

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

**Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos  
de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método  
químico**

**Sérgio Henrique Bezerra de Sousa Leal\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA  
INORGÂNICA.

**Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela**

**\* bolsista FAPESP (Proc. N° 03/08239-0)**

**São Carlos - SP**  
**2006**

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

L435pc

Leal, Sérgio Henrique Bezerra de Sousa.

Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico / Sérgio Henrique Bezerra de Sousa Leal. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

180 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Química inorgânica. 2. Titanato de chumbo. 3. Titanato de estrôncio. 4. Filmes finos. I. Título.

CDD: 546 (20<sup>a</sup>)

## AGRADECIMENTOS

- ◆ À Deus pelo dom da vida;
- ◆ À minha mãe, Maria Gorete, pelo apoio e companheirismo incondicionais em todas as etapas e, principalmente, pela inserção dos valores mais sólidos e nobres que são parte da minha essência e caráter;
- ◆ À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPG-Q) pela possibilidade de realização deste curso;
- ◆ À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processo N° 03/08239-0) pelo suporte financeiro mediante a concessão da bolsa de estudos;
- ◆ Ao Prof. Dr. José Arana Varela pela orientação e disponibilidade a mim conferida sempre que necessária;
- ◆ Ao Prof. Dr. Elson Longo pela confiança, liberdade e oportunidade de trabalho no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC) e Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC);
- ◆ À Dra. Márcia Tsuyama Escote pelas constantes e relevantes discussões acerca do trabalho, pela inestimável contribuição científica e, principalmente, pela confiança e amizade verdadeira construída no dia-a-dia. Realmente, obrigado!
- ◆ A todos do LIEC: Adaci, Adaiane, Adeilton, André, Carlos Davidson, Carlos Emmerson, Cauê, Chandele, Chiquinho, Cris Vila, Cristiano, Dani, Daniel, Daniel Stroppa, Dawy, Elaine, Erik, Fabiana, Felon, Fernandinha, Francini, Giovanni, Graziela, Gustavo, Ieda, Iedo, Ingrid, Jabur, Sr. João, Sr. José, Jomar, Juliana, Kírian, Laécio, Lemão, Madalena, Marcelo Orlandi, Marcelo Zampieri, Marcinha,

Marcos, Mário, Michelle, Paula, Poty, Presley, Rafa, Rafael (Pastel), Renatinha, Rosana, Rorivaldo, Sérgio Cava, Sérgio Lázaro, Socorro, Sônia, Suely, Tânia, Tetê, Tiago Conti, Valéria Longo, Valéria Monteiro, Viviani (Vivi), Wiss e Zizo pela convivência no ambiente de trabalho durante esses anos;

- ◆ Aos meus amigos: Conceição, Dawy, Fernando, Guilherme, João, Manuzinha, Marcinha, Patrícia (Paty), Rodrigo, Tânia e Vivi pela amizade coesa, pelos maravilhosos e ímpares momentos de descontração e, principalmente, por terem se tornado minha família em São Carlos - SP.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1	Reagentes utilizados na síntese das resinas de PST	36
TABELA 4.1	Valores das temperaturas de Curie ( $T_{C1}$ , $T_{C2}$ ) e largura da histerese térmica ( $\Delta T$ ) nos aquecimentos e resfriamentos das curvas DSC para os pós de PST.	64
TABELA 4.2	Parâmetros de rede dos pós de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ com $0 \leq x \leq 1$ calcinados a $800^\circ C/2$ h	78
TABELA 4.3	Parâmetros de rede experimentais e teóricos para o PT e ST	79
TABELA 4.4	Parâmetros de rede dos pós de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ com $0,1 \leq x \leq 1$ calcinados a $400^\circ C/2$ h	81
TABELA 4.5	Parâmetros de rede dos pós de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ com $0,1 \leq x \leq 1$ calcinados a $500^\circ C/2$ h	81
TABELA 4.6	Parâmetros de rede dos pós de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ com $0,1 \leq x \leq 1$ calcinados a $600^\circ C/2$ h	82
TABELA 4.7	Parâmetros de rede dos pós de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ com $0,1 \leq x \leq 1$ calcinados a $700^\circ C/2$ h	82
TABELA 4.8	Coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das amostras de PST	88
TABELA 4.9	Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para os pós de PST	90
TABELA 4.10	Valores das posições atômicas, fatores térmicos e de ocupação dos átomos dos pós de PST	90
TABELA 4.11	Valores das frequências para os modos ativos no Raman do PT e os valores obtidos a partir da literatura	95
TABELA 4.12	Valores obtidos para os modos Raman dos pós de PST nas várias concentrações de estrôncio	99
TABELA 4.13	Tamanho médio de cristalito dos pós cerâmicos de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ com $0 \leq x \leq 1$ nas várias temperaturas de tratamento térmico utilizadas	106
TABELA 4.14	Variação da $S_{BET}$ com o aumento da temperatura para os pós de PST 10, 50 e 90% em mol de estrôncio	112

TABELA 4.15	$D_{\text{BET}}$ dos pós de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ com $x=0,1;0,5$ e $0,9$ calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800°C	113
TABELA 4.16	Valores do “ <i>gap</i> ” óptico para os pós de PST calcinados a 800°C/2 h	142
TABELA 4.17	Evolução dos parâmetros de rede obtidos para os filmes finos de PST em função da concentração de estrôncio	147
TABELA 4.18	Avaliação da $R_{\text{ms}}$ e do $T_{\text{mg}}$ dos filmes finos de PST	153

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal	3
FIGURA 1.2	Representação esquemática de uma estrutura perovskita para o PT com o íon maior no centro da cela unitária	4
FIGURA 1.3	Representação esquemática do método de mistura de óxidos	7
FIGURA 1.4	Representação esquemática dos vários tipos de co-precipitação: (1) situação ideal em que dois cátions diferentes são simultaneamente precipitados, (2) situação convencional em que dois cátions têm diferentes solubilidades e exibem diferentes cinéticas para formar uma mistura heterogênea de precipitados e (3) cristalização de complexo heterometálico de estequiometria desejada em uma solução precursora	9
FIGURA 1.5	Representação esquemática do método sol-gel baseado na hidrólise de alcóxidos metálicos	13
FIGURA 1.6	Reações básicas envolvidas no método dos precursores poliméricos ou método Pechini	16
FIGURA 1.7	Representação esquemática de obtenção de um óxido metálico pelo método de Pechini	19
FIGURA 1.8	Fluxograma das diferentes técnicas de deposição empregadas para a preparação de filmes finos	24
FIGURA 1.9	Diferença entre filmes de orientação aleatória, texturizados e epitaxiais	25
FIGURA 1.10	Mudança na permissividade dielétrica na transição de fase ferroelétrica-paraelétrica	28
FIGURA 3.1	Fluxograma de preparação do citrato de titânio	35
FIGURA 3.2	Fluxograma de obtenção dos pós cerâmicos de PST	38
FIGURA 3.3	Representação esquemática das temperaturas, patamares, taxas de aquecimento e resfriamento das etapas de calcinação dos pós cerâmicos de PST; T1 = 300°C e T2 = 400, 500, 600, 700 ou 800°C	39

FIGURA 3.4	(a) Vista superior, (b) frontal do equipamento de deposição “ <i>spin coating</i> ” e (c) de deposição da resina	40
FIGURA 3.5	Temperaturas, patamares e taxas de aquecimento e resfriamento utilizados no tratamento térmico dos filmes finos de PST	41
FIGURA 4.1	Curvas TG/DTG e DSC referentes ao precursor amorfo de $(\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10})\text{TiO}_3$ calcinado a $300^\circ\text{C}/100$ min	54
FIGURA 4.2	Curvas TG/DTG e DSC referentes ao precursor amorfo de $(\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{TiO}_3$ calcinado a $300^\circ\text{C}/100$ min	55
FIGURA 4.3	Curvas TG/DTG e DSC referentes ao precursor amorfo de $(\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90})\text{TiO}_3$ calcinado a $300^\circ\text{C}/100$ min	56
FIGURA 4.4	Variação da temperatura de decomposição dos precursores de PST com a composição de estrôncio	58
FIGURA 4.5	Curva DSC para o pó de PT calcinado a $800^\circ\text{C}$	60
FIGURA 4.6	Curva DSC para o pó de $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$ calcinado a $800^\circ\text{C}$	60
FIGURA 4.7	Curva DSC para o pó de $\text{Pb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$ calcinado a $800^\circ\text{C}$	61
FIGURA 4.8	Curva DSC para o pó de $\text{Pb}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$ calcinado a $800^\circ\text{C}$	61
FIGURA 4.9	Valores das $T_c$ determinadas no aquecimento e resfriamento com o aumento da concentração de estrôncio	63
FIGURA 4.10	DRX dos pós cerâmicos de PT calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e $800^\circ\text{C}/2$ h	66
FIGURA 4.11	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e $800^\circ\text{C}/2$ h	66
FIGURA 4.12	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e $800^\circ\text{C}/2$ h	67
FIGURA 4.13	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e $800^\circ\text{C}/2$ h	67
FIGURA 4.14	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e $800^\circ\text{C}/2$ h	68
FIGURA 4.15	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e $800^\circ\text{C}/2$ h	68
FIGURA 4.16	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e $800^\circ\text{C}/2$ h	69

FIGURA 4.17	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,7})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	69
FIGURA 4.18	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,8})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	70
FIGURA 4.19	DRX dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,1}\text{Sr}_{0,9})\text{TiO}_3$ calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	70
FIGURA 4.20	DRX dos pós cerâmicos de ST calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	71
FIGURA 4.21	Variação da FWHM do pico (111) em função da temperatura para os pós de PT(■) e ST(◆) calcinados durante 2 h	73
FIGURA 4.22	Variação da FWHM do pico (111) em função da temperatura para os pós de PST 10%(■), 20%(◆), 30%(▲), 40%(▼) e 50%(◇) calcinados durante 2 h	73
FIGURA 4.23	Variação de FWHM do pico (111) em função da temperatura para os pós de PST 50%(■), 60%(◆), 70%(▲), 80%(▼) e 90%(◇) calcinados durante 2 h	74
FIGURA 4.24	Padrão de DRX para os pós de PST com concentração molar de estrôncio variando de 0 a 50% e calcinados a 800°C	75
FIGURA 4.25	Padrão de DRX para os pós de PST com concentração molar de estrôncio variando de 50 a 100% e calcinados a 800°C	75
FIGURA 4.26	Evolução de fase acompanhada por DRX para os pós de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ com x variando de 0 a 0,5	77
FIGURA 4.27	Parâmetros de rede dos pós cerâmicos de PST calcinados a 800°C, considerando tetragonal até 50% em mol de estrôncio	78
FIGURA 4.28	Volume de cela unitária dos pós cerâmicos de PST em função da concentração de estrôncio calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C.	83
FIGURA 4.29	Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de PT calcinado a 800°C/2 h	85

FIGURA 4.30	Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ calcinado a $800^\circ C/2 h$	85
FIGURA 4.31	Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ calcinado a $800^\circ C/2 h$	86
FIGURA 4.32	Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de $Pb_{0,10}Sr_{0,90}TiO_3$ calcinado a $800^\circ C/2 h$	86
FIGURA 4.33	Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de ST calcinado a $800^\circ C/2 h$	87
FIGURA 4.34	Parâmetros de rede e fator de tetragonalidade dos pós de PST obtidos a partir do MR	92
FIGURA 4.35	Volume de cela unitária em função da concentração de estrôncio nos pós de PST	92
FIGURA 4.36	Espectro micro-Raman para o pó de PT calcinado a $800^\circ C$	95
FIGURA 4.37	Espectros Raman dos pós de: (a) PT, (b) $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ , (c) $Pb_{0,80}Sr_{0,20}TiO_3$ , (d) $Pb_{0,70}Sr_{0,30}TiO_3$ , (e) $Pb_{0,60}Sr_{0,40}TiO_3$ , (f) $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ , (g) $Pb_{0,40}Sr_{0,60}TiO_3$ , (h) $Pb_{0,30}Sr_{0,70}TiO_3$	96
FIGURA 4.38	Comportamento do modo E(1TO) (“soft mode”) com o aumento da concentração de estrôncio	98
FIGURA 4.39	Freqüências dos modos obtidos por micro-Raman para os pós de PST nas várias concentrações	99
FIGURA 4.40	Quadrado do número de onda do “soft mode” obtido por micro-Raman para os pós de PST em função da concentração de estrôncio	100
FIGURA 4.41	Espectros vibracionais no infravermelho para os pós de PT calcinados a diferentes temperaturas	104
FIGURA 4.42	Espectros vibracionais no infravermelho para os pós de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ( $x=0$ a $0,5$ ) calcinados a $800^\circ C$	104
FIGURA 4.43	Espectros vibracionais no infravermelho para os pós de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ( $x=0,5$ a $1$ ) calcinados a $800^\circ C$	105
FIGURA 4.44	Tamanho médio de cristalito calculado na direção [111] versus a temperatura de calcinação para os pós cerâmicos de $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ com $0,1 \leq x \leq 0,5$	107

FIGURA 4.45	Tamanho médio de cristalito calculado na direção [111] versus a temperatura de calcinação para os pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ com $0,5 \leq x \leq 0,9$	107
FIGURA 4.46	Tamanho médio de cristalito calculado na direção [111] versus a temperatura de calcinação para os pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ com $x=0$ e $1$	108
FIGURA 4.47	Variação da $S_{\text{BET}}$ em função da temperatura de calcinação para os pós de PST com concentração molar de estrôncio igual a 10, 50 e 90%	112
FIGURA 4.48	$D_{\text{BET}}$ em função da temperatura de calcinação para os pós de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ com $x = 0,1; 0,5$ e $0,9$	114
FIGURA 4.49	Curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10})\text{TiO}_3$ calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	116
FIGURA 4.50	Curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{TiO}_3$ calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	117
FIGURA 4.51	Curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90})\text{TiO}_3$ calcinados a 500, 600, 700 e 800°C/2 h	118
FIGURA 4.52	Curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10})\text{TiO}_3$ calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	120
FIGURA 4.53	Curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{TiO}_3$ calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	121
FIGURA 4.54	Curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90})\text{TiO}_3$ calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h	122
FIGURA 4.55	Micrografias obtidas por MEV para os pós cerâmicos de $(\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$ calcinados em diferentes temperaturas, com aumento de 20000 vezes	124

FIGURA 4.56	Imagens de MET para os pós de (a) PT; (b) $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ ; (c) $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,10}Sr_{0,90}TiO_3$ calcinados a 800°C	127
FIGURA 4.57	Distribuição do tamanho de partícula para os pós de (a) $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ e (b) $Pb_{0,10}Sr_{0,90}TiO_3$ calcinados a 800°C	129
FIGURA 4.58	Imagens obtidas por HRTEM para os pós de $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ e calcinados a 800°C/2 h	130
FIGURA 4.59	Imagens obtidas por HRTEM para os pós de $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ e calcinados a 800°C/2 h	131
FIGURA 4.60	Imagens obtidas por HRTEM para os pós ST calcinados a 800°C/2 h	132
FIGURA 4.61	Padrões de difração de elétrons para (a) PT e (b) ST	134
FIGURA 4.62	Espectros de EDX para as fases de (a) PT, (b) $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ , (c) $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ , (d) $Pb_{0,10}Sr_{0,90}TiO_3$ , (e) ST calcinadas a 800°C/2 h	136
FIGURA 4.63	Espectros de reflectância na região do UV-Visível para os pós de PST calcinados a 800°C/2 h	139
FIGURA 4.64	Obtenção dos valores de “gap” óptico para os pós de PST calcinados a 800°C/2 h	141
FIGURA 4.65	Difratograma dos filmes de PST tratados termicamente a 600°C/2 h	145
FIGURA 4.66	Deconvolução para os picos de difração (101) e (110)	145
FIGURA 4.67	Parâmetros de rede dos filmes finos de PST em função da concentração de estrôncio	147
FIGURA 4.68	Volume de cela unitária dos filmes finos de PST em função da concentração de estrôncio	148
FIGURA 4.69	Espectros vibracionais no infravermelho para os filmes finos tratados a 600°C, obtidos por reflectância: (a) PT, (b)~(e) $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (x=0 a 0,4)	150
FIGURA 4.70	Micrografia óptica dos filmes de (a) $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ e (b) $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ com quatro camadas depositadas sobre substratos de silício e platina	151
FIGURA 4.71	Micrografia de força atômica 2D para os filmes finos de PST nas várias concentrações de estrôncio tratados a 600°C/4 h	154

FIGURA 4.72 Micrografia de força atômica 3D para os filmes finos de PST nas várias concentrações de estrôncio tratados a 600°C/4 h 155

## RESUMO

Neste trabalho é abordada a preparação de pós cerâmicos e filmes finos de titanato de chumbo e estrôncio com concentração de estrôncio variando de 0 a 100% em mol, utilizando-se um método de síntese química, o método dos precursores poliméricos (método Pechini). Esse método permite a síntese em meio aquoso, ao ambiente, com a utilização de reagentes facilmente disponíveis. Para isto, otimizou-se as condições de síntese de modo a eliminar a presença de fases secundárias. Os pós cerâmicos tratados termicamente em diferentes temperaturas sob atmosfera ambiente foram estudados por calorimetria diferencial exploratória (DSC), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia micro-Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), que permitiram a identificação das fases cristalinas, parâmetros de rede e tamanho de cristalitos. A transição de fase tetragonal para cúbica foi observada nesse sistema com o aumento da concentração de estrôncio no  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ . A fase pseudo-cúbica foi observada para  $x=0,5$ , indicando completa a solubilidade no sistema. Filmes finos foram obtidos por “*spin coating*” por deposição da solução polimérica em substratos de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si rotacionados a 7600 rpm por 30 s e calcinação a 600°C por 4 h. Foi discutido o efeito do íon substituinte na microestrutura e morfologia desses filmes através de um estudo sistemático e detalhado utilizando-se DRX, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia óptica e microscopia de força atômica (AFM); onde verificou-se que a introdução de estrôncio na matriz de PT resulta em uma diminuição do tamanho médio de grãos desses filmes.

## ABSTRACT

In this work it is approached the preparation of ceramic powders and thin films of strontium-doped lead titanate with concentration of strontium varying from 0 to 100% mol, using a chemical method of synthesis, polymeric precursor method (Pechini). This method allows the synthesis in aqueous medium, in ambient atmosphere, using reactants easily available. In this way, the synthesis conditions were optimized in order to eliminate the formation of secondary phases. The powders ceramic treated in different temperatures under ambient atmosphere was studied by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), micro-Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), that allowed the identification of the crystalline phases, lattice parameters and crystallite size. A phase transition from tetragonal to cubic was observed in this system as the strontium concentration increases in the  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ . A pseudo-cubic phase was observed for  $x=0.5$ , indicating the complete solid solubility of the system. Thin films were obtained by using spin coating of the polymeric solution on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates using a rotation speed of 7600 rpm for 30 s and calcining at 600°C for 4 h. The effect of the substituent ion in the microstructure and morphology of those films was discussed through a systematic and detailed study using XRD, FTIR, micro-Raman spectroscopy, optical microscopy and atomic force microscopy (AFM); where it was verified that addition of strontium in the PT lattice resulted in decrease of average grain size of those films.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>RESUMO</b> .....	xvi
<b>ABSTRACT</b> .....	xvii
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	3
1.1 - MATERIAIS CERÂMICOS E ESTRUTURA PEROVSKITA.....	3
1.2 - PÓS CERÂMICOS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	6
1.3 - FILMES FINOS.....	21
1.4 - TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO.....	22
1.5 - CRISTALIZAÇÃO DE FILMES FINOS.....	26
1.6 - TITANATO DE CHUMBO E ESTRÔNCIO (PST).....	28
<b>2 - OBJETIVOS</b> .....	31
<b>3 - PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	35
3.1 - PREPARAÇÃO DO CITRATO DE TITÂNIO.....	37
3.2 - PREPARAÇÃO DAS RESINAS POLIMÉRICAS.....	40
3.3 - PREPARAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS E ETAPAS DE CALCINAÇÃO...	41
3.4 - PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS CERÂMICOS.....	43
3.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS.....	46
3.5.1 - TERMOGRAVIMETRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	46
3.5.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	47
3.5.3 - PARÂMETROS DE REDE.....	47
3.5.4 - REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	47
3.5.5 - ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN.....	48
3.5.6 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	49
3.5.7 - TAMANHO DE CRISTALITO.....	49
3.5.8 - ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.....	50
3.5.9 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	51
3.5.10 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	52
3.5.11 - MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)....	53
3.5.12 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	53
3.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS CERÂMICOS.....	53

3.6.1 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX.....	53
3.6.2 - PARÂMETROS DE REDE.....	54
3.6.3 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO.....	54
3.6.4 - MICROSCOPIA ÓPTICA.....	54
3.6.5 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	55
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS.....	59
4.1.1 - TERMOGRAVIMETRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	59
4.1.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	70
4.1.3 - PARÂMETROS DE REDE.....	83
4.1.4 - REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	89
4.1.5 - ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN.....	100
4.1.6 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	107
4.1.7 - TAMANHO DE CRISTALITO.....	111
4.1.8 - ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.....	116
4.1.9 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	129
4.1.10 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	131
4.1.11 - MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)....	140
4.1.12 - UV-VISÍVEL.....	143
4.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS CERÂMICOS.....	148
4.2.1 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX.....	149
4.2.2 - PARÂMETROS DE REDE.....	152
4.2.3 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO.....	154
4.2.4 - MICROSCOPIA ÓPTICA.....	156
4.2.5 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	158
<b>5 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>163</b>
<b>6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>167</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>171</b>

## **1- INTRODUÇÃO**

---

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - MATERIAIS CERÂMICOS E ESTRUTURA PEROVSKITA

Desde a antigüidade os materiais cerâmicos têm sido utilizados pelos seres humanos nas suas mais diversas atividades. Esses materiais mostram a sua relevância e versatilidade desde os primórdios da própria civilização, onde o homem primitivo há mais de dez mil anos atrás já confeccionava utensílios domésticos e adornos a partir das argilas disponíveis no seu ambiente (Luna e Schuchardt, 1999). Sendo assim, os fragmentos cerâmicos têm sido associados a locais de moradia humana e têm também ajudado aos arqueólogos na própria determinação de níveis culturais de nossa civilização (Norton, 1973).

Do ponto de vista conceitual, os materiais cerâmicos são considerados substâncias usualmente formadas por compostos de elementos metálicos e não metálicos, onde temos os representantes mais simples, como o  $\text{BaTiO}_3$ ; e os de maior complexidade, como as argilas, os espinélios magnéticos, a mulita e os vidros (Vlack, 1973). Numa definição mais elaborada, temos que as cerâmicas compreendem todos os compostos sólidos inorgânicos, não metálicos, não solúveis em água, produzidos ou consolidados por tratamento térmico e que apresentam contribuições iônicas e/ou covalentes em suas ligações químicas (Setter e Waser, 2000).

Assim, como exemplo dos tipos mais comuns de materiais cerâmicos incluímos os tijolos, telhas, louças, refratários, materiais magnéticos e dielétricos de alta frequência, porcelanas, abrasivos, esmaltes, vidrados, cermentos, produtos argilosos pesados, chegando aos mais sofisticados materiais piezoelétricos, tais como o PZT (Vlack, 1973; Vlack, 1984).

Dentre os principais materiais cerâmicos podemos destacar aqueles que apresentam uma estrutura cristalina simples, porém, de elevada importância denominada de perovskita. As estruturas do tipo perovskita incluem uma variedade de simetrias, englobando a cela cúbica, tetragonal e muitas outras que se apresentam distorcidas (Camargo, 1998).

As estruturas classificadas como perovskitas apresentam fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , onde **A** e **B** são os cátions e **O** corresponde ao ânion oxigênio (Pizani *et al.*,

2000). Os íons maiores e de menor valência A, ocupam as posições dos vértices do cubo, enquanto que os íons menores e de maior valência B, ocupam posições octaédricas no centro da cela unitária cristalina. Finalmente, todos os oxigênios vizinhos estão posicionados nas faces do cubo. Assim, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de oxigênio ligados entre si pelos vértices, sendo que não necessariamente o ânion de uma estrutura desse tipo precisa ser o oxigênio. São conhecidas perovskitas formadas por fluoretos, cloretos, carbetos, nitretos, hidretos e sulfetos (Jaffe, 1971; Langley *et al.*, 1984).

A Figura 1.1 ilustra a estrutura da perovskita de uma forma geral, a qual evidencia a cela unitária e a própria rede cristalina que determina a estrutura.

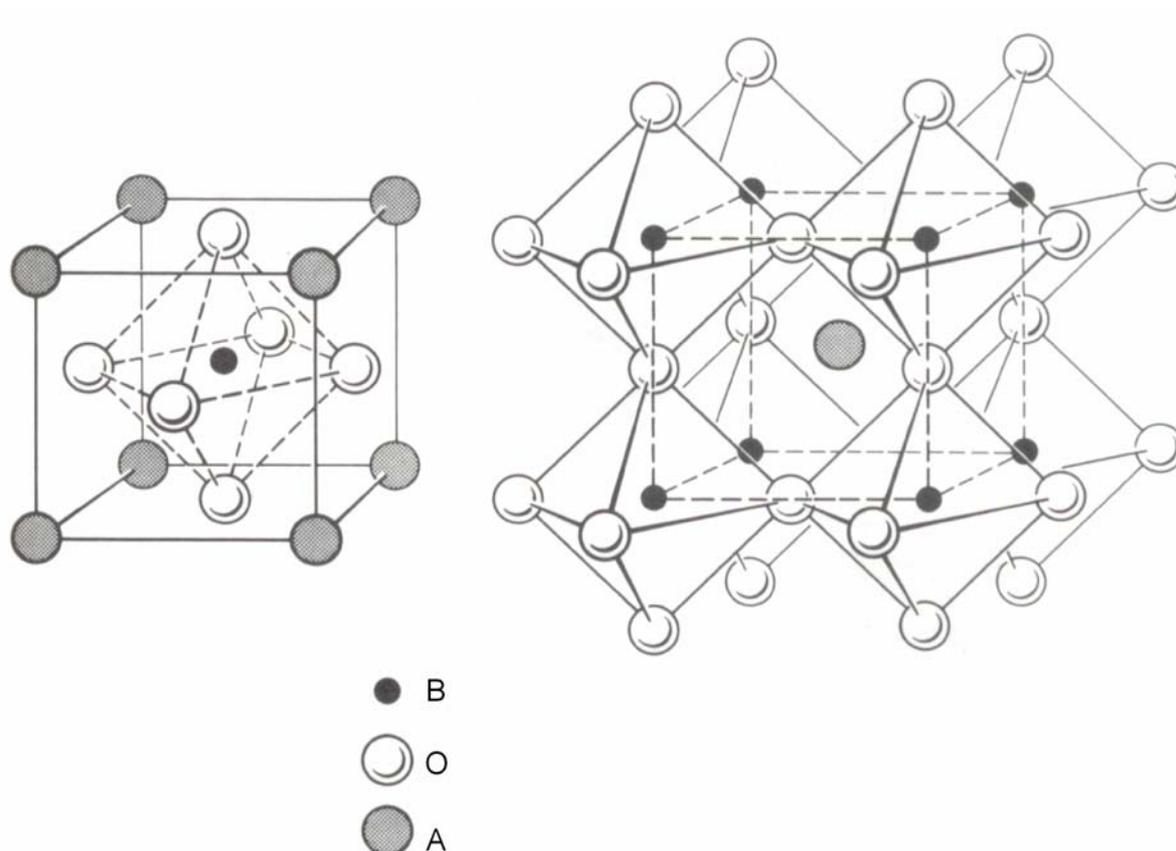


FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal (Chiang *et al.*, 1997).

Uma outra representação de uma estrutura do tipo perovskita é mostrada na Figura 1.2 para o composto de titanato de chumbo, onde nesse caso o centro de massa do cubo é ocupado pelo íon maior e de menor valência ( $\text{Pb}^{2+}$ ), o qual se encontra na cavidade dodecaedral; enquanto que os íons de oxigênio

ocupam o centro das arestas do cubo. Essa representação é freqüentemente utilizada em publicações européias, porém, tem a desvantagem de requerer a presença de mais de uma unidade simples de cela unitária para a visualização com mais propriedade das posições relativas entre os íons envolvidos (Jaffe, 1971).

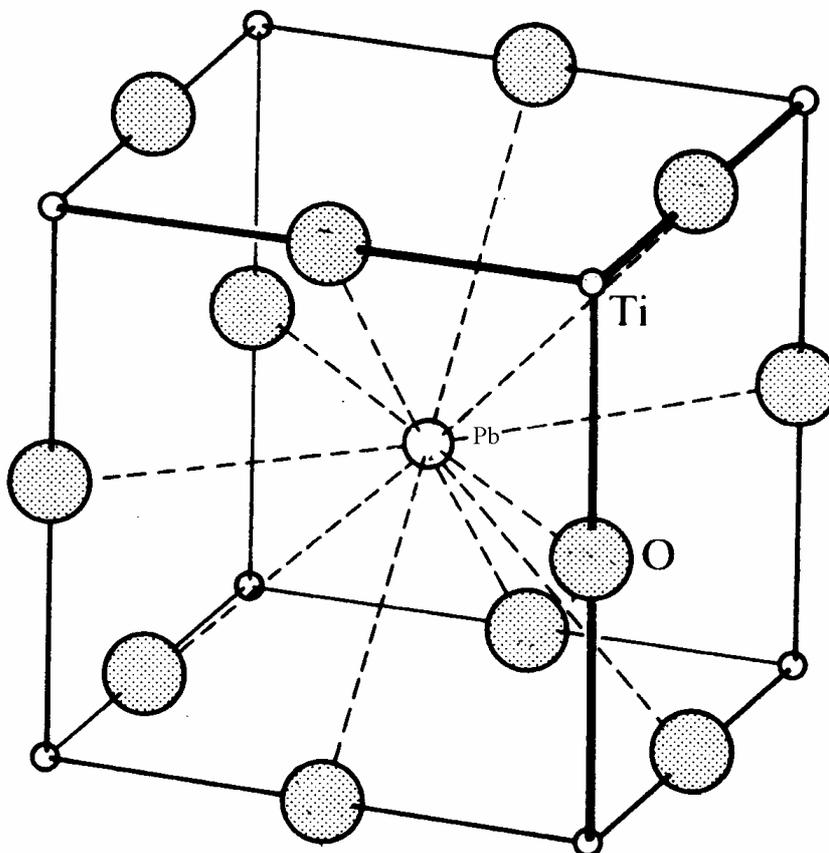


FIGURA 1.2 - Representação esquemática de uma estrutura perovskita para o PT com o íon maior no centro da cela unitária (Shriver *et al.*, 1994).

É importante salientar que nem toda estrutura com essa disposição atômica é totalmente cúbica, podendo apresentar uma série de composições mistas de fórmula geral  $A(B^{2+}_{1/3}B^{5+}_{2/3})O_3$  ou  $A^{2+}(B^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2})O_3$ , como, por exemplo,  $Pb(Mg_{1/2}Nb_{2/3})O_3$  e  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ . Existem também estruturas formadas de composições estequiométricas devidamente simples de fórmula geral  $A^{2+}B^{4+}O_3$  ou  $A^{3+}B^{3+}O_3$ , onde podemos citar o  $BaTiO_3$  e  $LaGaO_3$  (Chiang *et al.*, 1997).

Os limites de estabilidade de uma perovskita podem ser obtidos tomando-se como referência a equação:

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

Para a realização desse procedimento leva-se em consideração apenas os raios iônicos dos cátions A e B ( $R_A$  e  $R_B$ ) e o raio iônico do oxigênio ( $R_O$ ), além de um fator empírico denominado fator de tolerância Goldschmidt ( $t$ ), que para as perovskitas pode variar de 0,7 a 1,0 (Camargo, 1998; Jaffe, 1971).

Na prática, as estruturas cujo fator de tolerância está compreendido entre 0,95 e 1,00, apresentam-se perfeitamente cúbicas. Para valores de  $t$  menores do que esse intervalo tem-se uma estrutura com distorção insignificante, não sendo, portanto, considerada ferroelétrica. Finalmente, para um fator de tolerância maior do que a unidade, o sistema tende a ser ferroelétrico. Vale ressaltar que o fator de tolerância Goldschmidt não pode ser aplicado para estruturas perovskitas com numerosas vacâncias de íons (Jaffe, 1971).

Como exemplos de compostos que se incluem na família das perovskitas podemos citar os titanatos ( $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ), os zirconatos ( $BaZrO_3$ ,  $CaZrO_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $SrZrO_3$ ), niobatos ( $LiNbO_3$ ,  $KNbO_3$ ), dentre muitos outros (Sheppard, 1992). Materiais que apresentam essa estrutura fundamental formam uma das mais importantes classes de sistemas ferroelétricos com propriedades eletroópticas não lineares e que são empregadas em diversas aplicações de tecnologia eletrônica (Lanciotti Jr. *et al.*, 2002).

## 1.2 - PÓS CERÂMICOS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

A relevância e o interesse na investigação de materiais cerâmicos obtidos sob a forma de pós nanoestruturados se deve tanto às implicações científicas, no que refere ao estudo do comportamento e das propriedades dos materiais, como tecnológicas, em termos do processamento destes sistemas.

Existem disponíveis na literatura diversos métodos de obtenção de pós 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. Levando-se em consideração os métodos de síntese química por via úmida podemos citar os métodos de co-

precipitação, os métodos sol-gel baseados na hidrólise de alcóxidos metálicos e os métodos sol-gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos (Leite, 1993).

O método convencional de reação no estado sólido, também denominado de mistura de óxidos ou método cerâmico, consiste em um processo onde óxidos, carbonatos ou outros sais do metal de interesse na forma de pó são mecanicamente misturados com o auxílio de um moinho, quer seja de bolas, atritor ou vibratório, para promover a redução do tamanho das partículas, aumentar suas áreas superficiais e intensificar a mistura. Posteriormente, a mistura é submetida a uma calcinação em elevadas temperaturas para permitir a interdifusão dos cátions.

Neste processo não é possível obter uma mistura homogênea, sendo constituída de partículas grosseiras com intervalo de tamanho de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . Na seqüência, esse sistema é submetido a várias repetições dessa etapa de moagem e calcinação, sendo que inicialmente a reação se processa de forma rápida como conseqüência dos pequenos caminhos de difusão, porém, na medida que a reação avança ocorre o crescimento da camada do produto e os caminhos da difusão dos íons se tornam mais longos e a reação fica cada vez mais lenta (Casali, 2001; Kakihana, 1996).

Ao final do processo, obtém-se um produto de baixo grau de homogeneidade em escala molecular e atômica, larga distribuição do tamanho de partículas, com tamanho e forma das partículas não uniformes; quantidades consideráveis de aglomerados, caráter multifásico, baixo grau de sinterização, perda da estequiometria em virtude da volatilização dos reagentes a altas temperaturas, acarretando uma falta de reprodutibilidade do método (Kakihana, 1996). Como conseqüência, temos o comprometimento da microestrutura do produto final, o que irá afetar de forma intensa as propriedades mecânicas e elétricas desses materiais.

É importante destacar que a grande maioria das sínteses de pós para a aplicação em cerâmicas eletro-eletrônicas é feita por meio da tradicional reação no estado sólido, sendo que esse método corresponde ao processo mais empregado industrialmente pelo fato de ser o de menor custo (Camargo, 1998). A Figura 1.3 ilustra esquematicamente a reação no estado sólido entre dois óxidos gerais  $\text{AO}$  e  $\text{BO}_2$  para a formação do composto  $\text{ABO}_3$ , onde se evidencia os pontos de contato entre os componentes iniciais e a interdifusão dos íons constituintes através da formação da fase do produto.

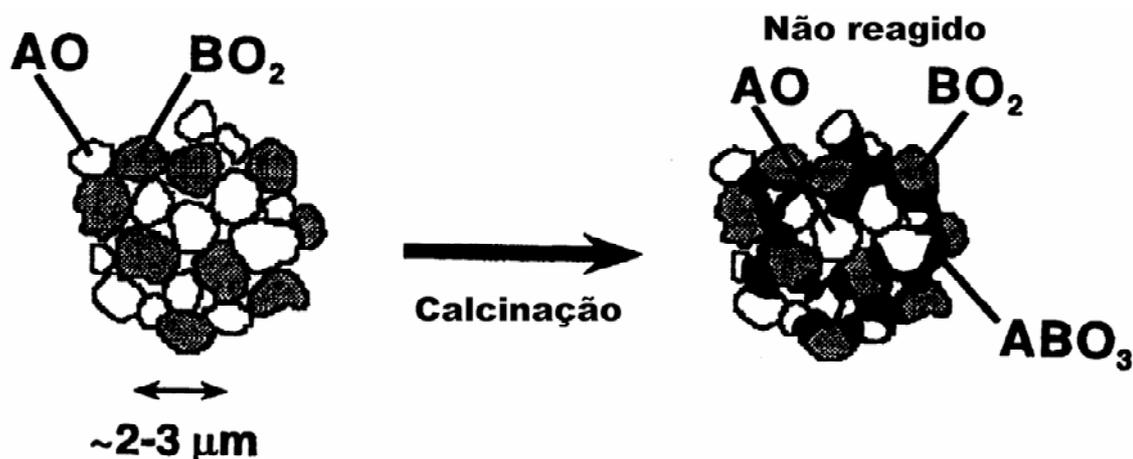


FIGURA 1.3 - Representação esquemática do método de mistura de óxidos (Kakihana, 1996).

O método de co-precipitação corresponde à denominação dada a preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e a precipitação estequiométrica desse sistema multicomponente simultaneamente na forma de hidróxidos, oxalatos, dentre outros; esse método é bastante empregado para a obtenção de óxidos simples, misturas e sais, permitindo a preparação de pós altamente reativos e com elevados graus de homogeneidade química.

Esse método consiste na dissolução de um sólido em uma solução geralmente aquosa com a formação de espécies iônicas. Na seqüência, as espécies iônicas formadas darão origem aos precursores dos óxidos quando forem novamente precipitadas na forma e quantidade ideal. Após essa etapa de precipitação, o material obtido deverá ser filtrado e lavado para ser secado e finalmente calcinado.

Para que esse método se torne eficiente, o processo de precipitação deverá ser quantitativo e simultâneo sem que ocorra a segregação preferencial de alguns dos constituintes nos precipitados formados. Além disso é necessário um controle rígido de parâmetros como o pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes para a obtenção de pós com características adequadas ao processamento cerâmico.

Outro agravante desse método, é que as diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes afetam fortemente a cinética de precipitação de cada íon metálico, promovendo dessa forma, modificações na estequiometria do precipitado com o avanço do tempo de reação. No caso de necessidade de rigor

estequiométrico ou na presença de dopantes em baixas concentrações, dificilmente se obtém o composto desejado (Kakihana, 1996).

Como vantagens oferecidas pelo método de co-precipitação, podemos citar a sua aplicação para um grande número de materiais, a oportunidade de se realizar uma lavagem e remoção das impurezas solúveis antes da calcinação, uma menor perda de massa durante a etapa de calcinação quando comparado com o processo sol-gel e a obtenção de pós reativos, homogêneos e devidamente estequiométricos. A Figura 1.4 ilustra os vários tipos de co-precipitação que podem ocorrer nas etapas do método de síntese de óxidos.

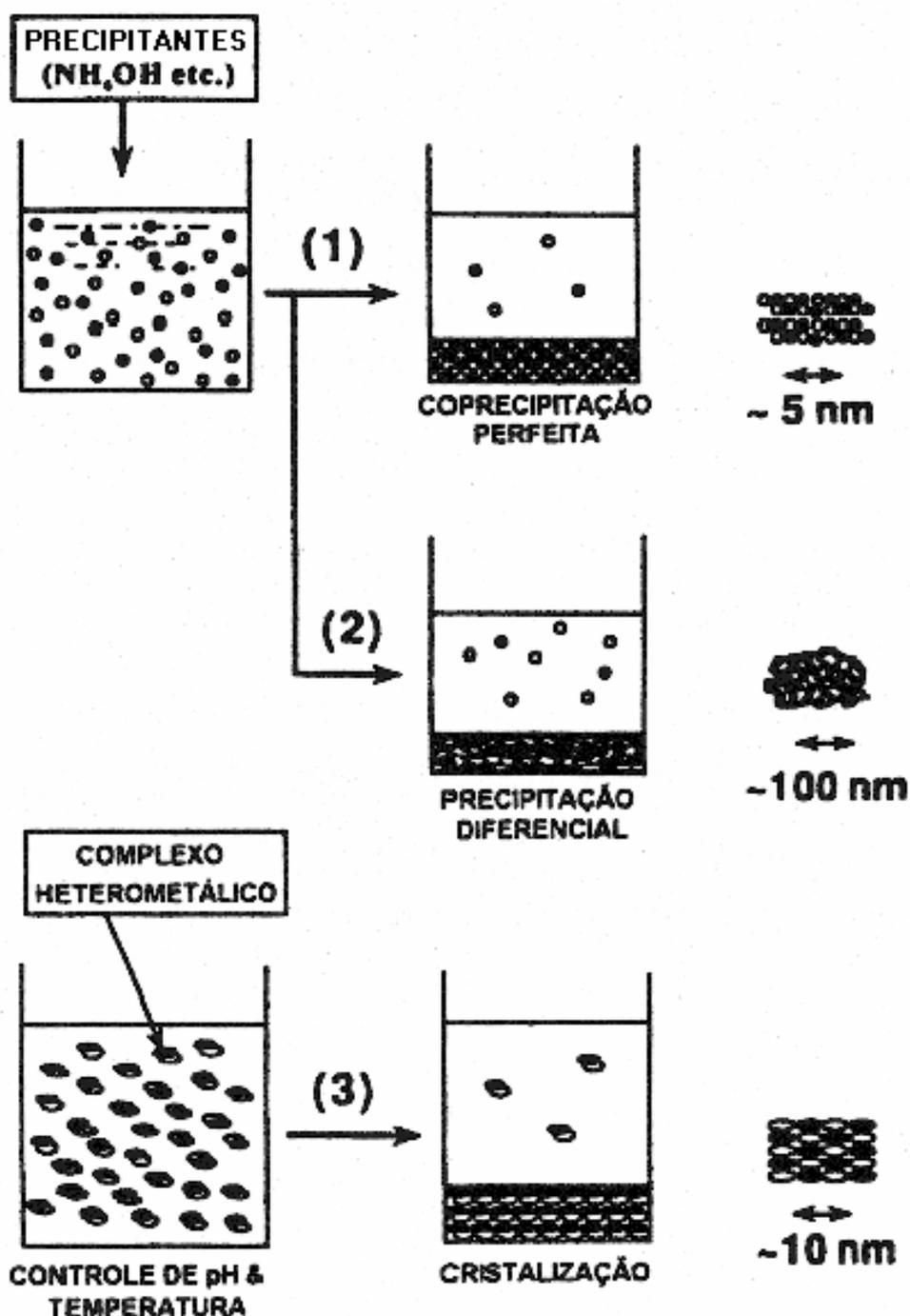


FIGURA 1.4 - Representação esquemática dos vários tipos de co-precipitação: (1) situação ideal em que dois cátions diferentes são simultaneamente precipitados, (2) situação convencional em que dois cátions têm diferentes solubilidades e exibem diferentes cinéticas para formar uma mistura heterogênea de precipitados e (3) cristalização de complexo heterometálico de estequiometria desejada em uma solução precursora (Kakihana, 1996).

O método ou processo sol-gel (PSG) é uma técnica conhecida pelos químicos há mais de um século e vem sendo utilizada com muita frequência nos últimos dez anos na preparação de novos materiais por apresentar inúmeras vantagens quando comparada com os métodos convencionais. A síntese via sol-gel de materiais óxidos corresponde a um processo de múltiplas etapas envolvendo a conversão de uma solução precursora dentro de uma solução ou gel e a subsequente transição do gel para um sólido. A transição de um líquido (solução ou suspensão coloidal) para um sólido (gel di ou multifásico) origina a expressão sol-gel e pode ser observada pelo aumento muito rápido da viscosidade do sistema.

Portanto, o método sol-gel é basicamente uma síntese de uma rede inorgânica via solução química a uma baixa temperatura que proporciona a obtenção de misturas homogêneas de cátions em escala atômica, de pós cerâmicos com elevada área superficial, de filmes finos e fibras-géis que são de grande importância tecnológica.

Existem três tipos básicos de soluções precursoras que são utilizadas para formar óxidos por intermédio do processo de gelificação: sóis coloidais, soluções de sais metálicos e soluções de classe polimerizante. O estado intermediário em todos os três casos citados é chamado de gel, no entanto existem diferenças fundamentais no mecanismo de gelificação e na própria natureza do gel. De acordo com os precursores e/ou do procedimento de preparação empregado, os géis resultantes são classificados como coloidais, quando são obtidos a partir da interação eletrostática de uma suspensão coloidal; ou poliméricos, quando resultam da polimerização de uma solução química. Vale ressaltar que os principais precursores do processo sol-gel são os alcóxidos e os sais metálicos (Casali, 2001).

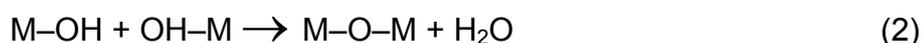
No que se refere ao processo de preparação de pós estequiométricos e nanoestruturados através da rota sol-gel, temos as seguintes etapas:

- Formação de uma dispersão estável (sol) de partículas menores que  $0,1 \mu\text{m}$  de diâmetro em um líquido;
- Evaporação do excesso de solvente, envelhecimento ou adição de um eletrólito satisfatório para produzir um polímero, sendo que as ligações tridimensionais ocorrem ao longo do sol para formar um gel;
- Aumento da temperatura para promover conversão do gel desidratado na composição cerâmica.

O processo sol-gel apresenta diversas rotas alternativas para o seu desenvolvimento, onde podemos destacar o método sol-gel baseado na hidrólise de alcóxidos metálicos e o método sol-gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos (precursor polimérico ou orgânico).

A síntese de óxidos mistos a partir do método sol-gel baseado na hidrólise de alcóxidos metálicos consiste em promover com relativa facilidade a hidrólise do metal de interesse através da adição de quantidades previamente determinadas de água aos alcóxidos e em seguida promover a polimerização-condensação pela desidratação ou dealcolização para se obter as ligações do tipo M–O–M, sendo que as redes de óxidos poliméricos inorgânicos são obtidas progressivamente dessa forma (Kakihana, 1996).

Todos os metais formam alcóxidos metálicos sendo que estes apresentam fórmula geral do tipo  $M(OR)_n$ , onde **M** é um metal, **n** é o estado de valência do metal e **R** é um radical alquil, sendo que o radical alquil é um derivado da função alcano dos hidrocarbonetos orgânicos. As equações (1), (2) e (3) mostram em detalhes os mecanismos de hidrólise do metal e a polimerização por desidratação e dealcolização, respectivamente.



Os processos de hidrólise, condensação e as reações de polimerização são governados por diversos fatores, incluindo a razão molar de água e alcóxidos, a natureza química dos alcóxidos, o tipo de solvente utilizado, a temperatura, o pH e a concentração de catalisadores ácidos ou básicos. A hidrólise controlada poderá promover a formação de gel monolítico constituído de macropartículas ou gel formado de pequenas moléculas, sendo que o processo catalítico das reações envolvidas no processo poderá controlar o tamanho das cadeias poliméricas obtidas.

Como vantagens desse método, têm-se um controle da heterogeneidade da microestrutura, diminuição da temperatura e tempo de calcinação quando comparado aos métodos convencionais, controle da porosidade e da cristalinidade do material, obtenção de pós reativos e elevada pureza e homogeneidade em nível atômico dos cátions no composto final. As desvantagens envolvidas nesse método são: difícil manipulação das matérias-primas, crescimento

anormal dos grãos quando a razão água e alcóxido está em excesso, difícil obtenção dos precursores ou reagentes e seus elevados custos, a presença de traços residuais de carbono após o tratamento térmico acima de 500°C independentemente da atmosfera utilizada (ar, oxigênio ou vácuo), ocorrendo mudanças na cor dos pós; o processo de sinterização dos géis secos em um produto denso e monolítico, que é acompanhado de uma diminuição de volume e baixo controle da eliminação total dos gases, da água e dos produtos orgânicos; longos tempos de hidrólise no caso de rotas monolíticas e, finalmente, a necessidade de elevado número de etapas envolvidas na obtenção do produto final, o que inviabiliza a sua transposição para a escala industrial.

Na Figura 1.5 é apresentado esquematicamente o método sol-gel baseado na hidrólise de alcóxidos metálicos.

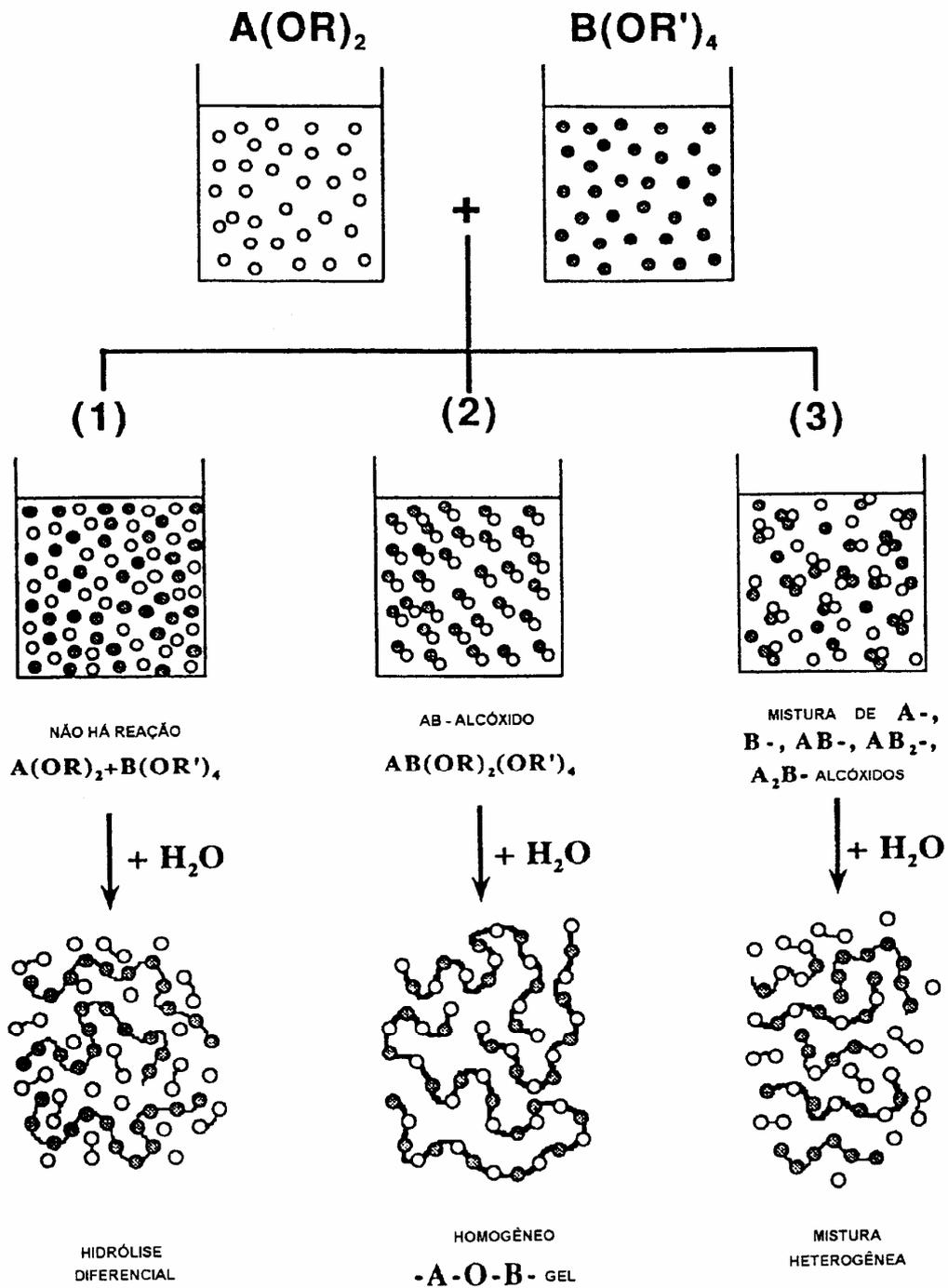


FIGURA 1.5 - Representação esquemática do método sol-gel baseado na hidrólise de alcóxidos metálicos.

O método sol-gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos se baseia no estabelecimento de um retículo sob a forma de um gel através da polimerização de monômeros orgânicos na presença de íons metálicos. Esse processo é baseado na preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico com a concentração da própria solução.

A idéia básica do método é diminuir a individualidade dos diferentes íons metálicos, a qual pode ser obtida envolvendo o complexo dos metais quelados durante o crescimento da rede polimérica. A imobilização dos complexos na matriz orgânica rígida reduz consideravelmente o grau de segregação dos metais durante o processo de decomposição do polímero a altas temperaturas, assegurando dessa forma a homogeneidade composicional.

Um exemplo representativo desse processo é o método conhecido como Pechini (Sprague Electric Company, 1967) ou método dos precursores poliméricos, que é intensamente utilizado na síntese de diferentes óxidos simples e mistos. No que diz respeito ao mecanismo químico básico envolvido nesse processo, pouco se sabe do exposto em sua patente original da década de 60, que menciona o método de preparação de titanatos e niobatos de chumbo e alcalinos terrosos para obtenção de óxidos capacitores, e da própria literatura existente.

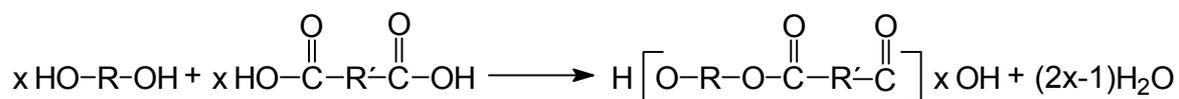
Entretanto, de forma elementar, esse método é baseado na formação de uma resina polimérica obtida através do processo de quelação ou complexação dos cátions metálicos envolvidos por um ácido orgânico (ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílico) como, por exemplo, o ácido cítrico, glicólico, málico, láctico e tartárico. Posteriormente, é adicionado ao sistema um agente polimerizante que irá promover as reações de esterificação e é um polihidroxiálcool, geralmente o etilenoglicol (Zanetti *et al.*, 2001).

Um exemplo de uma reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diálcool é mostrado na seguinte reação:



Como resultado dessa reação obtém-se um produto dímero do éster apresentando um grupo hidroxila alcoólico (–OH) em uma extremidade e um grupo carboxila (–COOH) na outra extremidade da molécula. Posteriormente, essa reação

continuará para promover a formação do tetrâmero, conduzindo à formação da molécula polimérica como representado abaixo.



É importante salientar que os processos do método Pechini ocorrem em meio aquoso e não necessitam de atmosfera especial ou vácuo para que ocorra, sendo que ao final do processo obtém-se um poliéster com os íons metálicos fixados e homogeneamente distribuídos por toda a estrutura de modo a evitar a segregação destes durante as etapas de decomposição térmica e calcinação, minimizando dessa forma um dos problemas mais importantes que é a obtenção da homogeneidade dos metais na resina polimérica.

A Figura 1.6 ilustra as reações básicas envolvidas no método dos precursores poliméricos ou método Pechini.

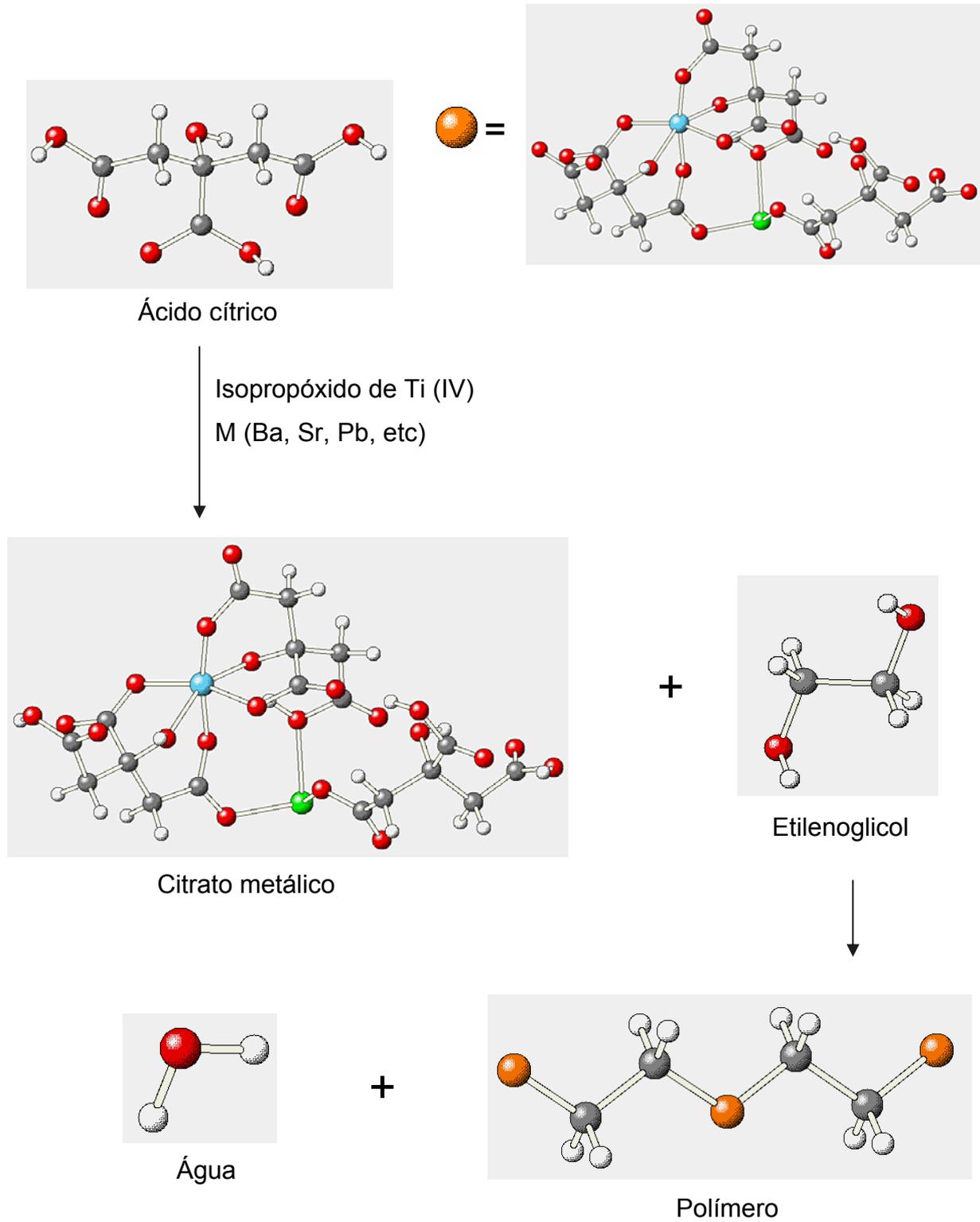


FIGURA 1.6 - Reações básicas envolvidas no método dos precursores poliméricos ou método Pechini.

O ácido cítrico (AC) e o etilenoglicol (EG) constituem o par mais empregado no processo Pechini, justamente por apresentarem certas características específicas, tais como:

- Muitos íons metálicos, excetuando-se os cátions monovalentes, formam complexos do tipo quelato bastante estáveis com o AC;
- Os complexos metal-AC formados podem ser ainda mais estabilizados em EG, uma vez que o EG possui dois grupos funcionais de hidroxila alcoólica com fortes afinidades para a complexação de íons metálicos;
- Sucessivas reações de esterificação entre o AC e EG podem ocorrer para a formação de uma resina poliéster, pois uma molécula de AC contém três grupos carboxila ( $-\text{COOH}$ ) e uma molécula de EG contém dois grupos hidroxila ( $-\text{OH}$ ), formando, portanto, um quelato.

Tai e Lessing (1992) estudaram detalhadamente as características das espumas obtidas pelo processamento tipo Pechini levando-se em consideração as mudanças na relação da massa orgânica AC/EG, tomando-se como base as análises reológicas e térmicas realizadas. Esses pesquisadores concluíram que uma resina altamente porosa é formada pela desidratação de uma mistura AC/EG em razão apropriada, sendo que existe um intervalo ótimo dessa relação molar entre 40/60 até 60/40, dependendo das espécies químicas presentes na resina polimérica.

O excesso de AC ou EG origina pós aglomerados, duros e multifásicos. O excesso de AC torna a reação de auto-condensação favorável, uma vez que esse AC pode realizar uma reação de auto-condensação dando origem a um polímero de aspecto vítreo e duro. Vale ressaltar que essa reação de auto-condensação do AC é improvável na presença de EG. Em contra partida, o excesso de EG tende a evaporar-se, prejudicando a formação do material poroso quando se calcina o polímero, além de retardar os processos de calcinação e ruptura das ligações químicas no poliéster durante a queima, resultando também em um polímero de aspecto vítreo e duro. Observa-se que o intervalo proposto por esses autores difere consideravelmente do valor AC/EG=20/80 recomendado na patente original do processo Pechini.

Investigações realizadas por Zanetti (1997) indicam que variando-se a relação de AC/EG observa-se apenas variações nas temperaturas de eliminação do

material orgânico sem que nenhuma reação diferente ocorra, indicando que essa relação altera a temperatura em que as reações ocorrem devido ao teor de material orgânico presente. A autora também constatou que a relação AC/EG mostra uma influência direta nos valores da viscosidade intrínseca da solução precursora e, conseqüentemente, na morfologia dos pós e espessura dos filmes finos cerâmicos obtidos.

Na seqüência do método Pechini, a resina polimérica é aquecida em temperaturas relativamente baixas, geralmente entre 300 e 400°C, para promover a pirólise do material e liberar compostos orgânicos e água. Embora exista uma certa termoplasticidade do polímero, acredita-se que a degradação dos cátions pelo tratamento térmico é menos pronunciada devido a baixa mobilidade desses cátions nos polímeros ramificados (Lessing, 1989).

Finalmente, para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica submete-se o material a tratamentos térmicos posteriores para a eliminação completa da matéria orgânica residual e a conseqüente obtenção do óxido metálico desejado, no qual as temperaturas envolvidas nessa etapa irão variar de acordo com os íons metálicos em questão. Assim, a quebra das ligações do polímero ocorre em dois estágios distintos: um primeiro a baixa temperatura, onde as ligações do tipo éster são destruídas; e um segundo quando se realiza a etapa de calcinação do pó, onde ocorre a destruição dos sítios nos quais os cátions estão coordenados.

A Figura 1.7 mostra a representação esquemática genérica da obtenção de um óxido metálico fazendo-se uso do método do complexo polimérico ou precursor orgânico.

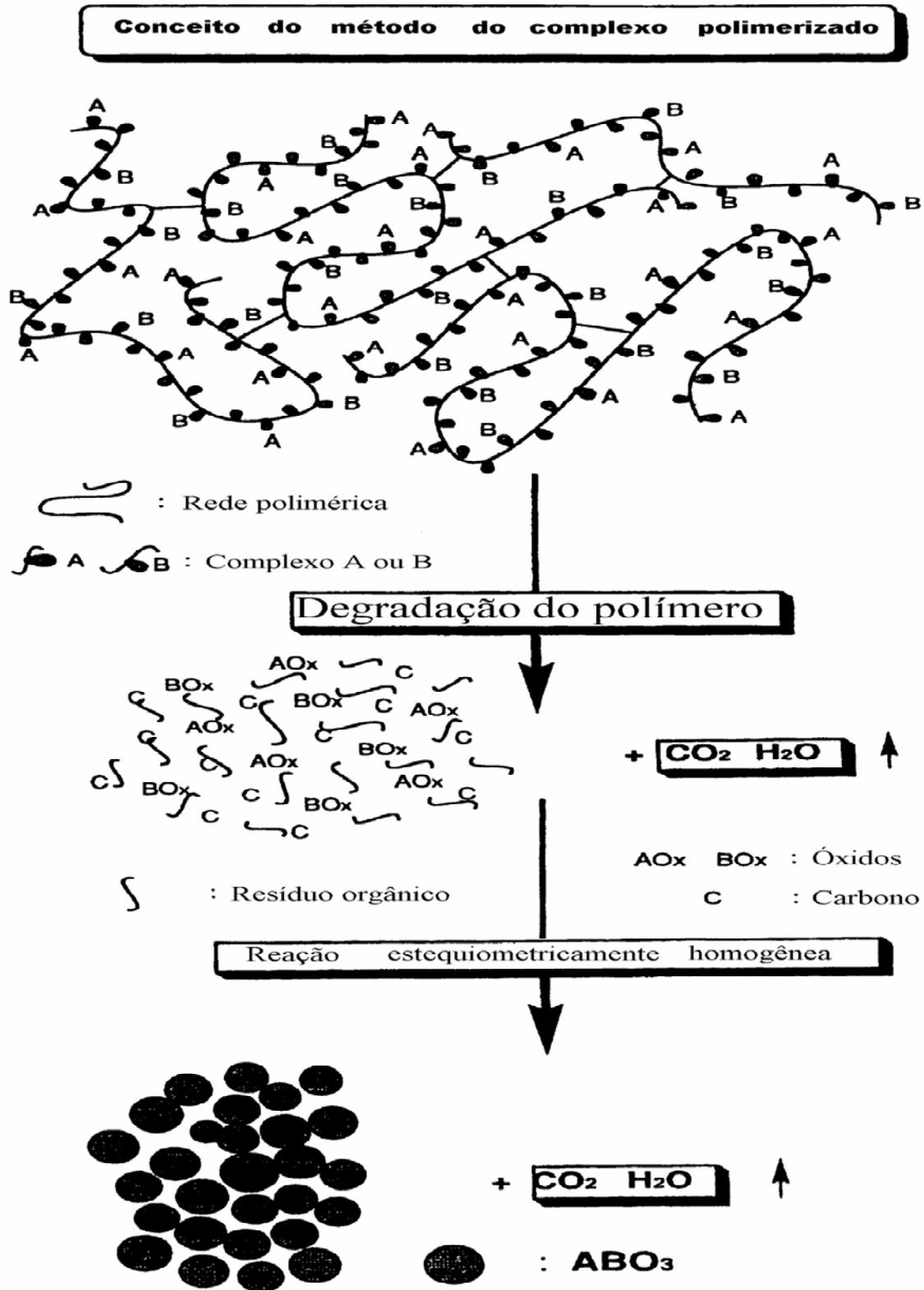


FIGURA 1.7 - Representação esquemática de obtenção de um óxido metálico pelo método de Pechini (Kakihana, 1996).

A técnica desenvolvida por Pechini apresenta diversas vantagens ressaltando-se a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, tamanho uniforme das partículas, simplicidade e versatilidade de processamento, custo relativamente baixo e diminuição do caminho de difusão e do teor de impurezas, que são comuns em outros processos de síntese. Todavia, o método geralmente sofre por ter problemas específicos, tais como a remoção efetiva de grandes quantidades de material orgânico, a grande redução no volume durante o tratamento térmico e uma tendência à formação de aglomerados durante a calcinação da resina.

É importante salientar que o método dos precursores poliméricos vem sendo largamente empregado com sucesso na preparação de pós ultrafinos, nanométricos e monofásicos de diversos óxidos policatiônicos, mostrando também grande versatilidade na obtenção de filmes finos cerâmicos de composição homogênea.

### **1.3 - FILMES FINOS**

Filmes finos podem ser definidos como uma cobertura de um material no estado sólido sobre um determinado substrato, que é escolhido de acordo com a necessidade de aplicação do filme a ser obtido. O termo filmes finos é utilizado para filmes com espessura de até 1  $\mu\text{m}$ , para espessuras superiores normalmente são referidos como filmes de camadas espessas.

O estudo de filmes finos tem sido de grande interesse científico e tecnológico, pois os mesmos são aplicados como dispositivos, ou seja, parte integrante de um sistema que tem uma função bem definida. Devido à necessidade cada vez maior de miniaturização no setor tecnológico, a utilização de filmes finos como dispositivos é crescente.

## 1.4 - TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Com o intuito de se obter filmes finos estequiométricos na forma cristalina ou filmes epitaxiais de óxidos multicomponentes com propriedades controladas, várias técnicas de deposição e crescimento de filmes estão sendo exploradas e uma variedade de compostos óxidos estão sendo investigados. De uma forma geral, o processo de deposição de filmes finos óxidos envolve três etapas principais, que são:

- Obtenção das espécies moleculares, atômicas ou iônicas adequadas;
- Realização do transporte dessas espécies até o substrato através de um meio;
- Condensação no substrato, tanto na forma direta ou através de reação química ou eletroquímica, para formar um sólido.

Várias e sofisticadas tecnologias estão sendo utilizadas atualmente para a preparação desses filmes finos, nas quais a melhoria dos equipamentos aliada ao refinamento das técnicas tem contribuído grandemente para a obtenção de filmes de melhor qualidade e preparados por diferentes métodos de deposição.

Para que o desenvolvimento de um filme fino seja bem sucedido a técnica de deposição empregada deverá apresentar algumas premissas importantes, uma vez que o sucesso posterior desse filme para aplicações em dispositivos eletrônicos e outras finalidades depende da compatibilidade destes com a tecnologia do circuito integrado (CI), sem que ocorra a degradação do desempenho do referido circuito. Assim, uma técnica de deposição eficiente deverá apresentar as seguintes características:

- Alta taxa de deposição;
- Capacidade de produzir filmes estequiométricos;
- Possuir reprodutibilidade e compatibilidade com a tecnologia de semicondutores;
- Possibilidade de deposição conformacional, ou seja, acompanhar a topografia do dispositivo;
- Capacidade de recobrir grandes áreas com composição e espessura uniformes;

- Gerar filmes livres de macropartículas e com microestrutura satisfatória.

Em geral, existem dois grupos principais de técnicas de deposição de filmes finos: o dos métodos físicos e dos métodos químicos. As técnicas baseadas em processos físicos requerem vácuo para a obtenção de um fluxo suficiente de átomos ou íons capazes de se depositarem sobre o substrato e apresentam como principais vantagens a realização do processamento a seco, um alto grau de pureza e limpeza, compatibilidade com o processamento de semicondutor em circuito integrado (CI) e a possibilidade de crescimento epitaxial do filme.

No entanto, esses métodos físicos apresentam várias desvantagens, onde podemos destacar o difícil controle da estequiometria para sistemas multicomponentes, nos quais a taxa de evaporação de cada componente difere consideravelmente; a necessidade de tratamento térmico posterior em altas temperaturas para que ocorra a cristalização dos filmes e, finalmente, o alto investimento em equipamentos sofisticados e os custos na manutenção dos mesmos. Como exemplos das técnicas de deposição que se baseiam em processos físicos podemos citar o *“sputtering”* (Preda *et al.*, 2001) com rádio frequência (Wang *et al.*, 1999) e de feixe de íons, abrasão à laser (*“laser ablation”*) (Bharadwaja *et al.*, 2002), deposição por laser pulsado (PLD - *“Pulsed Laser Deposition”*) (Yu *et al.*, 1999), evaporação assistida por feixe de elétrons, resistência e epitaxia por feixe molecular (MBE - *“Molecular Beam Epitaxy”*) (Brown *et al.*, 1999).

Já as técnicas que utilizam os métodos químicos apresentam como vantagens as elevadas taxas de deposição, facilidade de controle sobre a estequiometria do composto, obtenção de filmes depositados em grandes áreas, curto ciclo de fabricação e baixos investimentos em equipamentos, não necessitando de câmaras de alto vácuo. Exemplos das técnicas de deposição por processos químicos são a decomposição de organometálicos (MOD - *“Metalorganic Decomposition”*) (Zhao *et al.*, 2003), o método sol-gel em suas diversas rotas (Nunes *et al.*, 2001) e a deposição química de vapor (CVD - *“Chemical Vapor Deposition”*) (Salehi e Gholizade, 2003), que pode ser de quatro formas distintas: a deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD - *“Metalorganic Chemical Vapor Deposition”*) (Yu, *et al.*, 1999), a deposição química de vapor melhorada por plasma (PECVD - *“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”*) (Yang *et al.*, 2003), a deposição química de vapor em baixa pressão (LPCVD - *“Low Pressure Chemical*

*Vapor Deposition*”) (Kawano *et al.*, 2002) e a deposição química de vapor em pressão atmosférica (APCVD - “*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*”) (Beshkov *et al.*, 2002).

A Figura 1.8 resume as principais técnicas de deposição de filmes finos pelos métodos físicos e métodos químicos que estão sendo aplicadas atualmente aos diferentes materiais.

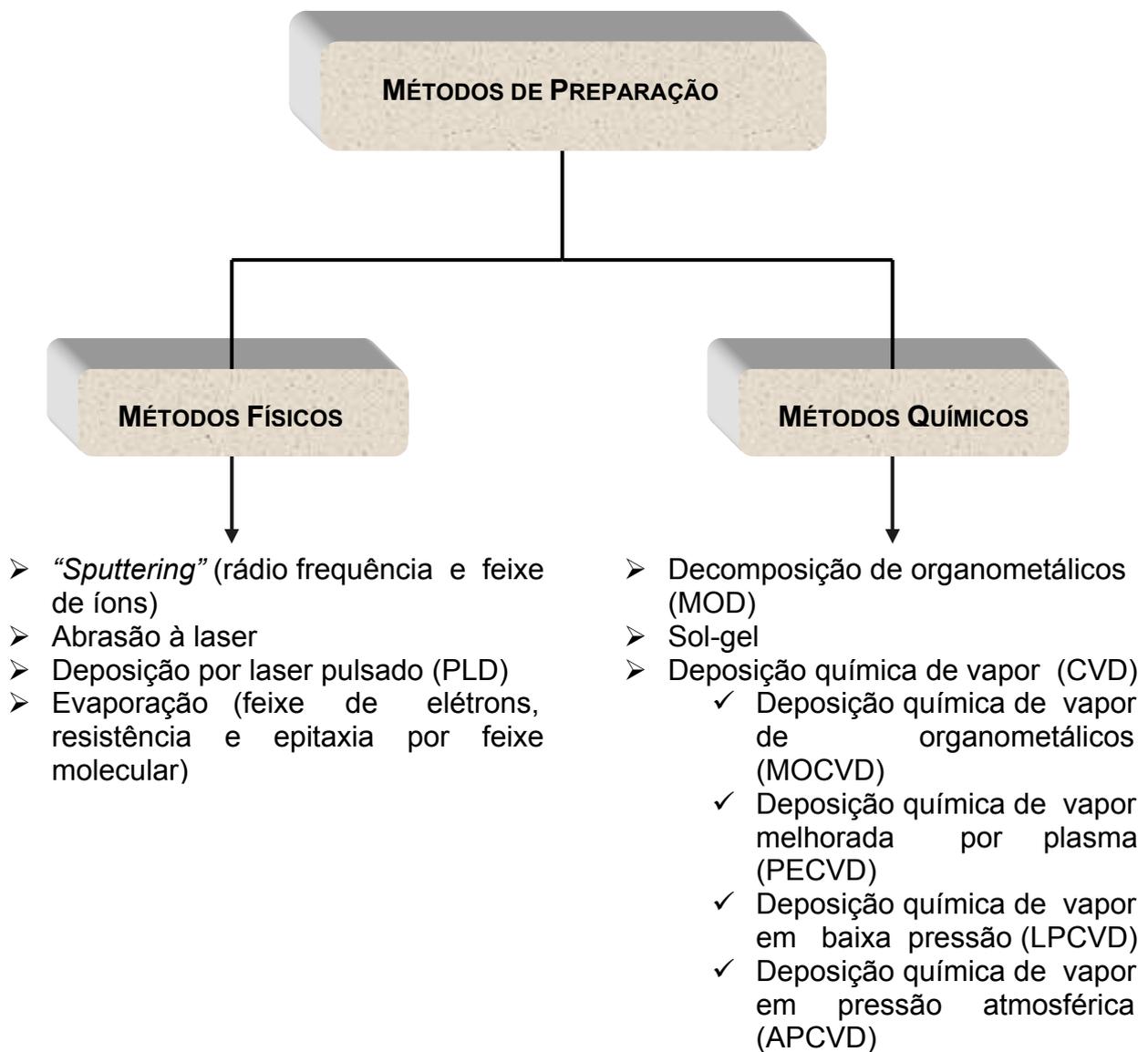


FIGURA 1.8 - Fluxograma das diferentes técnicas de deposição empregadas para a preparação de filmes finos.

Embora os métodos físicos sejam amplamente utilizados, os métodos químicos também mostram a sua eficiência. No entanto, a disponibilidade e toxicidade de alguns reagentes precursores têm surgido como um obstáculo para a difusão desse método. Assim, a busca por métodos mais simples, mais eficazes e de baixo custo tem despertado um grande interesse no processo sol-gel e em suas diversas rotas alternativas em virtude de uma maior facilidade de controle da estequiometria, baixa temperatura de formação de fase, melhor homogeneidade química e facilidade na fabricação de filmes finos com grandes áreas (Zanetti, 1997).

## 1.5 - CRISTALIZAÇÃO DE FILMES FINOS

Durante a cristalização de filmes finos, pode-se encontrar três situações diferentes que estão esquematizadas na Figura 1.9: crescimento aleatório, texturizado e epitaxial.

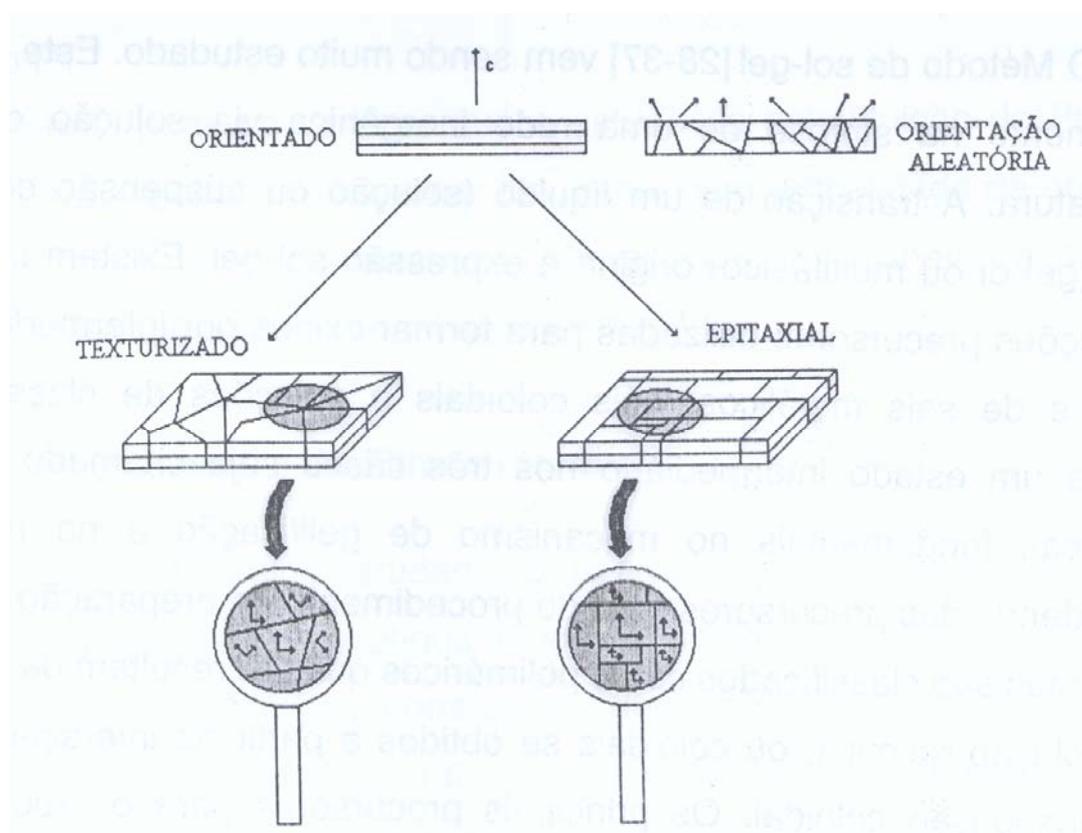


FIGURA 1.9 - Diferença entre filmes de orientação aleatória, texturizados e epitaxiais.

### a) Filmes sem Orientação Preferencial

Filmes com crescimento aleatório são equivalentes a um pó. Na Figura 1.9, visualiza-se uma direção particular dos cristalitos (no exemplo escolhido, o eixo  $c$  ou  $[001]$ ), os eixos  $c$  dos vários cristalitos são orientados de maneira aleatória no espaço. O mesmo acontece para os eixos  $a$  e  $b$ . Esta situação pode ser encontrada em qualquer que seja a natureza do substrato.

### b) Filmes Texturizados

A denominação de filmes texturizados é empregada àqueles que têm uma direção particular do filme privilegiada. Geralmente esta direção é a de crescimento do filme. No exemplo apresentado (Figura 1.9), a direção  $c$  é normal ao plano do substrato. Por outro lado, esta situação não prediz o que acontece no plano do filme, isto é, se os eixos  $a$  e  $b$  (caso de um sistema ortogonal), ou mais geralmente  $a^*$  ou  $b^*$  (sistema não direto) são distribuídos aleatoriamente no plano.

Esta situação se encontra, especialmente quando o material apresenta uma direção de crescimento muito privilegiada, desenvolvimento favorecido de certas faces cristalinas por causa de anisotropia cristalina ou de densidade atômica alta em planos cristalográficos particulares. Pode ser observado um filme texturizado mesmo sobre substratos amorfos, como por exemplo, o crescimento na direção  $(111)$  da platina sobre a sílica.

### b) Filmes Epitaxiais

Um filme epitaxial é definido como sendo um filme cuja estrutura cristalina prolonga-se daquela do substrato, onde as colunas atômicas do filme e do substrato continuam sem nenhum acidente na interface. Neste caso, o substrato é de fundamental importância para que isso ocorra.

Em filmes epitaxiais os eixos dos diferentes cristalitos do filme são paralelos entre si, o que tem que acontecer também com os demais eixos  $a$  e  $b$ . Estes eixos  $a$  e  $b$  têm, então, uma orientação particular no espaço. Esta situação aparece só em casos de substratos monocristalinos e existe uma relação particular de orientação entre os eixos cristalinos do filme e os do substrato.

## 1.6 - TITANATO DE CHUMBO E ESTRÔNCIO (PST)

Uma classe de materiais cerâmicos que tem atraído interesses são os sistemas à base de titanato de chumbo (PT) modificados. Dentre os vários materiais de titanato de chumbo modificados podemos citar o titanato zirconato de chumbo (PZT) (Araújo e Eiras, 1999), titanato de chumbo e lantânio (PLT) (Chen *et al.*, 1996), titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT) (Lurio e Burns, 1974) e titanato de chumbo e cálcio (PCT) (Bao *et al.*, 2000), dentre muitos outros, os quais mostram uma potencialidade na aplicação em memórias não voláteis, capacitores e em sensores piroelétricos e piezoelétricos.

O PT corresponde a um material que apresenta alta anisotropia cristalina quando na forma tetragonal, boas propriedades eletroópticas e alto índice de refração, o que torna esse composto um excelente candidato para o uso em guia de onda ou mesmo o uso em dispositivos ópticos, como moduladores e dobradores de frequência (Paris *et al.*, 1998). Além disso, esse material é conhecido por ser ferroelétrico e apresentar um elevado coeficiente piroelétrico, uma constante dielétrica relativamente baixa e uma baixa velocidade de envelhecimento dessa constante dielétrica, gerando dessa forma um sistema satisfatório para a aplicação em detectores infravermelho piroelétricos.

Entretanto, o PT sofre uma transformação de fase tetragonal (grupo espacial  $P4mm$ ) para a fase cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) ao atingir a chamada temperatura de Curie. A temperatura de Curie ( $T_c$ ) ou ponto de Curie corresponde à temperatura crítica na qual um cristal sofre uma mudança da fase ferroelétrica para uma fase não polar, a fase paraelétrica, onde a polarização espontânea é nula mas a constante dielétrica permanece alta. A Figura 1.10 evidencia o gráfico da mudança no comportamento da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ) na transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

Como se observa, o valor da constante dielétrica aumenta quando a temperatura se aproxima da  $T_c$  e acima deste ponto a constante dielétrica diminui com a temperatura.

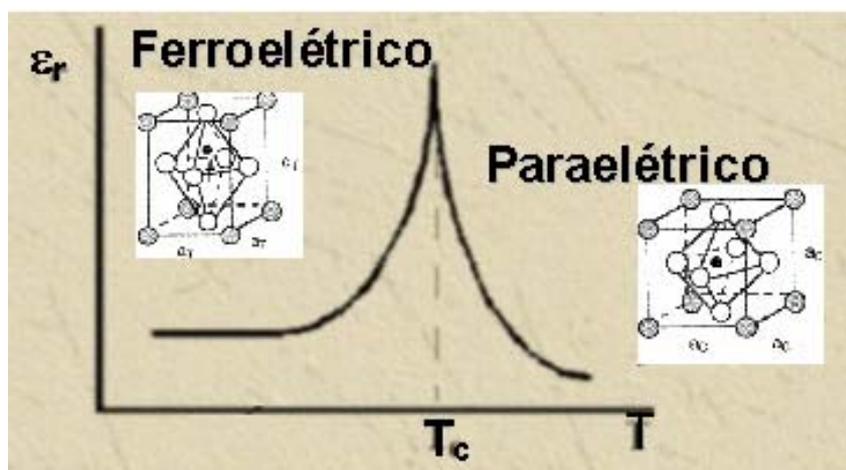


FIGURA 1.10 - Mudança na permissividade dielétrica na transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

O PT apresenta um valor de  $T_c$  em torno de  $490^\circ\text{C}$ , sendo que esse composto apresenta uma estrutura tetragonal a temperatura ambiente. Essa transformação de fase do sistema PT envolve uma variação volumétrica de aproximadamente 6%, o que promove o surgimento de uma grande quantidade de defeitos nos filmes formados por esse composto. Defeitos esses que comprometem suas propriedades ópticas (Paris, 2000).

Assim, em virtude de sua elevada anisotropia cristalina, o processo de sinterização do PT em materiais cerâmicos é dificultado e, portanto, durante a etapa de resfriamento o corpo cerâmico é induzido a elevadas tensões. Como consequência do estabelecimento dessas tensões tem-se a formação de micro e macrotrincas no material sinterizado, resultando em um sistema poroso, frágil e de difícil polarização (Paris, 2000).

É comprovado que a adição de dopantes ao PT promove uma melhoria em suas propriedades piezoelétricas, além de propiciar a obtenção de cerâmicas livres de trincas e com estrutura mais densa. É importante também ressaltar que o processo de dopagem PT leva a diminuição da  $T_c$ , bem como do fator de tetragonalidade ( $c/a$ ). Portanto, o PT é um composto potencialmente candidato a estes processos (Paris, 2000).

Nesse contexto surge o titanato de chumbo e estrôncio (PST). O PST é obtido pela adição quantitativa de estrôncio a um sistema contendo PT de forma a

obter um composto estequiométrico, onde esse processo oferece um controle das propriedades desse material.

Os sistemas formados de PST necessitam de um estudo sistemático no que se refere a suas propriedades, uma vez que na literatura se dispõe de poucos estudos referentes a esse sistema, principalmente no que diz respeito a trabalhos abordando concentrações de estrôncio acima de 50% em mol. Daí o interesse e a necessidade de uma caracterização estrutural e microestrutural desses sistemas.

## **2- OBJETIVOS**

---

## 2 - OBJETIVOS

- ◆ Sintetizar pós cerâmicos de PST por intermédio do método dos precursores poliméricos, baseado na técnica desenvolvida por Pechini, com concentração molar de estrôncio de 0 a 100%;
- ◆ Investigar a influência da temperatura de calcinação e da concentração de estrôncio sobre as características estruturais, microestruturais e de estabilidade térmica e química pós em seus estados cristalino e amorfo;
- ◆ Obter filmes finos cerâmicos de PST pela técnica “*spin coating*” com concentração de estrôncio variando de 0 a 40% em mol e caracterizar a microestrutura e morfologia desses sistemas

## **3- PARTE EXPERIMENTAL**

---

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas todas as etapas envolvidas no processo de síntese e caracterização dos pós cerâmicos e filmes finos a base de titanato de chumbo e estrôncio (PST) nas várias concentrações de estrôncio, ressaltando os materiais, métodos e equipamentos utilizados. O sistema estudado foi obtido tomando-se como referência o método dos precursores poliméricos, baseado no técnica desenvolvido por Pechini.

#### 3.1 - PREPARAÇÃO DO CITRATO DE TITÂNIO

Inicialmente, preparou-se o citrato de titânio através da dissolução de 200 g de ácido cítrico em 600 mL de água destilada, sob constante agitação, a uma temperatura na faixa de 80-90°C. Após a completa solubilização desse reagente, adicionou-se 50 mL de isopropóxido de titânio, de modo que obedecesse ao final do processo a relação molar de 1:6 com relação ao ácido cítrico. É importante salientar que esse último reagente foi adicionado em pequenos volumes de forma que todo o conteúdo era completamente solubilizado antes da adição posterior.

Após a adição de todo o volume, o sistema foi mantido sob aquecimento e agitação constante por um período de aproximadamente 24 horas, obtendo-se um líquido transparente e de coloração levemente amarelada, em virtude de um certo grau de oxidação do cátion metálico utilizado. Entretanto, esse fato é tolerado e não compromete a qualidade do produto para o uso posterior. Em seguida, o citrato de titânio foi submetido a três filtrações sucessivas por gravidade em papel de filtro qualitativo (WHATMAN) com diâmetro de poro de 150  $\mu\text{m}$ .

Finalmente, realizou-se o procedimento de gravimetria para a determinação exata da concentração do cátion metálico, obtendo-se dessa forma a verdadeira concentração de titânio por unidade de volume da solução de citrato. Para tal procedimento, dispõe-se de três cadinhos de porcelana devidamente limpos e secos com um volume de 5 mL de citrato de titânio. Essas amostras foram pesadas em balança analítica (MARTE, modelo AS5500C) e posteriormente colocados sobre uma placa de aquecimento, afim de evitar perda do material com a evaporação do solvente. Na seqüência, foram submetidos à calcinação em forno

elétrico convencional (EDGCON, modelo 3P 1800 da EDG Equipamentos) a 900°C/2 h. Ao final do processo, os cadinhos calcinados foram novamente pesados e realizou-se os cálculos estequiométricos necessários à determinação da concentração de titânio.

A Figura 3.1 ilustra o fluxograma de preparação do citrato de titânio.

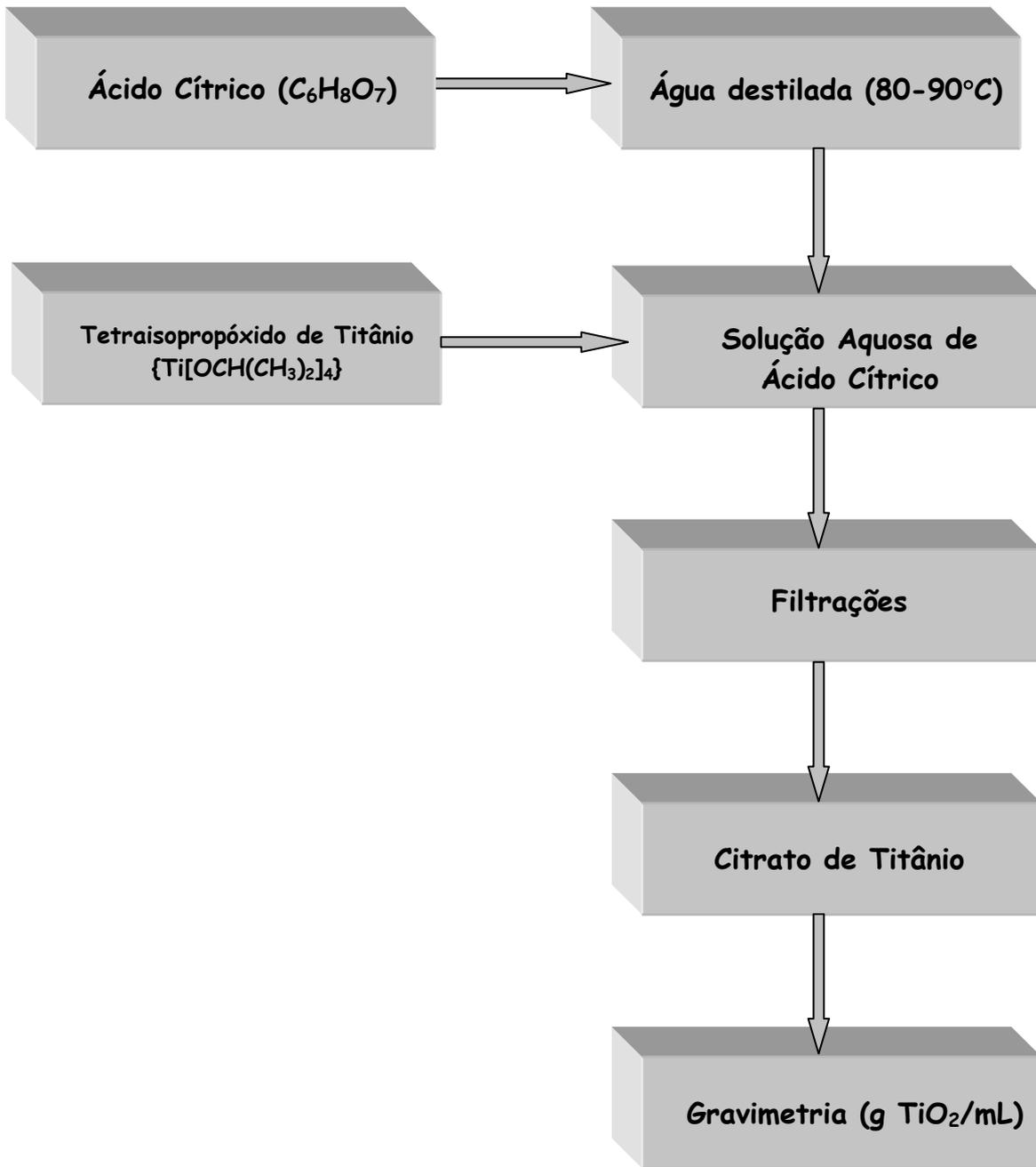


FIGURA 3.1 - Fluxograma de preparação do citrato de titânio.

### 3.2 - PREPARAÇÃO DAS RESINAS POLIMÉRICAS

As resinas precursoras de PST foram preparadas partindo-se do citrato de titânio anteriormente preparado. Um volume de 20 mL desse material foi mantido sob aquecimento a uma temperatura entre 70-80°C e constante agitação. Em seguida, foram adicionados os cátions de chumbo e estrôncio em diferentes proporções, de modo que ao final fossem obtidas resinas com diferentes relações molares entre esses cátions. É importante ressaltar que a relação molar entre esses cátions e o titânio foi sempre mantida em 1:1 (Pb/Sr:Ti), sendo a variação de concentração apenas nos cátions que funcionarão como modificadores de rede.

Após a completa dissolução dos cátions envolvidos, adicionou-se um volume de 5 mL de etilenoglicol à solução mantido numa proporção 60/40 em relação massa com o ácido cítrico. Posteriormente, aumentou-se gradativamente a temperatura até 100°C para promover as reações de poliesterificação obtendo-se dessa forma uma resina de aspecto viscoso e transparente.

Todos os reagentes utilizados durante a etapa de síntese das resinas poliméricas são de grau analítico. Suas fórmulas químicas, bem como fornecedores e respectivos graus de pureza são descritos na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na síntese das resinas de PST.

<b>Reagentes</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Pureza (%)<sup>(*)</sup></b>
Ácido Cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Synth	99,5
Acetato de chumbo trihidratado	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb.3H <sub>2</sub> O	Aldrich	99,0
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Synth	99,5
Nitrato de estrôncio	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich	99,0
Tetraisopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	Alfa Aesar	97,0

<sup>(\*)</sup> Obtida através do fabricante do respectivo reagente químico

### 3.3 - PREPARAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS E ETAPAS DE CALCINAÇÃO

Para a obtenção dos pós cerâmicos de PST nas várias concentrações de estrôncio, uma pequena alíquota das resinas sintetizadas na etapa anterior foram submetidas a uma pré-calcinação em forno convencional da EDG Equipamentos, modelo FT-1 a 300°C/100 min. Essa pré-calcinação tem como objetivo promover a pirólise da resina polimérica, no qual o polímero pirolisado corresponde a um produto rico em matéria orgânica denominado de “*puff*” ou resina expandida. Após a obtenção do “*puff*”, esse foi desaglomerado mecanicamente em almofariz e pistilo, ambos de ágata, e peneirado utilizando-se um sistema (GRANUTEST) com malha de 100 Mesh e abertura de 0,150 mm, obtendo-se um pó cerâmico de granulometria bastante fina e de cor preta, em virtude do alto teor de matéria orgânica presente.

Em seguida esses pós foram acomodados em recipientes de alumina sinterizada e pré-calcinados em forno elétrico tipo mufla (EDGCON, modelo 3P 1800 da EDG Equipamentos) a 300°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. Em seguida foram calcinados em diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700 ou 800°C) durante 2 h com taxa de aquecimento de 10°C/min. Finalmente, foram resfriados até a temperatura ambiente com taxa de 10°C/min, obtendo-se dessa forma os pós cerâmicos de PST nas várias concentrações de estrôncio e em diferentes temperaturas de calcinação.

O fluxograma de obtenção dos pós cerâmicos e a representação esquemática do tratamento térmico utilizado são mostrados nas Figuras 3.2 e 3.3, respectivamente.

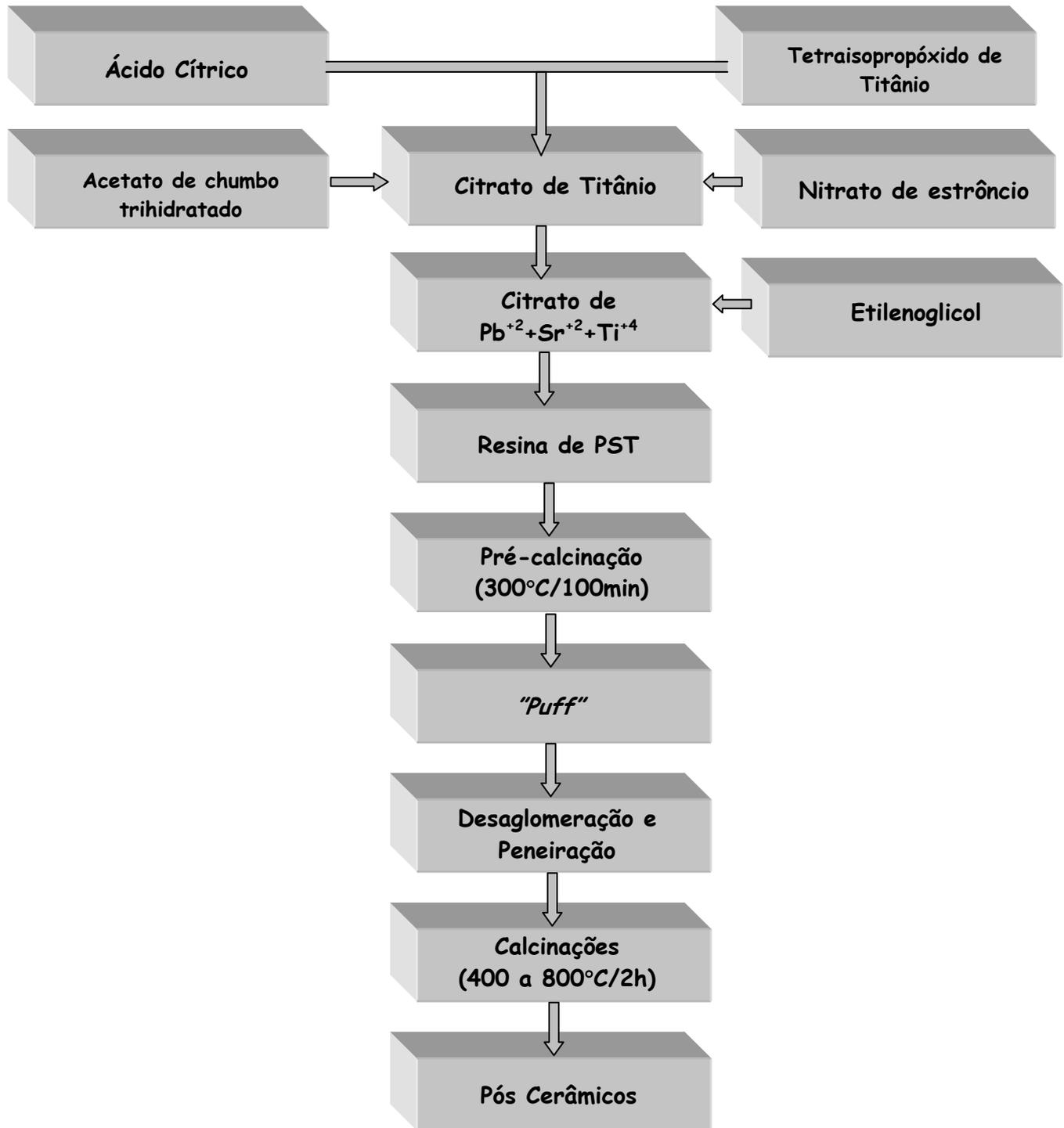


FIGURA 3.2 - Fluxograma de obtenção dos pós cerâmicos de PST.

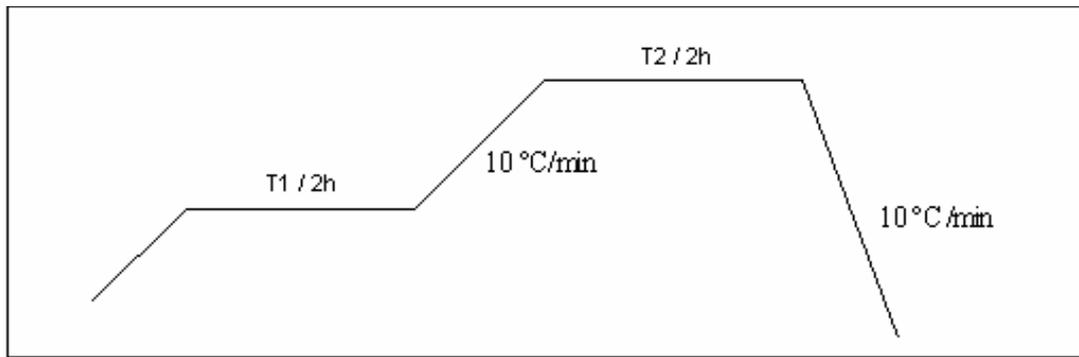


FIGURA 3.3 - Representação esquemática das temperaturas, patamares, taxas de aquecimento e resfriamento das etapas de calcinação dos pós cerâmicos de PST; T1 = 300°C e T2 = 400, 500, 600, 700 ou 800°C.

### 3.4 - PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS CERÂMICOS

Os filmes finos cerâmicos de PST foram preparados tomando-se como base as resinas anteriormente sintetizadas, cujas viscosidades foram previamente ajustadas por adição e/ou evaporação de água destilada de modo que ao final obtivesse uma solução de deposição com viscosidade em torno de 6 mPa.s.

Os filmes foram depositados pela técnica “*spin coating*” sobre substratos de silício monocristalino recoberto com platina [Pt (140 nm)/Ti (10 nm)/SiO<sub>2</sub> (1000 nm)/Si]. O método “*spin coating*” corresponde ao método de recobrimento por rotação, no qual algumas gotas da resina são adicionadas ao substrato e em seguida aplica-se uma rotação controlada ao sistema durante um tempo pré-determinado de modo a promover um espalhamento homogêneo do líquido sobre toda a superfície, formando assim o filme.

A técnica de deposição dos filmes finos, bem como o equipamento “*spin coating*” são ilustrados na Figura 3.4.

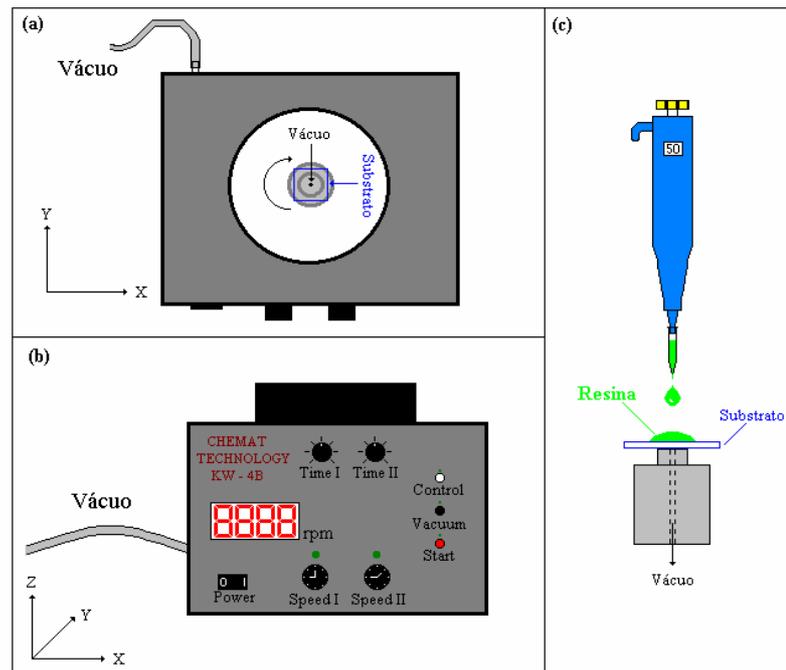


FIGURA 3.4 - (a) Vista superior, (b) frontal do equipamento de deposição “*spin coating*” e (c) de deposição da resina.

O procedimento de limpeza do substrato é uma condição imprescindível para uma boa deposição de filmes finos. Várias são as técnicas de limpeza de substratos descritas na literatura, sendo cada uma adequada aos substratos empregados no processo. Assim, os substratos de silício monocristalino recobertos com platina de dimensões da ordem de 1,0 a 1,5 cm<sup>2</sup> e forma quadrangular foram limpos primeiramente por uma rápida imersão em solução sulfocrômica (20-30s), seguido de lavagem abundante com água destilada e mergulhados em uma solução de detergente neutro, a qual foi submetida ao ultrassom (UNIQUE - USC 750) por 10 min.

Novamente foram lavados exaustivamente com água destilada e, finalmente, secos com o auxílio de um jato de ar atmosférico, onde a eficiência do procedimento de limpeza foi comprovada pela molhabilidade na superfície do substrato. Vale ressaltar que os filmes foram depositados imediatamente após a limpeza.

A maior dificuldade na obtenção de filmes finos de alta qualidade é o controle de impurezas no ambiente em que se depositam os filmes. Assim, no

procedimento de deposição dos filmes finos de PST utilizou-se uma capela de fluxo laminar (QUIMIS) a fim de evitar a contaminação dos filmes por partículas do ambiente. As condições de rotação dos dois estágios foram: (I) velocidade angular de 600 rpm durante 3 s; e (II) velocidade angular de 7600 rpm durante 30 s. O equipamento utilizado foi o SPIN-COATER, modelo KW-4B da CHEMAT TECHNOLOGY.

Na seqüência, os filmes foram colocados sobre placa aquecida a aproximadamente 150°C por 30 min para evaporação do excesso de solvente. Finalmente, foram tratados termicamente em forno elétrico tipo mufla a 400°C/2 h e taxa de aquecimento de 5°C/min, com o objetivo de promover a eliminação da matéria orgânica. A cristalização do material foi obtida a 600°C/4 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min. Todo o processo de tratamento térmico foi realizado sem a utilização de atmosfera especial de tratamento térmico, no qual os filmes foram acondicionados em cadinhos do tipo naveta (barquinhas) de alumina sinterizada.

É importante salientar que o tratamento térmico dos filmes é uma etapa importante para a definição da sua microestrutura. Portanto a padronização desse processo levará, como consequência, a uma diminuição das oscilações nas propriedades dos filmes. A Figura 3.5 mostra as condições do tratamento térmico para os filmes finos de PST.

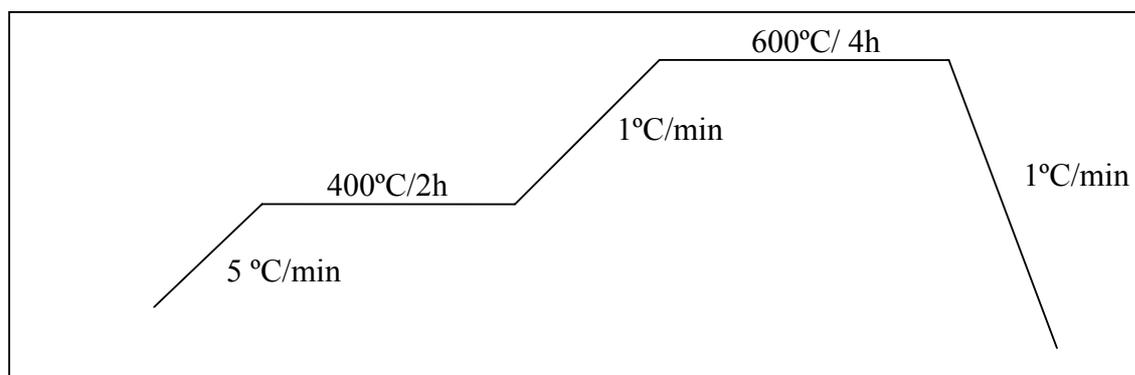


FIGURA 3.5 - Temperaturas, patamares e taxas de aquecimento e resfriamento utilizados no tratamento térmico dos filmes finos de PST.

Foram realizadas sucessivas deposições até a obtenção do número desejado de camadas. Para cada substrato foram depositadas quatro camadas de resina de PST, com concentração molar de estrôncio variando de 0 a 40%, sendo que cada camada foi cristalizada antes da adição da camada posterior.

### 3.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

#### 3.5.1 - TERMOGRAVIMETRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os pós precursores amorfos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0,1;0,5$  e  $0,9$  foram analisados em função do seu comportamento térmico através de ensaios de TG e DSC (*"Differential Scanning Calorimetry"*), visando obter informações acerca das alterações provocadas pelo aquecimento nesses sistemas, possibilitando dessa forma um conhecimento mais apurado sobre a estabilidade térmica das amostras, dos produtos intermediários e finais.

Também, os pós cerâmicos cristalinos e monofásicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0;0,1;0,2;0,3;0,4$  e  $0,5$ ) tratados termicamente a  $800^\circ\text{C}/2$  h foram analisados através da DSC com o intuito de se determinar a temperatura de transição de fase nesses sistemas com o aumento da concentração de estrôncio.

Os ensaios foram realizados em um analisador térmico da marca NETZSCH, modelo 204 CELL para as amostras dos pós amorfos utilizando atmosfera de ar sintético sob fluxo constante de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ , taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , indo da temperatura ambiente até o limite de  $800^\circ\text{C}$  e usando cadinho de alumina. Considerando as amostras cristalinas utilizou-se o equipamento NETZSCH, modelo STA 409 tendo nitrogênio como gás de arraste a uma vazão de  $40\text{ cm}^3/\text{min}$ , taxas de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  partindo da temperatura ambiente até  $550^\circ\text{C}$  usando cadinhos de alumínio com tampa furada.

### 3.5.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS - X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em um equipamento da marca RIGAKU-ROTAFLEX com anodo rotatório, utilizando-se radiação monocromática  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1,54056\text{Å}$ ) e monocromador de grafite. Os ensaios foram feitos com tensão de 40 KV e corrente de filamento de 150 mA, onde utilizou-se uma variação de  $2\theta$  de 5 a  $75^\circ$ . Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com as fichas JCPDS-ICDD (*“Joint Committee on Powder Diffraction Standarts - International Center for Diffraction Data”*) disponíveis no *software* do equipamento. Todos os dados foram coletados com passo angular (*“step scan”*) de  $0,007^\circ$  e tempo de passo (*“step time”*) de 1 s, a fim de se monitorar a evolução de fases, bem como a cristalinidade dos pós cerâmicos de PST.

### 3.5.3 - PARÂMETROS DE REDE

Para a determinação das constantes de rede dos pós de PST utilizou-se o programa REDE 93, desenvolvido por Paiva-Santos (1990) no Instituto de Química da UNESP de Araraquara - SP. Baseado no método dos mínimos quadrados, esse programa realiza um refinamento dos parâmetros de rede a partir dos dados coletados pela DRX, do sistema de simetria existente no retículo cristalino, dos planos *hkl* referentes aos picos de difração e de uma estimativa inicial dos valores a serem refinados.

### 3.5.4 - REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

Visando obter o refinamento dos parâmetros da estrutura cristalina de forma mais completa, realizou-se o refinamento através do método de Rietveld (MR). O MR utiliza a técnica dos mínimos quadrados para ajustar o perfil de um difratograma de raios X, o qual se baseia no refinamento simultâneo da estrutura cristalina, difração de efeitos ópticos, fatores instrumentais e parâmetros estruturais. Além disso, esse método pode fornecer informações acerca das dimensões de celas

unitárias, posições atômicas, estequiometria, tamanho de cristalito, deformação e análise quantitativa de fases sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração.

Para fazer uso desse método de refinamento se faz necessária uma coleta especial de dados. Utiliza-se coletas longas em um processo de varredura passo a passo com incremento de  $\Delta 2\theta$ , tipicamente da ordem de  $0,01^\circ$ .

As condições próprias utilizadas na rotina foram: uma varredura de  $2\theta$  de 10 a  $110^\circ$ , “*step time*” de 8 s, “*step size*” de  $0,020^\circ$ , fendas de divergência e recepção de 2 mm e 0,6 mm, diâmetro do porta amostra de 2,5 cm, em um equipamento da marca RIGAKU-ROTAFLEX permitindo a obtenção de reflexões com pelo menos dez pontos experimentais acima da largura a meia altura, sendo esta uma das condições necessárias para a realização de um bom refinamento.

Assim, os dados de DRX obtidos no equipamento foram analisados e refinados pelo MR utilizando-se o programa Fullprof 2002 (Sani e Hanfland, 2002) para microcomputadores, onde os dados iniciais dos parâmetros de rede (a, b, c) e das posições atômicas (x, y, z), necessários para a execução deste programa foram obtidos da literatura disponível (Bobade *et al.*, 2005; Gulwade *et al.*, 2005).

### 3.5.5 - ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN

Visando uma verificação detalhada da influência do teor de estrôncio nesses materiais, a estrutura das cerâmicas de PST foi caracterizada por espectroscopia micro-Raman,. As medidas foram efetuadas em um equipamento da marca JOBIN-YVON, modelo T64000, com monocromador triplo ligado a um dispositivo de carga acoplada ou CCD (“*Charge-Coupled Device*”), que corresponde a um sistema formado por uma matriz de diodos de silício.

Como fonte de excitação foi empregado um laser de argônio usando a linha de excitação de 514,5 nm e potência nominal de 15 mW. Um microscópio de lentes objetivas foi utilizado para direcionar o feixe do laser e um *spot* de aproximadamente 1 a 2  $\mu\text{m}$ .

Vale ressaltar que a análise foi efetuada à temperatura ambiente, utilizando-se lentes cilíndricas para evitar o superaquecimento das amostras, em

uma configuração de retroespalhamento. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Semicondutores do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

### 3.5.6 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A análise da absorção vibracional na região do infravermelho das amostras dos pós de PST com concentração de estrôncio variando de 0 a 100% em mol foi realizada em um espectrofotômetro da marca BRUKER, modelo EQUINOX/55 na faixa de número de onda 300 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  empregando-se a técnica das pastilhas prensadas com KBr, o qual foi previamente triturado, mantido a 100°C por 8 h e utilizado na concentração de 1% em peso. Para a obtenção das pastilhas as misturas foram colocadas em um pastilhador e presandas com 6 toneladas durante 1 min.

É importante salientar que foram realizados ensaios com as amostras de titanato de chumbo puro calcinadas a 300, 400, 500 ou 600°C, a fim de caracterizar o comportamento dos pós deste composto com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

### 3.5.7 - TAMANHO DE CRISTALITO

O tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica (cristalitos) dos pós cerâmicos calcinados nas várias temperaturas obtidos a partir da análise dos padrões de DRX das amostras e a consequente aplicação desses dados na equação de Scherrer (Ishikawa *et al.*, 1998):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde:  $D$  - diâmetro médio dos cristalitos (Å);

$K$  - fator de forma, que corresponde a uma constante empírica relacionada com a forma dos cristalitos. No presente trabalho  $K$  tem um valor igual a 0,9, pois se considera as partículas como sendo esféricas e de tamanho uniforme;

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, que no presente trabalho é  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056\text{Å}$ ;

$\theta$  - ângulo de difração de Bragg (rad);

$\beta$  - largura do pico de difração do pó na metade de sua altura, livre do alargamento devido ao equipamento utilizado (rad).

O valor de  $\beta$  é obtido considerando-se a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{obs}^2 - B^2}$$

No qual:  $\beta_{obs}$  - largura observada do pico de difração de máxima intensidade da amostra na metade da sua altura (rad);

$B$  - largura observada do pico de difração de máxima intensidade de um material padrão na metade da sua altura, que se apresenta próximo ao pico de análise da amostra (rad).

Assim, o tamanho dos cristalitos foi estimado através da aplicação do método matemático de deconvolução do perfil que apresentasse máxima intensidade e se mostrasse estável ao processo de aumento da concentração do íon substituinte, onde a função escolhida foi a pseudo-Voight (Nasar *et al.*, 2001), a qual permitiu um bom ajuste ao pico de difração escolhido. Para esse ensaio utilizou-se o silício (Si), na forma de pó ultra-fino como um padrão externo de elevada cristalinidade e com tamanho de cristalitos maiores que 1000Å, analisado sob as mesmas condições das amostras. Esse procedimento tem como objetivo eliminar o alargamento do pico de difração em virtude de fatores instrumentais.

Para todas as amostras utilizou-se o pico de difração da direção [111], correspondente à distância interplanar ( $d$ ) de 2,297Å, em virtude desse pico atender às premissas necessárias ao procedimento de análise.

### 3.5.8 - ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A caracterização da área superficial específica, a avaliação do grau de aglomeração, bem como a distribuição do tamanho de poros dos sólidos foram

realizados através da medida em ciclo completo das isotermas adsorção/dessorção pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller). Assim, as medidas de área superficial dos pós de PST com concentração molar de estrôncio igual a 10, 50 e 90%, calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 ou 800°C foram realizadas em um equipamento da MICROMERITCS, modelo ASAP (*“Accelerated Surface Area Porosimeter”*) 2000 utilizando-se o nitrogênio como gás de adsorção/dessorção, temperaturas baixas e pressões relativas entre 0,06 e 0,64 mmHg.

Através dessa análise foi possível estimar o diâmetro médio equivalente das partículas presentes nos pós cerâmicos, admitindo-se que essas partículas são esféricas e fazendo-se uso da seguinte equação (Nobre *et al.*, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho_T}$$

Em que:  $D_{BET}$  - diâmetro médio equivalente das partículas ( $\mu\text{m}$ );

$S_{BET}$  - área superficial específica obtida pela análise BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ );

$\rho_T$  - densidade teórica das fases presentes ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

A densidade teórica foi obtida tomando-se como base os valores indicados nas fichas cristalográficas do PT ( $\rho_T = 7,82 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) e ST ( $\rho_T = 5,116 \text{ g}/\text{cm}^3$ ), onde efetuou-se uma média ponderada entre essas densidades e as respectivas concentrações das fases nos sistemas analisados.

### 3.5.9 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada com o objetivo de realizar uma caracterização microestrutural e morfológica dos pós de  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  em mol e submetidos a tratamentos térmicos em várias temperaturas durante 2 h, de modo a evidenciar a forma e o tamanho das partículas, bem como avaliar a formação de aglomerados.

A varredura foi efetuada em um microscópio eletrônico da ZEISS DSM, modelo 940 A, utilizando-se elétrons secundários (SE - *“Secondary Electrons”*) com

voltagem de aceleração de 20 KV, corrente de 0,79  $\mu\text{A}$  e distância de trabalho da ordem de 11 mm.

As amostras foram previamente preparadas através de dispersão por vibração ultrassônica acetona durante 15 min dos pós provenientes das calcinações em e posterior deposição em substratos de silício. Realizou-se o contato elétrico através da aplicação de tinta de prata condutora (PC-9045) em duas de suas extremidades e, finalmente, recobriu-se com um filme fino de ouro de aproximadamente 25Å de espessura através de deposição por vaporização à vácuo por toda a superfície do material. As regiões de interesse das amostras em estudo foram fotografadas utilizando-se aumento de 20000 vezes.

### 3.5.10 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A MET foi realizada com o intuito de se verificar a morfologia, estrutura cristalina e estimar o tamanho de partícula dos pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0;0,1;0,5;0,9;1$  obtidos após calcinação a 800°C/2 h.

Para obtenção das micrografias, os pós ultrafinos foram dispersos em álcool etílico com o auxílio de um ultrassom (ULTRASSONIC CLEANER 1440D) durante 4 min e em seguida uma gota dessa suspensão foi depositada sobre uma rede de cobre, com aproximadamente 2 mm de diâmetro, recoberta com um filme de carbono amorfo de espessura de 20 nm. Após essa etapa a rede devidamente seca ao ar foi introduzida em um equipamento da PHILLIPS, modelo CM 200, operando com aceleração de voltagem da ordem de 200 KV. Os aumentos utilizados na aquisição das imagens variaram entre 73000 e 800000 vezes.

Realizou-se ainda medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para observação dos detalhes microestruturais do material como a orientação cristalográfica e distribuição das partículas, nas quais a resolução de linhas para esse experimento foi de 0,144 nm.

### **3.5.11 - MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)**

Durante a análise por MET cada amostra foi submetida a uma análise pela técnica de energia dispersiva de raios X, para identificar os elementos químicos presentes nos pós cerâmicos sintetizados.

Tanto as análises de MET como as de EDX foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Instituto de Química da UNESP de Araraquara - SP.

### **3.5.12 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS**

Para as análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizado um equipamento da marca VARIAN CARY, modelo 5G, no modo reflectância difusa com comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm. Utilizou-se óxido de magnésio (MgO) como material de referência e um porta amostra especial para os pós foi adaptado ao sistema.

A partir dos espectros de reflectância determinados à temperatura ambiente foi possível estabelecer a energia “*gap*” desses materiais.

## **3.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS CERÂMICOS**

### **3.6.1 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX**

A determinação da cristalinidade dos filmes finos de PST obtidos por “*spin coating*” foi realizada através de ensaios de DRX em um difratômetro RIGAKU-ROTAFLEX utilizando uma variação de  $2\theta$  de 20 a 60° pelo qual se obteve os difratogramas das amostras que foram analisados e comparados com a ficha JCPDS-ICDD presente no *software* do equipamento. A varredura foi efetuada com passo angular (“*step scan*”) de 0,07° e tempo de passo (“*step time*”) de 7 s.

### **3.6.2 - PARÂMETROS DE REDE**

Os parâmetros de rede das estruturas cristalinas de todas as composições calcinadas a 600°C foram obtidos após refinamento por mínimos quadrados usando o programa Rede 93, elaborado por Paiva-Santos (1996). Através dos valores refinados pode-se analisar quantitativamente a evolução estrutural da cela unitária e o seu volume ( $V=a^2.c$ ) em função da concentração de estrôncio.

### **3.6.3 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO**

A caracterização dos filmes finos depositados em substratos de silício monocristalino recobertos com platina e submetidos a tratamento térmico a 600°C/4 h por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi realizada no equipamento BRUKER, modelo EQUINOX/55 na faixa de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o acessório de reflectância especular a 30°.

### **3.6.4 - MICROSCOPIA ÓPTICA**

Os filmes finos de PST com quatro camadas depositadas foram caracterizados por microscopia óptica de reflexão com o intuito de se verificar o aspecto da superfície desses filmes no que se refere a homogeneidade e a presença ou ausência de trincas. Para esse procedimento utilizou-se um microscópio óptico da marca LEICA, modelo MZ 125, o qual apresenta uma câmera digital (SAMSUNG, modelo SCC - 131) acoplada para a aquisição e armazenamento das imagens obtidas com aumento de vinte vezes.

### 3.6.5 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A avaliação da morfologia superficial, rugosidade e a determinação do tamanho médio de grão para os filmes finos de PST foram realizadas por AFM utilizando o microscópio DIGITAL, modelo Nanoscope III-A no modo contato (*"tapping mode"*), onde nesse experimento foram usadas as pontas de prova de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de formato triangular.

## **4- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

Os pós cerâmicos de PST nas várias concentrações de estrôncio e calcinados em diferentes temperaturas foram caracterizados através de diversas técnicas, afim de verificar o efeito do estrôncio nas suas propriedades, as quais são apresentadas a seguir.

#### 4.1.1 - TERMOGRAVIMETRIA (TG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O comportamento térmico dos pós precursores amorfos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x = 0,1; 0,5$  e  $0,9$  foi estudado por meio de medidas de TG/DTG e DSC e são mostradas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. É importante salientar que esses ensaios de análise térmica foram obtidos a partir do “*puff*” resultante do tratamento térmico da resina polimérica a  $300^\circ\text{C}/100$  min.

O “*puff*” ou resina expandida corresponde a um material semi-carbonizado, portanto de cor escura, que apresenta-se macroscopicamente frágil e reticulado, assemelhando-se a uma espuma. Esse produto, caracterizado por um conjunto de flocos de carbono amorfo, é originado pelo processo de pirólise da resina, o que promove uma considerável expansão do seu volume devido à liberação de vapor de água, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Tanto a forma, como o tamanho das partículas dos pós cerâmicos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini) são extremamente dependentes da morfologia original do “*puff*”, no qual sistemas com alta porosidade e fragilidade são preferíveis na obtenção de óxidos mistos, sem grandes aglomerados e ultra-finos. Sendo assim, tanto as altas concentrações de matéria orgânica interferem diretamente na formação do “*puff*” e, por conseqüência, na qualidade dos pós cerâmicos finais obtidos.

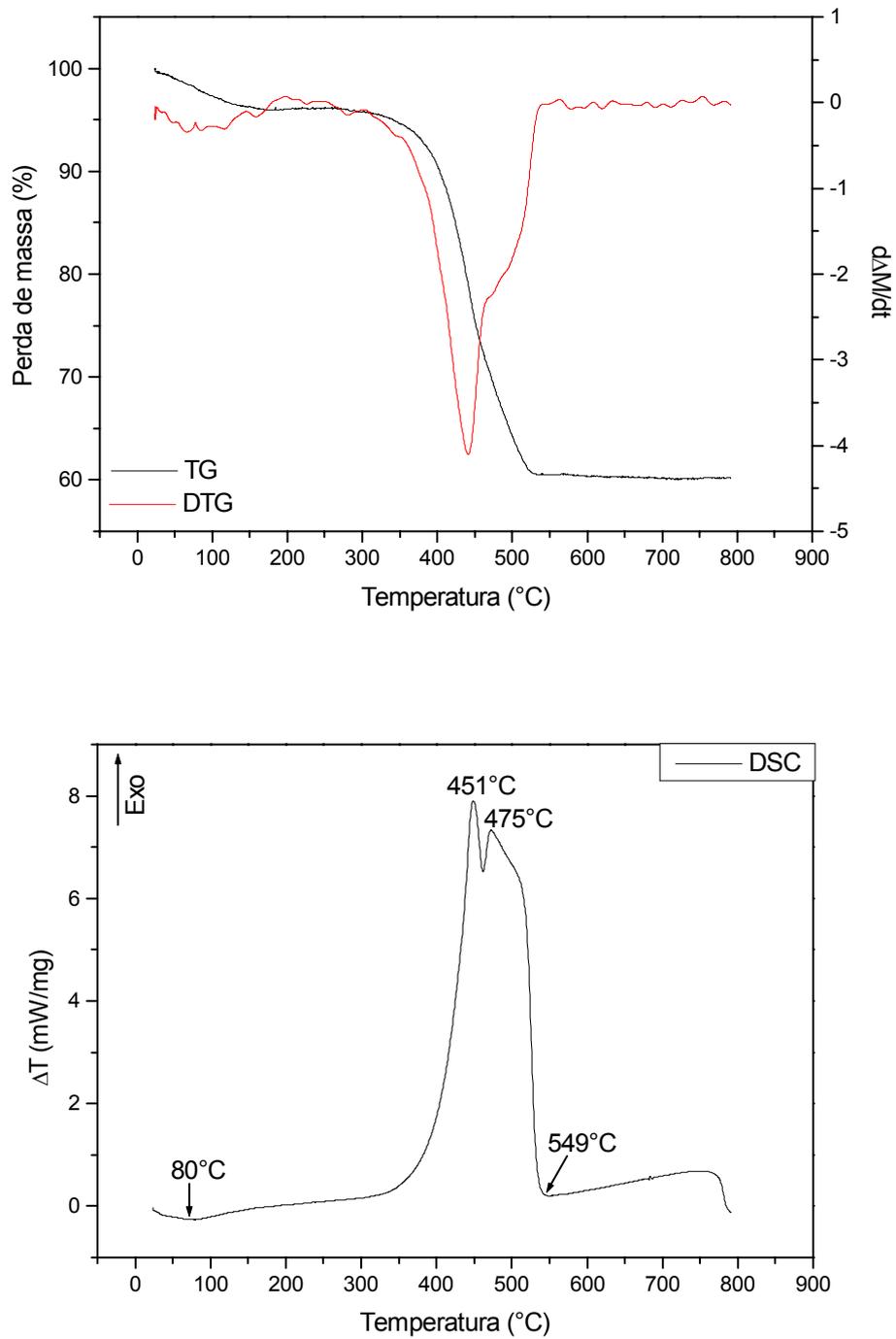


FIGURA 4.1 - Curvas TG/DTG e DSC referentes ao precursor amorfo de  $(\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10})\text{TiO}_3$  calcinado a  $300^\circ\text{C}/100$  min.

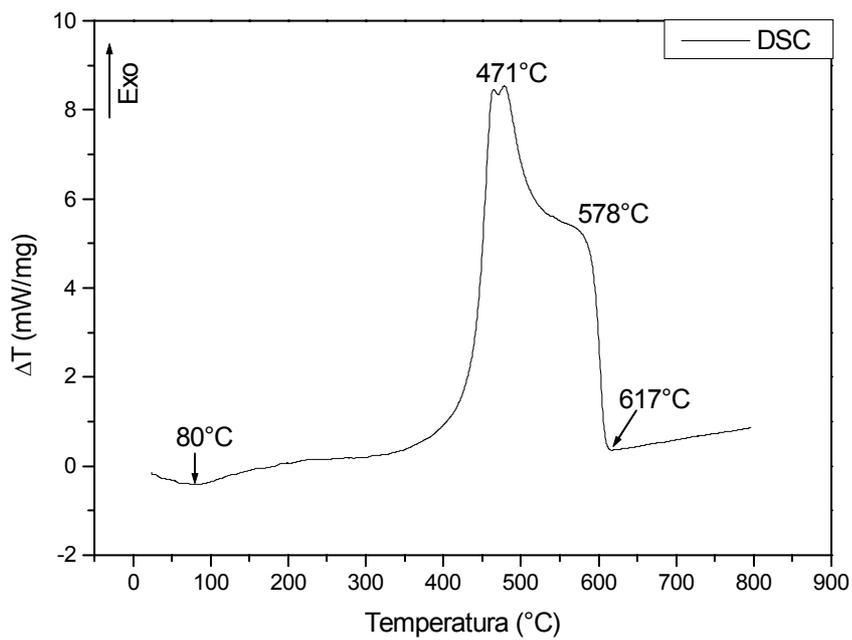
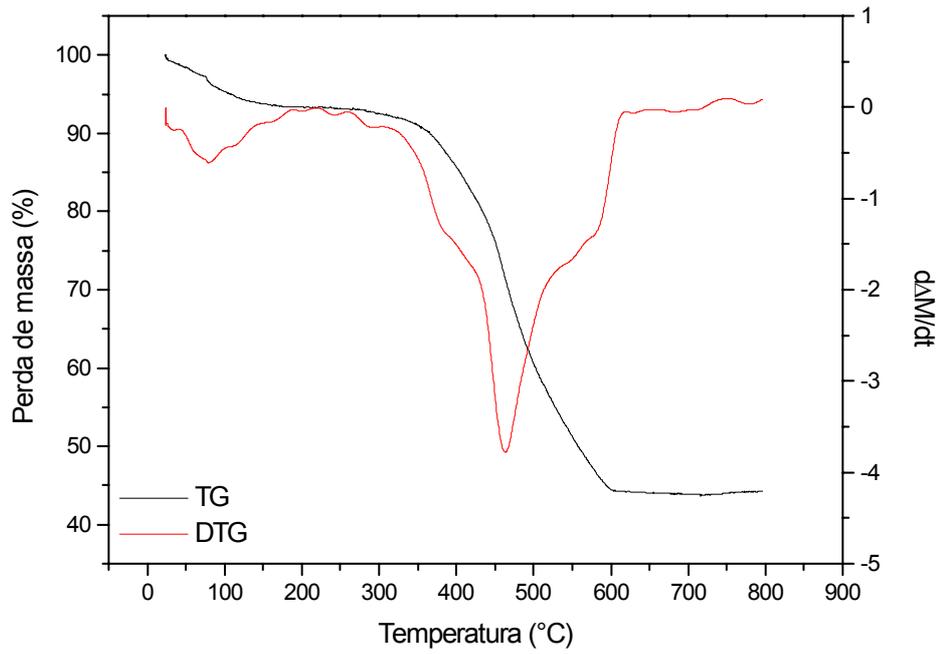


FIGURA 4.2 - Curvas TG/DTG e DSC referentes ao precursor amorfo de  $(\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{TiO}_3$  calcinado a 300°C/100 min.

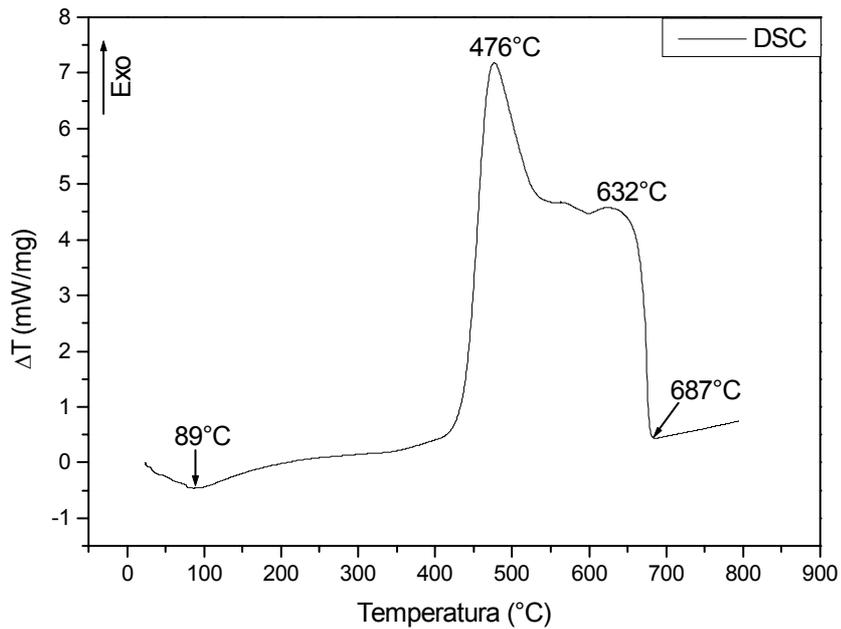
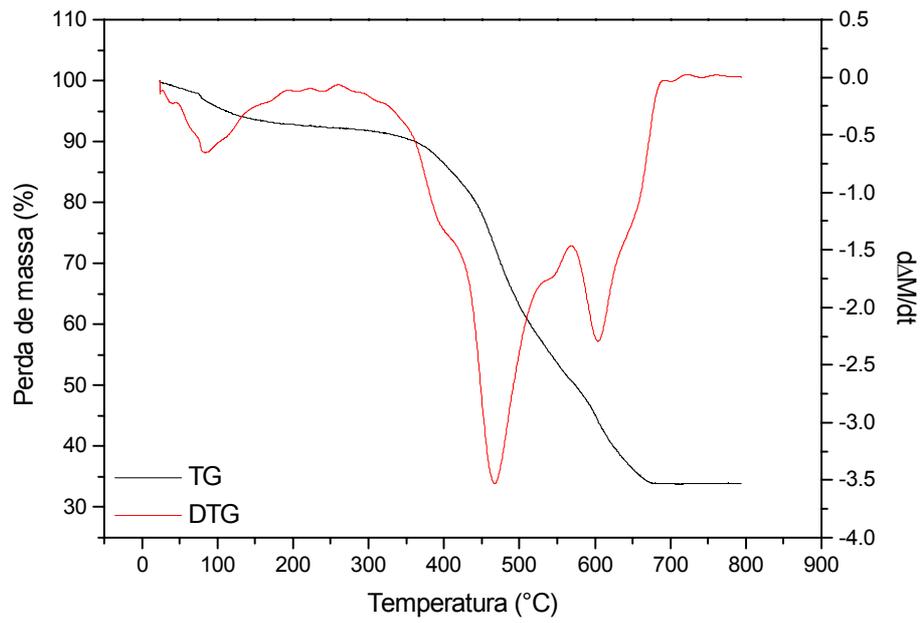


FIGURA 4.3 - Curvas TG/DTG e DSC referentes ao precursor amorfo de  $(\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90})\text{TiO}_3$  calcinado a  $300^\circ\text{C}/100$  min.

Pela curva TG pode-se evidenciar uma perda de massa de 3% para  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$ , 6% para  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  e 8% para  $\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$  relativo ao processo de evaporação de água residual que possivelmente é produzida durante a reação de poliesterificação entre o citrato contendo os cátions e o etilenoglicol. Tanto pela análise da curva DTG como DSC é possível evidenciar essa desidratação dos compostos, no qual para esta última observa-se um pico endotérmico a aproximadamente 80°C para todas as composições trabalhadas.

Lemos e colaboradores (2004) em seu trabalho com cerâmicas nanocristalinas de PT modificadas com itérbio relataram essa perda de massa ocorrendo abaixo de 200°C na curva TG e através de um pico endotérmico na faixa de temperatura de 70 a 180°C na curva DTA (*"Differential Thermal Analysis"*) para os seus precursores poliméricos.

Através dessas curvas nota-se também a presença de dois picos exotérmicos, nas quais as temperaturas de cada amostra estudada estão indicadas no gráfico, e que finaliza em torno de 549°C para a composição de 10%, 617°C para 50% e 687°C para 90% em mol de estrôncio. Assim, podemos concluir que a maior parte do material orgânico presente no precursor amorfo está sendo eliminada nestas temperaturas através da decomposição da cadeia polimérica com eliminação de monóxido de carbono, dióxido de carbono e água, seguida da decomposição das carboxilas ligadas aos metais.

O primeiro pico exotérmico e bastante intenso na faixa de 400 a 500°C corresponde à temperatura de início da cristalização das amostras com conseqüente formação da fase dos óxidos monofásicos. A Figura 4.4 ilustra os valores referentes aos picos exotérmicos de máxima intensidade na curva DSC em função do teor de estrôncio no sistema, onde pode-se verificar que o aumento de estrôncio promove um conseqüente aumento da temperatura de decomposição dos precursores de PST.

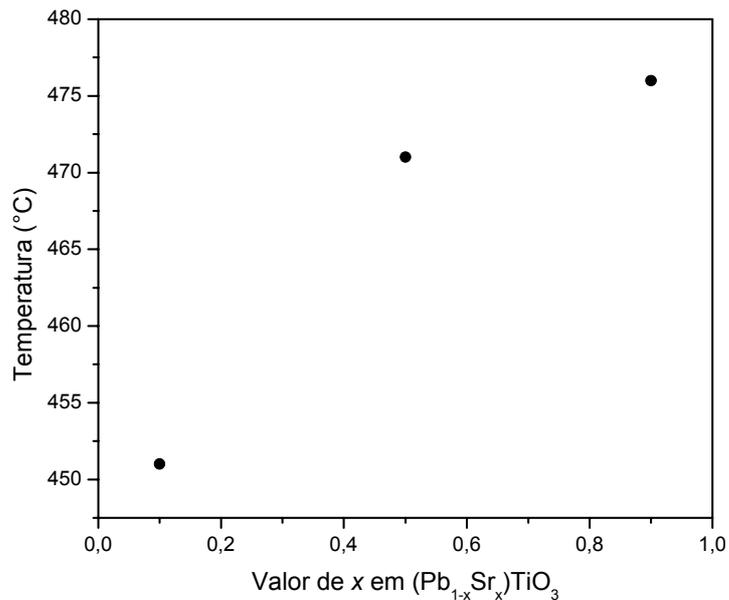


FIGURA 4.4 - Variação da temperatura de decomposição dos precursores de PST com a composição de estrôncio.

Arya e colaboradores (2003) baseados em análises termogravimétricas realizadas em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , um aumento da perda de massa e temperatura de decomposição dos precursores de BST preparados pelo método dos precursores poliméricos com um gradual aumento da composição de estrôncio de 0 até 100%. Esses autores atribuíram esse considerável aumento da temperatura de decomposição em função do teor de estrôncio ao calor de formação das ligações entre os íons e os grupos carboxílicos do ácido cítrico, no qual as ligações entre as carboxilas e o estrôncio são relatadas como sendo mais fortes e efetivas do que a ligação entre as carboxilas e o íon bário.

Sendo assim, a temperatura de decomposição do precursor contendo bário é menor do que a do precursor rico em estrôncio. Os estudos de DSC desses materiais mostraram que a temperatura varia linearmente com o aumento do teor de estrôncio na faixa de concentração de 25 a 100%. Além disso, esses pesquisadores examinaram meticulosamente as curvas DSC e constataram uma assimetria nas isotermas, o que indica que existem dois estágios de temperaturas de decomposição que finalizam juntas.

Pela análise das curvas TG/DTG observa-se uma grande perda de massa para todas as composições analisadas que se mantém até aproximadamente  $530^{\circ}\text{C}$  para o  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$ ,  $604^{\circ}\text{C}$  para o  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  e  $675^{\circ}\text{C}$  para o

$\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$  e a partir dessas temperaturas nenhuma perda de massa adicional é registrada até a temperatura máxima de operação do equipamento.

Com base nesses resultados pode-se estabelecer que a temperatura adequada para a obtenção do “*puff*” está na faixa de 400 a 470°C, pois considerando-se a perda total de massa determinada a 800°C para todas as composições vê-se que mais de 40% do material orgânico é decomposto a 470°C.

Em trabalho recente, Pontes e colaboradores (2004) mostraram através de curvas DSC-TGA para a decomposição de uma amostra de gel polimérico e outra de pó pré pirolisado a 300/24 h  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  com proporção molar entre zircônio e titânio igual a 30:70, que a decomposição desses sistemas ocorre em três etapas distintas. O primeiro estágio (50 a 200°C) é caracterizado pela evaporação da água adsorvida e orgânicos residuais; no segundo estágio (250 a 500°C) tem-se uma remoção drástica dos grupos carboxílicos devido a sua oxidação com eliminação do carbono remanescente; e finalmente no terceiro estágio, que ocorre após 500°C, não se observa perdas de massa, entretanto, um pico exotérmico a 502°C na curva DSC é atribuído à temperatura de cristalização da fase perovskita do referido composto.

Com o intuito de avaliar a influência do estrôncio na temperatura de Curie ( $T_c$ ) dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  e  $0,5$  calcinados a 800°C/2 h utilizou-se a técnica de DSC.

Como mencionado anteriormente, foram utilizadas as amostras calcinadas a 800°C uma vez que esta corresponde provavelmente à temperatura de mais alta cristalinidade para esses pós. Além disso, nessa temperatura de calcinação não se observa mais nenhum indício de material orgânico, que poderia oferecer dificuldades na determinação das temperaturas de transição de fase para esses sistemas.

Nas Figuras 4.5 a 4.8 são ilustradas as curvas obtidas por DSC para os pós de PST nas diferentes concentrações de estrôncio com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e temperatura variando no intervalo de 25°C até uma temperatura superior a  $T_c$  de cada amostra.

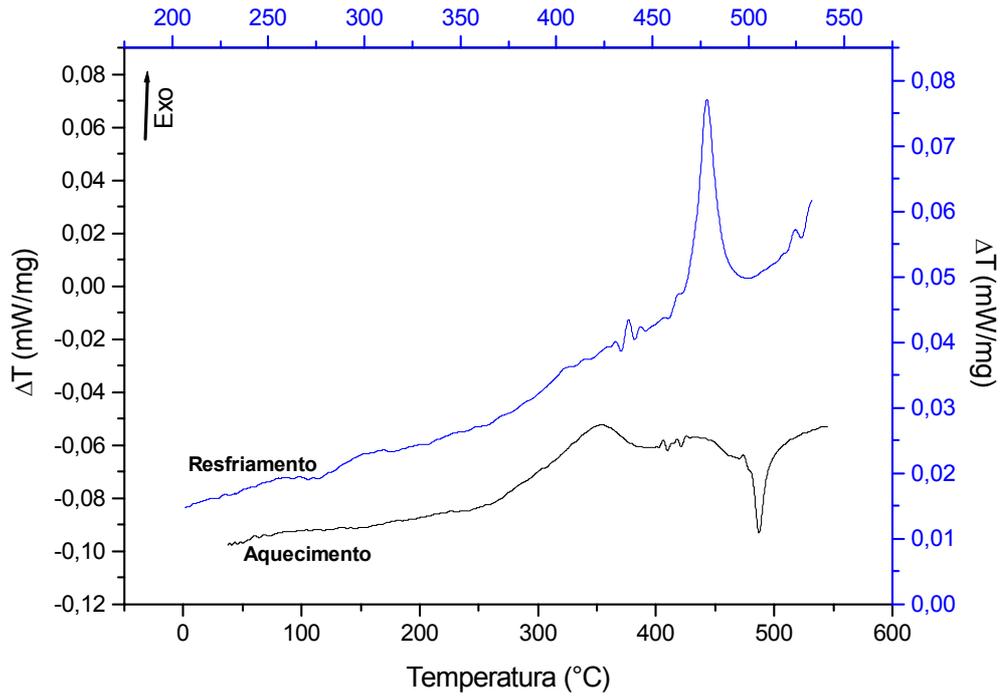
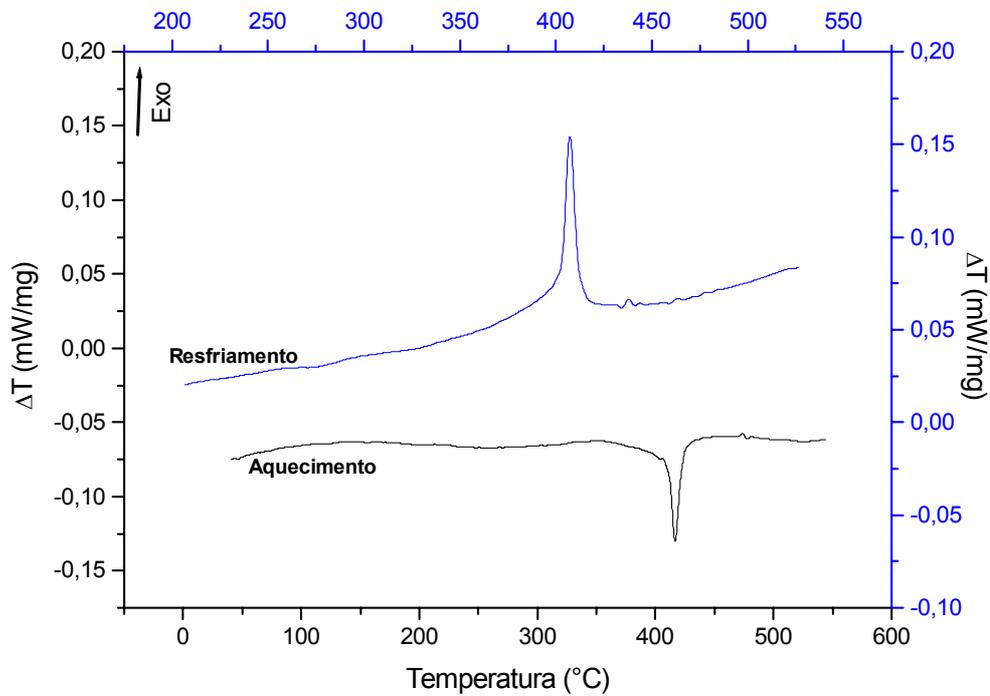


FIGURA 4.5 - Curva DSC para o pó de PT calcinado a 800°C.

FIGURA 4.6 - Curva DSC para o pó de  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$  calcinado a 800°C.

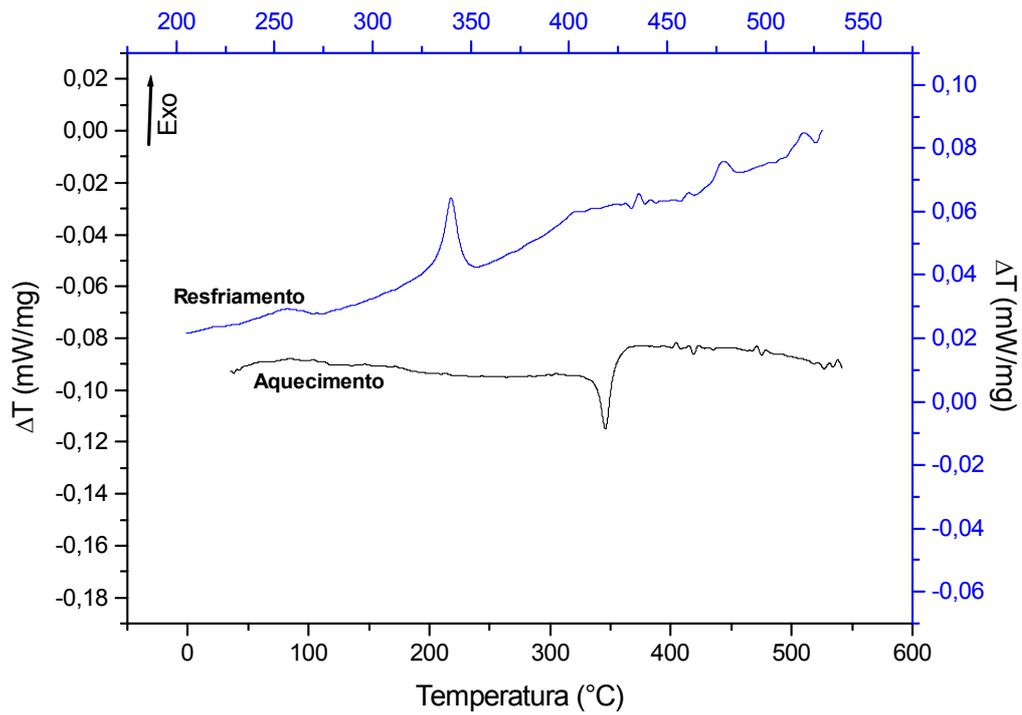


FIGURA 4.7 - Curva DSC para o pó de  $\text{Pb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

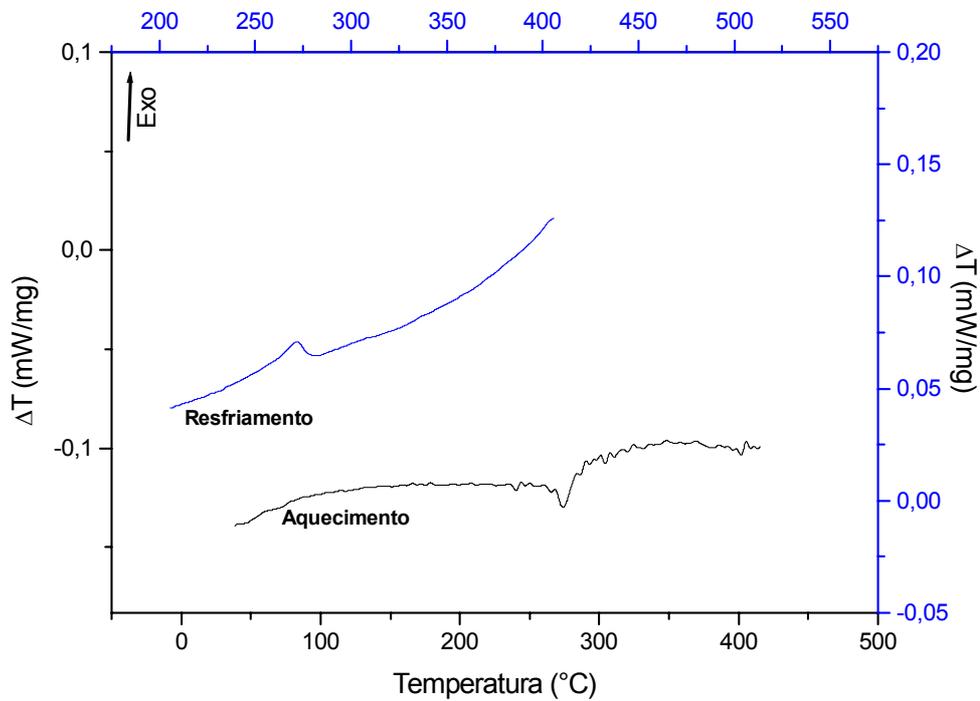


FIGURA 4.8 - Curva DSC para o pó de  $\text{Pb}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

Para todos os gráficos mostrados observa-se um pico endotérmico para o processo de aquecimento e um pico exotérmico relativo ao processo de resfriamento no intervalo de temperatura utilizado. Verifica-se que na medida que a concentração de estrôncio aumenta, observa-se uma diminuição bastante pronunciada da  $T_c$ , indo de 487°C no PT para um valor de 272°C no  $Pb_{0,70}Sr_{0,30}TiO_3$ , demonstrando dessa forma a eficácia do estrôncio na diminuição da temperatura de transição de fase quando é incorporado à matriz de PT.

Observa-se que as amostras contendo menor teor de estrôncio apresentam picos, tanto endotérmicos como exotérmicos, mais agudos e estreitos quando comparados aos sistemas com maior quantidade de estrôncio, indicando assim um claro aumento da largura e conseqüente diminuição da intensidade dos picos das curvas DSC com o aumento de estrôncio. Assim, os gráficos das amostras  $Pb_{0,60}Sr_{0,40}TiO_3$  e  $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$  são omitidos justamente por não mostrarem picos de intensidade relevante.

Este mesmo comportamento foi observado por Escote (2002) em seus estudos da transição metal-isolante em óxidos de terra-rara e níquel, onde foi constatada uma diminuição gradual de intensidade nas curvas DSC dos compostos de  $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$  com o aumento do teor de samário de 0 a 1, justificando que a introdução de íons com raios menores na estrutura pode gerar um aumento na desordem interna do sistema e assim minimizar a intensidade das curvas. O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao sistema aqui estudado.

Um outro aspecto a ser verificado nas curvas DSC é a diferença no valor da temperatura entre os picos endotérmicos e exotérmicos observados nas curvas obtidas durante os processos de aquecimento e resfriamento. Com o aumento da concentração de estrôncio tem-se uma diminuição gradual e sistemática dessa diferença entre os picos de aquecimento e resfriamento, apresentando um valor de 3°C para a concentração de estrôncio igual a 30% em mol. Esse comportamento é visualizado na Figura 4.9 que mostra as diferenças entre as  $T_c$  determinadas durante os processos de aquecimento e resfriamento com o aumento da concentração de estrôncio.

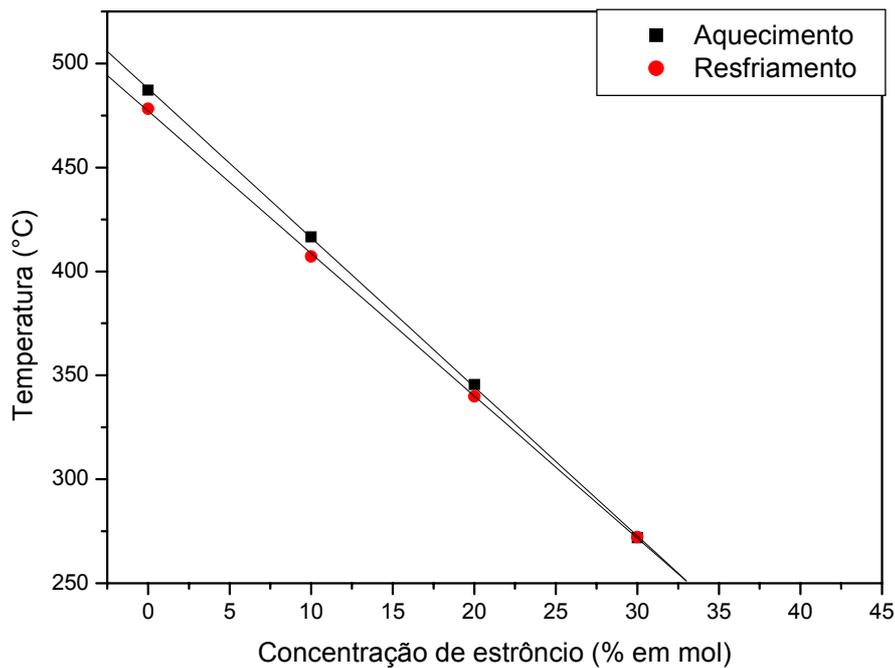


FIGURA 4.9 - Valores das  $T_c$  determinadas no aquecimento e resfriamento com o aumento da concentração de estrôncio.

Escote (2002), mencionada anteriormente, verificou esse comportamento para o seu sistema de  $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$  atribuindo um caráter de primeira ordem para a transição metal-isolante nos compostos com  $x < 0,5$  e para concentrações maiores do que esse valor tem-se o estabelecimento de uma transição de segunda ordem.

Através da Figura 4.9 foi possível ajustar uma reta que melhor se adequasse aos pontos experimentais obtendo-se um fator de correlação linear da ordem de 0,99995 e 0,99992 para os ajustes, o que garante a confiabilidade dos resultados tomados a partir desses parâmetros. Assim, de posse das equações da reta considerou-se o valor da temperatura como ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) para determinar a concentração de estrôncio no sistema de PT necessária à transição de fase tetragonal para cúbica, encontrando-se um valor de aproximadamente 64% mol de estrôncio para a reta referente ao aquecimento e 65% para a referente ao resfriamento, evidenciando a validade do método de DSC na determinação da  $T_c$  para esses materiais em concentrações mais baixas de estrôncio.

A Tabela 4.1 ilustra os resultados obtidos para as  $T_c$  determinadas por intermédio das curvas de DSC de aquecimento e resfriamento em função da concentração de estrôncio.

TABELA 4.1 - Valores das temperaturas de Curie ( $T_{C1}$ ,  $T_{C2}$ ) e largura da histerese térmica ( $\Delta T$ ) nos aquecimentos e resfriamentos das curvas DSC para os pós de PST.

	$T_{C1}$ (°C)	$T_{C2}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
<b>PT</b>	487	478	9
<b>Pb<sub>0,90</sub>Sr<sub>0,10</sub>TiO<sub>3</sub></b>	417	407	9,4
<b>Pb<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub></b>	346	340	5,7
<b>Pb<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub></b>	272	272	0,3

#### 4.1.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras dos pós cerâmicos de PST obtidas nas várias concentrações de estrôncio foram caracterizadas através de DRX com o objetivo de verificar o efeito do tratamento térmico utilizado no processo de formação e evolução das fases, bem como a fim de se obter uma elucidação sobre as características estruturais e o grau de cristalinidade desses sistemas.

A técnica de DRX pode ser aplicada tanto para monocristais, como para substâncias na forma de pó. No caso de sistemas envolvendo monocristais, permite a identificação do tipo de cela unitária e a determinação das dimensões das arestas da cela. Já no método do pó os raios X são difratados com intensidades que dependem da estrutura atômica e cristalina e ainda da organização e granulometria da amostra.

Portanto, a técnica de DRX pelo método do pó corresponde a um dos poucos métodos analíticos capazes de fornecer informações qualitativas das fases cristalinas ou compostos presentes em uma determinada amostra, onde cada fase cristalina apresenta um modelo característico o qual pode ser usado como uma verdadeira impressão digital para identificação do composto.

Assim, os pós de PST originados através do processo de decomposição das soluções precursoras a 300°C/100 min e posteriormente calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 ou 800°C/4 h em dois patamares de aquecimento foram caracterizados segundo o modelo da difratometria do pó (Warren, 1969). Esses dois patamares de calcinação além de garantir que o forno

utilizado realmente está seguindo as temperaturas programadas, assegura uma melhor acomodação das partículas com a liberação mais lenta da matéria orgânica presente no material de partida. As Figuras 4.10 a 4.20 mostram os resultados de DRX referentes às calcinações desses sistemas em diferentes temperaturas e concentrações de estrôncio.

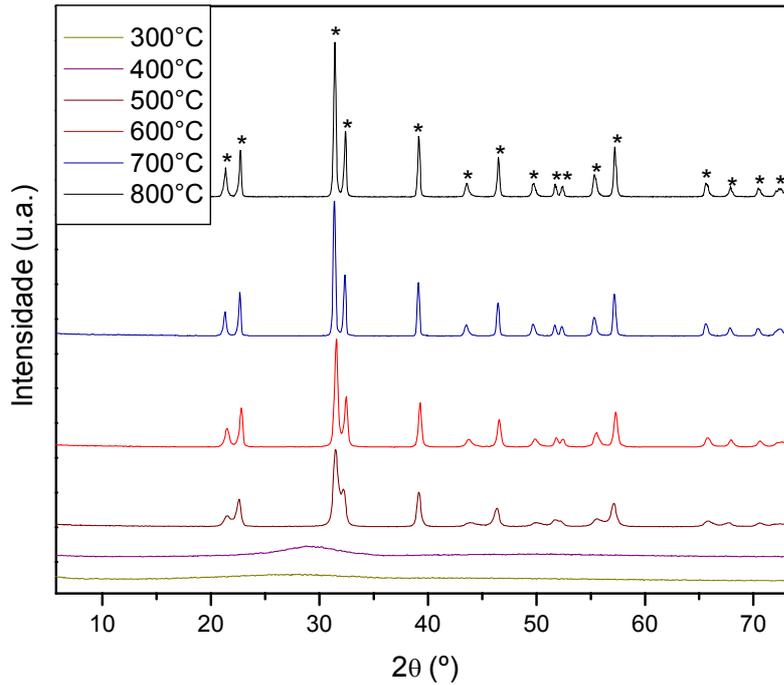


FIGURA 4.10 - DRX dos pós cerâmicos de PT calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

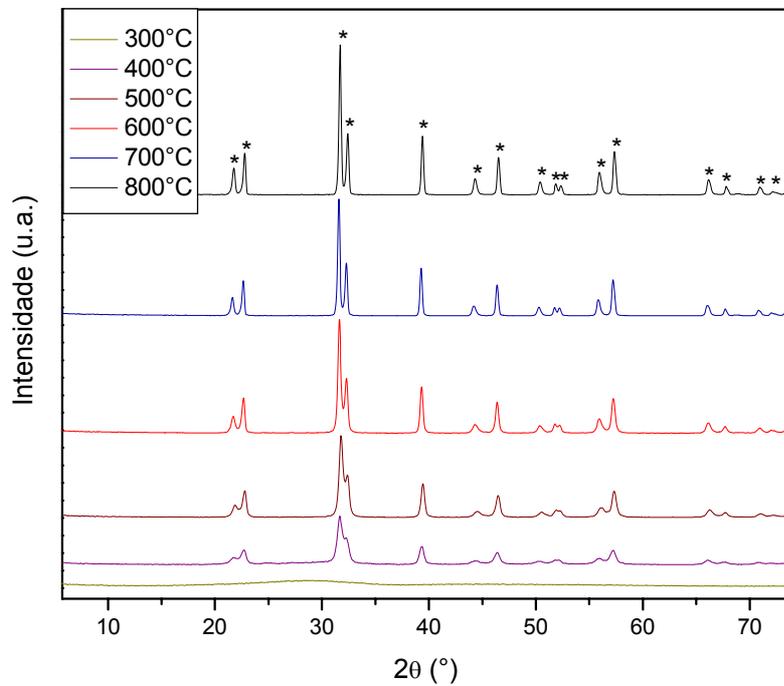


FIGURA 4.11 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

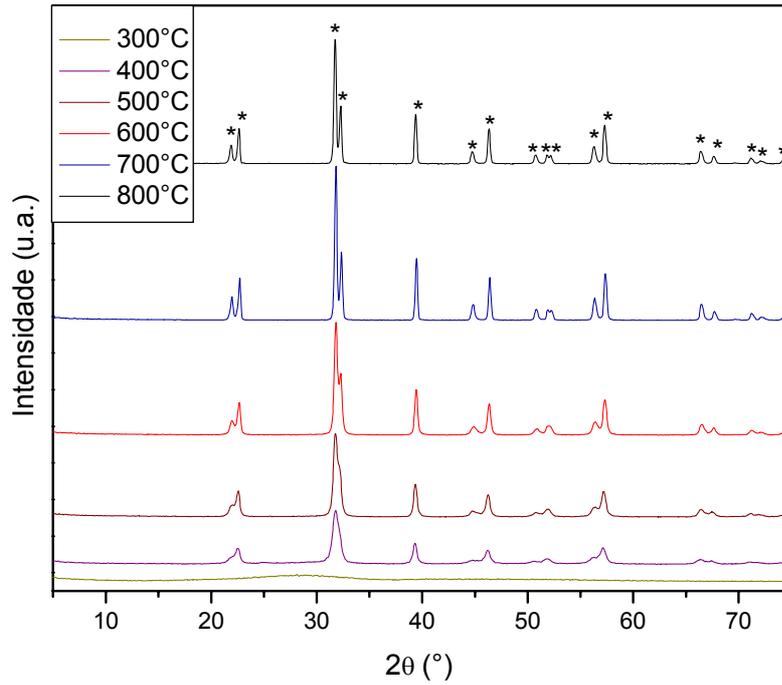


FIGURA 4.12 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

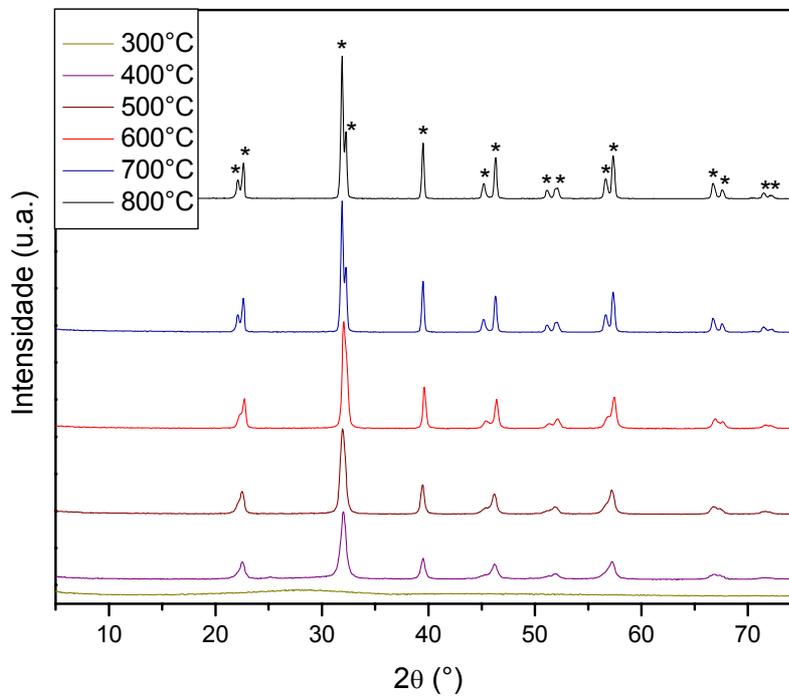


FIGURA 4.13 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

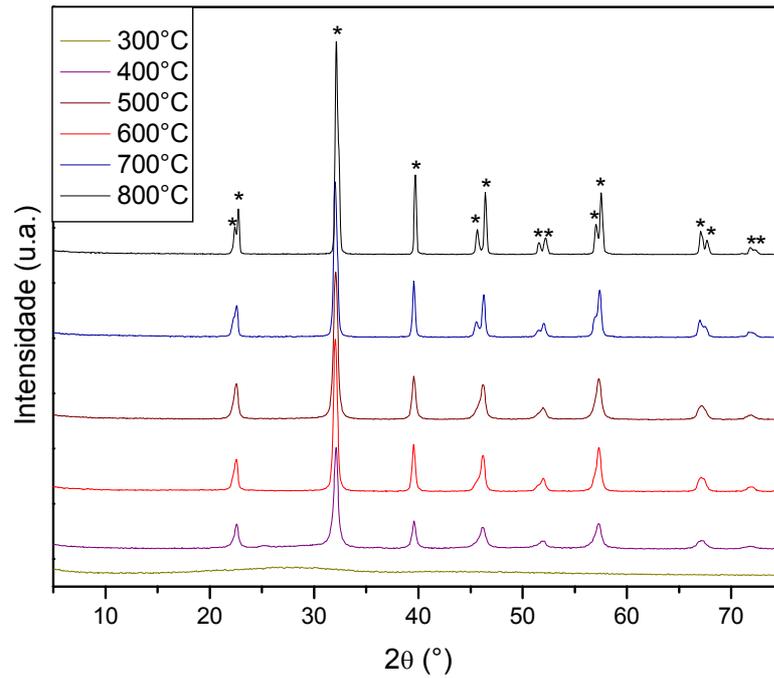


FIGURA 4.14 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

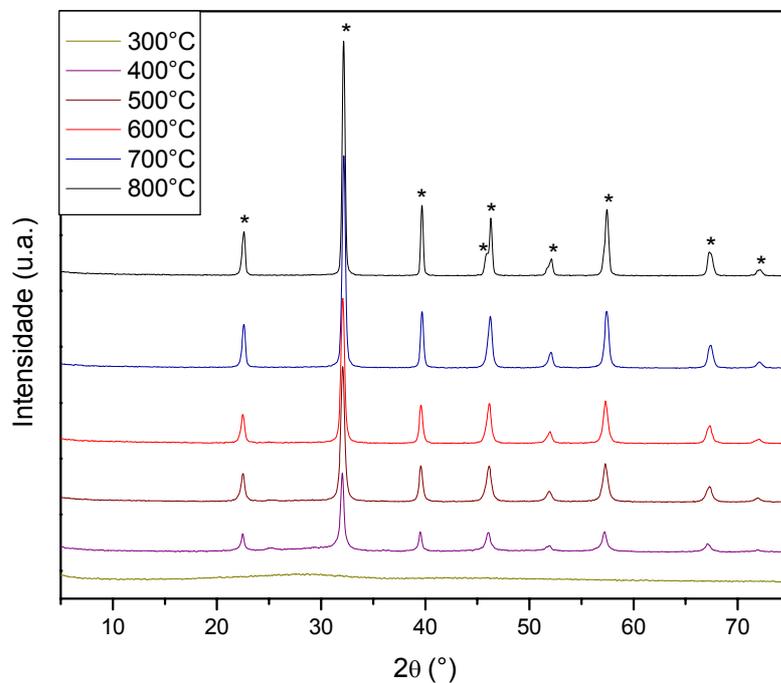


FIGURA 4.15 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

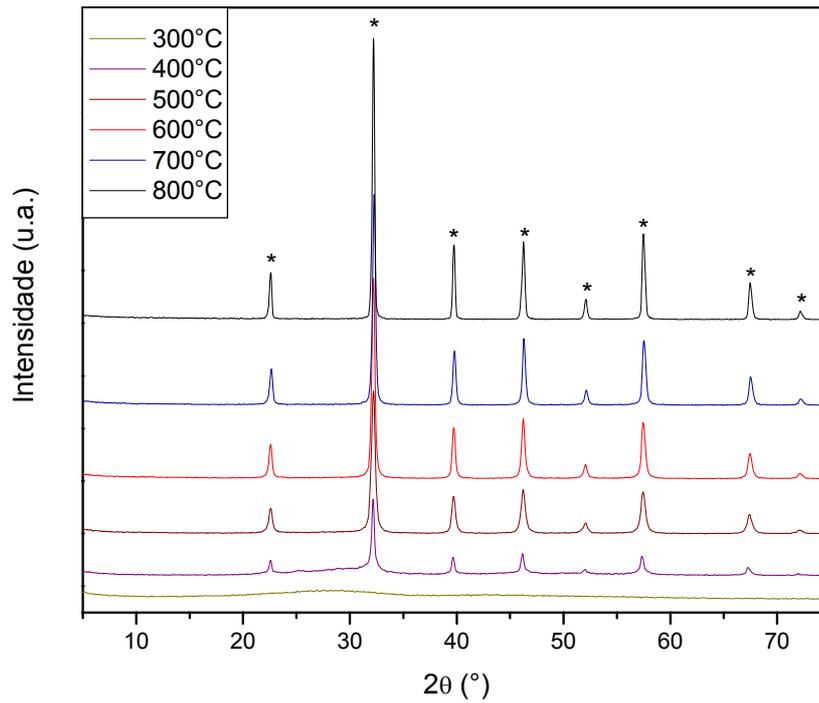


FIGURA 4.16 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

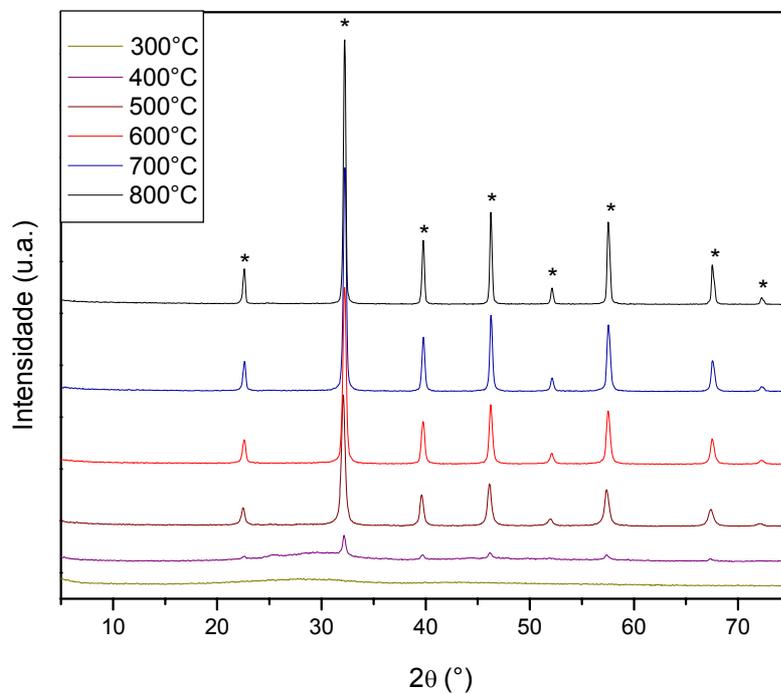


FIGURA 4.17 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

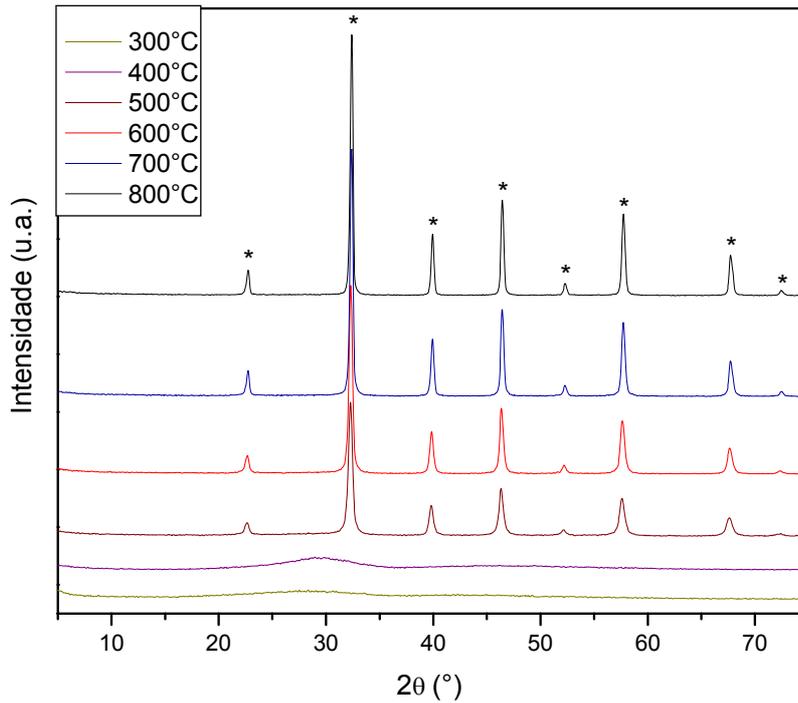


FIGURA 4.18 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

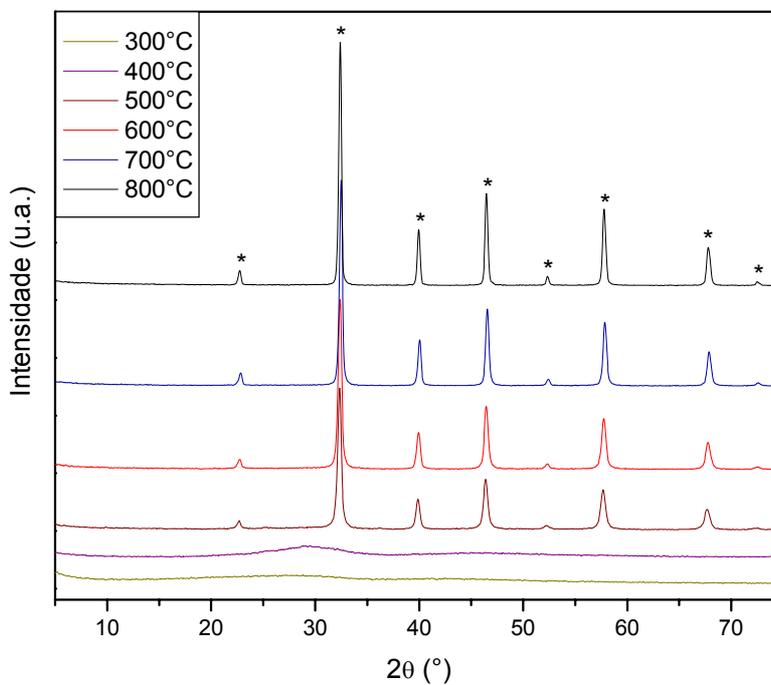


FIGURA 4.19 - DRX dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.1}\text{Sr}_{0.9})\text{TiO}_3$  calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

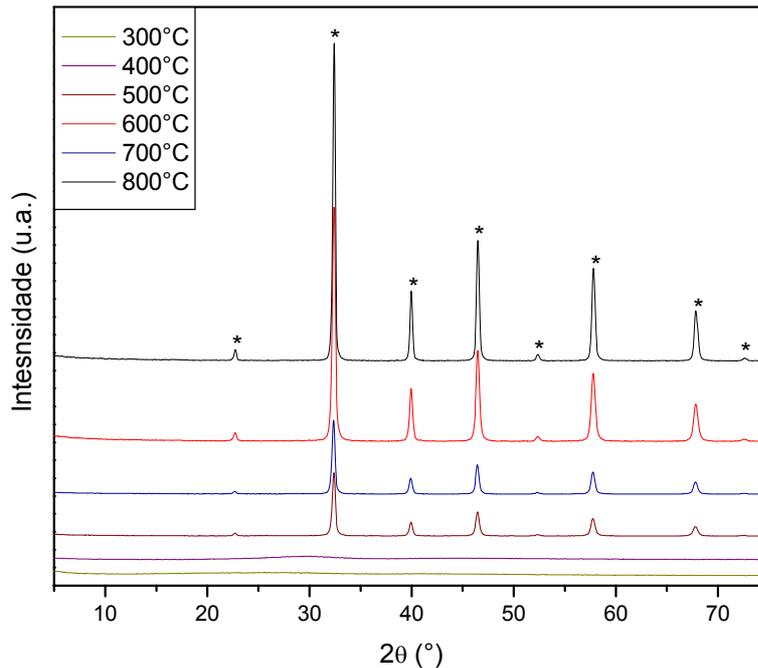


FIGURA 4.20 - DRX dos pós cerâmicos de ST calcinados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

Diante dos resultados obtidos pode-se verificar que a calcinação desses materiais para todas as composições trabalhadas a 300°C não indica a presença de nenhum pico de difração, evidenciando que esses compostos apresentam-se completamente amorfos quando comparados ao precursor pulverizado ("*puff*"), no qual para essa temperatura de tratamento ainda existe a presença de matéria orgânica.

A calcinação a 400°C promove o aparecimento de quase todos os picos de difração referentes aos planos cristalográficos do material para a maioria dos compostos estudados, entretanto ainda apresentam um elevado grau de desordem estrutural, que é comprovado pelas baixas intensidades e altos valores de largura a meia altura (FWHM - "*Full Width at Half Maximum*"), indicando que o processo de cristalização do material está se processando.

Os padrões de difração das amostras calcinadas a 500°C indicam a presença de picos razoavelmente estreitos, sugerindo que já nessa temperatura ocorre o processo de cristalização do material com correspondente formação da fase. Com o aumento da temperatura de calcinação para 600, 700 e 800°C, observa-se a presença de picos mais intensos, agudos e definidos em virtude de um

maior grau de cristalinidade. No entanto, já na temperatura de 500°C temos sistemas cristalinos, nos quais a ausência de fases intermediárias e/ou secundárias indesejáveis em toda a faixa de temperatura utilizada supõe uma cristalização direta da fase amorfa para cristalina em uma estrutura monofásica do tipo perovskita, confirmando a formação da solução sólida.

Esses resultados de DRX estão concordantes com os dados obtidos através das curvas de análises térmicas (TG/DTG e DSC), que mostraram uma estabilização e temperaturas de cristalização maiores para as composições mais ricas em estrôncio.

Comportamento diferente foi constatado por Casali (2001), que estudou a influência da dopagem de cromo e manganês nos pigmentos de dióxido de titânio. Observou-se que ambos os íons aceleram o aparecimento da fase mais estável rutilo quando comparado ao dióxido de titânio puro, justamente porque a difusão destes na matriz de  $\text{TiO}_2$  gera defeitos, onde os metais de transição substituem o titânio na rede cristalina ocasionando a formação de vacâncias de oxigênio, aumentando a energia do sistema e favorecendo a obtenção da fase rutilo em menores temperaturas.

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 mostram uma análise dos valores de FWHM dos picos de difração referentes ao plano cristalográfico (111) com valor de  $2\theta = 39^\circ$  dos pós de PST em várias concentrações de estrôncio, como função das diferentes temperaturas de tratamentos térmicos realizados.

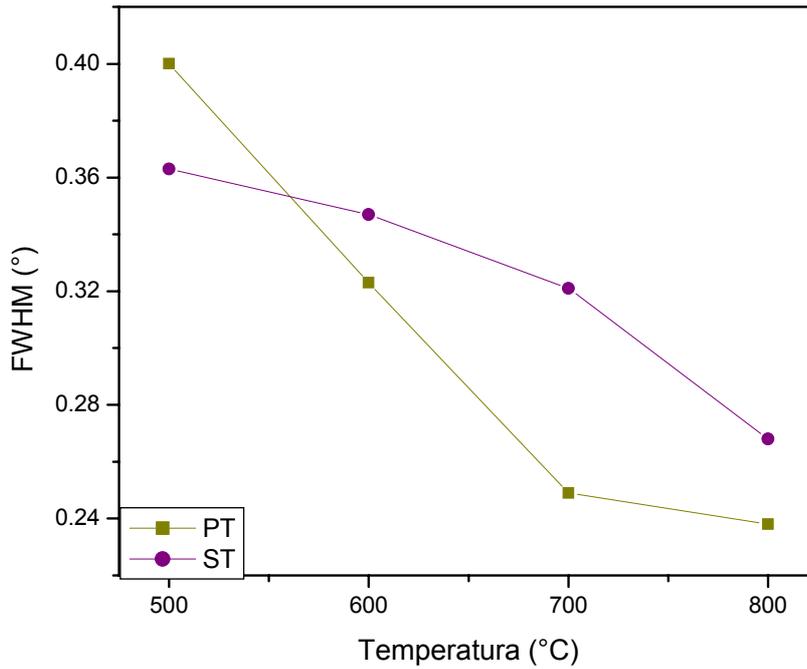


FIGURA 4.21 - Variação da FWHM do pico (111) em função da temperatura para os pós de PT(■) e ST(●) calcinados durante 2 h.

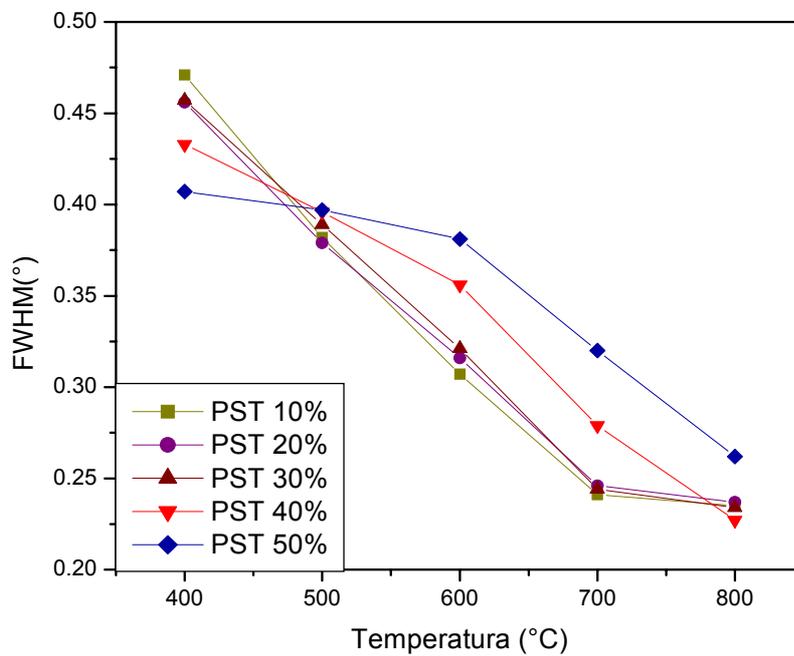


FIGURA 4.22 - Variação da FWHM do pico (111) em função da temperatura para os pós de PST 10%(■), 20%(●), 30%(▲), 40%(▼) e 50%(◆) calcinados durante 2 h.

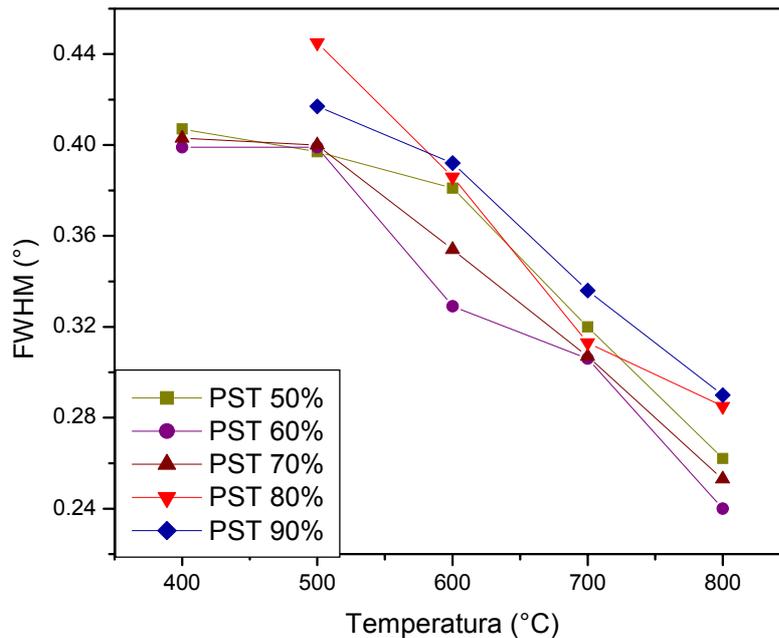


FIGURA 4.23 - Variação de FWHM do pico (111) em função da temperatura para os pós de PST 50%(■), 60%(●), 70%(▲), 80%(▼) e 90%(◆) calcinados durante 2 h.

Para todas as concentrações de estrôncio utilizadas nos pós cerâmicos pode-se verificar uma diminuição gradual nos valores de FWHM com o aumento da temperatura de calcinação, a qual é mais pronunciada até a temperatura de 700°C, onde tem-se o material completamente cristalino. O aumento da temperatura para 800°C promove ainda uma diminuição dos valores de FWHM, entretanto, aparece como uma diminuição menos acentuada quando comparada até 700°C. A FWHM é utilizada com frequência para a avaliação da qualidade cristalina dos pós cerâmicos em função da temperatura de tratamento térmico (Ishikawa *et al.*, 1998; Tang *et al.*, 1999; Nasar *et al.*, 2001; Wong *et al.*, 2001; Zhou *et al.*, 2001; Zanetti *et al.*, 2003).

As Figuras 4.24 e 4.25 ilustram de modo comparativo os padrões de DRX dos pós de PST nas várias concentrações de estrôncio e calcinados na temperatura de 800°C, que é considerada a temperatura de mais alta cristalinidade para esses sistemas.

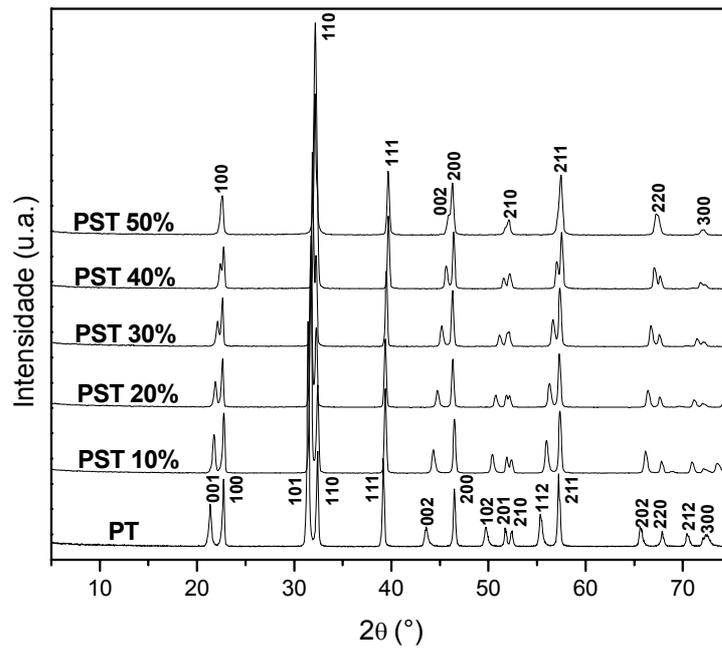


FIGURA 4.24 - Padrão de DRX para os pós de PST com concentração molar de estrôncio variando de 0 a 50% e calcinados a 800°C.

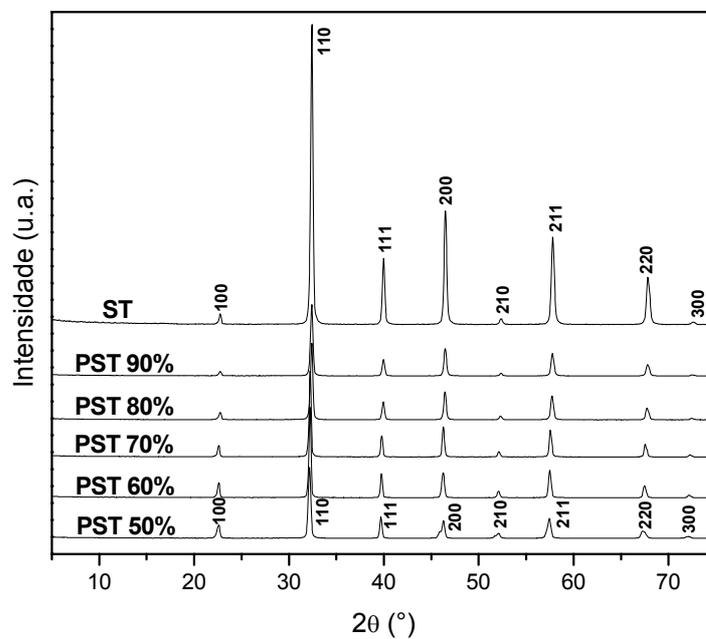


FIGURA 4.25 - Padrão de DRX para os pós de PST com concentração molar de estrôncio variando de 50 a 100% e calcinados a 800°C.

Através da análise desses difratogramas pode-se evidenciar uma tendência crescente à fusão dos picos de difração (001) e (100) com o aumento da concentração de estrôncio, ressaltando o efeito da presença deste na estrutura cristalina desses sistemas. Pode-se também verificar que ocorre uma mudança gradual nos perfis de difração dos picos referentes às reflexões (001) e (100), (002) e (200), (201) e (210) e (112) e (211) do composto de PT com relação aos PST com maiores concentrações de estrôncio, no qual esses picos tendem a uma progressiva sobreposição, evidenciando uma mudança estrutural em função do aumento de estrôncio.

Assim, como a quantidade de estrôncio presente no material é aumentada ocorre uma redução do número de reflexões observadas, indicando a transição para uma estrutura de mais alta simetria cristalina (Wong *et al.*, 2001).

A Figura 4.26 mostra em detalhe a evolução de fase dos pós de PST calcinados a 800°C/2 h através da sobreposição dos picos de difração (101) e (110), situados aproximadamente na faixa de  $2\theta$  de 31 a 33°, à medida que a concentração de estrôncio aumenta de 0 para 50% em mol no sistema.

Chu e Chen (2003a) estudaram o efeito da dopagem de estrôncio nas cerâmicas de PT modificado com samário. Assim, esses autores preparam inicialmente pós de  $(\text{Pb}_{0,88-x}\text{Sr}_x\text{Sm}_{0,08})(\text{Ti}_{0,98}\text{Mn}_{0,02})\text{O}_3$  com  $0,05 \leq x \leq 0,25$  através do método convencional de mistura de óxidos, onde esses pós foram calcinados a 900°C/2 h. As análises de raios X dessas amostras indicaram que as diferenças entre os padrões do PT e do PT dopado com estrôncio não são tão óbvias, com exceção dos picos (002) e (200) que tendem a se sobreporem quando ocorre o aumento da concentração do dopante.

Esses mesmos autores (2003b) também investigaram os efeitos da temperatura de sinterização e a adição de cádmio nas propriedades dielétricas e piezoelétricas de  $(\text{Pb}_{0,85-x}\text{Cd}_x\text{Sm}_{0,1})(\text{Ti}_{0,98}\text{Mn}_{0,02})\text{O}_3$  com  $0,01 \leq x \leq 0,08$ . Ao contrário das amostras dopadas com estrôncio, esses sistemas não mostraram diferenças significativas entre o padrão de difração do PT e do PT dopado com cádmio, onde tanto o pico mais intenso referente ao plano (101) quanto os demais são atribuídos à fase tetragonal.

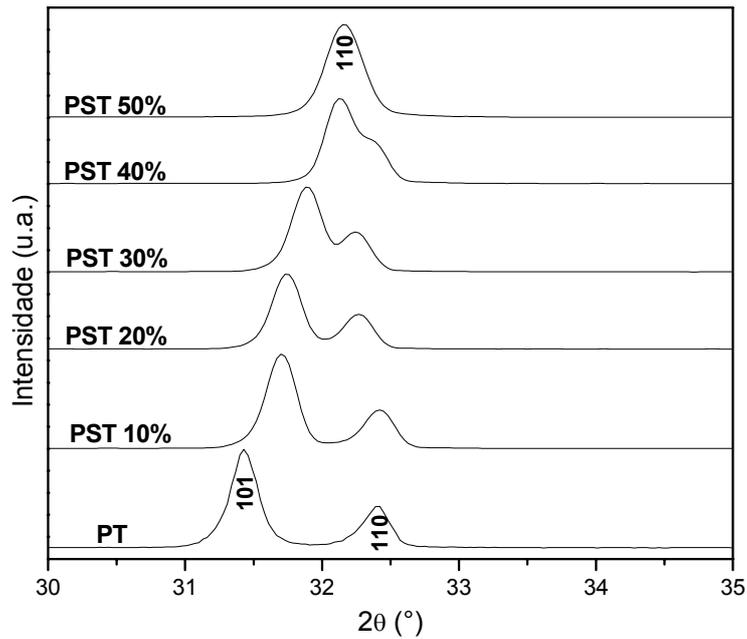


FIGURA 4.26 - Evolução de fase acompanhada por DRX para os pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x$  variando de 0 a 0,5.

### 4.1.3 - PARÂMETROS DE REDE

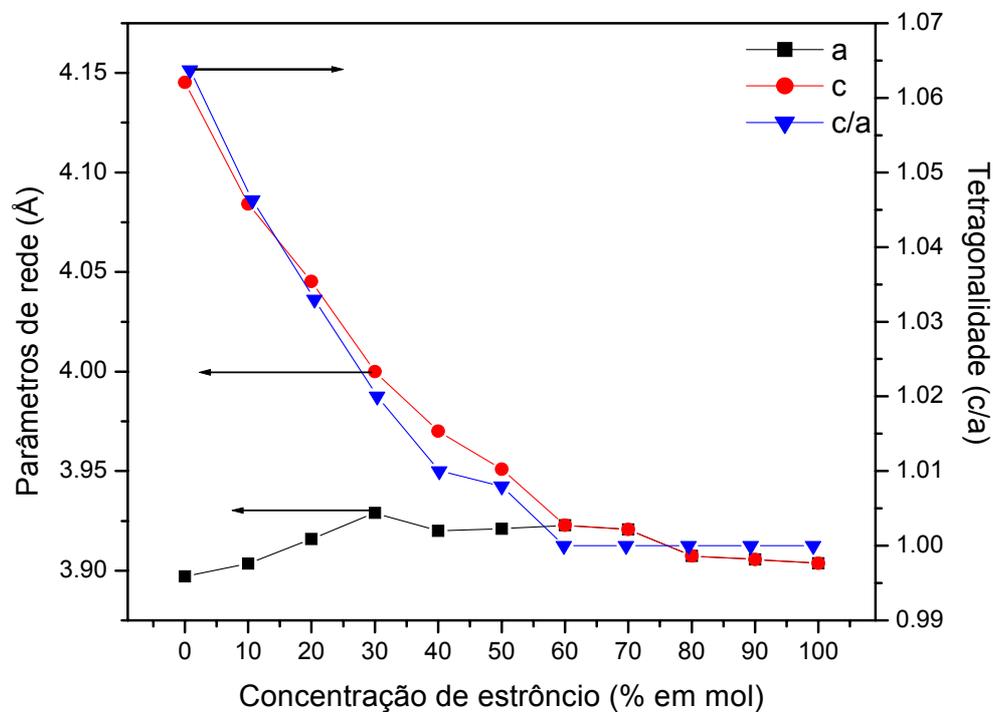
Tomando-se como referência os dados obtidos a partir dos ensaios de DRX, realizou-se o refinamento dos parâmetros de rede através do método dos mínimos quadrados para os pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0 \leq x \leq 1$  calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 ou 800°C/2 h.

Assim, o cálculo das constantes de rede foi efetuado supondo-se que a rede cristalina se mantivesse em uma estrutura tetragonal até a composição de estrôncio igual a 50% em mol no sistema PST e a partir desse valor até a concentração máxima de estrôncio o sistema foi suposto cúbico.

A Tabela 4.2 e a Figura 4.27 ilustram os resultados obtidos com os respectivos erros envolvidos para a evolução dos parâmetros de rede da cela unitária dos pós de PST calcinados a 800°C/2 h, considerando a estrutura cristalina tetragonal até 50% em mol de estrôncio.

TABELA 4.2 - Parâmetros de rede dos pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0 \leq x \leq 1$  calcinados a  $800^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ .

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å <sup>3</sup> )
<b>PT</b>	3,8972(8)	3,8972(8)	4,1453(1)	1,0637	62,96(3)
<b>Pb<sub>0,90</sub>Sr<sub>0,10</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9035(2)	3,9035(2)	4,0842(4)	1,0463	62,232(9)
<b>Pb<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9159(7)	3,9159(7)	4,0452(9)	1,0330	62,03(3)
<b>Pb<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,929(8)	3,929(8)	4,00(1)	1,02	61,7(3)
<b>Pb<sub>0,60</sub>Sr<sub>0,40</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,920(6)	3,920(6)	3,97(1)	1,01	61,0(2)
<b>Pb<sub>0,50</sub>Sr<sub>0,50</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,921(1)	3,921(1)	3,951(2)	1,008	60,74(4)
<b>Pb<sub>0,40</sub>Sr<sub>0,60</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9228(4)	3,9228(4)	3,9228(4)	1,0000	60,36(2)
<b>Pb<sub>0,30</sub>Sr<sub>0,70</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9206(3)	3,9206(3)	3,9206(3)	1,0000	60,26(1)
<b>Pb<sub>0,20</sub>Sr<sub>0,80</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9074(3)	3,9074(3)	3,9074(3)	1,0000	59,66(1)
<b>Pb<sub>0,10</sub>Sr<sub>0,90</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9057(1)	3,9057(1)	3,9057(1)	1,0000	59,579(5)
<b>ST</b>	3,9037(2)	3,9037(2)	3,9037(2)	1,0000	59,49(2)

FIGURA 4.27 - Parâmetros de rede dos pós cerâmicos de PST calcinados a  $800^\circ\text{C}$ , considerando tetragonal até 50% em mol de estrôncio.

Pela comparação entre os valores experimentais dos parâmetros de rede obtidos através do refinamento por mínimos quadrados para o PT e ST com os fornecidos pelas fichas cristalográficas JCPDS-ICCD e da própria literatura (Glazer e Mabud, 1978), observa-se um elevado grau de concordância entre esses valores, confirmando assim a eficiência da síntese de pós cerâmicos desses compostos por meio do método dos precursores poliméricos. A Tabela 4.3 fornece os resultados experimentais obtidos pelo refinamento e sua comparação com os dados existentes na literatura.

TABELA 4.3 - Parâmetros de rede experimentais e teóricos para o PT e ST.

Material	Parâmetro de rede	Experimental (Å)	JCPDS-ICCD (Å)	Literatura (Å)
PT	a	3,89(7)	3,899	3,905
	c	4,14(5)	4,153	4,156
ST	c	3,90(4)	3,905	3,800

Uma análise mais detalhada desse gráfico mostra uma diminuição gradual do parâmetro *c*, bem como do fator de tetragonalidade para esses sistemas, onde decrescem de forma quase linear até aproximadamente 60% em mol de estrôncio, ficando praticamente constante e chegando à unidade para valores acima dessa concentração. Por outro lado, pode-se evidenciar que os parâmetros *a* e *b* permanecem praticamente inalterados com o aumento da concentração de estrôncio.

Esse comportamento sugere que está ocorrendo uma distorção da rede através de uma transição na estrutura perovskita da fase tetragonal para uma simetria cúbica à medida que ocorre o aumento de estrôncio no sistema. Essa transição pode ser atribuída para uma concentração de aproximadamente 50% em mol. Esses resultados são corroborados pelos dados de DRX e pelas medidas de DSC mostrados anteriormente para os pós cerâmicos PST.

Tang e colaboradores (1999) investigaram a transição de fase em pós nanocristalinos de  $(\text{Pb}_{0,95-x}\text{Ca}_{0,05}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  com concentração *x* de 5 a 40% em mol preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 650°C/2 h. Esses autores

observaram que a estrutura cristalina desses pós é fortemente influenciada pelo teor de lantânio, onde a fase tetragonal ocorre para concentrações de lantânio de 5 a 15% em mol e de 20 a 25% ocorre o estabelecimento de uma estrutura pseudo-cúbica com uma gradual diminuição do fator de tetragonalidade. Assim, a transição da fase tetragonal para cúbica a temperatura ambiente nesses pós ocorre para um teor de lantânio superior a 30% em mol.

As Tabelas 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 exibem os resultados referentes ao refinamento dos parâmetros de rede para os pós PST nas diversas concentrações de estrôncio calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600 ou 700°C/2 h. A Figura 4.28 mostra o comportamento do volume de cela unitária dos pós cerâmicos de PST calcinados nas várias temperaturas em função da concentração de estrôncio.

Observa-se que para todas as temperaturas ocorre uma diminuição das unidades cristalinas com o aumento da concentração de estrôncio, evidenciando que o estrôncio foi incorporado na estrutura do cristal, não havendo nenhum indício de segregação do estrôncio. Essa contração das celas unitárias pode ser justificada levando-se em consideração os cátions modificadores de rede envolvidos no sistema de substituição.

O cátion bivalente de estrôncio apresenta um raio iônico de 113 pm, enquanto o cátion bivalente de chumbo apresenta um raio iônico de 120 pm (Heslop e Jones, 1976). Pode-se verificar que esses cátions apresentam um raio iônico bastante próximo, de modo que a substituição de um pelo outro no sítio da estrutura perovskita não irá acarretar o estabelecimento de outra fase cristalina, entretanto, mesmo com tamanhos próximos, o estrôncio é menor que o chumbo. Sendo assim, a substituição do chumbo pelo estrôncio mantém a eletroneutralidade dos compostos, porém gera uma acentuada contração da cela unitária e uma diminuição do seu volume, o que justifica a redução gradual da tetragonalidade dos pós cerâmicos com o aumento da concentração de estrôncio.

Wong e colaboradores (2001) relataram o decréscimo do volume de cela unitária de  $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$  com o aumento da concentração de titânio de 0 a 100% em mol. Esse sistema sofre duas transições de fase com o aumento do teor desse íon; de 0 a 40% em mol de titânio tem-se uma estrutura ortorrômbica (Pbnm), de 40 a 95% uma estrutura tetragonal (I4/mcm) e, finalmente, a transição de tetragonal para cúbica ( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) ocorre para teores de titânio superiores a 95% em mol.

TABELA 4.4 - Parâmetros de rede dos pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0,1 \leq x \leq 1$  calcinados a  $400^\circ\text{C}/2$  h.

	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>
<b>PT</b>	-	-	-	-	-
<b>Pb<sub>0,90</sub>Sr<sub>0,10</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,914(2)	3,914(2)	4,083(3)	1,043	62,55(8)
<b>Pb<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,915(4)	3,915(4)	4,01(2)	1,02	61,5(3)
<b>Pb<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,920(2)	3,920(2)	3,992(4)	1,018	61,34(9)
<b>Pb<sub>0,60</sub>Sr<sub>0,40</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,936(3)	3,936(3)	3,96(1)	1,00	61,3(2)
<b>Pb<sub>0,50</sub>Sr<sub>0,50</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9316(4)	3,9316(4)	3,9316(4)	1,0000	60,77(2)
<b>Pb<sub>0,40</sub>Sr<sub>0,60</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9285(8)	3,9285(8)	3,9285(8)	1,0000	60,63(4)
<b>Pb<sub>0,30</sub>Sr<sub>0,70</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,915(3)	3,915(3)	3,915(3)	1,000	60,4(2)
<b>Pb<sub>0,20</sub>Sr<sub>0,80</sub>TiO<sub>3</sub></b>	-	-	-	-	-
<b>Pb<sub>0,10</sub>Sr<sub>0,90</sub>TiO<sub>3</sub></b>	-	-	-	-	-
<b>ST</b>	-	-	-	-	-

TABELA 4.5 - Parâmetros de rede dos pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0,1 \leq x \leq 1$  calcinados a  $500^\circ\text{C}/2$  h.

	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>
<b>PT</b>	3,911(2)	3,911(2)	4,117(2)	1,053	62,97(7)
<b>Pb<sub>0,90</sub>Sr<sub>0,10</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,907(1)	3,907(1)	4,069(1)	1,041	62,11(3)
<b>Pb<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,919(4)	3,919(4)	4,039(4)	1,031	62,0(1)
<b>Pb<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,929(1)	3,929(1)	3,990(2)	1,015	61,59(4)
<b>Pb<sub>0,60</sub>Sr<sub>0,40</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,928(3)	3,928(3)	3,97(2)	1,01	61,2(3)
<b>Pb<sub>0,50</sub>Sr<sub>0,50</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,936(1)	3,936(1)	3,938(6)	1,000	61,0(1)
<b>Pb<sub>0,40</sub>Sr<sub>0,60</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9316(8)	3,9316(8)	3,9316(8)	1,0000	60,77(4)
<b>Pb<sub>0,30</sub>Sr<sub>0,70</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9257(5)	3,9257(5)	3,9257(5)	1,0000	60,50(2)
<b>Pb<sub>0,20</sub>Sr<sub>0,80</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9156(3)	3,9156(3)	3,9156(3)	1,0000	60,03(1)
<b>Pb<sub>0,10</sub>Sr<sub>0,90</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9120(5)	3,9120(5)	3,9120(5)	1,0000	59,87(2)
<b>ST</b>	3,9078(5)	3,9078(5)	3,9078(5)	1,0000	59,68(2)

TABELA 4.6 - Parâmetros de rede dos pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0,1 \leq x \leq 1$  calcinados a  $600^\circ\text{C}/2$  h.

	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>
<b>PT</b>	3,898(1)	3,898(1)	4,136(2)	1,061	62,84(4)
<b>Pb<sub>0,90</sub>Sr<sub>0,10</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9121(7)	3,9121(7)	4,082(1)	1,043	62,47(3)
<b>Pb<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,912(2)	3,912(2)	4,037(2)	1,032	61,78(7)
<b>Pb<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,924(8)	3,924(8)	3,98(1)	1,01	61,3(3)
<b>Pb<sub>0,60</sub>Sr<sub>0,40</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,931(1)	3,931(1)	3,960(7)	1,007	61,2(1)
<b>Pb<sub>0,50</sub>Sr<sub>0,50</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,930(4)	3,930(4)	3,95(2)	1,00	61,0(3)
<b>Pb<sub>0,40</sub>Sr<sub>0,60</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9252(3)	3,9252(3)	3,9252(3)	1,0000	60,48(1)
<b>Pb<sub>0,30</sub>Sr<sub>0,70</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9213(4)	3,9213(4)	3,9213(4)	1,0000	60,30(2)
<b>Pb<sub>0,20</sub>Sr<sub>0,80</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9150(4)	3,9150(4)	3,9150(4)	1,0000	60,01(2)
<b>Pb<sub>0,10</sub>Sr<sub>0,90</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9069(4)	3,9069(4)	3,9069(4)	1,0000	59,63(2)
<b>ST</b>	3,9067(5)	3,9067(5)	3,9067(5)	1,0000	59,62(2)

TABELA 4.7 - Parâmetros de rede dos pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0,1 \leq x \leq 1$  calcinados a  $700^\circ\text{C}/2$  h.

	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>c/a</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>
<b>PT</b>	3,9044(6)	3,9044(6)	4,1482(9)	1,0624	63,24(2)
<b>Pb<sub>0,90</sub>Sr<sub>0,10</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9121(6)	3,9121(6)	4,0905(9)	1,0455	62,60(2)
<b>Pb<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9109(3)	3,9109(3)	4,0423(4)	1,0336	61,83(1)
<b>Pb<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,929(8)	3,929(8)	4,00(1)	1,02	61,7(3)
<b>Pb<sub>0,60</sub>Sr<sub>0,40</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,929(5)	3,929(5)	3,972(8)	1,011	61,3(2)
<b>Pb<sub>0,50</sub>Sr<sub>0,50</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9262(6)	3,9262(6)	3,938(4)	1,003	60,70(3)
<b>Pb<sub>0,40</sub>Sr<sub>0,60</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9204(2)	3,9204(2)	3,9204(2)	1,0000	60,255(9)
<b>Pb<sub>0,30</sub>Sr<sub>0,70</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9195(3)	3,9195(3)	3,9195(3)	1,0000	60,21(1)
<b>Pb<sub>0,20</sub>Sr<sub>0,80</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9093(3)	3,9093(3)	3,9093(3)	1,0000	59,74(1)
<b>Pb<sub>0,10</sub>Sr<sub>0,90</sub>TiO<sub>3</sub></b>	3,9049(6)	3,9049(6)	3,9049(6)	1,0000	59,54(3)
<b>ST</b>	3,9005(9)	3,9005(9)	3,9005(9)	1,0000	59,34(4)

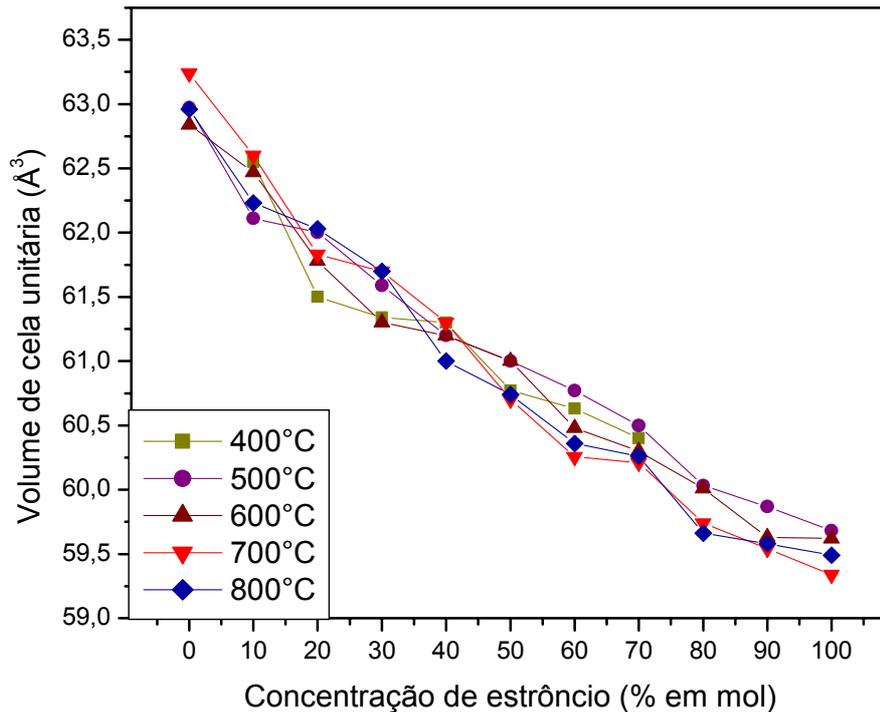


FIGURA 4.28 - Volume de célula unitária dos pós cerâmicos de PST em função da Concentração de estrôncio calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C.

#### 4.1.4 - REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

O MR é amplamente conhecido como uma ferramenta poderosa nas análises estruturais para quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristalina, uma vez que permite realizar simultaneamente o refinamento da célula unitária e da estrutura cristalina, a análise microestrutural e quantitativa das fases e a determinação de orientação preferencial, com grande precisão se comparado a outros métodos. Nesse método a estrutura cristalina é refinada de modo com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se assemelhe ao máximo do difratograma observado experimentalmente, representando dessa forma a melhor resolução para o refinamento e consequentemente a estrutura real (Paiva-Santos, 2002).

Assim, realizou-se o refinamento das estruturas cristalinas dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x = 0; 0,1; 0,5; 0,9$  e 1 calcinados a 800°C/2 h através do programa Fullprof 2002 (Sani e Hanfland, 2002) para

microcomputadores, com o objetivo de se obter os parâmetros de rede com maior precisão e compara-los com os já obtidos com o programa Rede 93, além de obter as posições atômicas, fatores térmicos e de ocupação para os átomos desses compostos com diferentes estequiometrias.

Para os ensaios com as amostras de PT,  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$  e  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  as estruturas foram refinadas considerando o sistema cristalino como tetragonal ( $a=b \neq c$ ), com grupo espacial  $P4mm$ . Já para as amostras de  $\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$  e ST foi considerado um sistema cúbico ( $a=b=c$ ) e grupo espacial  $Pm-3m$ . Os sítios gerais dos átomos pertencentes à cela unitária para esses compostos foram: Pb (1a); Sr (1a); Ti (1b); O1 (1b); O2 (2c) e que apresentam as seguintes posições atômicas utilizadas no refinamento de Rietveld: Pb (0,0,z); Sr (0,0,z); Ti (1/2,1/2,z); O1 (1/2,1/2,z); O2 (1/2,0,z). Vale ressaltar que para amostra de ST os oxigênios presentes na cela unitária são todos equivalentes, pois trata-se de uma estrutura cúbica.

As Figuras 4.29 a 4.33 ilustram os resultados obtidos com o refinamento pelo MR para as amostras anteriormente citadas. Nestes gráficos os círculos vermelhos representam o perfil da DRX obtida experimentalmente ( $Y_{\text{obs}}$ ), a linha preta representa o perfil calculado para a difração a partir dos dados inseridos no programa ( $Y_{\text{calc}}$ ) e a linha verde presente na parte inferior dos gráficos mostra a diferença entre os dois resultados ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ ). Finalmente, os traços azuis ligeiramente abaixo dos difratogramas indicam as posições dos picos de Bragg com seus respectivos valores de  $h, k, l$  que são evidenciados nos gráficos.

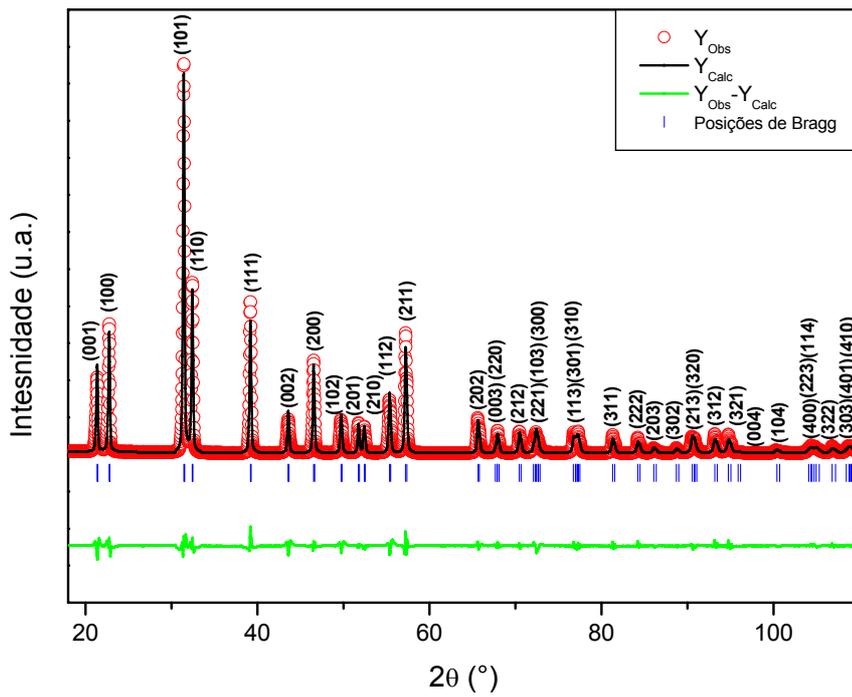


FIGURA 4.29 - Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de PT calcinado a 800°C/2 h

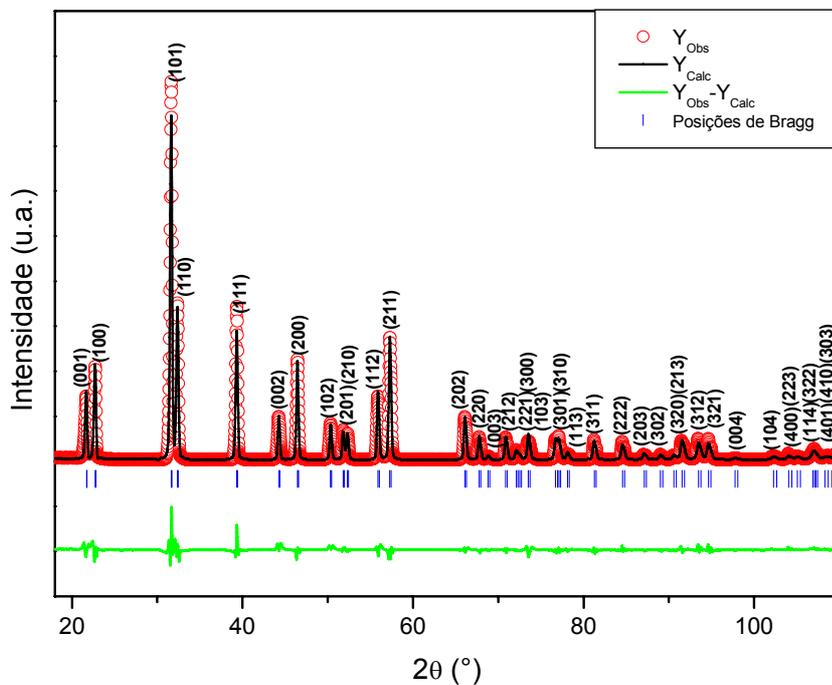


FIGURA 4.30 - Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de  $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$  calcinado a 800°C/2 h.

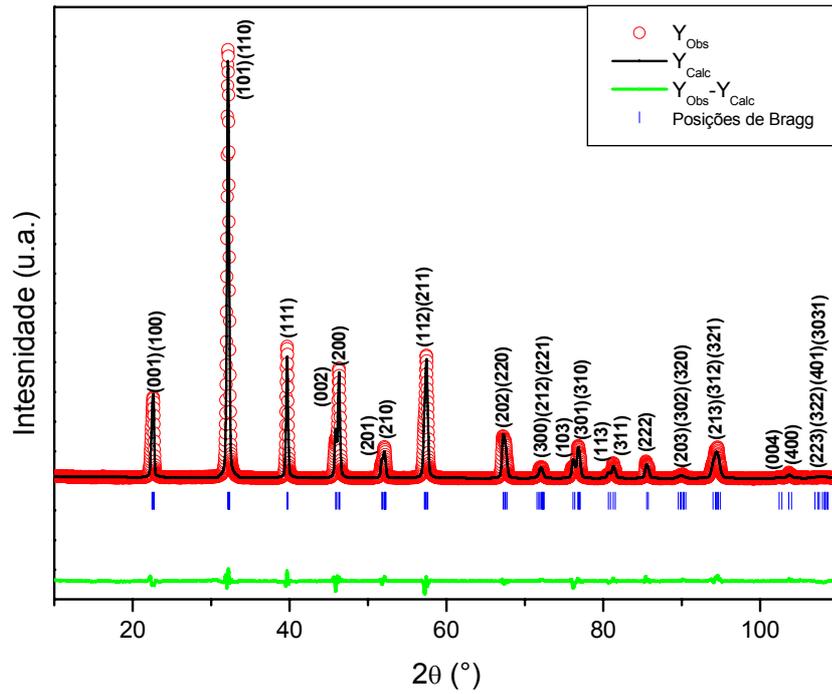


FIGURA 4.31 - Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  calcinado a  $800^\circ\text{C}/2\text{ h}$ .

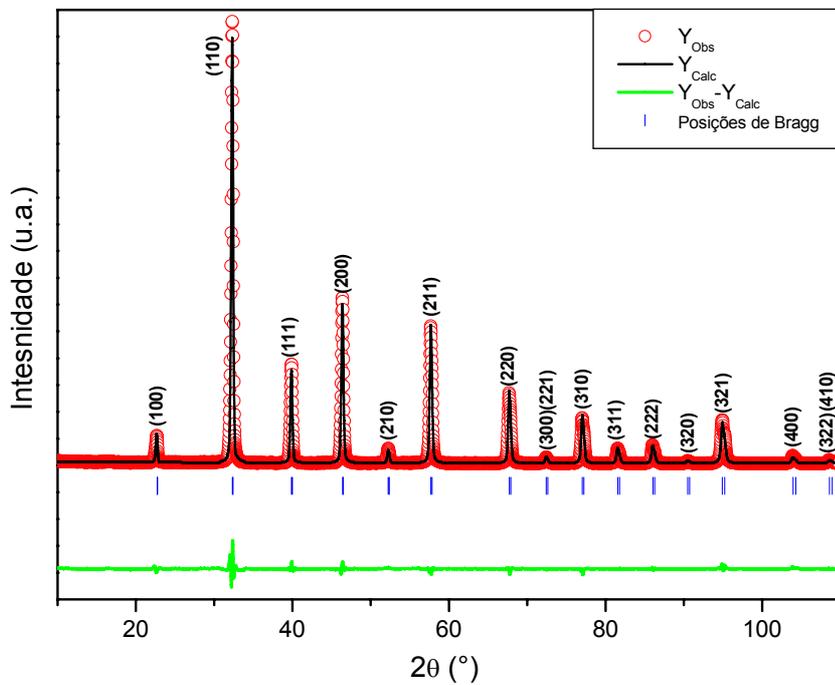


FIGURA 4.32 - Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de  $\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$  calcinado a  $800^\circ\text{C}/2\text{ h}$ .

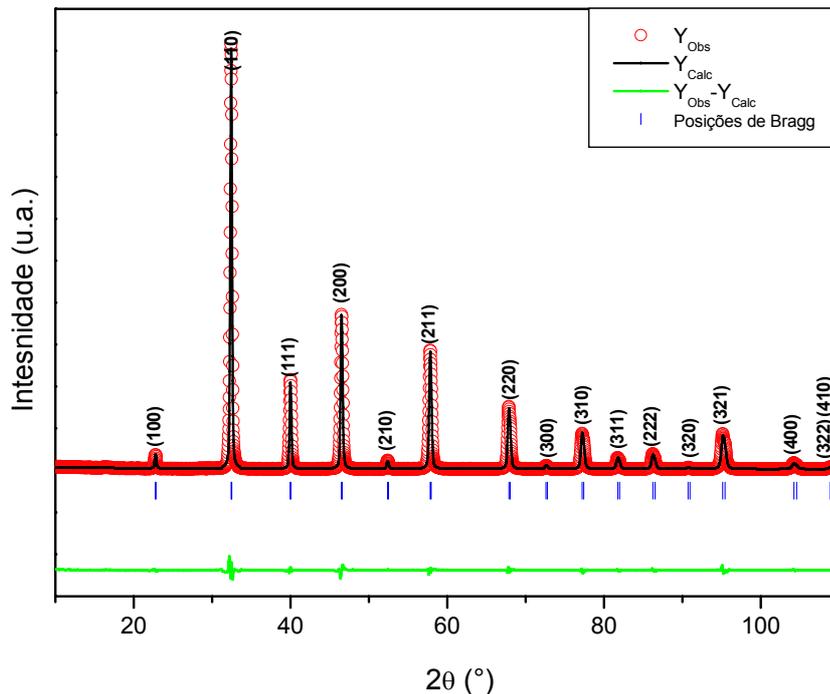


FIGURA 4.33 - Gráfico do refinamento Rietveld para o pó de ST calcinado a 800°C/2 h.

Esses resultados mostraram que para todas as amostras sintetizadas nas diferentes estequiometrias obteve-se a fase cristalina desejada sem nenhum indício de fase deletéria, confirmando os resultados preliminarmente obtidos com os ensaios de DRX em rotina convencional. Observou-se também uma boa correlação entre os difratogramas experimentais e calculados, evidenciado pela pouca variação da reta que indica a diferença entre esses dois resultados, mostrando que os resultados são de alta confiabilidade. No entanto, esse fator não deve ser o único a ser utilizado como determinação da qualidade do refinamento utilizado.

Em um refinamento pelo MR a etapa final é atingida quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atingiu o seu valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento e que fornecem subsídios para dar prosseguimento ou finalizar o refinamento, uma vez que esses parâmetros quantificam se o valor do refinamento está próximo do valor verdadeiro, sendo conhecido como indicadores da qualidade do refinamento (Paiva-Santos, 2002).

Esses índices são  $R_{\text{perfil}}$  ( $R_p$ ),  $R_{\text{ponderado}}$  ( $R_{wp}$ ),  $R_{\text{estatisticamente esperado}}$  ( $R_{exp}$ ),  $R_{\text{Bragg}}$  ( $R_B$ ) e o “*Godness of fit*” ( $S$ ).

O  $R_{wp}$  deverá ser avaliado para verificar se o refinamento está convergindo, onde ao final do processo não deverá mais variar indicando que o mínimo foi atingido. O  $R_{exp}$  corresponde ao valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ . O  $S$  é denominado de “*Godness of fit*”, podendo ser entendido como a qualidade do ajuste realizado.

Esses três índices fornecem subsídios para avaliar a qualidade do refinamento, porém, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina, sendo apenas relacionados com o perfil do difratograma. Nesse contexto, o  $R_{Bragg}$  surge como o índice utilizado na avaliação da qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina, pois a sua expressão matemática é descrita como função das intensidades integradas dos picos e estas por sua vez estão relacionadas com os parâmetros da própria estrutura cristalina, tais como: tipo de átomos, posições e deslocamentos atômicos.

Na Tabela 4.8 estão expostos os valores dos coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das amostras analisadas.

TABELA 4.8 - Coeficientes de confiabilidade para o refinamento Rietveld das amostras de PST.

	PT	Pb <sub>0,90</sub> Sr <sub>0,10</sub> TiO <sub>3</sub>	Pb <sub>0,50</sub> Sr <sub>0,50</sub> TiO <sub>3</sub>	Pb <sub>0,10</sub> Sr <sub>0,90</sub> TiO <sub>3</sub>	ST
<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	16,9	17,6	11,4	8,97	9,09
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>	3,23	7,73	8,93	8,39	8,10
<b>R<sub>p</sub> (%)</b>	12,2	13,0	8,82	7,15	6,44
<b>S</b>	5,23	2,28	1,28	1,07	1,12
<b>R<sub>Bragg</sub></b>	3,38	5,64	3,79	2,39	1,66

Através dos dados listados nessa tabela podemos verificar que os valores de  $S$  estão próximos de 1, indicando um bom ajuste dos dados dos padrões de DRX e significando que nada mais pode ser melhorado no ajuste realizado pois o  $R_{wp}$  já atingiu o limite máximo esperado para esses dados. Apenas as amostras de PT e Pb<sub>0,90</sub>Sr<sub>0,10</sub>TiO<sub>3</sub> apresentaram valores de  $S$  maiores do que o previsto: 5,23 e 2,28, respectivamente.

Na análise desses parâmetros se faz necessário o uso do bom senso, pois existe a possibilidade da coleta de dados não ter sido feita de forma totalmente eficiente e esses valores de  $S$  podem não indicar de forma precisa se o refinamento realizado está próximo da estrutura real do material devido a uma sobrecontagem de dados o que resulta em um índice  $R_{wp}$  muito baixo, aumentando dessa forma as diferenças entre o difratograma observado e o calculado.

Sendo assim, o índice  $R_{Bragg}$  corresponde a um dos parâmetros mais importantes a serem verificados, pois é o único que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, como já mencionamos anteriormente.

Considerando os valores obtidos para os compostos sintetizados temos um bom ajuste dos dados e uma boa qualidade dos refinamentos realizados, já que estes apresentam  $R_{Bragg}$  em torno de 3, exceto a estequiometria  $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$  que mostra essa constante igual a 5,64. Esse valor pode ser justificado em função da estrutura tetragonal de baixa simetria e elevado grau de anisotropia cristalina desse composto, quando comparado às demais composições de maior teor de estrôncio que mostram uma estrutura mais simétrica com picos de difração bem resolvidos.

Entretanto, de forma geral, o modelo de parâmetros foi representativo para a estrutura cristalina e para as próprias características da amostra.

González (2001) encontrou grande dificuldade no refinamento pelo MR para pós cerâmicos  $LiNbO_3$  dopado com magnésio e titânio, atribuindo essa dificuldade a uma possível anisotropia das fases cristalinas formadas.

Os principais parâmetros estruturais, com seus respectivos desvios-padrão, obtidos com o refinamento de Rietveld para os pós de PST nas diferentes concentrações de estrôncio são mostrados na Tabela 4.9. Já a Tabela 4.10 ilustra os valores encontrados para as posições atômicas, fatores térmicos e de ocupação para os átomos das celas unitárias desses compostos nas várias estequiometrias trabalhadas.

TABELA 4.9 - Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento de Rietveld para os pós de PST.

	PT	Pb <sub>0,90</sub> Sr <sub>0,10</sub> TiO <sub>3</sub>	Pb <sub>0,50</sub> Sr <sub>0,50</sub> TiO <sub>3</sub>	Pb <sub>0,10</sub> Sr <sub>0,90</sub> TiO <sub>3</sub>	ST
<b>a (Å)</b>	3,9005(2)	3,9082(1)	3,9193(2)	3,9114(1)	3,90464(7)
<b>c (Å)</b>	4,1504(2)	4,0895(2)	3,9534(2)	3,9114(1)	3,90464(7)
<b>c/a</b>	1,0641	1,0464	1,0087	1,0000	1,00000
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	63,143(5)	62,462(4)	60,729(4)	59,839(3)	59,531(2)

TABELA 4.10 - Valores das posições atômicas, fatores térmicos e de ocupação dos átomos dos pós de PST.

	PT	Pb <sub>0,90</sub> Sr <sub>0,10</sub> TiO <sub>3</sub>	Pb <sub>0,50</sub> Sr <sub>0,50</sub> TiO <sub>3</sub>	Pb <sub>0,10</sub> Sr <sub>0,90</sub> TiO <sub>3</sub>	ST
<b>Z<sub>Ti</sub></b>	0,533(3)	0,524(3)	0,476(2)	-	-
<b>Z<sub>O1</sub></b>	-0,117(6)	-0,106(5)	0,072(3)	-	-
<b>Z<sub>O2</sub></b>	0,606(2)	0,600(2)	0,574(2)	-	-
<b>B<sub>Pb</sub></b>	0,74(3)	1,52(6)	3,3(3)	5,04(8)	-
<b>B<sub>Sr</sub></b>	-	5,33(3)	0,8(3)	1,08(8)	0,65(2)
<b>B<sub>Ti</sub></b>	1,6(2)	2,5(1)	1,01(7)	1,49(4)	0,74(4)
<b>B<sub>O1</sub></b>	4,6(9)	5,0(7)	0,7(4)	8,6(9)	0,83(9)
<b>B<sub>O2</sub></b>	1,7(5)	2,2(4)	0,6(3)	0,81(1)	-
<b>O<sub>C<sub>Pb</sub></sub></b>	0,115(4)	0,099(2)	0,0686(9)	0,012(1)	-
<b>O<sub>C<sub>Sr</sub></sub></b>	-	0,011(2)	0,0686(9)	0,112(1)	0,02(2)
<b>O<sub>C<sub>Ti</sub></sub></b>	0,126(4)	0,123(4)	0,135(2)	0,125(4)	0,02(2)

Levando-se em consideração os valores obtidos para os parâmetros de rede calculados a partir do MR, verificou-se que estes apresentam-se muito próximos dos valores calculados para essas mesmas amostras utilizando-se o programa Rede 93, validando assim ambos os métodos na determinação das constantes de rede a partir dos dados de DRX. Entretanto, o cálculo pelo MR mostra-se muito mais eficiente no que se refere ao número de informações fornecidas sobre as propriedades cristalográficas, uma vez que além dos parâmetros de rede este método ainda evidencia os valores das posições atômicas, fatores térmicos e de ocupação para cada átomo presente na cela unitária nas cinco estequiometrias analisadas.

A Figura 4.34 ilustra a tendência dos parâmetros de rede dos pós de PST calcinados a 800°C/2 h, bem como o fator de tetragonalidade. Já a Figura 4.35 mostra o comportamento do volume de cela unitária com o aumento da concentração de estrôncio.

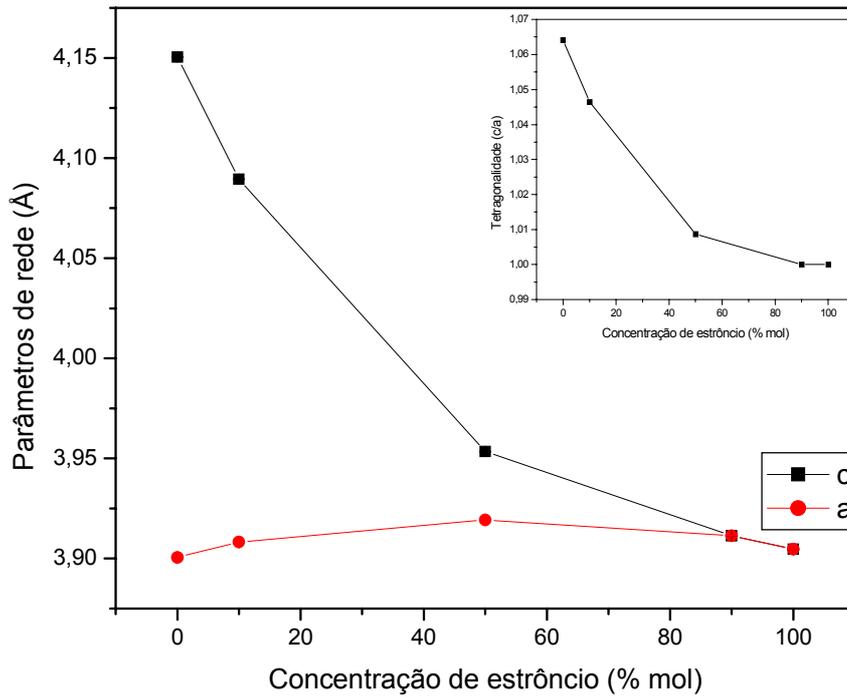


FIGURA 4.34 - Parâmetros de rede e fator de tetragonalidade dos pós de PST obtidos a partir do MR.

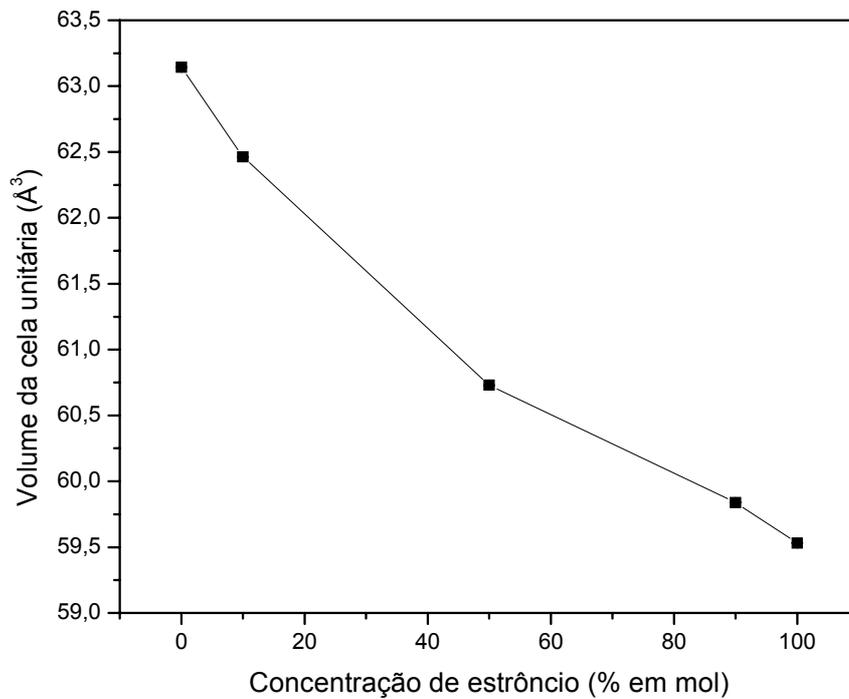


FIGURA 4.35 - Volume de célula unitária em função da concentração de estrôncio nos pós de PST.

Pode-se verificar por esses gráficos que o parâmetro  $a$  permanece praticamente inalterado, enquanto o parâmetro  $c$  e o fator de tetragonalidade diminuem consideravelmente com o aumento da concentração de estrôncio até aproximadamente o valor de 50% em mol, tendendo à unidade para o composto de ST. O volume da cela unitária mostrou que também é bastante sensível e dependente da concentração de estrôncio, evidenciando uma diminuição do seu valor com o aumento de estrôncio.

Esse mesmo comportamento foi constatado para os parâmetros de rede e volume de cela unitária desses pós cerâmicos, determinados a partir do refinamento utilizando o programa Rede 93, corroborando mais uma vez a eficiência de ambos os métodos na determinação dos parâmetros estruturais dos pós de PST nas várias concentrações de estrôncio.

Kuo e colaboradores (2002) sintetizaram pós policristalinos de  $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$  através da técnica sol-gel. Através dos resultados dos padrões de DRX realizaram procedimentos de refinamento pelo MR e observaram a dependência do fator de tetragonalidade e das constantes de rede, mostrando que a tetragonalidade diminui de 1,064 para 1, quando o valor de  $x$  varia de 1 para 0,5, correspondendo a bem conhecida transição de fase tetragonal-cúbica.

Xing e colaboradores (2003) estudaram as soluções sólidas de PST e a sua expansão térmica, no qual as amostras foram preparadas através de reação no estado sólido a alta temperatura. Os resultados de DRX mostraram que as soluções sólidas a temperatura ambiente são indexadas como tetragonal para teor de estrôncio menor que 0,5 e como cúbico para conteúdo de estrôncio maior ou igual a 0,5. O volume de cela unitária, determinado por esses autores, decresce fortemente até concentração de estrôncio igual a 0,5 e decresce menos pronunciadamente para concentrações superiores.

É importante salientar que essas tendências de mudanças nos parâmetros de rede das amostras com o aumento de estrôncio são de grande importância na predição da  $T_c$  e nas propriedades ferroelétricas do PST.

#### 4.1.6 - ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN

Visando caracterizar o efeito da substituição de diferentes quantidades de estrôncio na matriz de PT implementou-se experimentos de espectroscopia micro-Raman, uma vez que os espectros vibracionais dos diversos materiais geralmente são influenciados pelo grau de ordem/desordem. Assim, a espectroscopia Raman corresponde a uma técnica perfeitamente adequada à caracterização de um material no que diz respeito a sua estrutura, simetria e a própria qualidade cristalina, além de ser utilizada em estudos de transição de fases ocasionada por efeito de temperatura, pressão e composição.

A espectroscopia micro-Raman surge com um método alternativo no estudo da evolução de fase da estrutura cristalina dos compostos de PST além de verificar a presença das fases cristalinas, complementando os dados obtidos com a técnica de DRX, permitindo uma análise mais local da estrutura cristalina. Como vantagem desse método podemos citar a simplicidade na realização das medidas e o fato de corresponder a uma técnica não-destrutiva.

A Figura 4.36 ilustra o espectro obtido no micro-Raman para o pó de PT calcinada a 800°C. Através da análise desse gráfico podemos evidenciar a presença de todos os modos normais de vibração preditos pela teoria de grupo e característicos do PT monofásico em sua estrutura tetragonal. Nessas representações **E** e **A** correspondem as simetrias dos modos, **T** significa que o modo é transversal, **L** que é longitudinal, **O** que é óptico e os números que acompanham essas notações indicam apenas a ordem em quem esses modos aparecem (Tavares, 1997).

A Tabela 4.11 ilustra os valores das freqüências para os respectivos modos ativos no Raman do PT calcinado a 800°C/2 h e a comparação destes com os resultados encontrados na literatura para esse mesmo composto sintetizado por diferentes métodos. Nessa tabela todos os valores são expressos em  $\text{cm}^{-1}$ .

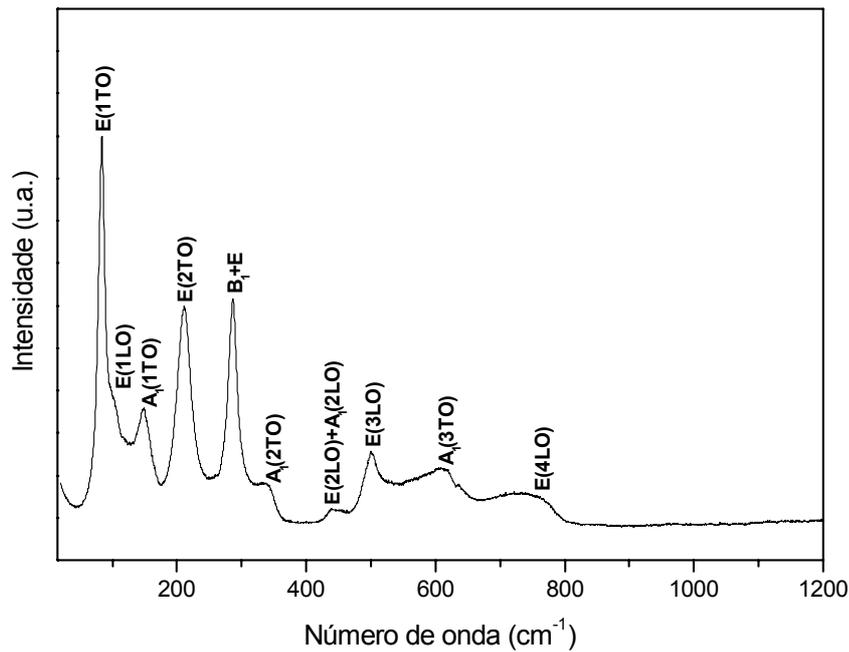


FIGURA 4.36 - Espectro micro-Raman obtido para o pó de PT calcinado a 800°C.

TABELA 4.11 - Valores das freqüências para os modos ativos no Raman do PT e os valores obtidos a partir da literatura.

Modos	Nesse Trabalho	Referência [1]	Referência [2]	Referência [3]	Referência [4]
E(1TO)	87	83	89	88	88
E(1LO)	106	108	112	128	128
A <sub>1</sub> (1TO)	150	148	148	147	148
E(2TO)	213	210	220	220	220
B <sub>1</sub> +E	289	288	290	289	290
A <sub>1</sub> (2TO)	343	344	364	359	365
E(2LO)+A <sub>1</sub> (2LO)	440	445	445	465	440
E(3LO)	503	502	508	539	-
A <sub>1</sub> (3TO)	618	622	651	646	650
E(4LO)	752	720	717	723	720

Ref.[1] - Bersani, D. *et al.* J. Non-Cryst.Sol.192&193 (1995) 490-493.

Ref [2] - Burns, G. and Scott, B.A. Phys.Rev.B, v.7, n.7 (1973) 3088-3101.

Ref [3] - Freire, J.D. and Katiyar, R.S. Phys.Rev.B, v.37, n.4 (1988) 2074-2085.

Ref [4] - Lurio, A. And Burns, G. J. Appl.Phys., v.45, n.5 (1974) 1986-1992.

Pelos valores listados na Tabela 4.11 para os modos do PT preparados pelo método dos precursores poliméricos e a sua comparação com os diversos valores encontrados na literatura, verifica-se que este método de síntese mostrou-se bastante eficiente na obtenção de pós cerâmicos deste composto com excelente qualidade cristalina.

A Figura 4.37 ilustra os espectros de micro-Raman realizados com um comprimento de onda de excitação de 514,5 nm para os pós de PST nas diversas concentrações de estrôncio.

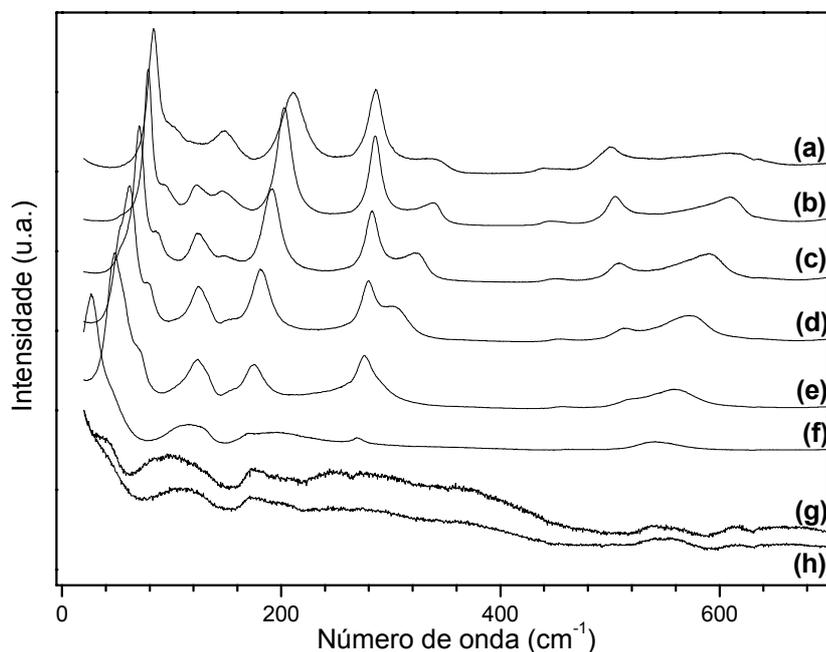


FIGURA 4.37 - Espectros Raman dos pós de: (a) PT, (b)  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$ , (c)  $\text{Pb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$ , (d)  $\text{Pb}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$ , (e)  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$ , (f)  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$ , (g)  $\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{0,60}\text{TiO}_3$ , (h)  $\text{Pb}_{0,30}\text{Sr}_{0,70}\text{TiO}_3$ .

Uma análise desses espectros nos mostra que a medida que aumenta a concentração de estrôncio no sistema tem-se uma diminuição gradual das intensidades para todos os modos vibracionais e um alargamento das linhas Raman característicos desses materiais, tendendo a um espectro ausente de picos para concentrações de estrôncio superiores a 60% em mol. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que a adição de estrôncio na matriz do PT promove uma transição de fase estrutural, onde o material inicialmente com uma estrutura tetragonal (ferroelétrica) tende a uma estrutura cúbica (paraelétrica).

As transições de fase estruturais correspondem a mudanças na estrutura do cristal provocadas por alterações de um parâmetro de ordem, que é definido como qualquer quantidade física descrevendo a transição de fase. Nesse contexto, o termo fase é definido como uma porção de um sistema com estrutura e composição distinta e reprodutível. Assim, uma transição de fase do tipo sólido-sólido é um processo reversível relacionando fases com diferentes estruturas que são partes de um sistema de um componente (Tavares, 1997).

Essa transição de fase estrutural pode ser descrita com maior propriedade em termos de um parâmetro de ordem, como a frequência do “*soft mode*”. O modo E(1TO) ou “*soft mode*” é o modo mais estudado por diversos autores em seus trabalhos (Burns, G. and Scott, B.A., 1970; Burns, G. and Scott, B.A., 1973; Burns, G., 1974; Burns, G. *et al.*, 1994; Erdem, E. *et al.*, 2003; Fu, D. *et al.*, 2000; Kuo, S.-Y. *et al.*, 2002; Liang-Sheng, Q. *et al.*, 2001; Meng, J. *et al.*, 1994; Sanjurjo, J.A. *et al.*, 1983; Tang, X.G. *et al.*, 1999; Zhou, Q.F. *et al.*, 2001), uma vez que fornece informações importantes sobre a transição, pois corresponde ao modo normal de mais baixa frequência variando em função do parâmetro de ordem e influenciando fortemente no processo de transição.

Assim, do ponto de vista da dinâmica de rede, a transição de fase ocorreria devido à instabilidade desse modo, que ao se aproximar da região de transição mostraria um “amolecimento” (“*softening*”), ou seja, teria um aumento na largura de sua linha e teria o seu pico deslocado para regiões de menor frequência. Esse comportamento pode ser verificado na Figura 4.38 que mostra em detalhe o comportamento do modo E(1TO) (“*soft mode*”) com o aumento da concentração de estrôncio no sistema, onde podemos realmente vislumbrar a diminuição da sua intensidade e o seu deslocamento para regiões de menor número de onda, assinalando assim a transição da fase tetragonal para cúbica.

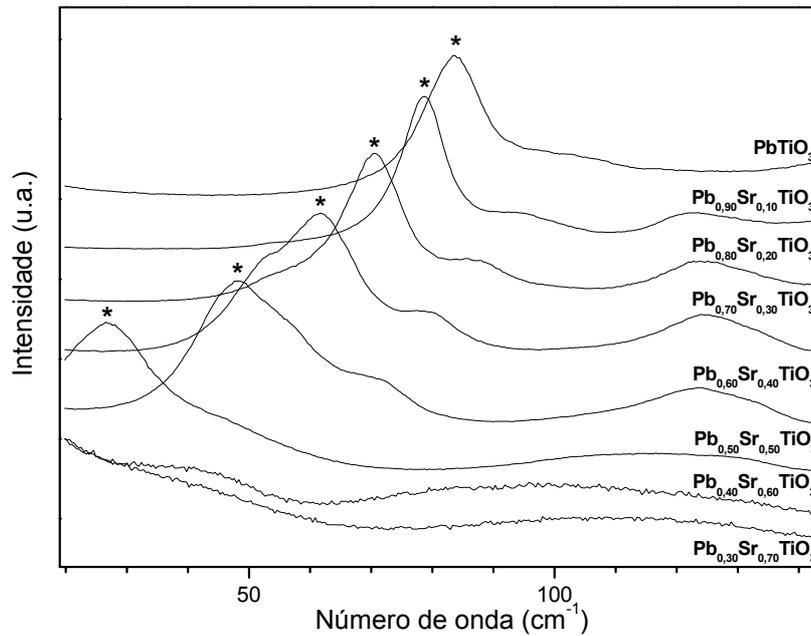


FIGURA 4.38 - Comportamento do modo E(1TO) (“*soft mode*”) com o aumento da concentração de estrôncio.

Na Tabela 4.12 e Figura 4.39 são ilustrados os valores para cada modo de vibração presente no espectro micro-Raman com o aumento da concentração de estrôncio no pós de PST calcinados a 800°C/2 h. Pode-se verificar que a maioria dos modos ativos no Raman varia com o aumento de estrôncio, diminuindo o seu valor, especialmente os modos transversais ópticos, confirmando os resultados obtidos com a DRX e os cálculos dos parâmetros de rede que indicam uma diminuição do fator de tetragonalidade e uma transição da fase tetragonal para a fase cúbica a medida que ocorre a incorporação de estrôncio no sistema.

Como já mencionamos anteriormente, o “*soft mode*” é o modo mais sensível aos efeitos de mudanças nos parâmetros de rede e o que está mais intimamente relacionado à transição de fase estrutural, portanto realizaram-se estudos mais detalhados deste modo visando confirmar a eficiência do estrôncio no processo de transição de fase desse sistema. A Figura 4.40 ilustra a variação do quadrado da frequência do modo E(1TO) em função do teor de estrôncio, no qual podemos observar que ocorre uma diminuição gradual desse modo de 7569 para 576 cm<sup>-1</sup>, corroborando assim com a transição de fase esperada.

TABELA 4.12 - Valores obtidos para os modos Raman dos pós de PST nas várias concentrações de estrôncio.

	PT	PST 10%	PST 20%	PST 30%	PST 40%	PST 50%	PST 60%	PST 70%
E(1TO)	87	79	72	64	49	24	-	-
E(1LO)	106	97	89	83	72	-	-	-
A <sub>1</sub> (1TO)	150	150	148	123	123	113	97	112
E(2TO)	213	205	192	182	178	171	171	171
B <sub>1</sub> +E	289	287	284	280	276	268	247	-
A <sub>1</sub> (2TO)	343	341	324	301	-	-	-	-
E(2LO)+ A <sub>1</sub> (2LO)	440	442	448	450	455	455	-	-
E(3LO)	503	503	507	511	511	-	-	-
A <sub>1</sub> (3TO)	618	610	591	574	559	541	539	539
E(4LO)	752	742	738	738	-	-	-	-

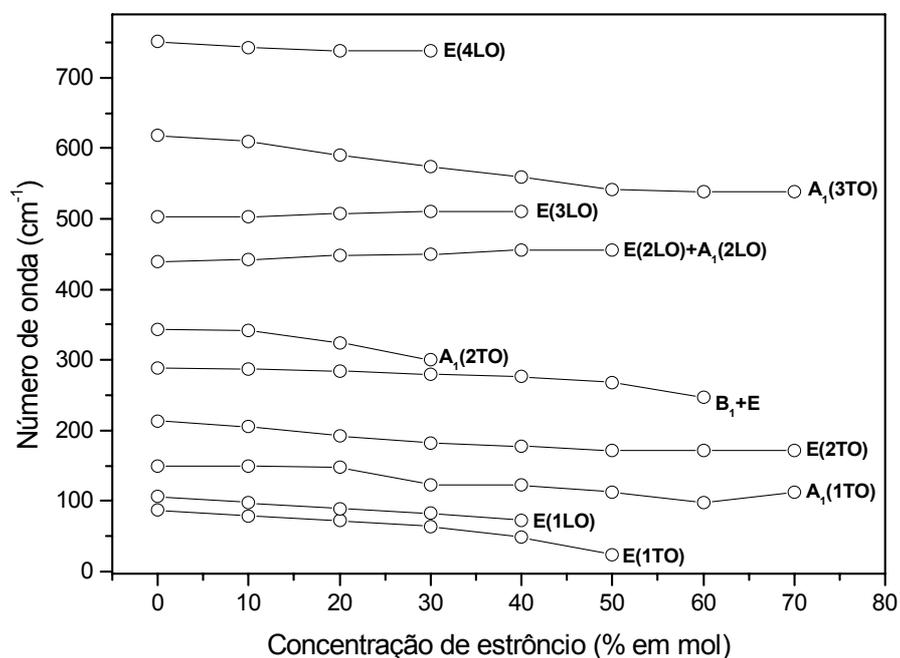


FIGURA 4.39 - Frequências dos modos obtidos por micro-Raman para os pós de PST nas várias concentrações.

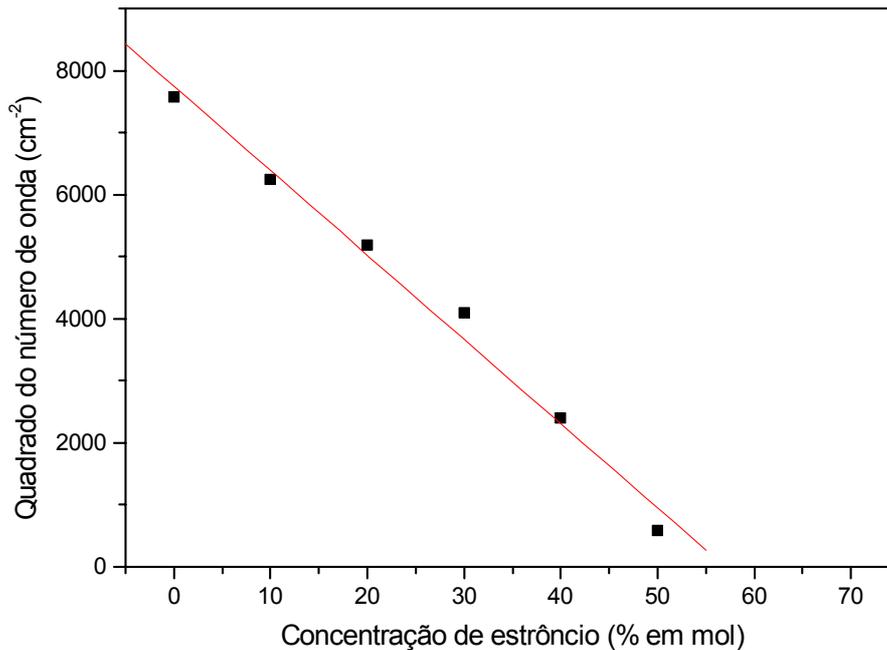


FIGURA 4.40 - Quadrado do número de onda do “*soft mode*” obtido por micro-Raman para os pós de PST em função da concentração de estrôncio.

Para esses dados foi realizada uma regressão linear de modo a encontrar a reta que melhor se adequasse aos pontos obtidos experimentalmente, no qual obteve-se um coeficiente de correlação linear da ordem de 0,99914, garantindo a confiabilidade dos resultados encontrados. Em seguida considerou-se a frequência relativa ao quadrado do “*soft mode*” igual a zero, onde ocorre o seu deslocamento total e o material adquire uma estrutura cúbica, obtendo-se um valor de 57% em mol de estrôncio. Assim, os pós de PST calcinados a 800°C/2 h tendem a uma estrutura cúbica para esse valor de concentração de estrôncio.

Comparando esse valor encontrado com os dados obtidos através do cálculo do fator de tetragonalidade e as determinações das  $T_c$  pelas curvas de DSC para esses mesmos sistemas, que mostra uma transição de fase ocorrendo a aproximadamente 60% em mol de estrôncio, vemos um perfeito acordo entre eles. Entretanto, podemos evidenciar uma maior sensibilidade da espectroscopia no micro-Raman, que analisa a ordem à curta distância, quando comparadas às demais técnicas.

Quando comparamos a espectroscopia Raman e a DRX, vemos que a primeira é mais sensível à análise da presença de ordenamento/desordenamento a

curto alcance, em regiões espaciais com dimensão da ordem de algumas celas unitárias, enquanto que a última se mostra sensível à análise do sistema a médio e longo alcance.

Meng e colaboradores (1994) investigaram a transição de fase induzida por temperatura e o contorno de fase morfotrópico em sistemas nanocristalinos de PST através de medidas de espectroscopia Raman. Esses autores prepararam pós nanocristalinos de PST com concentração molar de estrôncio variando de 0 a 100% através do método sol-gel. As medidas de espectroscopia Raman mostraram que esse sistema sofre uma transição de fase morfotrópica de uma estrutura tetragonal para cúbica com concentração de estrôncio exatamente igual a 57% em mol e esta transição pode ser associada com o “amolecimento” do modo de menor frequência E(TO).

#### 4.1.6 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A Figura 4.41 mostra os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) para os pós de PT, incluindo o precursor amorfo calcinado a 300°C e os pós cristalizados a 600, 700 e 800°C/2h. Nesta figura podemos observar que existe uma melhor definição de uma banda entre 600 a 800  $\text{cm}^{-1}$  a 600°C, com desdobramento na região de 598 e 727  $\text{cm}^{-1}$  devido à vibração da ligação metal-oxigênio (Ti–O) em coordenação octaedral do cátion  $\text{Ti}^{4+}$ , sendo um indicativo do processo de nucleação da fase PT (Paris *et al.*, 1998). O surgimento da banda na região de aproximadamente 364  $\text{cm}^{-1}$  para o espectro da amostra calcinada a 800°C é atribuído à vibração da ligação Pb–Ti que é comparado aos resultados de Paris (2000), que relata essa vibração ocorrendo na região próxima de 287  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda caracteriza a formação da fase para o pó de PT, o que está em perfeita concordância com os dados obtidos na DRX para os pós desse composto.

No precursor amorfo a banda na região de 1701  $\text{cm}^{-1}$  é devido a vibração de estiramento da ligação C=O do éster (R–COO–R), originado da reação de poliesterificação entre o etilenoglicol e o citrato metálico. As quatro bandas presentes na região de 1604 a 1349  $\text{cm}^{-1}$  são devidas ao estiramento do grupo  $\text{COO}^-$  complexado com os cátions metálicos (Leite *et al.*, 1995), sugerindo um resíduo

orgânico nesse precursor. O aquecimento da amostra de PT promoveu o desaparecimento do pico em  $1701\text{ cm}^{-1}$  e uma pequena diminuição dos picos em  $1604$ ,  $1589$ ,  $1517$  e  $1349\text{ cm}^{-1}$ , indicando a decomposição do éster em temperaturas mais elevadas. Não foi observada a presença de nenhuma banda vibracional na região superior a  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

É importante salientar que não existe a presença do grupo carbonato no precursor, uma vez que não aparece uma banda intensa na região de  $1450\text{ cm}^{-1}$  e nem bandas de menor intensidade em  $1070$  e  $870\text{ cm}^{-1}$ , sendo essa fase carbonato bastante comum na síntese de titanatos de metais alcalinos terrosos pelo método dos precursores poliméricos (Leite *et al.*, 1995). A não identificação da fase carbonato está perfeitamente correlacionada com os resultados obtidos por análise de DRX, onde também não é observada a formação dessa fase deletéria.

Zanetti (1997) observou essa fase intermediária e indesejável de carbonato para os pós de ST e verificou que, conforme se aumenta a temperatura e o tempo do patamar de calcinação, nota-se uma definição maior do pico do carbonato, sendo que a  $550^{\circ}\text{C}$  com 1 h de calcinação essa banda já é bem pronunciada, ficando confirmado que o carbonato presente faz parte da estrutura do material e não está apenas adsorvido na superfície da amostra.

Também através da análise dos espectros de infravermelho, nota-se a ausência de uma forte absorção na região de  $1394\text{ cm}^{-1}$ , o que demonstra a não existência da fase PbO como uma fase predominante. Assim, podemos concluir que o processo de cristalização da fase PT ocorre sem a formação das fases intermediárias de carbonato ou PbO.

Considerando as Figuras 4.42 e 4.43, temos os espectros de infravermelho para os pós de PST com concentração molar de estrôncio variando de 0 a 50% e de 50 a 100%, respectivamente, calcinados a temperatura de  $800^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ , onde as bandas em  $364$ ,  $598$  e  $727\text{ cm}^{-1}$  do PT puro são devidas ao estiramento dos modos Pb–O ou Ti–O. A absorção do pico em  $727\text{ cm}^{-1}$  desaparece gradualmente à medida que a concentração de estrôncio é aumentada, sendo que de acordo com os espectros mostrados nessas figuras o aumento da concentração de estrôncio no sistema PST afeta a vibração da ligação Ti–O, deslocando-a para menores valores de número de onda. Outro fato importante é a diminuição da intensidade do pico em  $364\text{ cm}^{-1}$  em virtude da diminuição do teor de chumbo no

sistema. No entanto, esse comportamento não é bastante visualizado em função dessa região corresponder à porção terminal do espectro.

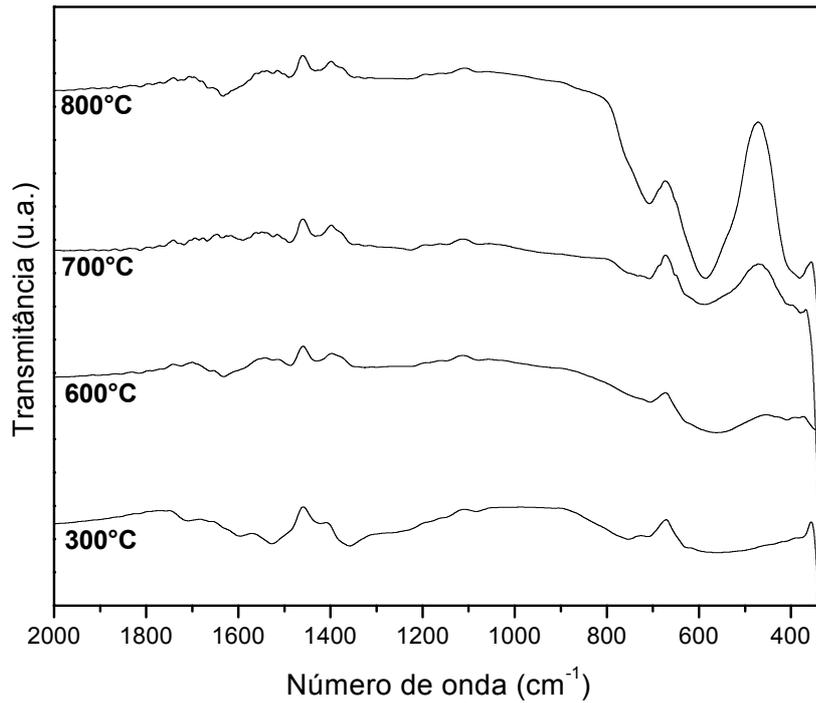


FIGURA 4.41 - Espectros vibracionais no infravermelho para os pós de PT calcinados a diferentes temperaturas.

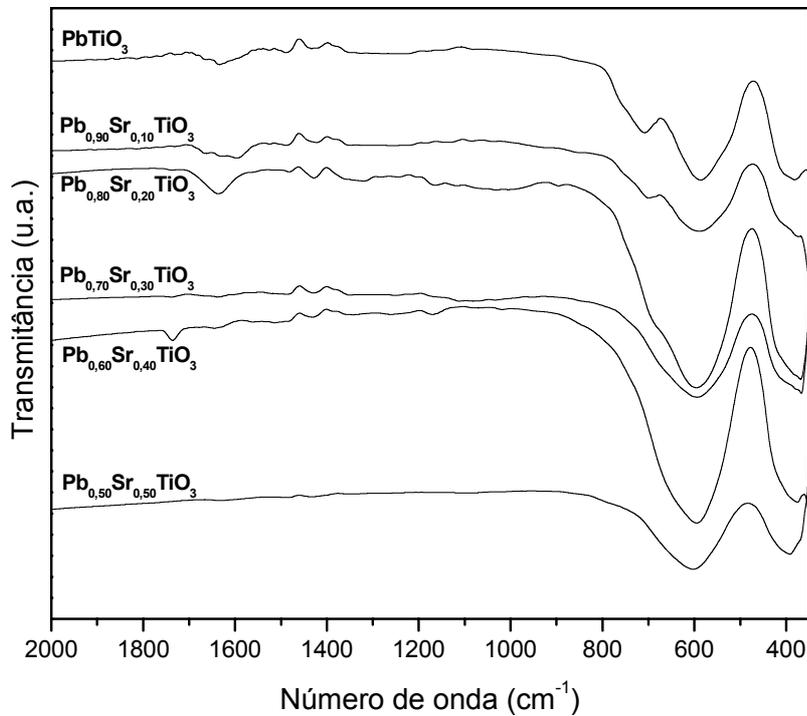


FIGURA 4.42 - Espectros vibracionais no infravermelho para os pós de (Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (x=0 a 0,5) calcinados a 800°C.

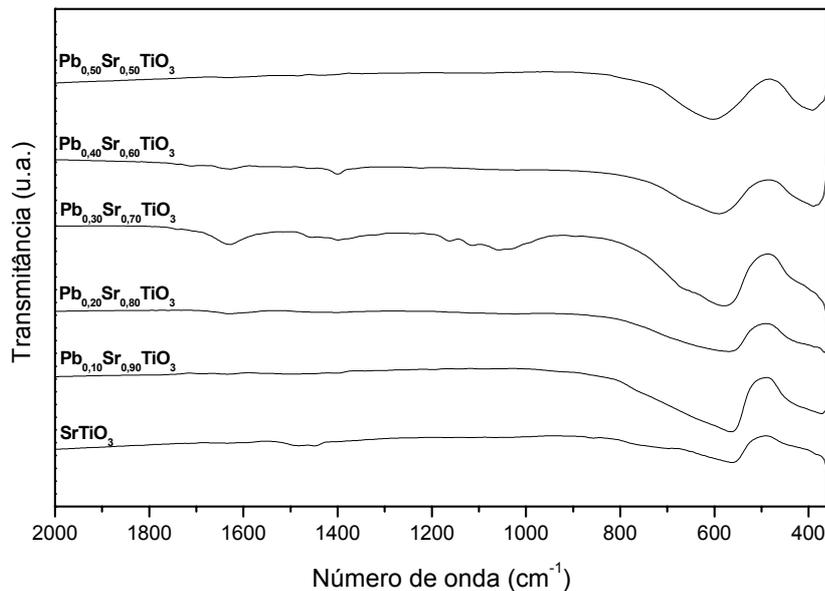


FIGURA 4.43 - Espectros vibracionais no infravermelho para os pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  ( $x=0,5$  a 1) calcinados a  $800^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.7 - TAMANHO DE CRISTALITO

Os dados de DRX podem ser usados não somente para a aquisição de informações acerca da estrutura atômica de um cristal, mas também mostra grande aplicabilidade no procedimento de determinação do tamanho médio desse cristal em uma amostra. Assim, de posse dos dados obtidos com a análise de DRX foi possível estimar o tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica (cristalitos) dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0 \leq x \leq 1$  calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 ou  $800^\circ\text{C}/2$  h.

Esse cálculo foi realizado levando-se em consideração o pico de difração (111) correspondente à distância interplanar ( $d$ ) de  $2,29(7)\text{Å}$  e a equação de Scherrer, anteriormente descrita. De acordo com os difratogramas mostrados nas Figuras 4.24 e 4.25 pode-se verificar que o pico mencionado, embora não seja considerado o de máxima intensidade (pico 100%), é o que mostra intensidade razoavelmente alta e mantém-se inalterado durante o processo de substituição que ocorre com o aumento de estrôncio, revelando-se assim ideal para o processo de caracterização dos cristalitos.

A Tabela 4.13 e as Figuras 4.44, 4.45 e 4.46 ilustram os resultados de tamanho médio de cristalito dos pós de PST nas várias concentrações de estrôncio e submetidos a diversas temperaturas de tratamento térmico. Observa-se através desses valores que para todas as concentrações de estrôncio no sistema tem-se um aumento do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de calcinação, uma vez que a energia térmica fornecida durante o tratamento pode proporcionar o crescimento dessas entidades.

É verificado também que dentro da faixa de temperatura trabalhada o comportamento da evolução do crescimento dos cristalitos é praticamente linear, o que sugere que não existe nenhuma mudança no mecanismo de crescimento do cristal. Sendo assim, considerando-se a temperatura de mais alta cristalinidade, pode-se observar cristalitos com tamanhos na faixa de 30 a 41 nm, o que confirma o caráter nanométrico desses sistemas.

TABELA 4.13 - Tamanho médio de cristalito dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0 \leq x \leq 1$  nas várias temperaturas de tratamento térmico utilizadas.

	Diâmetro de Cristalito (nm)				
	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
<b>PT</b>	-	21	26	36	39
<b>Pb<sub>0,90</sub>Sr<sub>0,10</sub>TiO<sub>3</sub></b>	17	22	28	38	39
<b>Pb<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>TiO<sub>3</sub></b>	18	22	27	37	39
<b>Pb<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub></b>	18	21	27	37	40
<b>Pb<sub>0,60</sub>Sr<sub>0,40</sub>TiO<sub>3</sub></b>	19	21	24	32	41
<b>Pb<sub>0,50</sub>Sr<sub>0,50</sub>TiO<sub>3</sub></b>	20	21	22	27	34
<b>Pb<sub>0,40</sub>Sr<sub>0,60</sub>TiO<sub>3</sub></b>	21	21	26	28	38
<b>Pb<sub>0,30</sub>Sr<sub>0,70</sub>TiO<sub>3</sub></b>	21	21	24	28	36
<b>Pb<sub>0,20</sub>Sr<sub>0,80</sub>TiO<sub>3</sub></b>	-	18	22	27	31
<b>Pb<sub>0,10</sub>Sr<sub>0,90</sub>TiO<sub>3</sub></b>	-	20	21	25	30
<b>ST</b>	-	23	24	27	33

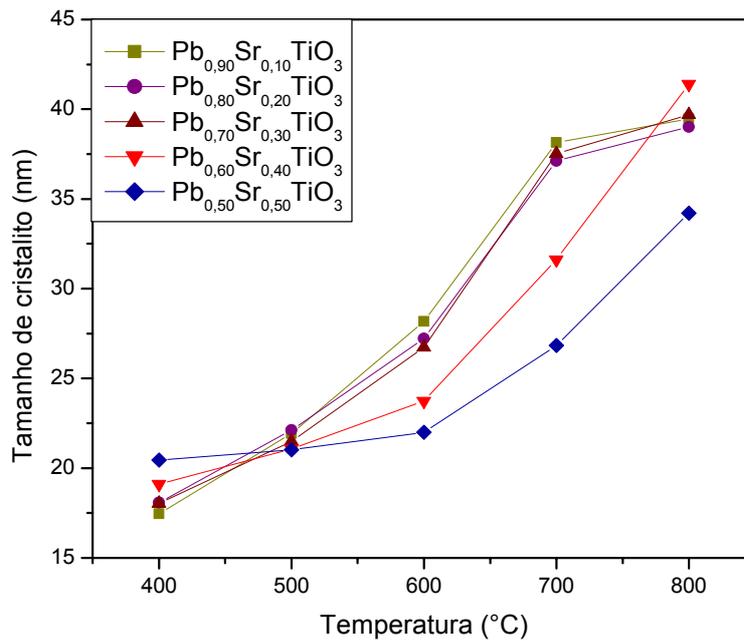


FIGURA 4.44 - Tamanho médio de cristalito calculado na direção [111] versus a temperatura de calcinação para os pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0,1 \leq x \leq 0,5$ .

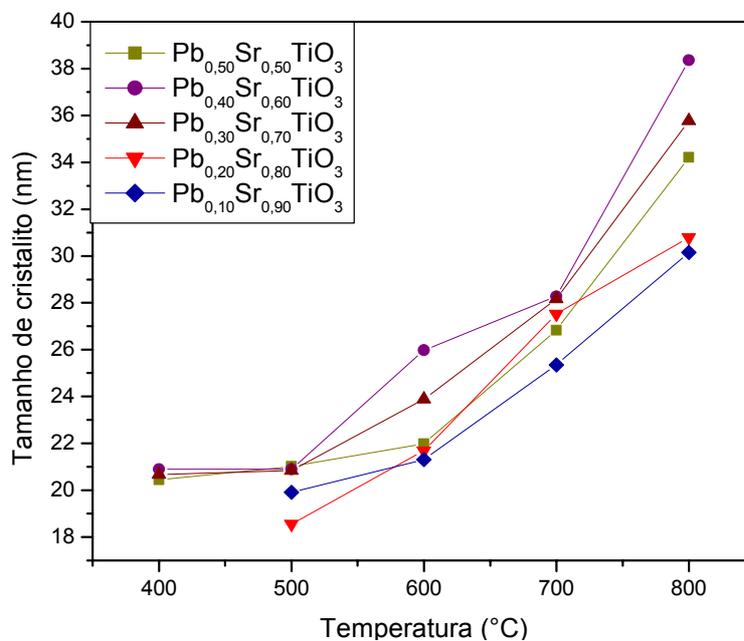


FIGURA 4.45 - Tamanho médio de cristalito calculado na direção [111] versus a temperatura de calcinação para os pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $0,5 \leq x \leq 0,9$ .

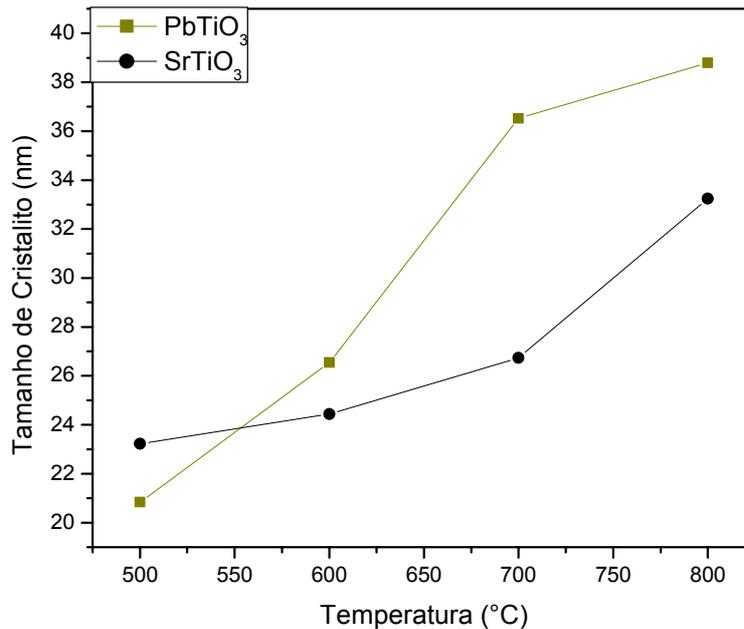


FIGURA 4.46 - Tamanho médio de cristalito calculado na direção [111] versus a temperatura de calcinação para os pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0$  e 1.

Para a maioria dos compostos estudados com baixa concentração de estrôncio, nota-se um aumento significativo no tamanho médio dos cristalitos entre as temperaturas de 600 e 700°C, onde para a temperatura de 800°C esse aumento é menos pronunciado. Enquanto que para os sistemas com alta concentração de estrôncio o aumento dos cristalitos ocorre entre a faixa de 700 a 800°C. Além disso, pode-se observar que, de maneira geral, as amostras com maior teor de estrôncio em sua estrutura apresentam menores tamanhos de cristalitos, mostrando dessa forma que as estruturas que cristalizam primeiro possuem maiores cristalitos, pois o mecanismo de cristalização é do tipo nucleação e crescimento.

Esse comportamento está de acordo com os resultados de DRX desses compostos, onde esse efeito deve estar relacionado ao processo de completa cristalização da fase, existindo uma forte interação entre os cristalitos formados nessas faixas de temperaturas e as fases semi-amorfas existentes em seus arredores (Zanetti, 2001).

Comportamento similar foi descrito por Zhou e colaboradores (2001), que realizaram a síntese de pós nanocristalinos de  $(\text{Pb}_{0,90}\text{La}_{0,10})\text{TiO}_3$  pelo processo sol-gel, onde esses pós foram obtidos através da calcinação do gel formado em diferentes temperaturas na faixa de 400 a 900°C. Esses autores verificaram o

crescimento dos valores médios de tamanho de cristalito com o aumento da temperatura, o qual esse crescimento é mais acentuado na temperatura de 800°C.

Para eles o mecanismo de crescimento de grãos sujeitos a diferentes temperaturas é essencialmente formado de dois estágios: um primeiro que inclui a remoção da tensão interna e a relaxação da estrutura a baixa temperatura; e um segundo que corresponde principalmente ao crescimento dos grãos a alta temperatura. A energia para a relaxação da estrutura é freqüentemente menor que a energia para o crescimento dos grãos, sendo assim esses grãos crescem lentamente a baixa temperatura e rapidamente para altas temperaturas de tratamento térmico.

Além disso, esses autores estudaram a variação dos parâmetros de rede *a* e *c* com o tamanho de cristalito a temperatura ambiente, onde puderam verificar que a constante de rede *c* decresce e a constante *a* aumenta com a diminuição do tamanho de grão, e que *c* é aproximadamente igual a *a* quando o tamanho do grão é 20 nm. Já a distorção tetragonal decresce rapidamente quando o tamanho de cristalito se mostra abaixo de 57 nm.

Quinelato e colaboradores (2001) estudaram os pós cerâmicos nanocristalinos de óxido de zircônio dopado com 12 % em mol de óxido de cério e avaliaram a influência da razão ácido cítrico:etilenoglicol (AC:EG=1:5, 1:1 e 2:1) na formação da fase e morfologia dos pós calcinados a 400, 500 e 600°C/2 h. Constataram que tanto a razão AC:EG como a temperatura de calcinação afetaram o tamanho de cristalito, onde um decréscimo da razão AC:EG e diminuição da temperatura de calcinação favorece uma diminuição do tamanho de cristalito.

Aumentando-se a quantidade de EG ocorre um aumento no comprimento da cadeia polimérica, aumentando-se as distâncias entre os cátions quelados. Esse fato sugere que interações fracas entre as partículas primárias durante o processo de cristalização ocorrem, levando a menores tamanhos médios de cristalitos (6 a 15 nm), mostrando que esse método de síntese é eficaz para a obtenção de pós cerâmicos nanoestruturados.

#### 4.1.8 - ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A textura de um sólido é definida através da disposição e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes, onde para materiais porosos depende fundamentalmente da morfologia das partículas. Sua determinação envolve geralmente médias de área específica, volume, distribuição de tamanho e forma de poros e de partículas. Tais parâmetros são de fundamental importância no estudo e na compreensão da maioria dos processos cerâmicos, tais como: secagem, pirólise, conformação, sinterização e outros (Santilli e Pulcinelli, 1993). Sendo assim, o estudo sistemático das isotermas de adsorção de gases inertes sobre a superfície de um sólido apresenta-se como o método mais difundido para a determinação das informações que definem a morfologia do pó.

A forma geométrica dos poros pode ser estimada a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção, possibilitando o conhecimento preciso da distribuição de tamanhos de poros e sendo especialmente indicadas para o estudo de catalisadores e materiais cerâmicos preparados a partir de pós ultra-finos.

Na Tabela 4.14 e Figura 4.47 estão representadas as variações de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) em função da temperatura de calcinação para as amostras de pós cerâmicos de  $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$  com  $x=0,1;0,5$  e  $0,9$  calcinados por 2 h.

Pode-se notar através desses valores um decréscimo gradual da  $S_{BET}$  com o aumento da temperatura de calcinação para todos os casos estudados, uma vez que com o aumento da temperatura há energia disponível suficiente para que as partículas cresçam e ocorra possivelmente a formação de aglomerados com o aumento da temperatura. Observa-se também que para a maioria das composições ocorre uma queda brusca até a temperatura de  $700^\circ C$ , onde a partir daí esses valores mantêm-se praticamente constantes em razão da estabilização da fase nesta temperatura.

Para a amostra de PST com concentração molar de estrôncio igual a 90% e calcinada a  $400^\circ C$  não foi possível a obtenção desse valor, uma vez que essa amostra apresenta ainda um elevado grau de amorficidade e grande quantidade de matéria orgânica, evidenciado pelos DRX mostrados na Figura 4.9

Verifica-se também que as amostras com maior teor de estrôncio em sua estrutura apresentam maiores valores de  $S_{BET}$  e ainda apresentam estabilidade ao longo de toda a curva quando comparadas com a amostra de  $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ .

Esse comportamento pode ser bastante interessante para aplicações dependentes da área superficial, pois indica que alterações na atividade devido à diminuição de área superficial podem ser minimizadas. Portanto, observa-se que essas amostras mais ricas em estrôncio apresentam uma estabilidade térmica razoável, pois mesmo submetendo esses sistemas a tratamentos em altas temperaturas estas permanecem com valores relativamente altos de  $S_{\text{BET}}$ .

É importante salientar que a área específica é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um sólido e é definida como sendo a área superficial recoberta por cada molécula de gás (nitrogênio) multiplicada pelo número de moléculas contidas no volume de gás necessário ao recobrimento total através de uma camada monomolecular (Santilli e Pulcinelli, 1993).

Nasar e colaboradores (2001) realizaram a síntese da fase  $(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_2$  pelo método Pechini e posteriormente obtiveram pós de  $\text{Pb}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  através do método do oxalato parcial. Considerando-se os pós de ZT, verificaram uma diminuição da  $S_{\text{BET}}$  de 110 para  $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  quando a temperatura é aumentada de 350 para  $750^\circ\text{C}$  e que o maior decréscimo no valor de área superficial ocorre a aproximadamente  $550^\circ\text{C}$  e é coincidente com a formação da fase cristalina. Para os pós de Ca-PZT observaram um decréscimo de 3,25 para  $1,20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  com o aumento da temperatura de 600 até  $800^\circ\text{C}$ . Assim, a fase Ca-PZT foi formada a partir da mistura de ZT/PbO-CaO, novas partículas foram incorporadas e esse processo mostrou uma forte redução da  $S_{\text{BET}}$  em função da temperatura de calcinação.

Esses autores acreditam que durante o processo de calcinação ocorrem dois processos distintos de difusão: um no qual tem-se a difusão do  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  dentro do retículo do PZT através da interface, e um segundo por meio da ocorrência de aglomeração entre as partículas, no qual esses processos associados contribuem para a diminuição da  $S_{\text{BET}}$  e crescimento do tamanho de partícula.

TABELA 4.14 - Variação da  $S_{\text{BET}}$  com o aumento da temperatura para os pós de PST 10, 50 e 90% em mol de estrôncio.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )				
	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
$\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$	43	21	11	3	1
$\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$	42	23	22	18	8
$\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$	-	33	25	10	10

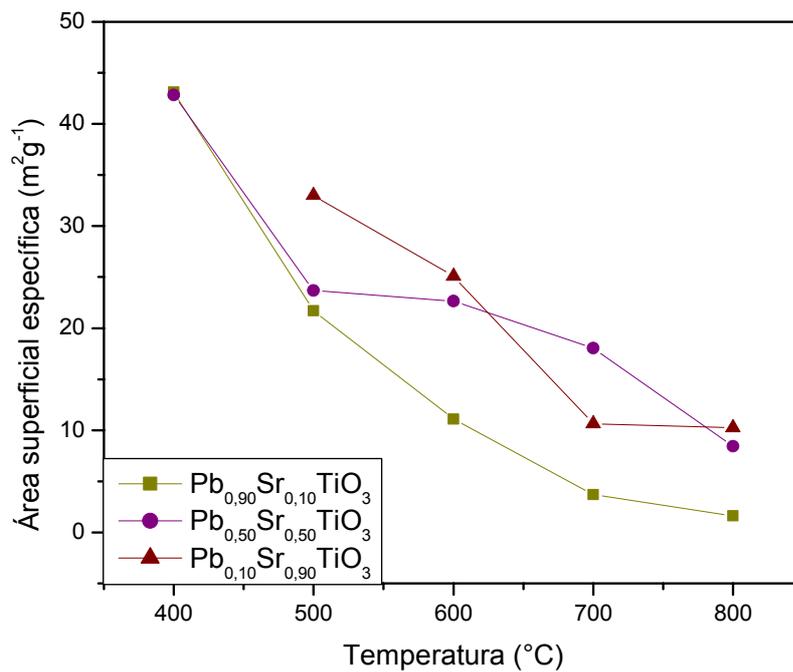


FIGURA 4.47 - Variação da  $S_{\text{BET}}$  em função da temperatura de calcinação para os pós de PST com concentração molar de estrôncio igual a 10, 50 e 90%.

Através dos dados obtidos com os ensaios de determinação da  $S_{\text{BET}}$  e os valores das médias ponderadas de densidade teórica também foi possível o cálculo dos valores médios de diâmetro esférico equivalente ( $D_{\text{BET}}$ ) para esses sistemas, segundo a equação já descrita previamente, que encontram-se na Tabela 4.15 e Figura 4.48. Evidencia-se um aumento do  $D_{\text{BET}}$  com o aumento da temperatura de calcinação concordando com o fato de que o crescimento dessas entidades é um processo termicamente ativado, no qual esse aumento mostra-se mais acentuado para a amostra de  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$ . Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que o  $D_{\text{BET}}$  das partículas é uma função inversamente proporcional à  $S_{\text{BET}}$ .

TABELA 4.15 -  $D_{\text{BET}}$  dos pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0,1; 0,5$  e  $0,9$  calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800°C.

	$D_{\text{BET}}$ (nm)				
	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
$\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$	18	36	71	214	486
$\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$	21	39	40	51	109
$\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$	-	33	44	104	108

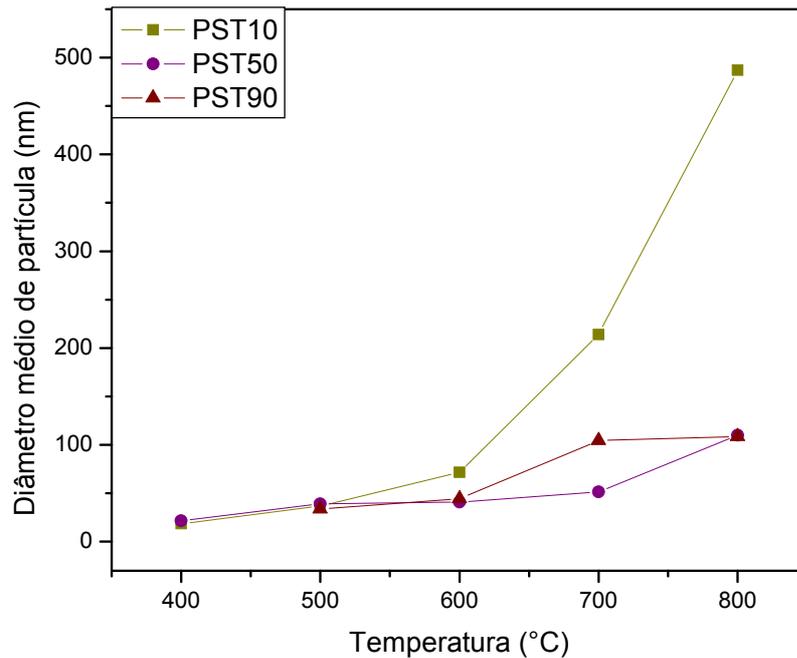


FIGURA 4.48 -  $D_{BET}$  em função da temperatura de calcinação para os pós de  $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$  com  $x = 0,1; 0,5$  e  $0,9$ .

As Figuras 4.49, 4.50 e 4.51 ilustram as curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio para medidas em ciclo completo dos pós cerâmicos estudados visando o acompanhamento da evolução de porosidade durante o processo de sinterização. A análise desses gráficos indica que para todas as amostras calcinadas nas diversas temperaturas tem-se o estabelecimento de isotermas de adsorção do tipo IV e uma histerese de adsorção-dessorção do tipo H1, que é característica de materiais contendo poros cilíndricos abertos nas duas extremidades de diâmetros compreendidos na faixa de 2,5 a 100 nm, denominados de mesoporos (Nobre *et al.*, 1996; Lemos *et al.*, 2004).

Vale ressaltar que a histerese resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo a sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros. Assim, quando as interações sólido-gás são exclusivamente de natureza física a forma das isotermas de adsorção ou dessorção e da própria histerese será determinada pela textura do sólido (Santilli e Pulcinelli, 1993), podendo sugerir a presença de aglomerados e porosidade interna nesses materiais.

Também é possível verificar em todos os casos que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição do valor de volume de gás

adsorvido pelos compostos, onde esse fato se deve a de diminuição da  $S_{\text{BET}}$  e dos poros existentes, tendo como consequência uma maior coalescência e crescimento das partículas, estando associado a um mecanismo de transporte densificante. Além disso, pode ser observada a presença de um ponto destacado em altos valores de  $P/P_0$ , especialmente no ponto de saturação ( $P/P_0=1$ ), o qual está relacionado à condensação do gás fora dos poros entre as partículas, evidenciando a existência de poros entre aglomerados.

Como já foi mencionado anteriormente, Quinelato e colaboradores (2001) sintetizaram pós cerâmicos de  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  e notaram através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos pós calcinados a  $600^\circ\text{C}$ , que não ocorre o estabelecimento de nenhuma histerese nessas curvas, indicando a ausência de condensação capilar na estrutura dos mesoporos. Esse fato sugere a inexistência de aglomerados, fato que foi confirmado posteriormente fazendo-se uso da técnica de MET.

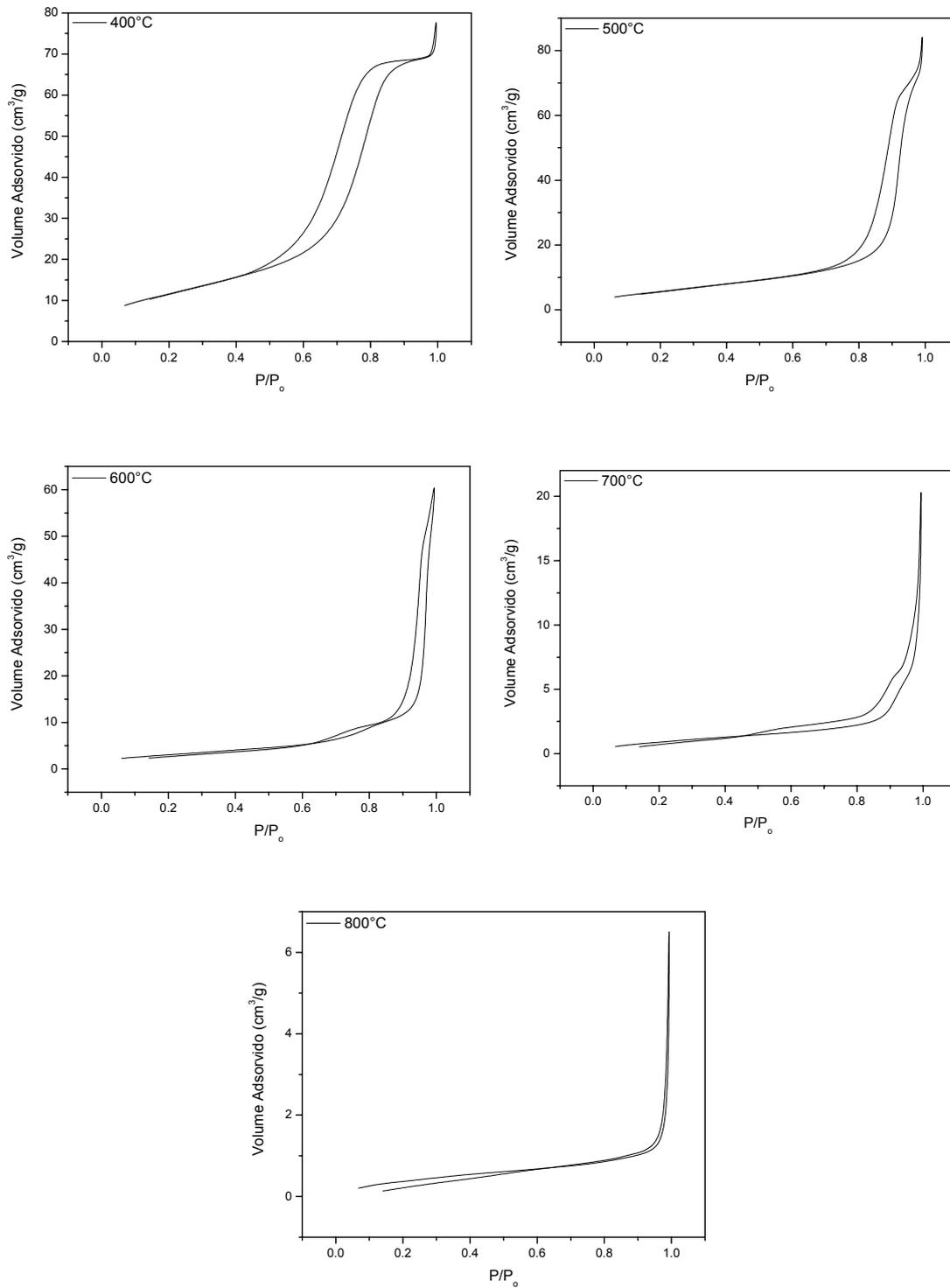


FIGURA 4.49 - Curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Sr}_{0.10})\text{TiO}_3$  calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2h.

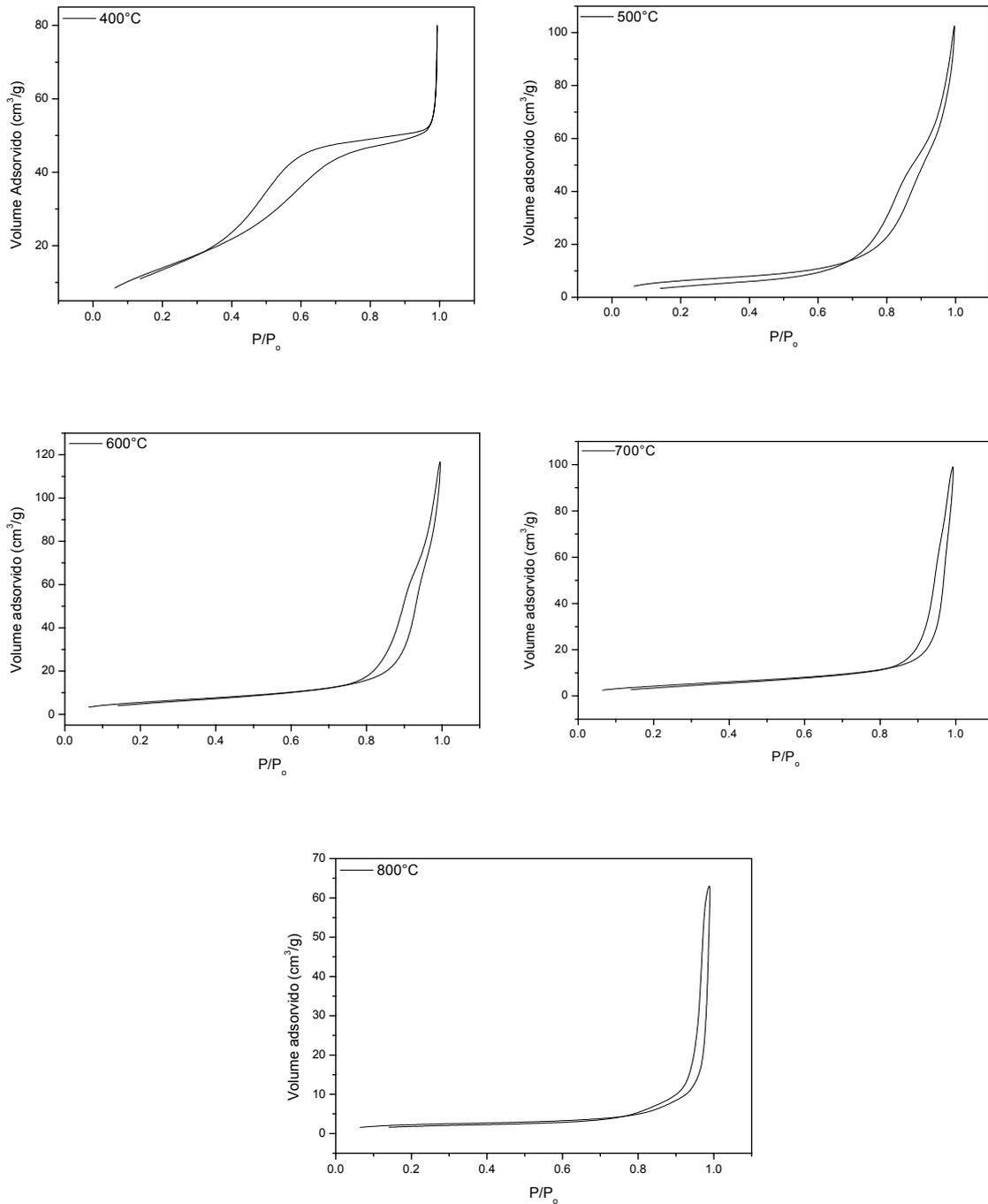


FIGURA 4.50 - Curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{TiO}_3$  calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

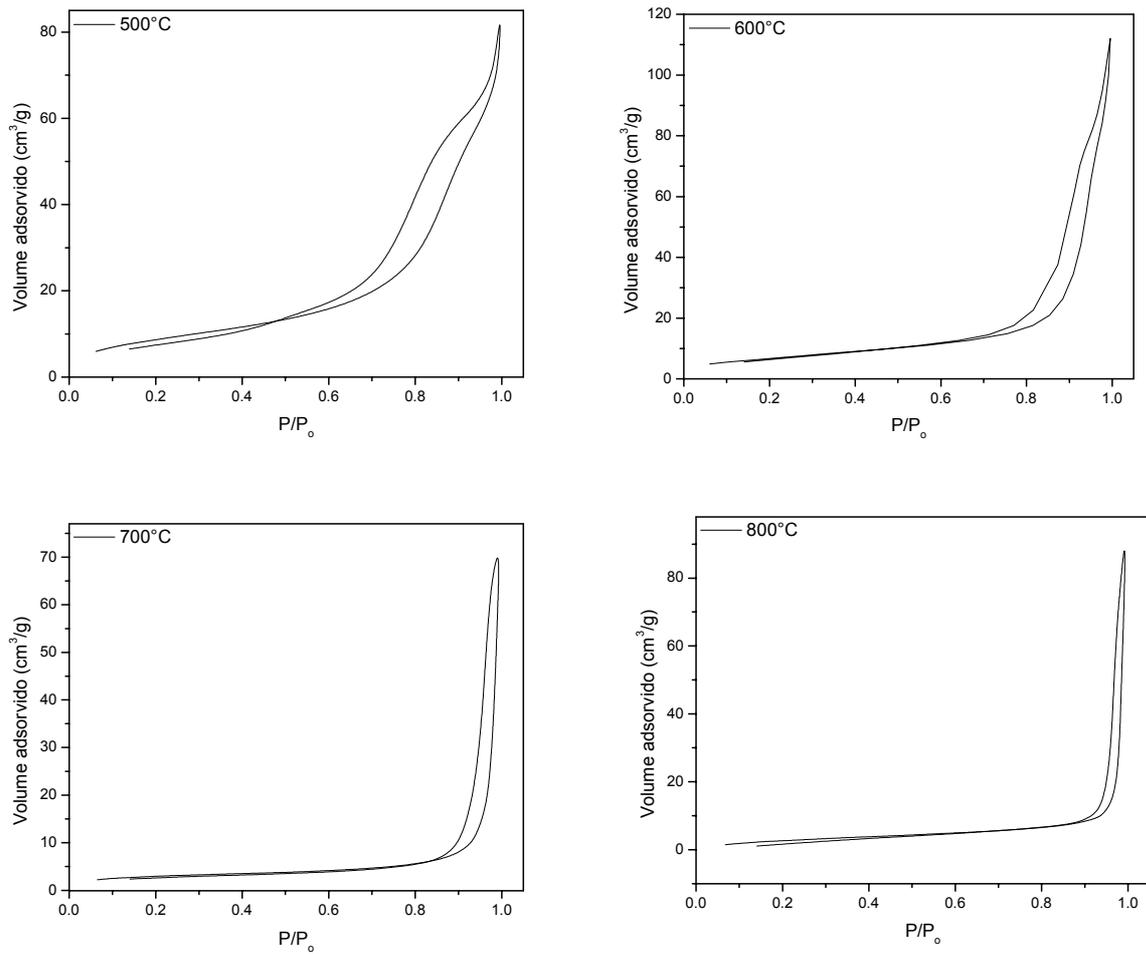


FIGURA 4.51 - Curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90})\text{TiO}_3$  calcinados a 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

Com base nos valores de volume e diâmetro de poros aplicados às isotermas de dessorção foi possível a construção das curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras através do método BJH (Barret, Joyer e Halenda) (Nobre *et al.*, 1996), no qual esse método leva em consideração as diferentes formas geométricas dos poros, e são mostradas nas Figuras 4.52, 4.53 e 4.54.

Para todas as amostras em estudo nota-se uma distribuição irregular do diâmetro de poro em função da temperatura de calcinação. Nos pós de  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$  as calcinações a 400 e 500°C mostram uma distribuição de poros com cerca de 6 a 13 nm de diâmetros mais freqüentes, respectivamente. A calcinação desses sistemas em temperaturas mais elevadas indica a coexistência de duas populações de poros que varia sua freqüência de acordo com o valor da temperatura de calcinação à qual o material foi submetido.

Em trabalho já relatado anteriormente, Nobre e colaboradores (1996) constataram uma distribuição de tamanho de poro bimodal para os pós de niobato de sódio calcinados a 800°C, apresentando uma maior freqüência de poros com diâmetro de 20 nm entre as partículas primárias e outra apresentando diâmetro de poro de 30 nm entre os aglomerados das partículas primárias.

As amostras com composição molar de estrôncio igual a 50% mostraram a presença de apenas uma faixa de maior freqüência de tamanho de poros, abrangendo valores de 35 a 51 nm; exceto a amostra calcinada a 700°C que evidenciou a existência de duas populações de poros, uma predominante com cerca de 29 nm de diâmetro e outra menos pronunciada com valor de 72 nm. Finalmente, a amostra com maior conteúdo de estrôncio mostrou a presença de apenas uma faixa de diâmetro de poros para cada temperatura de calcinação utilizada, partindo do valor de 8 até 64 nm.

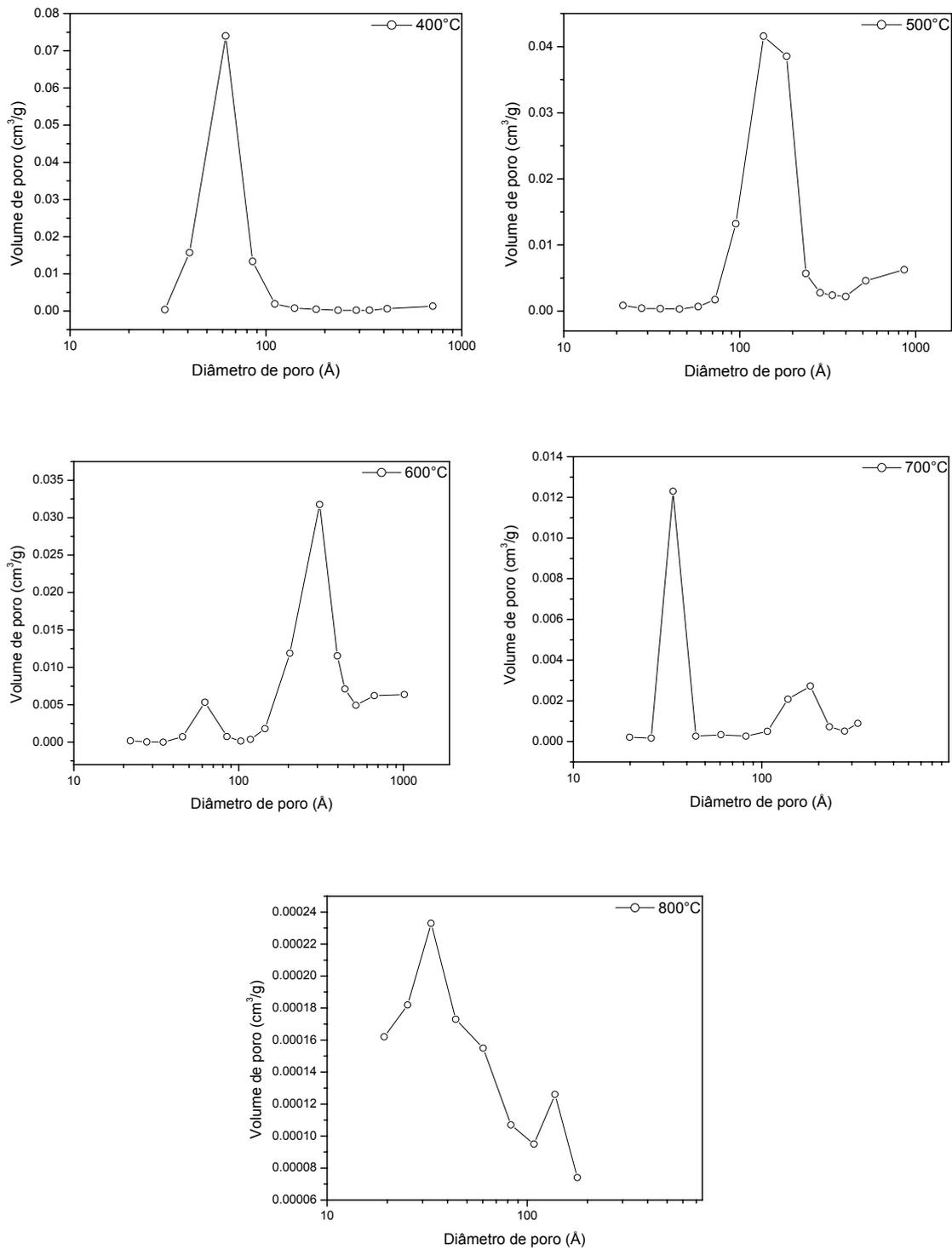


FIGURA 4.52 - Curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10})\text{TiO}_3$  calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

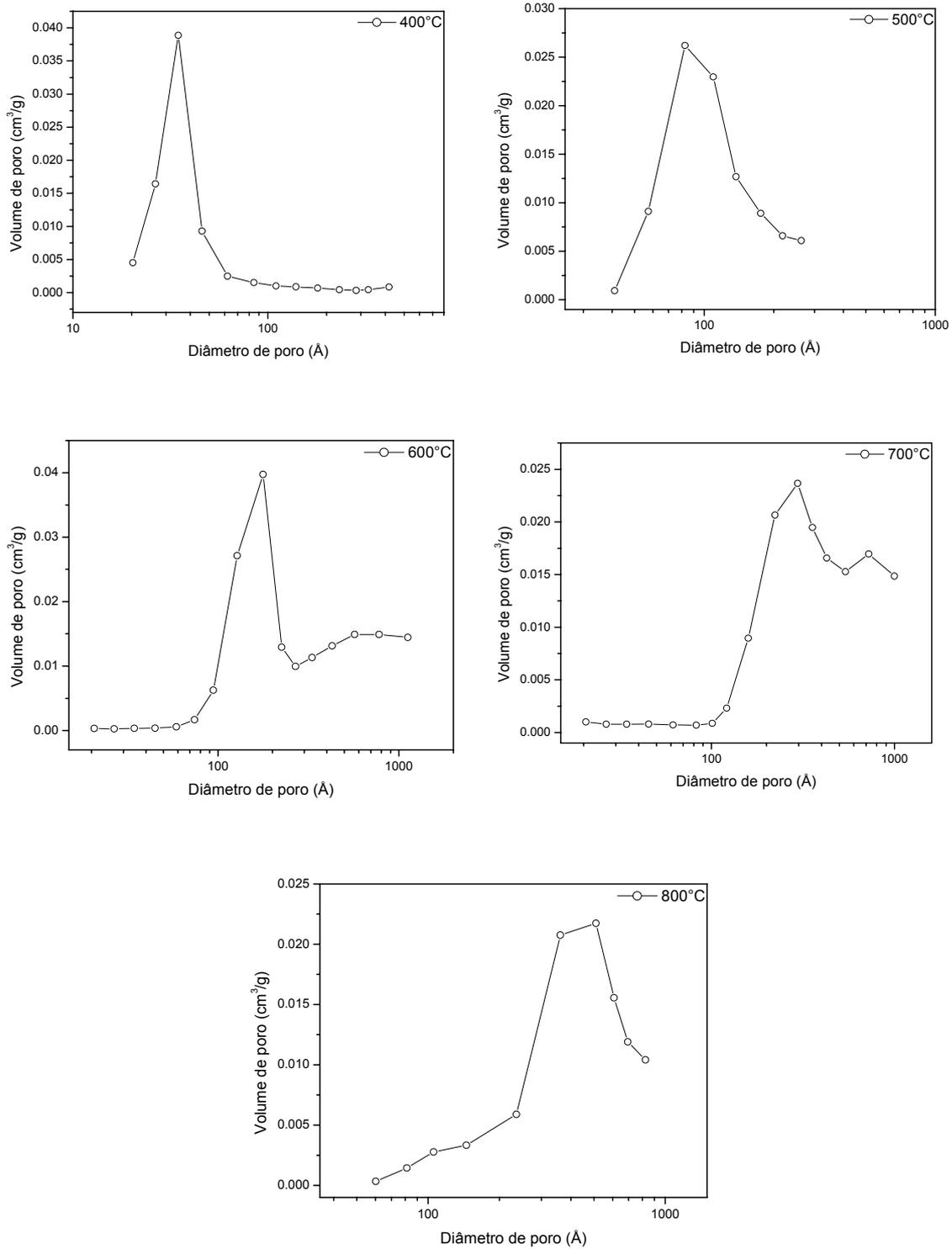


FIGURA 4.53 - Curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{TiO}_3$  calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

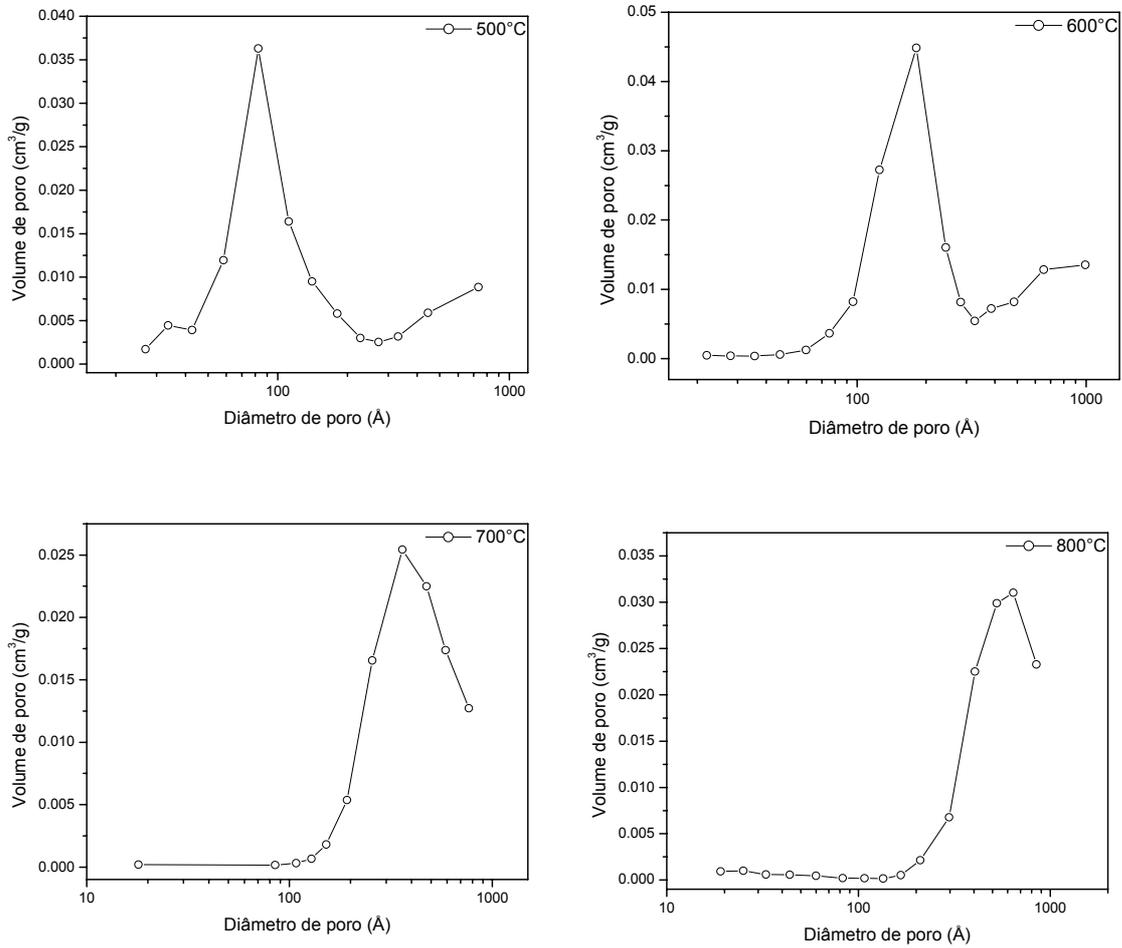


FIGURA 4.54 - Curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90})\text{TiO}_3$  calcinados a 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

#### 4.1.9 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A MEV é a uma técnica bastante útil no estudo da morfologia das partículas presentes em uma determinada amostra. Assim, esse ensaio foi utilizado com o intuito de monitorar o grau de aglomeração, forma e tamanho das partículas, bem como o efeito do tratamento térmico para os pós cerâmicos de  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  calcinados nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800°C/2 h.

A Figura 4.55 apresenta as micrografias obtidas por MEV para os pós de  $(\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{TiO}_3$  calcinados nas diversas temperaturas com aumentos de 20000 vezes. Vale destacar que todas as imagens foram obtidas via elétrons secundários de baixa distribuição de energia (10 a 50 eV) e capazes apenas de atuar na região próxima à superfície das amostras, permitindo dessa forma uma melhor resolução da topografia do material.

Uma análise das micrografias revela partículas de forma geométrica e tamanho bastante irregulares que apresentam um elevado grau de aglomeração para todas as temperaturas de calcinação utilizadas. É possível também verificar por intermédio dessas imagens que o aumento da temperatura de tratamento térmico promove um aumento da coalescência das partículas e, por consequência, um aumento no tamanho dessas entidades. Esse fato é sustentado pelo comportamento mostrado nas Figuras 4.47 e 4.48, onde verifica-se uma diminuição da  $S_{\text{BET}}$  específica e  $D_{\text{BET}}$  para essas partículas. Também concorda com as curvas de adsorção-dessorção mostradas na Figura 3.50, onde nota-se uma diminuição do grau de adsorção de nitrogênio com o aumento da temperatura.

Para o aumento utilizado nesse ensaio, pode-se observar que a amostra submetida à calcinação em temperatura mais elevada apresenta um formato mais homogêneo e arredondado quando comparado às demais temperaturas. Entretanto, todas elas mostram o estabelecimento de aglomerados de grandes dimensões. Esse problema poderá ser contornado possivelmente através da realização de um processo de moagem dos pós amorfos antes das etapas de calcinação, onde pode-se obter um sistema menos aglomerado e com menor tamanho de partícula.

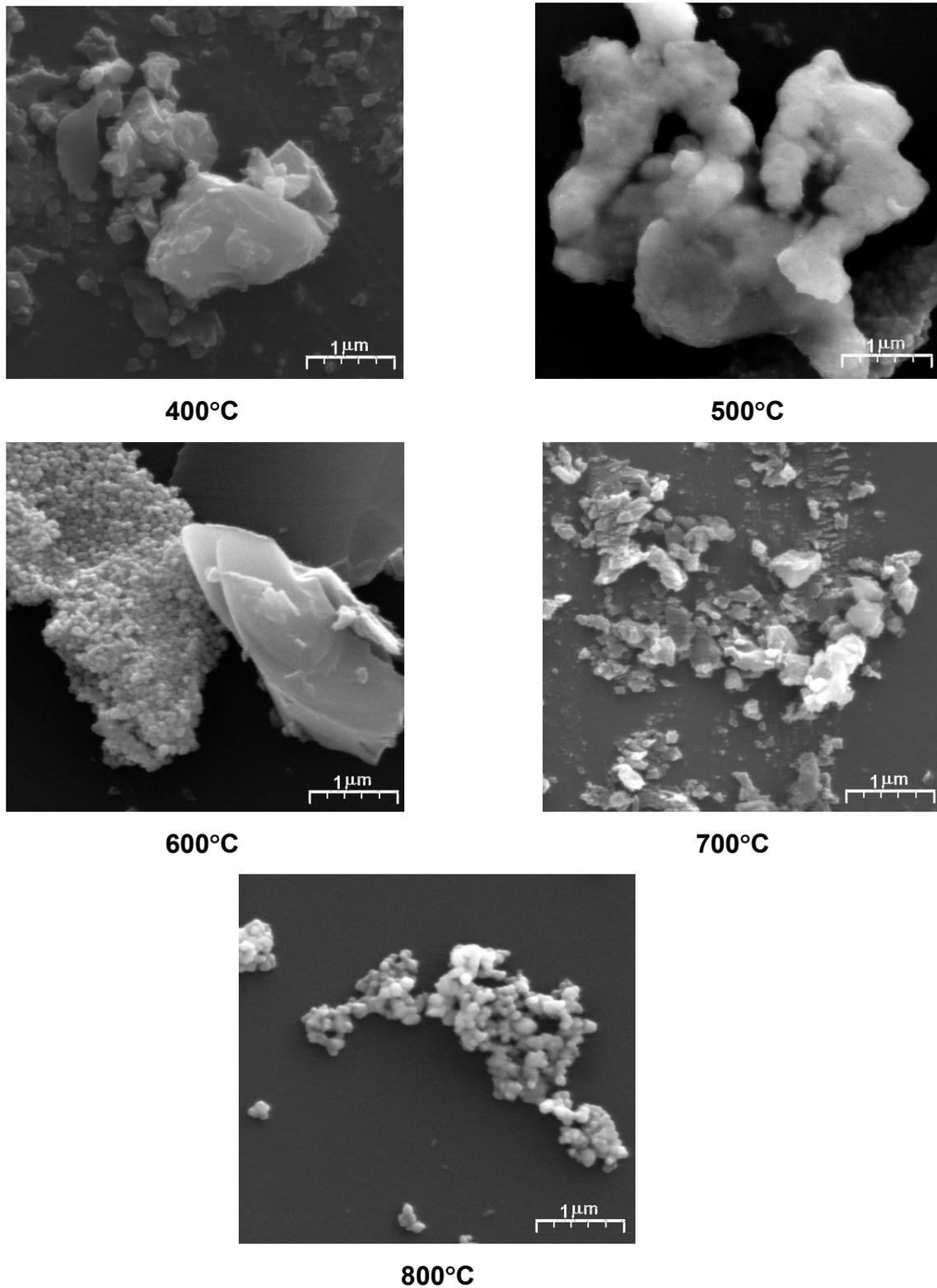


FIGURA 4.55 - Micrografias obtidas por MEV para os pós cerâmicos de  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  calcinados em diferentes temperaturas, com aumento de 20000 vezes.

#### 4.1.10 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A técnica de MET é fundamental para as caracterizações microestruturais na área de ciências dos materiais, pois possui grande poder de resolução, da ordem de 0,2 nm, permitindo a observação e a análise de detalhes da estrutura cristalina, tais como: discordâncias, falhas de empilhamento e pequenas partículas de outra fase (Padilha, 1985).

Essa ferramenta foi utilizada com o intuito de avaliar as diferenças na morfologia, no tamanho e na cristalinidade das partículas de algumas amostras dos pós cerâmicos de PST calcinados a 800°C/2 h, no que diz respeito aos efeitos de mudança microestrutural ocasionada pelo aumento da concentração de estrôncio.

A Figura 4.56 ilustra as imagens de MET de campo claro para as amostras de PT,  $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ ,  $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$  e  $Pb_{0,10}Sr_{0,90}TiO_3$ , com aumentos variando de 13000 a 73000 vezes.

As imagens para as amostras com menor teor de estrôncio mostram-se pouco definidas, entretanto é possível observar que para todas as amostras analisadas tem-se um alto grau de aglomeração das partículas, independentemente do valor de substituição de estrôncio nesses materiais. Esse fato é corroborado pelas medidas de  $S_{BET}$  para esses pós, onde para essa temperatura de calcinação obteve-se os menores valores de área superficial, justamente porque essa temperatura promove um aumento no tamanho de partícula.

Os aglomerados observados são oriundos provavelmente do próprio método de síntese empregado para esses pós, uma vez que no processo de pirólise do polímero à baixa temperatura uma grande quantidade de calor é liberada durante a eliminação do material orgânico, favorecendo o estabelecimento desses aglomerados.

Leite e colaboradores (1995) investigaram a influência da polimerização na síntese de pós de ST através de duas rotas distintas. Na primeira, que corresponde ao método Pechini tradicional, a resina poliéster foi polimerizada a 250°C, triturada e calcinada a 700°C/3 h. Para a segunda rota, chamada de precipitação do polímero, este foi precipitado em uma solução de acetona, lavado e calcinado a 700°C/3 h. As micrografias de MET para os pós preparados por ambas as rotas mostraram partículas equiaxiais formando aglomerados alongados, além de

uma série de defeitos tais como: deslocamentos, poros internos, poros entre as partículas, fissuras e a formação de pescoços entre as partículas.

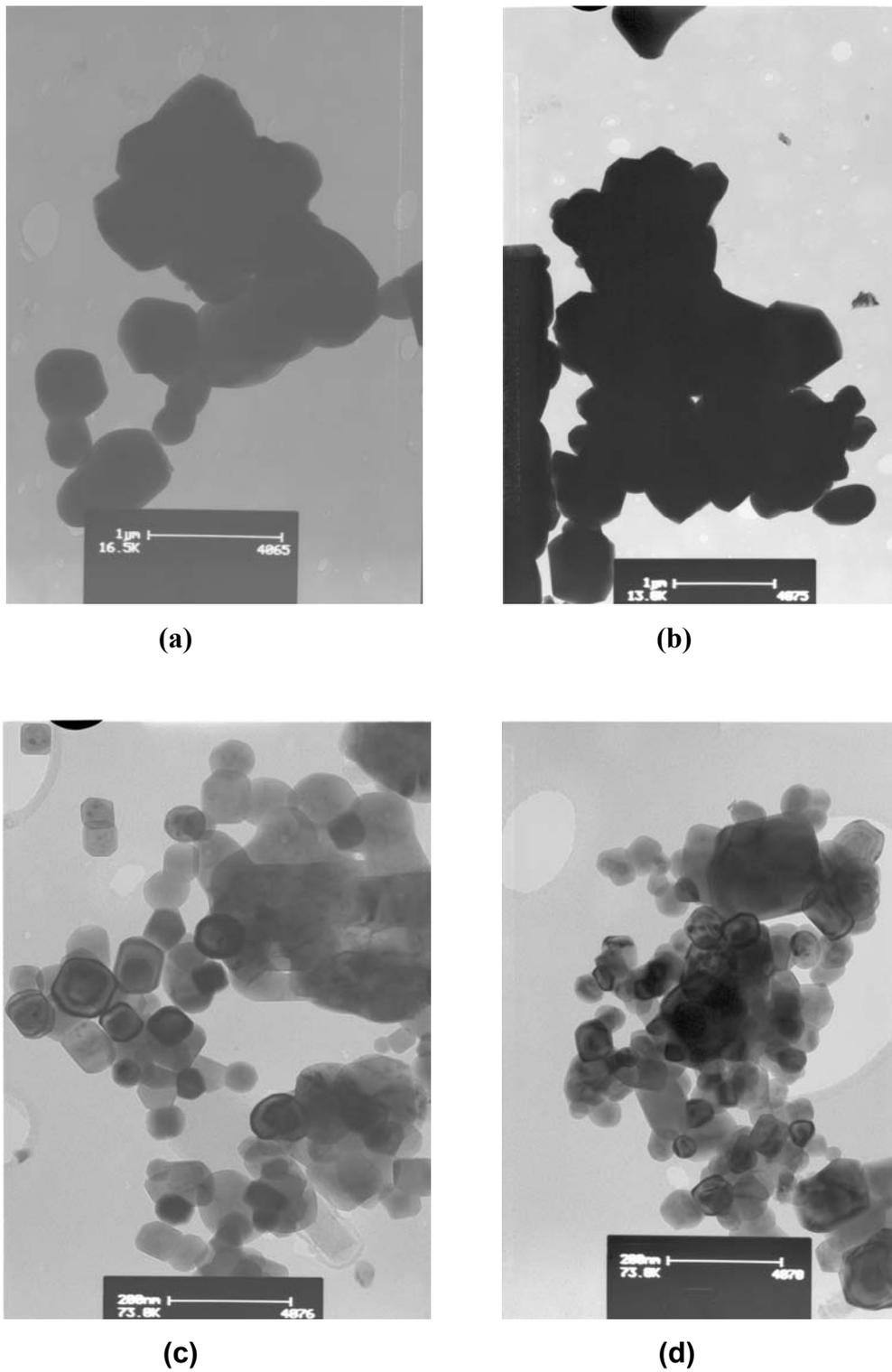


FIGURA 4.56 - Imagens de MET para os pós de (a) PT; (b)  $\text{Pb}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{TiO}_3$ ; (c)  $\text{Pb}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{TiO}_3$  e (d)  $\text{Pb}_{0.10}\text{Sr}_{0.90}\text{TiO}_3$  calcinados a  $800^\circ\text{C}$ .

Uma inspeção visual dessas micrografias também revela que esses sistemas apresentam-se bastante heterogêneos no que diz respeito ao tamanho e forma das partículas, entretanto à medida que ocorre o aumento da concentração de estrôncio no sistema verifica-se um maior grau de uniformidade das partículas, as quais mostram-se de menor tamanho e com uma geometria cúbica, mostrando-se facetadas quando comparadas as partículas esféricas das amostras de menor teor de íon substituinte. Assim, essas micrografias reforçam a idéia de que ocorrem diferenças significativas nas estruturas das amostras à medida que o estrôncio é incorporado à rede cristalina, concordando com as técnicas já apresentadas anteriormente.

Kim e seus colaboradores (2004) sintetizaram pós de  $\text{BaTiO}_3$  por intermédio do processo hidrotermal, onde puderam observar claramente através das micrografias de MET que suas partículas apresentaram forma geral esférica e tamanho da ordem de 100 nm.

A Figura 4.57 ilustra o gráfico da distribuição estatística do tamanho de partícula para as amostras de (a)  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  e (b)  $\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$ . Para ambos os gráficos, pode-se evidenciar uma distribuição monomodal com uma razoável dispersão dos valores. Através do ajuste de uma função Gaussiana foi possível obter um valor médio de tamanho de partícula, no qual obteve-se um valor de 63 nm para o  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  e 48 nm para o  $\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$ , demonstrando um caráter nanométrico desses sistemas e confirmando o comportamento de diminuição do tamanho de partícula verificado com as imagens anteriormente mostradas.

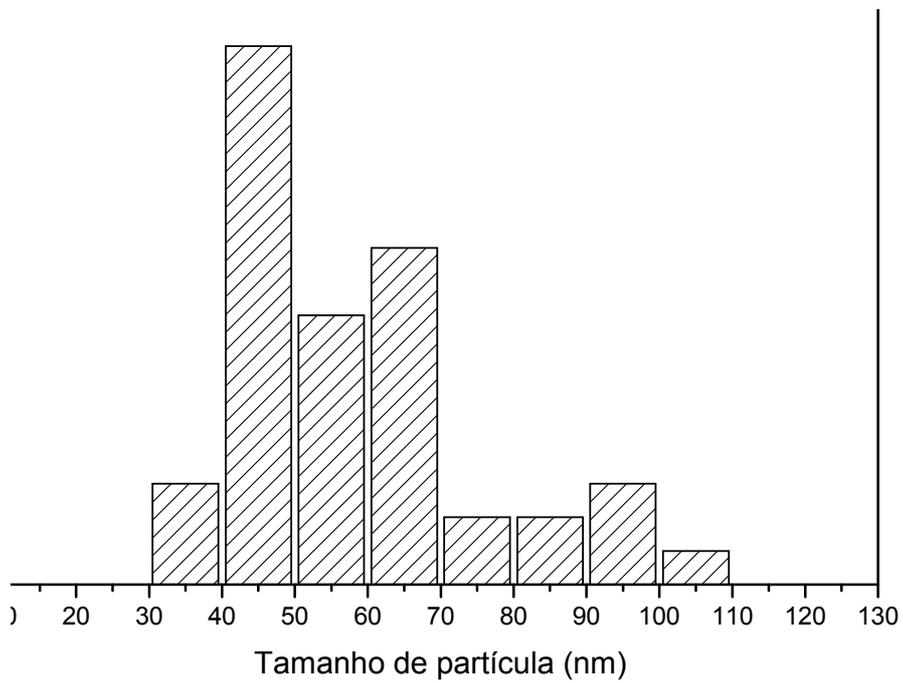
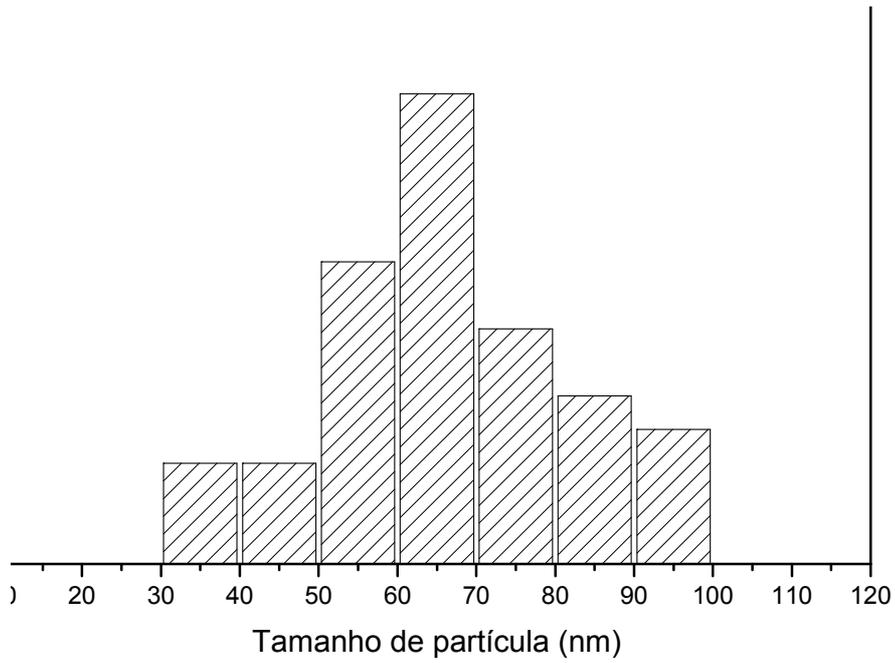


FIGURA 4.57 - Distribuição do tamanho de partícula para os pós de (a)  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  e (b)  $\text{Pb}_{0,10}\text{Sr}_{0,90}\text{TiO}_3$  calcinados a  $800^\circ\text{C}$ .

As Figuras 4.58 a 4.60 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - “*High Resolution Transmission Microscopy*”) para as amostras de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0,5$  e 1 calcinadas a  $800^\circ\text{C}/2$  h, com aumentos variando da ordem de 800000 a 1100000 vezes.

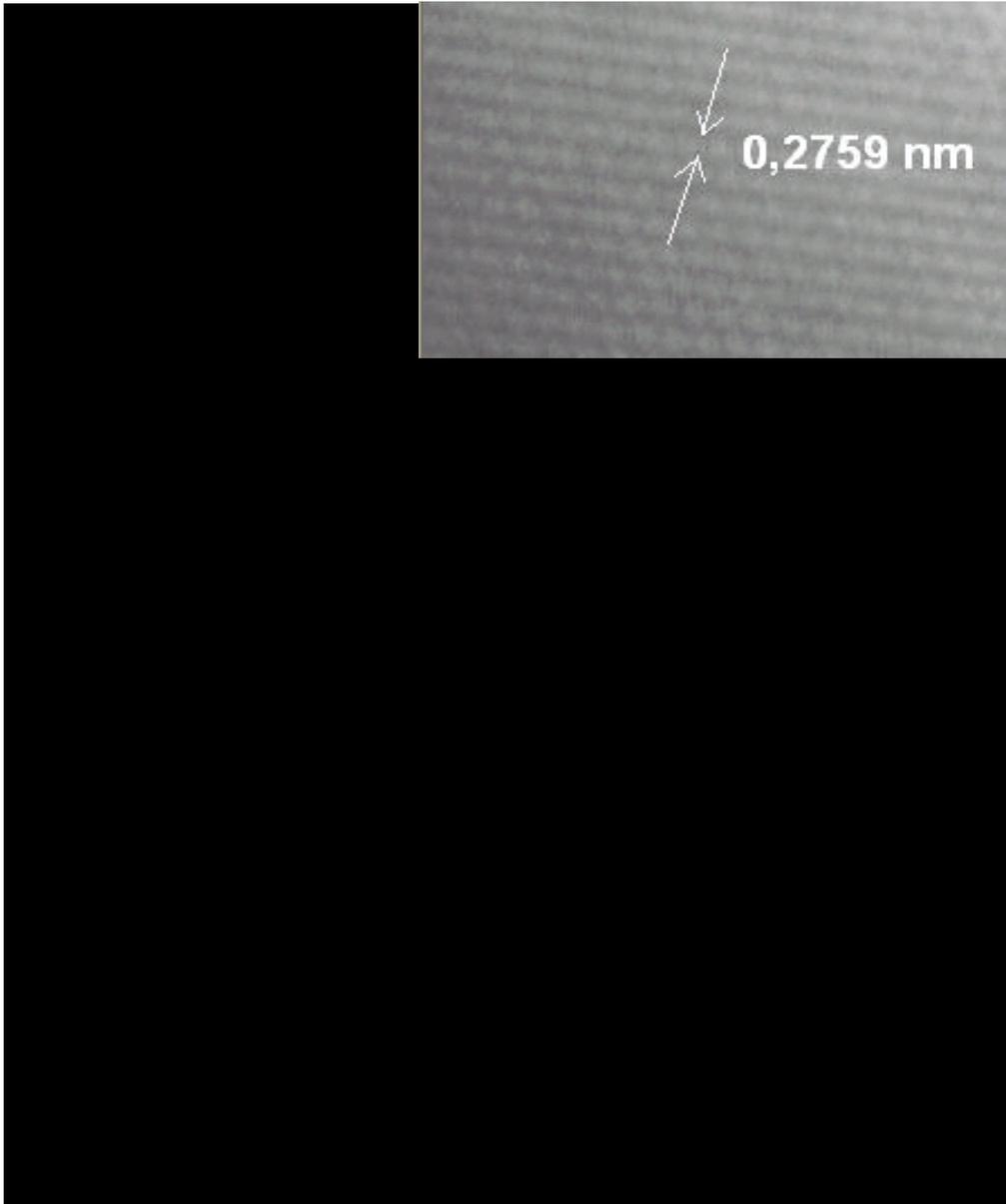


FIGURA 4.58 - Imagens obtidas por HRTEM para os pós de  $\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$  e calcinados a  $800^\circ\text{C}/2$  h.

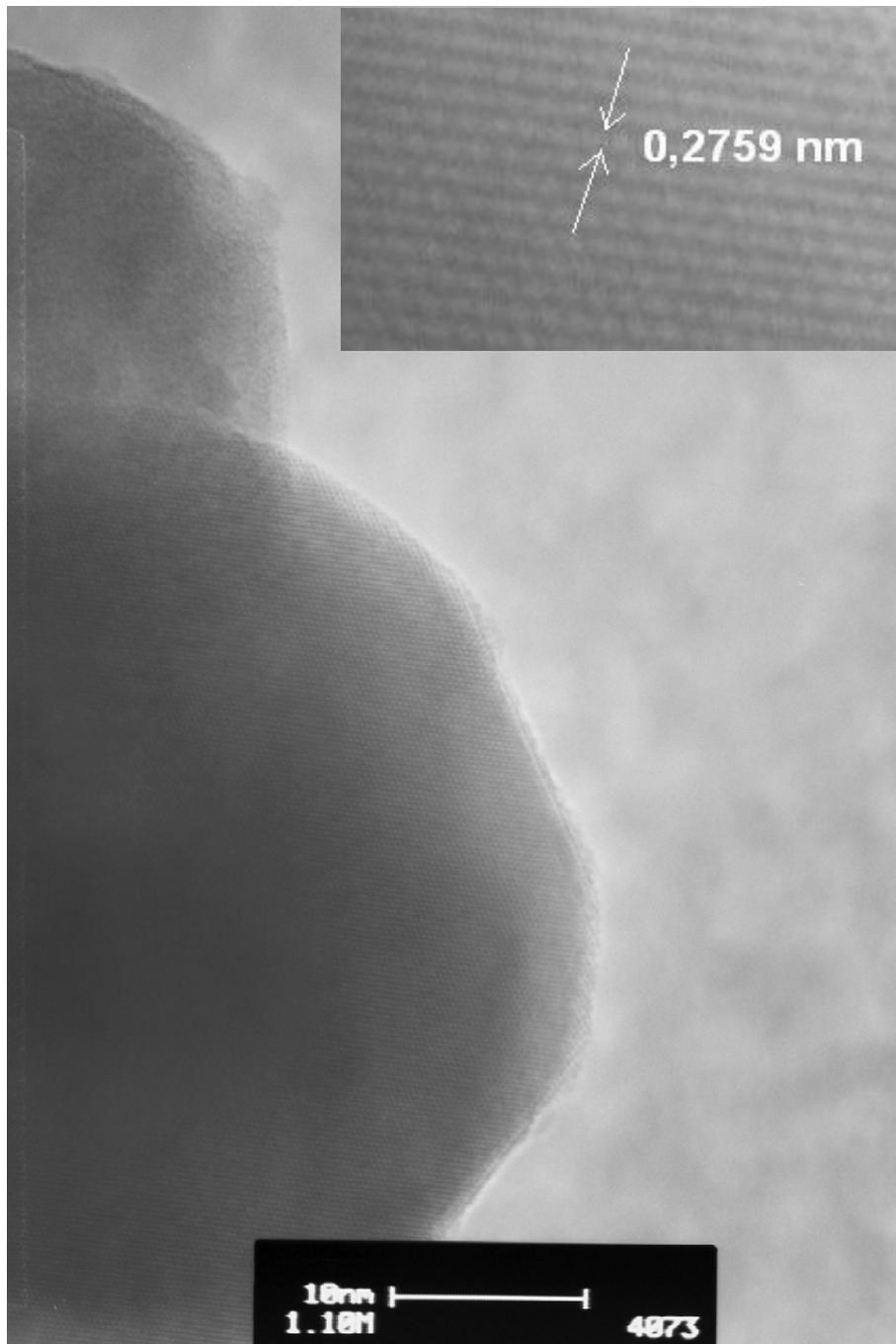


FIGURA 4.59 - Imagens obtidas por HRTEM para os pós de  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  e calcinados a  $800^\circ\text{C}/2$  h.

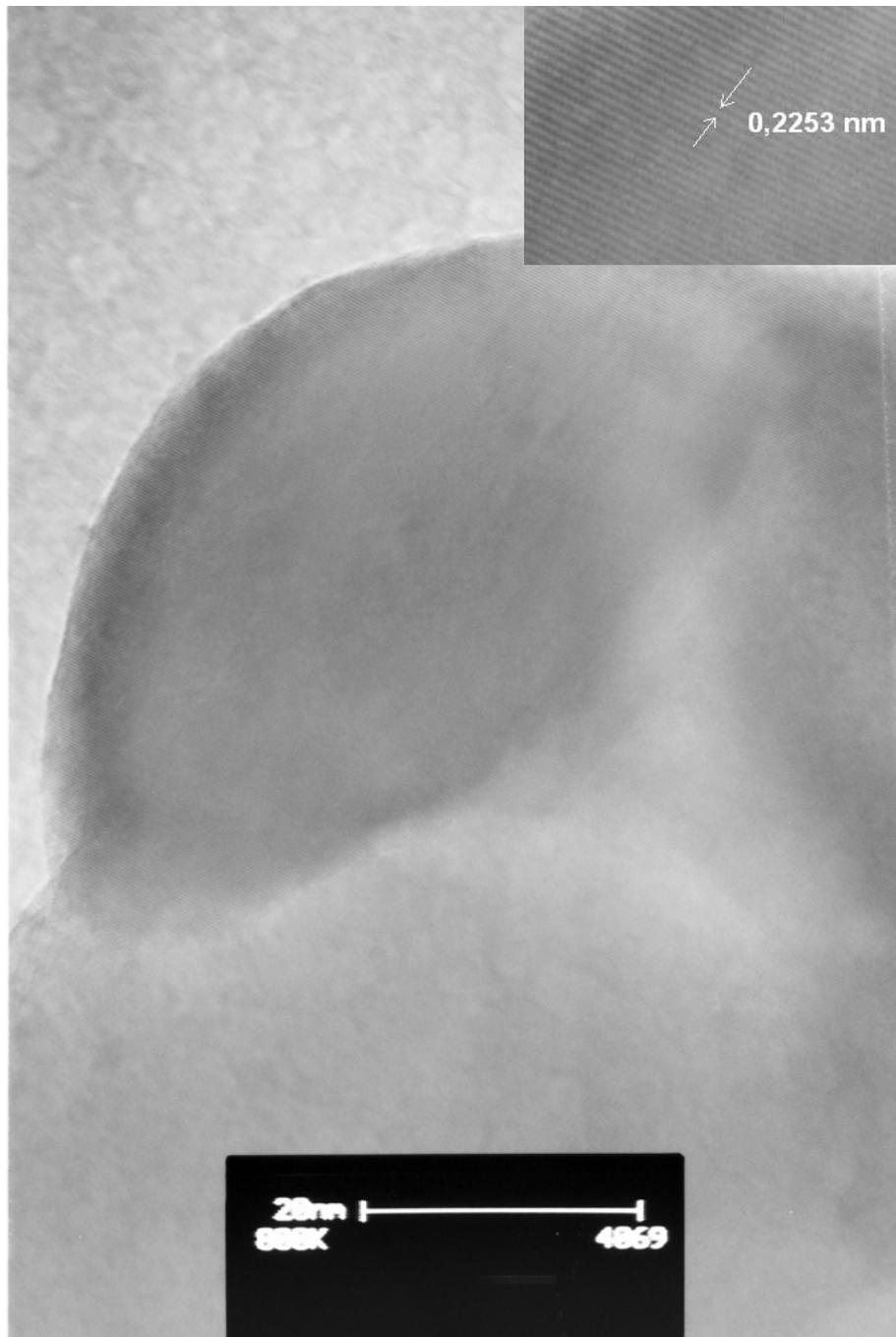


FIGURA 4.60 - Imagens obtidas por HRTEM para os pós ST calcinados a 800°C/2 h.

Através dessas imagens pode-se visualizar as regiões amorfas relativas ao filme de carbono utilizado nas análises e os planos cristalinos relativos a essas amostras, confirmando a natureza cristalina desses materiais observada anteriormente pela técnica de DRX. As imagens em detalhe nas figuras destacam uma região das partículas analisadas que se mostra perfeitamente cristalina e orientada em uma única direção.

Uma análise mais detalhada dessas imagens permite a determinação da orientação dos cristalitos, a qual mostra uma distância interplanar da ordem de 0,2759 nm para as amostras de  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  e 0,2253 nm para a amostra de ST. Esses valores das distâncias interplanares foram comparados com os presentes nas fichas JCPDS - ICDD relativas ao PT tetragonal (06-0452) e ao ST (35-0734) e foi possível atribuir esses valores ao plano (110), relativo ao pico de intensidade 100% no padrão de DRX para as amostras de  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  e que apresenta uma reflexão em aproximadamente  $2\theta=32^\circ$ . Para a amostra de ST atribuiu-se o valor obtido ao plano (111) correspondente ao pico de intensidade 30% e reflexão em torno de  $2\theta=39,9^\circ$ .

Finalmente, a Figura 4.61 ilustra os padrões de difração de elétrons para as amostras de PT e ST.

É importante salientar que quando um feixe de elétrons passa por uma lâmina fina de um material cristalino somente os planos que se mostram quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a formação da figura de difração (Padilha, 1985).

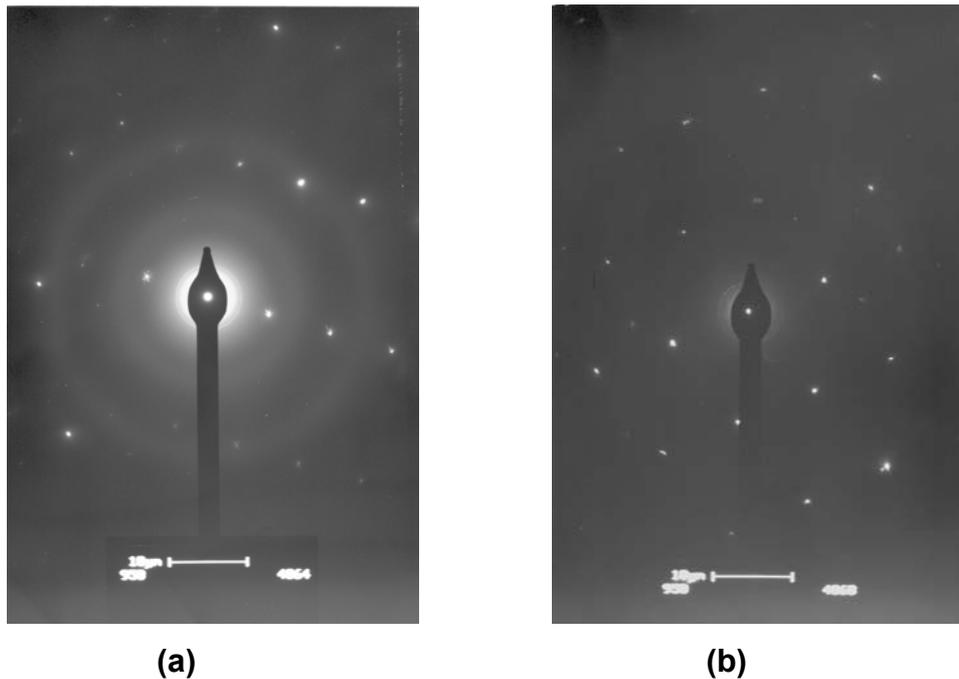


FIGURA 4.61 - Padrões de difração de elétrons para (a) PT e (b) ST.

Esses padrões de difração não mostram a presença de círculos (halos) bem definidos como seria de se esperar, uma vez que esses materiais são policristalinos. Essas figuras mostram apenas uma combinação de pontos e anéis difusos, especialmente para a amostra de PT sugerindo apenas característica de partículas cristalinas. Além disso, o padrão de difração de elétrons para a amostra de ST indica a difração ocorrendo em apenas uma direção, o que seria característico de um sistema monocristalino.

Esse fato pode ser justificado em virtude da análise do padrão de difração de elétrons ter sido realizada em uma região específica da amostra que revela a presença de cristalitos orientados em apenas uma direção, no entanto essas amostras têm características policristalinas evidenciadas com maior propriedade por intermédio dos gráficos de DRX.

#### **4.1.11 - MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)**

A informação mais importante a respeito de um material é certamente a sua composição química. A composição química dos constituintes microestruturais

aliada à estrutura cristalina, quantidade, tamanho, morfologia e distribuição, tem efeito determinante nas propriedades do material. Sendo assim, essa determinação da composição química dos constituintes microestruturais é objeto da microanálise (Padilha, 1985).

A microanálise por raios X faz uso do fato de que os átomos, na interação com o feixe de elétrons provenientes de uma fonte externa, originam raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incide, no qual são analisados geralmente por suas energias. Portanto, a microanálise por raios X corresponde a um método rápido de se determinar qualitativamente a composição de uma micro-região de interesse.

Na Figura 4.62 são apresentados os espectros de EDX para as amostras  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0;0,1;0,5;0,9$  e 1 calcinadas a  $800^\circ\text{C}/2$  h.

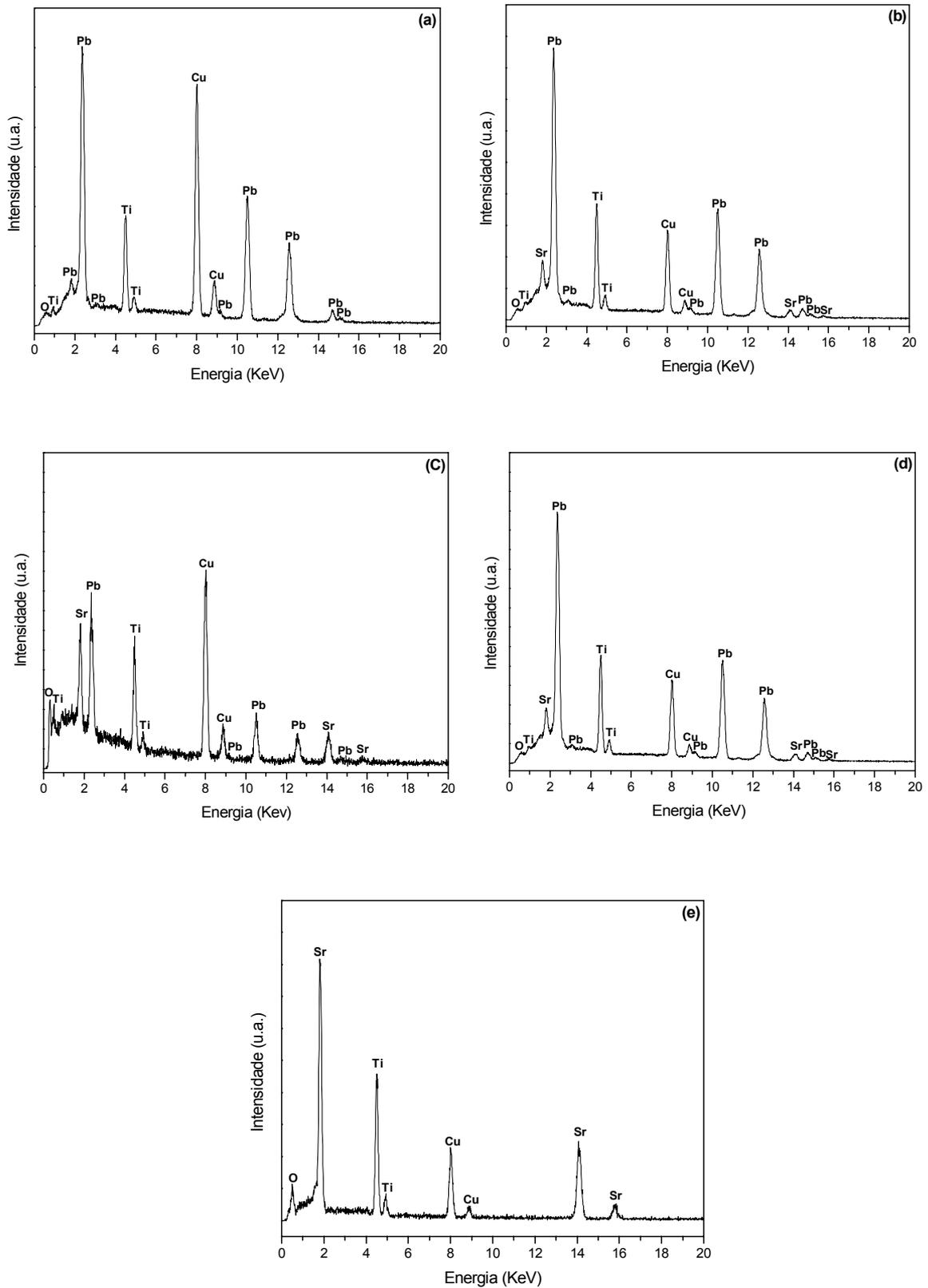


FIGURA 4.62 - Espectros de EDX para as fases de (a) PT, (b)  $Pb_{0,90}Sr_{0,10}TiO_3$ , (c)  $Pb_{0,50}Sr_{0,50}TiO_3$ , (d)  $Pb_{0,10}Sr_{0,910}TiO_3$ , (e) ST calcinadas a 800°C/2 h.

Para todas as amostras observa-se apenas os picos característicos de cada um dos elementos químicos presentes na fase de PT,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  e ST. É importante destacar que os picos correspondentes ao elemento cobre, que estão presentes em todas as amostras analisadas, referem-se à grade utilizada como substrato nos ensaios realizados.

Zhao e seus colaboradores (2002) prepararam cerâmicas de  $\text{Sr}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{TiO}_3$  dopadas com ítrio a baixa temperatura utilizando tecnologia convencional de sinterização. Através de medidas de EDX esses pesquisadores estudaram a distribuição composicional dessas amostras, no qual os resultados indicaram que o raio  $\text{Pb}_{L\alpha}/\text{Sr}_{L\alpha}$  no contorno de grão é levemente menor quando comparado à região de grão.

#### 4.1.12 - UV-VISÍVEL

A Figura 4.63 demonstra os resultados das propriedades ópticas por intermédio dos espectros de reflectância na região do UV-Visível para os pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0;0,1;0,5$  e  $0,9$  calcinados a  $800^\circ\text{C}$ .

Pela figura mostrada observam-se curvas de comportamentos semelhantes e típicas de sistemas cristalinos com uma transição direta que assinala a energia definida do “*gap*” óptico, não observando a presença de qualquer indicativo de bordas ópticas exponenciais, caudas de absorção ou ainda deslocamento para baixa energia (deslocamento para o vermelho) que são características de semicondutores amorfos. Assim, esses espectros mostraram uma abrupta transição indicando a excelente qualidade cristalina desses materiais.

Nesses gráficos verifica-se um percentual de reflectância significativo na região de aproximadamente 400 a 460 nm que corresponde à própria característica das amostras na região visível do espectro eletromagnético. A região do visível corresponde à região em que a variação do comprimento de onda gera variações de cor na luz, sendo que as sete cores do espectro visível ao olho humano são compreendidas entre a faixa de comprimentos de onda que vão de 390 nm (violeta) até 780 nm (vermelho) (Giraldi, 2003).

Os valores percentuais de reflectância variam de 62 a 81% nas amostras não mostrando um comportamento linear em função do teor de estrôncio

nos pós analisados, entretanto esses valores são considerados acentuados, o que assinala a presença da fase cristalina.

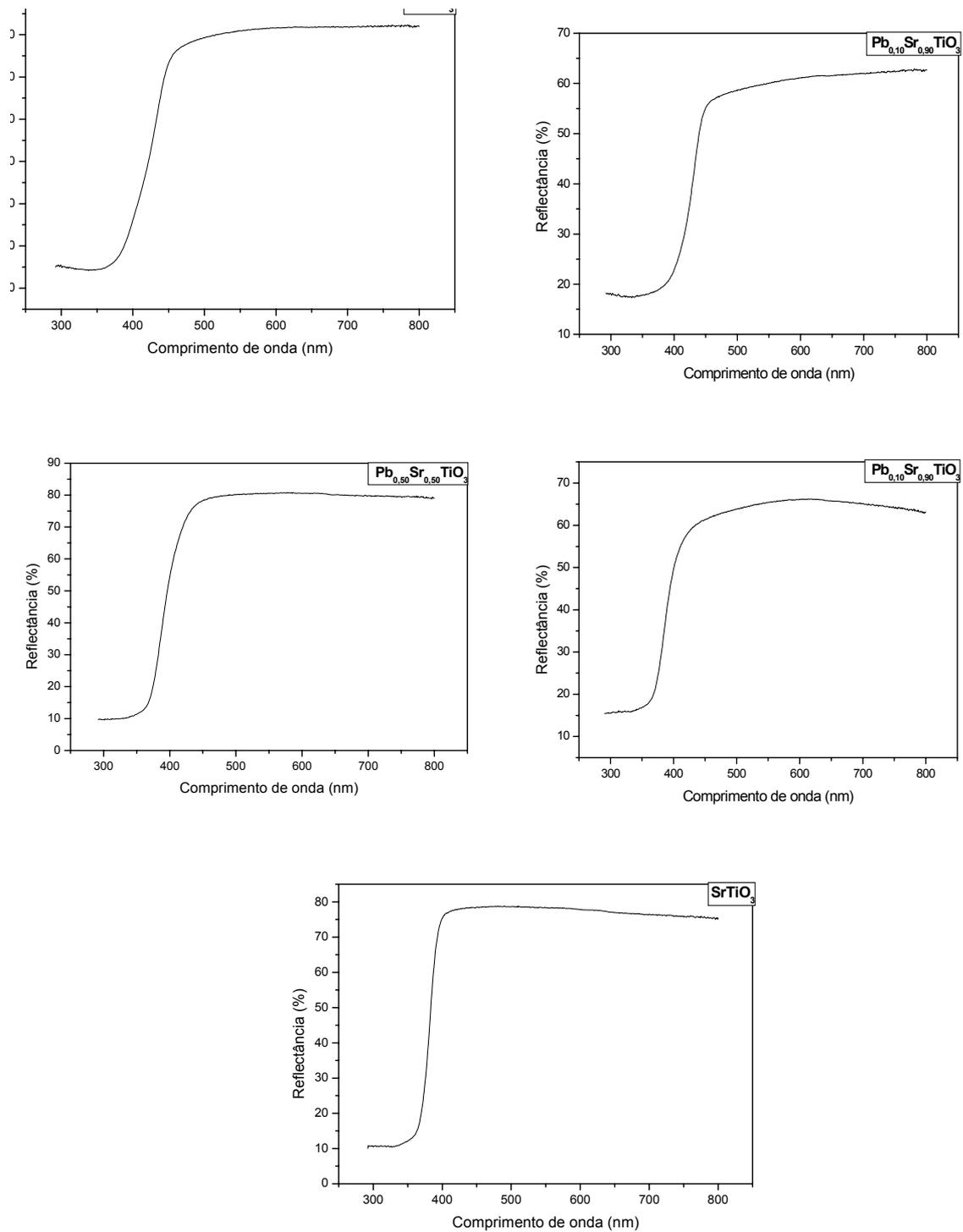


FIGURA 4.63 - Espectros de reflectância na região do UV-Visível para os pós de PST calcinados a 800°C/2 h.

É importante salientar que nos ensaios com a técnica de UV-Visível foram usadas apenas as amostras cristalinas, uma vez que considerando um semicondutor cristalino livre de defeitos, existe uma banda proibida na distribuição de estados eletrônicos, a distribuição de estados da banda de valência e da banda de condução termina bruscamente. Entretanto, esse comportamento não é verificado em semicondutores amorfos, onde surgem vários níveis entre essas bandas. Tais posições dos estados eletrônicos deslocalizados são características de materiais amorfos e estão ligados à ausência de ordem de longo alcance (Rangel, 2001).

Tomando-se como base os dados dos espectros de UV-Visível foi possível obter indiretamente os valores de energia associados ao “*gap*” óptico (“*band gap*”) em função da concentração de estrôncio. Assim, os valores dessa propriedade óptica foram obtidos pelo método empírico de Tauc (Ciaco, F.R.C. *et al.*, 2004), que relaciona a absorvância e a energia dos fótons pela seguinte equação:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_{gap})^m}{h\nu},$$

no qual  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $A$  é uma constante que difere para diferentes tipos de transição,  $m$  indica os valores de  $A$  e tem valor de 2 para transição eletrônica permitida indireta,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência e  $E_{gap}$  corresponde a energia do “*gap*” óptico (*gap* de Tauc). Assim, o gráfico obtido entre  $(\alpha h\nu)^{1/m}$  e  $h\nu$  fornece o valor da energia da banda óptica.

A Figura 4.64 e a Tabela 4.16 ilustram, respectivamente, os gráficos e os valores obtidos para o “*gap*” óptico dos pós de PST nas diferentes concentrações de estrôncio a partir da extrapolação da linha reta que tangencia a curva para  $(\alpha h\nu)^2=0$ , onde na região de alta energia o parâmetro  $(\alpha h\nu)^2$  varia linearmente com  $h\nu$  enquanto que na região de baixa energia a curva mostra-se uma linha reta paralela ao eixo  $x$ .

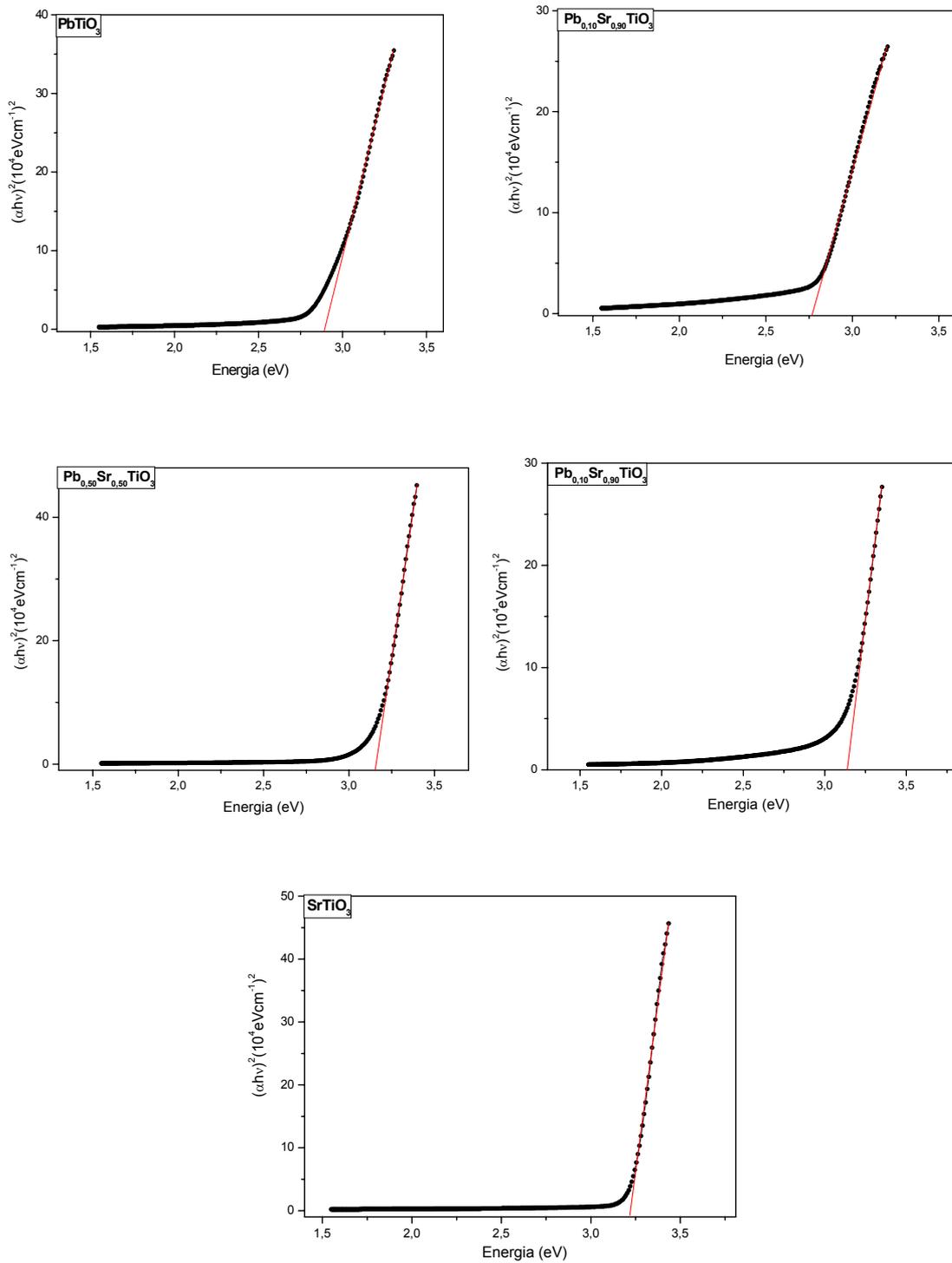


FIGURA 4.64 - Obtenção dos valores de “gap” óptico para os pós de PST calcinados a 800°C/2 h.

TABELA 4.16 - Valores do “gap” óptico para os pós de PST calcinados a 800°C/2 h.

	“Gap” (eV)
PT	2,84
Pb <sub>0,90</sub> Sr <sub>0,10</sub> TiO <sub>3</sub>	2,77
Pb <sub>0,50</sub> Sr <sub>0,50</sub> TiO <sub>3</sub>	3,13
Pb <sub>0,10</sub> Sr <sub>0,90</sub> TiO <sub>3</sub>	3,11
ST	3,20

Nota-se que a substituição do chumbo pelo estrôncio nesses sistemas apresenta uma influência no valor do “gap” óptico, o qual varia de forma não linear. Este fato pode ser atribuído às mudanças de simetrias causadas pelo estrôncio adicionado a matriz de PT.

Leite e colaboradores (2001) afirmam que em sua forma cristalina os compostos ATiO<sub>3</sub> (A=Ba, Sr, Ca e Pb) são típicos semicondutores de banda larga (3,0 - 4,5 eV) com interessantes propriedades ópticas não lineares, embora normalmente não apresentem outra propriedade óptica ativa.

Entretanto, se considerarmos os valores de “gap” do PT ao ST observa-se que a variação global corresponde a um aumento no seu valor de 2,84 para 3,20 eV. Estes valores estão próximos dos observados na literatura para esses compostos que são de aproximadamente 3,0 eV (Lanciotti Júnior, F. *et al.*, 2002) e 3,4 eV (Meng, J. *et al.*, 1995; Orhan, E. *et al.*, 2004), respectivamente.

## 4.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS CERÂMICOS

Foram preparados filmes finos de (Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> com x=0;0,1;0,2;0,3 e 0,4 e serão analisados e discutidos em função das diversas técnicas de caracterização utilizadas.

### 4.2.1 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DRX

A Figura 4.65 mostra o DRX dos filmes finos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0;0,1;0,2;0,3$  e  $0,4$  depositados em substratos de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si e tratados termicamente a 600°C/4 h. Pelos ensaios de DRX, Observa-se que todos os filmes apresentam-se monofásicos, mesmo para os sistemas com maiores concentrações de estrôncio, mostrando ainda um elevado grau de cristalinidade à temperatura de tratamento térmico utilizado. Lai e colaboradores (1998) descrevem a preparação de filmes finos de PT através do método sol-gel e calcinados a 400, 450, 500 e 600°C, no qual os filmes tratados a 600°C mostram-se cristalinos e fortemente orientados na direção [100], sendo essa a temperatura ideal de tratamento térmico para esses materiais.

Os dados de raios X dos filmes mostram ainda a ausência de fase intermediária ou secundária, sugerindo uma cristalização direta da fase amorfa para a fase cristalina em uma estrutura perovskita, exceto a região compreendida entre  $36^\circ < 2\theta < 44^\circ$  que indica o pico de difração referente ao substrato utilizado (pico da platina) e os picos centrados em  $2\theta = 30$  e  $33^\circ$  relativos ao silício também presente no substrato. Também não se observa o crescimento preferencial em nenhuma das direções, uma vez que a razão entre as intensidades dos picos de difração mostrou o comportamento esperado. É importante ressaltar que o padrão de difração para esses filmes apresenta picos intensos e bem definidos, indicando dessa forma uma boa qualidade cristalina para esses sistemas.

Através de uma análise mais apurada dos difratogramas, verifica-se que ocorre uma mudança gradual dos picos de difração a medida que se aumenta a concentração de estrôncio no sistema PST. Esse fato é confirmado pela fusão dos picos de difração (101) e (110), (112) e (211), e pelo desaparecimento dos picos (001) e (100), onde para concentrações de estrôncio maiores do que 20% em mol tendem a desaparecer. O mesmo comportamento foi relatado por Pontes e colaboradores (2002) em trabalho recente para os filmes finos de PCT com concentração de cálcio variando de 10 a 40% em mol, onde nesse estudo investigou-se os efeitos da concentração de cálcio nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes desse composto.

A Figura 4.66 mostra em detalhe a mudança de fase do sistema PST em função do aumento da concentração de estrôncio obtida pela deconvolução dos perfis dos picos (101) e (110) compreendidos na região de  $2\theta = 31^\circ\text{-}33^\circ$ , através do ajuste de uma função Gaussiana.

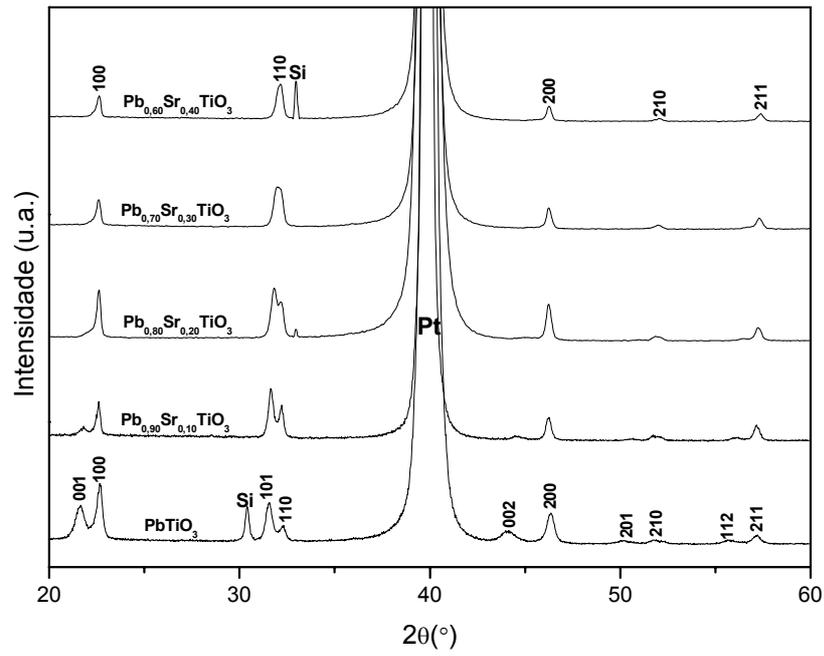


FIGURA 4.65 - Difratograma dos filmes de PST tratados termicamente a 600°C/2 h

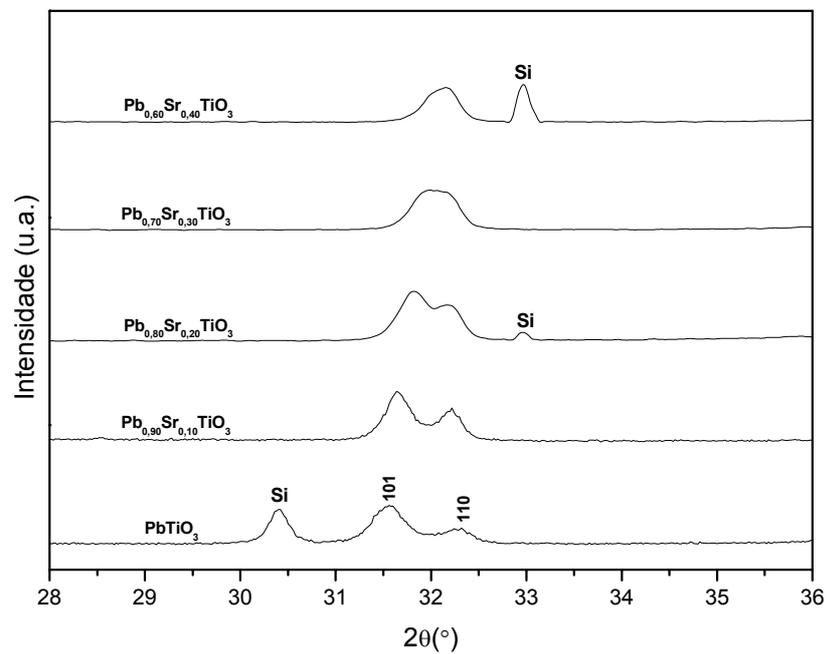


FIGURA 4.66 - Deconvolução para os picos de difração (101) e (110).

#### 4.2.2 - PARÂMETROS DE REDE

Levando-se em consideração os resultados do refinamento dos parâmetros de rede por mínimos quadrados obtidos através do programa Rede 93, no qual considerou a hipótese que o sistema cristalino encontra-se na fase tetragonal para todas as concentrações trabalhadas, podemos verificar que ocorre uma distorção na rede através de uma transição na estrutura perovskita da fase tetragonal para uma fase cúbica à medida que ocorre o aumento da concentração de estrôncio no sistema PST como também foi observado para os cerâmicos destes compostos.

A coerência desse comportamento é reforçada pelos dados obtidos a partir dos difratogramas mostrados para os filmes finos de PST. Assim, pelos dados da Tabela 4.17 e Figuras 4.67 e 4.68 pode-se observar que ocorre uma diminuição nos valores do parâmetro de rede  $c$  e do volume de cela unitária, bem como do fator de tetragonalidade para esses filmes, onde para concentrações de estrôncio acima de 30% em mol tende à unidade. Enquanto que o parâmetro  $a$  e  $b$  permanecem praticamente constantes.

TABELA 4.17 - Evolução dos parâmetros de rede obtidos para os filmes finos de PST em função da concentração de estrôncio.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
PT	3,912(2)	3,912(2)	4,107(3)	62,85(7)
Pb <sub>0,90</sub> Sr <sub>0,10</sub> TiO <sub>3</sub>	3,922(3)	3,922(3)	4,062(2)	62,48(4)
Pb <sub>0,80</sub> Sr <sub>0,20</sub> TiO <sub>3</sub>	3,920(2)	3,920(2)	4,021(3)	61,79(7)
Pb <sub>0,70</sub> Sr <sub>0,30</sub> TiO <sub>3</sub>	3,920(2)	3,920(2)	3,999(5)	61,45(9)
Pb <sub>0,60</sub> Sr <sub>0,40</sub> TiO <sub>3</sub>	3,922(5)	3,922(5)	3,96(1)	60,9(2)

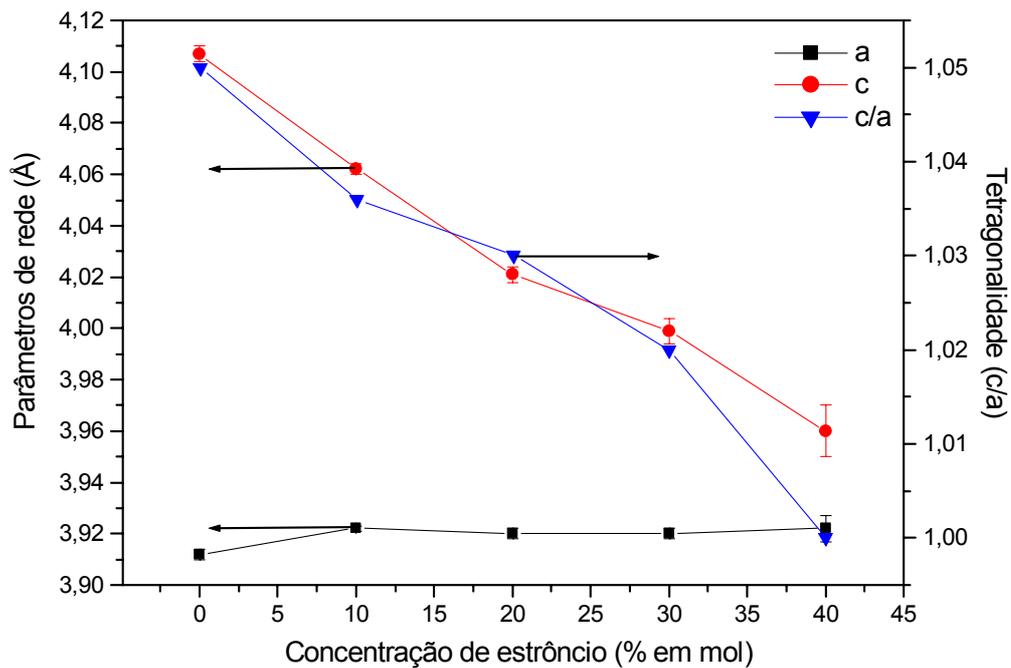


FIGURA 4.67 - Parâmetros de rede dos filmes finos de PST em função da concentração de estrôncio.

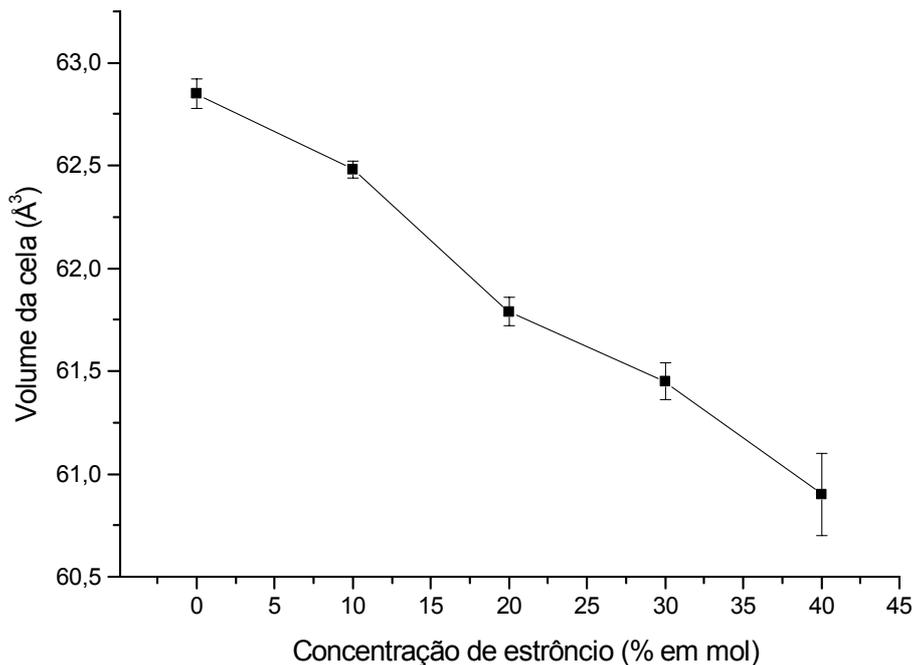


FIGURA 4.68 - Volume de célula unitária dos filmes finos de PST em função da concentração de estrôncio.

Embora o mapeamento químico das amostras não tenha sido realizado para esses filmes, a mudança nos valores das constantes de rede implica que o teor de estrôncio foi incorporado na estrutura do cristal, não havendo indício de segregação.

Através da análise dos resultados obtidos para esse sistema de filmes de PST, tem-se que a faixa de composição da transição de fase tetragonal para cúbica ocorre para um teor de estrôncio de aproximadamente 40% em mol, no qual a baixa concentração de estrôncio para a composição da transição de fase é atribuída à tetragonalidade relativamente baixa dos filmes finos de PST nesse estudo, quando comparados às espécies de “*bulk*” (Kang et al., 2001).

### 4.2.3 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO

A Figura 4.69 ilustra os espectros de transmissão na região do infravermelho entre 400 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  obtidos por reflectância para os filmes finos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  com  $x=0,1$  a 0,4. Nessas figuras o PT foi utilizado como referência

para esse sistema a fim de estabelecer um efeito comparativo. Um aspecto importante a ressaltar é que a interpretação dos espectros vibracionais de um sólido deve ser considerada pelas propriedades de simetria das bandas vibracionais ou pela atribuição das frequências observadas para átomos ou grupos de átomos definidos, onde se faz uma substituição isomórfica, ou seja, substituição de cátions de mesma valência no composto. Assim, quando um cátion é substituído por outro de mesma valência, quatro parâmetros mudam simultaneamente: a massa, a distância e força da ligação metal-oxigênio e as dimensões da cela unitária.

Nos espectros mostrados observa-se a ausência completa de pico na região de  $1193\text{ cm}^{-1}$ , que seria relativo ao estiramento da ligação C=O para o éster, evidenciando a decomposição completa dos grupos orgânicos presentes no material de deposição após o tratamento a  $600^\circ\text{C}$ . Paralelamente, verificam-se bandas intensas e bem definidas na região de 400 a  $1000\text{ cm}^{-1}$  em virtude da ressonância com os fônons ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO), que indicam a obtenção da fase cristalina para esses filmes. É importante ressaltar que não houve a formação da fase carbonato, que corresponde a uma fase presente na síntese de outros compostos de estrutura perovskita pelo método dos precursores poliméricos (Leite et al., 1993; Zanetti, 1997a), o que é corroborado pelos dados de DRX mostrados anteriormente na Figura 4.65.

A principal banda compreendida entre  $600$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  é caracterizada pela formação da ligação metal-oxigênio (M–O), que corresponde à vibração de estiramento da ligação Ti–O para coordenação octaédrica do cátion  $\text{Ti}^{4+}$ , enquanto que as bandas de menor frequência são atribuídas às vibrações de estiramento Pb–O ou Sr–O. O ST, que também apresenta uma estrutura do tipo perovskita, mostra vibração da ligação Ti–O na região de aproximadamente  $560\text{ cm}^{-1}$ , no qual essa vibração é típica de estiramento metal-oxigênio em titanatos (Leite et al., 1995).

Uma análise mais criteriosa dos espectros mostrados na Figura 4.71 leva à verificação de que o aumento da concentração de estrôncio no PST promove um deslocamento da banda referente a vibração da ligação Ti–O para regiões de maior frequência. Para os filmes com concentração de estrôncio variando de 0 a 40% em mol tem-se um deslocamento da banda em  $690$  para  $754\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando assim uma alteração estrutural no sistema à medida que o estrôncio é incorporado.

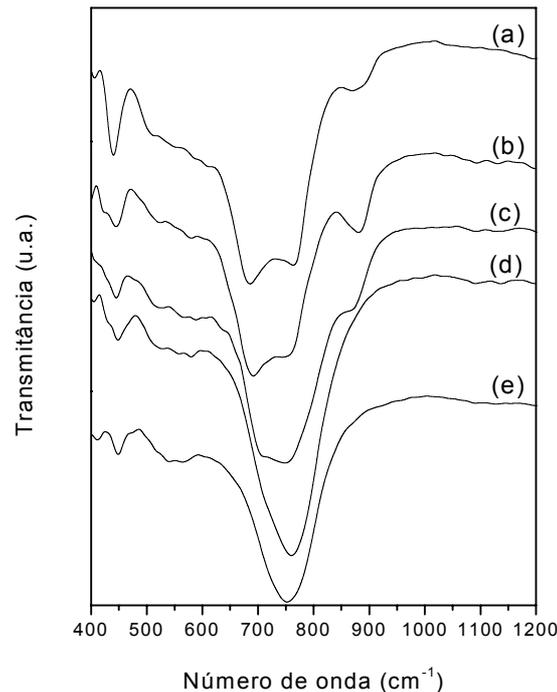


FIGURA 4.69 - Espectros vibracionais no infravermelho para os filmes finos tratados a 600°C, obtidos por reflectância : (a) PT, (b)~(e)  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  ( $x=0$  a 0,4).

#### 4.3.5- MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica de reflexão foi utilizada para a análise dos filmes de PST calcinados a 600°C/4 h com o objetivo de verificar a homogeneidade e a presença ou não de trincas em suas superfícies. A Figura 4.70 mostra as micrografias ópticas para os filmes finos de (a)  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$  e (b)  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  obtidos por “*spin coating*”. Para ambos os sistemas observam-se superfícies ausentes de trincas e fissuras mostrando-se homogêneas, onde podemos inferir que a adição de estrôncio ao PT promove a obtenção de cerâmicas livres de trincas, correspondendo a um requisito importante na aplicação de filmes finos dielétricos em circuitos microeletrônicos.

Segundo estudos realizados por Zanetti (1997) existem dois tipos distintos de trincas que podem estar presentes nos filmes finos: trincas em forma de estrela e trincas retilíneas e bem espaçadas. As trincas em forma de estrela são pontuais e aparecem devido à presença de grãos de poeira no ambiente, sendo

incorporadas à superfície do filme durante a deposição. É importante salientar que essas trincas são normalmente curtas, mostram-se circunscritas numa região circular e ocorrem ao redor do grão de poeira devido ao acúmulo da solução de deposição em torno desse ponto, promovendo o espessamento do filme nessa região.

Já as trincas retilíneas e generalizadas ocorrem devido ao “*stress*” ocasionado pela dilatação térmica do substrato ou retração do filme durante a queima, onde as camadas menos espessas resistem mais à diferença de dilatação térmica entre o filme e o substrato. Além disso, a deposição de resinas com elevadas viscosidades ou com baixas velocidades de deposição conduz a filmes mais espessos, o que pode acarretar o surgimento de trincas. Portanto, quanto menor a espessura do filme depositado menor a probabilidade do aparecimento de trincas em sua superfície.

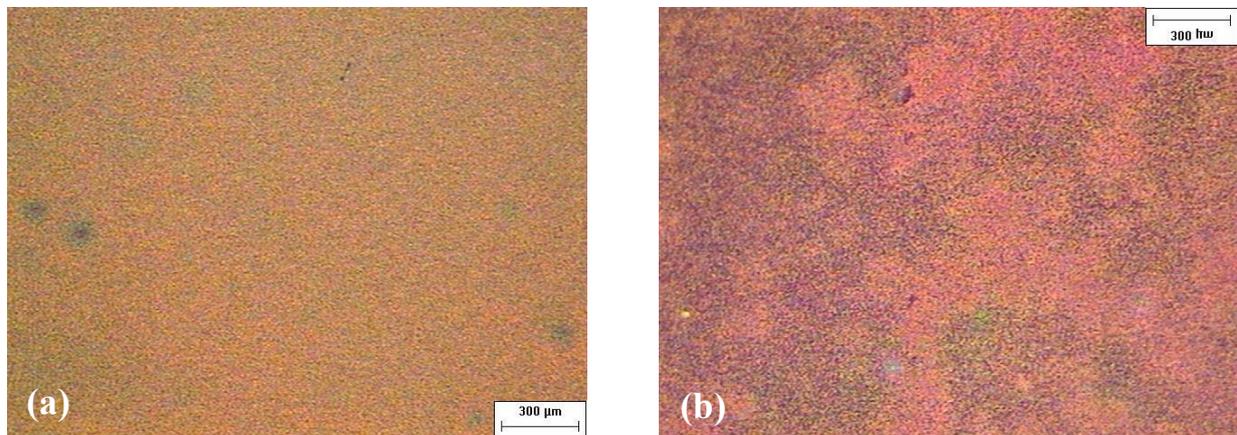


FIGURA 4.70 - Micrografia óptica dos filmes de (a)  $\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$  e (b)  $\text{Pb}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{TiO}_3$  com quatro camadas depositadas sobre substratos de silício e platina.

#### 4.2.5 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A técnica de AFM foi utilizada para a verificação da morfologia superficial dos filmes depositados em substrato de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si e tratados a 600°C, já que a microestrutura e morfologia desses filmes são parâmetros críticos a serem controlados, principalmente na fabricação de dispositivos microeletrônicos.

Pelas Figuras 4.71 e 4.72, respectivamente, podemos visualizar a topografia da superfície dos filmes de PST com concentração molar de estrôncio variando de 0 a 40% através de imagens em duas e três dimensões em uma área de 1,00  $\mu\text{m}^2$ , no qual todos apresentam um elevado grau de cristalinidade justamente devido à presença de grãos bem definidos e oriundos de uma nucleação homogênea, o que é corroborado pelos resultados de DRX mostrados anteriormente. Uma observação detalhada dessas micrografias mostra uma grande diferença na morfologia superficial a medida que a concentração de estrôncio é aumentada, sendo que de forma geral os filmes apresentam superfícies homogêneas, rugosas, granulares, densas, livres de trincas e sem a presença de macropartículas, o que corresponde às condições essenciais para a obtenção de filmes de boa qualidade.

A rugosidade superficial ( $R_{\text{ms}}$ ) dos filmes cerâmicos foi calculada usando a rotina do *software* do equipamento. O tamanho médio de grão ( $T_{\text{mg}}$ ) foi estimado utilizando-se as imagens em duas dimensões da AFM através do método dos interceptos, que consiste em traçar retas aleatórias ao longo das fotomicrografias e contar quantas fronteiras de grãos são interceptados por essas retas (Zanetti, 2001a). Tanto a  $R_{\text{ms}}$  como o  $T_{\text{mg}}$  não mostraram um comportamento linear com o aumento da concentração de estrôncio no sistema.

Porém, de modo geral, verifica-se que a crescente adição de estrôncio ao PT promove uma diminuição considerável da  $R_{\text{ms}}$  e  $T_{\text{mg}}$ , de 6 para 2 nm e de 218 para 83 nm, respectivamente, no qual a diminuição desses parâmetros é atribuída ao fato do estrôncio promover o surgimento de um maior número de núcleos no início da formação da fase. Assim, uma maior quantidade de núcleos diminui a possibilidade do crescimento dos grãos devido o encontro das fronteiras entre os mesmos.

Esse mesmo comportamento foi observado por Kang e colaboradores (2000) nos filmes finos de PLT a várias concentrações de lantânio. De acordo com

esses autores o tamanho de grão diminui e a morfologia superficial desses filmes tornou-se suave, além de ocorrer a diminuição do valor da rugosidade de 9,89 para 2,20 nm à medida que o teor de lantânio aumenta de 5 para 28% em mol.

A superfície do filme de  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$  mostra-se densamente empacotada, lisa, livre de trincas e com grãos menores e mais bem definidos quando comparados às demais concentrações de estrôncio. A obtenção de filmes finos com superfícies compostas por grãos pequenos é um fator muito importante no que diz respeito às características elétricas do material. Os valores de  $R_{\text{ms}}$  e  $T_{\text{mg}}$  para os filmes obtidos são mostrados na Tabela 4.18.

TABELA 4.18 - Avaliação da  $R_{\text{ms}}$  e do  $T_{\text{mg}}$  dos filmes finos de PST.

	$R_{\text{ms}}$ (nm)	$T_{\text{mg}}$ (nm)
PT	15	218
$\text{Pb}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{TiO}_3$	5	116
$\text{Pb}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{TiO}_3$	9	144
$\text{Pb}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$	6	100
$\text{Pb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$	4	83

Vale ressaltar que a relação entre a  $R_{\text{ms}}$  e as propriedades ópticas e elétricas é muito importante, pois um aumento na rugosidade implica em um aumento nas perdas ópticas, além do fato de que altos valores de rugosidade podem aumentar o campo elétrico local no filme e levar a uma ruptura do material (Foschini, 1999; Mir e Agostinelli, 1994).

Sendo assim, os filmes cristalinos de  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$  surgem como potenciais candidatos para as aplicações desejadas, uma vez que esses filmes apresentam-se livre de imperfeições como porosidade e rugosidade de superfície elevadas, evidenciando que a utilização do método Pechini na preparação de filmes finos possibilita a obtenção de materiais altamente satisfatórios e com excelentes propriedades microestruturais.

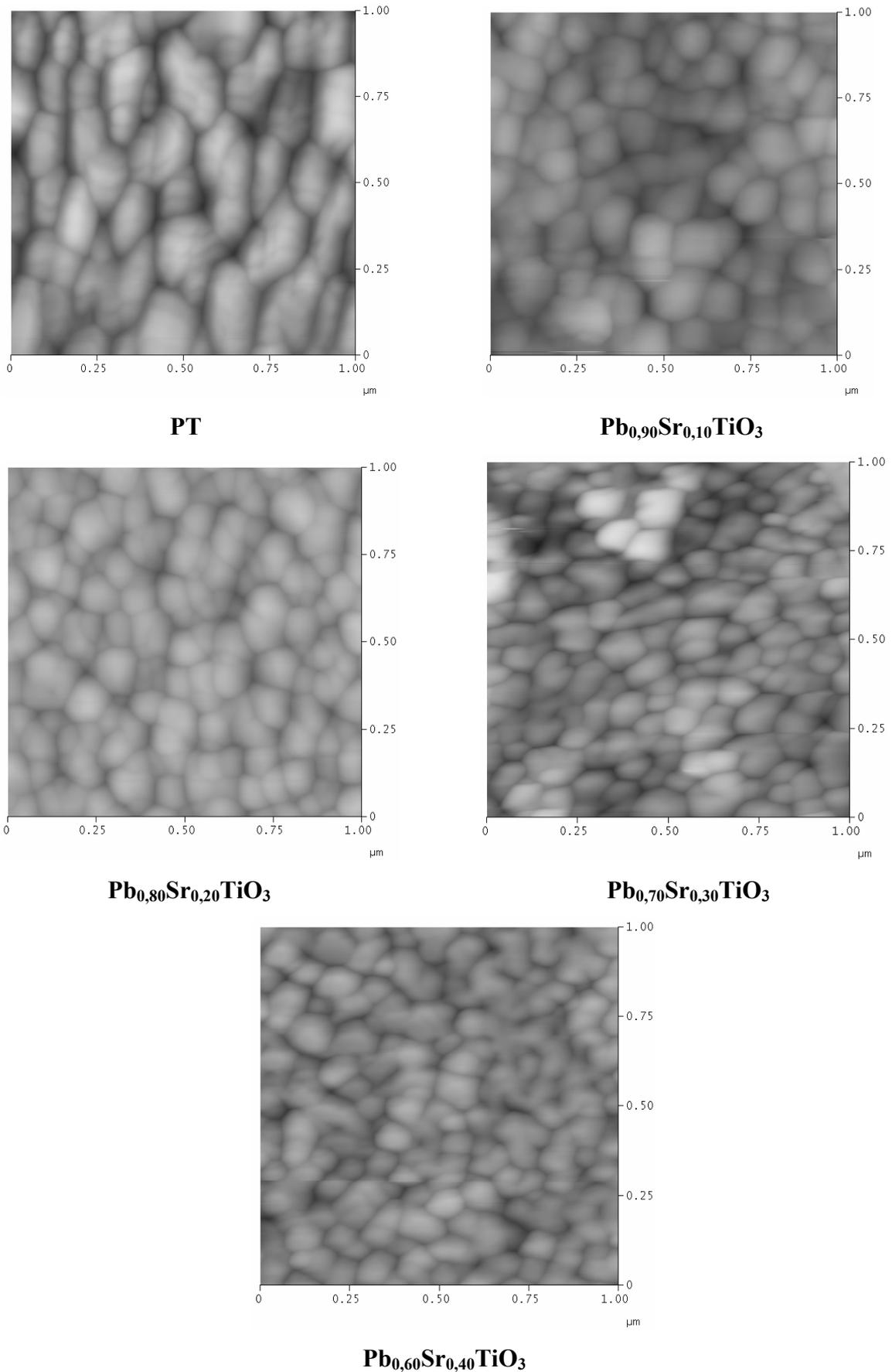


FIGURA 4.71 - Micrografia de força atômica 2D para os filmes finos de PST nas várias concentrações de estrôncio tratados a 600°C/4 h.

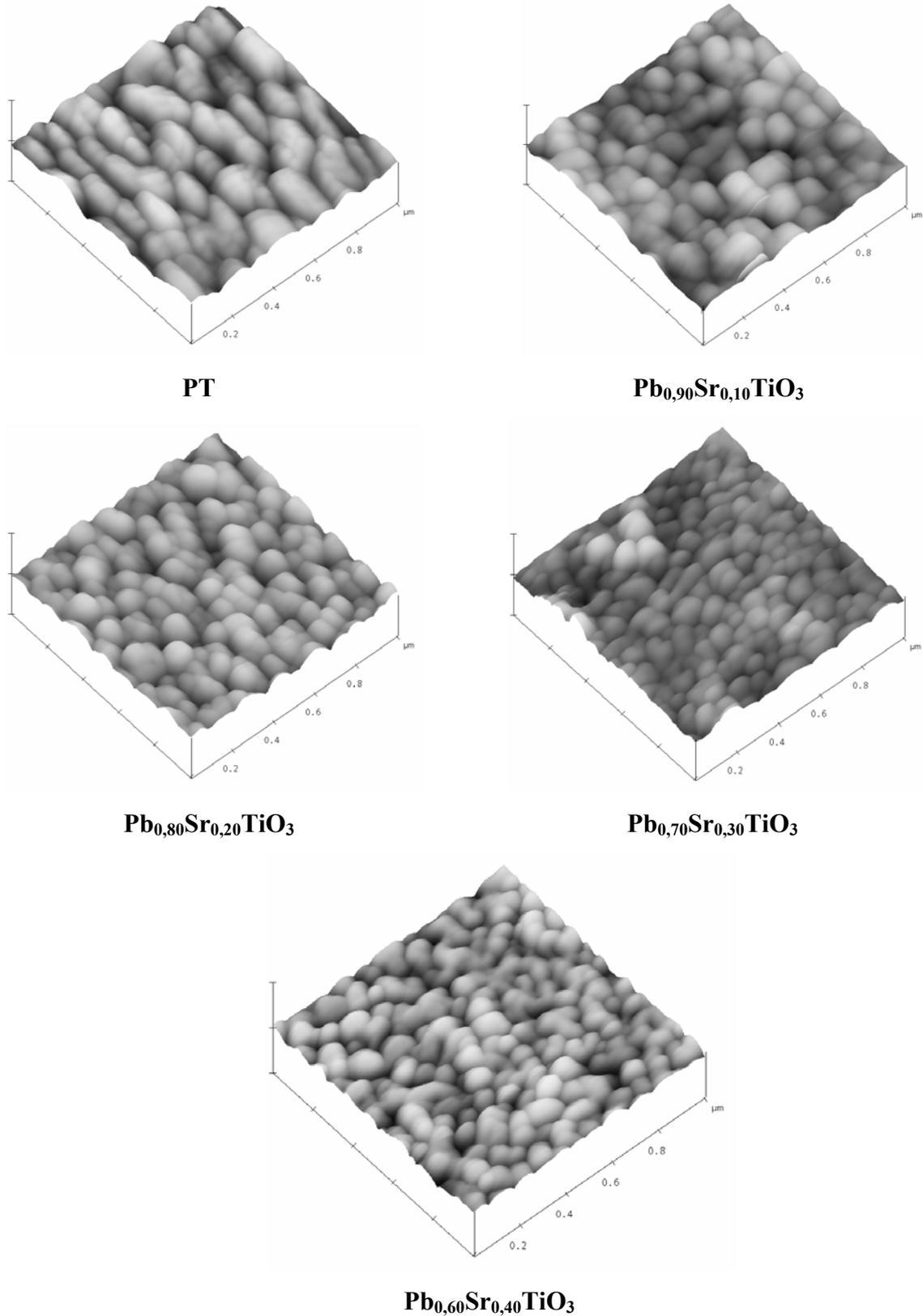


FIGURA 4.72 - Micrografia de força atômica 3D para os filmes finos de PST nas várias concentrações de estrôncio tratados a 600°C/4 h.

## **5- CONCLUSÕES**

---

## 5 - CONCLUSÕES

Tomando-se como base os estudos realizados nas amostras das cerâmicas de PST neste trabalho, podemos inferir as seguintes conclusões:

- ◆ Foi possível obter pós cerâmicos estequiométricos, monofásicos e cristalinos de PST em diversas concentrações de estrôncio por intermédio do método dos precursores poliméricos. Nos quais esses sistemas mostraram uma baixa temperatura de cristalização quando comparado a outros métodos de síntese;
- ◆ O aumento da concentração de estrôncio no sistema PST promove uma transição da fase tetragonal (ferroelétrica) para cúbica (paraelétrica) no qual a  $T_c$  é diminuída, demonstrando a sua dependência com o processo de substituição;
- ◆ Filmes finos de PST obtidos por “*spin coating*” com diferentes concentrações de estrôncio apresentaram boas propriedades estruturais e microestruturais, o que faz com que esses sistemas sejam candidatos potenciais para aplicações tecnológicas posteriores;

## **6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

---

## 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ◆ Sintetizar filmes finos de PST com concentrações de estrôncio superiores a 40% em mol;
- ◆ Preparar filmes finos de PST por intermédio de deposição em substrato de Si(100)/LaNiO<sub>3</sub> pela técnica “*spin coating*”;
- ◆ Realizar a caracterização elétrica desses filmes com o intuito de verificar a influência do estrôncio nas propriedades dielétricas e ferroelétricas.

## **7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBARICI, V. C. **Síntese e caracterização de pós de  $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$  e  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$** . 2004, 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2004.

ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. Caracterização estrutural, dielétrica e ferroelétrica de filmes finos de PZT. **Cerâmica**, São Paulo, v.45, n.292-293, p.99-102, 1999.

ARYA, P. R.; JHA, P.; GANGULI, K. Synthesis, characterization and dielectric properties of nanometer-sized barium strontium titanates prepared by the polymeric citrate precursor method. **J. Mat. Chem.**, Cambridge, v.13, n.2, p.415-423, 2003.

BAO, D.; ZHANG, L.; YAO, X. Compositionally step-varied (Pb, Ca)TiO<sub>3</sub> thin films with enhanced dielectric and ferroelectric properties. **Appl. Phys. Lett.**, Melville, v.76, n.8, p.1063-1065, 2000.

BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A.; PIGONI, S.; GNAPPI, G. Crystallization process from amorphous PbTiO<sub>3</sub> powders prepared by the sol-gel method. **J. Non-Cryst. Sol.**, Amsterdam, v.192&193, p.490-493, 1995.

BESHKOV, G.; LEI, S.; LAZAROVA, V.; NEDEV, N.; GEORGIEV, S. S. IR and Raman absorption spectroscopic studies of APCVD, LPCVD and PECVD thin SiN films. **Vacuum**, Oxford, v.69, n.1-3, p.301-305, 2002.

BHARADWAJA, S. S. N.; SAHA, S. ; BHATTACHARYYA, S.; KRUPANIDHI, S. B. Dielectric properties of La-modified antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> thin films. **Mat. Sci. and Eng. B**, Lausanne, v.88, n.1, p.22-25, 2002.

BOBADE, S. M.; GULWADE, D. D., KULKARNI, A. R.; GOPALAN, P. Dielectric properties of A- and B-site doped BaTiO<sub>3</sub> (I): La- and Al-doped solid solutions. **J. Appl. Phys.**, Melville, v.97, n.7, 2005.

BRESE, N. E.; O'KEEFFE, M. Bond-valence parameters for solids. **Acta Cryst. B**, Copenhagen, v.47, p.192-197, 1991.

BROWN, G. W.; HAWLEY, M. E.; THEIS, C. D.; YEH, J.; SCHLOM, D. G. Atomic force microscopy examination of the evolution of the surface morphology of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> grown by molecular beam epitaxy. **Thin Sol. Films**, Singapore, v.357, n.1, p.13-17, 1999.

BURNS, G. Lattice modes in ferroelectric perovskites. II. Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> including BaTiO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B**, College PK, v.10, n.5, 1974.

BURNS, G.; SCOTT, B. A. Raman studies of underdamped soft modes in PbTiO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. Lett.**, College PK, v.25, n.3, 1970.

- BURNS, G.; SCOTT, B. A. Lattice modes in ferroelectric perovskite:  $\text{PbTiO}_3$ . **Phys. Rev. B**, College PK, v.7, n.7, 1973.
- CASALI, G. P. **Pigmentos de  $\text{TiO}_2$  dopado com os metais de transição cromo e manganês**. 2001, 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2001.
- CAVA, S. S. **Síntese de pigmentos nanométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com Co e Cr**. 2003, 86 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2003.
- CHEN, H. Y.; LIN, J.; TAN, K. L.; FENG, Z. C. Characterization of lead lanthanum titanate thin films grown on fused quartz using MOCVD. **Thin Sol. Films**, Singapore, v. 289, n.1-2, p.59-64, 1996.
- CHU, S. -Y., CHEN, T. -Y. Strontium doping effects on the characteristics of Sm-modified  $\text{PbTiO}_3$  ceramics. **Sens. And Act. A - Phys.**, Lausanne, v.107 n.1, p.75-79, 2003a.
- CHU, S. -Y; CHEN, T. -Y. Effects of sintering temperature on the piezoelectric and dielectric properties of Cd additive Sm-modified  $\text{PbTiO}_3$  ceramics. **Mat. Lett.**, Amsterdam, v.57, n.19,p.2780-2786, 2003b.
- CHUNG, H. J.; KIM, J. H.; WOO, S. I.  $(\text{Pb,Sr})\text{TiO}_3$  thin films for a ULSI DRAM capacitor prepared by liquid source misted chemical deposition. **Chem. Mat.**, Washington, v.13, n.15, p.1441-1443, 2001.
- CIACO, F. R. C.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R., VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; SOUZA, A. G.; LONGO, E. O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência no  $\text{CaWO}_4$ . **Cerâmica**, São Paulo, v.50, p.43-49, 2004.
- ERDEM, E.; BÖTTCHER, R.; SEMMELHACK, H.-C.; GLÄSEL, H.-J.; HARTMANN, E.; HIRSCH, D. Preparation of lead titanate ultrafine powders from combined polymerization and pyrolysis route. **J. Mat. Sci.**, Dordrecht, v.38, p.3211-3217, 2003.
- ESCOTE, M. T. **Estudo da transição metal-isolante em óxidos de terra-rara e níquel**. 2002, 169 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.
- FOSCHINI, C. R. **Síntese e caracterização de filmes finos de BBT ( $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ )**. 1999, 111 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1999.
- FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice dynamics of crystals with tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  structure. **Phys. Rev. B**, College PK, v.37, n.4, 1988.

FU, D.; SUZUKI, H.; ISHIKAWA, K. Size-induced phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  nanocrystals: Raman scattering study. **Phys. Rev. B**, College PK, v.62, n.5, p.3125-3129, 2000.

GIRALDI, T. R. **Preparação e caracterização de filmes finos de  $\text{SnO}_2$  dopado com Sb a partir de precursores poliméricos**. 2003, 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Araraquara, 2003.

GLAZER, A. M.; MABUD, S. A. Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. II. Pure  $\text{PbTiO}_3$ . **Acta Cryst. B - Struct. Sci.**, Copenhagen, v.34, p.1065-1070, 1978.

GONÇALVES, R. F.; CARREÑO, N. L. V., ESCOTE, M. T.; LOPES, K. P.; VALENTINI, A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; MACHADO, M. A. Fotoluminescência e adsorção de  $\text{CO}_2$  em nanopartículas de  $\text{CaTiO}_3$  dopadas com lantânio. **Quim. Nova**, São Paulo, v.27, n.6, p.862-865, 2004.

GONZÁLEZ, A. H. M. **Preparação e caracterização de filmes finos de  $\text{LiNbO}_3$  dopados com titânio e magnésio a partir do método de precursores poliméricos**. 2001, 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Araraquara, 2001.

GOSH, N.; ELIZABETH, S.; BHAT, H. L.; NALINI, G.; MUKTHA, B.; ROW, T. N. G. Influence of dopant concentration on the structure and physical properties of  $\text{Nd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  single crystals. **J. Sol. State Chem.**, San Diego, v.178, p.120-127, 2005.

GULWADE, D. D.; BOBADE, S. M.; KULKARNI, A. R.; GOPALAN, P. Dielectric properties of A- and B-site doped  $\text{BaTiO}_3(\text{II})$ : La- and Ga-doped solid solutions. **J. Appl. Phys.**, Melville, v.97, n.7, 2005.

HESLOP, R. B.; JONES, J. **Química inorgânica**. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1976. 944p.

ISHIKAWA, K.; YOSHIKAWA, K.; OKADA, N. Size effect on the ferroelectric phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  ultrafine particles. **Phys. Rev. B**, College PK, v.37, n.10, p.5852-5855, 1998.

JAFFE, B.; COOK JR., W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971. 317p.

KAKIHANA, M. "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **J. Sol. Gel Sci. Technol.**, Dordrecht, v.6, n.1, p.7-55, 1996.

KANG, D. H.; KIM, J. H.; PARK, J. H.; YOON, K. H. Characteristics of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$  thin film prepared by a chemical solution processing. **Mat. Res. Bull.**, Oxford, vol.36, n.1-2, p.265-276, 2001.

KANG, S. J.; CHANG, D. H.; YOON, Y. S. Fatigue and dielectric properties of the (Pb, La)TiO<sub>3</sub> thin films with various La concentrations. **Thin Sol. Films**, Lausanne, v.373, n.1-2, p.53-59, 2000.

KAWANO, T.; KAWAGUCHI, M.; OKAMOTO, Y.; ENOMOTO, H.; BANDO, H. Preparation of layered B/C/N thin films on nickel single crystal by LPCVD. **Sol. State Sci.**, Paris, v.4, n.11-12, p.1521-1527, 2002.

KIM, Y.-I.; JUNG, J. K.; RYU, K.-S. Structural study of nano BaTiO<sub>3</sub> powder by Rietveld refinement. **Mat. Res. Bull.**, Oxford, v.39, n.7-8, p.1045-1053, 2004.

KUO S.-Y., LI, C.-T.; HSIEH, W.-F. Decreasing giant splitting of longitudinal and transverse optical phonons in Pb<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> due to Pb covalency. **Appl. Phys. Lett.**, Melville, v.81, n.16, p.3019-3021, 2002.

LAI, Y.- C.; LIN, J.- C.; LEE, C. Nucleation and growth of highly oriented lead titanate thin films prepared by sol-gel method. **Appl. Surf. Sci.**, Amsterdam, v.125, n.1, p.51-57, 1998.

LANCIOTTI JR., F.; PIZANI, P. S. ; CAMPOS, C. E. M.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E. Amorphization and grain size effect on milled PbTiO<sub>3</sub> studied by Raman scattering and visible photoluminescence emission. **Appl. Phys. A - Mat. Sci. & Proc.**, New York, v.74, n.6, p.787-789, 2002.

LANGLEY, R. H.; SCHMITZ, C. K.; LANGLEY, M. B. The synthesis and characterization of some fluoride perovskites - an undergraduate experiment in solid-state chemistry. **J. Chem. Educ.**, Washington, v.61, n.7, p.643-645, 1984.

LEITE, E. R. **Síntese de SrTiO<sub>3</sub> por precursores poliméricos e sua sinterização**. 1993, 114 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1993.

LEITE, E. R.; PARIS, E. C.; PONTES, F. M.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C. D.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI JR, F. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. **J. Mat. Sci.**, Dordrecht, v.38, n.6, p.1175-1178, 2003.

LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; LANCIOTTI JR, F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S. Photoluminescence of nanostructured PbTiO<sub>3</sub> processed by high-energy mechanical milling. **Appl. Phys. Lett.**, Melville, v.78, n.15, p.2148-2150, 2001.

LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: part II. Particle and agglomerate morphologies. **Ceram. Intern.**, Oxford, v.21, n.3, p.153-158, 1995.

- LEMOS, F. C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; MELO, D. M. A.; SILVA, A. O. Synthesis of nanocrystalline ytterbium modified  $\text{PbTiO}_3$ . **J. Sol. State Chem.**, San Diego, v.177, n.4-5, p.1542-1548, 2004.
- LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceram. Bull.**, Westerville, v.68, n.5, p.1002-1007, 1989.
- LIANG-SHENG, Q.; DONG-YAN, T.; XI-HE, Z.; HONG-GANG, F. FT-Raman spectroscopic study of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  nanocrystals. **Spectrosc. Lett.**, New York, v.34, n.2, p.159-165, 2001.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Quim. Nova**, São Paulo, v.22, n.1, p.104-109, 1999.
- LURIO, A.; BURNS, G. Vibrational modes in  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ceramics. **J. Appl. Phys.**, Melville, v.45, n.5, p.1986-1992, 1974.
- MENG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; DU, Z.; ZHU, Z.; ZOU, G. Photoluminescence in nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$ . **Phys. Lett. A**, Amsterdam, v.205, p.72-76, 1995.
- MENG, J.; ZOU, G.; MA, Y.; WANG, X.; ZHAO, M. Temperature-induced phase transition and morphotropic phase boundary in the nanocrystalline  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  system. **J. Phys. Cond. Matter.**, Bristol, v.6, p.6549-6556, 1994.
- MIR, J. M.; AGOSTINELLI, J. A. Optical thin films for waveguide applications. **J. Vac. Sci. Technol. A**, Woodbury, v.12, n.4, p.1439-1445, 1994.
- NASAR, R. S.; CERQUEIRA, M.; DUBOC, N.; LONGO, E.; VARELA, J. A. High sinterability of Ca-PZT, synthesized by polymeric and partial oxalate process. **J. Mat. Sci.**, Dordrecht, v.36, n.4, p.1001-1006, 2001.
- NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ultra fine  $\text{NaNbO}_3$  powder by use of polymeric precursors. **Mat. Lett.**, Amsterdam, v. 28, n.1-3, p.215-220, 1996.
- NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 324p.
- NUNES, M. S. J.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; DUBOC, N. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructural and ferroelectric properties of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  thin films prepared by the polymeric precursor method. **Mat. Lett.**, Amsterdam, v.49, n.6, p.365-370, 2001.
- ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; BOSCHI, T. M.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Origin of photoluminescence in  $\text{SrTiO}_3$ : a combined experimental and theoretical study. **J. Sol. State Chem.**, San Diego, v.177, p.3879-3885, 2004.

- PADILHA, A. F.; AMBRÓZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985. 190p.
- PAIVA-SANTOS, C. O. **Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios-X**. 1990, 153 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 1990.
- PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do método de Rietveld**. Araraquara: UNESP, 2002. 46 p.
- PARIS, E. C. **Estudo de pós cerâmicos de  $PbTiO_3$  utilizando-se o método dos precursores poliméricos**. 2000, 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2000.
- PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Synthesis of  $PbTiO_3$  by use of polymeric precursors. **Mat. Lett.**, Amsterdam, v.37, n.1-2, p.1-5, 1998.
- PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P.; VARELA, J. A. Photoluminescence of disordered ABO<sub>3</sub> perovskites. **Appl. Phys. Lett.**, Melville, v.77, n.6, p.824-826, 2000.
- 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  $Pb(Zr,Ti)O_3$  thin films by soft chemical route. **J. Europ. Ceram. Soc.**, Oxford, v.24, n.10-11, 2004.
- PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in  $CaTiO_3$ . **Mat. Chem. Phys.**, Lausanne, v.78, n.1, p.227-233, 2002.
- PONTES, F. M.; PONTES, D. S. L.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SANTOS, E. M. S.; MERGULHÃO, S.; CHIQUITO, A.; PIZANI, P. S.; LANCIOTTI JR., F.; BOSCHI, T. M.; VARELA, J. A. Influence of Ca concentration on the electric, morphological, and structural properties of  $(Pb,Ca)TiO_3$  thin films. **J. Appl. Phys.**, Melville, v.91, n.10, p.6650-6655, 2002.
- PREDA, L.; COURSELLE, L.; DESPAX, B.; BANDET, J.; IANCULESCU, A. Structural characteristics of RF-sputtered  $BaTiO_3$  thin films. **Thin Sol. Films**, Lausanne, v.389, n.1-2, p.43-50, 2001.
- QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Sythesis and sintering of  $ZrO_2-CeO_2$  powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **J. Mat. Sci.**, Dordrecht, v.36, n.15, p.3825-3830, 2001.
- RANGEL, J. H. G. **Síntese e caracterização de filmes finos de  $PbLaTiO_3$  para aplicação óptica**. 2001, 139 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2001.

- SALEHI, A.; GHOLIZADE, M. Gas-sensing properties of indium-doped SnO<sub>2</sub> thin films with variations in indium concentration. **Sens. and Act. B**, Lausanne, v.89, n.1-2, p.173-179, 2003.
- SANI, A.; HANFLAND, M.; LEVY, D. Pressure and temperature dependence of the ferroelectric-paraelectric phase transition in PbTiO<sub>3</sub>. **J. Sol. State Chem.**, San Diego, v.167, p.446-452, 2002.
- SANJURJO, J. A.; LÓPEZ-CRUZ, E.; BURNS, G. High-pressure Raman study of zone-center phonons in PbTiO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B.**, College PK, v.28, n.12, p.7260-7268, 1983.
- SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, São Paulo, v.39, n.259, p.11-16, 1993.
- SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic materials. **Acta Mat.**, Oxford, v.48, n.1, p.151-178, 2000.
- SHEPPARD, L. M. Advances in processing of ferroelectric thin films. **Ceram. Bull.**, Westerville, v.71, n.1, p.85-95, 1992.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry**. New York: Oxford University Press, 1994. 819 p.
- SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (Massachusetts). Maggio P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U. S. Patent N<sup>o</sup> 3330697, 11 de julho de 1967.
- TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified resin intermediate processing of perovskites.2.processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders. **J. Mat. Res.**, Pittsburgh, v.7, n.2, p.511-519, 1992.
- TANG, X. G.; ZHOU, Q. F.; ZHANG, J. X. Raman scattering investigation of the phase transition in nanocrystalline (Pb,Ca,La)TiO<sub>3</sub>. **J. Appl. Phys.**, Woodbury, v. 86, n.9, p.5194-5197,1999.
- TAVARES, E. C. S. **Estudo das propriedades vibracionais de cerâmicas ferroelétricas de Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>**. 1997, 101 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1997.
- VLACK, L. H. V. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 318p.
- VLACK, L. H. V. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. São Paulo: Campos, 1984. 567p.

WANG, X.; HELMERSSON, U.; MADSEN, L. D.; IVANOV, I. P.; MÜNGER, P.; RUDNER, S.; HJÖRVARSSON, B.; SUNDGREN, J.- E. Composition, structure, and dielectric tunability of epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. **J. Vac. Sci. Technol. A**, Woodbury, v.17, n.2, p.564-569, 1999.

WARREN, B. E. **X-ray diffraction**. New York: Dover, 1969. 381p.

WONG, K. -Y. T.; BRENDAN, J. K.; HOWARD, C. J.; HUNTER, B. A.; Crystal structure and phase transitions in the SrTiO<sub>3</sub>-SrZrO<sub>3</sub> solid solution. **J. Sol. State Chem.**, San Diego, v.156, n.2, p.255-263, 2001.

XING, X.; CHEN, J.; DENG, J.; LIU, G. Solid solution Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> and its thermal expansion. **J. Alloys and Comp.**, Lausanne, v.360, p.286-289, 2003.

YANG, W. J.; CHOA, Y.- H.; SEKINO, T.; SHIM, K. B.; NIIHARA K.; AUH, K. H. Structural characteristics of diamond-like nanocomposite films. **Mat. Lett.**, Amsterdam, v.43, n.3, p.1-6, 2003.

YU, T.; CHEN, Y.- F.; ZHU, Y.- Y.; LIU, Z.- G.; MING, N.- B.; WU, X.- S. Acoustic property of PbTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayer structures prepared by MOCVD and PLD methods. **Appl. Surf. Sci.**, Amsterdam, v.139, p.609-612, 1999.

ZANETTI, S. M. **Filmes finos de SrTiO<sub>3</sub> obtidos através de precursores poliméricos**. 1997, 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1997.

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**. 2001, 100 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2001a.

ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation of ferroelectric bi-layered thin films using the modified polymeric precursor method. **Mat. Res.**, São Carlos, v.4, n.3, p.157-162, 2001.

ZANETTI, S. M.; SANTIAGO, E. I.; BULHÕES, L. O. S.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Preparation and characterization of nanosized SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> powder by the combustion synthesis. **Mat. Lett.**, Amsterdam, v.57, n.19, p.2812-2816, 2003.

ZHAO, B.; SUN, Z. Y.; SHI, K.; YANG, J.; SUN, Y. P.; HAN, Z. H. Preparation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films by MOD method using trifluoroacetate as precursor. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v.386, p.342-347, 2003.

ZHOU, Q. F.; CHAN, H. L. W.; ZHANG, Q. Q.; CHOY, C. L. Raman spectra and structural phase transition in nanocrystalline lead lanthanum titanate. **J. Appl. Phys.**, Melville, v.89, n.12, p.8121-8126, 2001.