da fase TiO<sub>2</sub> (rutilo). Devido à pequena quantidade de amostra, o difratograma, mesmo sendo obtido por uma rotina lenta, apresenta ruídos dificultando assim a identificação de outras possíveis fases

presente na amostra. Este resultado indica que na primeira camada o filme reage com a superfície do substrato, havendo a segregação de fases devido a perda de estequiometria, não formando assim a fase desejada. A amostra de Ra apresentou resultados semelhantes a de Rb, indicando que esta resina também reage com o substrato formando fases deletérias, assim, devido a semelhança dos resultados o difratograma de raios X do filme de uma camada sintetizado com Ra não será mostrado. A reação das resinas com a superfície do substrato diminui as chances de obtenção das ilhas de PZT em substratos de Si(100). No entanto, testes iniciais para a otimização da formação das ilhas foram realizados nestes substratos.

Para o controle da formação das ilhas sobre o substrato de Si(100) foram variados os seguintes fatores: a concentração de cátions metálicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$  e  $Ti^{4+}$ ) na resina polimérica, a influência da calcinação (utilizando-se microondas e forno convencional), a relação ácido cítrico-cátion metálico e o método de deposição das resinas. A discussão de cada variação será feita separadamente para melhor compreensão dos resultados obtidos.

Em todos os casos foram obtidas amostras com a resina Rb, isto foi baseado em trabalhos utilizando-se o método de polimerização de complexos, onde as resinas utilizadas apresentam pH básico. Já no item (c) foi necessária a utilização de uma resina com pH ácido (Ra) como será justificado neste item com base na discussão do item 1.6 da introdução.

#### **3.1.1.1.1 - Concentração de cátions metálicos - diluição das resinas.**

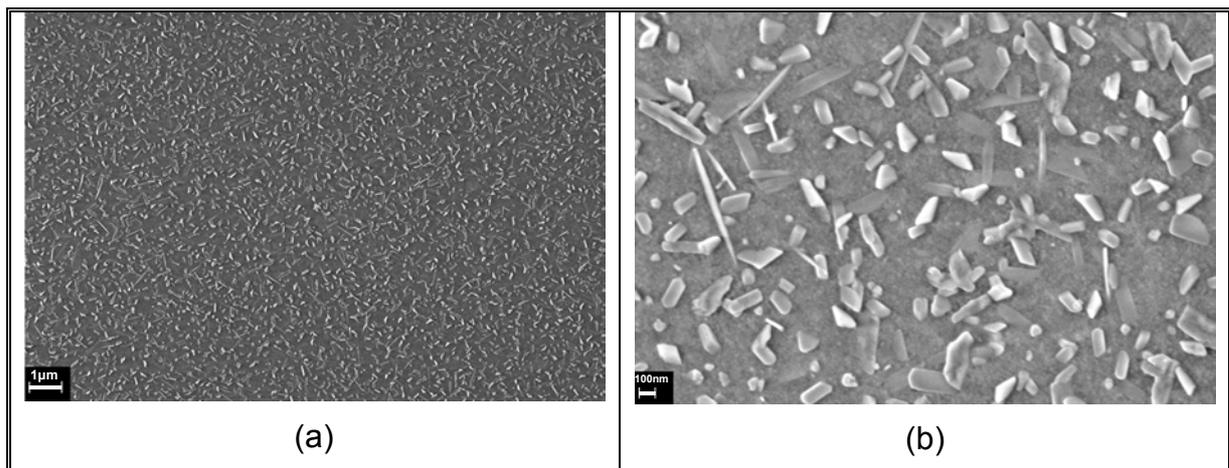
Para um primeiro estudo da influência da concentração dos cátions metálicos foi feito um estudo da diluição da resina polimérica Rb em diferentes proporções: 1 parte de água para 1 de resina (Rb1), 2 partes de água para 1 de resina (Rb2) e 3 partes de água para 1 de resina (Rb3). Estas resinas diluídas, bem como a resina polimérica sem diluição (Rb), foram então depositadas por “spin-coating” em substratos de Si(100) e tratados termicamente.

As amostras obtidas foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de obter-se informações acerca da morfologia, tamanho de grão e distribuição dos filmes sintetizados.

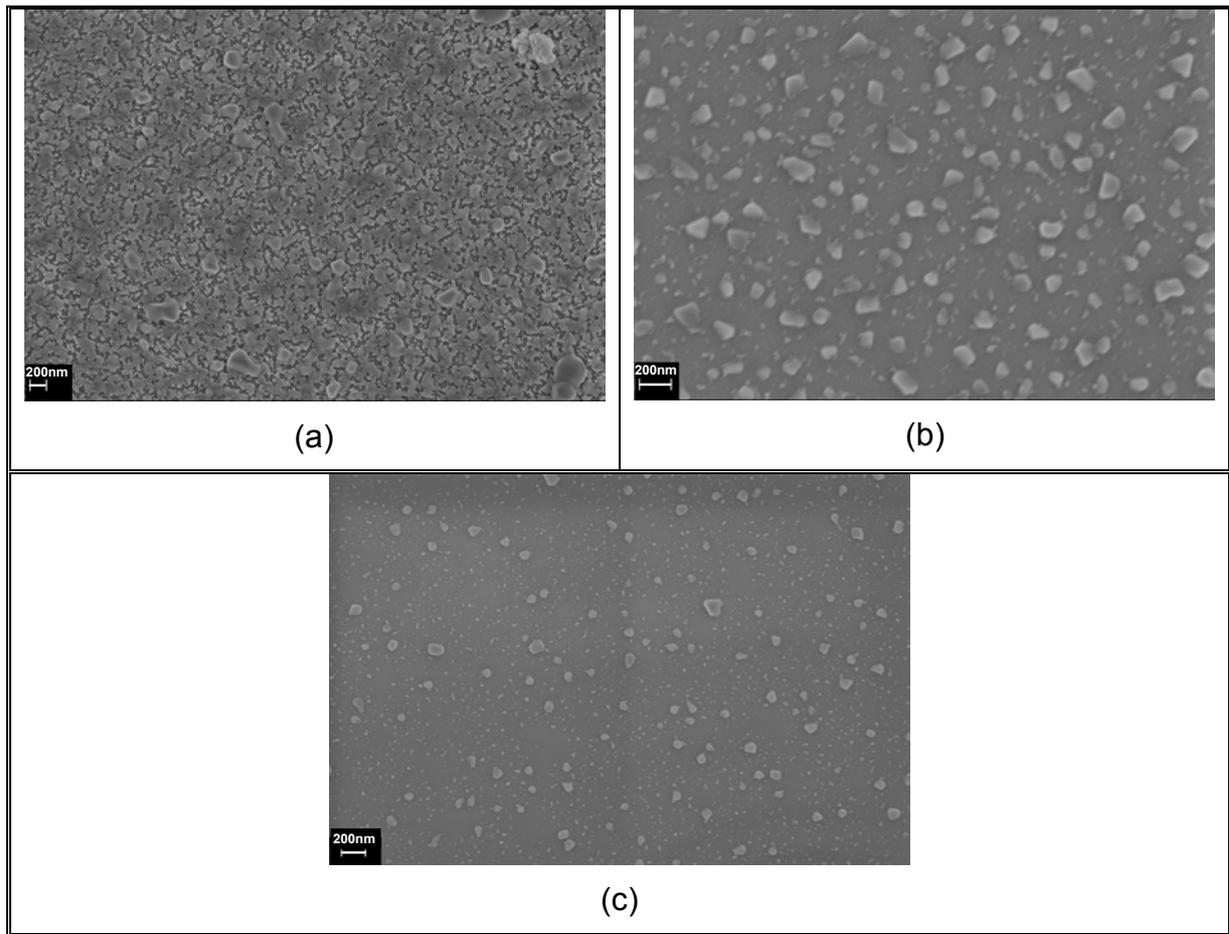
As amostras obtidas com uma camada da resina sem diluição (Rb) apresentaram-se como um filme homogêneo como pode-se verificar na Figura 3.4a na qual tem-se uma visão geral do filme formado. Quando é feito um aumento maior (100000 vezes), representado na Figura 3.4b, pode-se verificar que esta camada apresenta variação de tamanho de partícula (em uma escala de 75 a 200nm) e de morfologia. Desta forma, a homogeneidade aqui considerada é devido a toda extensão do filme apresentar as mesmas características e não quanto ao tamanho e forma das partículas formadas.

As Figuras 3.5(a) e (b) representam micrografias de duas regiões da amostra obtida com a resina diluída Rb1. Na Figura 3.5(a) tem-se a imagem de uma região onde foi formado um filme semelhante ao obtido com a resina Rb. No entanto, ao explorar-se outras áreas do filme encontrou-se regiões onde houve uma diminuição da concentração de partículas e em alguns casos, embora não apresentem distribuição e tamanhos homogêneos, estas encontram-se isoladas.

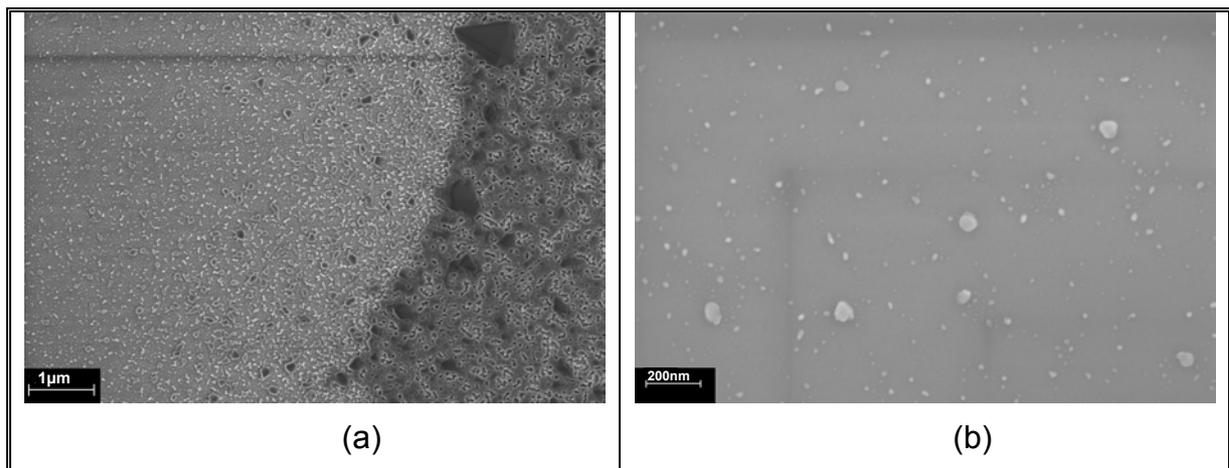
No caso das amostras obtidas com a Rb2 e Rb3 (Figuras 3.6 e 3.7 respectivamente) tem-se também a formação de regiões com distribuições heterogêneas de partículas, tanto quanto ao tamanho como quanto a distribuição. Pode-se verificar a formação de partículas nanométricas bem como micrométricas, assim apesar da formação partículas isoladas (ou seja, ilhas), estas não se encontram com uma distribuição de tamanho homogênea como desejado.



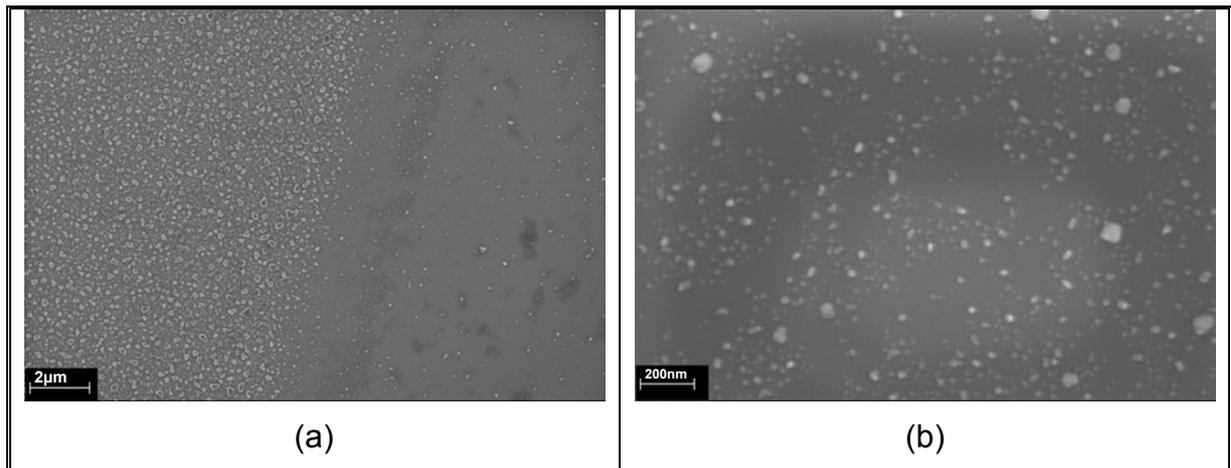
**Figura 3.4:** Imagens de MEV da amostras obtidas com R<sub>b</sub> (a) com aumento de 20000 vezes; (b) com aumento de 100000 vezes.



**Figura 3.5:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com  $R_b1$  (a) com aumento de 52000 vezes; (b) com aumento de 100000 vezes; (c) com aumento de 75000 vezes.



**Figura 3.6:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com  $R_b2$  (a) com aumento de 40000 vezes; (b) com aumento de 170000 vezes.



**Figura 3.7:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com  $R_b3$  (a) com aumento de 19000 vezes; (b) com aumento de 168000 vezes.

Assim, as amostras obtidas com as resinas diluídas apresentaram-se heterogêneas sendo que foram formadas regiões com filme contínuo e regiões com pequenas concentrações de partículas. Isto pode ser justificado pelas baixas viscosidades destas resinas. Neste trabalho a resina  $R_b$  teve sua viscosidade ajustada em 17mPa.s, já que filmes de PZT sintetizados pelo método dos precursores poliméricos foram obtidos de maneira eficaz utilizando-se esta resinas com viscosidades variando entre 13 e 20mPa.s [14,58]. Entretanto, ao promover-se a diluição da resina  $R_b$ , obteve-se as resinas  $R_{b1}$ ,  $R_{b2}$  e  $R_{b3}$  com viscosidades baixas não permitindo assim um espalhamento homogêneo pelo substrato, levando a formação de regiões com concentrações distintas de partículas[117].

De maneira geral a diluição da resina polimérica  $R_b$  permitiu a formação de amostras com ilhas nanométricas, no entanto, esta formação foi verificada simultaneamente com ilhas micrométricas e apenas em determinadas regiões. Deste modo a diluição da resina não mostrou ser a melhor forma para a obtenção de nanoilhas homogêneas, mas a menor concentração de cátions mostrou-se um caminho promissor.

### 3.1.1.1.2 - Influência da calcinação (microondas e forno convencional).

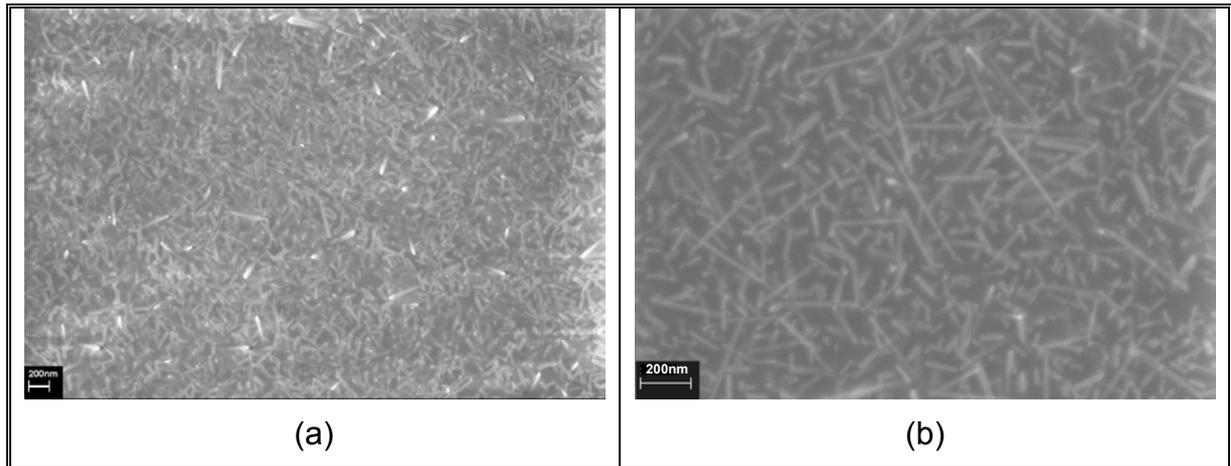
Devido a influência da calcinação no tamanho e forma das partículas [63] foram realizados tratamentos térmicos em forno de microondas (FM), devido a alta taxa de aquecimento que pode ser utilizada bem como a direção do fluxo de calor que difere do forno convencional (FC). No entanto, baseando-se nos resultados acima descritos, foram realizados estes tratamentos térmicos nas amostras preparadas com a resina polimérica  $R_b$  e com a diluição da mesma em 1 parte de água para 1 parte de resina  $R_{b1}$ . As amostras obtidas foram analisadas por MEV e os resultados serão mostrados e discutidos a seguir.

Como já discutido anteriormente, as amostra obtidas com  $R_b$  em FC mostraram variação no tamanho de partículas e na morfologia destas (Figura 3.8) já  $R_{b1}$  possibilitou a obtenção de amostras com a formação de regiões com distribuições distintas na concentração de partículas ao longo do substrato (Figura 3.9).

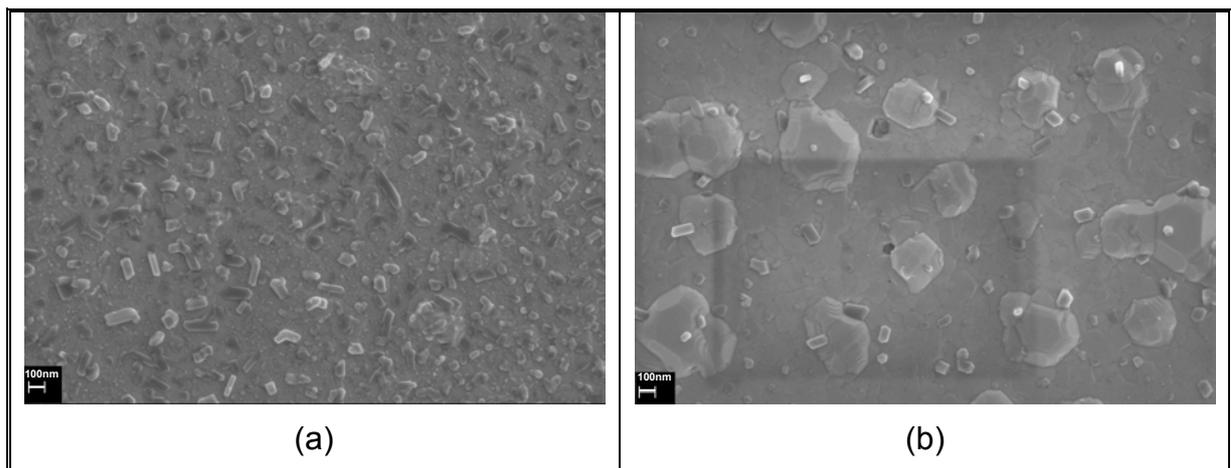
As imagens de MEV dos filmes calcinados em FM obtidos com  $R_b$  mostram que a amostra também apresenta características contínuas, contudo a morfologia apresentada mostrou-se diferente das amostras tratadas em FC. Estas partículas apresentam forma das agulhas, como mostra a Figura 3.8 com larguras nanométricas (~40nm) e comprimentos que variam 50 a 200nm. Esta morfologia foi encontrada ao longo de toda amostra, assim apesar da variação do comprimento das agulhas, a morfologia se mostrou homogênea.

Já a amostra obtida com a resina  $R_{b1}$  calcinada em FM apresentou aglomerados com tamanho médio de 400nm e partículas com morfologias irregulares com tamanho de grão de aproximadamente 37nm, como pode-se verificar na Figura 3.9. Esta irregularidade foi observada ao longo de toda a amostra.

Desta forma as amostras calcinadas em FM permitiram a produção de agulhas com larguras nanométricas (com  $R_b$ ), no entanto estas se apresentaram de certa forma como um filme, onde as agulhas não apresentaram-se espaçadas, o que caracterizaria a formação de ilhas. No caso da resina diluída, foram observadas aglomerações onde não houve formação de ilhas isoladas. No entanto, é importante ressaltar a diferença de morfologia no filme de uma camada da resina  $R_b$  quando tratado termicamente em FC.



**Figura 3.8:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com  $R_b$  calcinada em FM (a) com aumento de 66000 vezes; (b) com aumento de 158000 vezes.



**Figura 3.9:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com  $R_{b1}$  calcinada em FM (a) com aumento de 100000vezes; (b) com aumento de 1000000 vezes.

### 3.1.1.1.3 - Concentração de cátions metálicos - variação nas proporções AC:Metál.

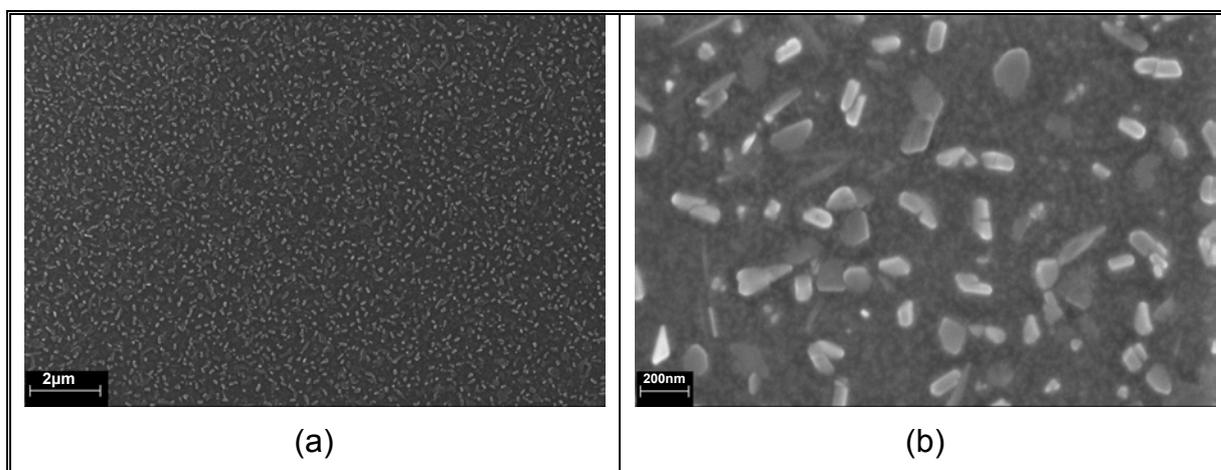
Devido aos resultados discutidos no item (3.1.1.1), uma maneira encontrada para diminuir a concentração de cátions metálicos na resina sem, no entanto variar a viscosidade foi o aumento a relação de AC em relação ao metal

(que a princípio foi 3:1 em  $R_b$ ) e, portanto o aumento de material orgânico. A idéia principal desta metodologia adotada é que com o aumento do material orgânico, ao promover-se a pirólise do mesmo seguida da calcinação, este seja degradado e assim a concentração de PZT seja diminuída promovendo a formação de ilhas ao invés de um filme. Além disso, o processo permite diminuir a concentração dos cátions metálicos nas resinas sem, contudo diminuir a viscosidade das mesmas.

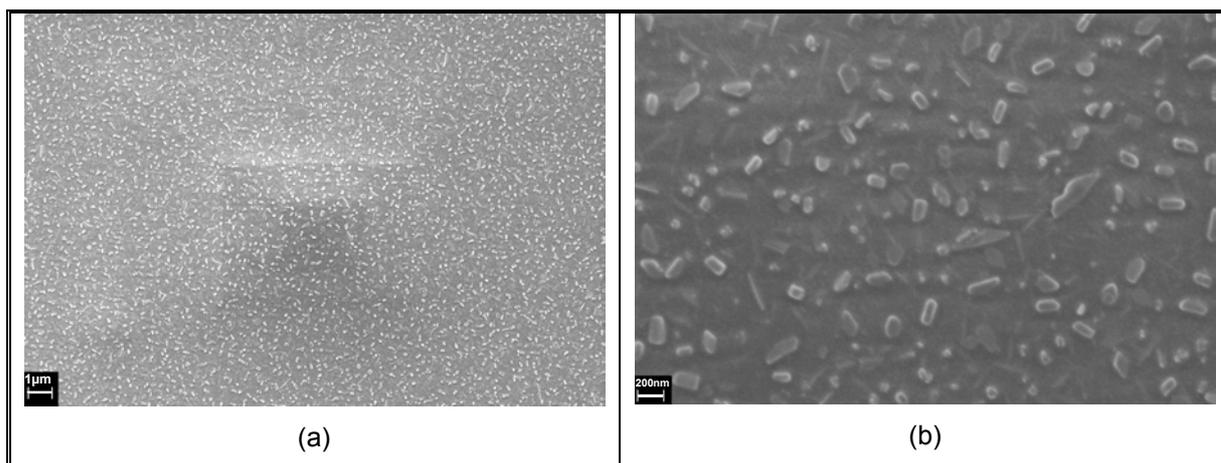
Desta forma, foram preparadas resinas variando-se a proporção de AC:metal, sendo estas 3:1, 6:1 e 12:1. A viscosidade de cada uma delas foi ajustadas em torno de 20mPa.s. As concentrações de cátion foram medidas por meio de gravimetria e os valores encontrados foram de 7,36% para a resina 3:1( $R_b$ ), de 4,06% para a resina 6:1( $R_{b61}$ ) e de 2,50% para a resina 12:1( $R_{b121}$ ). Estes valores expressam a porcentagem de PZT na resina em massa.

As análises de MEV, no caso da  $R_b$  (Figura 3.4) como já discutidos anteriormente, indicam a formação um filme contínuo, entretanto, com o crescimento de partículas na superfície as quais apresentam morfologia que se assemelham a placas com tendência o alongamento em uma das direções.

Ao analisar-se as imagens da amostra obtidas com a resina  $R_{b61}$ , representadas na Figura 3.10 pode-se verificar que a amostra apresentou um comportamento semelhante a  $R_b$ , já que verifica-se a formação de um filme contínuo e partículas crescidas na superfície deste. No entanto, pode-se notar que estas partículas não apresentam o alongamento como em  $R_b$ .



**Figura 3.10:** Imagens de MEV da amostras obtidas com  $R_{b61}$ , (a) com aumento de 22000 vezes; (b) com aumento de 150000 vezes.



**Figura 3.11:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas com  $R_b121$  (a) com aumento de 15000 vezes; (b) com aumento de 80000 vezes.

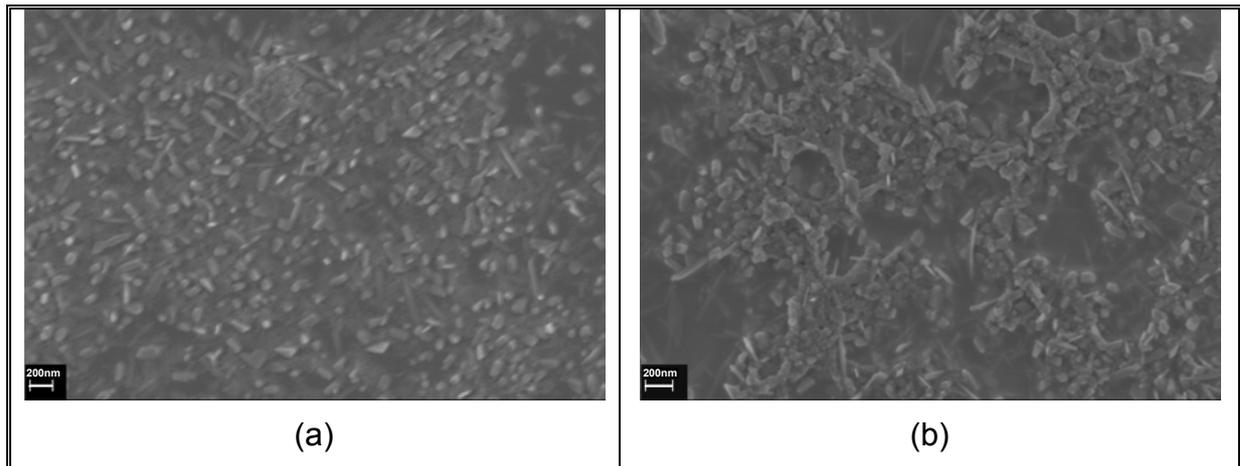
Uma disposição semelhante a  $R_b61$  pode ser verificada ao analisar-se as imagens da amostra  $R_b121$ , as quais são representadas pela Figura 3.11, no entanto a concentração das partículas crescidas na superfície do filme diminui com a diminuição da concentração dos cátions, mas diminuição não foi significativa ao seu objetivo de formar partículas isoladas. Assim, até o aumento da relação de AC em relação ao metal 12:1, o filme ainda era formado não havendo formação de nanoilhas isoladas.

#### 3.1.1.1.4 - Deposição por imersão.

Um fator importante para a obtenção de filmes finos contínuos com características desejadas é o método de deposição dos mesmos. No caso das nanoilhas, na verdade, o objetivo é gerar um filme descontínuo cuja descontinuidade seja tal que tenha-se partículas ou ilhas separadas.

Para um primeiro teste foram sintetizadas amostras imersas durante 24 horas nas resinas  $R_a$  e  $R_b$ . Estas amostras foram então submetidas à análise de MEV e estão representadas pelas Figuras 3.12 e 3.13.

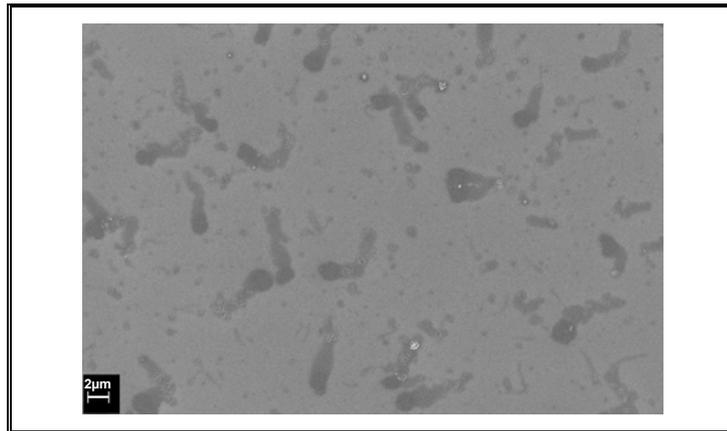
A Figura 3.12 representa a imagem da amostra obtida por imersão em  $R_a$ . Pode-se verificar a formação de um filme heterogêneo, com regiões com maiores e menores concentrações de partículas, porém contínuo ao longo de todo substrato. Além disso, pode-se verificar que há formação de partículas com morfologias arredondadas e alongadas.



**Figura 3.12:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas por imersão de  $R_a$  (a) com aumento de 70000 vezes; (b) com aumento de 85000 vezes.

As imagens da amostra obtida com  $R_b$ , representadas pela Figura 3.13, não apresentaram deposição sobre o substrato, apenas algumas pequenas regiões ao redor de defeitos do mesmo. Isto era esperado já que  $R_b$  apresenta pH acima do ponto isoelétrico do substrato de Si(100), o que não permite a deposição por atração eletrostática.

Este resultado mostra que há possibilidade de deposição de partículas neste substrato utilizando-se  $R_a$ , no entanto o tempo de imersão deve ser diminuído para que tenha-se uma deposição com menores quantidades de partículas tal que estas estejam isoladas ao longo do substrato. Desta maneira, baseando-se nos resultados acima descritos, os estudos da deposição por imersão foram seguidos utilizando-se a resina  $R_a$ .



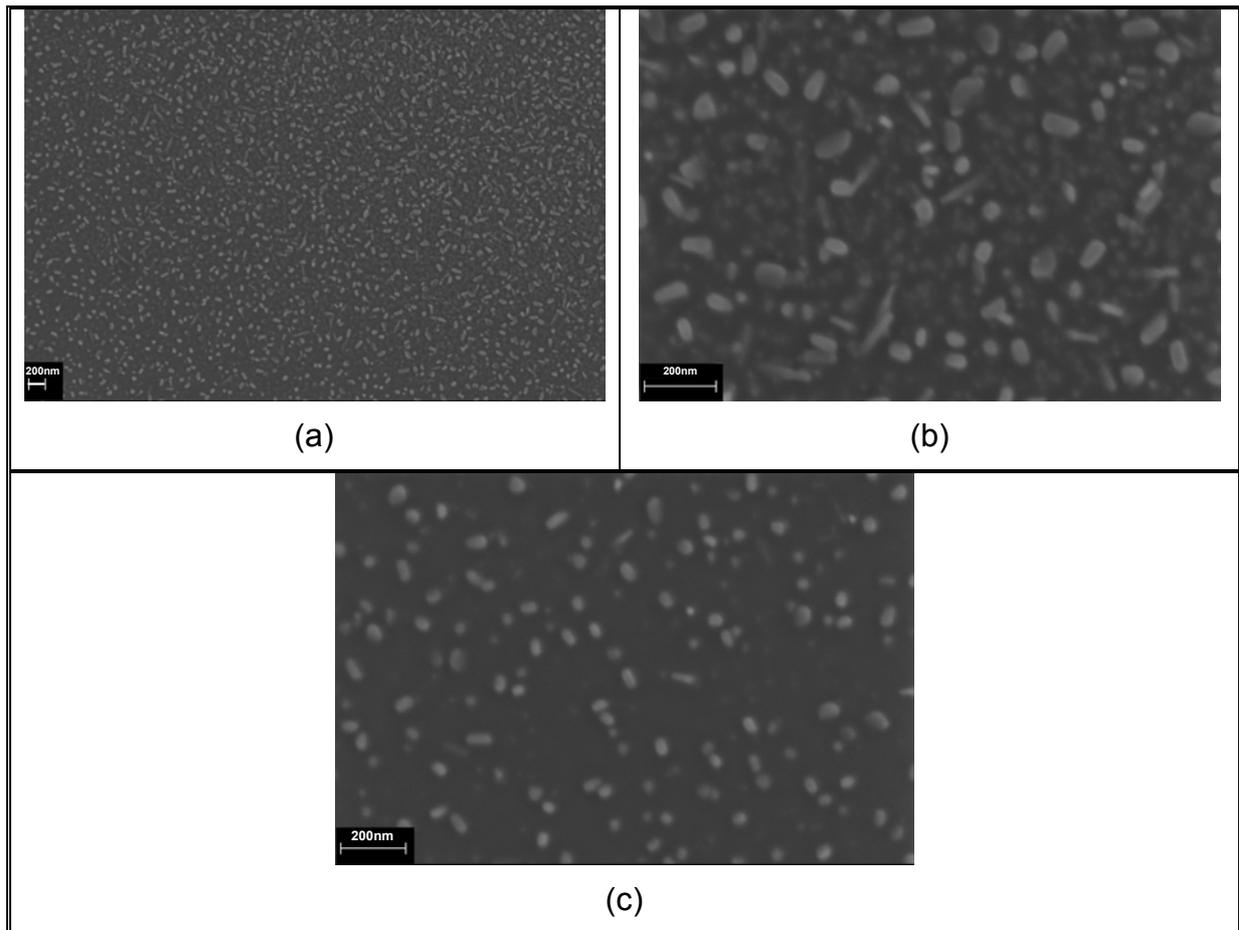
**Figura 3.13:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas por imersão de  $R_b$  (a) com aumento de 70000 vezes; (b) com aumento de 85000 vezes.

Um outro fator importante na deposição por imersão, que foi estudado nesta etapa do trabalho, é a limpeza dos substratos. Neste caso foram utilizados além de substratos limpos com sulfocrômica, substratos submetidos à hidrofilição já que esta é utilizada em substratos onde serão depositados filmes pelo método SILAR (que também tem por princípio a interação da solução com o substrato, como descrito na introdução).

Os tempos de deposição foram então estipulado em 15, 30 e 45 minutos de imersão. Após a queima as amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura. Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos com substratos limpos com sulfocrômica seguido dos obtidos com substratos hidrofiliados.

As imagens das amostras as quais os substratos foram limpos com sulfocrômica estão apresentados nas figuras 3.14, 3.15, 3.16.

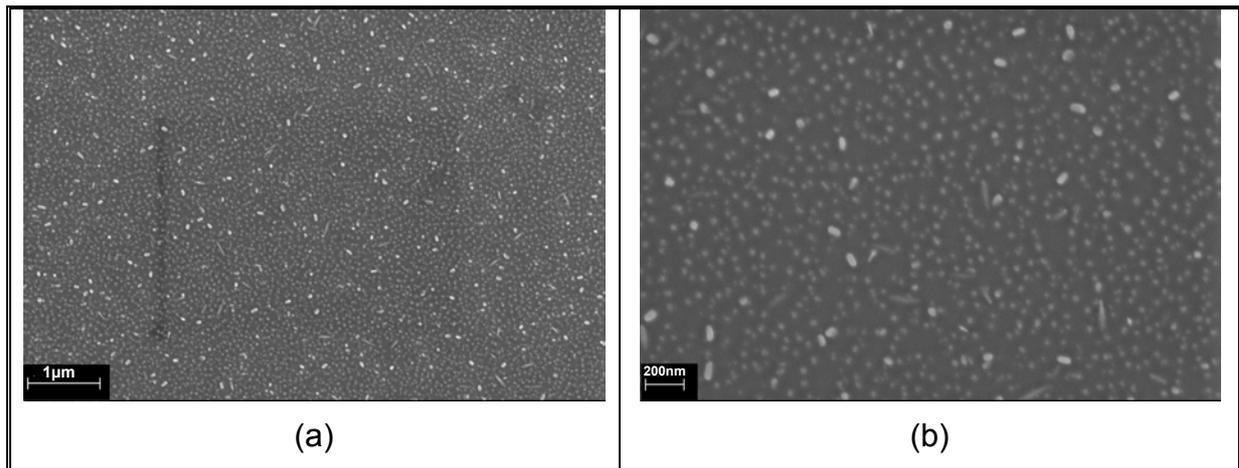
A amostra obtida por imersão de 15 minutos mostrou a formação de partículas que parecem ser ilhas, no entanto quando é feito um maior aumento pode-se verificar a presença de partículas nanométricas da ordem de 25 nm entre as partículas maiores, as quais possuem uma média de 75nm. Além disso, foram formadas regiões com ilhas nanométricas da ordem de 25nm, no entanto estas se encontram espaçadas como pode-se verificar na Figura 3.14c.



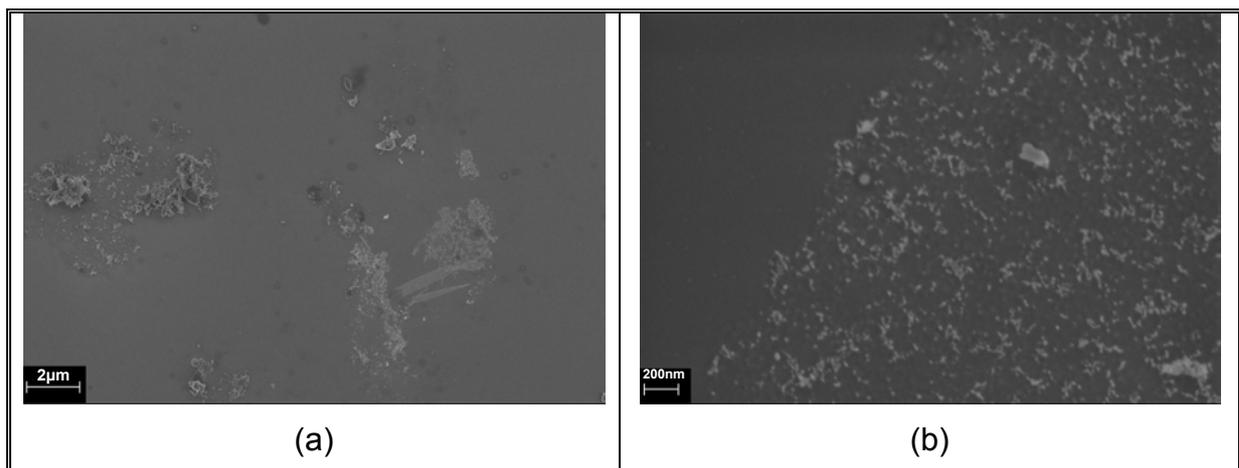
**Figura 3.14:** Imagens de MEV da amostras obtidas em substratos limpos com sulfocrômica por imersão de  $R_a$  durante 15 minutos (a) com aumento de 52000 vezes; (b) com aumento de 221000 vezes; (c) com aumento de 101000 vezes.

As amostras imersas durante 30 minutos (Figura 3.15) mostraram a formação de ilhas nanométricas em média de 40nm, no entanto, verifica-se a formação de partículas com larga distribuição de tamanho. Já as amostras imersas durante 45 minutos mostraram deposição heterogênea com regiões em que as partículas encontram-se unidas (Figura 3.16b) e regiões onde não houve deposição de partículas (Figura 3.16a).

Com a finalidade de verificar as diferenças entre as amostras obtidas em substratos limpos em sulfocrômica imersos em  $R_a$  durante 15 e 30 minutos foram construídos os histogramas representados na Figura 3.17. Estes foram obtidos por medidas diretas das imagens de MEV (com o auxílio do programa Image J).



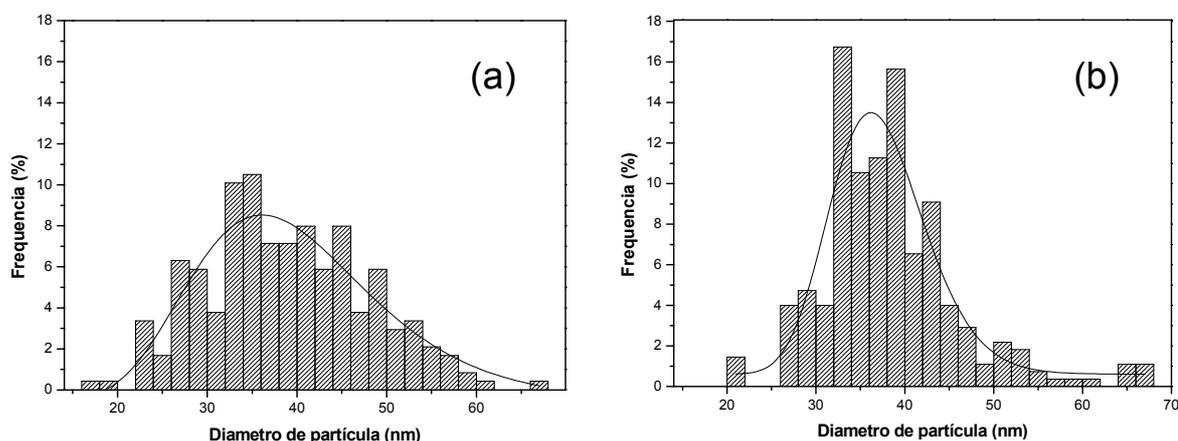
**Figura 3.15:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos limpos com sulfocrômica por imersão de  $R_a$  durante 30 minutos, (a) com aumento de 45000 vezes; (b) com aumento de 120000 vezes.



**Figura 3.16:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos limpos com sulfocrômica por imersão de  $R_a$  durante 45 minutos, (a) com aumento de 15000 vezes; (b) com aumento de 106000 vezes.

A Figura 3.17a mostra uma variação dos tamanhos das partículas entre 15 e 68 nm diferente da Figura 3.17b que mostra uma distribuição entre 20 e 68 nm. Assim pode-se verificar que para a amostra imersa durante 15 minutos a média de tamanho de partículas de 38,8(9)nm ja a amostra imersa durante 30 minutos o diâmetro médio é de 36,9(6), no entanto o menor tempo de imersão levou a uma distribuição maior de tamanhos e a amostra imersa durante 30 minutos apresentou a

maior parte das partículas em torno do tamanho médio. No entanto, a faixa de diâmetro de partículas ainda está caracterizando heterogeneidade do tamanho destas.

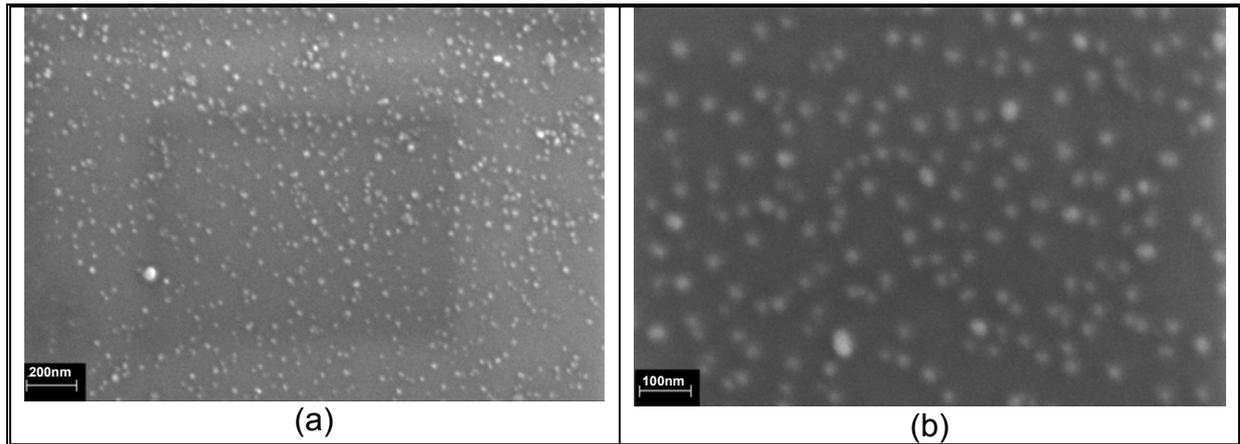


**Figura 3.17:** Distribuição do tamanho de partículas das amostras obtidas em substratos limpos com sulfocrômica imersos em  $R_a$  durante (a) 15 minutos e (b) 30 minutos.

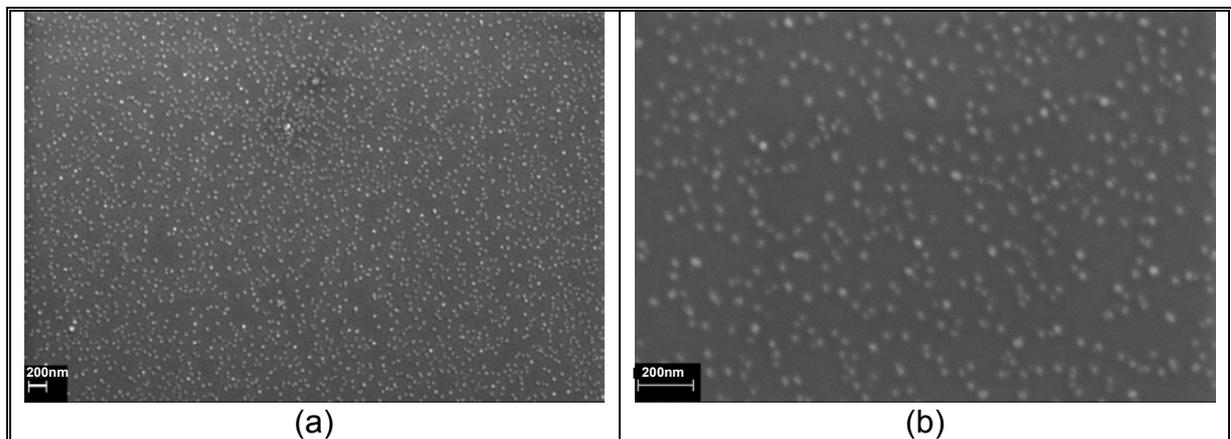
Quando utiliza-se a hidrofilição para limpeza dos substratos, foram utilizados os mesmos tempos que no caso da limpeza com sulfocrômica, assim foram obtidas amostras imersas durante 15, 30, e 45 minutos. As imagens de MEV destas estão representadas pelas Figuras 3.18, 3.19 e 3.20 respectivamente.

As amostras imersas por 15 minutos apresentaram a formação de partículas nanométricas de tamanho médio de 23,8(2)nm e a Figura 3.18a evidencia uma uniformidade de distribuição das ilhas formadas. A Figura 3.18b mostra um aumento de 100000 vezes onde se pode notar mais detalhadamente que há homogeneidade na forma e no espaçamento das ilhas formadas.

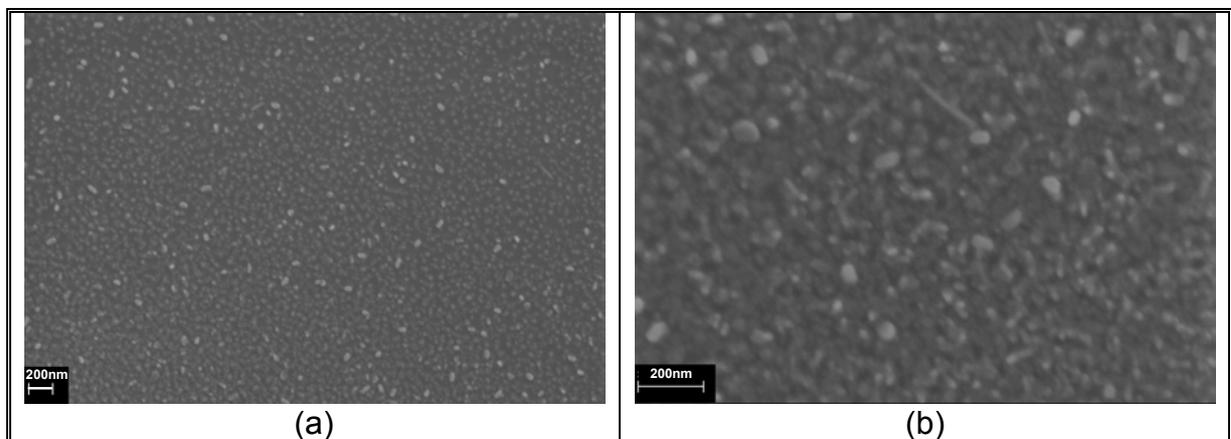
As amostras imersas por 30 minutos também apresentaram a formação de ilhas nanométricas de tamanho médio aproximado de 25nm. As imagens representadas na figura 3.19 mostram que estas partículas estão isoladas como desejado e homogeneamente distribuídas ao longo do substrato.



**Figura 3.18:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante 15 minutos, (a) com aumento de 155000 vezes; (b) com aumento de 313000 vezes.



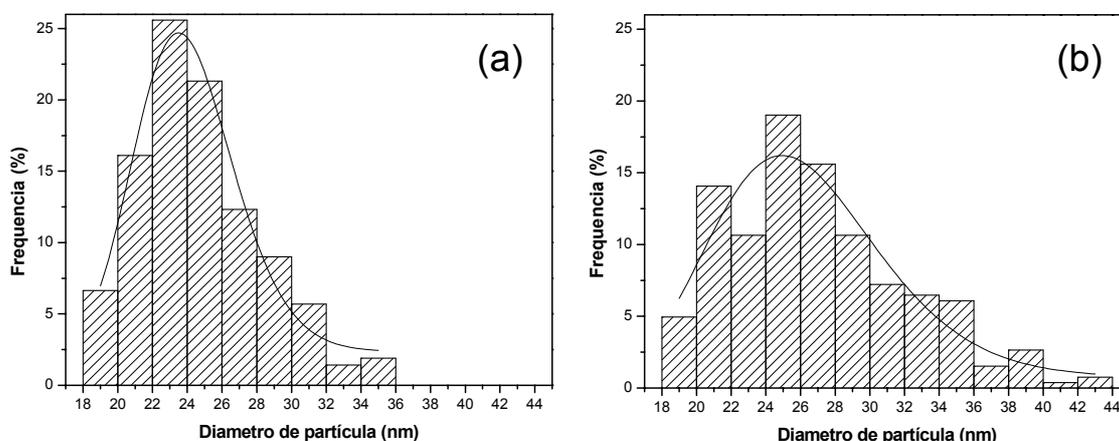
**Figura 3.19:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante 30 minutos, (a) com aumento de 55000 vezes; (b) com aumento de 172000 vezes.



**Figura 3.20:** Imagens de MEV da amostra amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante 45 minutos, (a) com aumento de 74000 vezes; (b) com aumento de 203000 vezes.

As imagens representadas pela Figura 3.20 revelam que as amostras imersas durante 45 minutos apresentam a formação de partículas nanométricas e micrométricas. Além disso, houve formação de regiões com filme contínuo, representado pela Figura 3.20(b), o que não é desejado para a obtenção das ilhas.

Desta maneira, com o intuito de verificar as diferenças entre as amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante 15 e 30 minutos foram construídos os histogramas representados na Figura 3.21. Estes foram obtidos por medidas diretas das imagens de MEV (com o auxílio do programa Image J). A Figura 3.21a mostra uma variação dos tamanhos das partículas entre 18 e 36 nm diferente da Figura 3.21b que mostra uma distribuição entre 18 e 44 nm. Assim pode-se verificar que o menor tempo de imersão leva a uma menor distribuição do tamanho das nanoilhas. Além disso o tamanho médio de partículas é de 23,8(2)nm para as amostras imersas durante 15 minutos e de 25,8(6)nm para as de 30 minutos. Desta forma, imersão durante 15 minutos apresentou-se mais adequada para a formação de nanoilhas.



**Figura 3.21:** Distribuição do tamanho de partículas das amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante (a) 15 minutos e (b) 30 minutos.

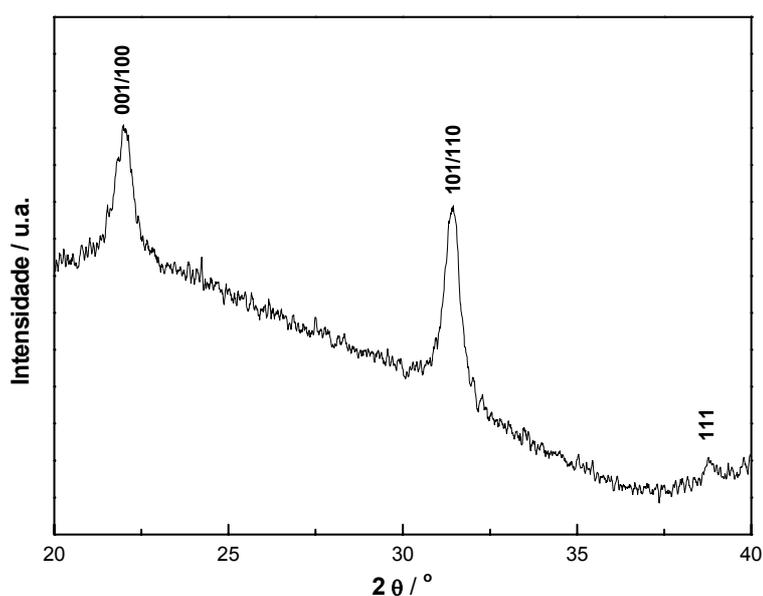
Desta forma uma importante variável verificada foi a limpeza dos substratos sendo que a hidrofílicação mostrou-se mais adequada permitindo a formação das nanoilhas.

De modo geral, todos os estudos apresentados no item 3.1.1.1 permitiram uma otimização na obtenção de nanoilhas. Pode-se ressaltar que a limpeza do substrato foi uma variável importante na obtenção das ilhas. Assim, as amostras obtidas em substratos hidrofílicos imersos em  $R_a$  durante 15 e 30 minutos apresentaram os melhores resultados frente a tempos maiores e. Isto mostra que é possível a obtenção de nanoilhas utilizando-se resinas obtidas pelo método de polimerização de complexos.

### 3.1.1.2- Amostras obtidas em substratos de MgO e STO

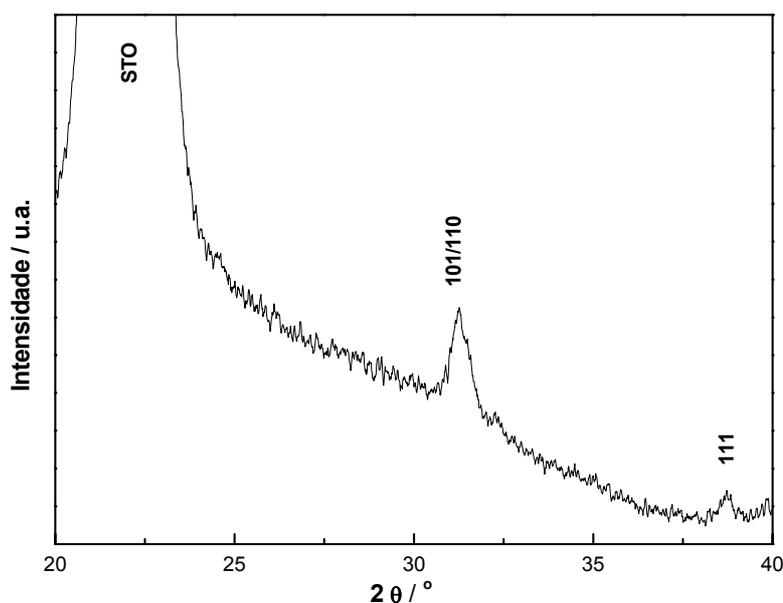
Com base nos resultados obtidos em substratos de Si(100), foram sintetizadas amostras em substratos de MgO e STO, baseando-se na otimização acima discutida. Assim em um primeiro momento foram depositados filmes de uma camada nos substratos de STO e MgO por “spin-coating”. Isto foi feito com o intuito de verificar se a primeira camada o filme reage com a superfície do substrato e se houve formação da fase desejada.

Estas amostras foram analisadas por DRX e as figuras 3.22 e 3.23 representam os difratogramas das amostras de uma camada em substratos de MgO e STO respectivamente.



**Figura 3.22:** Difratograma de raios X do filme de uma camada em substrato de MgO sintetizado com  $R_a$ .

O padrão de difração, representado na Figura 3.22, revela que o filme apresenta fase única, sendo que todas as reflexões de Bragg foram identificadas como pertencentes à fase perovskita do PZT indicando que não houve reação entre a resina e o substrato de MgO.



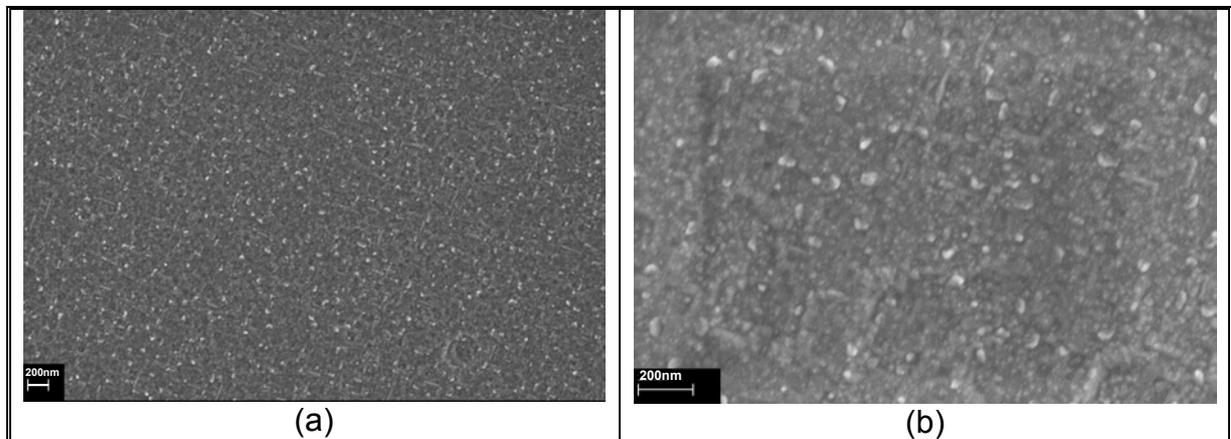
**Figura 3.23:** Difratoograma de raios X do filme de uma camada em substrato de STO sintetizado com  $R_a$ .

No caso do padrão de difração, representado pela Figura 3.23, revela que o filme apresenta fase única, sendo que foram identificadas as reflexões de Bragg em  $2\theta \sim 31^\circ$  e  $39^\circ$  como pertencentes à fase perovskita do PZT indicando que não houve reação entre a resina e o substrato de STO. A reflexão de Bragg em  $\sim 22^\circ$  não pode ser verificada devido ao intenso pico característico do substrato de STO encontrado nesta região.

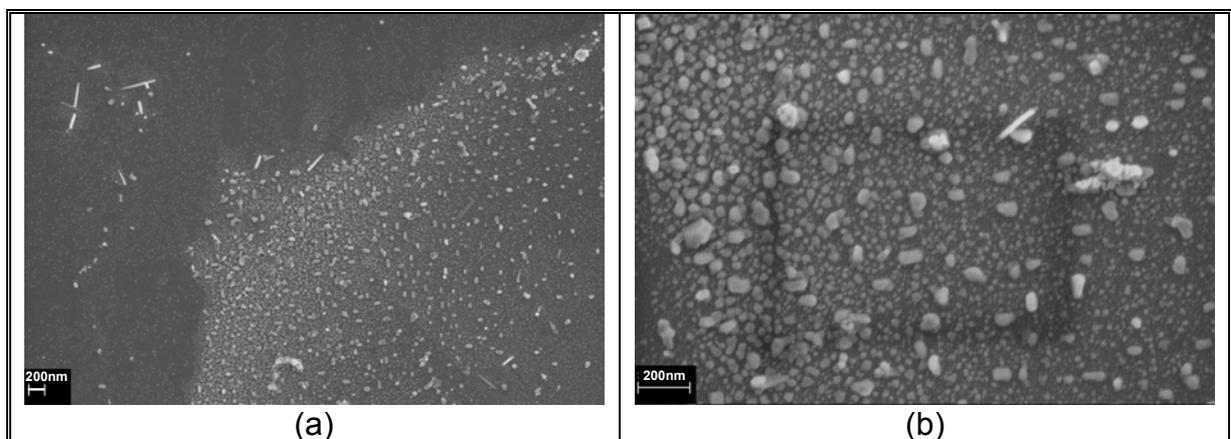
Desta forma pode-se concluir que diferentemente das amostras de uma camada obtidas em substrato de Si(100), as quais apresentaram fases indesejáveis devido a reação das resinas com o substrato, as amostras obtidas em MgO e STO apresentam a formação da fase perovskita de PZT logo na primeira camada do filme. Este resultado sugere que as ilhas de PZT podem ser sintetizadas nestes substratos sem, contudo formar fases deletérias.

Assim sendo, foram sintetizadas amostras pelo método de imersão, o qual mostrou melhores resultados na formação de nanoilhas quando foram usadas substratos de Si(100). O tempo de imersão foi estipulado em 15 minutos. As amostras foram então submetidas a análise por MEV com a finalidade de verificar-se a morfologia e tamanho dos grãos formados. As figuras 3.24 e 3.25 apresentam as imagens das amostras obtidas em MgO e STO respectivamente.

As imagens apresentadas na Figura 3.24 indicam a formação de um filme contínuo ao longo do substrato de MgO. A Figura 3.24b mostra que as partículas formadas apresentam tamanhos e formas heterogêneas.



**Figura 3.24:** Imagens de MEV da amostras obtidas em substratos de MgO imersos em  $R_a$  durante 15 minutos, (a) com aumento de 64000 vezes; (b) com aumento de 169000 vezes.



**Figura 3.25:** Imagens de MEV da amostras obtidas em substratos de STO imersos em  $R_a$  durante 15 minutos, (a) com aumento de 50000 vezes; (b) com aumento de 160000 vezes.

A amostra obtida em substrato de STO apresentou regiões com diferentes concentrações de partículas (Figura 3.25a) onde tem-se a formação de partículas alongadas bem como arredondadas. Além disso, na figura 3.25b pode-se verificar que nas regiões que possuíam altas concentrações de partículas houve formação de grãos com tamanhos variados tanto nano quanto micrométricos. Desta forma a deposição da resina em substrato de STO mostrou-se heterogênea, mas vale ressaltar que houve deposição na maior parte do substrato.

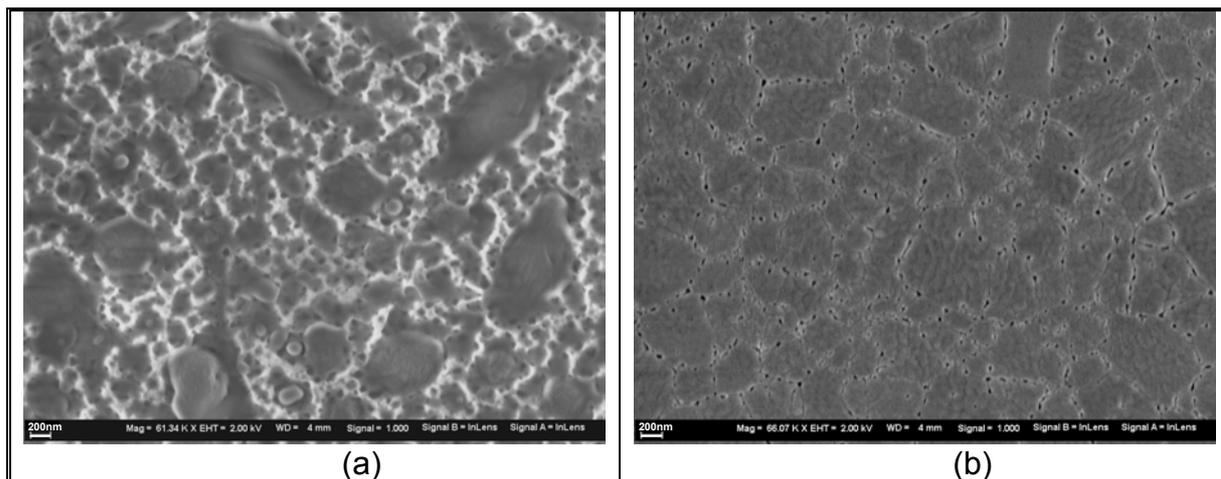
Com base nos resultados obtidos, pode-se propor as seguintes causas, devido ao pH ácido da resina (pH~1) pode haver um ataque aos substratos, os quais são de caráter básico (principalmente o MgO), propiciando uma deposição preferencial. Um outro fator importante que foi observado para o substrato de Si(100), é a limpeza dos mesmos. Este fator foi imprescindível na obtenção de nanoilhas com tamanhos e distribuições homogêneas, assim como discutido anteriormente a forma de limpeza mais indicada para os substratos de Si(100) é a hidrofilição. No entanto este pode não ser o método de limpeza mais adequado para os substratos de STO e MgO sendo então um fator a ser estudado futuramente. Deste modo, estes resultados preliminares sugerem que o uso dos substratos de MgO e STO são promissores, no entanto estudos sobre a limpeza dos mesmos bem como ajustes no pH da resina poderiam levar a uma menor deposição de partículas e, portanto a formação de ilhas.

Assim, foram realizados novos testes para otimização da deposição da resina de PZT por imersão variando-se do pH da resina, já que este mostrou-se um fator fundamental para a obtenção de ilhas depositadas por imersão.

Em um primeiro momento este foi ajustado em pH 7 (R7) e os tempos de imersão utilizados foram 15 e 30 minutos. As amostras obtidas foram submetidas à análise por MEV.

A Figura 3.26 representa as micrografias das amostras obtidas em substrato de MgO durante 15 e 30 minutos de imersão.

Ao analisar-se as imagens da amostra imersa por 15 minutos (R715) pode-se verificar a formação de um filme contínuo com tamanhos de grãos variados. Assim sendo, o filme mostrou-se irregular, pois pode-se notar partículas de tamanhos menores e um maior crescimento de partículas na superfície da amostra.

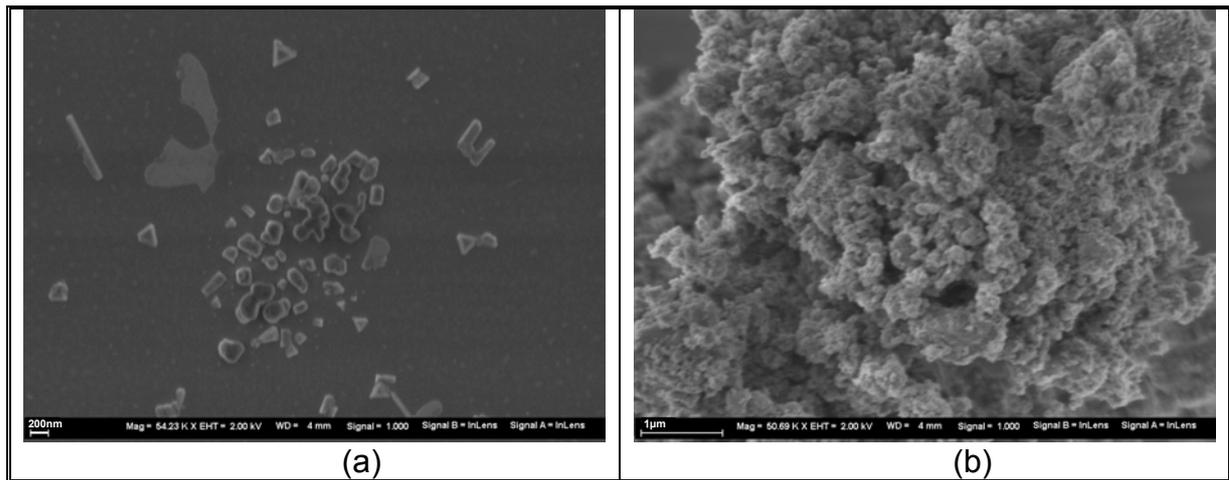


**Figura 3.26:** Imagens de MEV das amostras obtidas com R7 em substrato de MgO (a) por 15 min com aumento de 60000 vezes; (b) por 30 min com aumento de 66000 vezes.

As amostras obtidas por imersão durante 30 minutos (R730) apresentaram uma maior deposição de material na superfície do substrato sendo que pode-se observar um recobrimento homogêneo ao longo do mesmo. Além disso, houve a coalescência das partículas que pode ter sido causada pela quantidade de material depositada.

Um resultado importante a ser destacado é que houve uma deposição ao longo de todo substrato o que confirma a eficiência deste método aqui utilizado. Desta maneira, novos testes quanto ao pH da resina foram realizados. Os resultados até aqui obtidos em substratos de MgO mostram que em resinas de pH ácido, a deposição por imersão proporciona um filme com alta concentração de material na superfície e a resina com pH neutro, aqui apresentada também proporciona alta deposição de material. Assim, é importante salientar que nosso objetivo é a obtenção de filmes descontínuos.

A Figura 3.27 (a) e (b) representam as micrografias das amostras obtidas em substrato de STO durante 15 e 30 minutos de imersão em R7.



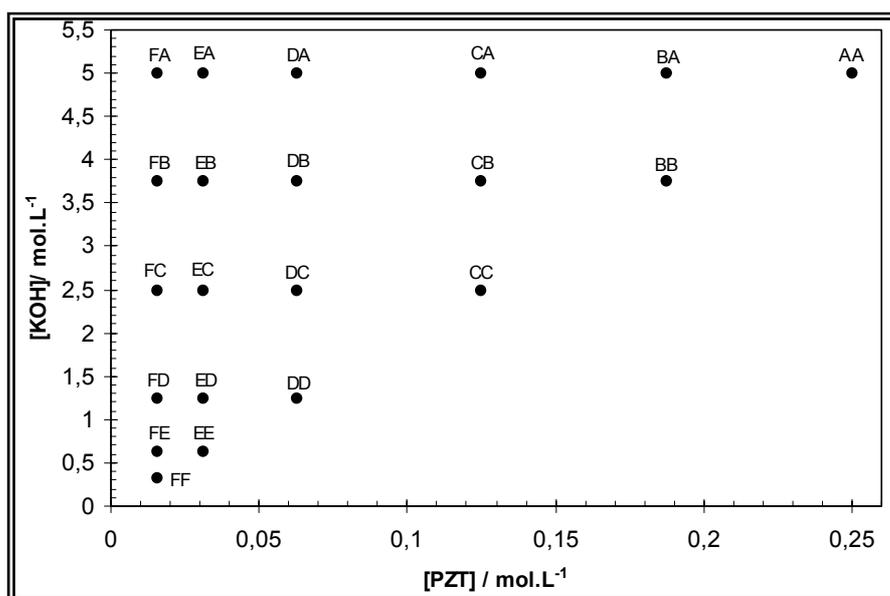
**Figura 3.27:** Imagens de MEV das amostras obtidas com R7 em substratos de STO (a) por 15 min com aumento de 54000 vezes; (b) por 30 min com aumento de 51000 vezes.

Ao analisar-se as micrografias pode-se verificar que com o tempo de 15 minutos de imersão, houve a formação de algumas regiões distintas com maiores e menores concentrações de material, caracterizando assim o caráter heterogêneo da amostra (quanto a distribuição de material ao longo do substrato). Quando o tempo de deposição foi aumentado para 30 minutos, pôde-se notar que as regiões de alta concentração de material aumentaram e, além disso, estas são formadas por aglomerados de partículas menores.

### 3.1.2 - Síntese hidrotermal de pós de PZT

Uma alternativa para a produção de materiais utilizando-se baixas temperaturas, que vem sendo muito utilizada, é a síntese hidrotermal (como descrito na introdução). Neste trabalho, este método está sendo estudado com o intuito de obter-se pós nanométricos, para posteriormente estudar-se uma maneira de depositar estas nanopartículas no substrato desejado obtendo-se então nanoilhas de PZT. Aqui serão apresentados os resultados de DRX, espectroscopia Raman e MEV das amostras obtidas via síntese hidrotermal.

Os pós foram obtidos baseando-se na rota sintética apresentada por Deng *et al.*, que está descrita detalhadamente no procedimento experimental. Neste caso foram variadas as concentrações de cátions metálicos e de hidróxido de potássio (KOH) na suspensão precursora com a finalidade de obter-se partículas nanométricas. Os pós obtidos nas condições descritas na Tabela 2.3 do procedimento experimental foram submetidos a análise de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. As concentrações de cátions metálicos e de KOH aqui serão representadas por [PZT] (o que expressa a concentração inicial de cátions utilizada para a obtenção de PZT) e [KOH] respectivamente. A Figura 1.28 representa um resumo das condições utilizadas na síntese hidrotérmal dos pós de PZT e as respectivas abreviações utilizadas. Estas condições estão melhor detalhadas na Tabela 2.3.



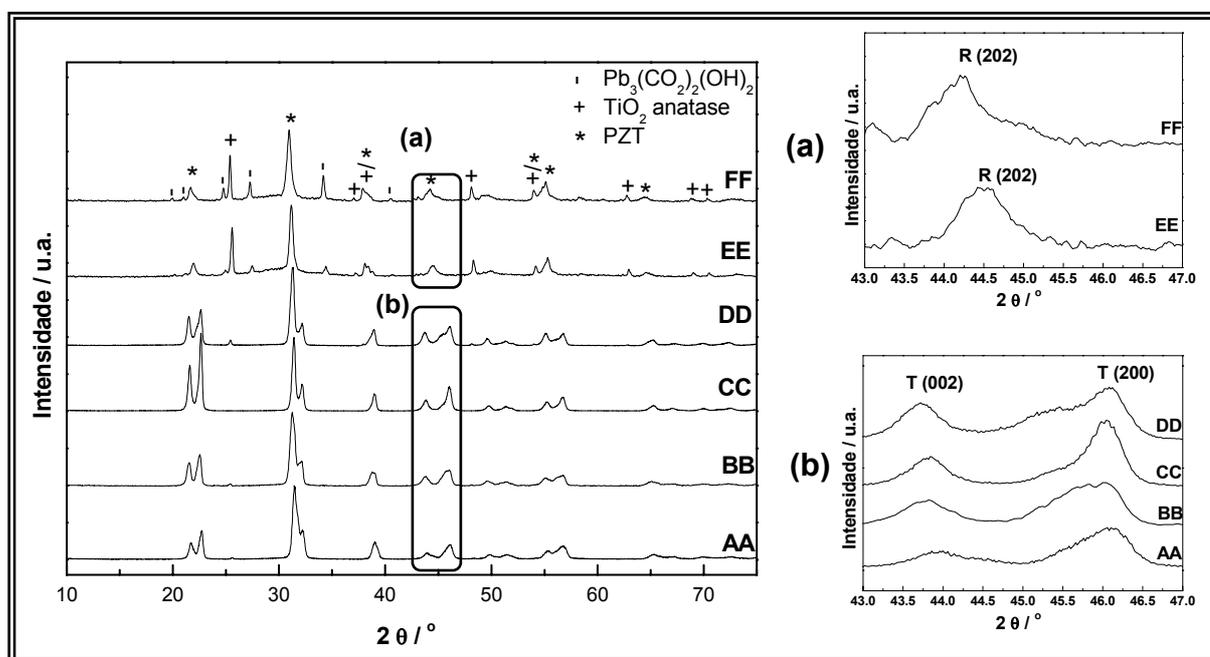
**Figura 3.28:** Diagrama resumido das condições de síntese utilizadas: Concentração de cátions metálicos pela concentração de KOH.

Em um primeiro momento foi realizada a síntese na condição AA, a qual é apresentada por Deng *et al.* [89] como melhor condição para a obtenção de nanopartículas de PZT. Inicialmente serão apresentados os resultados da diminuição de [PZT] e [KOH] em relação a concentração AA e posteriormente as otimizações variando-se as proporções entre [KOH] e [PZT]. Também serão apresentadas

separadamente as análises por DRX e espectroscopia Raman para um melhor entendimento dos resultados obtidos.

### Difração de Raios X (DRX)

A Figura 3.29 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas nas condições de [PZT] e [KOH] denominadas AA, BB, CC, DD, EE e FF as quais são descritas na tabela 2.1 do procedimento experimental.



**Figura 3.29:** Difratogramas de raios X das amostras obtidas via síntese hidrotermal nas diferentes condições utilizadas e os aumentos marcados por (a) e (b).

De modo geral, em todos os casos pode-se verificar que as reflexões de Bragg referentes à fase PZT foram obtidas, no entanto apenas a amostra CC apresentou-se monofásica, enquanto as amostras AA, BB e DD apresentam fase secundária identificada como  $\text{TiO}_2$ -anatase (representadas por + na figura X). Já as amostras EE e FF apresentaram como fases deletérias tanto  $\text{TiO}_2$ -anatase quanto o hidroxicarbonato de chumbo (representadas por | na figura X). Nestes casos

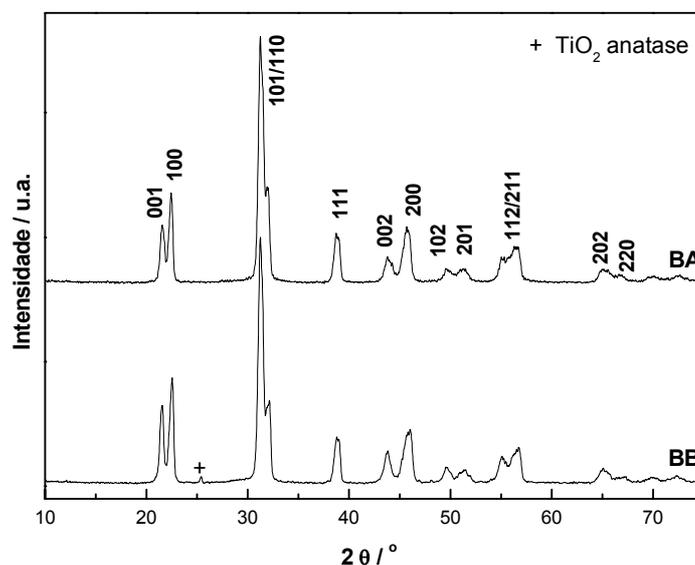
acredita-se que o reagente de partida não foi totalmente consumido na reação. Outra informação importante que pode-se verificar é que as amostras AA, BB, CC e DD apresentaram picos de difração referentes a fase tetragonal de PZT (destacados no aumento (b) da Figura X). Já nas amostras EE e FF houve a formação da fase romboedral do PZT como pode-se verificar no aumento (a) da Figura X onde os picos de difração referente ao (200) da fase romboedral é observado. Isto se deve a formação do  $\text{TiO}_2$ -anatase, o que muda a estequiometria do PZT formado sendo este mais rico em zircônio resultando na fase romboedral do PZT.

O resultado obtido para a amostra AA difere daquele reportado por Deng *et al.* [89] quanto a presença de fases adicionais, pois estes autores obtiveram o PZT monofásico. No entanto, no trabalho desenvolvido por estes autores [89] o PZT sintetizado possui uma composição rica em zircônio ( $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ) e a composição aqui sintetizada é uma composição do PZT rica em titânio ( $\text{PbZr}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_3$ ). Desta forma, a concentração de KOH utilizada pode não ter sido suficiente para consumir todo o  $\text{TiO}_2$ -anatase utilizado como material de partida. A alta concentração de KOH é apontada por Deng *et al.* como um parâmetro importante para a dissolução do  $\text{TiO}_2$  e posterior formação do PZT. É importante ressaltar que os resultados reportados na literatura são uma otimização para uma composição de PZT diferente daquela sintetizada neste trabalho. Além disso, o uso de diferentes aparatos experimentais muda as condições de contorno do experimento, mudando assim a condição ótima de obtenção do material. Desta forma, as variações de [PZT] e de [KOH] foram realizadas com o objetivo de otimizar-se as condições para a obtenção de pós de  $\text{PbZr}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_3$  monofásicos e nanométricos.

A diminuição de concentrações das amostras em relação a AA mostrou que a condição CC proporcionou uma melhora quanto à obtenção da fase desejada, já que não foram observados picos de fases adicionais no difratograma obtido. Com base nestes resultados, pode-se inferir que a partir da diluição CC as amostras voltaram a apresentar fases deletérias e as intensidades relativas dos picos destas aumentam com a diluição, o que sugere que as quantidades destas fases também estejam aumentando.

Desta forma foram realizados estudos aumentando-se a [KOH], já que esta variável é indicada na literatura como influente na formação do material sintetizado [84,90].

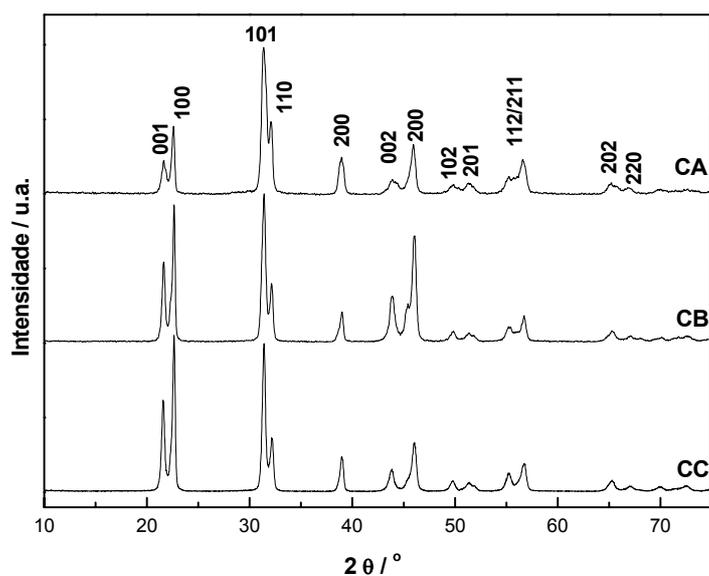
A Figura 3.30 representa os difratogramas das amostras BB e BA, onde em BA a [KOH] é maior que BB. Deste modo, em BA pode-se verificar que as reflexões de Bragg referentes à fase de PZT tetragonal foram obtidas e esta amostra apresentou-se monofásica.



**Figura 3.30:** Difratogramas de raios X dos pós BB e BA obtidos via síntese hidrotermal.

Este resultado sugere que o aumento na [KOH] pode levar a amostras monofásicas de PZT. Assim prosseguiu-se com o estudo desta variável.

Os difratogramas obtidos para as amostras CC, CB e CA são apresentados na Figura 3.31. Estes resultados mostram que todas as amostras apresentam-se monofásicas e a fase tetragonal do PZT foi formada. Assim, a [PZT] de  $0,125\text{mol.L}^{-1}$  (condição C) foi a mais eficiente na formação da fase desejada sem a presença de fases deletérias.



**Figura 3.31:** Difratogramas de raios X dos pós CC, CB e CA obtidos via síntese hidrotermal.

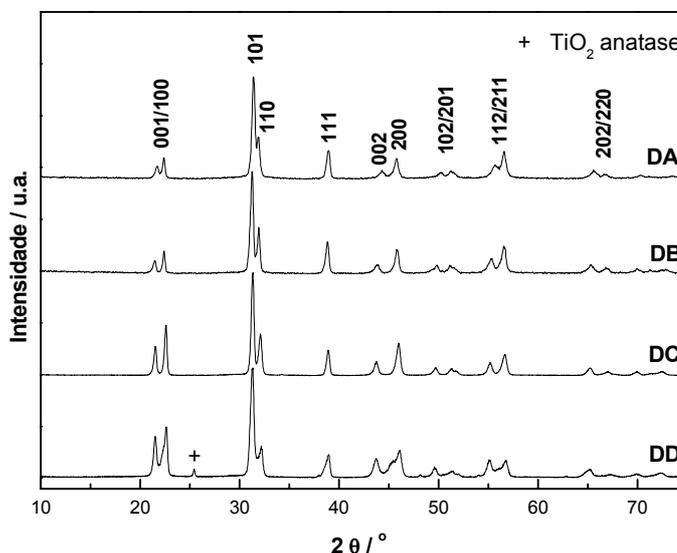
A partir destes difratogramas foram calculados os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  utilizando-se o programa REDE93. Além disso, foi calculada a razão  $c/a$  que fornece o grau de tetragonalidade das amostras. A Tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 3.1:** Parâmetros de rede e fator de tetragonalidade das amostras CA, CB e CC.

	CC	CB	CA	Referência [33]
$a / \text{Å}$	3,955(2)	3,951(2)	3,954(1)	3,95394(2)
$c / \text{Å}$	4,151(1)	4,148(5)	4,149(4)	4,1319(4)
$c/a$	1,0498(6)	1,050(1)	1,049(1)	1,0450(1)

Estes resultados indicam que, no caso das amostras de  $[\text{PZT}]=\text{C}$ , com o aumento de  $[\text{KOH}]$  não há variação dos parâmetros de rede bem como do grau de tetragonalidade das amostras.

A Figura 3.32 representa os difratogramas das amostras DD, DC, DB e DA.



**Figura 3.32:** Difratogramas de raios X dos pós DD, DC, DB e DA obtidos via síntese hidrotermal.

Neste caso pode-se verificar que, como mostrado anteriormente, a amostra DD apresentou fase adicional de  $\text{TiO}_2$ -anatase. No entanto, quando aumentou-se a  $[\text{KOH}]$  apenas os picos de difração referentes a fase tetragonal do PZT foram observados.

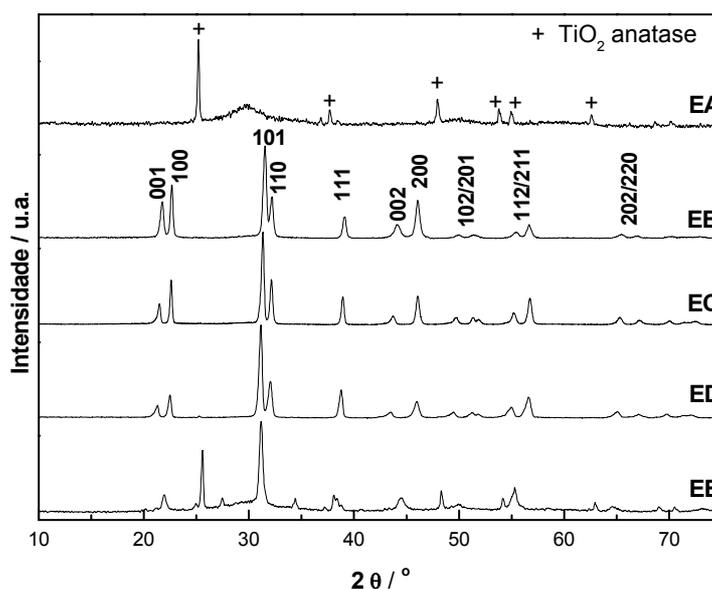
Os parâmetros de rede das amostras monofásicas foram calculados com base nos padrões de difração utilizando-se o programa Rede 93. A Tabela 3.2 apresenta os valores obtidos.

Com o aumento de  $[\text{KOH}]$  pode-se observar que o parâmetro  $a$  teve uma diminuição de DC para DB. Já na amostra DA houve um aumento do parâmetro  $a$  em relação a DB e DC. Quando analisa o parâmetro  $c$  verifica-se que este diminui com o aumento de  $[\text{KOH}]$ . Assim, o fator de tetragonalidade das amostras diminui quando aumenta-se  $[\text{KOH}]$ .

**Tabela 3.2:** Parâmetros de rede e fator de tetragonalidade das amostras DA, DB e DC.

	DC	DB	DA	Referência [33]
a /Å	3,9540(9)	3,9485(2)	3,9576(6)	3,95394(2)
c /Å	4,1484(8)	4,1169(2)	4,0816(7)	4,1319(4)
c/a	1,0490(3)	1,04265(7)	1,0313(2)	1,0450(1)

Desta forma, continuando os estudos de diluição e variação da [KOH], os resultados de DRX das amostras EA, EB, EC, ED e EE são representados pela Figura3.33.

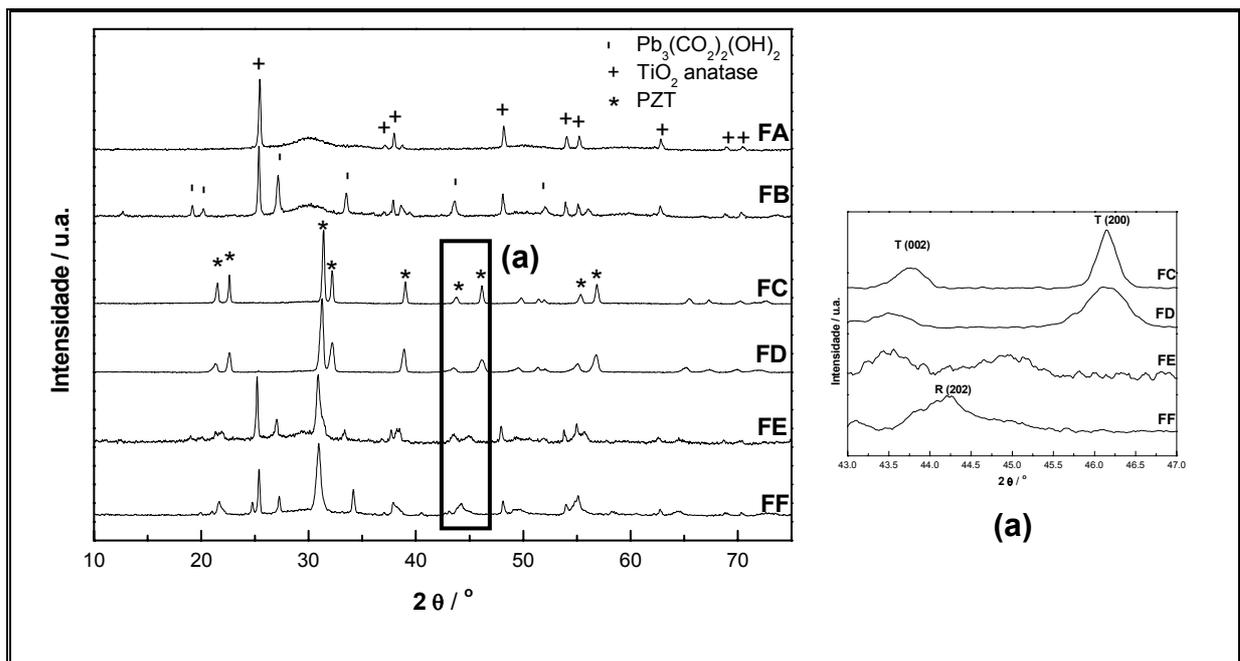


**Figura 3.33:** Difractogramas de raios X dos pós EA, EB, EC, ED e EE obtidos via síntese hidrotermal.

A análise dos difratogramas indica que aumentando-se [KOH] em relação a EE a amostra ED apresentou formação do PZT tetragonal apesar da presença de picos pouco intensos referentes a fase  $\text{TiO}_2$ -anatase. No caso das amostras EC e EB, apenas os padrões de difração referentes a fase PZT tetragonal

foram observados. No entanto, quando aumentou-se a  $[KOH]$  para a condição EA, apenas a fase  $TiO_2$ -anatase foi identificada, havendo a presença de um pico alargado na região de  $2\theta = 30^\circ$  referente a materiais amorfos presentes na amostra.

A Figura 3.34 apresenta os difratogramas das amostras FA, FB, FC, FD, FE e FF.



**Figura 3.34:** Difratogramas de raios X dos pós FA, FB, FC, FD, FE e FF obtidos via síntese hidrotermal.

Neste caso, os difratogramas indicaram um comportamento semelhante aos da série “E” apresentados anteriormente. A amostra FF apresentou a formação do PZT romboedral (com a presença de fases deletérias). Com o aumento da  $[KOH]$  a fase romboedral passa a PZT tetragonal em FE, no entanto o difratograma indica a presença da fase  $TiO_2$ -anatase. Apenas a amostra FC apresentou-se monofásica. Já no caso de FB e FA não foi observada formação de PZT, mas sim da fase  $TiO_2$ -anatase e no caso de FB também a fase de hidroxicarbonato de chumbo.

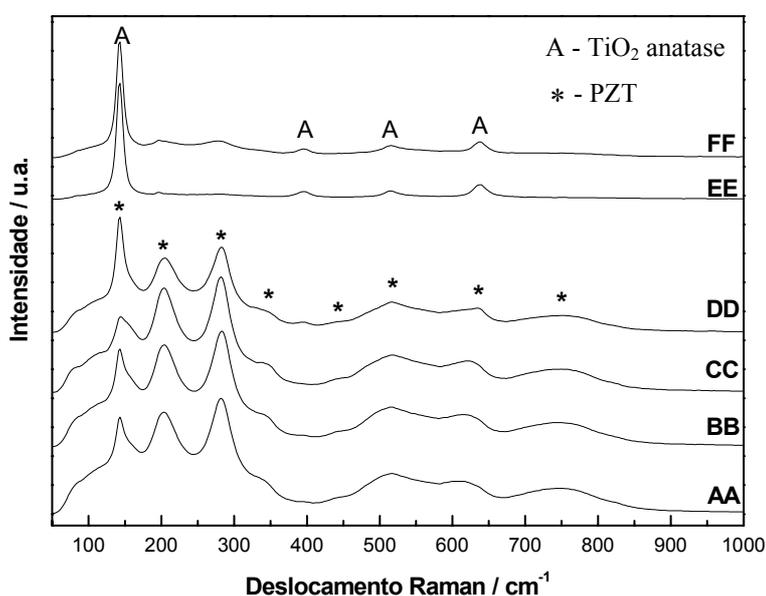
Estes resultados sugerem que a formação de amostras monofásicas contendo a fase do PZT tetragonal depende tanto da  $[PZT]$  quanto da  $[KOH]$ . A

diluição das amostras em relação a AA apresenta um ponto onde a fase desejada é formada. Já o aumento da [KOH] em relação a [PZT] pode levar a formação do PZT tetragonal, no entanto quando esta relação é muito alta, há apenas formação de fases deletérias.

### Espectroscopia Raman

Os materiais sintetizados foram analisados por espectroscopia Raman visando-se uma melhor caracterização dos mesmos. Para um melhor entendimento os resultados serão apresentados na mesma seqüência que os de DRX.

Os espectros Raman das amostras sintetizadas nas condições AA, BB, CC, DD, EE e FF são representados pela Figura 3.35.



**Figura 3.35:** Espectros Raman dos pós AA, BB, CC, DD, EE e FF obtidos via síntese hidrotermal.

Os dados espectroscopia Raman estão de acordo com os resultados de DRX. Assim pode-se verificar que apenas a amostra CC apresentou somente os

picos referentes aos modos Raman do PZT tetragonal (marcados por \* na figura). A presença de um pico afinado na região de  $143\text{cm}^{-1}$  indica a presença de anatase em DD, BB e AA. A Tabela 3.3 apresenta os deslocamentos Raman aproximados referentes a fase tetragonal do PZT e os respectivos modos Raman atribuídos de acordo com os resultados encontrados na literatura [118-121].

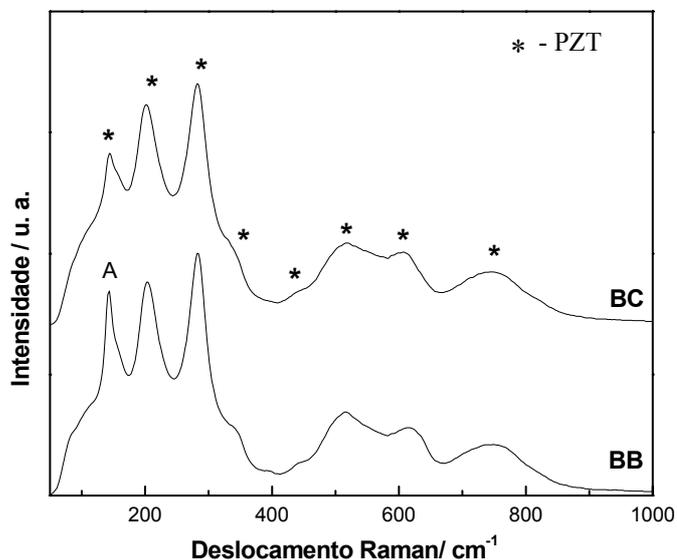
**Tabela 3.3:** Deslocamentos e modos Raman da fase de PZT tetragonal.

Deslocamento Raman / $\text{cm}^{-1}$	Modo Raman
143	$A_1(1\text{TO})$
203	$E(2\text{TO})$
282	$E(3\text{TO})+2\text{LO} + B_1$
344	$A_1(2\text{TO})$
440	$E(2\text{LO})$
518	$E(4\text{TO})$
621	$A_1(3\text{TO})$
768	$E(4\text{LO})$

Os espectros das amostras AA, BB e DD apresentam um pico estreito na região de  $143\text{cm}^{-1}$  com intensidades relativas maiores que no caso do espectro CC. Isto se deve ao fato do espectro Raman da fase  $\text{TiO}_2$ -anatase possuir seu pico mais intenso também na região de  $143\text{cm}^{-1}$ , ocorrendo a soma dos picos e aumentando a intensidade relativa dos mesmos. Além disso, pico referente ao modo Raman  $A_1(1\text{TO})$  da fase PZT apresentar-se alargado enquanto o pico de  $\text{TiO}_2$ -anatase nesta região é um pico mais estreito.

Os espectros Raman das amostras EE e FF apresentam os picos referentes à fase  $\text{TiO}_2$ -anatase (marcados por A na figura) mais pronunciados que os da fase PZT. Neste caso, as análises de DRX indicaram a presença da fase romboedral de PZT, no entanto os picos referentes aos modos Raman desta fase apresentam-se com intensidade relativa baixa frente aos da fase  $\text{TiO}_2$ -anatase.

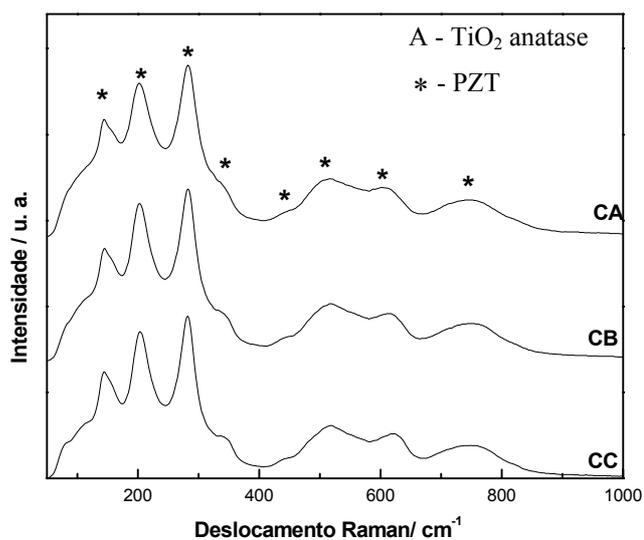
Os estudos aumentando-se a [KOH] também foram acompanhados por espectroscopia Raman. Assim, os espectros obtidos das amostras BB e BA são apresentados na Figura 3.36.



**Figura 3.36:** Espectros Raman dos pós BB e BC obtidos via síntese hidrotermal.

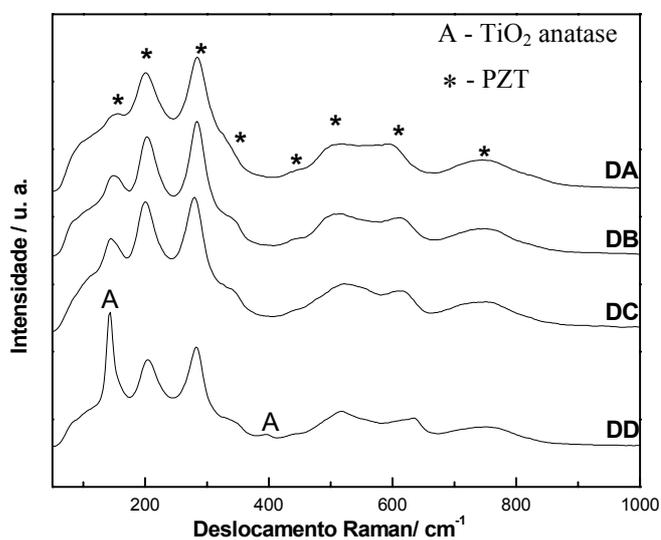
Ao analisar-se a figura pode se observar que a intensidade relativa do pico na região de  $143\text{cm}^{-1}$  presente no espectro da amostra BB diminui quando comparado com o espectro de BA. Além disso, há um aumento da largura a meia altura deste pico de BB para BA. Isto indica não ha presença da fase  $\text{TiO}_2$ -anatase na amostra BA e que esta apresenta apenas os picos pertencentes à fase PZT tetragonal.

A Figura 3.37 apresenta os espectros obtidos das amostras CC, CB e CA. Pode-se observar que picos Raman presentes nos espectros destas amostras são referentes aos modos vibracionais da fase PZT tetragonal, indicando que as amostras são monofásicas. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos por DRX.



**Figura 3.37:** Espectros Raman dos pós CC, CB e CA obtidos via síntese hidrotermal.

Os espectros Raman das DD, DC, DB e DA são representados pela Figura3.38.

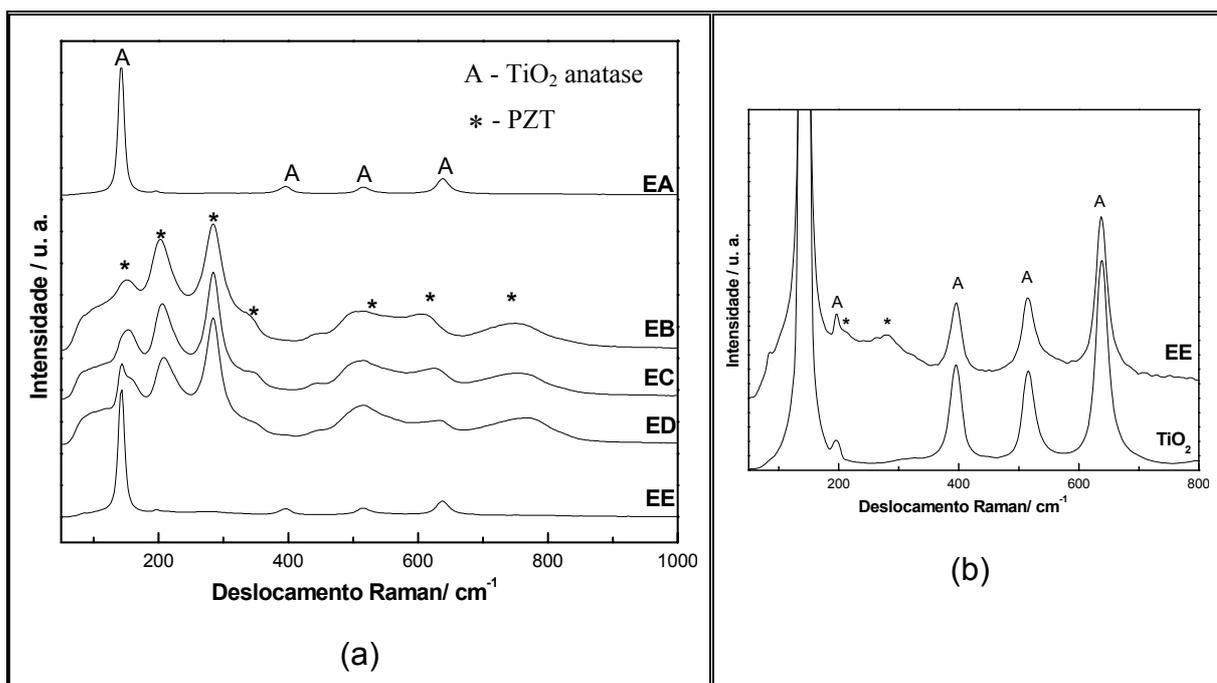


**Figura3.38:** Espectros Raman dos pós DD, DC, DB e DA obtidos via síntese hidrotermal.

Os picos na região de 143 e 395cm<sup>-1</sup>, marcados por A na figura Y4 indicam a presença da fase TiO<sub>2</sub>-anatase na amostra DD. Já as amostras DC, DB, e

DA apresentam apenas picos da fase PZT tetragonal. Assim, neste caso o aumento da [KOH] levou a formação de amostras monofásicas.

A Figura 3.39 apresenta os espectros Raman das amostras EA, EB, EC, ED e EE.



**Figura 3.39:** Espectros Raman dos pós EA, EB, EC, ED e EE obtidos

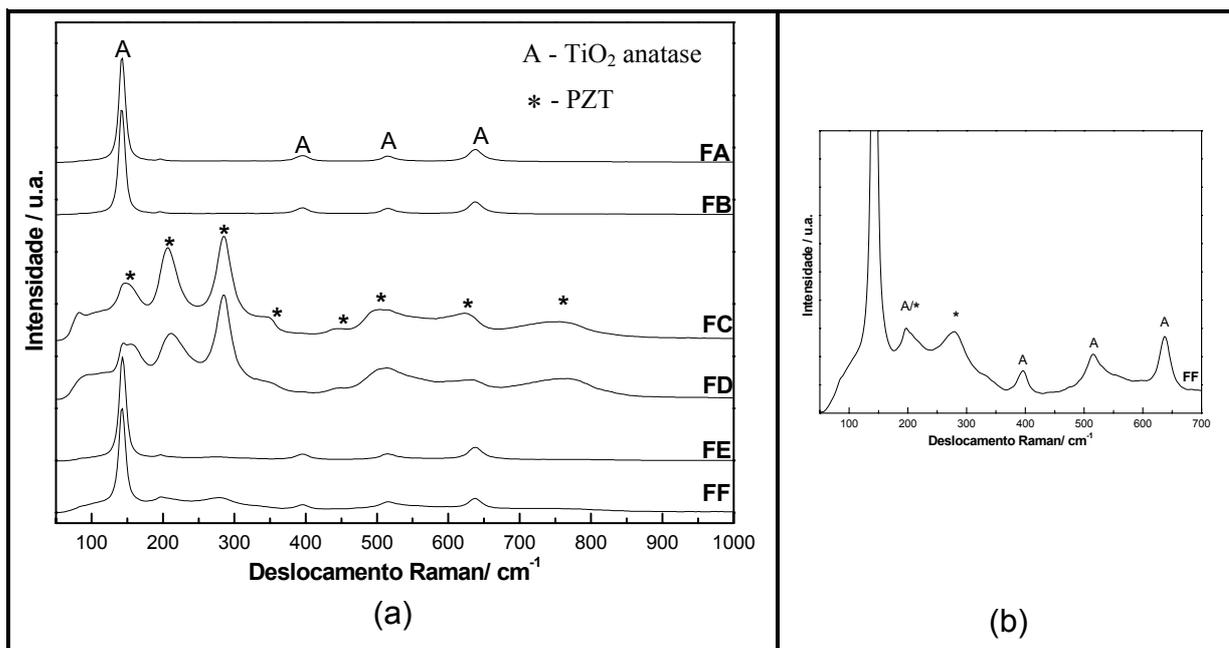
via síntese hidrotermal.

O espectro Raman da amostra EE apresenta principalmente os picos da fase  $\text{TiO}_2$ -anatase, os quais são mais intensos que aqueles da fase PZT romboedral. Em 3.39(b) tem-se um aumento do espectro da amostra EE, bem como do  $\text{TiO}_2$  comercial Aldrich (em sua fase anatase). Desta forma pode-se observar a presença da fase de PZT devido a presença do pico na região de  $280\text{cm}^{-1}$  referente ao modo vibracional  $E(3\text{TO})+2\text{LO} + B_1$ . Neste caso, a fase de PZT presente não pode ser identificada já que este pico é comum as fases romboedral e tetragonal de PZT. No entanto, a análise de DRX possibilitou a identificação da fase de PZT como romboedral.

Os espectros das amostras ED, EC, e EB apresentam os picos da fase PZT tetragonal, entretanto, a presença de um pico estreito na região de  $140\text{cm}^{-1}$  na

amostra ED indica a presença da fase adicional de  $\text{TiO}_2$ -anatase, confirmando os resultados de DRX. O espectro da amostra EA apresentou apenas picos referentes a fase  $\text{TiO}_2$ -anatase como era esperado.

Os espectros Raman das FA, FB, FC, FD, FE e FF são representados pela Figura 3.40.



**Figura 3.40:** Espectros Raman dos pós FA, FB, FC, FD, FE e FF obtidos via síntese hidrotermal.

Neste caso, tem-se que os espectros das amostras FF e FE apresentam os picos da fase  $\text{TiO}_2$ -anatase mais pronunciados que os picos da fase PZT romboedral. Para evidenciar presença dos picos de PZT foi feito um aumento no espectro de FF apresentado na Figura 3.40(b). Os espectros das amostras FD e FC apresentaram a presença dos picos da fase de PZT tetragonal, no entanto em FD tem-se a presença da fase  $\text{TiO}_2$ -anatase. Os espectros de FB e FA apresentaram apenas picos referentes a fase  $\text{TiO}_2$ -anatase.

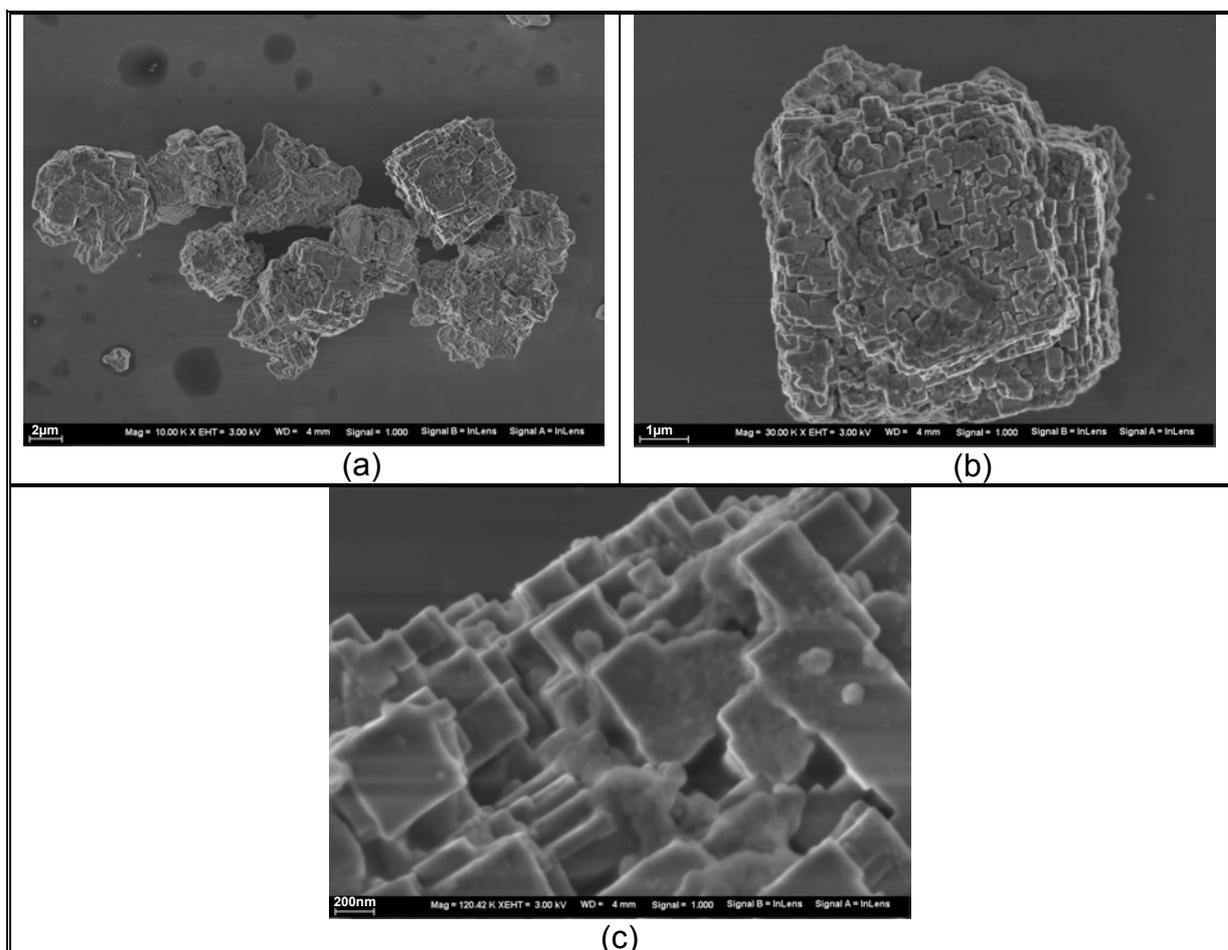
Os dados de espectroscopia Raman corroboram com os resultados de DRX. Neste caso, a presença de fase adicional  $\text{TiO}_2$ -anatase pode ser confirmada por espectroscopia Raman devido a esta técnica ter se mostrado mais sensível a

este material. Por outro lado, as mudanças de fase do PZT puderam ser melhor analisadas por DRX.

### Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de MEV é uma importante técnica que fornece dados acerca da morfologia e do tamanho médio das partículas. Deste modo, a série de amostras AA, BB, CC, DD, EE e foram analisadas utilizando-se esta técnica.

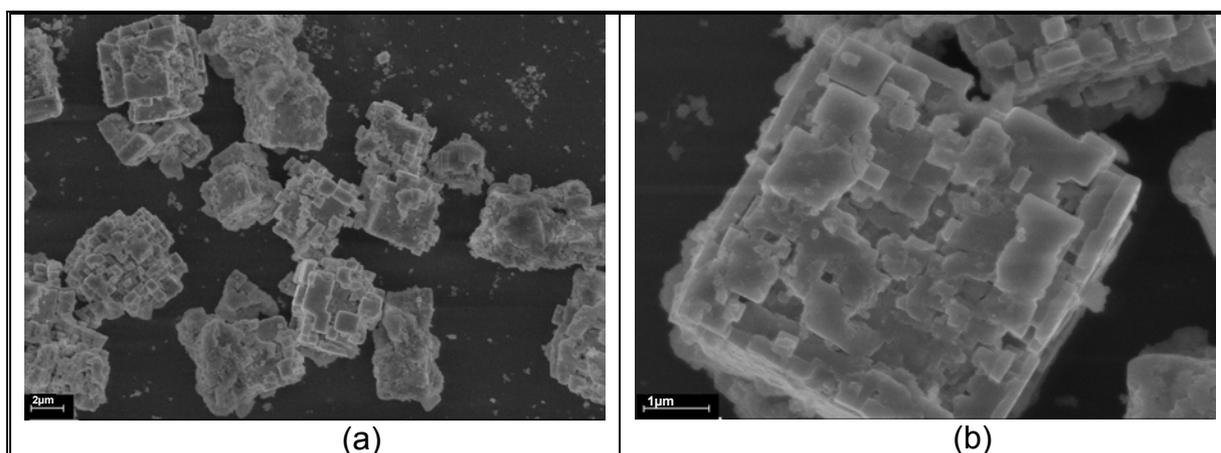
As micrografias da amostra AA são apresentadas na Figura 3.41.



**Figura 3.41:** Imagens de MEV da amostra AA com aumentos de (a) de 10000 vezes; (b) de 30000 vezes e (c) de 120000 vezes.

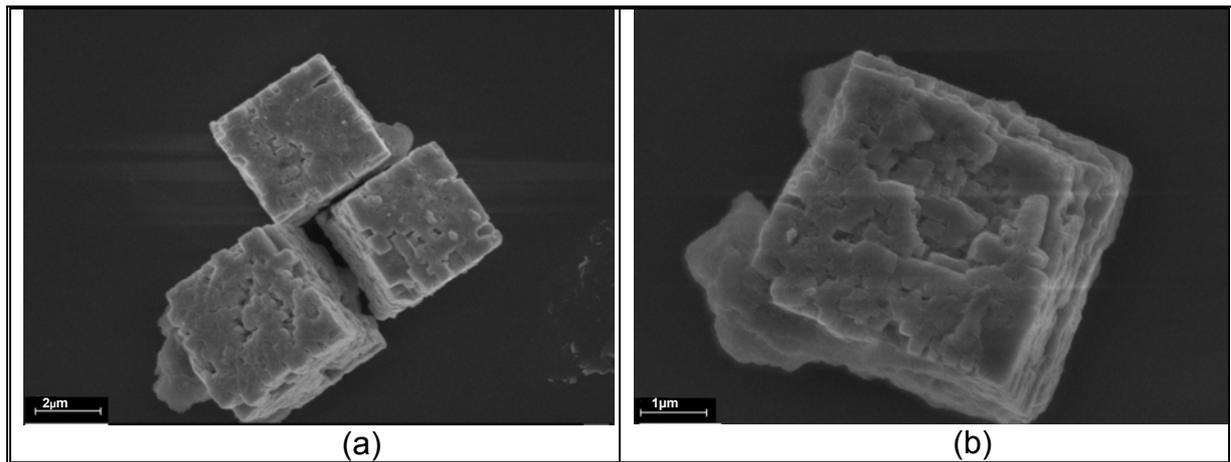
Estas micrografias indicam a formação de partículas micrométricas. O material sintetizado apresentou aglomerados com tamanho médio da ordem de  $7\mu\text{m}$ , que parecem ser formados a partir de partículas menores. Desta forma, um aumento como apresentado na Figura 8.5(c) permitiu uma visualização mais detalhada destes aglomerados e, portanto, de suas partículas formadoras, constatando-se que estas são da ordem de  $500\text{nm}$  e apresentam-se em forma de cubos.

A Figura BB representa as micrografias da amostra BB. Neste caso, observa-se os aglomerados são da ordem de  $5\mu\text{m}$  que também são formados por partículas menores. No entanto, os contornos destas em alguns casos são difíceis de serem determinados.



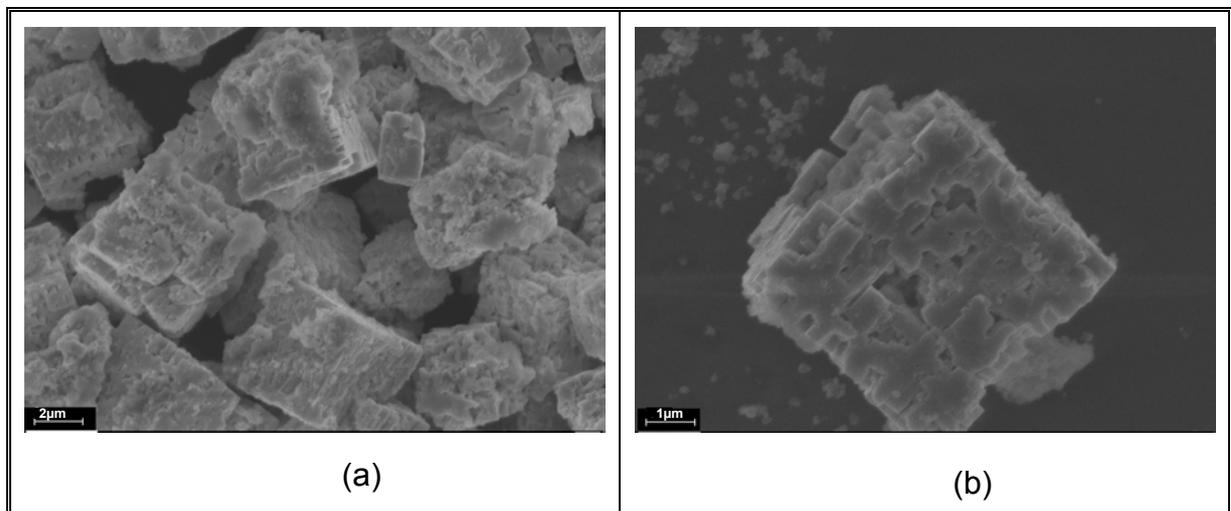
**Figura 3.42:** Imagens de MEV da amostra BB com aumentos de (a) de 100000 vezes e (b) de 40000 vezes.

As micrografias da amostra CC são representadas pela Figura 3.43. A morfologia verificada nesta amostra é semelhante a da amostra BB. Neste caso, os aglomerados de partículas são da ordem de  $4\mu\text{m}$  e as partículas menores estão coalescidas fazendo com que o aspecto dos cubos formados seja é menos rugoso que na amostra BB.



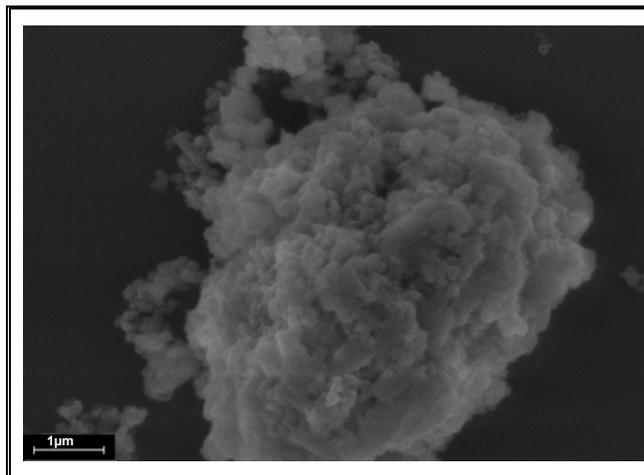
**Figura 3.43:** Imagens de MEV da amostra CC com aumentos de (a) de 20000 vezes e (b) de 40000 vezes.

A Figura 3.44 representa as micrografias da amostra DD. Neste caso tem-se a morfologia e o tamanho das partículas e dos aglomerados muito semelhantes aos encontrados na amostra CC.



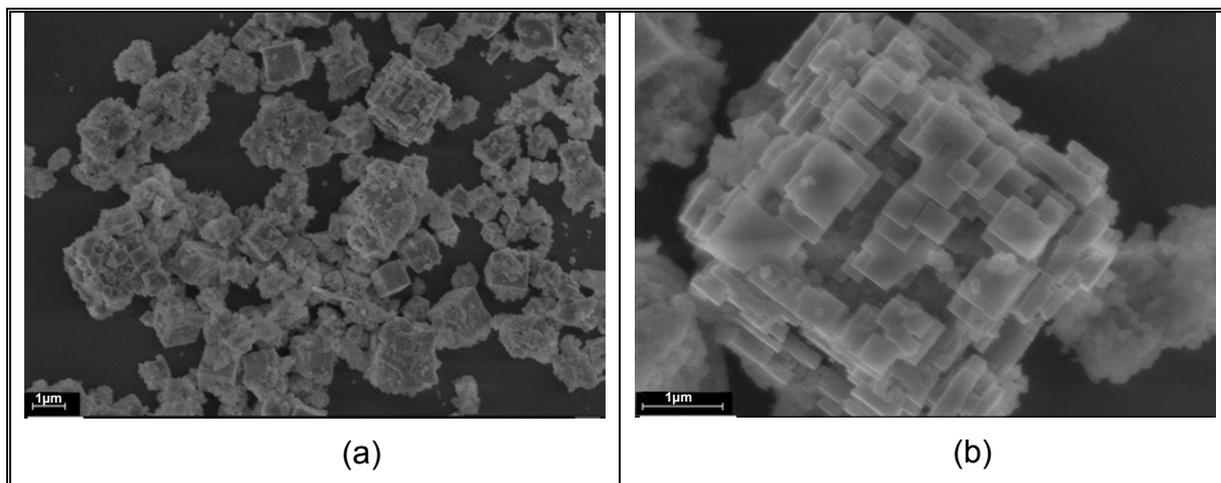
**Figura 3.44:** Imagens de MEV da amostra DD com aumentos de (a) de 15000 vezes e (b) de 30000 vezes.

As micrografias da amostra EE são apresentadas na Figura 3.45. Esta amostra apresentou aglomerados arredondados, diferentes dos cubos das amostras discutidas anteriormente. Além disso, pode-se verificar que as partículas formadas possuem formatos mais arredondados que as outras amostras.



**Figura 3.45:** Imagem de MEV da amostra EE com aumento de 40000 vezes

As micrografias da amostra FF estão apresentadas abaixo pela Figura 3.46. Neste caso tem-se uma morfologia muito parecida com a amostra AA, mas pode-se observar a formação de aglomerados semelhantes a amostra EE no canto inferior direito na Figura 3.46b.



**Figura 3.46:** Imagens de MEV da amostra FF com aumentos de (a) de 10000 vezes e (b) de 50000 vezes.

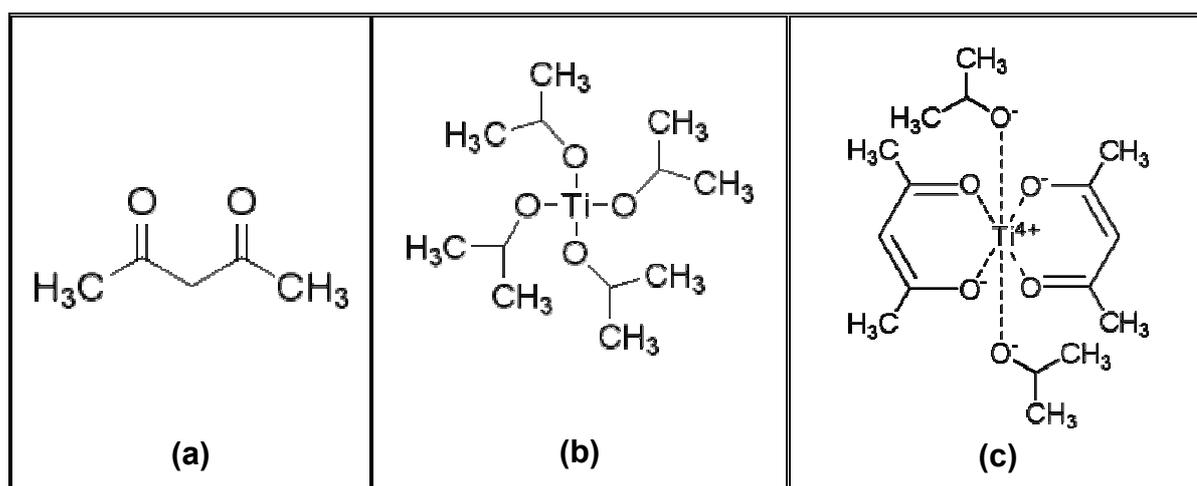
A análise simultânea dos resultados de DRX, espectroscopia Raman e MEV indicam para a obtenção da fase de PZT desejada via síntese hidrotermal, dois

parâmetros são importantes a concentração de cátions metálicos e a razão entre esta e a concentração de KOH de PZT. Desta forma, as condições que possibilitaram a obtenção de materiais monofásicos foram BC, CC, CB, CA, DC, DB, DA, EC, EA e FC. No entanto, não houve formação de partículas nanométricas como desejado.

### 3.1.3 - Síntese não aquosa do PZT

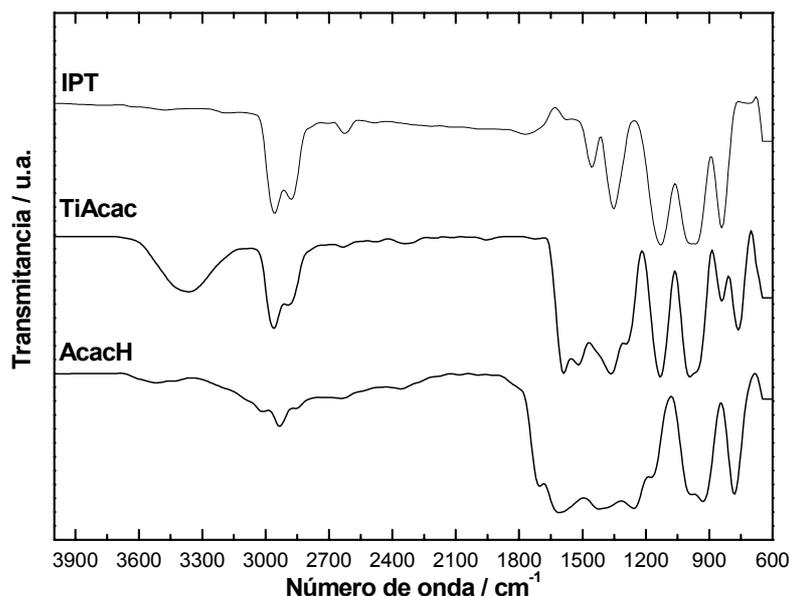
Uma alternativa que vem sendo utilizada para a obtenção de nanopartículas de óxidos é a síntese não aquosa (ou não hidrolítica) de PZT. Como discutido na introdução deste trabalho. Inicialmente serão apresentados os resultados dos estudos os precursores utilizados e posteriormente das amostras obtidas.

Para uma compreensão e para auxiliar na discussão dos resultados a Figura 3.47 apresenta as fórmulas estruturais da acetilacetona, do isopropóxido de titânio (IPT) e do diisopropilacetilacetonato de titânio.



**Figura 3.47:** Fórmulas estruturais de (a) Acetilacetona, (b) IPT e (c) diisopropilacetilacetonato de titânio.

A Figura 3.48 representa os espectros de IV da acetilacetona, do IPT e da mistura destes (representada por TiAcac).



**Figura 3.48:** Espectro na região do IV da acetilacetona, do TiAcac e do IPT.

Pode-se verificar que no caso do espectro da AcacH a banda na região de  $1709\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação  $\text{C}=\text{O}$  característica das cetonas. Quando analisa-se o espectro da amostra TiAcac verifica-se a ausência de bandas na região de  $1700\text{cm}^{-1}$  e a presença destas em  $1589$  e  $1521\text{cm}^{-1}$  correspondentes a deformações axiais  $\text{C}-\text{O}$  e  $\text{C}=\text{C}$  característica da forma enólica do grupo acetilacetato ligado a ao titânio [122,123]. A presença dos picos referentes a ligação  $\text{C}-\text{O}$  em menores números de onda sugerem que houve a complexação do titânio pelo acetilacetato. Isto porque quando tem-se o efeito de ressonância, devido as ligações do acetilacetato, a ligação  $\text{C}=\text{O}$  tem seu comprimento reduzido e diminuindo a frequência de absorção e, portanto, o número de onda.

As fórmulas estruturais do propóxido de zircônio (PZ) e do acetilacetato de zircônio (ZrAcac) são apresentados na Figura 3.49.

O espectro do ZrAcac é apresentado na figura 3.50 e neste verifica-se um comportamento semelhante ao encontrado para o TiAcac. Assim, este resultado sugere que quando o propóxido de zircônio é adicionado a acetilacetona, há formação do ZrAcac.

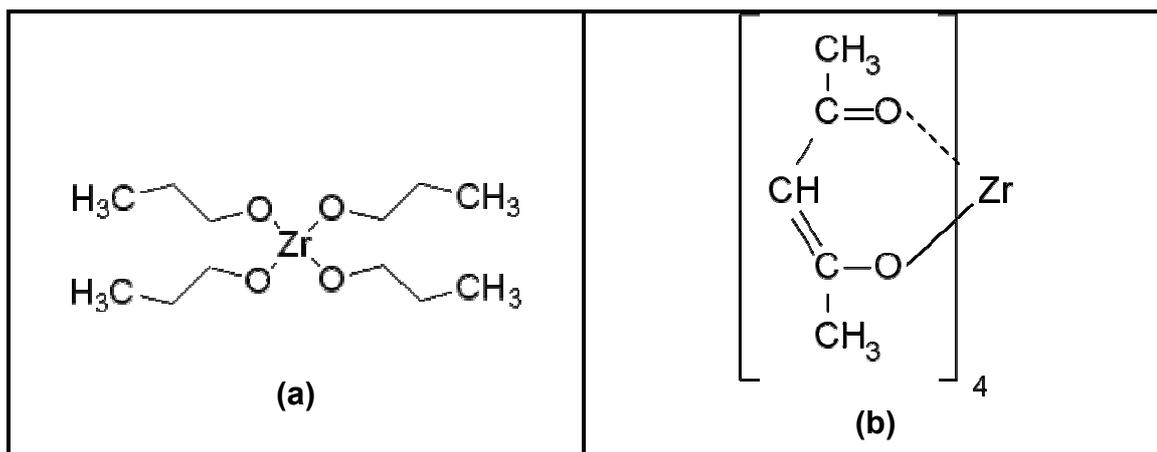


Figura 3.49: Fórmulas estruturais de (a) Propóxido de zircônio e (b)

ZrAcac.

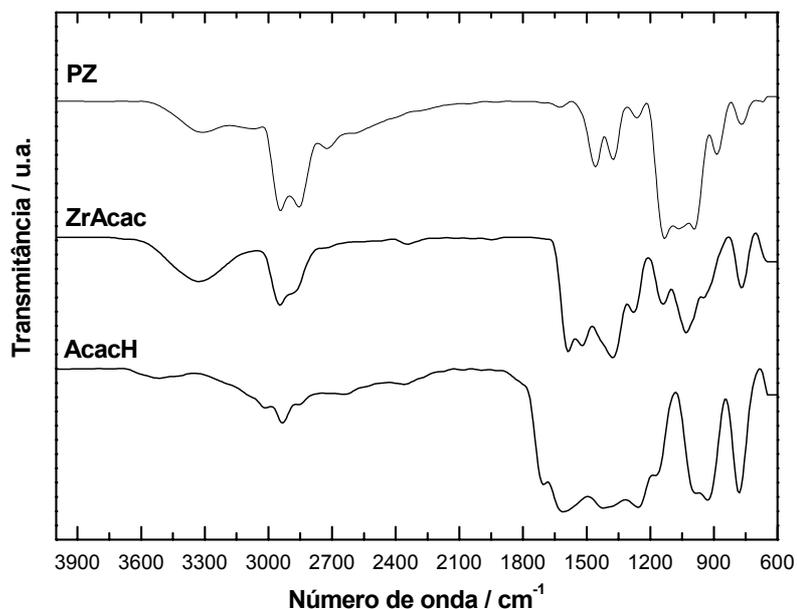
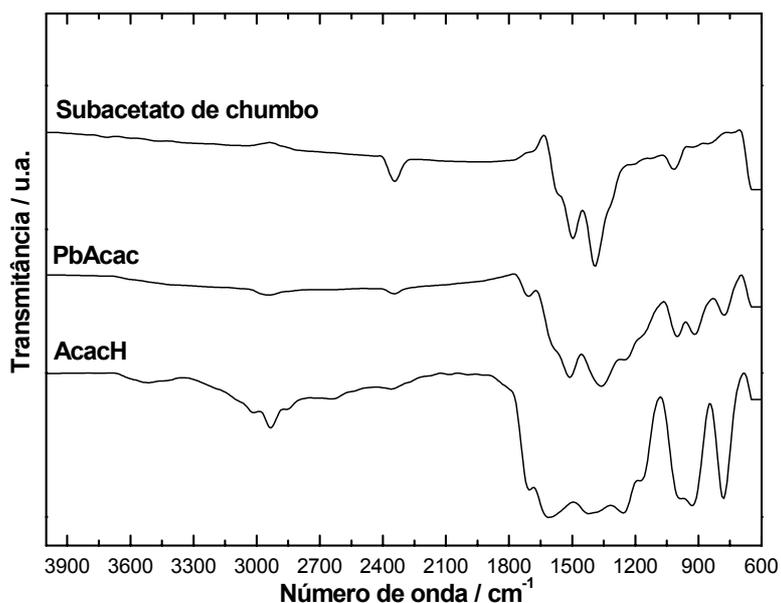


Figura 3.50: Espectro na região do IV da acetilacetona, do ZrAcac e do PZ.

O mesmo procedimento foi realizado para o acetilacetato de chumbo (PbAcac) e os espectros obtidos são representados pela Figura 3.51. Neste caso, a dissolução do subacetato de chumbo em acetilacetona ocorre somente com o aquecimento e ao voltar a temperatura ambiente há precipitação de um pó branco que foi chamado PbAcac.

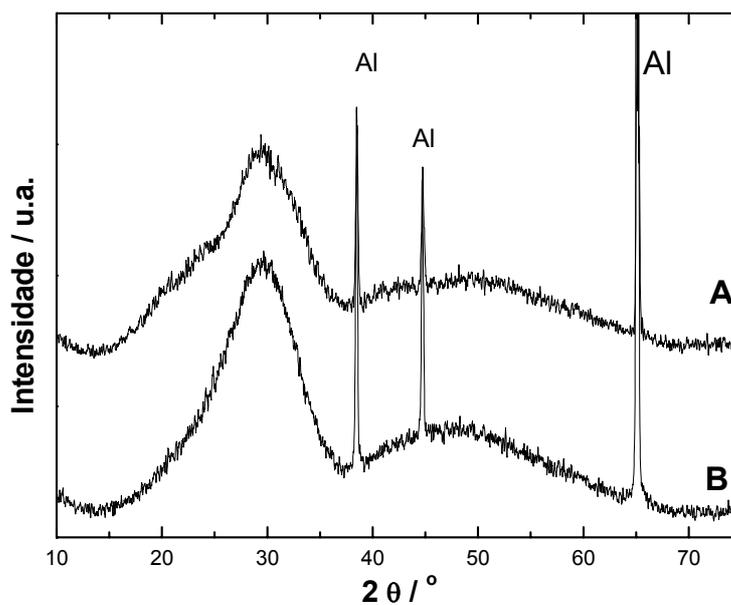


**Figura 3.51:** Espectro na região do IV da acetilacetona, do PbAcac e do acetato de chumbo.

O espectro IV do PbAcac mostra a presença de bandas referentes ao material de partida (subacetato de chumbo) e outras referentes a acetilacetona. Assim sendo o resultado é inconclusivo quanto a formação do acetilacetato de chumbo. Contudo seriam necessárias análises na solução de subacetato de chumbo em acetilacetona para a obtenção de maiores informações.

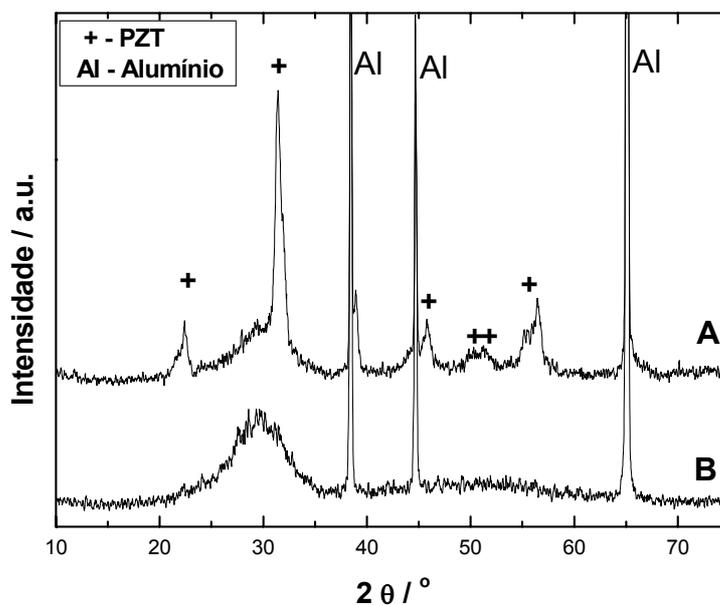
A partir da solução dos precursores de Chumbo, titânio e zircônio em acetilacetona foram realizadas as sínteses do PZT. Os materiais obtidos foram primeiramente analisados por DRX e a Figura 3.52 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras denominadas A e B.

O padrão de difração da amostra A apresentou três picos largos centrados ao redor de 22, 30 e 50° graus. O difratograma da amostra B revelou a presença de dois picos largos na região de  $2\theta = 30$  e 50°. Estes resultados indicam a baixa cristalinidade das amostras e estão de acordo com aqueles obtidos por Garweinter *et al.*[110] onde o material obtido foi chamado de precursor amorfo. Os picos de alumínio presentes nos difratogramas são referentes ao porta-amostras utilizado nas medidas.



**Figura 3.52:** Difratograma de raios X das amostras obtidas via síntese não aquosa.

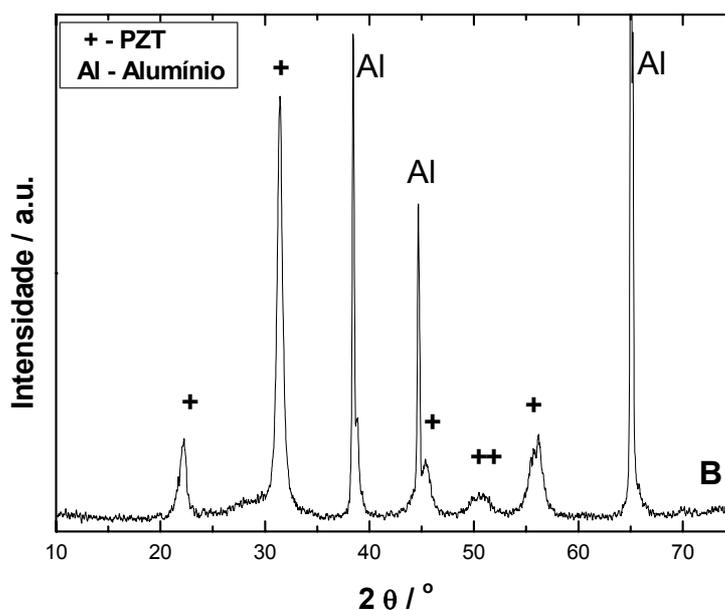
Os materiais foram então tratados termicamente na temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 6 horas e os difratogramas obtidos são representados na Figura 3.53.



**Figura 3.53:** Difratograma de raios X das A e B calcinadas a  $400^\circ\text{C}$ .

O difratograma da amostra A apresentou picos referentes a fase tetragonal de PZT. O padrão de difração da amostra B apresenta um pico alargado na região de  $29^\circ$  o que indica a baixa cristalinidade do material.

A amostra B foi então tratada termicamente a  $400^\circ\text{C}$  por 6 horas e analisada por DRX. O resultado é apresentado na Figura 3.54.



**Figura 3.54:** Difratograma de raios X da amostra B calcinada em  $450^\circ\text{C}$ .

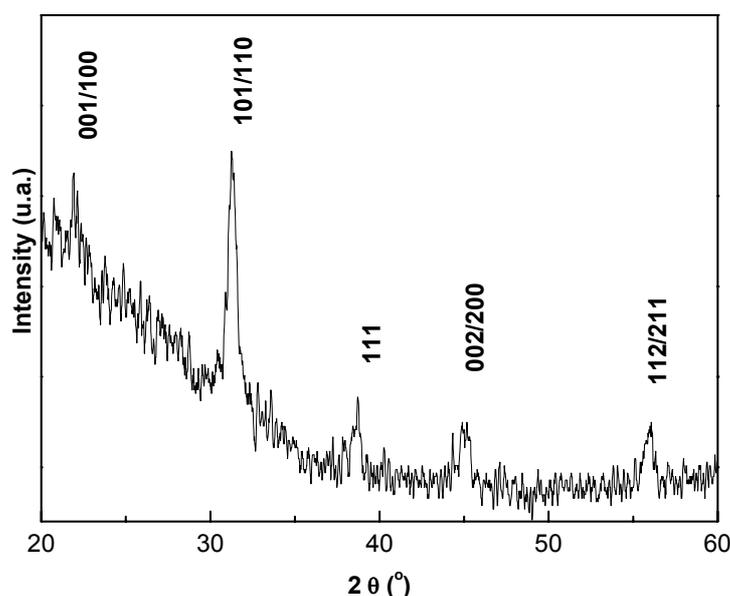
O difratograma obtido apresentou picos de difração referentes a fase PZT.

Estes resultados sugerem que quando usa-se a mistura de ácido oléico e oleilamina como surfactantes a cristalização da amostra ocorre a uma temperatura mais baixa que quando usa-se apenas oleilamina.

### 3.2- $\text{BaTiO}_3$ (BTO)

Como discutido na introdução deste trabalho, outro importante material ferroelétrico é o  $\text{BaTiO}_3$  (BTO). Assim sendo, foram realizados estudos para a obtenção de nanoilhas também deste material. Primeiramente foi preparada uma

amostra com uma camada de resina depositada em substrato de Si(100) (por “spin-coating”), e esta foi submetida à análise por DRX. Esta etapa foi realizada para verificar se há formação da fase desejada de BTO na primeira camada do filme ou se, como no caso do PZT, a resina polimérica reage com o substrato promovendo a segregação de fases. A Figura 3.55 representa o difratograma obtido a partir do filme de BTO de uma camada.



**Figura 3.55:** Difratograma de raios X de um filme de BTO de uma camada tratado em 700°C.

Neste caso as reflexões de Bragg foram indexadas de acordo com a ficha JCPDS número 05-0626 como pertencentes à fase desejada de BTO. Desta forma, não houve a reação da resina com o substrato não havendo segregação de fases. É importante salientar que devido a pequena quantidade de material na superfície do substrato, o difratograma apresenta ruídos, no entanto isso não compromete a análise dos resultados.

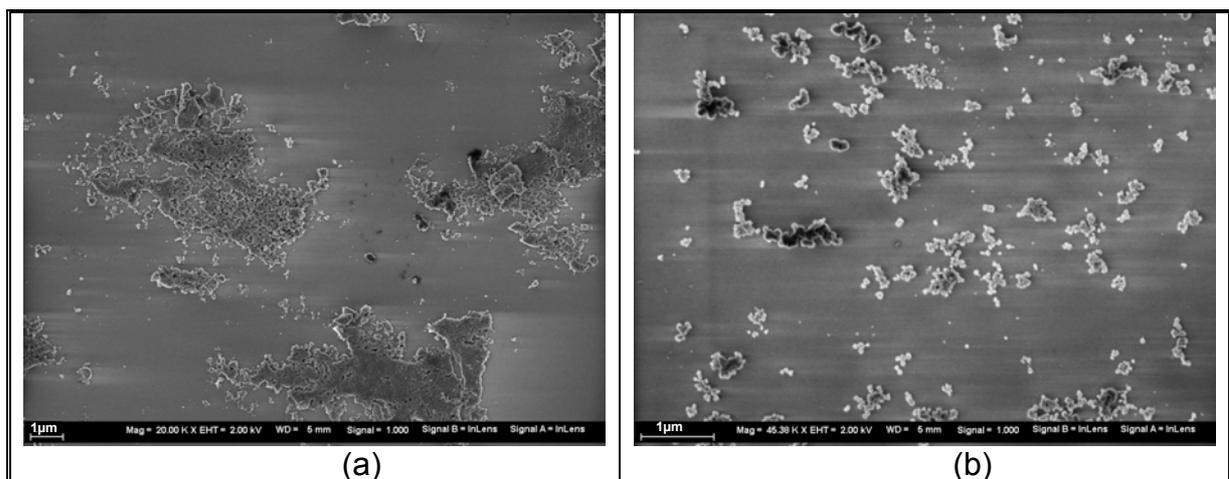
Este resultado sugere que pode-se obter ilhas de BTO sem segregação de fases em substrato de Si(100). Deste modo, foram sintetizadas amostras de BTO

utilizando-se dois métodos distintos de deposição: o método de imersão e de “spin-coating”. A seguir os resultados obtidos serão apresentados e discutidos.

### 3.2.1- Deposição por imersão

A deposição por imersão de resinas de PZT mostrou-se eficiente para a obtenção de nanoilhas, no entanto a reação da resina com o substrato de Si(100) promove a formação de fases deletérias. Como discutido no item 3.1.1.1, quando foram preparados filmes de uma camada em substratos de Si(100) estes apresentam a fase desejada de BTO, sem a presença de fases adicionais. Assim a resina de BTO foi acidificada, sendo que o pH foi ajustado em torno de 3 realizando-se então a deposição por imersão, como descrito no procedimento experimental. É importante salientar que a limpeza dos substratos foi realizada utilizando-se o método de hidrofilição, o qual se mostrou mais eficiente nos estudos apresentados neste trabalho.

A Figura 3.56 (a) e (b) representa as micrografias das amostras obtidas em 15 (BTO15) e 30 (BTO30) minutos.



**Figura 3.56:** Imagens de MEV das amostras obtidas por imersão em substratos de Si(100) (a) por 15 min com aumento de 20000 vezes; (b) por 30 min com aumento de 45000 vezes.

As imagens obtidas mostram que não houve formação de ilhas isoladas, e que tanto em BTO15 quanto em BTO30 houve aglomeração de material. No caso da amostra BTO15, esta apresentou regiões aglomeradas da ordem de micrometros e regiões sem a deposição de material. Já no caso de BTO30 os aglomerados possuem tamanhos menores, mas encontram-se menos espaçados entre si.

Neste caso o aumento do tempo pareceu favorecer a obtenção de amostras que apresentem ilhas isoladas. Vale ressaltar que nos estudos com o PZT em substratos de Si(100) os melhores resultados foram com a resina acida (pH=1), já no caso das resinas de BTO, o pH de aproximadamente 3 foi o menor alcançado sem que houvesse precipitação da resina polimérica. Acredita-se então que possam ser realizados estudos futuros em maiores tempos de imersão que poderão levar a formação de ilhas.

### 3.2.2 - Deposição por “spin-coating”

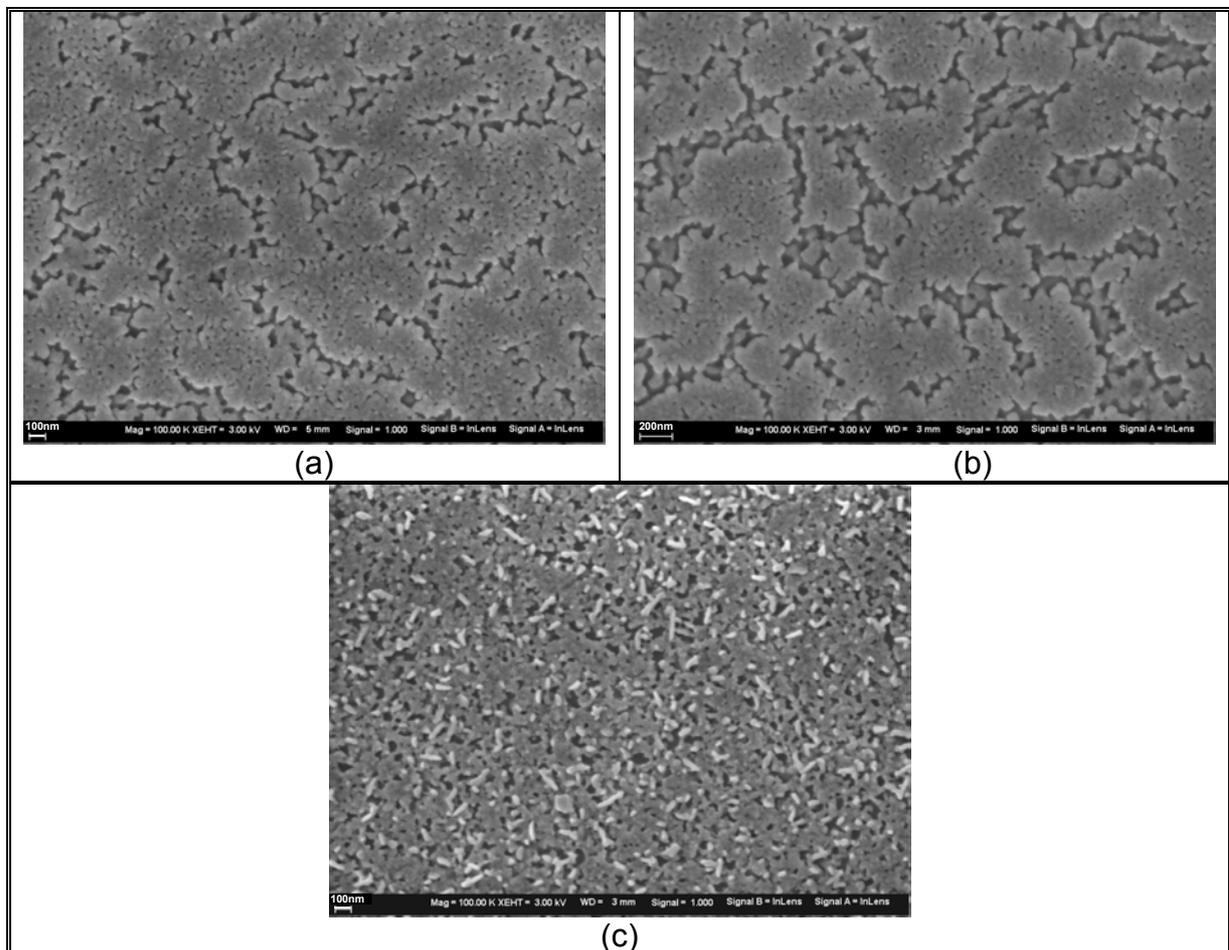
Foram realizadas deposições de filmes de uma camada com diferentes viscosidades com o intuito de obter-se filmes ultrafinos baseando-se no método “self-patterning” onde o tratamento térmicos proporcionariam a formação de ilhas ao longo do substrato. Desta forma foram sintetizados filmes de uma camada com resinas variando-se a viscosidade em torno de 16, 12 e 7mPa.s, já que a espessura do filme tende a diminuir com a diminuição da viscosidade quando utiliza-se o método de deposição por “spin-coating”. As amostras sintetizadas foram submetidas a análise por elipsometria sendo que os resultados de espessura média obtidos estão indicados na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Resultados da espessura dos filmes de BTO com a proporção de AC:Metal de 3:1.

Viscosidade (mPa.s)	16	12	7
Espessura média (nm)	115	100	92

Esta tabela mostra que existe uma correlação entre a viscosidade das resinas poliméricas e a espessura dos filmes. Desta forma, tem-se a formação de um filme menos espesso com a diminuição da viscosidade, o que era esperado, pois concorda com resultados obtidos por Zanetti no estudo de filmes de  $\text{SrTiO}_3$  [124]. Assim sendo, foram feitas imagens de MEV com o intuito de verificar a morfologia e a homogeneidade dos filmes obtidos.

As micrografias obtidas estão representadas pela Figura 3.57 (a), (b) e (c) sendo das amostras de 16, 12 e 7mPa.s, respectivamente.



**Figura 3.57:** Imagens de MEV com aumento de 100000 vezes das amostras de BTO obtidas com as viscosidades (a) 16mPa.s; (b) 11mPa.s e (c) 7mPa.s.

Pôde-se notar que em todos os casos o filme foi formado ao longo de todo substrato. Nas figuras 3.47b(a) e (b), verifica-se a formação de partículas menores ao longo dos substratos sob as quais crescem regiões de partículas coalescidas e estas regiões tornam-se maiores quanto mais alta é a viscosidade da resina. No entanto, quanto mais diluída a resina há a formação de partículas que coalescem, e notam-se poros na superfície do filme. Assim sendo as viscosidades 7 e 11 foram escolhidas para estudos de outras variáveis, que serão apresentadas a seguir.

Como discutido nos resultados do PZT, uma maneira de se diminuir a concentração de cátions metálicos na resina sem, no entanto variar a viscosidade foi o aumento da relação entre AC e cátions metálicos (que a princípio foi 3:1) levando a um aumento de material orgânico. Um outro dado importante a ser salientado, é que em viscosidades muito baixas tem-se a formação de filmes heterogêneos. Desta forma foram sintetizadas amostras com resinas onde a relação AC: metal foram, 6:1 (R6), 9:1 (R9) e 12:1 (R12) com o intuito de obter-se filmes finos e que estas espessuras estejam abaixo de valores críticos para que ao serem submetidos a tratamentos térmicos se separem em ilhas com estreitas distribuições de tamanho (método “self-patterning”).

Os filmes tratados termicamente foram analisados por elipsometria e as espessuras medidas destes são mostradas na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5:** Espessura (nm) dos filmes de BTO obtidos com as resinas R6, R9 e R12.

<b>Resina</b>	<b>R6</b>	<b>R9</b>	<b>R12</b>
<b>Viscosidade (mPa.s)</b>			
7	50	40	35
11	57	46	38

Neste caso, também tem-se a formação de filmes de menor espessura quanto menor a viscosidade. Com o aumento de material orgânico tem-se uma diminuição das espessuras das amostras. Isso ocorre quando mantem-se a mesma

viscosidade das resinas e aumenta-se a quantidade de material orgânico pois a concentração de cátions metálicos será menor e portanto, uma menor quantidade de BTO será depositada levando a formação filmes menos espessos. Vale ressaltar que o material orgânico é degradado durante o tratamento térmico.

As amostras foram submetidas a análise de MEV e as imagens obtidas estão representadas nas Figuras 3.48, 3.49 e 3.50.

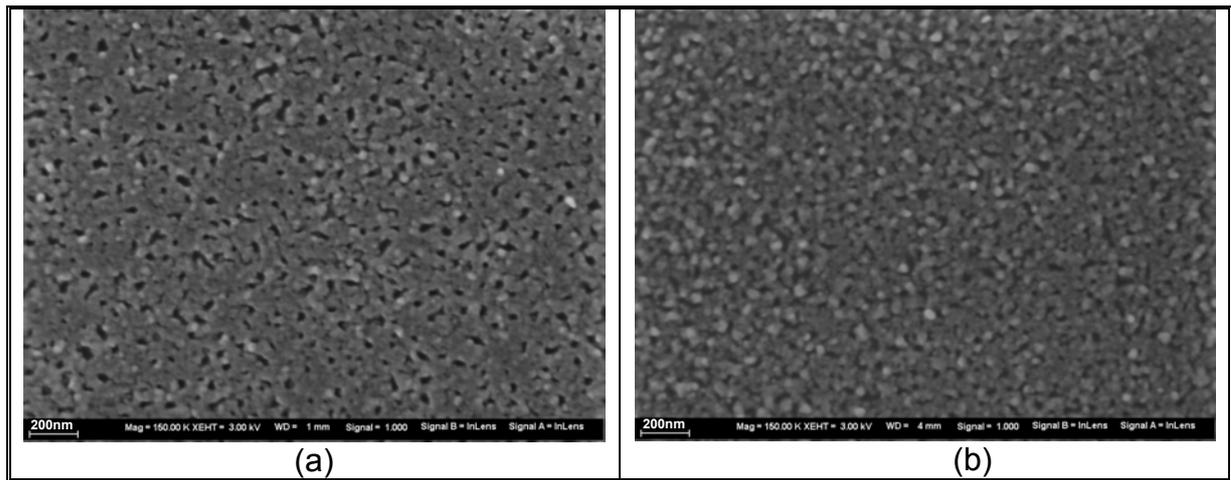
A Figura 3.58 apresenta imagens das amostras obtidas com R6 e com viscosidade (a) 7mPa.s (R6-7) e (b) 11mPa.s (R6-11). A principal diferença entre os filmes obtidos é quanto a quantidade e tamanho dos poros formados, já que a amostra R67 apresenta poros maiores. Nos dois casos ocorre a coalescência das partículas, na amostra R6-11 a imagem indica uma morfologia semelhante a R6-7 mas com o crescimento de partículas na superfície.

As imagens obtidas analisando-se as amostras sintetizadas utilizando-se R9 com variação da viscosidade estão apresentadas na Figura 3.59, onde (a) 7mPa.s (R97) e (b) 11mPa.s (R911). Uma análise das imagens indica que há uma maior formação de poros na amostra R97 que em R911.

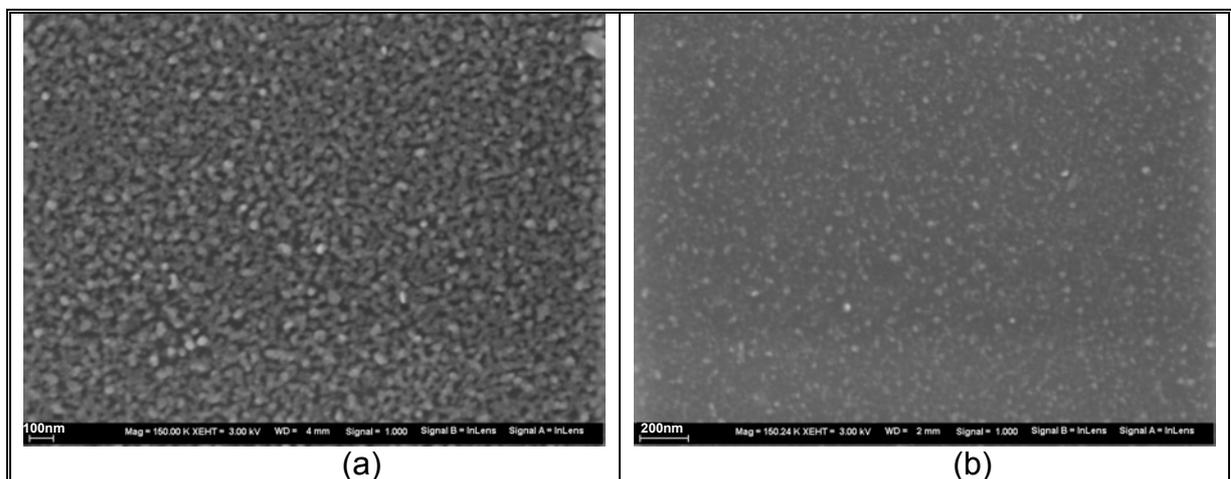
Nas imagens de MEV obtidas das amostras R127 e R1211, representadas pela Figura 3.60, pode-se observar que não houve a formação de ilhas. No entanto, as partículas tornam-se menores quando aumenta-se a quantidade de material orgânico e observa-se uma menor coalescência entre as mesmas.

Estudos acerca da instabilidade de filmes ultrafinos mostram que a formação de ilhas ocorre devido a poros formados nos filmes, os quais crescem com o tratamento térmico e causam uma “quebra” nos mesmos [70]. Além disso, Seifert et al. verificaram que um aumento na temperatura de calcinação dos filmes ultrafinos pode levar a formação de ilhas [70]. Neste caso, acredita-se que um estudo acerca da temperatura de calcinação do filmes de BTO aqui estudados possa levar a formação das nanoilhas. Este estudo não será realizado com o PZT devido a volatilidade do chumbo em altas temperaturas.

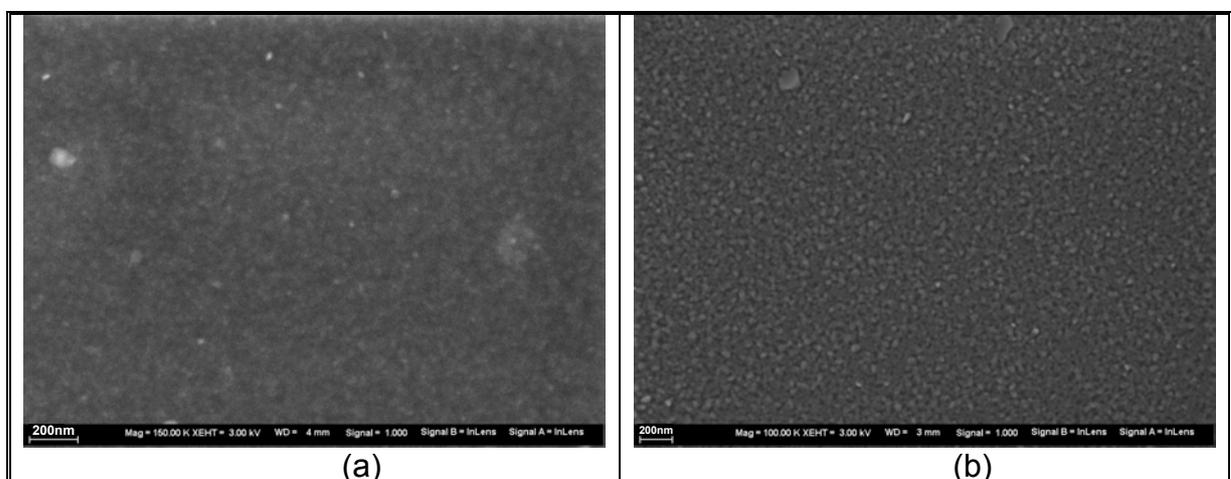
Assim sendo, o próximo passo dos estudos com o BTO foi a variação da temperatura de síntese.



**Figura 3.58:** Imagens de MEV da amostra obtida com R6 com viscosidade (a) 7mPa.s; (b) 11mPa.s.



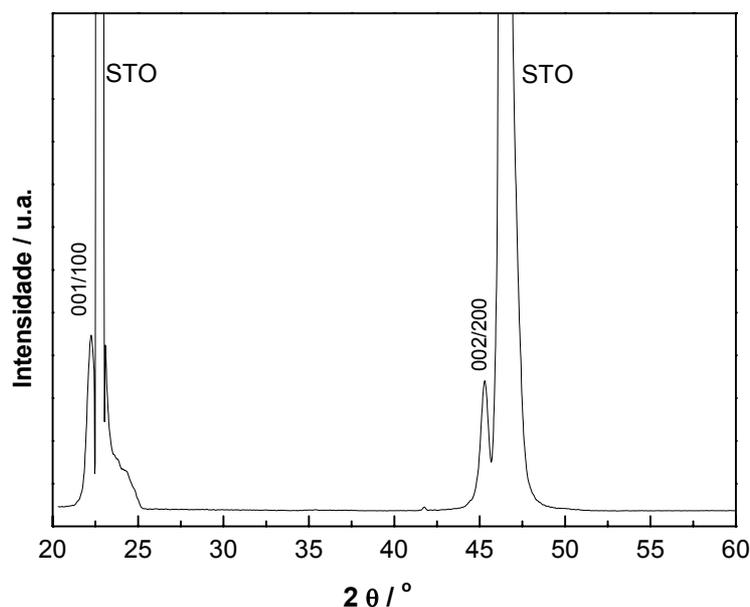
**Figura 3.59:** Imagens de MEV da amostra obtida com R9 com viscosidade (a) 7mPa.s; (b) 11mPa.s.



**Figura 3.60:** Imagens de MEV da amostra obtida com R12 com viscosidade (a) 7mPa.s; (b) 11mPa.s.

Os estudos em temperaturas acima de 700°C foram realizados em substratos de STO e as resinas 3:1 e 12:1. Este substrato foi escolhido devido a sua estabilidade nas temperaturas aqui utilizadas. Os filmes de uma camada foram depositados pelo método de “spin-coating” e as temperaturas de calcinação foram 700, 100, 1100 e 1200°C.

As amostras calcinadas em 700°C foram analisadas por DRX. O difratograma da amostra obtida com R3 é apresentado na Figura 3.61.



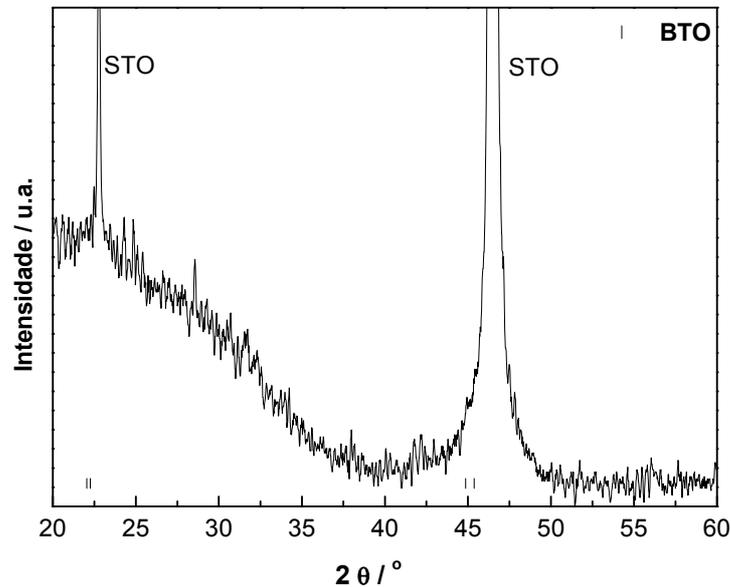
**Figura 3.61:** Difratograma de raios X de um filme de BTO de uma camada em substrato de STO tratado em 700°C.

As reflexões de Bragg foram indexadas como pertencentes à fase desejada de BTO (ficha JCPDS número 05-0626), onde apenas os picos referentes a aos planos 001/100 e 002/200 foram identificados, o que indica a orientação do filme. Os picos intensos do substrato (indicados como STO na figura) ocorrem devido a baixa espessura do filme.

A Figura 3.62 representa o difratograma de raios X da amostra obtida com R12.

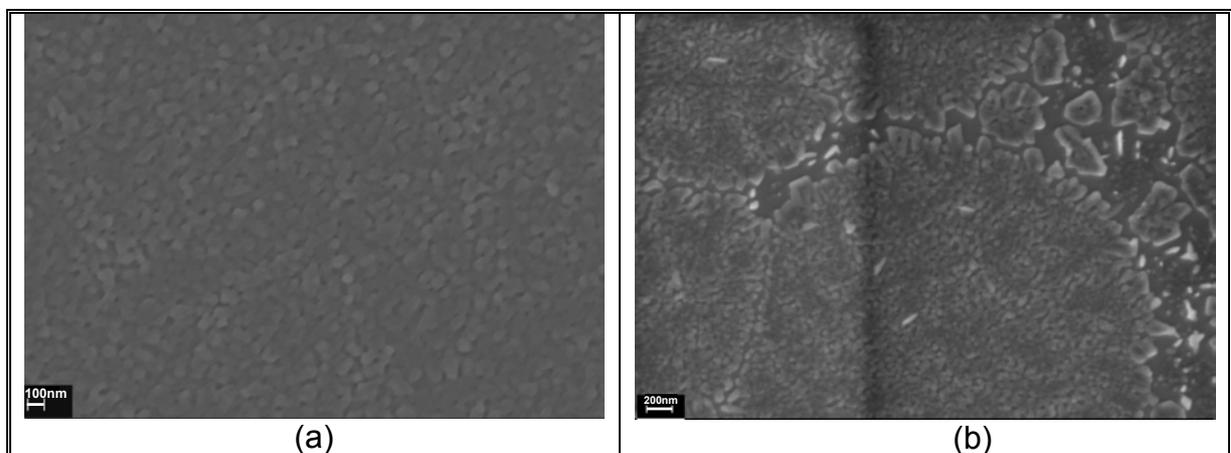
Neste caso, apenas os picos do substrato de STO(100) foram observados. Os ângulos onde os planos 001/100 e 002/200 difratam foram

marcados por | na figura. No entanto, não foi possível observar os picos do BTO devido a baixa espessura do filme. Os resultados obtidos em Si(100) sugerem que esta espessura seja da ordem de 35nm.



**Figura 3.62:** Difratoograma de raios X de um filme de BTO de uma camada em substrato de STO tratado em 700°C.

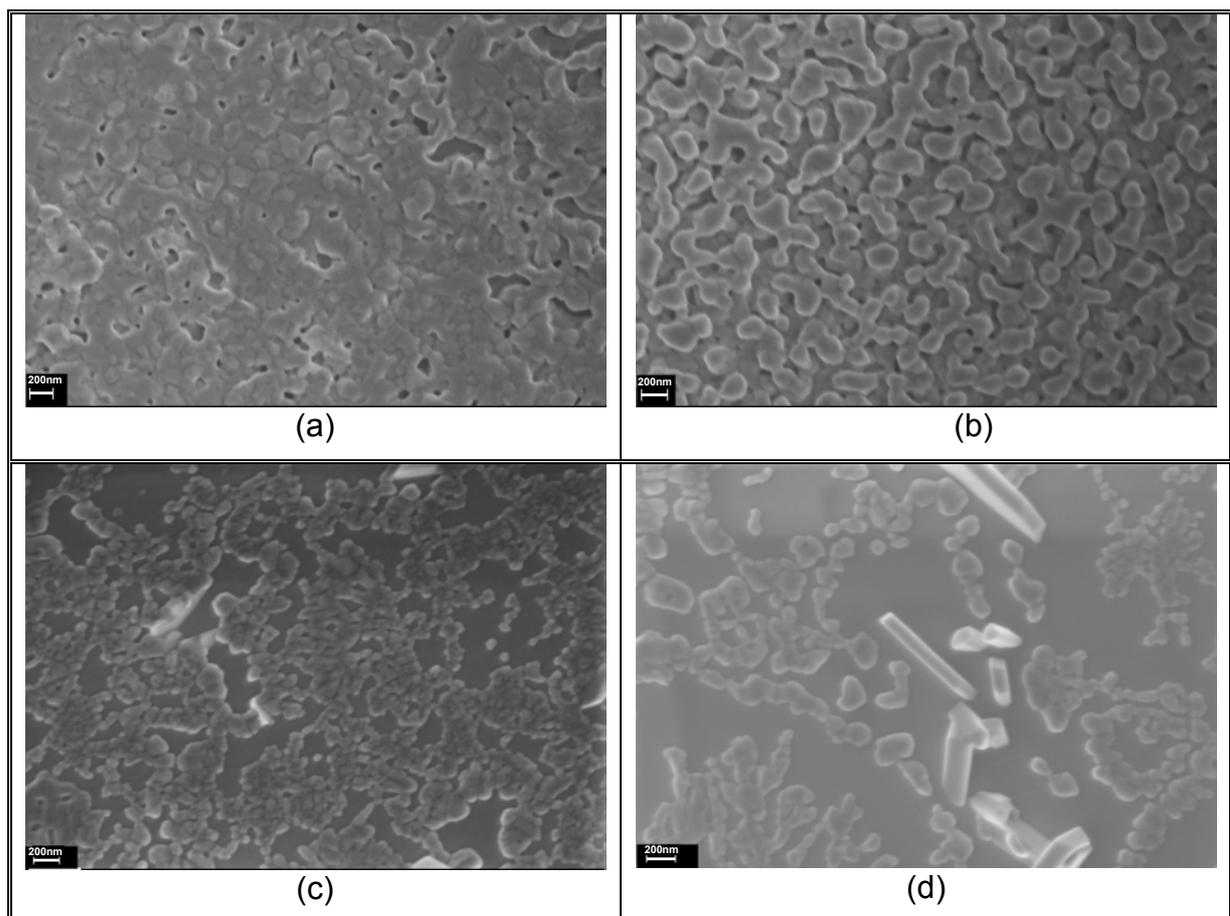
As amostras foram então analisadas por MEV para análise da morfologia das mesmas. A Figura 3.63 apresenta as micrografias das amostras obtidas com R3 e R12 a 700°C.



**Figura 3.63:** Imagens de MEV da amostra obtida em substrato de STO a 700°C (a) R3; (b) R12.

O filme obtido com R3 (a) apresentou-se homogêneo e houve cobertura de todo o substrato. Já no caso da amostra obtida com R12, esta apresentou a formação de um filme heterogêneo no qual verificou-se a formação de regiões com maiores concentrações de material e regiões onde há descontinuidade no filme. Isto ocorre devido a R12 ser mais rica em materiais orgânicos que são eliminados durante a calcinação.

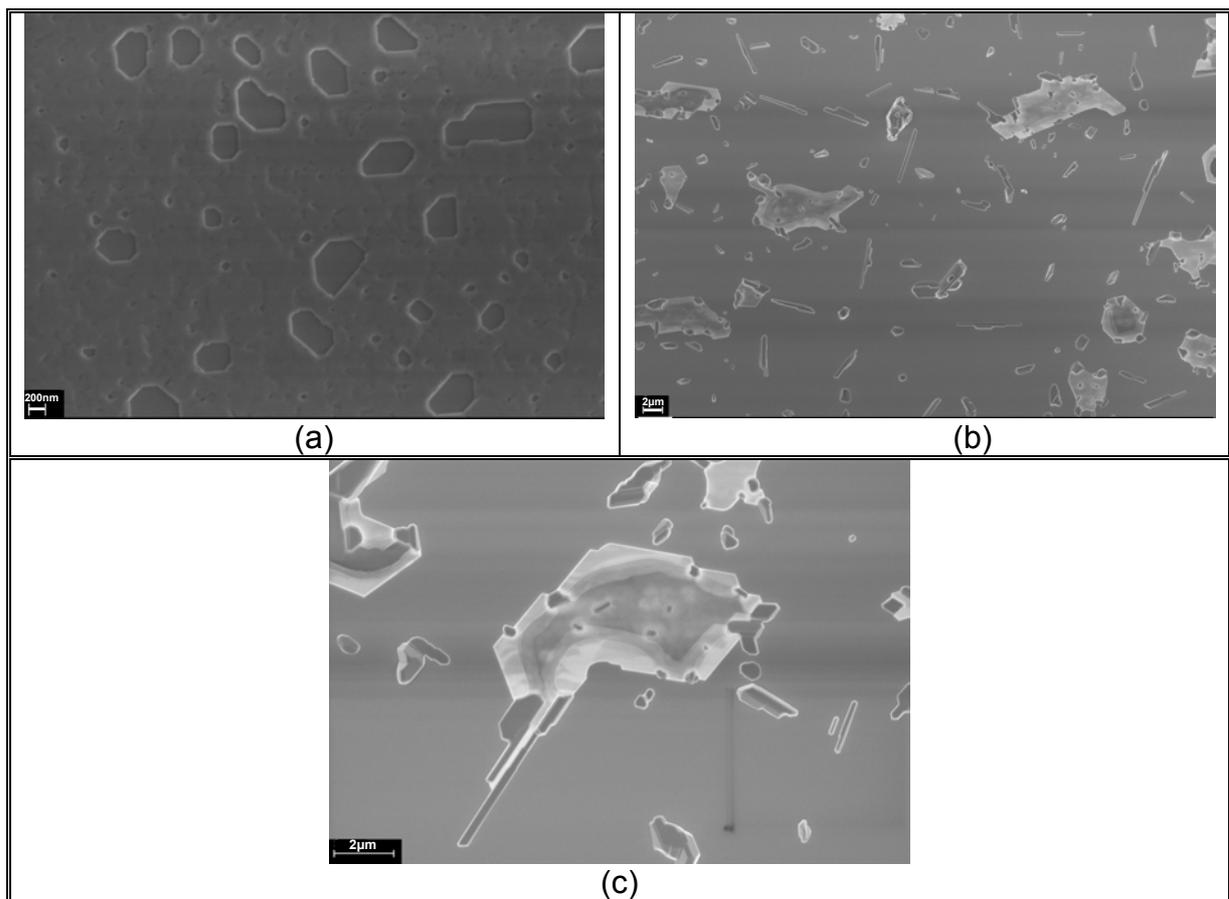
A Figura D apresenta as micrografias das amostras obtidas em 1000°C. No caso de R3 (Figura 3.64 (a) e (b)) tem-se a coalescência dos grãos, que fica mais evidente quando compara-se a Figura 3.64(a) com 3.63(a), além do aumento dos poros quando aumenta-se a temperatura. Também foi possível constatar duas regiões, uma mais homogênea e outra com grãos coalescidos, porem separados.



**Figura 3.64:** Imagens de MEV da amostra obtida em substrato de STO a 1000°C (a) R3; (b)R12.

Ao analisar-se a Figura 3.64C (c) e (d), pode-se observar que as partículas também estão coalescidas, entretanto estas não cobrem todo o substrato, gerando regiões sem a presença de material ao longo do mesmo. Também pode-se verificar a presença de algumas partículas alongadas, em forma de bastões.

As micrografias das amostras obtidas a 1100°C são apresentadas na Figura 3.65.

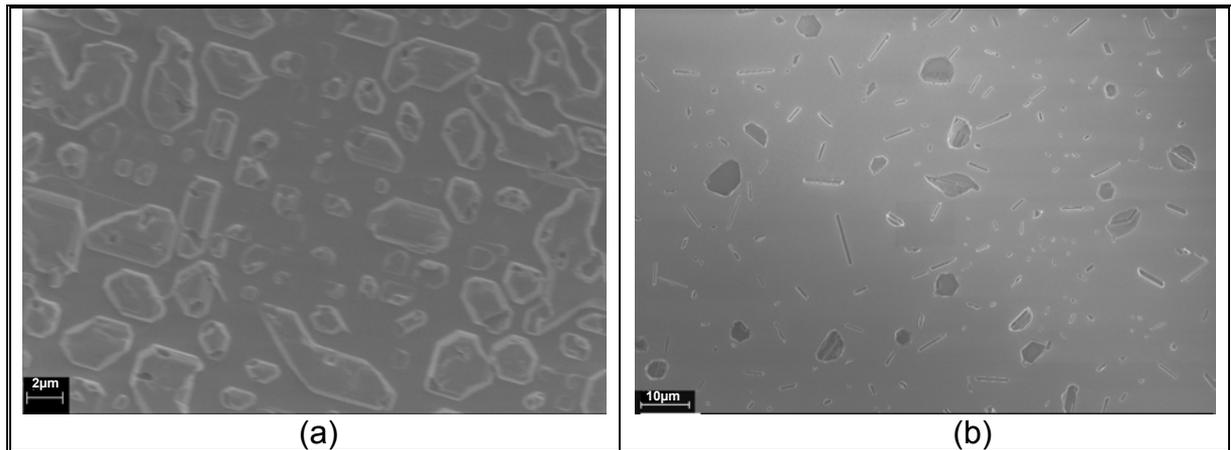


**Figura 3.65:** Imagens de MEV da amostra obtida em substrato de STO a 1100°C (a) R3; (b)R12.

A Figura 3.65(a) mostra um alisamento na superfície do filme obtido com R3, além do crescimento dos poros. Já as micrografias apresentadas pelas Figuras 3.65 (b) e (c) mostram a formação de aglomerados de material com tamanhos variados, mas que chegam até 6 µm e também a presença de partículas alongadas.

Com o aumento da temperatura a 1200°C foram obtidas amostras cujas micrografias são representadas pela Figura 3.66.

A micrografia da amostra obtida com R3, houve um crescimento dos poros e a formação de ilhas. Já a amostra obtida com R12 apresenta um aumento de partículas alongadas.



**Figura 3.66:** Imagens de MEV da amostra obtida em substrato de STO a 1200°C (a) R3; (b)R12.

Os resultados obtidos para as amostras preparadas com R3 mostram o crescimento dos poros com o aumento da temperatura até que em 1200°C houve a formação de ilhas micrométricas. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtido por Sheifert et al.[70] em filmes de  $\text{PbTiO}_3$ . Já os resultados obtidos com R12 mostraram que a “quebra” do filme já começa na temperatura de 1000°C, no entanto com o aumento da temperatura há formação de partículas micrométricas tanto quanto ao tamanho como quanto a morfologia.

### 3.3 – Discussão Geral

Neste trabalho foram testadas duas maneiras distintas de obtenção de nanoilhas, uma utilizando-se resinas poliméricas e outra obtendo-se em um primeiro

---

momento nanopartículas para posteriormente depositar-se estas para obter-se as nanoilhas.

No primeiro caso estudou-se o PZT e o BTO, realizou-se estudos como diluição e variação da relação AC: cátion metálico, método de deposição da resina polimérica. Neste caso os melhores resultados foram obtidos com a deposição por imersão.

No segundo caso dois métodos foram estudados, a síntese hidrotermal e a síntese não aquosa. A síntese hidrotermal permitiu a obtenção de materiais com a fase de PZT tetragonal e as partículas formadas são da ordem de micrometros. Já a síntese não aquosa permitiu a obtenção de um precursor que cristaliza-se em baixas temperaturas, sendo um resultado promissor para a obtenção de nanoilhas de PZT.

## CAPÍTULO 4

### Conclusões

Com base nos resultados descritos neste trabalho, pode-se concluir que no caso da síntese pelo MPC utilizando-se a deposição por “spin-coating”, tanto a diluição da resina polimérica quanto o aumento da relação AC:Metal, não foram eficientes para a obtenção de nanoilhas. No primeiro caso, houve formação de amostras com regiões de distintas concentrações de partículas. Já no segundo caso houve a formação de filmes contínuos.

A deposição da resina polimérica por imersão mostrou que é possível a formação de nanoilhas com tamanho e distribuição uniforme utilizando-se resinas poliméricas obtidas pelo método de polimerização de complexos.

A deposição de resinas de PZT com pHs ácidos e neutros, por imersão, em substratos de STO apresentou formação de aglomerados. Já em substratos de MgO a deposição possibilitou a formação de filmes contínuos.

A deposição por imersão de resinas de BTO (pH~3) em substratos de Si(100) possibilitou a formação de partículas aglomeradas. Já a deposição por “spin-coating” nas diferentes viscosidades e relações AC:Metal utilizadas apresentaram a formação de filmes contínuos os quais em alguns casos apresentaram grandes quantidades de poros. Com uso de temperaturas acima de 1000°C foram obtidas ilhas micrométricas de BTO.

A síntese de pós de PZT por tratamento hidrotermal, permitiu o estudo de condições de síntese e verificou-se a formação de materiais com a fase desejada, no entanto, serão necessários mais estudos para a obtenção de nanopartículas.

A síntese não aquosa aqui apresentada possibilitou a obtenção de um precursor de PZT de baixa cristalinidade e este foi cristalizado a temperaturas menores que aquelas reportadas na literatura.

### **Sugestões para Trabalhos Futuros**

- ⇒ Estudos sobre a deposição por imersão, variando-se o pH das resinas e tempos de deposição.
- ⇒ Síntese de pós de PZT por tratamento hidrotermal variando-se tempo e temperatura para a obtenção de nanopartículas.
- ⇒ Maiores estudos acerca da síntese não aquosa do PZT, utilizando técnicas de microscopia para a caracterização das amostras, além de testes com diferentes surfactantes.

## CAPÍTULO 5

### Referências Bibliográficas

1. HAERTLING, G.H.; "Ferroelectric ceramics: History and technology". J. Am. Ceram. Soc., 82(4): 797, 1999.
2. LUTHI, R.; HAEFKE, H.; MEYER, K.P.; MEYER, E.; HOWALD, L. & GUNTHERODT, H.J.; "Surface and Domain-Structures of Ferroelectric-Crystals Studied with Scanning Force Microscopy". J. Appl. Phys., 74(12): 7461, 1993.
3. MOULSON, A. J. & HERBERT, J., "Electroceramics Materials, Properties, Applications". 2ª Ed. John Wiley and Sons Inc., 2003.
4. FIEDZIUSZKO, S.J.; HUNTER, I.C.; ITOH, T.; KOBAYASHI, Y.; NISHIKAWA, T.; STITZER, S.N. & WAKINO, K.; "Dielectric materials, devices, and circuits". IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 50(3): 706, 2002.
5. ZANETTI, S.M. "Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> e SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Obtidos por Método Químico". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 100p.
6. HARNAGEA C., "Local piezoelectric response and domain structures in ferroelectric thin films investigated by voltage-modulated force microscopy". Universidade Halle-Wittenberg 2001 PhD thesis.
7. PONTES, F.M.L. "Filmes Finos de (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> para Capacitores de Alta Densidade em Memórias". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 151p.
8. SPALDIN, N.A.; "Fundamental size limits in ferroelectricity". Science, 304(5677): 1606, 2004.
9. SHAW, T.M.; TROLIER-MCKINSTRY, S. & MCINTYRE, P.C.; "The properties of ferroelectric films at small dimensions". Annu. Rev. Mater. Sci., **30**: 263, 2000.
10. WANG, Y.G.; ZHONG, W.L. & ZHANG, P.L.; "Lateral Size Effects on Cells in Ferroelectric-Films". Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 51(23): 17235, 1995.
11. ZHANG, Y.; ZHOU, Q.F.; CHAN, H.L.W. & CHOY, C.L.; "Conducting lanthanum nickel oxide as electrodes for lead zirconate titanate films". Thin Solid Films, 375(1-2): 87, 2000.
12. WU, T.B. & SHY, H.J.; "Deposition and properties of highly (100)-oriented barium titanate thin films on LaNiO<sub>3</sub> electrode". Ceramics International, 26(6): 599, 2000.
13. CHRISTEN, H.M.; KNAUSS, L.A. & HARSHAVARDHAN, K.S.; "Field-dependent dielectric permittivity of paraelectric superlattice structures". Mater. Sci. Eng., B, 56(2-3): 200, 1998.
14. NUNES, M.S.J.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; DUBOC, N.M.; LONGO, E. & VARELA, J.A.; "Microstructural and ferroelectric properties of PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

- thin films prepared by the polymeric precursor method". *Mater. Lett.*, 49(6): 365, 2001.
15. CHIANG, Y.M.; BIRNIE D.P. III, KINGERY, W.D. *Physical ceramics. : Principles for ceramic science and engineering* Nova Iorque, John Wiley and Sons Inc., 1997.
  16. BHALLA, A.S.; GUO, R.Y. & ROY, R.; "The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology". *Mater. Res. Innov.*, 4(1): 3, 2000.
  17. SCHWARTZ, R.W.; "Chemical solution deposition of perovskite thin films". *Chem. Mat.*, 9(11): 2325, 1997.
  18. LEITE, E.R. "Nanocrystals Assembled from the Bottom Up" *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. H. S. Nalwa, 6 537 2004.
  19. FONG, D.D.; STEPHENSON, G.B.; STREIFFER, S.K.; EASTMAN, J.A.; AUCIELLO, O.; FUOSS, P.H. & THOMPSON, C.; "Ferroelectricity in ultrathin perovskite films". *Science*, 304(5677): 1650, 2004.
  20. ALEXE, M.; HARNAGEA, C.; ERFURTH, W.; HESSE, D. & GOSELE, U.; "100-nm lateral size ferroelectric memory cells fabricated by electron-beam direct writing". *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 70(3): 247, 2000.
  21. AHN, C.H.; RABE, K.M. & TRISCONI, J.M.; "Ferroelectricity at the nanoscale: Local polarization in oxide thin films and heterostructures". *Science*, 303(5657): 488, 2004.
  22. FERRIS, J.H.; LI, D.B.; KALININ, S.V. & BONNELL, D.A.; "Nanoscale domain patterning of lead zirconate titanate materials using electron beams". *Appl. Phys. Lett.*, 84(5): 774, 2004.
  23. JIANG, B.; PENG, J.L.; BURSILL, L.A. & ZHONG, W.L.; "Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO<sub>3</sub>". *J. Appl. Phys.*, 87(7): 3462, 2000.
  24. MURALT, P.; "Ferroelectric thin-films - The emancipation of ferroelectricity". *Nature Materials*, 6(1): 8, 2007.
  25. ROELOFS, A.; SCHNELLER, I.; SZOT, K. & WASER, R.; "Piezoresponse force microscopy of lead-titanate nanograins possibly reaching the limit of ferroelectricity". *Appl. Phys. Lett.*, 81(27): 5231, 2002.
  26. JUNQUERA, J. & GHOSEZ, P.; "Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films". *Nature*, 422(6931): 506, 2003.
  27. MEYER, B. & VANDERBILT, D.; "Ab initio study of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> surfaces in external electric fields". *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 6320(20), 2001.
  28. GHOSEZ, P. & RABE, K.M.; "Microscopic model of ferroelectricity in stress-free PbTiO<sub>3</sub> ultrathin films". *Appl. Phys. Lett.*, 76(19): 2767, 2000.
  29. ISHIKAWA, K.; NOMURA, T.; OKADA, N. & TAKADA, K.; "Size effect on the phase transition in PbTiO<sub>3</sub> fine particles". *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 35(9B): 5196, 1996.
  30. BRAZIER, M.; MCELFRISH, M. & MANSOUR, S.; "Origin of anomalous polarization offsets in compositionally graded Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films". *Appl. Phys. Lett.*, 74(2): 299, 1999.

31. SHIMADA, Y.; INOUE, A.; NASU, T.; NAGANO, Y.; MATSUDA, A.; ARITA, K.; UEMOTO, Y.; FUJII, E. & OTSUKI, T.; "Time-dependent leakage current behavior of integrated Ba<sub>0</sub>-7Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> thin film capacitors during stressing". Jpn. J. Appl. Phys. Part1, 35(9B): 4919, 1996.
32. CHEN, P.C.; MIKI, H.; SHIMAMOTO, Y.; MATSUI, Y.; HIRATANI, M. & FUJISAKI, Y.; "Effects of post-annealing temperatures and ambient atmospheres on the electrical properties of ultrathin (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> capacitors". Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 37(9B): 5112, 1998.
33. JOSEPH, J.; VIMALA, T.M.; SIVASUBRAMANIAN, V. & MURTHY, V.R.K.; "Structural investigations on Pb(ZrxT1-x)O-3 solid solutions using the X-ray Rietveld method". J. Mater. Sci., 35(6): 1571, 2000.
34. RAGINI; RANJAN, R.; MISHRA, S.K. & PANDEY, D.; "Room temperature structure of Pb(ZrxTi1-xO3) around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study". J. Appl. Phys., 92(6): 3266, 2002.
35. WILKINSON, A.P.; XU, J.; PATTANAİK, S. & BILLINGE, S.J.L.; "Neutron scattering studies of compositional heterogeneity in sol-gel processed lead zirconate titanates". Chem. Mat., 10(11): 3611, 1998.
36. YAMAMOTO, T.; "Ferroelectric properties of the PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system". Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 35(9B): 5104, 1996.
37. JUNG, D.J.; MORRISON, F.D.; DAWBER, M.; KIM, H.H.; KIM, K. & SCOTT, J.F.; "Effect of microgeometry on switching and transport in lead zirconate titanate capacitors: Implications for etching of nano-ferroelectrics". J. Appl. Phys., 95(9): 4968, 2004.
38. LEE, E.J.H.; PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; ARAUJO, E.B. & EIRAS, J.A.; "Preparation and properties of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> thin films produced by the polymeric precursor method". J. Mater. Sci. Lett., 19(16): 1457, 2000.
39. HU, M.Z.C.; KURIAN, V.; PAYZANT, E.A.; RAWN, C.J. & HUNT, R.D.; "Wet-chemical synthesis of monodispersed barium titanate particles - hydrothermal conversion of TiO<sub>2</sub> microspheres to nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>". Powder Technol., 110(1-2): 2, 2000.
40. GANGULI, D. & CHATTERJEE, M. *Ceramic powder preparation: a handbook*. Boston, Kluwer Academic Publishers, 1997.221p.
41. JOSHI, U.A.; YOON, S.H.; BAIK, S.G. & LEE, J.S.; "Surfactant-free hydrothermal synthesis of highly tetragonal barium titanate nanowires: A structural investigation". J. Phys. Chem. B, 110(25): 12249, 2006.
42. CAMARGO, E. R., "Síntese do Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>, (PMN) utilizando niobato de magnésio preparado pelo método pechini modificado", Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar,1998. Dissertação de Mestrado
43. KALININ, S.V.; BONNELL, D.A.; ALVAREZ, T.; LEI, X.; HU, Z.; FERRIS, J.H.; ZHANG, Q. & DUNN, S.; "Atomic polarization and local reactivity on ferroelectric surfaces: A new route toward complex nanostructures". Nano Letters, 2(6): 589, 2002.
44. PARUCH, P.; TYBELL, T. & TRISCONE, J.M.; "Nanoscale control of ferroelectric polarization and domain size in epitaxial Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O-3 thin films". Appl. Phys. Lett., 79(4): 530, 2001.

45. TYBELL, T.; AHN, C.H. & TRISCONI, J.M.; "Control and imaging of ferroelectric domains over large areas with nanometer resolution in atomically smooth epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  thin films". *Appl. Phys. Lett.*, 72(12): 1454, 1998.
46. CHU, M.W.; SZAFRANIAK, I.; SCHOLZ, R.; HARNAGEA, C.; HESSE, D.; ALEXE, M. & GOSELE, U.; "Impact of misfit dislocations on the polarization instability of epitaxial nanostructured ferroelectric perovskites". *Nature Materials*, 3(2): 87, 2004.
47. CLEMENS, S.; SCHNELLER, T.; WASER, R.; RUDIGER, A.; PETER, F.; KRONHOLZ, S.; SCHMITZ, T. & TIEDKE, S.; "Integration of ferroelectric lead titanate nanoislands for direct hysteresis measurements". *Appl. Phys. Lett.*, 87(14), 2005.
48. SZAFRANIAK, I.; CHU, M.W.; HARNAGEA, C.; SCHOLZ, R.; HESSE, D. & ALEXE, M.; "Epitaxial lead zirconate titanate nanocrystals obtained by a self-patterning method". *Integrated Ferroelectrics*, 61: 231, 2004.
49. SZAFRANIAK, I.; HESSE, D. & ALEXE, M. "Lateral size of self-patterned nanostructures controlled by multi-step deposition" *From Nanopowders to Functional Materials.*, 106, 117, 2005.
50. SZAFRANIAK, I.; HARNAGEA, C.; SCHOLZ, R.; BHATTACHARYYA, S.; HESSE, D. & ALEXE, M.; "Ferroelectric epitaxial nanocrystals obtained by a self-patterning method". *Appl. Phys. Lett.*, 83(11): 2211, 2003.
51. CHU, M.W.; SZAFRANIAK, I.; SCHOLZ, R.; HESSE, D.; ALEXE, M. & GÖSELE, U., "Growth Model of Epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Nanoislands". *Mat Res. Soc. Symp. Proc.* 784, 2004
52. LEE, E.J.H.; PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; MAGNANI, R.; PIZANI, P.S. & VARELA, J.A.; "Effects of post-annealing on the dielectric properties of  $\text{Au}/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}$  thin film capacitors". *Mater. Lett.*, 58(11): 1715, 2004.
53. PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LEE, E.J.H.; LONGO, E. & VARELA, J.A.; "Dielectric properties and microstructure of  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$  multilayer thin films prepared by a chemical route". *Thin Solid Films*, 385(1-2): 260, 2001.
54. PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; DE LAZARO, S.R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P.S.; BOSCHI, T.M. & LANCIOTTI, F.; "Theoretical and experimental study on the photoluminescence in  $\text{BaTiO}_3$  amorphous thin films prepared by the chemical route". *J. Lumin.*, 104(3): 175, 2003.
55. ORHAN, E.; PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LEITE, E.R.; BOSCHI, T.M.; BELTRAN, A. & ANDRES, J.; "Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films". *J. Europ. Cer Soc.*, 25(12): 2337, 2005.
56. SOUZA, I.A.; SIMOES, A.Z.; LONGO, E.; VARELA, J.A. & PIZANI, P.S.; "Photoluminescence at room temperature in disordered  $\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}(\text{Ti}_{0.80}\text{Sn}_{0.20})\text{O}_3$  thin films". *Appl. Phys. Lett.*, 88(21), 2006.

57. PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; NUNES, M.S.J.; PONTES, D.S.L.; LONGO, E.; MAGNANI, R.; PIZANI, P.S. & VARELA, J.A.; "Preparation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films by soft chemical route". *J. Europ. Cer Soc.*, 24(10-11): 2969, 2004.
58. PONTES, F.M.; LONGO, E.; LEITE, E.R. & VARELA, J.A.; "Improvement of the dielectric and ferroelectric properties in superlattice structure of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films grown by a chemical solution route". *Appl. Phys. Lett.*, 84(26): 5470, 2004.
59. PECHINI, M. P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". U. S. Patent N° 3330697, July 11, 1967.
60. KAKIHANA, M.; ""Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 6(1): 7, 1996.
61. OKUBO, T. & KAKIHANA, M.; "Low temperature synthesis of Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> by polymerizable complex method: Utilization of a methanol citric acid solution of NbCl<sub>5</sub> as a novel niobium precursor". *J. Alloys Compd.*, 256(1-2): 151, 1997.
62. NIESEN, T.P. & DE GUIRE, M.R.; "Review: Deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions". *J. Electrocer.*, 6(3): 169, 2001
63. MAMBRINI G.P., "Filmes finos de LaNiO<sub>3</sub> depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 84 p.
64. ALEXE, M. & HESSE, D.; "Self-assembled nanoscale ferroelectrics". *J. Mater. Sci.*, 41(1): 1, 2006.
65. LIU, J.; KIM, A.; WANG, L.Q.; PALMER, B.J.; CHEN, Y.L.; BRUINSMA, P.; BUNKER, B.C.; EXARHOS, G.J.; GRAFF, G.L.; RIEKE, P.C.; FRYXELL, G.E.; VIRDEN, J.W.; TARASEVICH, B.J. & CHICK, L.A.; "Self-assembly in the synthesis of ceramic materials and composites". *Adv. Colloid Interface Sci.*, **69**: 131, 1996.
66. LIU, X.Y.; MCCANDLISH, E.F.; MCCANDLISH, L.E.; MIKULKA-BOLEN, K.; RAMESH, R.; COSANDEY, F.; ROSSETTI, G.A. & RIMAN, R.E.; "Single-crystal-like materials by the self-assembly of cube-shaped lead zirconate titanate (PZT) microcrystals". *Langmuir*, 21(8): 3207, 2005.
67. BIGIONI, T.P.; LIN, X.M.; NGUYEN, T.T.; CORWIN, E.I.; WITTEN, T.A. & JAEGER, H.M.; "Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers". *Nature Materials*, 5(4): 265, 2006.
68. TANASE, T.; KOBAYASHI, Y. & KONNO, M.; "Preparation of lead zirconate titanate thin films with a combination of self-assembly and spin-coating techniques". *Thin Solid Films*, 457(2): 264, 2004.
69. BRINKER, C.J., HURD, A.J., FRYE G.C., SCHUNK, P.R., ASHLEY, C.S., "Sol-gel thin-film formation". *J. Cer. Soc. Japan* **99**:863,1991.
70. SEIFERT, A.; VOJTA, A.; SPECK, J.S. & LANGE, F.F.; "Microstructural instability in single-crystal thin films". *J. Mater. Res.*, 11(6): 1470, 1996.
71. SROLOVITZ, D.J. & SAFRAN, S.A.; "Capillary Instabilities in Thin-Films .1. Energetics". *J. Appl. Phys.*, 60(1): 247, 1986.

72. MILLER, K.T.; LANGE, F.F. & MARSHALL, D.B.; "The Instability of Polycrystalline Thin-Films - Experiment and Theory". *J. Mater. Res.*, 5(1): 151, 1990.
73. DAWBER, M.; RABE, K.M. & SCOTT, J.F.; "Physics of thin-film ferroelectric oxides". *Reviews of Modern Physics*, 77(4): 1083, 2005.
74. YU, S.H.; "Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 109(5): S65, 2001.
75. DAWSON, W.J.; "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67(10): 1673, 1988.
76. KNAUTH, P. & SCHOONMAN, J., "Nanostructured Materials Selected Synthesis Methods, Properties and Applications". Kluwer Academic Publishers, 2002.
77. KOLEN'KO, Y.V.; MAXIMOV, V.D.; BURUKHIN, A.A.; MUHANOV, V.A. & CHURAGULOV, B.R.; "Synthesis of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powders by hydrothermal process". *Mater. Sci. Eng., C*, 23(6-8): 1033, 2003.
78. PITICESCU, R.; MONTY, C. & MILLERS, D.; "Hydrothermal synthesis of nanostructured zirconia materials: Present state and future prospects". *Sens. Actuators, B*, 109(1): 102, 2005.
79. OHARA, S.; MOUSAVAND, T.; UMETSU, M.; TAKAMI, S.; ADSCHIRI, T.; KUROKI, Y. & TAKATA, M.; "Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions". *Solid State Ionics*, 172(1-4): 261, 2004.
80. OLIVEIRA C.R., "Estudos em Crescimento Orientado de Nanocristais em Colóides". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 87p.
81. LEE, E. J.H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E. R., "Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions *Chem. Phys.* **328** (1-3), 229, 2006.
82. GELABERT, M.C.; LAUDISE, R.A. & RIMAN, R.E.; "Phase stability, solubility and hydrothermal crystal growth of PbTiO<sub>3</sub>". *J. Cryst. Growth*, 197(1-2): 195, 1999.
83. ZHANG, M.S.; YIN, Z.; CHEN, Q.; ZHANG, W.F. & CHEN, W.C.; "Study of structural and photoluminescent properties in barium titanate nanocrystals synthesized by hydrothermal process". *Solid State Commun.*, 119(12): 659, 2001.
84. TRAIANIDIS, M.; COURTOIS, C.; LERICHE, A. & THIERRY, B.; "Hydrothermal synthesis of lead zirconium titanate (PZT) powders and their characteristics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19(6-7): 1023, 1999.
85. YANAGISAWA, K.; RENDON-ANGELES, J.C.; KANAI, H. & YAMASHITA, Y.; "Stability and single crystal growth of dielectric materials containing lead under hydrothermal conditions". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19(6-7): 1033, 1999.
86. ABOTHU, I.R.; LIN, S.F.; KOMARNENI, S. & LI, Q.H.; "Processing of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders". *Mater. Res. Bull.*, 34(9): 1411, 1999.

87. TRAIANIDIS, M.; COURTOIS, C. & LERICHE, A.; "Mechanism of PZT crystallisation under hydrothermal conditions - Development of a new synthesis route". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20(16): 2713, 2000.
88. PAN, Q.T.; JIA, J.F.; HUANG, K. & HE, D.Y.; "Polymer-assistant hydrothermal synthesis of lead zirconate titanate nanorolls and their strong blue-light emission". *Mater. Sci. Eng., B*, 133(1-3): 226, 2006.
89. DENG, Y.; LIU, L.; CHENG, Y.; NAN, C.W. & ZHAO, S.J.; "Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders". *Mater. Lett.*, 57(11): 1675, 2003.
90. WANG, S.F.; WANG, Y.R.; MAHALINGAM, T.; CHU, J.P. & LIN, K.U.; "Characterization of hydrothermally synthesized lead zirconate titanate (PZT) ceramics". *Mater. Chem. Phys.*, 87(1): 53, 2004.
91. SU, B.; BUTTON, T.W. & PONTON, C.B.; "Control of the particle size and morphology of hydrothermally synthesised lead zirconate titanate powders". *J. Mater. Sci.*, 39(21): 6439, 2004.
92. SUCHANEK, W.L.; LENCKA, M.; MCCANDLISH, L.; PFEFFER, R.L.; OLEDZKA, M.; MIKULKA-BOLEN, K.; ROSSETTI, G.A. & RIMAN, R.E.; "Hydrothermal deposition of <001> oriented epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films under varying hydrodynamic conditions". *Cryst. Growth Des.*, 5(5): 1715, 2005.
93. SZAFRANIAK, I. & ALEXE, M.; "Hydrothermal growth of nanosize ferroelectrics". *Ferroelectrics*, 291: 19, 2003.
94. CHO, S.B.; OLEDZKA, M. & RIMAN, R.E.; "Hydrothermal synthesis of acicular lead zirconate titanate (PZT)". *J. Cryst. Growth*, 226(2-3): 313, 2001.
95. PITICESCU, R.M.; MOISIN, A.M.; TALOI, D.; BADILITA, V. & SOARE, L.; "Hydrothermal synthesis of ultradisperse PZT powders for polar ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24(6): 931, 2004.
96. GIRALDI, T.R. "Contribuição da química coloidal para novas estratégias de deposição de filmes finos de óxidos: Um estudo no sistema SnO<sub>2</sub>:Sb". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 113p.
97. YIN, Y. & ALIVISATOS, A.P.; "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface". *Nature*, 437(7059): 664, 2005.
98. NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; PINNA, N. & NERI, G.; "Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications". *Prog. Solid State Chem.*, 33(2-4): 59, 2005.
99. NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; BUHA, J.; POLLEUX, J.; BA, J.H. & PINNA, N.; "Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 40(2-3): 259, 2006.
100. DEARING, A. W. & EMMET REID, E.; "Alkyl orthosilicates". *J. Am. Chem. Soc.*, 50:3060, 1928
101. TRENTLER, T.J.; DENLER, T.E.; BERTONE, J.F.; AGRAWAL, A. & COLVIN, V.L.; "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions". *J. Am. Chem. Soc.*, 121(7): 1613, 1999.

102. DJERDJ, I.; ARCON, D.; JAGLICIC, Z. & NIEDERBERGER, M.; "Nonaqueous synthesis of manganese oxide nanoparticles, structural characterization, and magnetic properties". *J. Phys. Chem. C*, 111(9): 3614, 2007.
103. PINNA, N.; GARNWEITNER, G.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M.; "A general nonaqueous route to binary metal oxide nanocrystals involving a C-C bond cleavage". *J. Am. Chem. Soc.*, 127(15): 5608, 2005.
104. BUHA, J.; DJERDJ, I. & NIEDERBERGER, M.; "Nonaqueous synthesis of nanocrystalline indium oxide and zinc oxide in the oxygen-free solvent acetonitrile". *Cryst. Growth Des.*, 7(1): 113, 2007.
105. PINNA, N.; NERI, G.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M.; "Nonaqueous synthesis of nanocrystalline semiconducting metal oxides for gas sensing". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 43(33): 4345, 2004.
106. O'BRIEN, S.; BRUS, L.; MURRAY, B. "Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: Toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis". *J. Am. Chem. Soc.* 123(48):12085, 2001.
107. NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; PINNA, N. & ANTONIETTI, M.; "Nonaqueous and halide-free route to Crystalline BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> nanoparticles via a mechanism involving C-C bond formation". *J. Am. Chem. Soc.*, 126(29): 9120, 2004.
108. URBAN, J.J.; YUN, W.S., GU, Q. & PARK, H., Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate" *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (7): 1186, 2002.
109. NIEDERBERGER, M.; PINNA, N.; POLLEUX, J. & ANTONIETTI, A.; "A general soft-chemistry route to perovskites and related materials: Synthesis of BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, and LiNbO<sub>3</sub> nanoparticles". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 43(17): 2270, 2004.
110. GARNWEITNER, G.; HENTSCHEL, J.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M.; "Nonaqueous synthesis of amorphous powder precursors for nanocrystalline PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, and PbZrO<sub>3</sub>". *Chem. Mat.*, 17(18): 4594, 2005.
111. KERN, W.; "Purifying Si and SiO<sub>2</sub> surfaces with hydrogen peroxide". *Semiconductor International*, 94: 1984.
112. BERNARDI, M.I.B., "Desenvolvimento de Filmes de SnO<sub>2</sub>". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Tese de Doutorado.
113. WEST, A.R. "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & sons, 1989.
114. TUTOR -SÁNCHEZ, J.; ARMELLES-REIG, G.; RODRÍGUEZ-COPPOLA, H. "Nanoestruturas Semicondutoras Fundamentos y Aplicaciones", 2003.
115. SHUKER, R.; GAMMON, W., "Raman-Scatteing Selection-rule and the Density of States in Amorphous Materials". *Phys. Rev. Lett.* **25**: 222, 1970.
116. ZANELATTO, G., "Caracterização de Micro-estruturas por Espalhamento Raman", São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física-UFSCar,1995. Dissertação de Mestrado.
117. SATHAYE, S.D.; PATIL, K.R.; KULKARNI, S.D.; BAKRE, P.P.; PRADHAN, S.D.; SARWADE, B.D. & SHINTRE, S.N.; "Modification of spin coating method

- and its application to grow thin films of cobalt ferrite". J. Mater. Sci., 38(1): 29, 2003.
118. BURNS, G. & SCOTT, B.A. "Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the  $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  System". Phys. Rev. Lett., 25(17):1191, 1970.
119. BURNS, G. & SCOTT, B.A. "Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites:  $\text{PbTiO}_3$ ". Phys. Rev. B, 7: 3088, 1973.
120. FREIRE, J.D. & KATYARR.S. "Lattice dynamics of crystals with tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  structure". Phys. Rev. B, 37: 2074, 1988.
121. ZHU, M.K.; LU, P.X.; HOU, Y.D.; SONG X.M.; WANG H.; YAN H. "Analysis of Phase Coexistence in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Doped 0.2PZN–0.8PZT Ferroelectric Ceramics by Raman Scattering Spectra". J. Am. Ceram. Soc., 89(12): 3739, 2006.
122. SILVERSTEIN, R.M. & WEBSTER, F.X. *Identificação Espectrométrica da Compostos Orgânicos*. 6ª ed., Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos, 2000.
123. SCOLAN, E. & SANCHEZ, C.; "Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles". Chem. Mat., 10(10): 3217, 1998.
124. ZANETTI, S. M. "Filmes finos de  $\text{SrTiO}_3$  obtidos através de precursores poliméricos". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 111p.