

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

Tese de Doutorado

Novo enfoque no estudo da transição de
fase composicional da solução sólida
ferroelétrica $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$

Poty Rodrigues de Lucena

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela
Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos, SP – 2007

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

Tese de Doutorado

Novo enfoque no estudo da transição de
fase composicional da solução sólida
ferroelétrica $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$

Poty Rodrigues de Lucena

Tese apresentada ao Programa de
Pós Graduação em Química da
Universidade Federal de São Car-
los como requisito parcial para
obtenção do título de **Doutor
em Química** (área de concen-
tração **Físico-Química**)

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela
Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos, SP – 2007

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

L935ne

Lucena, Poty Rodrigues de.

Novo enfoque no estudo da transição de fase
composicional da solução sólida ferroelétrica (Pb,Ca)TiO₃ /
Poty Rodrigues de Lucena. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
90 f.

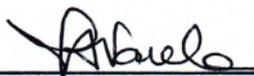
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2006.

1. Físico-química. 2. Transição de fase. 3. Materiais
ferroelétricos. 4. Método de Pechini. 5. (Pb,Ca)TiO₃. I.
Título.

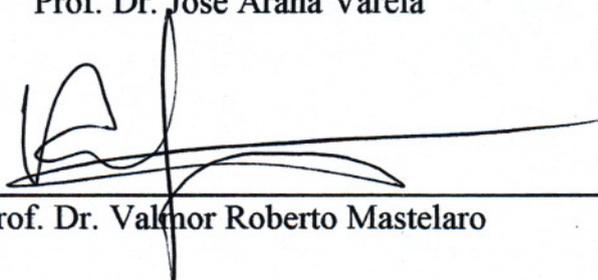
CDD: 541.3 (20^a)

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

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Poty Rodrigues de Lucena realizado em 13 de novembro de 2006:



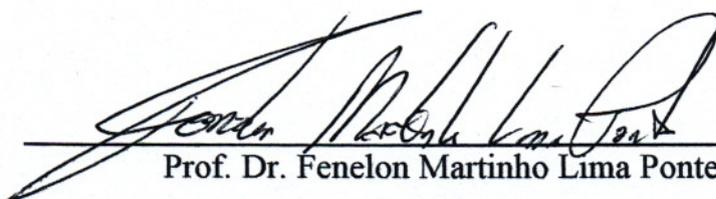
Prof. Dr. José Arana Varela



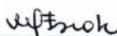
Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro



Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes



Profa. Dra. Márcia Tsuyama Escote

"A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e arte. O homem que desconhece esse encanto, incapaz de sentir admiração e estupefação, esse já está, por assim dizer, morto e tem os olhos extintos".

A. Einstein

Para Isabele.

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Dr. José Arana Varela, pela orientação e desafio proposto no projeto de pesquisa, e pelo importante apoio durante o decurso do doutorado. Aos Professores Dr. José A. Eiras, Dr. Edson Roberto Leite, Dr. Fenelon Martinho Pontes e Dra. Márcia Tsuyama Escote pelas importantes contribuições na resolução de problemas e discussão dos resultados. Ao grande amigo Dr. Sérgio Ricardo Lázaro pela importante parceria científica, que sem ela esse trabalho não se realizaria e que com certeza prosseguirá por muitos anos.

Agradeço ao Professor Elson Longo que me desafiou a ser um cidadão do mundo, que me deu liberdade e independência durante todos os anos em que me orientou. Agradeço pela sua confiança, simplicidade, seu companheirismo e incentivo, pela sua ambição e amizade. Seu constante espírito de luta e paixão pela busca científica, servem-me como combustível da imaginação. Sinto-me honrado em conhecê-lo e de ter a oportunidade de conhecer suas idéias.

A todos os amigos do LIEC. Em especial ao Presley, Adeilton e Neftalí, pelos valiosos conselhos e discussões, que até hoje tenho me valido deles. À Cris Vila, Cristiano Morita, Marcelo Zampieri, Alemão, Salgado, Caue Ribeiro, Francine, Vivi, Orlandi, Alexandre Lanfredi, Laécios e muitos outros colegas de laboratório pela amizade. Aos meus alunos de iniciação científica Larissa Moraes, Rafael Pastel e Carolina Tamura, e de estágio Ricardo e Rafael, com eles mais aprendi do que ensinei. Aos técnicos e funcionários do LIEC, Joãozinho, Rorivaldo, Dani, Ismael, Eric, Tiago Astroman e Madalena, pela mão sempre estendida. Ao Lincoln, Sabazinho, Tiago e a todos os amigos do departamento de química da UFSCar.

À FAPESP, que me auxiliou no trabalho - tanto através da bolsa, quanto por seu apoio através do Cepid - CMDMC.

À minha família, que sempre me apoiou e não deixou que nada me abatesse. E em especial a minha esposa, Isabele, que sempre esteve do meu lado lutando contra a distância e a saudade, me dando a confiança e o amor que faz de um homem um grande homem.

Por fim, a todos que de alguma forma ajudaram para que tudo isso desse certo.

Resumo

NOVO ENFOQUE NO ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE COMPOSICIONAL DA SOLUÇÃO SÓLIDA FERROELÉTRICA (Pb,Ca)TiO₃

Os materiais ferroelétricos possuem uma vasta aplicação na indústria moderna como dispositivos de armazenamento de informação. Muitos destes materiais, como os óxidos ferroelétricos da classe ABO₃, possuem transições de fase estrutural com a variação da concentração dos cátions modificadores de rede ("A"). O objetivo deste trabalho foi estudar a transição de fase composicional tetragonal-cúbica da solução sólida ferroelétrica (Pb,Ca)TiO₃ sob o ponto de vista experimental e teórico. Os pós e filmes finos foram obtidos a partir do método dos precursores poliméricos e caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, medidas elétricas de capacitância *vs* voltagem e capacitância *vs* frequência dos filmes finos. Os resultados teóricos foram obtidos por cálculos mecânico-quânticos periódicos da estrutura (Pb,Ca)TiO₃ em diferentes composições, utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) para o cálculo no programa CRYSTAL98[®]. A comparação de dados teóricos e experimentais sugerem que a solução sólida parte de uma estrutura tetragonal ferroelétrica para uma estrutura cúbica paraelétrica com o aumento da concentração relativa de cálcio na solução sólida e que, embora cúbica em concentrações relativas de cálcio acima de 40%, a estrutura perovisquita mantém uma desordem local do átomo de titânio central na direção perpendicular ao eixo *z*, que pode ser confirmada pela manutenção de picos característicos no espectro Raman dos pós na estrutura de maior simetria. Os resultados teóricos indicam que a ligação Ti-O possui uma grande influência na distribuição de densidade eletrônica. Os resultados de difração de raios X dos óxidos (Pb,Ca)TiO₃ indicam que a intensidade relativa de difração dos planos que definem uma estrutura tetragonal diminuem com aumento da concentração relativa de cálcio na estrutura (aumento de simetria) obedecendo uma equação de decaimento exponencial de primeira ordem. As medidas ferroelétricas nos filmes finos apontam uma diminuição no valor da permissividade dielétrica relativa com o aumento de cálcio na rede do PbTiO₃ devido a mudança estrutural provocada pela incorporação do cátion alcalino. Os filmes finos apresentaram a formação de cargas espaciais, observadas na degradação das medidas de capacitância *vs* voltagem em baixa frequência de aplicação do campo elétrico.

Abstract

A NEW FOCUS ON THE COMPOSITIONAL PHASE TRANSITION STUDY OF THE (Pb,Ca)TiO₃ FERROELECTRIC SOLID SOLUTION

Ferroelectric materials have a vast application in modern industry as data storage devices. Some of these materials, as the ferroelectric oxides class ABO₃, have phase transitions with the alteration of the lattice modifiers concentration ("A"). The aim of this work was to study the tetragonal to cubic phase transition in (Pb,Ca)TiO₃ ferroelectric solid solution with an experimental and theoretical viewpoint. The powders and thin films were achieved by the polymeric precursor method and characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, capacitance *vs* voltage and capacitance *vs* frequency electrical measurements on thin films. The theoretical results were obtained by periodic quantum-mechanical calculations of (Pb,Ca)TiO₃ structure in discrete compositions, applying the density functional theory (DFT) for the calculations in CRYSTAL98[®] code. The comparison of theoretical and experimental results pointed that the solid solution starts from a ferroelectric tetragonal structure to a paraelectric cubic structure with the increase of calcium relative content and, albeit cubic in calcium concentrations above 40%, the perovskite structure conserves a local disorder of titanium atoms in the perpendicular direction relative to the unit cell *z* axis. This local disorder was confirmed by the appearance of characteristic vibrational modes in the Raman spectrum of the oxide powders of the higher symmetry. The theoretical results suggest that Ti-O bonds in the oxides possess a great influence in the unit cell electronic densities distribution. The X-ray diffraction profiles of (Pb,Ca)TiO₃ reveal that the relative intensities of (hkl) planes of tetragonal structure obey a first order exponential decay function with the increase of calcium concentration on the PbTiO₃ structure. The ferroelectric experiments in thin films show a decrease of relative dielectric permittivity with calcium incorporation due to the structural modifications imposed by alkaline cation increase. The thin films displayed formation of space charges, perceived in the degradation of capacitance *vs* voltage profile in low application frequencies of the reversal electric field.

Publicações

- de Lázaro, S.R.; **de Lucena, P.R.**; Sambrano, J.R.; Pizani, S.; Beltrán, A.; Varela, J.A.; Longo E. Morphotropic phase transition of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ solid solution: A theoretical and experimental approach. *Physical Review B*, v. 75, p. 1444111, 2007.
- Carreño, N.L.V; Garcia, I.T.S.; Leite, E.R.; Longo, E.; **de Lucena, P.R.**; Carreño, L.S.S.M.; Barreto, L.S.; Santos, R.C.F.A. Catalyst Nanocomposites Templates of Carbon Nanoribbons, Nanospheres and Nanotubes. *Materials Letters*, v. 61, p. 3341-3344, 2007.
- **de Lucena, P. R.**; Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Longo, E.; Pizani, P. S.; Varela, J. A. . Photoluminescence: A probe for short, medium and long-range self-organization order in ZrTiO_4 oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 3971-3976, 2006.
- Anicete-Santos, M.; **de Lucena, P.R.**; Pizani, P.S.; Leite, E.R.; Varela, J.A.; Longo, E. . The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ thin films. *Chemical Physics*, v. 316, p. 260-266, 2005.
- **de Lucena, P.R.**; Pessoa-Neto, O.D.; Santos, I.M.G.; Souza, A.G.; Longo, E.; Varela, J.A. . Synthesis by the polymeric precursor method and characterization of undoped and Sn, Cr and V-doped ZrTiO_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 397, p. 255-259, 2005.
- Maciel, A.P.; Carreño, N.L.V.; **de Lucena, P.R.**; Leite, E.R.; Longo, E.; Fajardo, H.V.; Valentini, A.; Probst, L.F.D. . Processing effects of rare earth-doped tin oxides on the synthesis of methyl vinyl ketone. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 81, p. 211-217, 2004.
- **de Lucena, P.R.**; Pontes, F.M.; Pinheiro, C.D.; Longo, E.; Pizani, P.S.; Lázaro, S.; Souza, A.G.; Santos, I.M.G. . Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. *Cerâmica, Brasil*, v. 50, p. 314, 2003.

Lista de Tabelas

1.1	Atuais fabricantes e o material ferroelétrico utilizado na linha de produção de FRAM.	25
4.1	Constantes de rede do sistema óxido $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	49
4.2	Parâmetros de rede da solução sólida	52
4.3	Cargas de Mulliken (em $ e $) dos átomos da cela unitária.	58
4.4	Recobrimento populacional ($m e $) para as ligações Ti-O, Pb-O e Ca-O.	60
4.5	Intensidades integradas dos picos de difração dos pós da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x=0, 0,25$ e $0,50$	65
4.6	Parâmetros obtidos a partir da regressão exponencial.	67
4.7	Intensidade integrada calculada.	68
4.8	Intensidades relativas calculadas.	68
4.9	Conformidade relativa da espessura dos filmes e constante dielétrica aproximada.	71

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina da perovisquita do PbTiO_3	16
1.2	Paredes de domínios	19
1.3	Histerese Ferroelétrica	20
1.4	Transição de fase do PbTiO_3 em função do aumento da temperatura.	22
1.5	Variação da relação de parâmetros de rede c/a do PbTiO_3 em função do aumento da concentração de Ca^{2+}	23
1.6	Demanda de mercado	25
1.7	Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de células de memória 2T2C (Fujitsu [®]) e 1T1C (Samsung). . . .	27
1.8	Ilustração da cadeia formada pela poliesterificação entre o etileno glicol e os citratos metálicos e possível ramificação. . .	31
1.9	Poliedro de coordenação octaédrica TiO_6 em uma estrutura perovisquita.	31
1.10	classificação dos filmes finos conforme nível de ordenamento estrutural.	33
3.1	Modelos das celas unitárias da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.	38
3.2	Filme fino ferroelétrico com eletrodo de base de platina	42
3.3	Eletrodo de ouro	43
3.4	Contatos elétricos para a aplicação do campo elétrico no capacitor ferroelétrico.	45
4.1	Difratograma teórico e experimental	50
4.2	Decomposição dos picos (001) e (100) do difratograma do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$	51
4.3	Espectro Raman para a solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	53
4.4	Representação de Freire.	54
4.5	Deslocamento dos picos Raman	54
4.6	Estrutura de bandas para a solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. . .	56
4.7	Curva de densidade dos estados eletrônicos.	57
4.8	Difratogramas de raios X dos filmes finos depositados em substratos de Si/Pt.	60

4.9	Difratogramas dos filmes finos da solução sólida $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$, grafados com o padrão de difração da estrutura tetragonal.	62
4.10	Difratogramas de raios X dos pós da solução sólida $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, $x=0, 0,25$ e $0,50$	64
4.11	Regressão exponencial dos dados de intensidade integrada. . .	66
4.12	Intensidades integradas calculadas para as composições $x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ da solução sólida $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$	67
4.13	Comportamento da constante dielétrica em função do aumento da frequência dos filmes finos ferroelétricos $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ depositados em substratos de Si/Pt.	69
4.14	Comportamento da permissividade dielétrica relativa (ξ) e perda dielétrica em função do aumento da frequência dos filmes finos ferroelétricos $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ depositados em substratos de Si/Pt.	71
4.15	Distribuição relativa do número de eletrodos medidos em função da variação da permissividade dielétrica relativa. . . .	72
4.16	Permissividade dielétrica relativa em relação a variação bipolar do potencial elétrico (ξ X V) aplicado nos filmes finos $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ depositados em substratos de Si/Pt.	73
4.17	Influência das cargas espaciais na reversão da polarização dos filmes finos.	75
4.18	Perfil da polarização em função do campo elétrico para alguns tipos de dispositivos.	76
4.19	Perfil da polarização em função da voltagem para o filme fino $Pb_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$	77

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Ferroeletricidade	15
1.2	Transição de fase em materiais ferroelétricos	21
1.3	Memórias ferroelétricas de acesso aleatório - FRAM	23
1.3.1	Mercado Mundial	24
1.3.2	Processo de Fabricação	26
1.4	Método dos Precursores Poliméricos	29
2	Objetivos	35
3	Materiais e Métodos	37
3.1	Métodos Computacionais e Modelos	38
3.2	Métodos de Síntese	39
3.2.1	Citrato de Titânio	39
3.2.2	Síntese dos precursores químicos para a obtenção de pós e filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	40
3.2.3	Pós de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	40
3.2.4	Filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	41
3.3	Caracterização	44
3.3.1	Espectroscopia Raman	44
3.3.2	Difração de Raios X	44
3.3.3	Caracterização elétrica	45
4	Resultados e discussão	47
4.1	Estudo teórico-experimental do sistema óxido $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$	48
4.1.1	Correlação entre as propriedades estruturais obtidas por difração de raios X e cálculos ab initio	48
4.1.2	Espectro Raman: A desordem em curto alcance	52
4.1.3	Estrutura de Bandas e Densidade dos Estados (DOS)	55
4.1.4	Cargas de Mulliken	58
4.1.5	Recobrimento Populacional	59
4.2	Filmes finos ferroelétricos	60
4.2.1	Caracterização estrutural e morfológica	60

4.2.2	Modelo Empírico	63
4.2.3	Caracterização elétrica	68
5	Conclusões	79
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	81
	Bibliografia	90

Capítulo 1

Introdução

1.1 Ferroeletricidade

A ferroeletricidade é uma propriedade que ocorre naturalmente em materiais piezoelétricos que exibem uma polarização macroscópica espontânea que pode ser revertida entre dois estados estáveis pela ação de um campo elétrico.¹ Os materiais ferroelétricos exibem uma grande quantidade de propriedades funcionais que incluem a piezoeletricidade, a reversão da polarização, atividade óptica não-linear, piroeletricidade e o comportamento dielétrico não-linear. Estas propriedades são indispensáveis para aplicação dos materiais ferroelétricos em dispositivos eletrônicos como sensores, atuadores eletro-ativos, detectores de infravermelho, filtros de fase para microondas e memórias não-voláteis.²

A ferroeletricidade foi observada pela primeira vez em 1920 por Valesek³ em cristais obtidos por recristalização de sais de sódio, potássio e fósforo, o sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio tetra hidratado, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Inicialmente este fenômeno foi tratado como Seignetteletricidade em homenagem ao químico francês Seignette que descobriu em 1665 o sal de Rochelle na cidade de La Rochelle, França. O termo ferroeletricidade não era comumente utilizado até o início da década de 40.

Em 1930, dois cientistas americanos Sawyer e Tower escreveram em seu artigo sobre o sal de Rochelle: "O material piezoelétrico mais ativo entre todas as substâncias cristalinas". Neste artigo demonstravam pela primeira vez o circuito utilizado até hoje para se avaliar as propriedades elétricas de um material ferroelétrico.⁴

Em 1935 a primeira série de cristais ferroelétricos foi isolada a partir de fosfatos e arsenatos dos quais o KDP (fosfato dihidrogenado de potássio, KH_2PO_4) era o principal exemplo.^{5,6} Após a descoberta do KDP, os cristais ferroelétricos foram tratados como raridades da natureza e sua origem associada à existência de ligações de hidrogênio na estrutura dos cristais.

A descoberta do óxido ferroelétrico BaTiO_3 ocorreu no auge da segunda guerra mundial como resultado de uma busca por materiais dielétricos capazes de substituir a mica em 1945.⁷ Neste momento, a hipótese da ligação de hidrogênio foi abandonada e substituída pela dependência da ferroeletricidade à estrutura do óxido.

A partir desta descoberta, a atividade ferroelétrica foi observada em outros óxidos com estruturas semelhantes ao BaTiO_3 , obtidos em geral por mistura física de óxidos em composições variadas como as perovisquitas de fórmula geral ABO_3 , KNbO_3 e KTaO_3 ,⁸ LiTaO_3 e LiNbO_3 ^{9,10} e o PbTiO_3 .¹¹

O PbTiO_3 , titanato de chumbo, possui uma estrutura perovisquita de fase tetragonal ferroelétrica à temperatura ambiente (Figura 1.1) com os átomos de chumbo nos vértices e de titânio no centro de um tetraedro, coordenado à seis átomos de oxigênio, que ocupam as faces do tetraedro.^{12,13} Nesta

configuração a estrutura não centro-simétrica produz uma distribuição de carga desigual, promovendo o aparecimento de um momento de dipolo.¹⁴ Na temperatura de 490 °C o PbTiO_3 apresenta uma transição de fase tetragonal-cúbica, formando uma estrutura centro simétrica. Nesta configuração o momento de dipolo se redistribui de modo a compensar o desbalanço de carga na cela unitária. Na estrutura cúbica o PbTiO_3 perde a propriedade ferroelétrica formando uma estrutura paraelétrica.

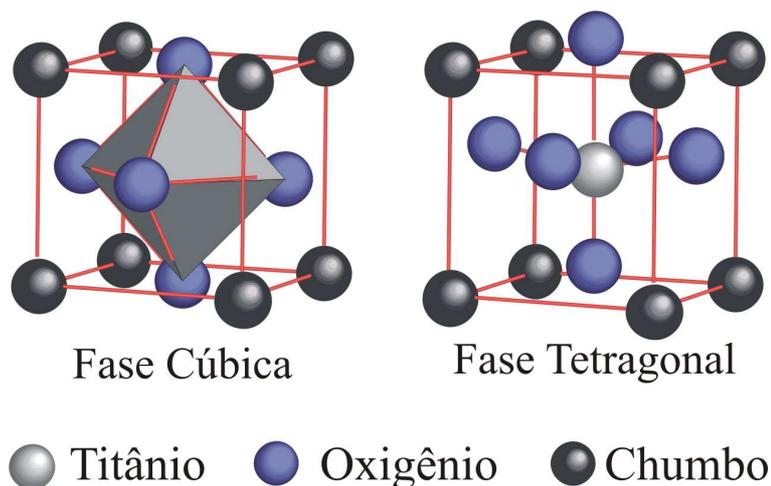


Figura 1.1: Estrutura cristalina da perovisquita do PbTiO_3 ; Fase cúbica paraelétrica de alta temperatura e fase tetragonal ferroelétrica a temperatura ambiente.

Em 1950, a crescente demanda por memórias de computadores de alta capacidade fez surgir a pesquisa em materiais ferroelétricos pois a polarização estável em dois estados oferecia uma aplicação potencial para memórias binárias. Neste momento as memórias magnéticas e semicondutores se tornaram uma alternativa mais viável para a produção em larga escala e somente a partir de 1980 com o desenvolvimento de várias das técnicas de preparação e deposição de filmes finos, um grande esforço foi tomado para a integração de semicondutores aos materiais ferroelétricos para o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos, que afetaram profundamente a evolução da indústria eletrônica.¹⁵

A aplicação de materiais ferroelétricos na indústria eletrônica motivou o desenvolvimento de diversos métodos de síntese e crescimento de filmes finos ferroelétricos,^{16,17} onde se faz necessário a deposição de camadas muito finas e homogêneas de óxidos cerâmicos. Algumas técnicas modernas de obtenção de filmes finos cerâmicos utilizam métodos físicos como, por exemplo, epitaxia de feixe molecular (molecular beam epitaxy), sputtering, ablação a laser pulsado (pulsed laser ablation), e químicos como a deposição de vapor químico e deposição de resinas poliméricas (dip-coating), por exemplo.¹⁸ Dentre estes métodos, a deposição de química de resinas poliméricas vem despontando na literatura devido a simplicidade do processo e o controle estequiométrico apurado. Recentemente Pontes e outros autores obtiveram altas constantes

dielétricas em filmes finos orientados produzidos com esta técnica e sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (MPP).^{19,20,21}

As composições BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 e PbZrO_3 são largamente estudadas no desenvolvimento tecnológico de materiais cerâmicos. Estes materiais podem prontamente formar soluções sólidas entre eles, além de outros óxidos, promovendo uma variedade enorme de composições com propriedades ferroelétricas. A capacidade de modificar a transição de fase, a magnitude da polarização espontânea, as constantes piezoelétricas e piezoelétricas e os coeficientes de expansão térmica destes materiais contribui para a grande versatilidade na aplicação e no desenvolvimento de dispositivos ferroelétricos.¹⁴

O papel dos dopantes nas cerâmicas ferroelétricas vem sendo estudado largamente com o intuito de correlacionar propriedades estruturais com propriedades ferroelétricas. Neste contexto, o tratamento teórico de materiais cerâmicos, alvo de inúmeras pesquisas no decorrer dos últimos anos, possui importância fundamental na formação de conceitos, estudo das propriedades elétricas e estruturais em ciência e engenharia dos materiais. O tratamento teórico é voltado à modelagem de estruturas e propriedades utilizando os principais princípios da Física e da Química do estado sólido, auxiliando o desenvolvimento de novos materiais e aplicações, tais como: catalisadores, células solares, capacitores, sensores de gases, memórias ferroelétricas entre outros. Os modelos de estruturas moleculares fazem uso de conceitos como parâmetros de rede, coordenadas internas, ângulos, grupo de simetria espacial e átomos para definição do sistema a ser investigado.²² A partir desses dados e da descrição da distribuição eletrônica e de energia dos átomos, ou seja, os conjuntos de base, o programa utiliza as operações de simetria, permitidas pelo grupo espacial, para o cálculo da estrutura eletrônica do material. Um modelo finito ou cluster poder ser entendido como um pequeno número de átomos que representem de modo mais adequado à região do sólido que se pretenda estudar.²³ A grande vantagem deste método é a obtenção de parâmetros estruturais e eletrônicos de uma composição utilizando os princípios estabelecidos nos na química quântica, como por exemplo na utilização dos métodos Hartree-Fock e da teoria do funcional de densidade (DFT).²⁴ Em conseqüência, é possível estudar tanto o estado fundamental como estados excitados considerando que o caráter físico destes estados deve ser essencialmente local. Para modelos periódicos existe a necessidade de se aplicar a simetria translacional para estudar a ordem a longo alcance. Nesse modelo a simetria translacional é baseada na célula unitária e nas operações de simetria dos 230 grupos espaciais das 14 redes de Bravais. A repetição ordenada dessa célula unitária por um determinado grupo espacial gera o sistema cristalino de interesse.

O PbTiO_3 tem sido largamente utilizado em dispositivos ferroelétricos e possui uma grande distorção tetragonal. A distorção tetragonal é a vari-

ação do valor da relação entre os parâmetros c e a da estrutura com a temperatura. Como resultado da alta tetragonalidade, o resfriamento a partir de temperaturas de sinterização acima de 500 °C, desenvolve fraturas nos corpos cerâmicos, tornando-os frágeis. Esta característica tem limitado a utilização de PbTiO_3 puro em corpos cerâmicos expostos à variação de temperatura. Para contornar este problema, vários dopantes têm sido utilizados com sucesso para reduzir a alta tetragonalidade do PbTiO_3 à temperatura ambiente, o que faz a fabricação de cerâmicas densas possível.²⁵ Entre vários aditivos utilizados, as cerâmicas mais úteis são obtidas quando Pb^{2+} é parcialmente substituído por Ca^{2+} .^{26,27} O PbTiO_3 modificado com Ca^{2+} , ou seja, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ tem encontrado diversas aplicações comerciais em que é necessário um alto valor do coeficiente piezoelétrico. Este sistema apresenta resposta piezoelétrica ideal para aplicações em diagnósticos médicos por ultra-som.^{28,29} As propriedades ferroelétricas e piezoelétricas do $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (PCT) dependem da estrutura cristalina, que varia em função da concentração de Ca^{2+} .³⁰ É de senso comum que a estrutura do PCT é tetragonal para $0 \leq x < 0,40$, no entanto existem dúvidas sobre a estrutura real para composições com $x \geq 0,40$. Sawaguchi e colaboradores²⁶ em um antigo trabalho de difração de raios X, propuseram que a estrutura do PCT se torna cúbica para $x > 0,40$. Goo e colaboradores³¹ relataram com base em medidas de microscopia eletrônica de transmissão que a estrutura de domínios característica do PbTiO_3 de fase tetragonal desaparece em $x \geq 0,40$. Alguns autores^{32,33} revelaram que a presença de picos característicos de superestrutura do PCT emergem em $0,40 \leq x \leq 0,60$ e sugerem a formação de um ordenamento 1:1 dos íons de Ca^{2+} e Pb^{2+} em planos alternados.

Na ausência de uma força externa, a direção da polarização espontânea em um cristal ferroelétrico ideal pode surgir com probabilidade igual em várias direções cristalográficas de uma fase protótipo (paraelétrica). Após a transição para um estado ferroelétrico, o cristal se divide em regiões que diferem pela direção da polarização espontânea. As regiões do cristal com uma polarização espontânea uniformemente orientada são chamadas de domínios ferroelétricos³⁴. A região entre dois domínios é chamada de parede de domínio. Se as paredes de domínio separam diferentes orientações dos vetores de polarização e de deformação estrutural espontânea, elas são chamadas paredes de domínio ferroelétrico³⁵.

Os domínios ferroelétricos se formam para minimizar a energia eletrostática dos campos de despolarização e a energia elástica associada aos confinamentos mecânicos em que os materiais ferroelétricos são sujeitos durante a transição da fase paraelétrica para uma fase ferroelétrica. Os campos de despolarização surgem sempre que uma distribuição não homogênea de polarização espontânea aparece, como, por exemplo, durante a formação da uma

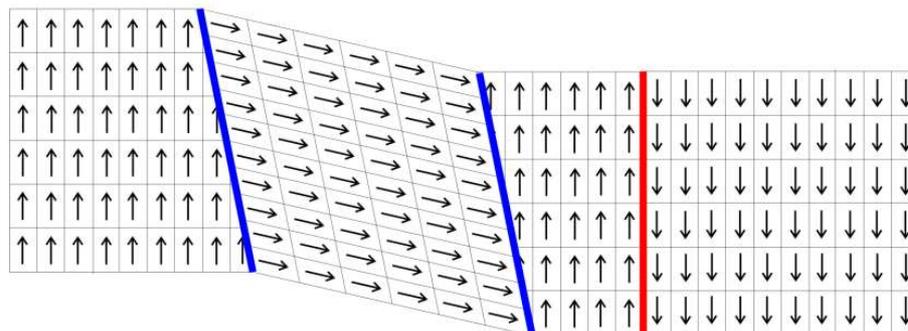


Figura 1.2: Paredes de domínios de 90° (linha azul) e de 180° (linha vermelha) em óxidos ferroelétricos de estrutura perovisquita.

fase ferroelétrica³⁶.

A estrutura de domínios que se desenvolve em cristais da classe perovisquita é bem conhecida. A polarização espontânea pode ser orientada somente ao longo dos três sentidos cristalográficos mutuamente perpendiculares (na fase tetragonal). Isso forma dois tipos de paredes de domínio: paredes que separam domínios com orientação de polarização opostas (paredes de 180°), e aquelas que separam regiões com a polarização mutuamente perpendiculares (paredes de 90°). As paredes de 90° são paredes domínio ferroelétrico e ferroelástico, pois separam regiões com diferentes orientações de polarização e de deformação estrutural³⁷.

A estrutura dos domínios ferroelétricos é um fator determinante nas propriedades de um material ferroelétrico, junto com a nucleação de domínios e a mobilidade das paredes. A forma como o material se divide em domínios na formação de fase ferroelétrica depende muito das condições elétricas e mecânicas impostas à amostra, bem como a natureza da amostra em si.

Em diversos dispositivos os materiais cerâmicos encontram situações em que a aplicação de uma tensão, seja ela mecânica ou elétrica, é necessária para se produzir o efeito desejado para que o dispositivo tenha pleno funcionamento. Ferroelétricos são materiais que possuem uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo que pode ser revertida constantemente pela aplicação de um campo elétrico¹⁴. O desenvolvimento de dispositivos baseados na operação de memórias ferroelétricas depende profundamente do estudo da propriedade ferroelétrica em óxidos dispostos na forma de filmes finos cerâmicos^{38,39,40}. E como em todo material que sofre uma aplicação constante de tensões, os filmes finos ferroelétricos, quando expostos à longos ciclos de reversão da polarização, desenvolvem a fadiga ferroelétrica^{41,42,43}. A fadiga ferroelétrica é diminuição da capacidade de armazenamento de carga com o aumento do número de ciclos de reversão da polarização⁴⁴.

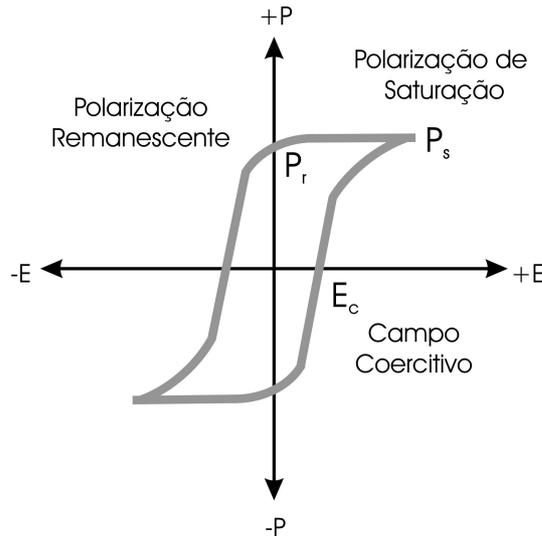


Figura 1.3: Curva de histerese ferroelétrica. P_s - polarização de saturação; P_r - Polarização remanescente; E_c - Campo coercitivo (E_c).

Sob ação de um campo elétrico, um capacitor ferroelétrico, em geral, apresenta uma curva de histerese ferroelétrica que relaciona a polarização total ao campo aplicado (figura 1.3). A polarização de saturação (P_s) é o valor da polarização máxima alcançada pelo material ferroelétrico em função do campo elétrico aplicado. A polarização remanescente (P_r) é a polarização espontânea obtida quando o campo elétrico é retirado do capacitor ($E = 0$) e o campo coercitivo (E_c) é o campo necessário para que se inicie o processo de alinhamento dos domínios ferroelétricos para atingir uma polarização do dispositivo.

A condição básica para a operação prolongada de um dispositivo eletrônico que utiliza a ferroeletricidade como propriedade fundamental é a reversão da polarização após vários ciclos de operação, ou seja, a polarização macroscópica do ferroelétrico deve permanecer inalterada mesmo depois da aplicação de muitos ciclos de reversão de um campo elétrico bipolar ($> 10^{12}$). Este problema representa hoje um dos maiores desafios dos dispositivos que utilizam estes materiais⁴¹.

Dar-se o nome de fadiga ferroelétrica à diminuição da polarização macroscópica de um ferroelétrico, P_{total} , com o aumento do número de ciclos de chaveamento (ou reversão) da polarização (N) pela aplicação de um campo elétrico bipolar (Equação 1.1)⁴¹.

$$\frac{\partial P_{total}}{\partial N} < 0 \quad (1.1)$$

Qualquer dispositivo que opere com chaveamento da polarização espontânea está sujeita à fadiga, no entanto a grande preocupação hoje com esse problema é principalmente em memórias de acesso que operam em frequência de leitura maior que 10^7 Hz, assim atingindo maior número de ciclos de re-

versão da polarização em menor tempo⁴⁴. O aumento do número de ciclos de reversão materiais ferroelétricos produz uma diminuição da polarização total. Entretanto a polarização espontânea na célula unitária de um material ferroelétrico permanece constante⁴⁵. Dessa forma, a fadiga ferroelétrica é um efeito macroscópico que degrada as propriedades do material pela dinâmica de reversão dos domínios. A polarização espontânea microscópica gera uma polarização macroscópica muito mais pela orientação desses dipolos, e por consequência dos domínios, do que propriamente pela magnitude da polarização cada um individualmente^{41,46}.

1.2 Transição de fase em materiais ferroelétricos

Dependendo de sua geometria, os cristais podem ser classificados em sete sistemas: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e cúbico. Estes sistemas podem ser subdivididos em grupos pontuais (classes cristalinas) de acordo com a simetria da cela unitária. Existem 32 classes cristalinas e dessas 11 possuem centro de simetria, dessa forma são não polares. Se uma deformação (*stress*) for aplicada a um cristal não polar, a energia empregada na deformação é redistribuída uniformemente através do centro de simetria, de forma que os deslocamentos na cela unitária sejam totalmente compensados e a microdeformação causada (*strain*) não modifica com a reversão do campo. Esta propriedade é a eletroestricção e ocorre naturalmente em todas as substâncias. Os 21 grupos pontuais não centro simétricos restantes, todos exceto um exibem polarização quando sujeitos a uma deformação. O efeito é linear com a reversão do campo elétrico, resultando em uma reversão da resposta. Este efeito é chamado de efeito piezoelétrico.

A descoberta dos materiais piezoelétricos foi bastante importante não somente para o desenvolvimento de novas tecnologias no início do século XX, mas também para o avanço das ciências que correlacionavam a resposta física dos materiais às propriedades estruturais dos cristais^{47,48,49}. O piezoelétrico é um exemplo bastante simples em que se pode transformar a energia interna do sistema e convertê-la pela manipulação do trabalho elétrico, trabalho de deformação (*stress*) ou calor. Estas três formas de energias se correlacionam proporcionalmente por coeficientes piezoelétrico, piroelétrico, eletrocalórico, respectivamente, entre outros que são obtidos a partir da análise do sentido (direto ou inverso) da transformação entre três formas de energia.

Das 21 classes piezoelétricas, 10 possuem um único eixo polar, estes cristais são polares pois possuem uma polarização espontânea ou momento elétrico por unidade de volume. A polarização espontânea é dependente da temperatura e sua existência pode ser detectada observando-se o fluxo de

carga entre as superfícies de um cristal com a variação de temperatura. Este efeito é conhecido como efeito piroelétrico.

Um cristal é dito ferroelétrico quando possui dois ou mais estados de orientação da polarização na ausência de um campo elétrico que podem ser deslocados entre dois estados pela aplicação de um potencial elétrico. Estes dois estados são idênticos na estrutura cristalina e só diferem pela direção do vetor da polarização elétrica. Na prática, um ferroelétrico é um material piroelétrico que possui um campo coercitivo (E_c) menor que o campo de ruptura do dispositivo, assim é possível reverter sua polarização pela reversão de baixos campos.

Quando submetidos à variações de temperatura, materiais ferroelétricos apresentam transições de fase estrutural. Na classe de óxidos ferroelétricos ABO_3 , como o $BaTiO_3$ ou $PbTiO_3$, a transição de fase é caracterizada pela mudança da fase ferroelétrica tetragonal para a fase paraelétrica cúbica^{51,12,23}. Nestes óxidos os deslocamentos dos átomos são paralelos ao eixo polar (eixo c). A temperatura de transição da fase ferroelétrica para uma fase paraelétrica é a temperatura de Curie (T_c). O estado paraelétrico é o resultado da distribuição aleatória dos domínios ferroelétricos. O titanato de chumbo apresenta uma T_c de aproximadamente $490^\circ C$ e sofre uma diminuição de aproximadamente 6% no valor da relação entre os parâmetros de rede c/a da cela unitária com a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Em materiais cerâmicos desta classe, o resfriamento da temperatura mais alta durante a formação do óxido muitas vezes promove a formação de trincas como resposta ao grande deslocamento dos átomos no interior da cela unitária. Na figura 1.4 é possível observar a transição de fase a partir do comportamento da susceptibilidade dielétrica do $PbTiO_3$ em função do aumento da temperatura. A linha pontilhada denota a T_c para o óxido. No lado esquerdo desta linha o $PbTiO_3$ possui uma fase tetragonal ferroelétrica, do lado direito a sua estrutura é cúbica e paraelétrica.

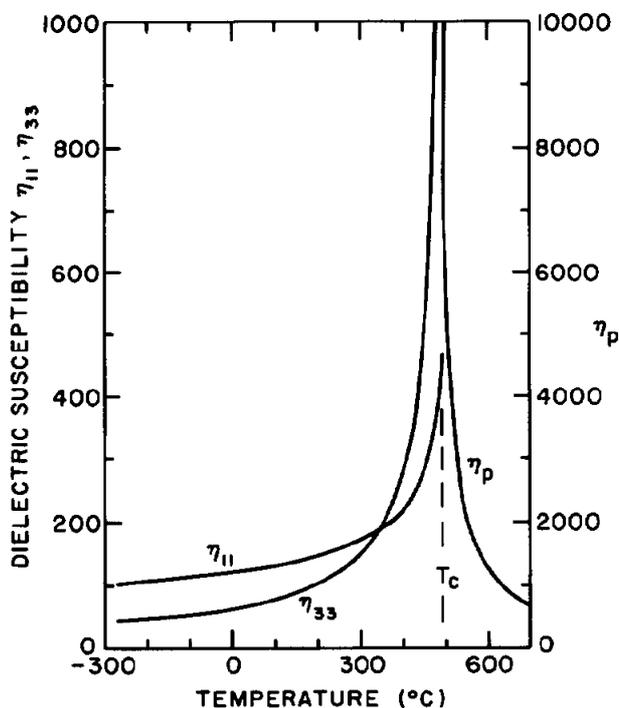


Figura 1.4: Transição de fase do $PbTiO_3$ em função do aumento da temperatura⁵⁰.

A transição de fase em óxidos ferroelétricos da classe ABO_3 também pode

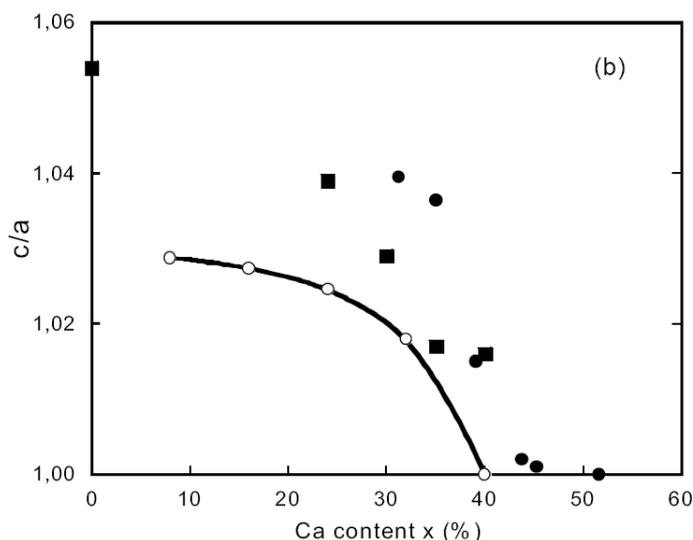


Figura 1.5: Variação da relação de parâmetros de rede c/a do PbTiO_3 em função do aumento da concentração de Ca^{2+} . Linha sólida com os dados,⁵² quadrados fechados⁵³ e círculos abertos⁵⁴.

ser observada com a variação do cátion modificador da rede⁵⁵. A substituição do Pb^{2+} pelos cátions metálicos (M) Ba^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} ou Ca^{2+} no sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ pode produzir uma transição da fase tetragonal para a cúbica com o aumento da concentração do cátion "M", formando uma solução-sólida substitucional. Esta transição de fase pode ser comprovada pela observação da relação c/a da cela unitária dos óxidos da solução sólida. Quando $c/a = 1$ a estrutura a longo alcance do óxido é cúbica e seu comportamento passa de ferroelétrico à paraelétrico. Na solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ o sistema mantém a relação $c/a > 1$ até concentrações de cálcio que variam de 30% a 40%^{52,56,57} a partir dessas concentrações forma-se uma estrutura cúbica (Figura 1.5) que tende a ortorrômbica com o aumento da concentração de cálcio, buscando a formação da estrutura cristalina do CaTiO_3 . Numa tentativa de se denominar uma estrutura intermediária durante a transição estrutural tetragonal e cúbica para os óxidos da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x > 0$ e $c/a > 1$, alguns autores identificam a formação de uma fase pseudocúbica^{21,58,56}.

1.3 Memórias ferroelétricas de acesso aleatório - FRAM

A pesquisa em materiais ferroelétricos direciona-se sobretudo ao desenvolvimento e resolução de problemas tecnológicos em memórias ferroelétricas de acesso aleatório, FRAM (*Ferroelectric Random Access Memories*), onde o funcionamento destes dispositivos depende da característica fundamental

destes materiais: A reversão da polarização.

Memórias ferroelétricas tem sido pesquisadas por diferentes indústrias de semicondutores bem como indústrias militares, devido a não volatilidade, resistência a radiação, alta velocidade, baixo consumo, e compatibilidade com o processo do silício^{59,60,61,62}.

Um material ideal para o uso em memórias deve ter uma alta polarização remanescente, baixo campo coercitivo, e uma temperatura de Curie¹ maior que a temperatura de operação do dispositivo e menor que a temperatura de formação do filme-fino. Em relação a velocidade de reversão ela deve reverter em nanosegundos, e o capacitor ferroelétrico deve ter uma boa retenção (manutenção do estado polarizado com o tempo) e evitar problemas como o *imprint* (formação de regiões assimétricas na curva de histerese ferroelétrica) e condutividade. A resistência à radiação é uma propriedade necessária para a aplicação militar e espacial principalmente.

A fabricação de dispositivos de memória usando materiais ferroelétricos foi intensivamente estudada entre as décadas de 50 e 70 por muitas empresas líderes de mercado como IBM, RCA, laboratórios Bell e Westinghouse. Devido a incompatibilidade com o processo do silício, a pesquisa foi quase abandonada após 1975. Entretanto, desde 1986, a pesquisa foi retomada com o desenvolvimento das tecnologias industriais de deposição de filmes finos de composição $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)³⁷.

1.3.1 Mercado Mundial

O mercado mundial em memórias ferroelétricas foi de cerca de quatrocentos milhões de dólares somente em 2005. Geograficamente, a produção de memórias ferroelétricas é concentrada principalmente no Japão, Korea do Sul e Tigres Asiáticos; as Américas e a Europa respondem com um mercado de 27% do total. A lista de aplicação destes dispositivos é bem vasta e vai desde cartões de memória para vídeo-games à sistema de controle aéreo em ônibus espaciais. A indústria automotiva, da computação e de sistemas de medição e controle são os maiores consumidores destes dispositivos. A figura 1.6 ilustra a distribuição da demanda de mercado para o ano de 2005. Uma aplicação recente para as FRAM encontrada em dispositivos RFID (identificação por frequência de rádio), promete aperfeiçoar a logística e monitoramento de muitos processos, que vão desde compras do supermercado à sistema de segurança no transporte de medicamentos e materiais radioativos⁶³. No entanto, a utilização destes dispositivos na indústria da telefonia móvel ainda é tímida e representa cerca de 3% do mercado mundial.

Cerca de 11 grandes indústrias atuam nesse mercado e utilizam em larga escala de produção as composições $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $(\text{Bi},\text{La})_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

¹Temperatura de transição da fase ferroelétrica para fase paraelétrica;

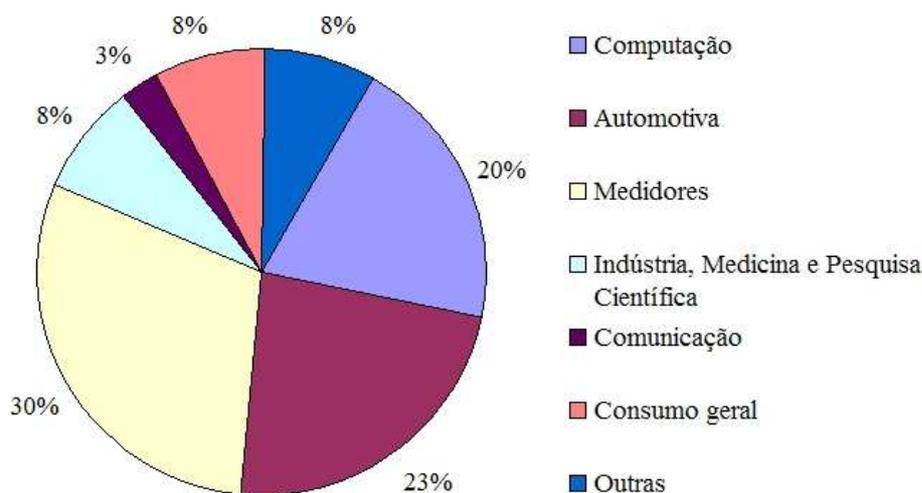


Figura 1.6: Demanda de mercado em 2005 para memórias FRAM.

e $\text{SrBa}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ como materiais para os capacitores ferroelétricos. A tabela 1.1 divide os grandes fabricantes de FRAM em relação ao material ferroelétrico utilizado.

Tabela 1.1: Atuais fabricantes e o material ferroelétrico utilizado na linha de produção de FRAM.

Fabricante	Material
Ramtron	PZT
TL	PZT
Fujitsu	PZT
Samsung	PZT
Toshiba	PZT
Infineo	PZT
Celis	PZT
Symetrix	$\text{SrBa}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$
Hynix	$(\text{Bi},\text{La})_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
Matsushita	$\text{SrBa}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$
Oki	$\text{SrBa}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$

Ramtron e Symetrix são as empresas que individualmente desenvolveram as tecnologias em larga escala e formaram parcerias com as indústrias que utilizam PZT ou $\text{SrBa}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$, respectivamente.

A capacidade de aumento da densidade de armazenamento e o desenvolvimento das potencialidades dos dispositivos de memória é limitada pela possibilidade de se produzir estruturas muito pequenas de maneira controlada, preservando suas propriedades macroscópicas em escala microscópica. O desenvolvimento destes dispositivos depende profundamente do estudo da propriedade ferroelétrica em óxidos dispostos na forma de filmes finos. En-

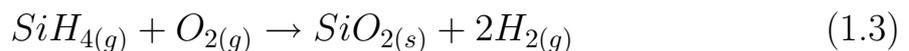
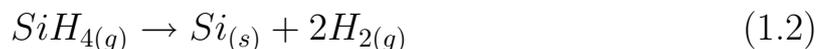
tretanto, perspectivas futuras indicam que para manter a capacidade de armazenamento em tamanhos cada vez menores será preciso revolucionar todo o processo de produção das FRAM lançando mão de memórias com capacitores ferroelétricos em três dimensões, as 3D FRAM.

1.3.2 Processo de Fabricação

O processo de fabricação de memórias ferroelétricas é totalmente automatizado e utiliza como matéria prima um disco de silício de altíssima pureza. A tecnologia de deposição é planar *top-down*, ou seja, todo o processo de manufatura é de recobrimento ou ataque químico ou físico de superfícies. Pioneira na produção de memórias ferroelétricas a Fujitsu[®] utiliza quatro técnicas combinadas de deposição: *sputtering* reativo, por frequência de rádio (RF - *radio frequency*) e por diferença de potencial (DC - *current*) e deposição química de vapor (CVD - *chemical vapor deposition*).

Sputtering. As técnicas de RF e DC *sputtering* utilizam uma rádio frequência (RF) ou uma diferença de potencial elétrico (DC), respectivamente, para atacar um alvo contendo os elementos formadores do óxido requerido, retirando os átomos necessários à construção estequiométrica do filme fino em um substrato adequado. Nesta técnica a espessura do filme é controlada em escala atômica em uma câmara com atmosfera inerte⁶⁴. *Sputtering* reativo (reactive) é produzido quando se adiciona atmosfera oxidante ou redutora à câmara de deposição.

CVD. A deposição química de vapor (CVD) utiliza reações de decomposição térmica, redução, oxidação ou formação para a deposição de filmes finos sólidos da composição desejada. As equações 1.2 e 1.3⁶⁵ descrevem a formação de Si por decomposição térmica à 650 °C e SiO₂ por oxidação à 450 °C utilizando SiH₄ (silano) como precursor, respectivamente.



Diferentes técnicas de deposição são utilizadas durante a fabricação de uma célula de memória ferroelétrica devido as diferentes características físico-químicas dos materiais utilizados no processo industrial. Memórias ferroelétricas produzidas pela Fujitsu[®] com capacitores de 350 nm de espessura utilizam PZT como material ferroelétrico (*RF sputtering*), platina

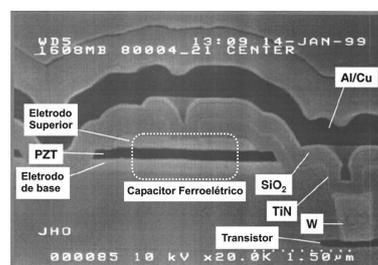
como eletrodo de base (*DC sputtering*) e IrO_2 como eletrodo superior (*reactive sputtering*) além de SiO_2 para camadas isolantes (CVD) e outros materiais para camadas de adesão (TiN - Nitreto de titânio), interconexões (Al/Cu), pinos de contato (tungstênio metálico) e eletrodos (alumínio ou ouro metálico) para a construção de um circuito integrado de células de memória⁶⁶. Todo o processo de calcinação para a definição das fases cristalinas é controlado por aquecimento térmico rápido (RTA - *Rapid thermal annealing*).

A reprodutibilidade composicional e temperatura de formação são os principais parâmetros considerados na escolha da técnica de deposição. Os métodos químicos de deposição de soluções para a formação de óxidos ou metais (MPP, coprecipitação, entre outros) oferecem, além destes dois importantes parâmetros, o baixo custo e uma variedade ampla de materiais ferroelétricos com densidade de carga bem maior e eletrodos óxidos e metálicos livres de fadiga.

Dois diferentes tipos de células de memória podem ser usadas para obter as operações de gravação e leitura. Durante a operação de leitura, estes dois tipos de design de células de memórias utilizam esquemas diferentes de referência para a detecção de um pulso de carga ferroelétrica e diferenciação dos estados "1" e "0". Para ambos tipos de células a detecção da presença ou ausência de um pulso de carga ferroelétrica é feita por comparação da corrente de carga de um capacitor de dados (*bits*) ferroelétrico de armazenamento com a carga de um capacitor de referência. O capacitor de referência também usa um ferroelétrico como elemento dielétrico, mas a polarização do capacitor de referência é sempre mantida na direção da aplicação do campo elétrico durante a operação de leitura.

As memórias ferroelétricas disponíveis comercialmente são formadas de células que incluem dois capacitores que se auto referenciam. Cada capacitor na célula tem um transistor associado que controla a direção de corrente do capacitor. Este tipo dispositivo é chamado de célula ferroelétrica 2T2C (Figura 1.7(a)) e fazem parte da primeira geração de Feram's produzidas industrialmente. Nesta célula os capacitores estão sempre com direções de polarização opostas, portanto, um capacitor produzirá um sinal de "ligado" (capacitor de armazenamento) enquanto o segundo capacitor produzirá um sinal de "desligado" (capacitor de referência). O estado "1" é lido se o sinal de "ligado" é detectado na linha bit (*bit-line*) e "0" se o sinal lido é detectado pela linha bit complementar. A regra dos capacitores dentro da célula, com respeito a função de referência ou gravação, depende do estado da informação gravada⁶⁷.

Devido as células 2T2C ocuparem grandes áreas, elas foram somente usadas em memórias FRAM com densidades de 256Kbit ou



menos. Uma redução de 40% no tamanho da célula é obtida eliminando o capacitor complementar de referência em cada célula e acessando um sinal de referência de um único capacitor localizado fora do conjunto de memórias. O tamanho é reduzido pois somente um capacitor e um transistor são agora necessários para formar a célula de memória 1T1C (Figura 1.7(b)). Neste caso as funções do capacitor são fixas, ou seja, o capacitor na célula grava a informação (*bit data*) e um capacitor fora do conjunto de memórias fornece o sinal de referência. Se um sinal de "ligado" é detectado, o capacitor da célula está no estado "1" e se nenhum sinal é detectado, o capacitor da célula está no estado "0". As memórias FRAM de 1 e 4Mbit são fabricadas com arquitetura 1T1C.

Em 1988 existiam 14 diferentes tipos de dispositivos de memória digitais eletrônicas em funcionamento, entre memórias ROM (*read only memory* - memória somente de leitura) e RAM (*random access memory* - memória de acesso aleatório). Eles variavam de memórias lentas e baratas, como os hoje antigos disquetes e discos de alta densidade (*zip-drive*), à RAM's estáticas (SRAM), bem mais rápidas. Dez anos mais tarde sobrariam apenas 5 tipos: SRAM, DRAM, *Flash Memories*, EEPROM e FRAM⁴³.

A tecnologia de fabricação de FRAM é bem recente. As primeiras memórias ferroelétricas operacionais foram demonstradas em 1998 e produzidas em escala a partir de 2001 pela indústria australiana Ramtron[®] que mais tarde faria uma parceria com a Fujitsu[®].

A sempre constante necessidade do aumento de velocidade de processamento de informações a custo cada vez menores convergem para a utilização da tecnologia de sistema em um chip (*System on a chip*), ou seja, a tendência é de concentrar todos os dispositivos em um único chip.

O futuro das FRAM depende da descoberta de novos materiais ferroelétricos e sobretudo de um aprimoramento dos métodos de síntese e de deposição, sempre levando em conta a polarização total, o tempo de acesso e a fadiga ferroelétrica, o principal problema enfrentado atualmente diante dos processos viáveis de produção. A utilização de óxidos condutores como eletrodos

contribui bastante para a diminuição ou eliminação da degradação da polarização com o aumento do ciclo de escrita e leitura. A arquitetura das células de memórias também deverão ser modificadas para permitir a exploração da propriedade ferroelétrica em um menor espaço utilizando cada vez menos energia, passando da tecnologia de deposição em forma de filmes finos para tecnologias em 3 dimensões na forma de nanotubos, nanofios e nanofitas^{68,69,70,71}.

1.4 Síntese química de óxidos ferroelétricos: Método dos Precursores Poliméricos

Devido a natureza interdisciplinar das cerâmicas, a química em solução torna-se bastante importante especialmente na produção de materiais com propriedades elétricas, como a ferroeletricidade. Em particular a química em solução para cerâmicas possui duas importantes regras que contribuem com o processo cerâmico; (*i*) a baixa temperatura de síntese e substâncias puras e homogêneas na forma de pós e (*ii*) o desenvolvimento de técnicas de fabricação em formas úteis como filmes e fibras⁷².

Entre os métodos mais freqüentemente usados na preparação de materiais ferroelétricos na forma de filmes finos e pós, está o método dos precursores poliméricos (MPP). Esta técnica oferece um meio conveniente, em que uma grande quantidade de compostos metálicos permanece como espécies solúveis ao longo da formação de uma resina, bastante flexível, de tal forma que o sistema permite formar uma solução homogênea. As bases deste método foram desenvolvidas primeiramente por Pechini,⁷³ que resultou num depósito de patente, requerida em 1967, para o desenvolvimento de materiais piezoelétricos e ferroelétricos, especialmente niobatos, titanatos e zirconatos. Entretanto, este método passou por diversas modificações durante o decurso científico.

A síntese química de óxidos pelo MPP é baseada na poliesterificação entre um complexo metálico, usando ácidos hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico (AC), e um álcool polihidróxi, como o etileno glicol (EG)⁷⁴. O grande trunfo deste método é que os cátions que estarão ancorados ao ácido cítrico (citrato metálico) estarão distribuídos em uma rede polimérica estável, onde a resina polimérica resultante tem a mesma estequiometria, provavelmente a nível molecular, do óxido final. A diminuição da temperatura de cristalização indica uma melhoria dramática do nível de interdifusão dos cátions em solução e em seus produtos pirolisados.

Segundo Zhang e colaboradores,⁷⁵ o processo dos precursores poliméricos propõe que três reações devam ocorrer durante a formação do precursor polimérico: Formação do complexo metálico, formação do éster e poliesteri-

ficação.

A idéia fundamental do MPP é obter uma distribuição randômica dos cátions, em escala atômica, em uma resina sólida e reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos^{76,74}.

A imobilização de complexos metálicos em uma rede polimérica orgânica rígida pode reduzir a segregação dos metais garantindo, deste modo, a homogeneidade composicional. Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complicadas, visto que a homogeneidade química, com respeito à distribuição de cátions em todo sistema, muitas vezes determina a homogeneidade composicional do óxido final⁷².

A habilidade potencial do ácido cítrico em quelar uma larga quantidade de íons metálicos, em uma mistura de etileno glicol e água, é de primordial importância, especialmente para sistemas envolvendo cátions hidrolizados que formam precipitados insolúveis na presença de H₂O. A escolha deste ácido e do álcool é feita, levando em consideração alguns aspectos fundamentais:

- Muitos íons metálicos, exceto os monovalentes, formam estruturas estáveis em complexos quelados com ácido cítrico;
- O complexo metal/ácido cítrico pode ser estabilizado em etileno glicol já que ele possui duas hidroxilas funcionais;
- Os citratos metálicos são em princípio soluções tampão, ou seja, mantêm a complexação dos metais em uma faixa considerável de *pH*;
- Sucessivas reações de esterificação podem ocorrer entre o ácido cítrico e o etileno glicol, para formar uma resina polimérica. O produto resultante do éster ainda contém grupos (-OH) e grupos (-COOH), que podem reagir novamente com outro ácido cítrico ou etileno glicol para formar uma molécula maior por ligações intermoleculares. Este tipo de reação ocorre em seqüência, produzindo uma resina polimérica. Como o ácido cítrico possui três carboxilas, resulta em uma ramificação polimérica, produzindo uma resina de alta viscosidade.

A idéia básica deste método é a polimerização *in-situ*, ou seja, reduz-se a individualidade de diferentes íons metálicos, que podem ser obtidos como quelatos de metal estáveis dispostos em uma cadeia polimérica⁷⁴. A imobilização de quelatos de metal em uma rígida rede orgânica (figura 1.8) pode reduzir a segregação de cátions durante o processo de decomposição térmica da rede polimérica.

O aquecimento a temperaturas moderadas (100 a 200 °C), sob atmosfera de ar ou outros gases, causa reações de polimerização, com a formação de moléculas de água e de ésteres. Durante o aquecimento a estas temperaturas,

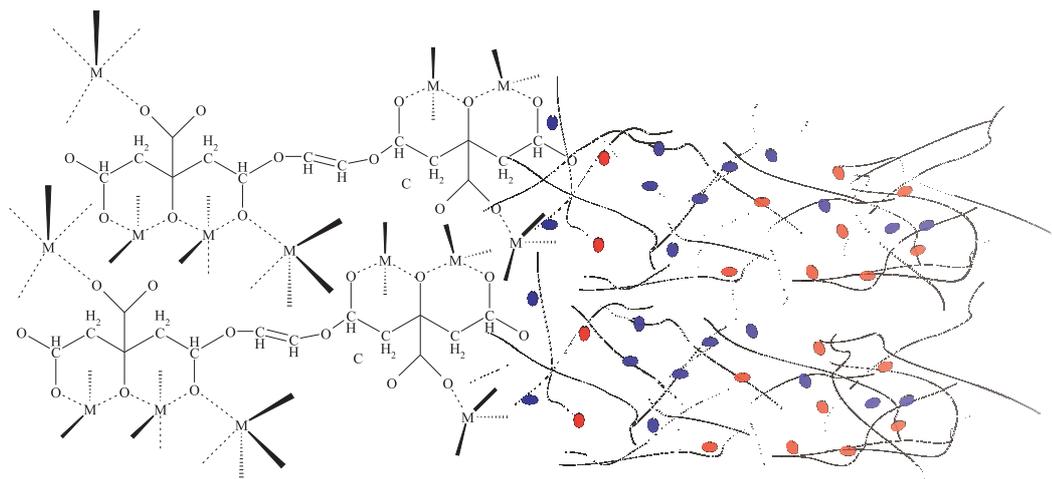


Figura 1.8: Ilustração da cadeia formada pela poliesterificação entre o etileno glicol e os citratos metálicos e possível ramificação.

ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando em uma "resina" polimérica. Após este estágio, o poliéster é decomposto em CO_2 e água, a aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$, para eliminar parte do excesso de matéria orgânica. A segregação dos vários cátions é bastante limitada durante a pirólise, por causa da sua baixa mobilidade^{74,75}.

A relação ácido cítrico/metal é outro fator importante na estequiometria dos óxidos. Chu e Dunn⁷⁷ obtiveram óxidos supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pelo processo de citrato amorfo usando uma relação ácido cítrico/metal igual a um equivalente-grama, sendo esta a quantidade mínima de ácido cítrico necessária para coordenar todos os íons metálicos. Por outro a escolha da carboxila pode ser feita mediante o ajuste do pH da resina polimérica. Alguns cátions podem complexar com até três carboxilas da molécula de ácido cítrico dependendo do pH do meio e o potencial de coordenação do metal.

Estudos realizados por Zanetti,^{78,79} mostram que com a variação da relação molar ácido cítrico/etilenoglicol observam-se variações nas temperaturas de eliminação do material orgânico e que outras reações no decorrer do processo não são observadas.

Os metais no óxido produzido pelo PPM, formadores e modificadores de rede, preservam características adquiridas durante a síntese. O titânio, por

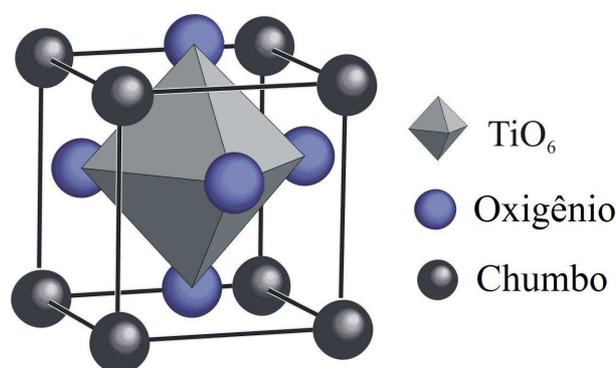


Figura 1.9: Poliedro de coordenação octaédrica TiO_6 em uma estrutura perovisquita.

exemplo, possui uma hexacoordenação com as moléculas de ácido cítrico durante etapa líquida da síntese, de modo que as ligações no complexo possuem distâncias e ângulos de ligação aproximadamente às de um poliedro de coordenação octaédrica (Figura 1.9), presente em muitos óxidos de classe perovskita. Este comportamento é o conhecido por *memória química*, e seja este talvez o motivo principal do sucesso deste método na produção de óxidos com propriedades jamais vistas neste tipo de material, como a fotoluminescência em materiais desordenados produzidos a temperatura ambiente^{80,81}.

O método dos precursores poliméricos apresenta como vantagens:⁸²

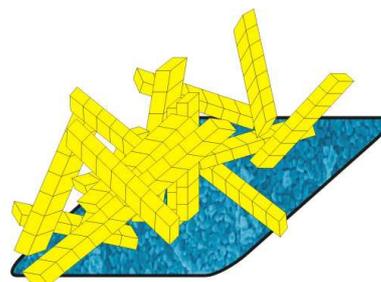
- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- Pós cerâmicos com partículas muito pequenas e simplicidade de processamento.
- Rígido controle estequiométrico;
- Um método simples que depende das interações químicas entre os cátions e os precursores, conseguindo assim uma maior reprodutibilidade;
- Flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis.

Sua desvantagem é a larga quantidade de matéria orgânica e formação de agregados durante a calcinação⁸³. A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de agregados parcialmente sinterizados. Logo, a redução da matéria orgânica, bem como o controle da decomposição térmica do precursor, são fundamentais para o avanço deste método⁸⁴.

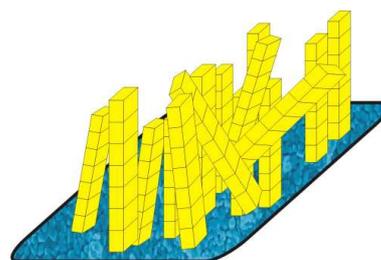
No processo PPM, após a eliminação da matéria orgânica na primeira etapa do tratamento térmico, os filmes iniciam o processo de definição de fase cristalina no substrato ao qual foram depositados. Nesta etapa os filmes finos cerâmicos podem crescer em diferentes níveis de orientação microestrutural e podem ser classificados como policristalinos, texturizados e epitaxiais. O nível orientação microestrutural pode ser avaliada pela intensidade relativa das reflexões dos planos cristalinos obtidas por difração de raios X comparadas aos padrões de difração de uma amostra policristalina (pós ou corpos cerâmicos).

Filmes Finos Policristalinos.

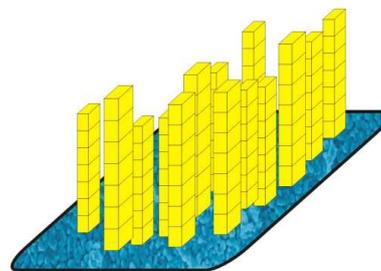
Nestes filmes os grãos cristalinos possuem uma orientação aleatória, desta forma, não possuindo um crescimento ordenado em uma direção cristalográfica particular (Figura 1.10(a)). A intensidade das reflexões dos planos cristalinos nos difratogramas para estes filmes obedece a mesma relação de intensidade nos difratogramas de pós ou corpos cerâmicos (*bulk*);



(a) Policristalino



(b) Texturizado



(c) Epitaxial

Filmes Finos Texturizados. Os grãos são policristalinos, porém uma grande parte destes possui uma direção preferencial de crescimento (Figura 1.10(b)). Os difratogramas destes filmes apresentam as mesmas reflexões dos planos cristalinos do padrão de difração para uma amostra policristalina, porém a relação de intensidades é diferente. Nestes filmes um plano em particular apresenta uma intensidade de difração maior que os demais se comparado ao padrão de difração para pós e bulk. Diz-se filme fino texturizado na direção $(h' k' l')$, um filme em que a reflexão do plano $(h' k' l')$ é favorecida, desta forma aumentando a intensidade relativa de difração deste plano em relação aos demais;

Figura 1.10: classificação dos filmes finos conforme nível de ordenamento estrutural.

Filmes Finos Epitaxiais. Nestes filmes o crescimento dos grãos é totalmente orientado da mesma forma que um monocristal (Figura 1.10(c)). O difratograma de raios X desta classe apresenta planos relativos a somente uma direção de crescimento e seus planos múltiplos (por exemplo, planos (111) , (222) , (444) ,...).

Apesar de não participar atualmente do processo de produção de memórias ferroelétricas, o método dos precursores poliméricos pode se tornar uma alternativa viável entre os métodos utilizados industrialmente (*Sputtering* e CVD) devido a sua simplicidade e reprodutibilidade na síntese. O método é dinâmico, pois permite a utilização de camadas com materiais di-

ferentes em diferentes espessuras e temperaturas de síntese, além de garantir a formação de fase cristalina homogênea de óxidos de diversas composições. O método dos precursores poliméricos poderá ser utilizado em uma linha de produção se uma composição extremamente vantajosa, em termos de polarização e sua relação com a espessura dos filmes e, obviamente, custos, for encontrada; ou se a propriedade ferroelétrica dos capacitores ferroelétricos passar a ser explorada em três dimensões (FRAM 3D), na forma de nanotubos ou nanofitas^{41,85,17,86,87} .

Capítulo 2

Objetivos

O objetivo central deste trabalho é contribuir na compreensão da transição de fase composicional tetragonal-cúbica da solução sólida $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, explorando aspectos ainda em estudo na literatura, com auxílio de método teórico e experimental, para o conhecimento de alguns fatores eletrônicos envolvidos na ferroeletricidade. Para isso, algumas metas deverão ser cumpridas:

- Obtenção de fases homogêneas do sistema óxido $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ para o conhecimento da estrutura e conformação dos átomos;
- Estudo das propriedades eletrônicas do sistema óxido $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ baseado nos resultados de estrutura de bandas e configuração eletrônica obtidos pelo teoria do funcional de densidade (DFT) a partir de simulação computacional;
- Estudo das propriedades estruturais e microestruturais de pós do sistema óxido $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ na transição de fase tetragonal-cúbica;
- Desenvolvimento de filmes finos ferroelétricos na configuração metal/filme/metal do sistema óxido $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ a partir do método dos precursores poliméricos;
- Avaliação das propriedades estruturais e ferroelétricas dos filmes finos do sistema óxido $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ obtidos a partir do MPP.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Métodos Computacionais e Modelos

A teoria do funcional de densidade (DFT) com funcional híbrido de troca não localizado de Becke⁸⁸ combinado com a função Lee-Yang-Parr de gradiente de correlação funcional, B3LYP, foi utilizada para a otimização dos dados teóricos da estrutura $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com auxílio do código computacional CRYSTAL98^{89,90,24}. Os átomos de Pb, Ti, Ca e O foram descritos pelos esquemas de cálculo [DB]-31G, 86411-d(41), 86-511d3G e 6-31G*, que descrevem os átomos e suas configurações eletrônicas. Neste trabalho [DB] corresponde ao potencial efetivo não-relativístico de Durand-Barthelat^{91,92}.

Na estrutura perovisquita $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, os átomos de Pb e/ou Ca ocupam os vértices da cela unitária tetragonal e/ou cúbica e o titânio ao centro circundado por 6 átomos de oxigênio que ocupam o centro das faces do poliedro.

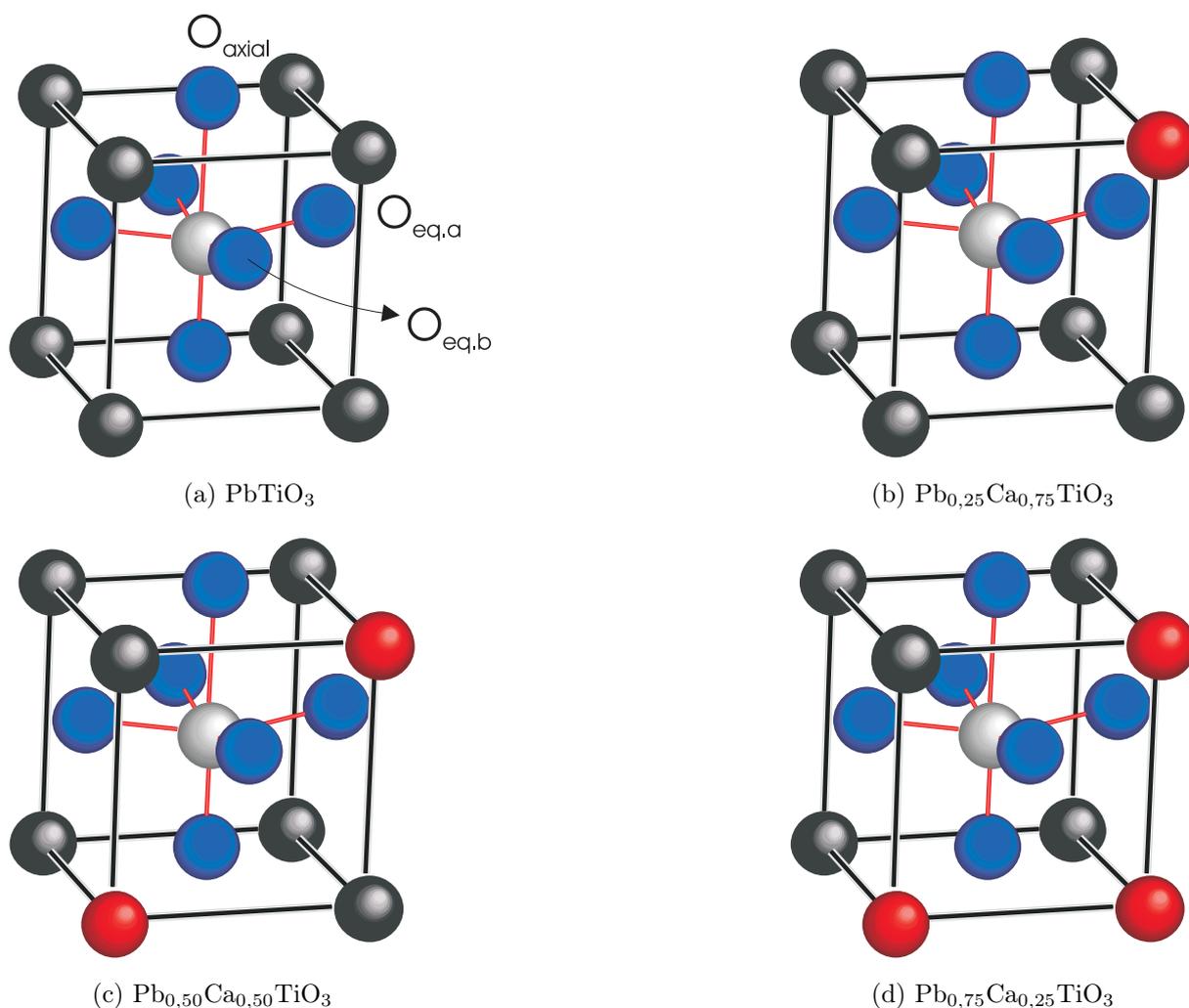


Figura 3.1: Modelos das celas unitárias da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. As esferas pretas, azuis, vermelhas e cinza representam os átomos de chumbo, oxigênio, cálcio e titânio, respectivamente.

Os modelos representando a solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x = 0,25$; $0,50$; e $0,75$ (Figura 3.1), foram construídos utilizando uma super cela $2 \times 2 \times 1$ com

os parâmetros de rede de uma cela tetragonal da composição desejada^{93,94,95}. Uma supercela é obtida definindo os novos vetores de translação em termos dos antigos vetores. A energia total de todos os modelos foi minimizada com respeito aos parâmetros de rede e deslocamento do átomo central (Ti) na direção "z", utilizando o método Nelder-Mead de minimização^{96,97}.

Diagramas de densidades de estado (DOS) foram construídos para a análise variação da estrutura eletrônica da solução sólida. As estruturas de bandas e curvas densidade dos estados foram construídas com o auxílio do programa XCrysDen a partir dos dados obtidos do cálculo DFT⁹⁸.

3.2 Métodos de Síntese

3.2.1 Citrato de Titânio

O citrato de titânio é utilizado como fonte de titânio durante a síntese da solução sólida, e dessa forma, contribui para a formação da estrutura perovisquita PCT.

Uma grande dificuldade imposta na síntese a partir do método dos precursores poliméricos (MPP) é a estabilização dos cátions em solução. Essa estabilização é imprescindível para que ocorra policondensação da cadeia polimérica de forma homogênea e principalmente para a manutenção da estequiometria correta do óxido final.

Pela antiga metodologia o citrato de titânio era obtido pela adição do isopropóxido de titânio em uma solução de ácido cítrico (AC) (3AC:1Metal). Imediatamente após a adição do alcóxido, ocorre a formação do hidróxido de titânio. A reação se completa quando todo o hidróxido de titânio é dissolvido. Esse reação além de ser demorada, demanda aquecimento constante e adição de NH_4OH à reação para que todo o hidróxido seja dissolvido. Na síntese das resinas precursoras o NH_4OH adicionado para a dissolução do hidróxido não é eliminado durante a poliesterificação e prejudica a formação do filme fino pela saída de NO_2 com a calcinação. Além destas desvantagens, o hidróxido de amônio participa da precipitação dos cátions em solução.

Para a formação do citrato de titânio foi desenvolvido uma nova metodologia para eliminar a adição NH_4OH ao processo de síntese e para garantir a formação do complexo citrato:metal.

Ao invés de uma solução aquosa, foi utilizada inicialmente uma solução alcoólica de ácido cítrico (AC) com o álcool correspondente ao alcóxido, o álcool isopropílico (ou isopropanol). Após a dissolução do ligante, isopropóxido de titânio foi adicionado lentamente à temperatura ambiente levando à formação de uma solução levemente turva e amarela. Com a adição de água deionizada a solução, como que em um ponto de viragem, torna-se transparente, indicando que todos os cátions estão em solução, ou seja, sem formação

de hidróxido. Prosseguindo a adição de água, até a concentração desejada, a reação evolui para a formação do citrato de titânio em solução aquo-alcoólica. Após a adição de água, o álcool isopropílico é retirado por destilação à 82 °C e reaproveitado, restando então o citrato de titânio em meio aquoso. Todo o processo dura em torno de duas horas.

Além de eliminar o NH_4OH do processo, esta rota é mais simples, rápida, termodinamicamente favorável - pois elimina a formação de hidróxido de titânio, deixando sempre o titânio em solução - além de apresentar menor custo pelo gasto de energia com aquecimento constante e o reaproveitamento total do isopropanol.

3.2.2 Síntese dos precursores químicos para a obtenção de pós e filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Citrato de titânio foi adicionado a um béquer sob agitação magnética e aquecimento a aproximadamente 50° C. Proporções estequiométricas de acetato de cálcio e acetato de chumbo foram então adicionadas até a completa dissolução. Quanto à ordem de adição dos modificadores de rede, a preferência é dada ao acetato do cátion com menor força de ligação aos átomos de oxigênio, no caso, acetato de cálcio primeiro e depois o acetato de chumbo. A precipitação de citrato de chumbo foi evitada pelo ajuste do *pH* da solução em 6,5 com NH_4OH .

A adição de etileno glicol e aumento de temperatura a aproximadamente 90 °C, deram início à poliesterificação das cadeias e à formação de uma resina viscosa. A relação molar AC:metal foi mantida em 3:1, enquanto que a relação AC:etileno glicol foi de 40:60 em massa. A concentração dos cátions Pb^{2+} e Ca^{2+} é controlada pela estequiometria do óxido final, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ para os filmes e $x= 0; 0,25; 0,50$ e $0,75$ para os pós.

3.2.3 Pós de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

Cada óxido de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x= 0, 0,25, 0,50$ e $0,75$ foi obtido pelo tratamento térmico dos precursores químicos, na estequiometria desejada (seção 3.2.2), em duas etapas:

1. A primeira em forno tipo mufla à 350°C durante duas horas, para decomposição parcial da matéria orgânica presente nos precursores, promovendo a formação de um material vítreo com alta concentração de matéria orgânica, que foi desaglomerado com auxílio de um almofariz e pistilo e posteriormente submetido a uma separação com peneira de 100 mesh;

2. O material resultante da primeira etapa foi submetido a um tratamento térmico em 700°C durante duas horas com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para formação da fase cristalina do óxido na composição desejada.

3.2.4 Filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$

O processo de deposição dos filmes finos é realizados em etapas, e todo processo dura cerca de uma semana. Para manter esse prazo sem nenhum contratempo é indispensável que as resinas precursoras sejam estáveis em relação à precipitação dos cátions em forma de sais.

O controle da precipitação dos sais é feita a partir do ajuste do *pH* da solução. Porém, no sistema PCT, os cátions de Pb^{2+} e Ca^{2+} possuem características individuais. O primeiro estabiliza em *pH* básico e o segundo em *pH* ácido. Em baixas quantidades de cálcio (<20%) na solução a resina permanece estável por no máximo uma semana, em maiores quantidades esse tempo era superior a dois dias.

Segundo Kourgiantakis e colaboradores,⁹⁹ o Pb^{2+} pode formar um sal precipitável de citrato de chumbo quando o ácido cítrico está em excesso e o *pH* da solução é mantido em aproximadamente dois. Por outro lado o aumento do *pH* da solução com hidróxido de amônio para um *pH* maior que 7 levará a formação de um sal citrato misto de fórmula $(\text{NH}_4)\text{-Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Além disso, nos nossos experimentos, a medida que se adiciona o CaCO_3 para a formação da solução sólida fica mais difícil a estabilização da resina por longos períodos.

Nesse sistema existe uma faixa tênue de concentração dos íons OH^- e H^+ para que os cátions mantenham-se sempre em solução. Para superar o problema de precipitação das resinas, todo processo de síntese foi reavaliado afim de diminuir ao máximo o número de variáveis no início da síntese das resinas precursoras que por ventura poderiam contribuir para a precipitação de sais com o aumento da concentração de Ca^{2+} .

Com a utilização do citrato de titânio produzido pela nova metodologia descrita na seção 3.2.1 as resinas precursoras apresentaram-se estáveis até o final de todo o processo de deposição e tratamento térmico não ocorrendo nenhuma precipitação, ainda que o NH_4OH fosse adicionado para estabilização Pb^{2+} em solução.

Para o estudo das propriedades ferroelétricas dos filmes finos em óxidos da classe $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ com $x=0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$, os filmes finos foram produzidos na configuração silício-platina/filme ferroelétrico/Au (figura 3.2). O substrato de silício/platina foi obtido comercialmente e recortado em pequenos pedaços de aproximadamente 1 cm² com o auxílio de um disco de diamante;

Ajuste da Viscosidade. Após a síntese das resinas precursoras, a viscosidade foi ajustada entre em 14 cP pelo controle da quantidade de H₂O das resinas precursoras com o auxílio de um reômetro marca Brookfield DV-III, que utiliza o método de cilindros coaxiais.

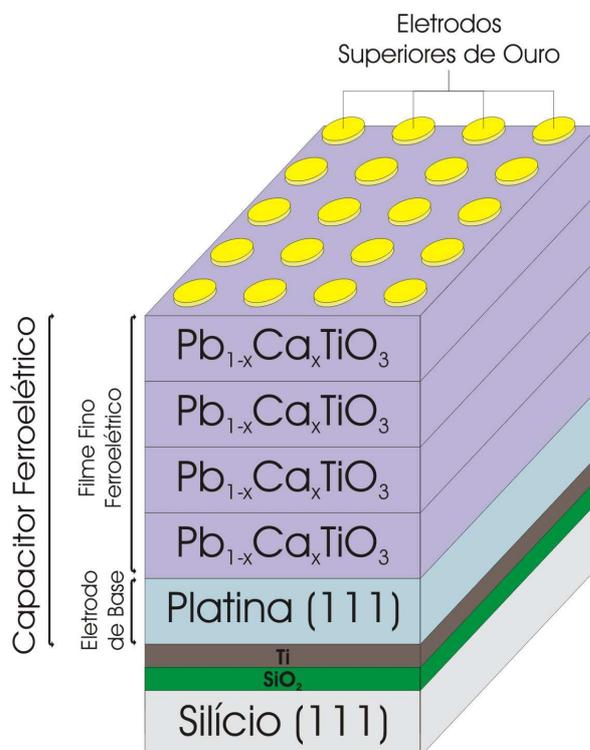


Figura 3.2: Filme fino ferroelétrico com eletrodo de base de platina; $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$. A configuração ouro/filme/platina é necessária para a formação do capacitor ferroelétrico.

Deposição dos precursores: *Spin-Coating*. Nesta técnica a resina precursora é gotejada sob o substrato com o auxílio de uma micropipeta. O substrato é fixado com vácuo em um suporte metálico que é girado a velocidade e tempo controlados. Assim, uma fina camada da resina é espalhada no substrato. Esta técnica foi escolhida pela praticidade, rapidez na deposição e obtenção de filmes finos livre de trincas e de espessura homogênea.

Os filmes finos foram depositados no equipamento *Spin-Coater* KW-4B, Chemat technology em duas etapas de deposição.

1. Uma mais lenta, utilizando 1000 RPM durante 3s, para espalhar o filme na superfície do substrato;
2. Uma rotação de 7000 RPM durante 20s, para manter uma espessura do filme fina e homogênea.

As etapas acima foram realizadas em duplicata.

Os valores de viscosidade e velocidade de rotação foram pré-otimizado para se obter filmes com espessuras de menores que $1 \mu\text{m}$, homogêneos e livre de trincas após a calcinação. Foram depositadas 04 camadas da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ em cada substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt como ilustrado na Figura 3.2 .

Tratamento Térmico. Após a deposição das resinas os filmes finos foram calcinados, uma camada por vez, em um forno tubular marca EDG, em duas etapas de queima:

1. $400 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma razão de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 4h - Esta etapa é responsável pela eliminação de matéria orgânica e formação do precursor óxido homogêneo;
2. $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma razão de aquecimento de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 2h - Nesta etapa a estrutura cristalina dos filmes finos é definida.

Deposição do eletrodo de ouro. Os eletrodos de ouro (Figura 3.3) foram depositados na superfície dos filmes finos pelo processo de evaporação à vácuo numa evaporadora Baltek MED 020.

Neste processo uma camada de Au de $100 \pm 10 \text{ nm}$ de espessura é depositada na superfície do filme fino ferroelétrico pela evaporação de um fio de ouro no interior de um cadinho de tungstênio aquecido por uma diferença de potencial elétrico entre dois pontos do cadinho. O diâmetro dos eletrodos, que variaram em torno de $0,002 \text{ cm}^2$, é controlado pelo diâmetro dos orifícios de uma folha de alumínio utilizada como anteparo. Os diâmetro dos eletrodos foram calculados por imagens de microscopia ótica, como a imagem da figura 3.3, com o auxílio de uma régua padrão de medida de 1mm para comparação. Assim foi possível se conhecer a relação mm/número de pixels para cada imagem e calcular a área exata de cada eletrodo. Os eletrodos foram identificados como uma matriz (n° da linha x n° da coluna), para se avaliar a distribuição da capacitância dielétrica no filme.

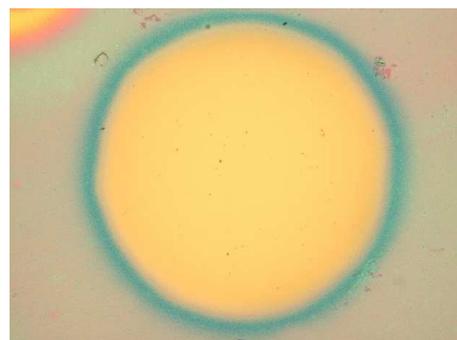


Figura 3.3: Eletrodo de ouro com 100nm de espessura depositado pelo método de evaporação à vácuo.

3.3 Caracterização

3.3.1 Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Raman do pós da solução sólida foram obtidas usando um espectrômetro micro-Raman com um monocromador triplo e um detector CCD. O comprimento da onda de excitação foi de 488 nm utilizando um laser de argônio. Para direcionar o feixe do laser na amostra foi utilizado um microscópio com um aumento de $100\times$ a temperatura ambiente. As posições dos picos foram obtidas do ajuste dos picos Raman à curvas com uma Lorentziana utilizando um programa computacional de análise de espectros.

3.3.2 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas para se conhecer a estrutura dos pós e filmes finos, e utilizar o experimento como base de dados para a obtenção dos parâmetros de rede da estrutura, observando a transição de fase com o aumento da concentração de cálcio na solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. Para os pós e filmes foi utilizado um difratômetro de ânodo rotatório Rigaku modelo DMax 2500 PC, com radiação K_α do cobre, ajustado com um monocromador de grafite, com potência de feixe de 40kV produzido a partir de um filamento de tungstênio, corrente de 150 mA, fendas de 0,6 mm e velocidade de rotação de $6^\circ/\text{min}$ em passos de $0,03^\circ$. Os pós e filmes finos foram dispostos em suportes de vidros. A variação do ângulo de Bragg $\theta - 2\theta$ durante o experimento foi de $0-75^\circ$.

Na tentativa de se definir a real estrutura dos óxidos, foram realizados ajustes por regressão linear das equações interplanares aos dados de difração de raios X, considerando as celas primitivas cúbica e tetragonal, equações 3.1 e 3.2, respectivamente. Os picos de difração da solução sólida foram ajustados individualmente, mantendo-se os mesmos parâmetros de ajuste, baseados nas distâncias interplanares e planos de difrações encontrados nos padrões de difração para uma estrutura cúbica e tetragonal.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Os difratogramas teóricos foram obtidos com auxílio do código computacional Powder-X,^{100,101} utilizando os dados de parâmetros de rede, posições atômicas e grupo espacial de cada composição obtidos na convergência do cálculo teórico.

3.3.3 Caracterização elétrica

As propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes finos foram obtidas pela medida direta da capacitância do filme fino ferroelétrico (Figura 3.2).

Permissividade relativa. A permissividade relativa ou constante dielétrica foi calculada a partir da curva de capacitância dos filmes ferroelétricos obtida com a variação de frequência 100-10MHz em analisador de impedância HP4192A. As curvas de voltametria cíclica ou *Butterfly*, ou curvas de histerese ferroelétrica, foram obtidas a partir da variação do campo elétrico aplicado ao filme fino entre $+v$ e $-v$. A permissividade relativa pode ser calculada levando em conta a área do eletrodo, espessura do filme e permissividade dielétrica do vácuo relacionadas equação 3.3:

$$K = \xi_{rel} = \frac{C}{\xi_0} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.3)$$

Onde C é a capacitância, d a espessura do filme fino, A a área de cada eletrodo superior e ξ_0 a constante de permissividade no vácuo.

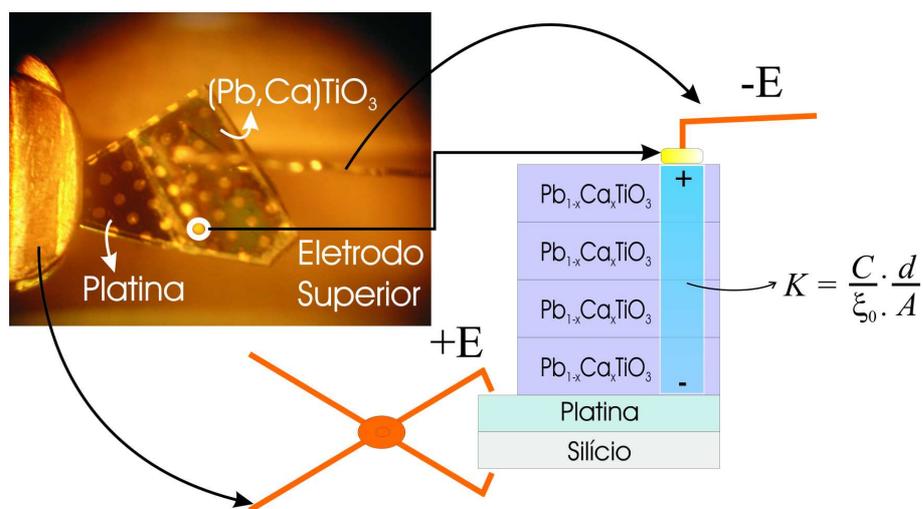


Figura 3.4: Contatos elétricos para a aplicação do campo elétrico no capacitor ferroelétrico. A direção da polarização do capacitor segue a direção contrária à aplicação do campo elétrico.

Os contatos elétricos nos filmes foram realizados de acordo com a figura 3.4 que ilustra a disposição de um filme fino com eletrodo de platina durante a medida elétrica, com um diagrama esquemático da montagem dos contatos elétricos nos eletrodos superiores e de base no filme fino. A aplicação de um campo elétrico desenvolve uma polarização dos domínios ferroelétricos orientada na direção contrária à aplicação do campo. Esse momento de dipolo macroscópico é avaliado a partir da medida da capacitância (C). As linhas de campo elétrico ocupam um volume no filme ferroelétrico (capacitor) limitado

pela área do eletrodo superior (A) e sua distância em relação ao eletrodo de base (d).

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Estudo teórico-experimental do sistema óxido (Pb,Ca)TiO₃

Os óxidos da composição $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ têm sido largamente estudados devido o seu comportamento ferroelétrico e os fenômenos microestruturais relativos à variações composicionais⁵⁶. Com o aumento da quantidade de cálcio, o PbTiO_3 sofre uma transição estrutural da fase tetragonal para cúbica, perdendo a propriedade ferroelétrica e estabelecendo um comportamento paraelétrico, ou seja, perda da polarização espontânea. Nesta solução sólida, o limite de transição de fase tetragonal/cúbica não pode ser determinada unicamente por difração de raios X, devido a limitação da detecção de fenômenos à curto alcance nos óxidos desta classe de materiais. Desta forma, flutuações composicionais podem mascarar a real estrutura destes materiais durante a transição de fase. O conhecimento da estrutura destes óxidos na transição ferroelétrica/paraelétrica por espectroscopia Raman e por cálculos mecânicos-quânticos pode fornecer resultados acerca dos fenômenos de curto alcance da estrutura. Desta forma, uma correlação entre técnicas de simulação computacional e medidas espectroscopia Raman podem elucidar os fenômenos microscópicos envolvidos no comportamento desta estrutura com o aumento da dopagem. Mastellaro e colaboradores estudaram o efeito da adição de lantânio na diminuição da tetragonalidade do PbTiO_3 ⁵⁵ e observaram que a transição de fase tetragonal/cúbica é acompanhada pela alteração na estrutura local do titânio, ocorrendo uma degenerescência de níveis eletrônicos e uma redistribuição de cargas na cela unitária da composição $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$. Um estudo teórico, por método de cálculo periódico do funcional de densidade em composições escolhidas da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, e experimental, por difração de raios X e espectroscopia Raman, pode servir como base para a discussão das propriedades estruturais e eletrônicas desta solução sólida¹⁰².

4.1.1 Correlação entre as propriedades estruturais obtidas por difração de raios X e cálculos ab initio

Para diferentes quantidades de cálcio na solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ocorrem modificações estruturais (diminuição da tetragonalidade), sendo chamada essa fase cristalina de estrutura "pseudocúbica".

Na Tabela 4.1 estão resumidos os resultados experimentais e teóricos de constantes de rede (a e c) bem como a otimização das coordenadas atômicas para todas as dopagens de cálcio escolhidas.

Tabela 4.1: Constantes de rede (Å) obtidas pela otimização teórica e experimentalmente para o sistema óxido $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

	PbTiO_3		$\text{Pb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$		$\text{Pb}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{TiO}_3$		$\text{Pb}_{0,25}\text{Ca}_{0,75}\text{TiO}_3$	
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
$a = b$	3,864	3,913	3,885	3,917	3,864	3,934	3,854	3,947
c	4,153	4,125	3,888	4,015	3,893	3,934	3,858	3,947
c/a	1,075	1,054	1,001	1,025	1,008	1,0	1,003	1,0
Volume	62,000	62,943	58,696	61,702	57,510	60,884	57,305	61,490
Ti_{posi}	(0,5; 0,5; 0,539)	–	(0,5; 0,5; 0,539)	–	(0,5; 0,5; 0,5)	–	(0,5; 0,5; 0,5)	–
O_{axial}	(0,5; 0,5; 0,111)	–	(0,5; 0,5; 0,103)	–	(0,5; 0,5; 0,106)	–	(0,5; 0,5; 0,106)	–
$\text{O}_{\text{equatorial}}$	(0,5; 0; 0,625)	–	(0,5; 0; 0,513)	–	(0,5; 0; 0,514)	–	(0,5; 0; 0,514)	–

Os dados experimentais e teóricos demonstram a diminuição da tetragonalidade e do volume da cela unitária com a adição de cálcio na rede. A constante c sofre uma diminuição mais efetiva devido a menor densidade eletrônica dos íons Ca^{2+} em substituição aos íons de Pb^{2+} .

De acordo com os valores teóricos a fase tetragonal ($x=0$) se transforma em uma fase de estrutura tetragonal distorcida (pseudocúbica, $x=0,25; 0,50$ e $0,75$). O PbTiO_3 puro tem uma maior tetragonalidade ($\frac{c}{a} = 1,052$). Esta alta distorção tetragonal introduz uma alta tensão mecânica diante da variação de temperatura e provoca fraturas nos capacitores de dispositivos eletrônicos inviabilizando, desta forma, a utilização deste óxido em dispositivos que sofrem uma intensa variação de temperatura durante a operação¹⁰³.

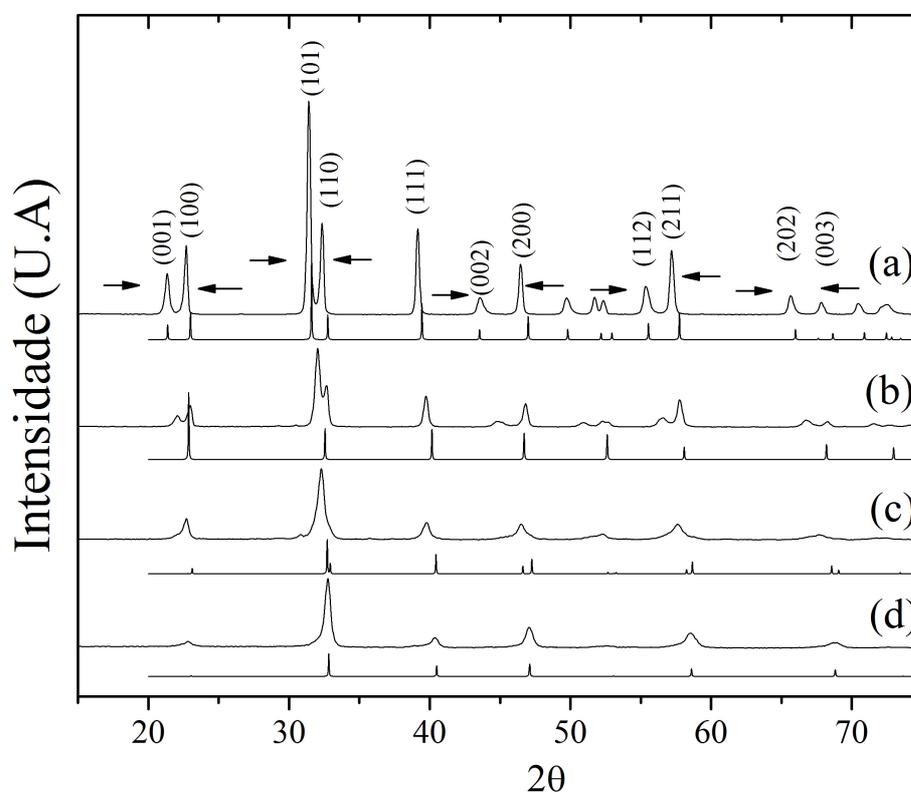


Figura 4.1: Difratoograma teórico (abaixo) e experimental (acima) da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$; (a) $x=0$; (b) $x=0,25$; (c) $x=0,5$ e (d) $x=0,75$. As setas indicam a direção de acoplamento dos picos.

Analisando a difração de raios X (teórico e experimental) dos pós dopados e puro tratados a 700°C (Figura 4.1), estes óxidos estão dispostos numa cela unitária tetragonal perovisquita PbTiO_3 e apresentam picos de difração com um deslocamento dos planos referente aos picos (001) em direção ao plano (110), (101) em direção ao plano (100), (002) em direção ao plano (200), (112) em direção ao plano (211) e (202) em direção ao plano (003) com uma diminuição da intensidade dos picos na direção (111) com o aumento da quantidade de cálcio, devido a formação de fase cúbica para $x \geq 0,5$ em mol, indicando a formação de uma solução sólida tetragonal-cúbica perovisquita

sem a detecção de fase secundária. Porém pode-se notar a persistência de alguns picos relativos a estrutura tetragonal no perfil da difração de raios X simulado (teórico), o que suscita a manutenção de uma mínima tetragonalidade do sistema.

A primeira vista a solução sólida sofre uma transição de fase tetragonal em $x=0$ e $0,25$, para cúbica em $x=0,5$ e $0,75$, na comparação entre os difratogramas e os arquivos padrões de difração de uma estrutura perovisquita cúbica (JCPDS n° 430303) e tetragonal (JCPDS n° 060452).

Entretanto os picos associados a estrutura tetragonal, observados na simulação computacional, são encontrados se os difratogramas das soluções sólidas para $x \geq 0,5$ em mol de cálcio forem examinados com uma decomposição dos picos de difração segundo uma Lorentziana. O perfil Lorentziano foi escolhido devido o menor desvio estatístico entre a curva ajustada e os dados experimentais. O ajuste dos picos de difração, por uma decomposição em dois perfis Lorentzianos, nos mostra que os picos (110), (002), (112) e (002) não desaparecem, mas se deslocam e se acoplam. A decomposição dos picos experimentais, referente aos planos difratados, em dois perfis Lorentzianos produz um melhor ajuste comparado ao ajuste com um único pico de difração (Figura 4.2).

Os parâmetros de rede experimentais supondo uma estrutura cúbica e tetragonal para o sistema óxido estão ilustrados na Tabela 4.2 . Percebe-se pelo menor desvio entre os dados experimentais e o ajuste por regressão linear das equações interplanares, ao que parece, o sistema tem uma estrutura cúbica para $x \geq 0,5$ em uma periodicidade de longa ordem.

Este resultado está consonante com os resultados publicados por Wang e colaboradores¹⁰⁴ . Estes autores mostraram que filmes finos de PCT obtidos

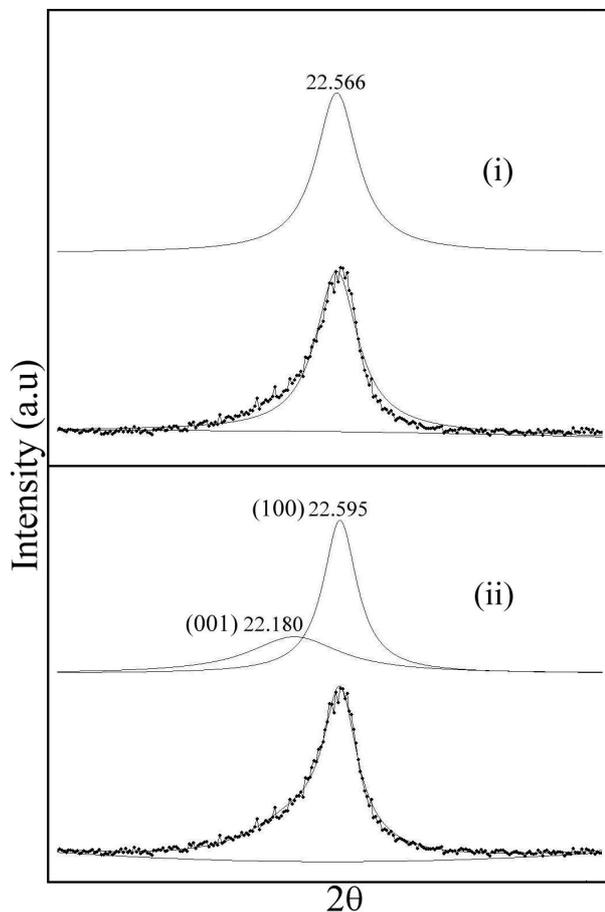


Figura 4.2: Decomposição dos picos (001) e (100) do difratograma do $\text{Pb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{TiO}_3$ segundo uma função de Lorentz. (i) Considerando um pico e (ii) em dois picos.

Tabela 4.2: Parâmetros de rede da solução sólida (Å) com os desvio padrão estatístico (S) correspondente.

	Tetragonal				Cúbico	
	PT	PCT _{0,25}	PCT _{0,50}	PCT _{0,75}	PCT _{0,50}	PCT _{0,75}
a	3,91	3,92	3,84	3,85	3,93	3,95
c	4,12	4,01	4,11	4,23	3,93	3,95
c/a	1,05	1,03	1,07	1,07	1,0	1,0
S_a^\dagger	0,004	0,008	0,027	0,022	0,009	0,008
S_c^\ddagger	0,005	0,009	0,019	0,016	0,009	0,008

† para o parâmetro de rede a .

‡ para o parâmetro de rede c

por método sol-gel exibem uma baixa distorção tetragonal com o aumento da quantidade de cálcio na estrutura.

Muitos autores associam a diminuição da tetragonalidade na solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ao aumento da quantidade de cálcio até aproximadamente $x = 0,4$ e a partir desta dopagem o sistema perovisquita apresenta uma estrutura quase cúbica (pseudocúbica)^{105,106,25}.

Lemanov e colaboradores¹⁰⁶ observaram que a adição de chumbo à $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ provoca um aumento na constante dielétrica, sendo o maior valor em $x = 0,70$.

De maneira geral, os resultados teóricos mostrados na Tabela 4.1 indicam que os parâmetros de rede tetragonais se aproximam do parâmetro de rede cúbico com a dopagem. Entretanto, as coordenadas internas apresentam características de uma cela tetragonal. Os resultados obtidos para dois parâmetros sugerem uma estrutura assimétrica segundo o DRX para a solução sólida PCT, em tese, uma estrutura pseudocúbica.

Em princípio, a técnica de difração de raios X é uma excelente técnica para caracterização estrutural,^{107,108} mas sua principal limitação foi revelada neste sistema: A não detecção de desordem à curto alcance.

4.1.2 Espectro Raman: A desordem em curto alcance

Observando a dependência espectral do sistema óxido na Figura 4.3, percebe-se que em $x \geq 0,5$, os picos do espectro Raman associados aos deslocamentos dos átomos na cela perovisquita ainda persistem, o que seria improvável para uma estrutura cúbica totalmente simétrica^{109,110}. Dobal associou o desaparecimento dos picos Raman na solução $\text{Pb}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{TiO}_3$ a transição da fase ferroelétrica tetragonal para a fase paraelétrica cúbica¹¹¹.

PbTiO_3 em uma simetria cúbica O_h^1 possui 12 modos ópticos que se transformam na representação irreduzível $3T_{1u} + T_{2u}$. Os modos T_{1u} são ativos no

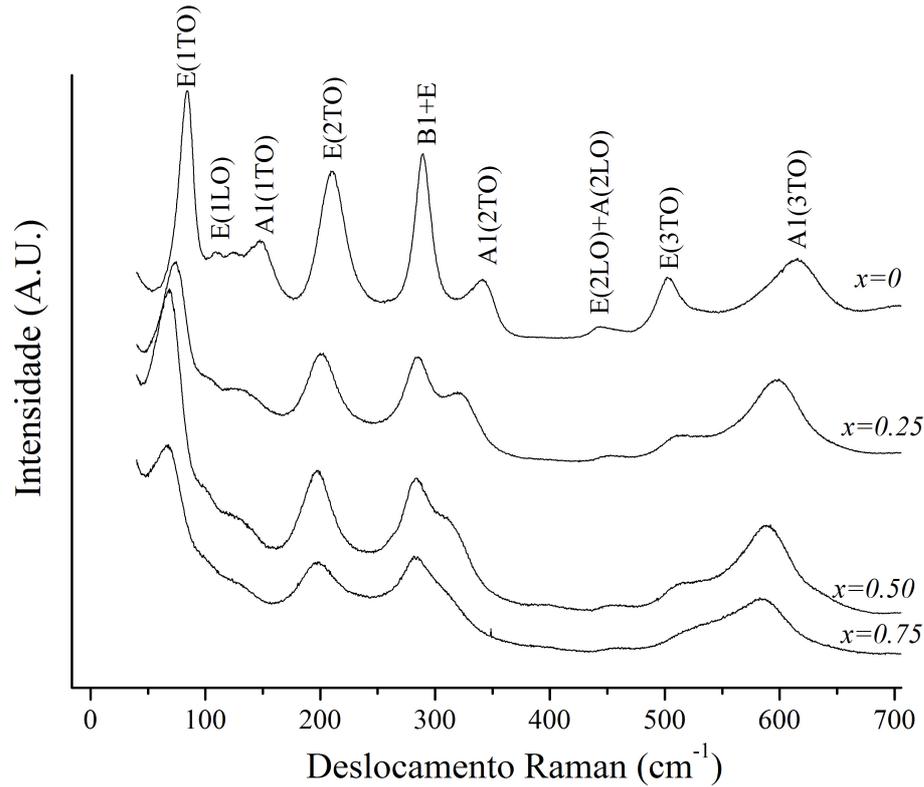


Figura 4.3: Espectro Raman para a solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

infravermelho e o modo T_{2u} é inativo no Raman e no infravermelho (*silent mode*). Os modos T_{1u} são duplamente degenerados nos modos $T_{1u}(TO)$ e $T_{1u}(LO)$, transversal (TO) e longitudinal (LO) ao vetor de polarizabilidade k , respectivamente⁴².

Na fase PbTiO_3 de simetria tetragonal, cada modo T_{1u} divide-se em dois modos com a representação reduzida $A_1 + E$. Por sua vez, o modo T_{2u} divide-se em dois modos com a representação reduzida $B_1 + E$. Todos os modos são ativos no Raman e infravermelho^{52, 112, 113}.

A estrutura PbTiO_3 é tetragonal e a incorporação de cálcio à rede diminui a distorção tetragonal levando o sistema para uma simetria cúbica, como demonstrado pelo melhor ajuste dos dados experimentais e calculados. Porém para uma estrutura cúbica PbTiO_3 , os picos Raman são proibidos pelas regras de seleção, o que na prática não acontece nesta solução sólida. Exceto o modo $E(1LO)$, todos os outros picos persistem e deslocam para uma região de menor frequência devido o aumento de simetria da cela primitiva.

Segundo a representação de Freire,¹¹⁴ os modos $A_1(TO)$ estão associados ao movimento vertical dos íons oxigênio e titânio na direção paralela ao parâmetro de rede c (figura 4.4). Desta forma, estes modos são associados à diminuição da tetragonalidade na cela perovisquita com o aumento da quantidade de cálcio na rede do PbTiO_3 . Os modos $E(TO)$ estão associados com os deslocamentos dos átomos de titânio e oxigênio na direção paralela ao menor vértice do tetraedro, assim reproduz o deslocamento de momento de

dipolo produzido por interações de curto alcance.

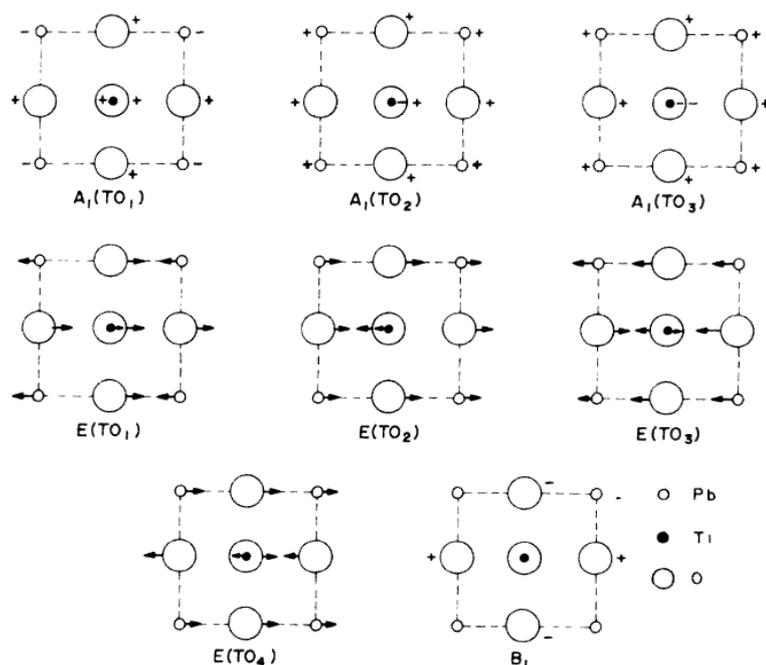


Figura 4.4: Representação de Freire para os deslocamentos dos átomos na célula perovskita para os modos vibracionais do PbTiO_3 ¹¹⁴. O sinal positivo e negativo indica um deslocamento do átomo na direção $[001]$ ou $[00\bar{1}]$, respectivamente.

Em longo alcance, a partir de 0,50 em mol de cálcio, o sistema é organizado em uma cela unitária praticamente cúbica em uma configuração de maior simetria e a diminuição da distorção tetragonal é uma evidência disto.

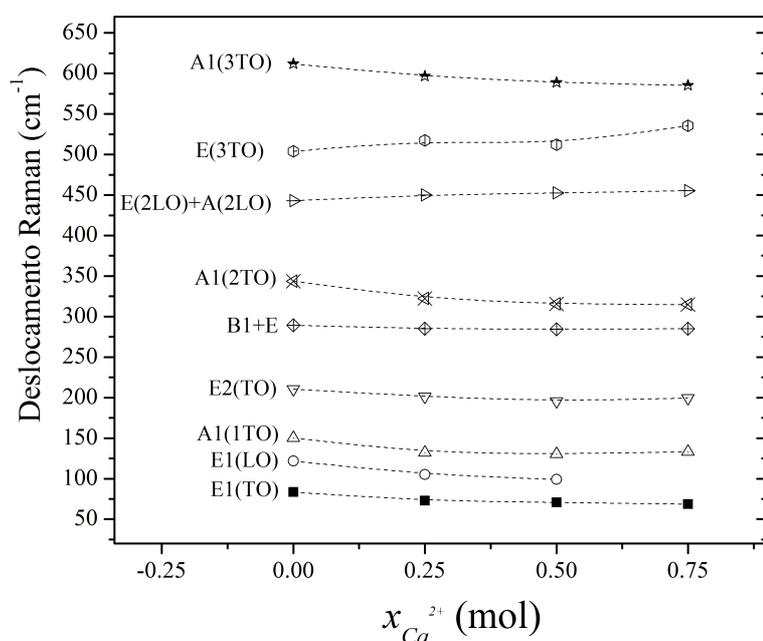


Figura 4.5: Deslocamento dos picos Raman em função da dopagem.

As frequências dos modos $A_1(TO)$ são sensíveis à diminuição da tetragonalidade do $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ como pode ser visto na figura 4.5. A manutenção

de uma desordem local pode ser observada nos picos Raman E(TO) que ainda apresentam uma baixa intensidade mesmo após $x > 0,25$, quando o sistema adota uma estrutura de maior simetria.

Torna-se claro nos espectros Raman que a estrutura da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ não passa por uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica tetragonal-cúbica, mas por um aumento de simetria com a manutenção de uma desordem local. Os deslocamentos Raman estão em clara concordância com os resultados de Pontes e colaboradores⁵⁶.

4.1.3 Estrutura de Bandas e Densidade dos Estados (DOS)

A figura 4.6 ilustra a estrutura de bandas para $x = 0,0, 0,25, 0,50$ e $0,75$, para a solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$. Existe uma pequena variação no gap de banda com o aumento da concentração de Ca na estrutura. Para $x = 0,0$ (PbTiO_3), os resultados teóricos indicam um gap de banda indireto de $3,23$ eV, entre os pontos X e Γ da zona de Brillouin, o que está em acordo com os resultados obtidos na literatura corrente, em torno de $3,0 - 4,5$ eV^{115,116}. O Gap é direto quando o nível de energia mais alto da banda de valência e o nível de energia mais baixo da banda de condução ocupam a mesma região de simetria na zona de Brillouin e indireto quando ocupam regiões de simetria diferentes na zona de Brillouin.

Quando $x = 0,25$, o topo da banda de valência é deslocada do ponto X da zona de Brillouin para o ponto Γ . Portanto, o gap ótico de banda de $3,13$ eV (Figura 4.6(b)) torna-se direto no ponto Γ . O nível de energia mais baixo da banda de condução é plano entre os pontos $\Gamma - X$ e $Z - \Gamma$. O perfil da curva entre Z e Γ é similar ao perfil do PbTiO_3 .

Para $x=0,50$ (figura 4.6(c)) o gap de banda é direto no ponto Γ , $3,03$ eV. O perfil da banda de condução para esta dopagem é similar à banda de condução apresentada nos óxidos com $x=0,25$. Quando $x=0,75$ (figura 4.6(d)) o topo da banda de valência é localizada no ponto Z , o gap torna-se novamente indireto, $3,85$ eV, entre os pontos Z e Γ . Os estados eletrônicos mais altos nos pontos Γ , X e R aparecem em torno de $0,1$ eV mais baixo do que o mais alto estado no ponto Z .

A densidade dos estados (DOS) em diferentes concentrações de cálcio é ilustrada na figura 4.7. A análise das principais componentes dos orbitais atômicos (OA) das bandas selecionadas, é feita com um limite de $0,15$ a.u. para os coeficientes dos autovetores.

A contribuição dos átomos de cálcio para $x = 0,25, 0,50$ and $0,75$, não é encontrada neste intervalo de energia. No entanto, a contribuição do cálcio à curva de densidade dos estados é localizada em outra faixa de energia¹¹⁷.

Para o PbTiO_3 , a análise da contribuição dos OA's mostra que a banda

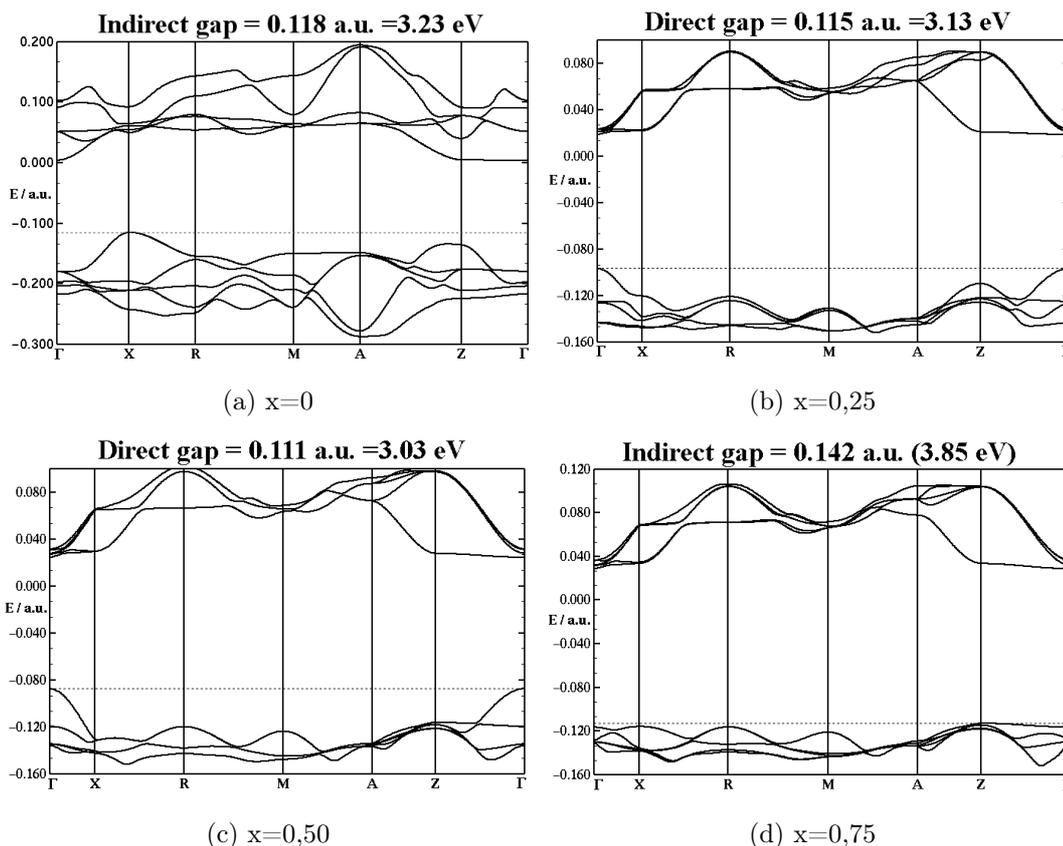


Figura 4.6: Estrutura de bandas para a solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

de valência é formada prevalentemente por contribuições dos orbitais $2p_x$ e $2p_y$ dos átomos de oxigênio. A banda de condução é basicamente composta dos OA's $3d$ dos átomos de titânio.

Quando $x=0,25$, a banda de valência é composta principalmente de estados $2p$ dos átomos de oxigênio. Uma contribuição menos intensa dos orbitais $3d_{yz}$ do titânio localizada em -5 eV está presente na banda de valência. Os níveis $6s$, $7s$ e $7p$ do Pb são encontrados entre $-3,5$ e $-4,5 \text{ eV}$. A principal contribuição à banda de condução vem da característica $3d$ dos átomos de titânio. Para $x=0,50$ a estrutura de banda apresenta um comportamento similar à $x=0,25$ com uma diminuição na contribuição dos estados $2p$ dos átomos O_{eq} . Quando $x=0,75$, a contribuição dos estados $2p$ dos átomos de oxigênio é deslocada para o topo da banda de valência. Os orbitais atômicos dos átomos de chumbo apresentam mesmo comportamento. Novamente, os orbitais $3d$ titânio são aqueles que mais contribuem para a formação da banda de condução.

Em geral, os átomos de chumbo não tem uma regra preponderante no acoplamento dos orbitais. A contribuição dos átomos de Ti na estrutura de bandas é influenciada pela variação da concentração de Ca na solução sólida. Os átomos de Ca não tem uma contribuição direta no intervalo de energia próxima à região de gap mas o comportamento dos orbitais atômicos do Ti e

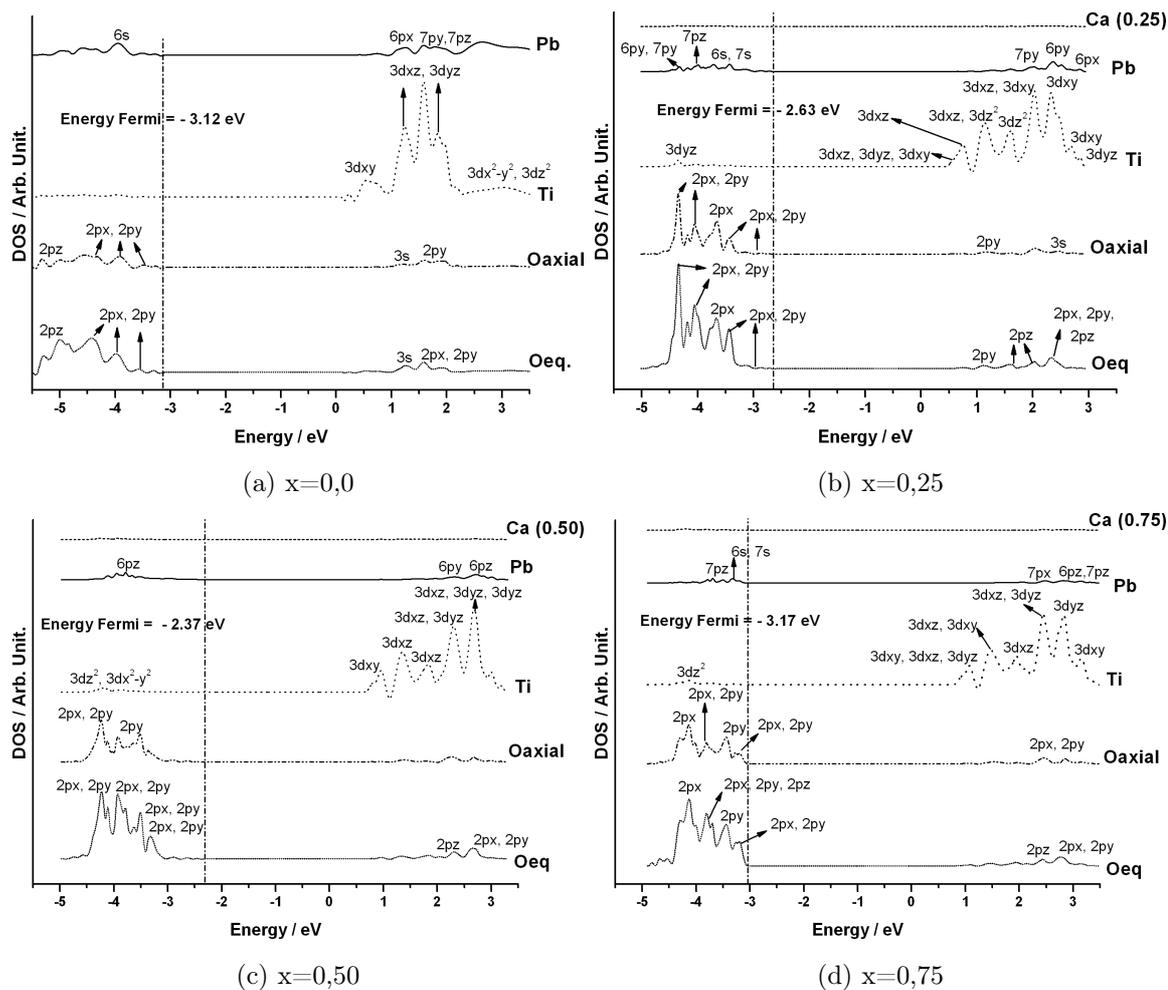


Figura 4.7: Curvas de densidade dos estados eletrônicos (DOS) da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ projetadas para os átomos Ca, Pb, Ti, O_{axial} and O_{eq} .

Pb caracterizam a influência da adição de cálcio à rede. A contribuição dos átomos de Ti e O entre -2,5 e -5,0 eV são caracterizadas pela a hibridização entre os orbitais desses átomos²².

Os estados $2p_x$ e $2p_y$ dos átomos de oxigênio predominam na banda de valência das composições da solução sólida comparadas aos demais estados atômicos para $x=0$. A forte contribuição dos orbitais $2p_x$ e $2p_y$ dos átomos de oxigênio na banda de valência dão origem aos chamados estados de elétrons não ligantes. Entretanto, a direção z dos estados $3d$ dos átomos de titânio é estabilizada com a presença de Ca. Esta direção em particular é responsável pela transição de fase tetragonal-cúbica. Indiretamente a introdução dos átomos de cálcio na rede do PbTiO_3 perturbam os estados eletrônicos dos átomos de titânio influenciando nas propriedades estruturais (transição tetragonal/cúbica) e elétricas (ferroelétrico/paraelétrico) com a variação da composição da solução sólida.

Os resultados de DOS demonstram que mesmo que os estados eletrônicos dos átomos de cálcio não contribuem na região do gap e que o perfil dos estados eletrônicos do chumbo quase não se modificam. Os estados $3d$ dos átomos de titânio e $2p$ dos átomos de oxigênio na solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ são perturbados com o aumento da concentração de cálcio. Esta perturbação nos estados Ti $3d$ e O $2p$ é responsável pela transição de fase e aumento da simetria estrutural à longo alcance.

4.1.4 Cargas de Mulliken

Tabela 4.3: Cargas de Mulliken (em $|e|$) dos átomos da cela unitária.

	PT	PCT _{0.25}	PCT _{0.50}	PCT _{0.75}
Ti	2.175	2.184	2.177	2.171
Pb	1.021	1.065	1.063	1.072
Ca	-	1.593	1.595	1.587
O _{axial}	-1.002	-1.123	-1.172	-1.206
O _{eq,a}	-1.097	-1.087	-1.167	-1.170
O _{eq,b}	-	-1.169	-	-1.250
TiO ₆	-0.520	-0.637	-0.770	-0.846

As cargas atômicas obtidas de uma análise de Mulliken são apresentadas na tabela 4.3. A escolha da partição de Mulliken é arbitrária, desta forma não existe um único método de executar a partição de densidade de carga. Entretanto, a escolha de um dado esquema é extremamente útil para a comparação de tendências nos resultados de cálculos utilizando modelos¹¹⁸. Nesta tabela é observado que com o aumento da concentração de Ca, há um aumento na

carga positiva nos átomos de Pb. Todavia, a carga dos átomos de titânio não é alterada significativamente. Para os átomos O_{axial} (figura 3.1), é observado um aumento na carga negativa com o aumento da concentração do Ca. Este comportamento é devido à interação simultânea entre os átomos O_{axial} e os átomos de Ca e Pb nos vértices do tetraedro da estrutura perovisquita.

Os átomos de oxigênio vizinhos aos átomos Ca e Pb apresentam diferentes cargas nas concentrações de $x=0,25$ e $0,75$. Nestas proporções é observado um aumento da carga negativa para átomos de Pb e Ca. Isso indica que a carga destes átomos são não equivalentes, ao contrário das concentrações $x = 0,0$ e $0,50$.

O diferente número de vizinhos, Pb^{2+} e Ca^{2+} , produz um centro de cargas assimétrico entre as várias concentrações. Este centro assimétrico de cargas ocorre devido à diferentes densidades eletrônicas que, por sua vez, produzem um campo de interação heterogêneo. Esses efeitos causam uma irregularidade nos parâmetros de rede e posições atômicas calculadas.

O cálculo da estrutura eletrônica também permite acessar a partição de carga dentro da cela unitária do poliedro de coordenação octaédrica TiO_6 ¹¹⁹. As cargas do poliedro TiO_6 revelam a influência nos átomos de Ti dos seus vizinhos Pb e Ca. Com o aumento da concentração de Ca na solução ocorre um aumento de carga negativa do poliedro TiO_6 (tabela 4.3) deformando a estrutura eletrônica e modificando a ligação Ti-O.

4.1.5 Recobrimento Populacional

De um modo sucinto, o recobrimento populacional é a representação numérica da densidade eletrônica entre dois núcleos atômicos. Este resultado expressa o tipo de interação entre os átomos na medida em que ocorrem modificações na estrutura cristalina. Com a diminuição do recobrimento populacional a interação covalente entre os átomos diminui, o que promove um aumento do caráter iônico da ligação. No entanto, o aumento do valor do recobrimento populacional é um reflexo do compartilhamento de densidade eletrônica entre os átomos, aumentando o caráter covalente da ligação. A magnitude do sinal do recobrimento indica o possível tipo de interação entre os átomos em relação às características ligante (sinal positivo) antiligante (sinal negativo) e interação não-ligante (zero). Uma forma de entender o perfil das ligações em óxidos cerâmicos, é analisar as ligações dos metais com os átomos de oxigênio. Os resultados para recobrimento populacional em função das diferentes proporções de cálcio são apresentados na Tabela 4.4.

Com o aumento da concentração de cálcio na solução sólida, ocorre uma diminuição no recobrimento populacional das ligações Ti-O e Pb-O em relação à estrutura não dopada, $PbTiO_3$, e se mantém praticamente constante na ligação Ca-O. A alteração do caráter das ligações Ti-O e principalmente

Tabela 4.4: Recobrimento populacional ($m|e|$) para as ligações Ti-O, Pb-O e Ca-O.

	PT	PCT _{0.25}	PCT _{0.50}	PCT _{0.75}
Ti-O	62	58	56	54
Pb-O	20	16	8	9
Ca-O	-	19	18	20

Pb-O é resultado da entrada dos átomos de cálcio na rede, que é caracterizada pelo deslocamento da densidade eletrônica, colaborando para o aumento do caráter iônico. Desta forma a característica iônica da rede é enaltecida com o aumento da concentração de cálcio na estrutura do PbTiO_3 .

4.2 Filmes finos ferroelétricos $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$

4.2.1 Caracterização estrutural e morfológica

Filmes depositados em substratos de Silício/Platina

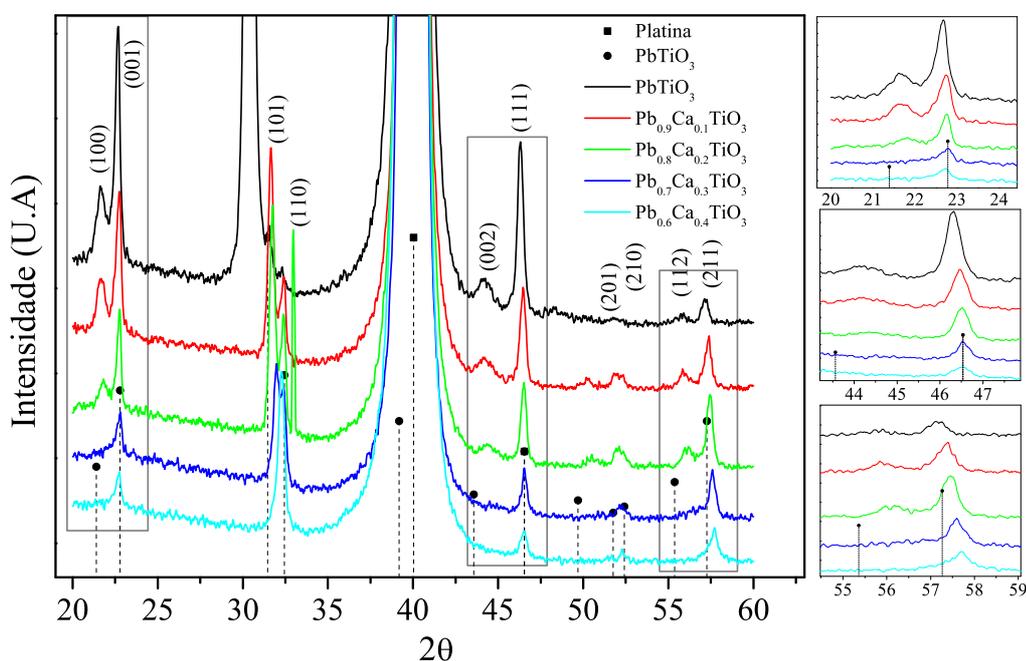


Figura 4.8: Difratoformas de raios X dos filmes finos depositados em substratos de Si/Pt.

A figura 4.8 ilustra os difratogramas de raios X (DRX) dos filmes finos ferroelétricos depositados em substrato de Si/Pt. Os filmes finos da solução sólida PbTiO_3 - $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ apresentaram uma estrutura $P4/mmm$ tetraé-

drica perovisquita de acordo com as posição dos picos de difração dos planos, sem formação de fases heterogêneas.

O aumento da quantidade de Ca^{2+} na solução sólida ferroelétrica $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ provoca uma diminuição na intensidade relativa dos picos e um deslocamento do ângulo de Bragg. O deslocamento dos picos acompanha a diminuição do fator de tetragonalidade (c/a) da estrutura levando a composição de uma estrutura tetragonal para uma estrutura cúbica com desordem local. Na figura 4.8 três regiões particulares podem revelar este comportamento. O pico observado em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$ está associado à difração dos planos do substrato platina. Em uma estrutura cúbica $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ perfeita, os átomos de titânio estarão exatamente no centro do poliedro e é energeticamente desfavorável deslocá-los em qualquer direção, o que promoveria um momento de dipolo devido ao desbalanço da distribuição de carga na esfera de coordenação do *cluster* TiO_6 . Por conseqüência, a composição adotaria uma estrutura tetragonal ou ortorrômbica. Assim o aumento da dopagem de Ca na solução sólida PCT é uma forma de controlar a característica ferroelétrica-paraelétrica desse sistema.

Com base nos difratogramas é possível supor que a estrutura perderá a propriedade ferroelétrica à temperatura ambiente nas dopagens acima de 30% em cálcio onde a estrutura praticamente é cúbica, com uma mínima distorção tetragonal. No entanto, nos pós da solução sólida, como observado na seção 4.1.1, em concentrações de cálcio acima de 50%, o óxido possui uma estrutura cúbica com a manutenção de uma desordem local. Esta diferença pode ser explicada pela tensão ou *stress* que o substrato exerce sob os filmes finos. A interface substrato/filme é uma região de alta energia pois existe uma fronteira entre duas interfaces de estruturas distintas: A platina (cúbica) e os óxidos do sistema PCT (tetragonal-cúbica). Uma forma dessa barreira energética ser transposta é uma mudança na estrutura do óxido depositado sobre o substrato em relação aos pós. Assim, os planos (100) e (110), por exemplo, que caracterizam uma estrutura tetragonal para o $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ desaparecem nos filmes finos em dopagens $\geq 30\%$ na tentativa de se reproduzir a estrutura do substrato ao qual foram depositados. Dessa forma os filmes finos apresentaram uma estrutura cúbica em dopagens mais baixas que os pós.

A partir da comparação dos difratogramas dos filmes finos com padrões de difração JCPDS n°060452, n°430303 e n°430302, foi possível estabelecer o nível de organização microestrutural dos filmes baseado na comparação de intensidades relativas de difração dos planos de cristalinos da estrutura tetragonal. Os filmes finos da solução sólida $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ apresentaram uma certo nível texturização preferencial que diminui com o aumento da concentração de cálcio no sistema, como pode ser observado nos difratogramas da figura 4.8. Como observado nas Figura 4.9, a partir da comparação feita entre as in-

tensidades relativas do filme e respectivo padrão policristalino, pode-se notar que alguns planos apresentam uma variação na relação de intensidades entre os picos comparados às intensidades apresentadas no padrão policristalino. Dessa forma foi possível estabelecer que o filme fino de PbTiO_3 apresentou um certo grau de texturização na direção de crescimento dos planos (001), (111) e (100) (Figura 4.9(a)). Neste filme fino uma texturização menos intensa pode ser observado na direção de crescimento do plano (002).

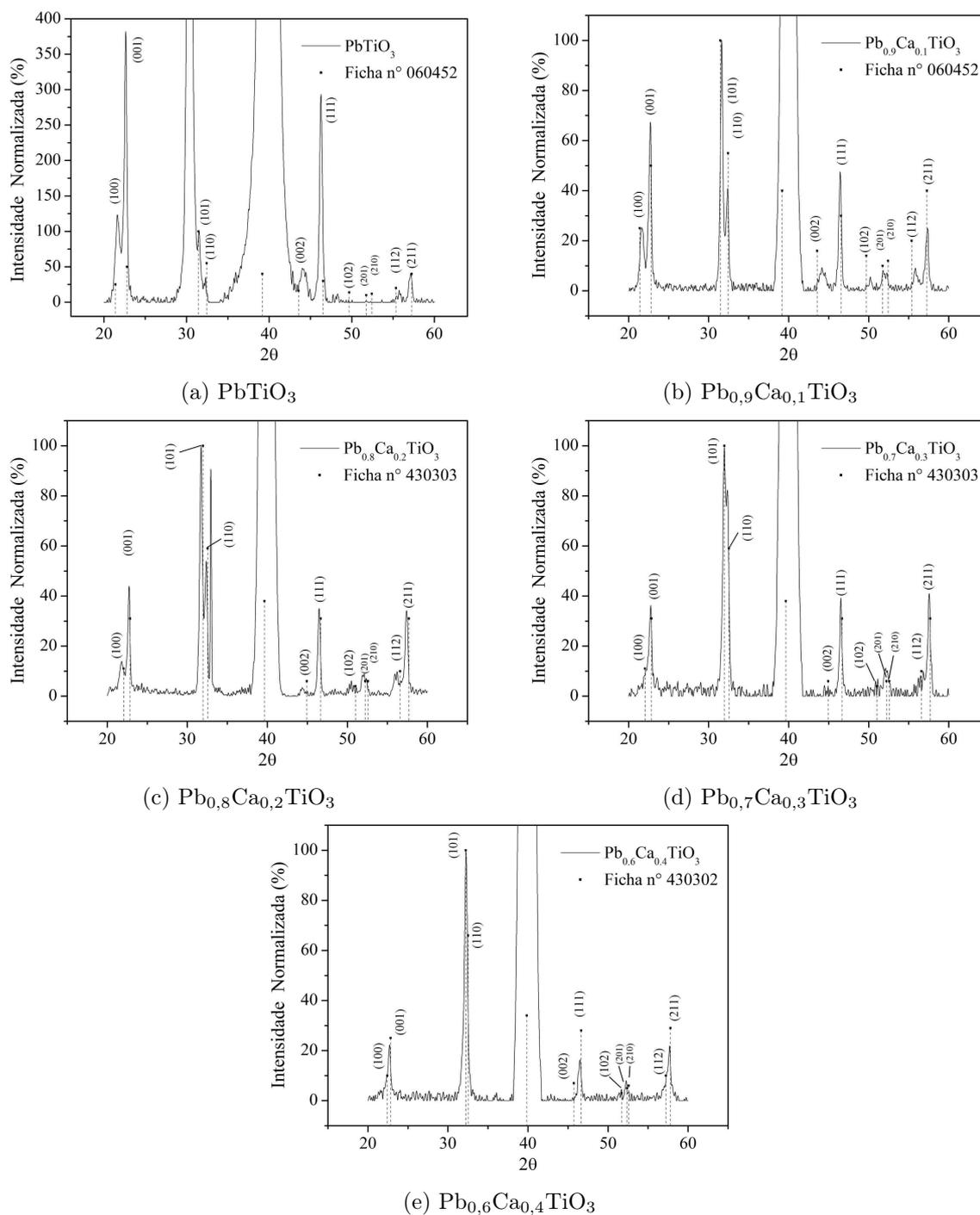


Figura 4.9: Difratomogramas dos filmes finos da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$, grafados com o padrão de difração da estrutura tetragonal.

Com o aumento da concentração de cálcio, o nível de organização estrutural dos filmes diminui, o que pode ser percebido pela relação entre as intensidades dos planos (100) e (001). O difratograma do filme fino de composição $\text{Pb}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{TiO}_3$ (Figura 4.9(e)) apresenta um perfil característico de materiais policristalinos, não acompanhando nenhuma direção específica de crescimento. O nível de ordenamento microestrutural dos filmes finos, acompanha a diminuição do fator de tetragonalidade, ou seja, a mudança de fase do sistema óxido PCT.

Como a ferroeletricidade é um fenômeno ligado ao momento de dipolo induzido na cela cristalina que desencadeia a formação de domínios ferroelétricos, ou seja, regiões de direção de orientação particular da polarização, esta propriedade possui uma dependência primordial com o nível de ordenamento estrutural dos filmes finos. O filme ferroelétrico deve também se orientar de forma que a direção da polarização seja a mesma da direção de crescimento microestrutural para que se consiga uma organização maior dos domínios ferroelétricos e conseqüentemente uma maior polarização macroscópica. Um crescimento aleatório dos filmes leva a uma desorganização dos domínios ferroelétricos inibindo a formação de dipolos.

4.2.2 Modelo Empírico

De um modo sucinto, o ângulo de difração dos planos cristalinos varia com a distância interplanar de estruturas de acordo com a equação 4.1, a lei de Bragg,

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Nesta equação n é a fase da onda, λ é o comprimento da onda, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração.

A contribuição da estrutura cristalina à intensidade integrada de um feixe difratado, é proporcional ao fator de estrutura, F .

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)} \quad (4.2)$$

Onde f é o fator de espalhamento atômico, u, v e w são as posições atômicas e h, k e l os índices de Miller.

O fator de estrutura, F , é calculado a partir de uma relação exponencial de primeira ordem que avalia as intensidades dos feixes difratados pela equação de Bragg de acordo com a fase da onda, n . Dependendo da fase, a onda pode ser construtiva (n é inteiro) ou destrutiva ($n = 1/2$). Além de F , a intensidade total do feixe difratado varia com o fator de temperatura e o fator de Lorentz e de polarização. A discussão destes últimos fatores

está fora do escopo deste trabalho. Uma explicação mais apurada pode ser encontrada na referência¹²⁰. Na transição de fase tetragonal para cúbica do sistema PCT, o aumento de simetria provoca a mudança na fase da onda para certos planos, provocando uma interferência destrutiva que diminui a intensidade relativa do plano com a dopagem. Como a intensidade de difração dos planos é proporcional ao fator de estrutura, é razoável esperar que em uma transição de fase tetragonal para cúbica, a diminuição de intensidade dos planos obedeça uma relação exponencial.

Como foi destacado anteriormente, com o aumento da concentração de Ca na rede alguns picos de difração da solução sólida diminuem de intensidade e/ou se deslocam devido à diminuição do fator de tetragonalidade (c/a). Se relacionarmos intensidade de difração de cada plano cristalino (hkl) em função do aumento da concentração de cálcio na estrutura do PbTiO_3 , em um gráfico, e conseqüente diminuição do fator c/a , pode-se observar que o comportamento da curva segue uma função exponencial¹.

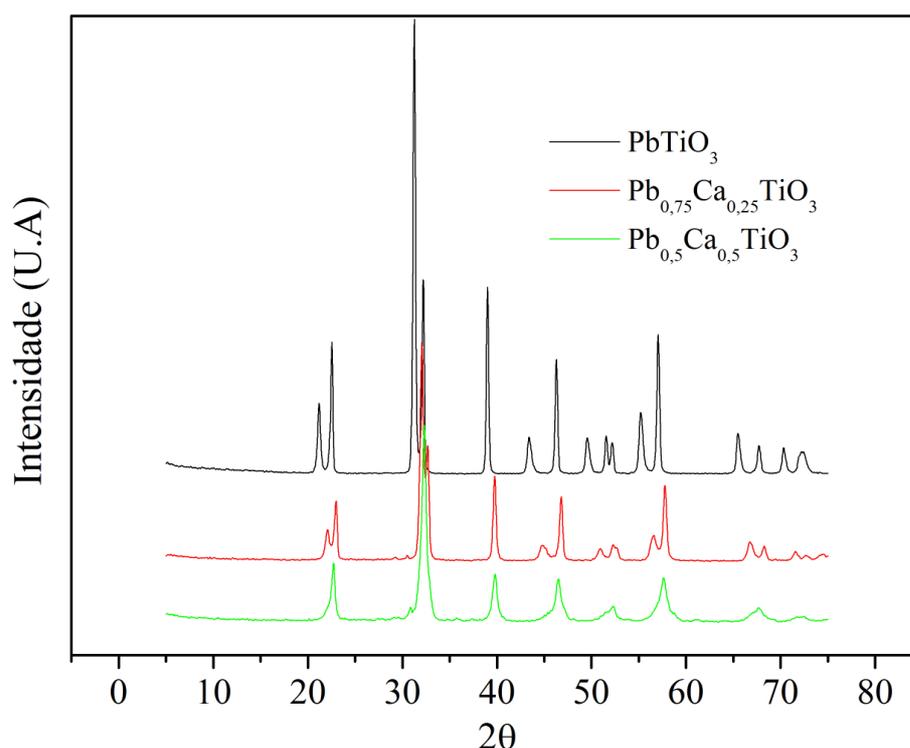


Figura 4.10: Difratoogramas de raios X dos pós da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x=0$, $0,25$ e $0,50$.

Utilizando como fonte de dados as intensidade dos picos dos difratogramas da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x=0$, $0,25$ e $0,50$ (Figura 4.10), foi possível estimar a intensidade dos picos de difração das composições $x=0,1$, $0,2$, $0,3$

¹A diminuição do fator de tetragonalidade é linear à diminuição da intensidade relativa entre os picos de difração com o aumento da concentração de Ca na solução sólida em amostras policristalinas, porém o fator de estrutura não é uma função de parâmetros relativos e sim de valores absolutos.

e 0,4 na forma de pós a partir de um modelo empírico baseado no fator de estrutura.

Assim os dados das intensidades integradas dos picos de difração para planos (hkl) os pós da solução sólida $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ (Figura 4.10) foram coletados e estão melhor descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Intensidades integradas dos picos de difração dos pós da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x=0, 0,25$ e $0,50$.

(hkl)	Intensidade Integrada		
	PbTiO_3	$\text{Pb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$	$\text{Pb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{TiO}_3$
(001)	591	274	-
(100)	1093	507	502
(101)	3745	1808	1638
(110)	1604	965	-
(111)	1545	715	412
(002)	312	146	-
(200)	949	545	372
(102)	308	116	-
(201)	323	150	-
(210)	268	127	148
(122)	513	226	-
(211)	1155	636	379

As intensidades integradas de cada plano foram grafadas em relação à concentração de cálcio na rede de até 50%, e uma regressão linear exponencial de primeira ordem dos dados para cada plano foi efetuada com o auxílio de um programa matemático. Desta forma, uma relação empírica entre a intensidade integrada para os planos de difração da solução sólida e a concentração de cálcio foi obtida:

$$I(x)_{(hkl)} = a_1 e^{-\frac{x}{t_1}} + I_0 \quad (4.3)$$

Onde $I(x)_{(hkl)}$ é a intensidade integrada em função da dopagem, a_1 é o fator de interação proporcional (ao fator de espalhamento), x a concentração de cálcio, t_1 o fator de simetria e I_0 uma constante.

A figura 4.12 ilustra o ajuste dos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros a_1 , t_1 e I_0 para os planos de difração, a partir dos dados experimentais dos pós da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x=0, 0,25$ e $0,50$. Pode-se notar que somente os planos de difração que presentes em todas as composições são utilizados.

A Tabela 4.6 demonstra os dados da regressão exponencial dos dados de intensidade integrada para os planos de difração (hkl) .

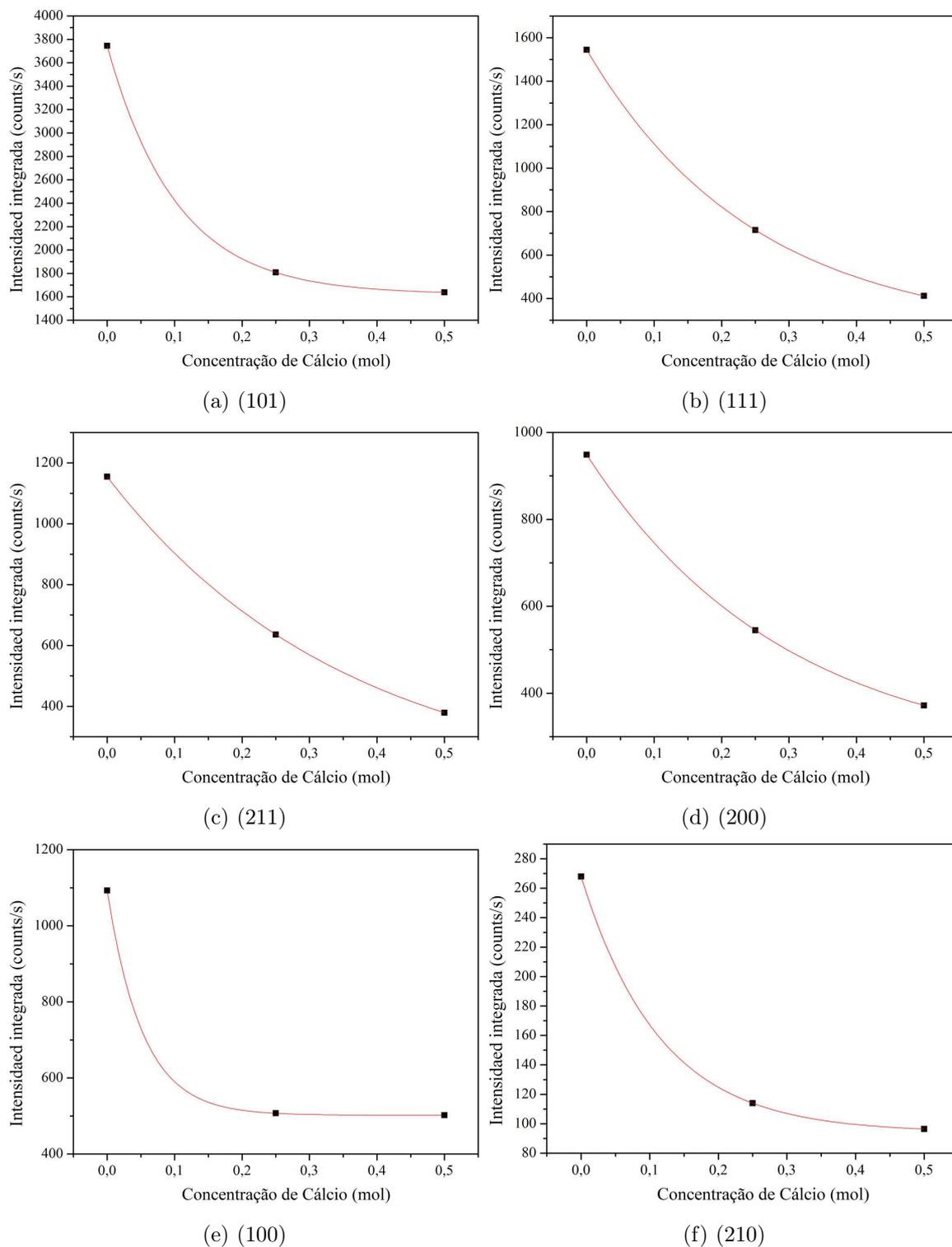


Figura 4.11: Regressão exponencial dos dados de intensidade integrada para os planos de difração (hkl) em função da concentração de cálcio nos pós da solução sólida $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$.

Tabela 4.6: Parâmetros obtidos a partir da regressão exponencial dos dados de intensidade integrada para os planos de difração (hkl) dos pós da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x=0, 0,25$ e $0,50$.

Planos	a_1	t_1	I_0
(101)	2123,3554	0,10275	1621,6446
(111)	1307,2106	0,24809	237,7894
(211)	1028,0954	0,35571	126,9047
(200)	706,5628	0,29477	242,43723
(100)	591,0430	0,005248	501,95697
(210)	173,8524	0,11516	94,1476

Com os dados do ajuste e a equação para o comportamento da intensidade integrada para os planos de difração da solução sólida (equação 4.3), foi possível estimar a intensidade integrada para amostras policristalinas com concentrações de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 em mol de cálcio na solução sólida.

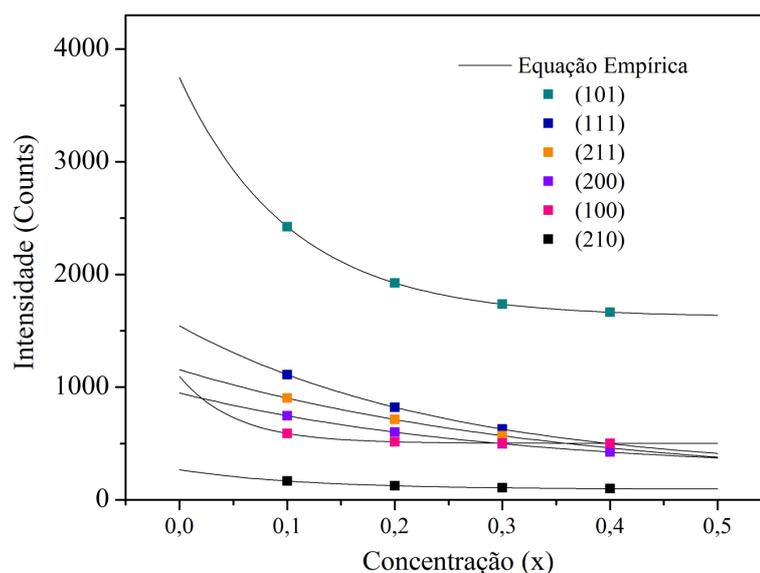


Figura 4.12: Intensidades integradas calculadas para as composições $x=0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

A figura 4.12 ilustra o comportamento da intensidade integrada segundo a equação 4.3 com os parâmetros obtidos na tabela 4.6 para cada plano (hkl) e as intensidades integradas calculadas para as composições $x=0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$ da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

De acordo com o padrão difração n° 06-0452, para uma estrutura perovisquita PbTiO_3 , o plano (101) possui a maior intensidade, sendo assim, o pico 100% do difratograma. As intensidades integradas e relativas foram calculadas para a solução sólida e estão descritas nas tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente.

Tabela 4.7: Intensidade integrada calculada para os planos de difração (hkl) dos pós da solução sólida $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, $x=0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$.

(hkl)	Intensidades integradas calculadas			
	$Pb_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$	$Pb_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$	$Pb_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$	$Pb_{0,6}Ca_{0,4}TiO_3$
(101)	2423,97	1924,81	1736,198	1664,93
(111)	1111,34	821,55	627,89	498,48
(211)	903,05	712,84	569,25	460,84
(200)	745,73	600,93	497,80	424,33
(100)	589,88	515,04	503,90	502,25
(210)	167,10	124,76	107,00	99,54

Tabela 4.8: Intensidades relativas calculadas para os planos de difração (hkl) dos pós da solução sólida $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, $x=0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$.

(hkl)	Intensidades relativas calculadas			
	$Pb_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$	$Pb_{0,8}Ca_{0,2}TiO_3$	$Pb_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$	$Pb_{0,6}Ca_{0,4}TiO_3$
(101)	100%	100%	100%	100%
(111)	45,85%	42,68%	36,17%	29,94%
(211)	37,26%	37,03%	32,79%	27,68%
(200)	30,77%	31,22%	28,67%	25,49%
(100)	24,34%	26,76%	29,02%	30,16%
(210)	6,89%	6,48%	6,16%	5,98%

Este modelo foi desenvolvido inicialmente para comparação entre os dados de difração de raios X de pós e filmes, para a compreensão da organização microestrutural dos filmes finos em relação à concentração de cálcio no sistema $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$, todavia, este modelo não é um modelo quantitativo. O desenvolvimento de um modelo quantitativo para descrever o comportamento microestrutural dos filmes finos em relação à dopagem de cálcio só seria possível se todos os efeitos na intensidade dos picos de difração fossem levados em conta, como a variação no tamanho de cristalito com a dopagem, a temperatura utilizando um padrão externo, como o SiO_2 , ou interno, como o silício metálico.

4.2.3 Caracterização elétrica

Permissividade dielétrica relativa (ϵ_d) em função do aumento da frequência (f)

As medidas de capacitância dos filmes finos foram tomadas em função da frequência de reversão de um campo elétrico de 0,5 mV entre 100 e 10

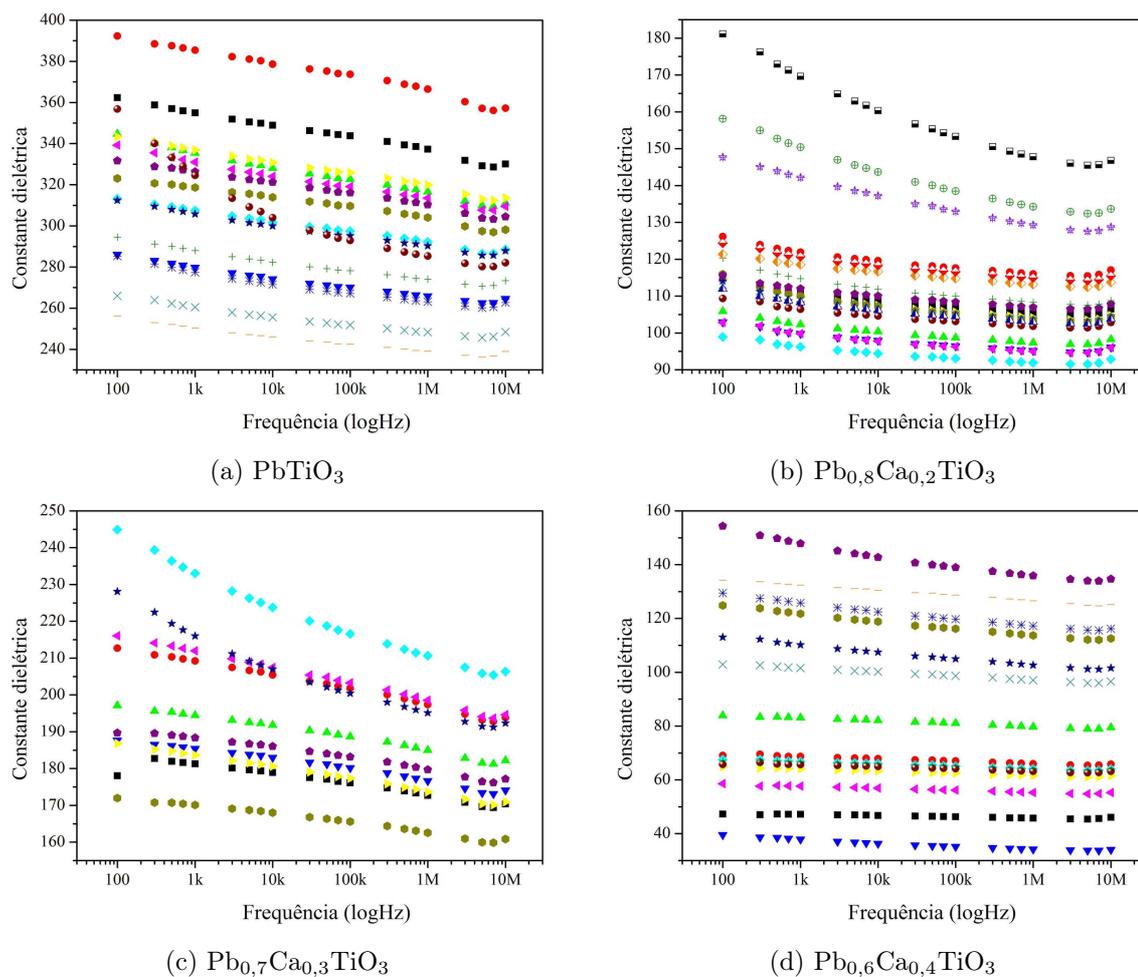


Figura 4.13: Comportamento da constante dielétrica em função do aumento da frequência dos filmes finos ferroelétricos depositados em substratos de Si/Pt, avaliada em diferentes eletrodos.

MHz. De acordo com a equação 3.3, o cálculo da constante dielétrica é realizado a partir do conhecimento dos valores de capacitância (C), espessura do filme (D) e área do eletrodo superior (A). Entretanto, a espessura dos filmes ferroelétricos é avaliada pela imagem da seção transversal dos mesmos e a preparação de amostra para esse experimento em particular é destrutiva, pois requer que o filme fino seja partido para que a partir de microscopia eletrônica de varredura se avalie a espessura real do filme fino ferroelétrico. Uma vez que todo processo de síntese e deposição dos filmes ferroelétricos foi desenvolvido com a mesma viscosidade das resinas (13 cP), velocidade de rotação (7.000 RPM), tratamento térmico (600°C, 2h, 3°C.min⁻¹) e número de camadas (quatro) para todas as composições, pode-se então assumir que a espessura dos filmes variem em torno de um valor médio. Experimentos anteriores mostraram que a espessura dos filmes variam em torno de 500 nm. Desta forma a capacitância ferroelétrica, medida em vários eletrodos no mesmo filme, pode ser utilizada para se avaliar o valor da permissividade dielétrica relativa somente após medir cuidadosamente a área de cada eletrodo superior de ouro dos filmes. A área de cada eletrodo superior do filme fino foi medida com auxílio de uma câmera fotográfica digital acoplada à um microscópio ótico. Uma régua padrão de 1 mm foi utilizada como escala de referência para se calcular a relação número de pixels por milímetro de cada imagem e com auxílio de um programa computacional de tratamento de imagens foi possível calcular com precisão a área de cada eletrodo superior dos filmes (figura 3.3).

Na figura 4.13, o valor da permissividade dielétrica relativa varia em função do eletrodo escolhido, apesar do alto grau de homogeneidade característico dos métodos dos precursores poliméricos. Desta forma a variação na permissividade pode estar associada com as variações de espessura dos filmes ferroelétricos. A partir de um gráfico de distribuição de frequências da permissividade dielétrica relativa medida em cada eletrodo dos filmes finos, pode-se então avaliar a variação de espessura em cada filme. Dessa maneira também foi possível avaliar a variação de espessura da camada ferroelétrica dos dispositivos eletrodo/ferroelétrico/eletrodo para as composições da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ depositados em substratos de Si/Pt.

A figura 4.14 ilustra o comportamento da permissividade dielétrica relativa em função do aumento da frequência de reversão da polarização medida. O valor de ϵ_d varia muito pouco entre 100 e 10MHz, indicando que os filmes finos possuem uma manutenção das suas propriedades dielétricas às altas frequências. Para os filmes finos depositados em substratos de Si/Pt o valor da permissividade dielétrica relativa diminui em cerca de no máximo 5% para frequências de até 1 MHz. As perdas dielétricas para frequências acima de 1MHz geralmente estão associadas ao comportamento dielétrico de conexões e cabos utilizados durante a medida⁴⁴.

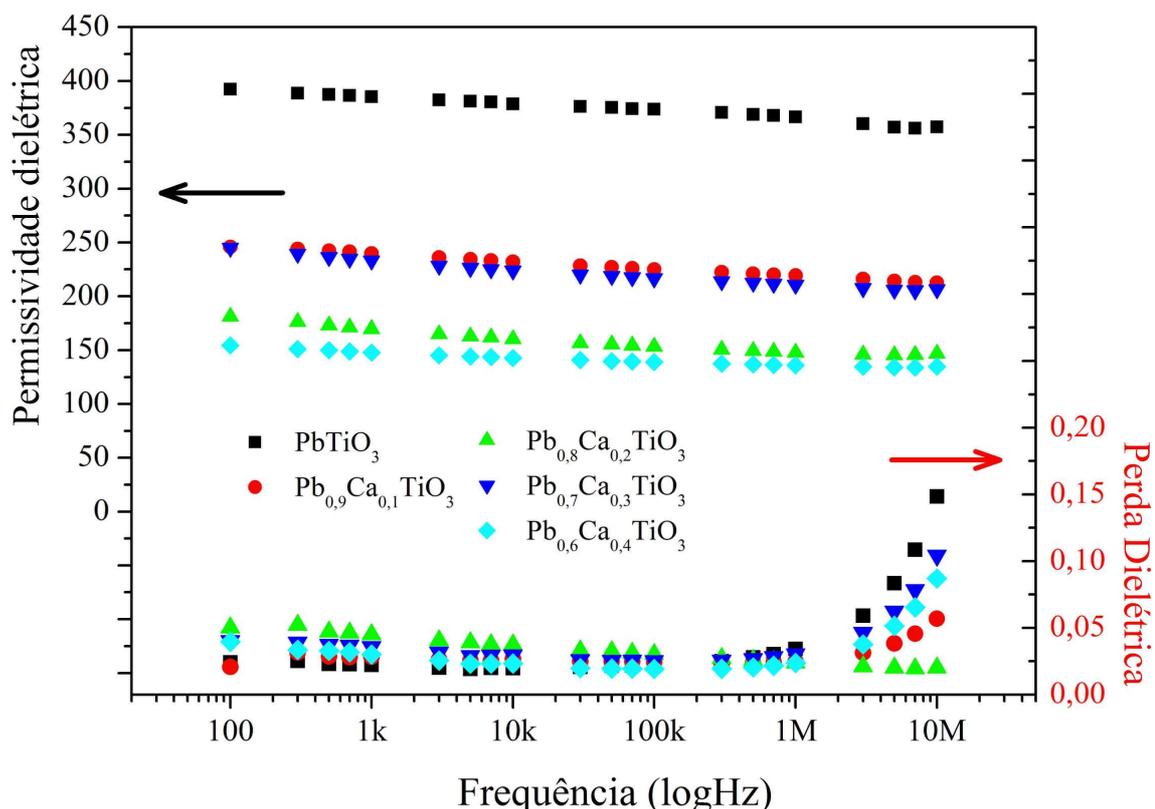


Figura 4.14: Comportamento da permissividade dielétrica relativa e perda dielétrica em função do aumento da frequência dos filmes finos ferroelétricos depositados em substratos de Si/Pt.

A figura 4.15 ilustra uma distribuição relativa do número de eletrodos medidos em função da variação da permissividade dielétrica relativa.

Com base nos gráficos da Figura 4.15, pode-se estimar que a permissividade dielétrica e variação de espessura dos filmes finos ferroelétricos da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ depositados em substratos de Si/Pt variam de acordo com os dados dispostos na Tabela 4.9

Tabela 4.9: Conformidade relativa da espessura dos filmes e constante dielétrica aproximada para os filmes finos ferroelétricos da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, depositados em substratos de Si/Pt.

Composição	Faixa de Variação de K^\dagger	Conformidade da Espessura	K Aproximada
PbTiO_3	290-320	60%	310
$\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$	200-230	70%	200
$\text{Pb}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$	90-120	85%	110
$\text{Pb}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$	170-200	60%	180
$\text{Pb}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{TiO}_3$	60-100	50%	70

\dagger K - Constante dielétrica.

Os dados da Tabela 4.9 nos sugere que a espessura dos filmes finos apresenta uma conformidade sempre superior a 50%. A permissividade dielétrica foi calculada estimando a espessura dos filmes em 500 nm, porém este valor

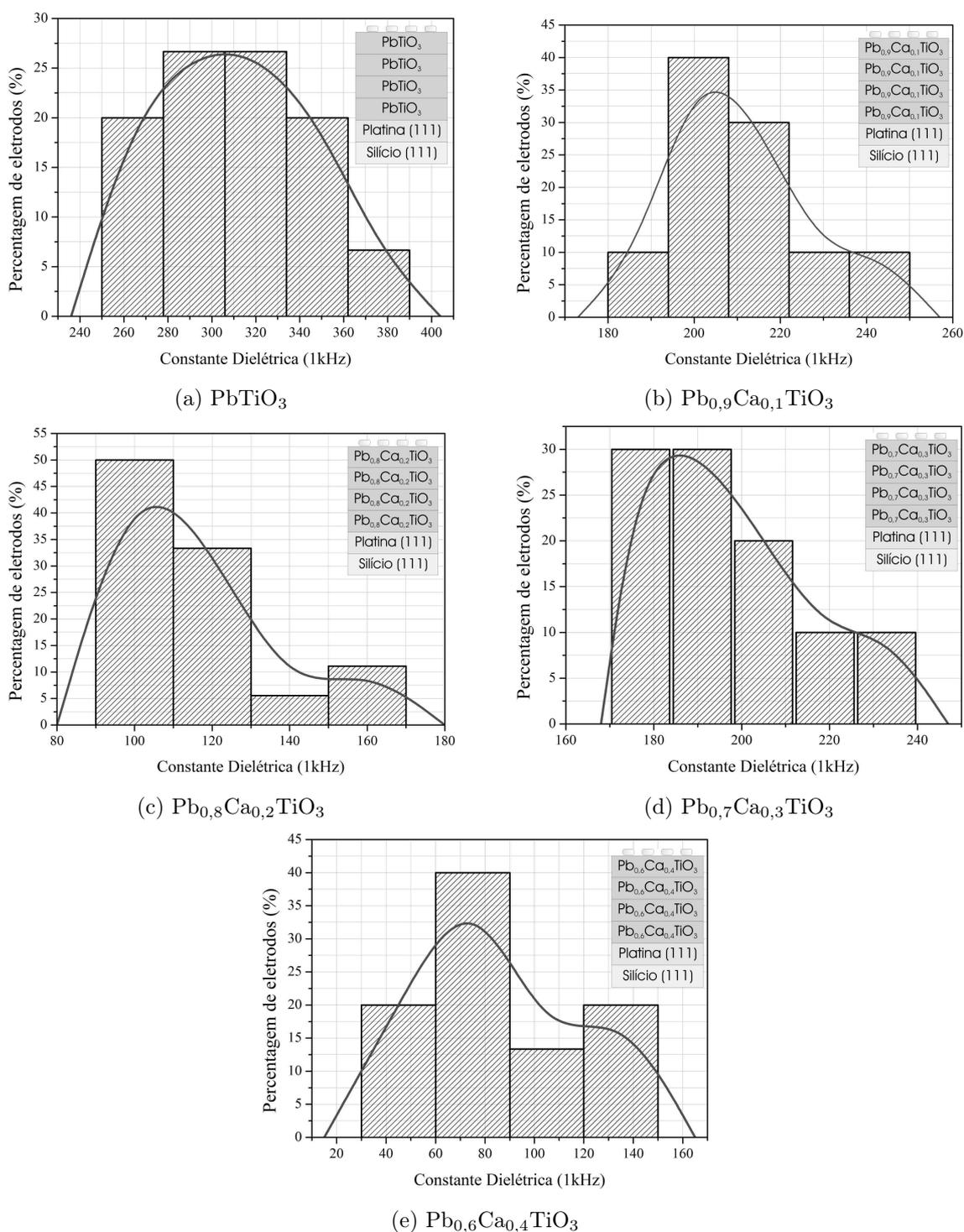


Figura 4.15: Distribuição relativa do número de eletrodos medidos em função da variação da permissividade dielétrica relativa dos filmes finos ferroelétricos da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, depositados em substratos de Si/Pt.

poderá aumentar ou diminuir se este valor for menor ou maior, respectivamente. O filme fino de PbTiO_3 apresenta o mais alto valor da permissividade dielétrica. Isso ocorre devido o PbTiO_3 apresentar o maior valor da relação c/a . Com o aumento da concentração de Ca e aumento da simetria, a diminuição da relação entre os parâmetros de rede c/a suprime o deslocamento do átomo de titânio central inibindo a formação do momento de dipolo local em dopagens acima de $x=0,3$. O momento de dipolo local é responsável pelo surgimento de regiões de coerência da polarização espontânea macroscópica nos materiais ferroelétricos, os domínios ferroelétricos. Desta forma, o aumento da quantidade de cálcio na rede diminui o valor da permissividade dielétrica relativa.

Permissividade dielétrica relativa (ϵ_d) em função da variação da voltagem (V)

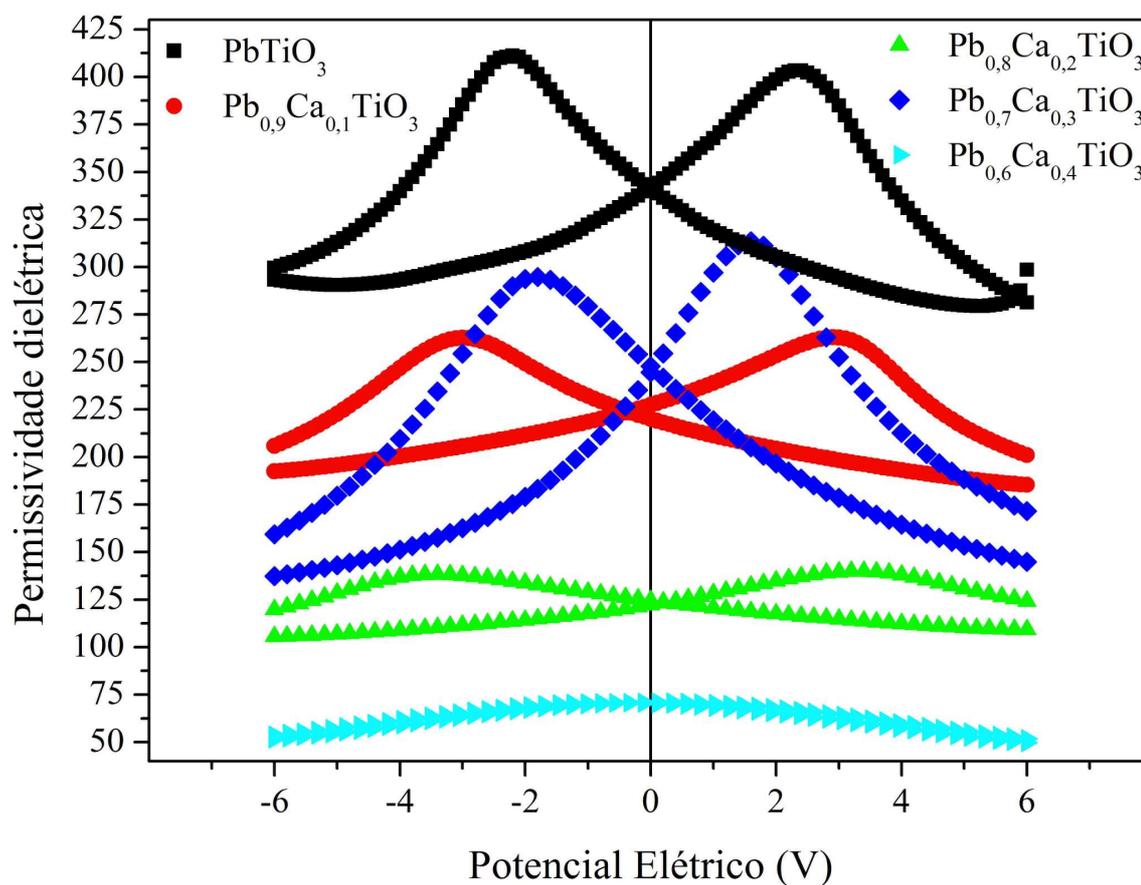


Figura 4.16: Permissividade dielétrica relativa em relação a variação bipolar do potencial elétrico aplicado nos filmes finos $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ depositados em substratos de Si/Pt.

A figura 4.16 ilustra a variação da permissividade relativa dos filmes finos em função da variação de voltagem aplicada a uma frequência de 100KHz. Com o aumento da concentração de cálcio em relação ao chumbo na solução

sólida, o valor de ξ_{rel} diminui e o comportamento da curva C-V passa de ferroelétrico, em $x=0, 0,25$ e $0,30$, para paraelétrico em $0,40$. Nota-se também que o perfil da curva C-V para a concentração de cálcio igual a 30% , demonstra que o valor de ξ_{rel} é maior que para a concentração de 20% . A propriedade ferroelétrica desta solução sólida melhora em concentrações que variam dentro da faixa de concentração de $20-30\%$. O valor de voltagem no máximo valor de permissividade relativa, é o valor real do campo coercitivo dos filmes. Dessa forma, o filme fino $Pb_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$ apresentou melhores propriedades ferroelétricas em relação aos demais. O filme fino $Pb_{0,6}Ca_{0,4}TiO_3$ não apresentou comportamento ferroelétrico devido a perda da polarização espontânea sendo assim paraelétrico.

A figura 4.16, ilustra bem como a variação da estrutura da solução-sólida $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ reflete nas propriedades ferroelétricas da solução sólida. A medida que adiciona-se cálcio ao $PbTiO_3$, a relação c/a do óxido diminui, levando consigo o deslocamento do átomo de titânio em central, que produz um momento de dipolo local, responsável pela formação de regiões de coerência da orientação dipolar, os domínios ferroelétricos. O resultado, é a diminuição de ξ_{rel} e a formação de uma estrutura paraelétrica.

Um material ferroelétrico possui dois estados de polarização espontânea com a variação bipolar do campo elétrico e existem duas formas de se avaliar este comportamento: 1) Pela variação da polarização ferroelétrica total (P) ou 2) variação da permissividade dielétrica relativa (ϵ_d) em função da variação da voltagem (V) entre dois valores bipolares $+v$ e $-v$, que geram curvas de histerese ferroelétrica e curvas tipo *butterfly* (nome dado devido a forma de borboleta), respectivamente. As duas medidas são indicativas de reversão de domínios ferroelétricos entre dois estados espontâneos de polarização para cerâmicas sinterizadas ou filmes finos. No entanto para filmes finos, a curva de histerese ferroelétrica revela muitos efeitos além da reversão de domínios ferroelétricos, como por exemplo efeitos de condução e problemas de formação de defeitos interfaciais filme/eletrodo ou filme/filme. Estes defeitos podem incentivar a formação de cargas espaciais que influenciam fortemente na forma da curva de histerese ferroelétrica às vezes arredondando (condução), provocando uma assimetria entre os eixos (imprint) ou até mesmo suprimindo a reversão dos domínios. Porém vários desses efeitos não são observados nas curvas *butterfly* e isso se deve às mudanças nas condições de aplicação do campo elétrico alternado ($E_{alt.}$) entre as duas medidas. A medida de ϵ_d vs V geralmente é realizada em frequências de aplicação de $E_{alt.}$ acima de $100kHz$ durante a reversão da voltagem. Nestas frequências a medida não é sensível a formação de cargas espaciais, que geralmente são observadas em frequências abaixo de $1kHz$. Por sua vez na medida de histerese ferroelétrica a aplicação $E_{alt.}$ é realizada com a frequência fornecida pela rede que é de 40 ou $60Hz$. Assim os problemas de interfaces são revelados na histerese ferroelétrica e

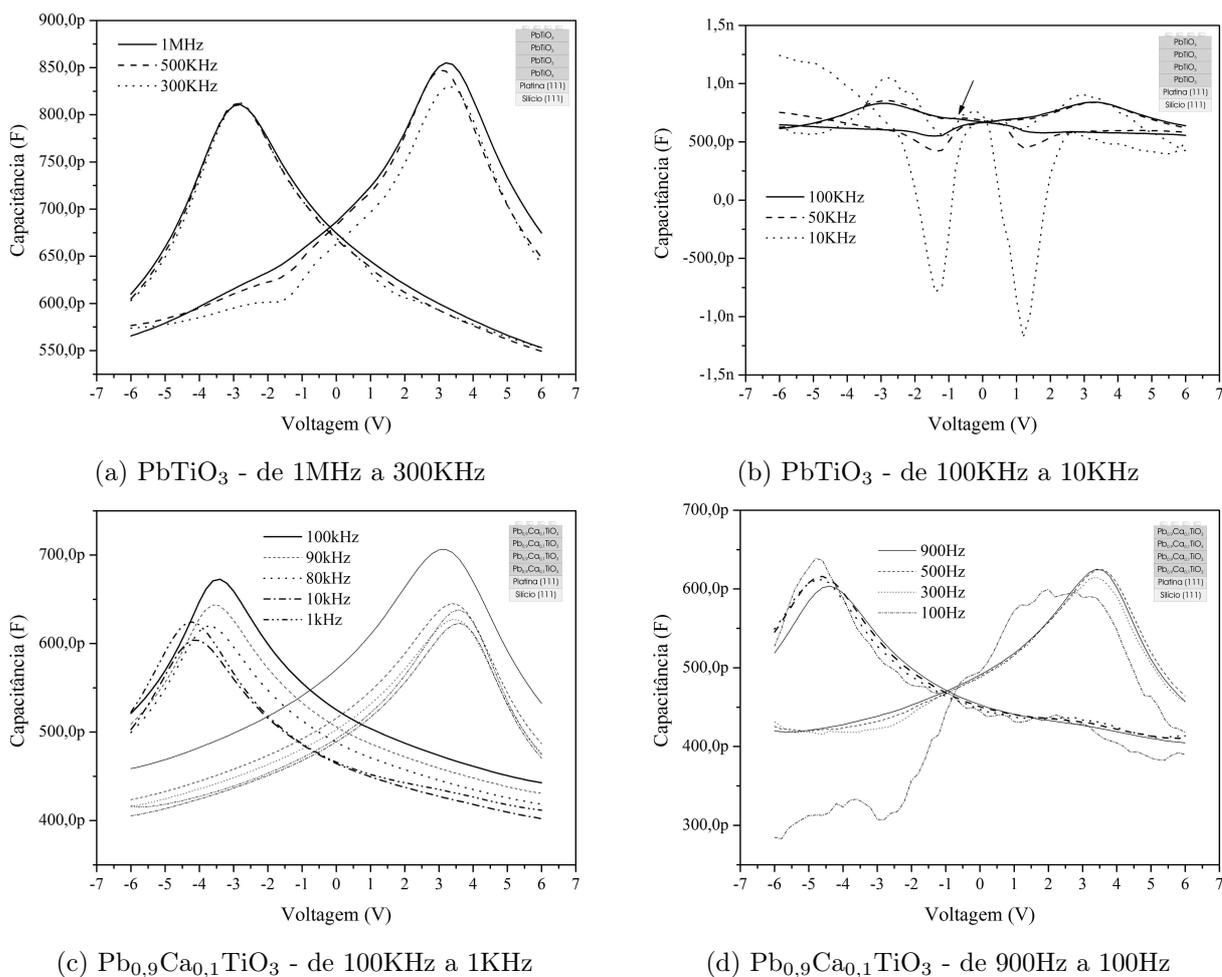


Figura 4.17: Influência das cargas espaciais na reversão da polarização dos filmes finos em função do aumento da frequência de aplicação do campo elétrico.

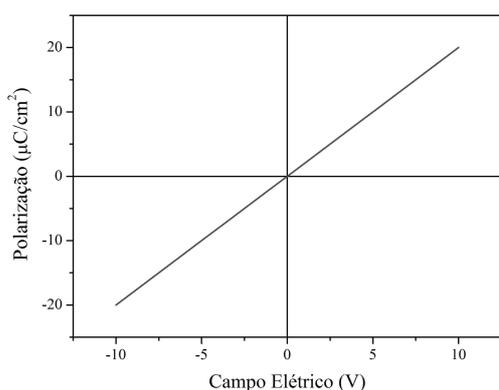
não na curva *butterfly*. Portanto a curva *butterfly* é uma medida mais adequada para se analisar a reversão de domínios e sua relação com a retenção de polarização (P), mesmo que o valor da polarização não seja obtido diretamente, mas relativamente, pela variação de ϵ_d com o campo elétrico. Por sua vez, a medida de histerese ferroelétrica é imprescindível para a avaliação do dispositivo eletrodo/filme/eletrodo e a sua viabilidade na aplicação, como por exemplo, em memórias ferroelétricas.

Os gráficos da figura 4.17 ilustram o comportamento da curva C-V dos filmes finos de PbTiO_3 e $\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$ em função da variação de frequência entre 1MHz e 100Hz. Estes filmes finos apresentam a formação de cargas espaciais que inibem a reversão da polarização durante a medida em frequências mais baixas. Para o PbTiO_3 , a resposta dos domínios correspondeu a um comportamento ferroelétrico somente até a frequência de 100kHz, onde já se pode perceber a formação de um ombro (seta) em aproximadamente $\pm 1\text{V}$. A partir desta frequência o comportamento ferroelétrico se deteriorou até total perda da propriedade. O filme fino $\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$ apresentou uma maior resistência à diminuição da frequência, somente apresentando uma degradação

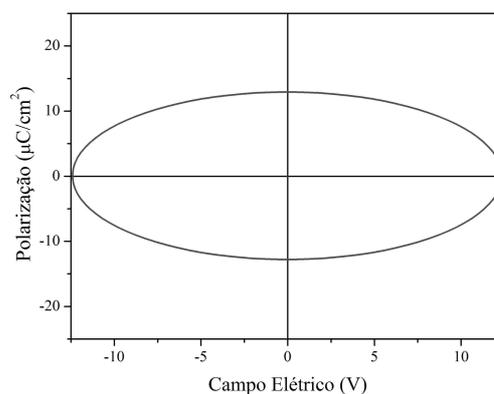
da reversão dos domínios em frequências menores que 300Hz. A 100Hz o comportamento ferroelétrico ainda persiste porém muito abalado pela influência das cargas espaciais. A tendência geral é que na frequência de medida da histerese ferroelétrica (60Hz), os filmes sofram uma grande influência das cargas espaciais geradas por problemas entre as interfaces filme/eletrodo, inibindo a reversão dos domínios. A medida de capacitância *vs* voltagem em altas frequências elimina a influência das cargas espaciais na polarização ferroelétrica e uma maneira bastante adequada de compreender a reversão de domínios ferroelétricos em filmes finos.

Curva de Histerese Ferroelétrica (polarização *vs* voltagem)

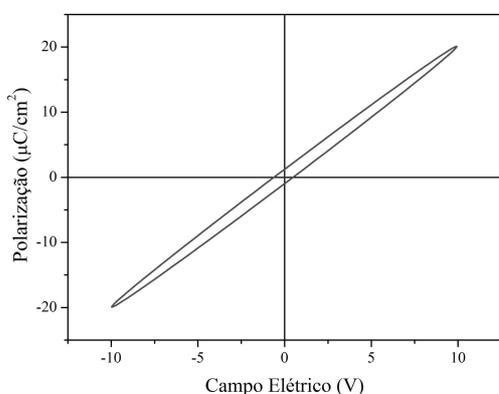
A curva de histerese ferroelétrica é a medida da variação da polarização (P) em função do campo elétrico (E) aplicado ao dispositivo em uma dada frequência. A significância deste experimento pode ser compreendida examinando o perfil de P *vs* E para alguns dispositivos (figura 4.18). Para um capacitor ideal a resposta da polarização é uma reta proporcional ao campo elétrico aplicado (figura 4.18(a)).



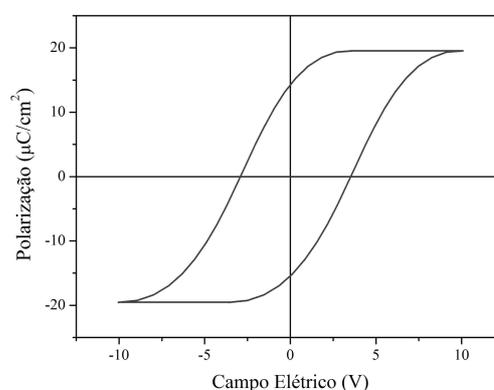
(a) Capacitor ideal



(b) Resistor Ideal



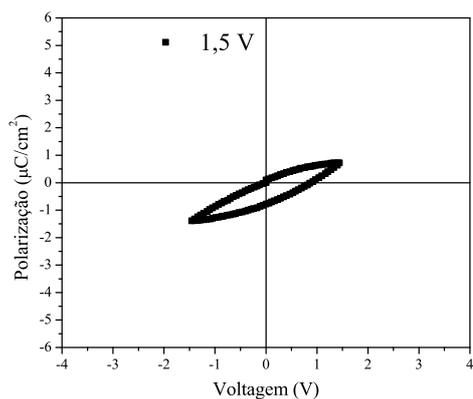
(c) Capacitor de perda (não-ideal)



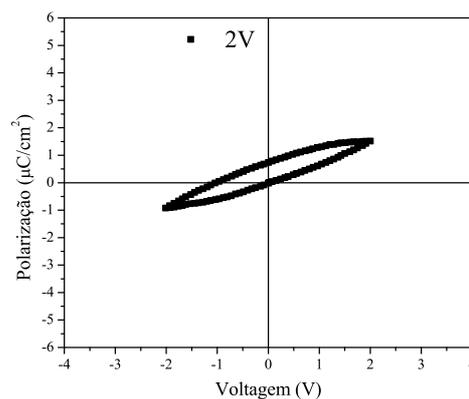
(d) Dispositivo Ferroelétrico

Figura 4.18: Perfil da polarização em função do campo elétrico para alguns tipos de dispositivos.

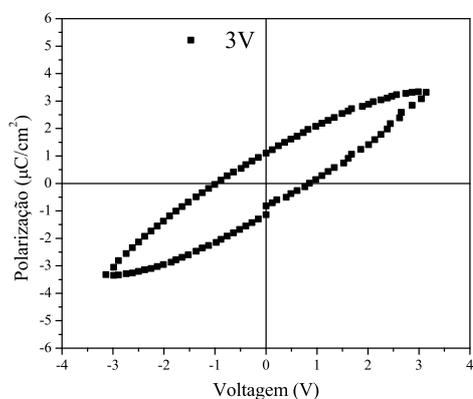
Para um resistor ideal o campo elétrico e a voltagem estão em fase tal que P vs E é um círculo com o centro na origem (figura 4.18(b)). Se os dois componentes são combinados em paralelo a polarização se comporta como ilustrado na figura 4.18(c), que demonstra a resposta de um capacitor de perda. Considerando-se uma resposta não ideal de um dispositivo, como por exemplo, um material ferroelétrico, P vs E se comporta como ilustrado na figura 4.18(d).



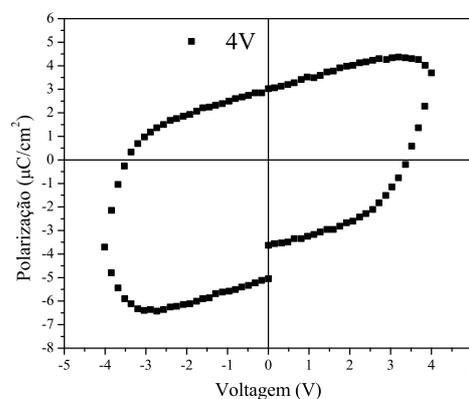
(a) 1,5V



(b) 2,0V



(c) 3,0V



(d) 4,0V

Figura 4.19: Perfil da polarização em função da voltagem para o filme fino $\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$.

A figura 4.19 exhibe o comportamento da P vs E do filme fino $\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$. O comportamento ferroelétrico do filme varia em função da frequência e da voltagem aplicada. Para o valor de E menor que 3V , o filme fino se comporta como um capacitor de perda, que exhibe uma região bastante estreita, suprimindo a polarização. A partir deste valor os filmes finos apresentam um comportamento resistivo e o perfil da curva de P vs E se assemelha ao perfil apresentado na figura 4.18(b), demonstrando um "arredondamento" da curva de histerese. O processo de reversão dos domínios ferroelétricos é suprimido pelo baixo valores de voltagem, inibindo

a manutenção de uma polarização espontânea do dispositivo. Com o aumento do potencial aplicado, o arredondamento da curva de histerese indica um possível processo de condução de cargas, exibindo um comportamento resistivo. Em baixos valores de V , o campo elétrico imposto ao dispositivo não foi suficiente para reverter os domínios ferroelétricos e estabelecer a saturação e manutenção de uma polarização espontânea. Em valores mais altos de V , o campo elétrico aplicado foi responsável pela condução de cargas, suprimindo a polarização total do dispositivo. De acordo com as medidas de P vs E , os filmes finos ferroelétricos apresentaram o comportamento não-linear ferroelétrico que é influenciado pela presença de cargas espaciais.

A frequência de aplicação do campo elétrico tem uma importante influência no processo de reversão dos domínios ferroelétricos. Como visto na seção 4.2.3, a diminuição da frequência para valores menores que 100 Hz, produziu uma anomalia no comportamento não-linear dos filmes, demonstrada nas curvas *butterfly*. O processo de reversão da polarização em materiais ferroelétricos, pode dirigir os movimentos de cargas espaciais, que estão sempre presentes nos grãos, nos domínios ferroelétricos e nas interfaces dos filmes e eletrodos. Em baixas frequências, a reversão da polarização pode orientar as cargas espaciais e diminuir a magnitude da polarização total, tornando mais difícil o movimento das paredes de domínio ferroelétricos. As cargas espaciais em filmes finos ferroelétricos podem surgir a partir de flutuações na composição, pela formação de vacâncias de oxigênio ou por efeitos de interface. Nossos resultados sugerem que a reversão dos domínios é influenciada fortemente pela formação de cargas espaciais nas interfaces filme/eletrodo e filme/filme, evidenciada pela inibição da polarização em baixas frequências, pois nossos filmes apresentam o controle estequiométrico necessário para a formação de fase cristalina homogênea.

Capítulo 5

Conclusões

Os resultados obtidos através da metodologia proposta permitem concluir que:

- O cálculo teórico da estrutura termodinamicamente mais estável para a solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $x=0; 0,25; 0,50$ e $0,75$ está em concordância com os dados experimentais. Os parâmetros de rede revelam uma tendência ao estabelecimento de uma estrutura cúbica, contudo as posições atômicas não se organizam em uma simetria idealmente cúbica;
- Os gap's óticos de banda calculados foram: 3,23 (indireto), 3,13 (indireto), 3,03 (direto) e 3,85 eV (direto) for $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$, respectivamente. O aumento na concentração de Ca na solução sólida provoca um deslocamento na energia do nível de Fermi. A direção z dos orbitais $3d$ dos átomos de Ti é estabilizada com a presença de Ca;
- Os íons Pb^{+2} e Ca^{+2} modificam as cargas de Mulliken dos átomos O_{ax} and O_{eq} . Esse modificação leva à variação nas constantes de rede e nas posições dos átomos da cela unitária;
- O aumento de Ca aumenta a característica iônica das ligações Ti-O e Pb-O, como observado pela diminuição na população eletrônica nas ligações Ti-O e Pb-O;
- De maneira geral às modificações estruturais e eletrônicas impostas pelo aumento da concentração de Ca na solução sólida, modificam a polarizabilidade da cela unitária, que localmente pode afetar as propriedades ferroelétricas do PbTiO_3 , percebida pela diminuição da permissividade dielétrica nos filmes finos estabelecimento de uma estrutura paraelétrica;
- Os filmes finos da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos, na temperatura de 600 °C apresentando estrutura de fase tetragonal perovisquita que diminui o seu fator de tetragonalidade com o aumento da concentração de cálcio;
- A intensidade de difração dos planos cristalinos da solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ obedece um decaimento exponencial com o aumento da concentração de cálcio;
- Os filmes finos depositados em Si/Pt apresentaram texturização em algumas direções cristalográficas, contudo o nível de texturização diminuiu com o aumento da concentração de Ca;
- Os filmes finos depositados em substratos de Si/Pt apresentaram uma conformidade de espessura sempre maior que 50% e a formação de cargas espaciais pode ser evidenciada pela degradação do comportamento ferroelétrico dos filmes em baixas frequências;

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Atualmente, o desenvolvimento de uma teoria microscópica é o maior desafio no estudo da ferroeletricidade. A teoria termodinâmica ou macroscópica para os fenômenos envolvidos nesta área possui uma base bastante sólida e os processos de obtenção e deposição de filmes ferroelétricos avançaram bastante. Hoje há tecnologia disponível para se construir e medir estruturas ferroelétricas com um alto nível de controle. Todavia alguns princípios básicos não foram solucionados e a medida em que atingem-se as medidas nanométricas os princípios termodinâmicos vão cedendo espaço à mecânica-quântica. Várias perguntas fundamentais poderiam ter sido respondidas se os métodos de cálculos mecânico-quântico avançassem na mesma velocidade em que se aumenta a densidade de armazenamento ou se diminuem as dimensões de um dispositivo ferroelétrico. E é nesse contexto que este trabalho demonstra a sua importância e pioneirismo. Neste trabalho o estudo a transição tetragonal/cúbica foi escolhido pela simplicidade e diminuição de variáveis, porém a transição cúbica/ortorrômbica seria um passo bastante importante para compreensão da solução sólida em dopagens de cálcio acima de 75%. Um estudo teórico-experimental para a substituição do chumbo no PbTiO_3 por outros cátions como por exemplo o estrôncio ou bário, pode também dar uma grande contribuição para o entendimento desta propriedade.

Para o desenvolvimento de materiais visando a aplicação industrial, a grande tendência é explorar a terceira dimensão de crescimento. Nanotubos, nanofitas, entre outros "nanos" com propriedades ferroelétricas, serão com certeza o próximo passo na fabricação de memórias. Desta forma, o desenvolvimento de métodos químicos de obtenção de tais estruturas com um alto controle, revelam sua importância e hoje ocupam um lugar estratégico no *roadmap* das memórias ferroelétricas.

Bibliografía

- [1] G.R. Fox, F. Chu & T. Davenport. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19(5):1967, 2001.
- [2] A. Gruverman & A. Kholkin. *Rep. Prog. Phys.*, 69:2443, 2006.
- [3] J. Valesek. *Phys. Rev.*, 15:537, 1920.
- [4] C.B. Sawyer & C.H. Tower. *Phys. Rev.*, 35:269, 1930.
- [5] G. Busch & P. Scherrer. *Naturwissenschaft*, 23:737, 1935.
- [6] G. Busch. *Helv. Phys. Acta*, 11:269, 1938.
- [7] B. Wul & I.M. Goldman. *C.R. Acad. Sci. URSS*, 46:139, 1945.
- [8] B.T. Mathias. *Phys. Rev.*, 75:1771, 1949.
- [9] B.T. Mathias & J.P. Remeika. *Phys. Rev.*, 76:1886, 1949.
- [10] W.D. Kingery, H.K. Bowen & D.R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*. John Wiley, Cambridge, Massachusetts, segunda edición, 1976.
- [11] G. Shirane, S. hoshino & K. Susuki. *Phys. Rev.*, 80:1105, 1950.
- [12] W. Zhong, D. Vanderbilt & K.M. Rabe. Phase-transitions in BaTiO₃ from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, 73:1861, 1994.
- [13] W. Zhong, D. Vanderbilt & K.M. Rabe. First-principles theory of ferroelectric phase-transitions for perovskites - the case of BaTiO₃. *Phys. Rev. B*, 52:6301, 1995.
- [14] M.E. Lines & A.M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford university Press, Great Britain, 1977.
- [15] M. Daglish & T. Kemmitt. *IPENZ Transactions*, 27(1):21, 2000.
- [16] Husam N. Al-Shareef & Angus I. Kingon. *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic properties*, capítulo 7, página 193. Gordon and Breach Publishers.

- [17] M. Dawber, K.M. Rabe & J.F. Scott. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Reviews of Modern Physics*, 77:1083, 2005.
- [18] Catalin Harnagea. *Local piezoelectric response and domain structures in ferroelectric thin films investigated by voltage-modulated force microscopy*. Tese de Doutorado, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Halle, 2001.
- [19] F.M. Pontes, E.R. Leite, E.J.H. Lee, E. longo & J.A. Varela. Dielectric properties and microstructure of SrTiO₃/BaTiO₃. *Thin Solid Films*, 385:260, 2001.
- [20] F. M. Pontes, E. R. Leite, G. P. Mambrini, M. T. Escote, E. Longo & J.A. Varela. *Appl. Phys. Lett.*, 84:248, 2004.
- [21] F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo & J.A. Varela. *Appl. Phys. Lett.*, 84:5470, 2004.
- [22] E. Orhan, F.M. Pontes, M.A. Santos, E.R. Leite, A. Beltran, J. Andres, T.M. Boschi, P.S. Pizani, J.A. Varela, C.A. Taft & E. Longo. Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}. *J. Phys. Chem. B*, 108:9221, 2004.
- [23] R.E. Cohen & H. Krakauer. Electronic-structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃. *Ferroelectrics*, 136:65, 1992.
- [24] S. de Lázaro, E. Longo, J.R. Sambrano & A. Beltrán. Structural and electronic properties of PbTiO₃ slabs: a dft periodic study. *Surf. Sci.*, 552:149, 2004.
- [25] Amreesh Chandra & Dhananjai Pandey. *J. Mater. Res.*, 18(2):407, 2003.
- [26] E. Sawaguchi, T. Mitsuna & Z. Ishii. *J. Phys. Soc. Jpn*, 11:1298, 1956.
- [27] E. Sawaguchi & M.L. Charters. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42:157, 1959.
- [28] Y. Ito. *Appl. Phys. Lett.*, 35(595), 1979.
- [29] K.M. Rittenmyer & R.Y. Ting. *Ferroelectrics*, 110:171, 1990.
- [30] T. Yamamoto, M. Saho, K. Okazaki & E. Goo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(57), 1987.
- [31] R Ganesh & E. Goo. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80:653, 1997.

- [32] T. Takahashi. *Ceram. Bull.*, 69:691, 1990.
- [33] R. Rajan, N. Singh, D. Pandey & V. Siruguri. *Appl. Phys. Lett.*, 70:3221, 1997.
- [34] G.B. Stephenson & K.R. Elder. Theory for equilibrium 180 degrees stripe domains in PbTiO_3 films. *J. Appl. Phys.*, 100, 2006.
- [35] Matthew Dawber & J. F. Scott. Addendum: A model for fatigue in ferroelectric perovskite thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 76(24):3655, 2000.
- [36] J. Fousek & V. Janovec. *J. Appl. Phys.*, 40:135, 1969.
- [37] K. D. Budd, S. K. Dey & D. A. Payne. *Brit. Ceram. Soc. Proc.*, 36:107, 1985.
- [38] Dal-Hyun Do, Paul G. Evans, Eric D. Isaacs, dong Min Kim, Chang Beom Eom & Eric M. Dufrense. Structural visualization of polarization fatigue in epitaxial ferroelectric oxide devices. *Nature Materials*, 3:365, 2004.
- [39] A.Z. Simoes, C.S. Riccardi, F. Moura, A. Ries, N.L.A. Junior, M.A. Zaghete, B. Stojanovic, E. Longo & J.A. Varela. Characterization of lanthanum-doped bismuth titanate thin films prepared by polymeric precursor method. *Mater. Lett.*, 58:2842, 2004.
- [40] A.Z. Simoes, A. Ries, F. Moura, C.S. Riccardi, E. Longo & J.A. Varela. Influence of the solution ph on the morphological, structural and electrical properties of $\text{Bi}_{3.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films obtained by the polymeric precursor method. *Mater. Lett.*, 59:2759, 2005.
- [41] J.F. Scott. Novel geometric ordering of ferroelectricity. *Nature Materials*, 4:13, 2005.
- [42] Gerald Burns & Bruce A. Scott. *Phys. Rev. B*, 7(7):3088, 1973.
- [43] J.F. Scott. *Ferroelectric Memories*. Springer, 2000.
- [44] A. Picinin, M.H. Lente, J.A. Eiras & J.P. Rino. Theoretical and experimental investigations of polarization switching in ferroelectric materials. *Phys. Rev. B*, 69:064117, 2004.
- [45] C.H. Park & D.J. Chadi. Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites. *Phys. Rev. B*, 57(22):57, 1998.

- [46] Wei Li, Kai Chen, Yangyang Yao, Jinsong Zhu & Yening Wang. Correlation among oxygen vacancies in bismuth titanate ferroelectric ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 85(20):4717, 2004.
- [47] Proc. IRE. *IRE Standards on piezoelectric crystals*, volume 47 of *IRE 14.S1*, 1949.
- [48] T. Mitsui, I. Tatsuzaki & E. Nakamura. *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*. Gordon and Breach, London, 1976.
- [49] J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [50] M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, H.A. McKinstry & L.E. Cross. *J. Appl. Phys.*, 62(8):3331, 1987.
- [51] S. Rios, J.F. Scott, A. Lookman, J. McAneney, R.M. Bowman & J.M. Gregg. Phase transitions in epitaxial $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.*, 99, 2006.
- [52] A.L Kholkin, I. Bdikin, Y.I. Yuzyuk, A. Almeida, M.R. Chaves, M.L. Calzada & J. Mendiola. *Mater. Chem. Phys.*, 85(1):176, 2004.
- [53] J. Mendiola, B. Jiménez, C. Alemany, L. Pardo & L. del Olmo. *Ferroelectrics*, 94:183, 1989.
- [54] G. King & E.K. Goo. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73:1534, 1990.
- [55] V.R. Mastelaro, P.P. Neves, S.R. de Lazaro, E. Longo, A. Michalowicz & J.A. Eiras. Electronic structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric materials from ti 2p and o 1s soft x-ray absorption spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 99, 2006.
- [56] F.M. Pontes, D.S.L. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, A.J. Chiquito, M.A.C. Machado, P.S. Pizani & J.A. Varela. *Appl. Phys. A*, 78:349, 2004.
- [57] M.L. Calzada, I. Bretos, R. Jiménez, J. Ricote & J. Mendiola. *Thin Solid Films*, 450:211, 2004.
- [58] D.S.L. Pontes, E.R. Leite, F.M. Pontes, E. Longo & J.A. Varela. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21(08):1107, 2001.
- [59] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott & J. F. Scott. *Nature*, 374:627, 1995.

- [60] D. J. Jung, S. Y. Lee, B. J. Koo, Y. S. Hwang, D. W. Shin, J. W. Lee, Y. S. Chun, S. H. Shin, M. H. Lee, H. B. Park, S. I. Lee, K. Kim & J. G. Lee. *VLSI Tech. Symp.*, página 122, 1998.
- [61] S. Tanaka, R. Ogiwara, T. Miyakawa, S. Doumae Y. Takeuchi, H. Takenawa & H. Kamata. *IEDM Technical Digest*, página 359, 1998.
- [62] K. Amanuma, T. Tatsumi, Y. Maejima, S. Takehashi, H. Hada, H. Okizaki & T. Kunio. *IEDM Technical Digest*, página 363, 1998.
- [63] M. Traco. *Superinteressante*, 219:72, 2005.
- [64] B.N. Chapman & J.C. Anderson. *Science and Technology of Surface Coating*. Academic Press, 1974.
- [65] Milton Ohring. *The materials science of thin films*. Academic Press, 1992.
- [66] Fujitsu' s fram processing technology. *FIND*, 21(2):77, 2003. <http://edevic.fujitsu.com/fj/MARCOM/find/21-2e/pdf/21-2-15.pdf>.
- [67] G.R. Fox & T. Davenport. Current and future ferroelectric nonvolatile memory technology. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19(5):1967, 2001.
- [68] I Ponomareva, I Naumov, I Kornev, H Fu & L Bellaiche. Modelling of nanoscale ferroelectrics from atomistic simulations. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 9:114, 2006.
- [69] X.H. Zhu, P.R. Evans, D. Byrne, A. Schilling, C. Douglas, R.J. Pollard, R.M. Bowman, J.M. Gregg, F.D. Morrison & J.F. Scott. Perovskite lead zirconium titanate nanorings: Towards nanoscale ferroelectric "solenoids"? *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006.
- [70] J.F. Scott, F.D. Morrison, M. Miyake & P. Zubko. Nano-ferroelectric materials and devices. *Ferroelectrics*, 336:237, 2006.
- [71] V. Nagarajan, C.S. Ganpule & R. Ramesh. Nanoscale phenomena in ferroelectric thin films. *FRAMs Fundamentals and Applications*, 93:47, 2004.
- [72] M. Kakihana & M. Yoshimura. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 72(7):1427, 1999.
- [73] M.P. Pechini. U.s. patent. *n°3.330.697*, 1967.
- [74] M. Kakihana. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 6(7), 1996.

- [75] S. C. Zhang, G.L. Messing, W. Huebner & M. Coleman. *J. Mater. Res. Soc.*, 5:1806, 1990.
- [76] E.R. Leite, C.M.G Sousa, E. Longo & J.A. Varela. *Ceram. Inter.*, 21:143, 1995.
- [77] C.T. Chu & B. Dunn. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70:375, 1987.
- [78] S.M. Zanetti, E.R. Leite, E. Longo & J.A. Varela. *Appl. Org. Chem.*, 13:373, 1999.
- [79] S.M. Zanetti. Filmes finos de SrTiO₃ obtidos através de precursores poliméricos. Dissertação de Mestrado, UFSCar, Departamento de Química, São Carlos, SP, 1997.
- [80] P. R. de Lucena, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, P. S. Pizani, S.R. Lázaro, A. G. Souza & I. M. G. dos Santos. *Cerâmica*, 50(314):138, 2004.
- [81] P. R. de Lucena, E.R. Leite, F. M. Pontes, E. Longo, P. S. Pizani & J.A. Varela. *J. Solid State Chem.*, 2006. Accepted Article.
- [82] P.A. Lessing. *Ceram. Bull.*, 68:1002, 1989.
- [83] E.R. Leite, V.R Mastelaro, S.M. Zanetti & E. Longo. *Mater. Res.*, 2:93, 1999.
- [84] D. Damjanovic. *Rep. Prog. Phys.*, 61:1267, 1998.
- [85] J.F. Scott. New developments on frams: [3d] structures and all-perovskite fets. *Materials Science and Engineering B*, 120:6, 2005.
- [86] Bernadette A. Hernandez, Ki-Seog Chang, Ellen R. Fisher & Peter K. Dorhout. Sol-gel template synthesis and characterization of BaTiO₃ and PbTiO₃ nanotubes. *Chem. Mater*, 14:480, 2002.
- [87] J. F. Scott & Matthew Dawber. Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 76(25):3801, 2000.
- [88] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry: The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [89] <http://www.crystal.unito.it/>.
- [90] R. Dovesi, V.R. Saunders & C. Roetti. *CRYSTAL98 User's Manual*. University of Torino, Torino, 1998.

- [91] P. Durand & J.C. Barthelat. Theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic-structure calculations of molecules and solids. *Theo. Chim. Acta*, 38:283, 1975.
- [92] A Asthagiri, Z Wu, N Choudhury & RE Cohen. Advances in first-principles studies of transducer materials. *Ferroelectrics*, 333:69, 2006.
- [93] O. Dieguez, K.M. Rabe & D. Vanderbilt. First-principles study of epitaxial strain in perovskites. *Phys. Rev. B*, 72, 2005.
- [94] R.D. Kingsmith & D. Vanderbilt. 1st-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds. *Phys. Rev. B*, 49:5828, 1994.
- [95] C. Ederer & N.A. Spaldin. Origin of ferroelectricity in the multiferroic barium fluorides BaMF₄: A first principles study. *Phys. Rev. B*, 74, 2006.
- [96] J.A. Nelder & R. Mead. A simplex-method for function minimization. *Comput. J.*, 7:308, 1965.
- [97] J.R. Sambrano, E. Orhan, M.F.C. Gurgel, A.B. Campos, M.S. Goes, C.O. Paiva-Santos, J.A. Varela & E. Longo. Theoretical analysis of the structural deformation in mn-doped BaTiO₃. *Chem. Phys. Lett.*, 402:491, 2005.
- [98] A. Kokalj. Xcrysden - a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graphics Modell.*, 17:176, 1999.
- [99] M. Kourgiantakis, M. Matzapetakis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis & A. Salifoglou. *Inorganica Chimica Acta*, 297:134, 2000.
- [100] C. Dong. *J. Appl. Cryst.*, 32:838, 1999.
- [101] C. Dong, H. Chen & F. Wu. *J. Appl. Cryst.*, 32:168, 1999.
- [102] S. de Lázaro, P. R. de Lucena, E. Longo, A. Beltrán, J. A. Varela & J. R. Sambrano. Morphotropic phase transition of Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ solid solution: A theoretical and experimental approach. *Phys. Rev. B*, 2006. in press.
- [103] Chu & Chen. *Sens. Act. A*, 89:210, 2001.
- [104] Wang, Huan & Chem. *Jpn. J. Appl. Phys*, 39:3579, 2000.
- [105] Shou-Yi Kuo, Chung-Ting Li & Wen-Feng Hsieh. *Phys. Rev. B*, 69:184104, 2004.

- [106] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova & M. Weihnacht. *Appl. Phys. Lett.*, 81(5):184104, 2002.
- [107] D.D. Fong, J.A. Eastman, G.B. Stephenson, P.H. Fuoss, S.K. Streiffer, C. Thompson & O. Auciello. In situ synchrotron x-ray studies of ferroelectric thin films. *J. Synchrotron RAD.*, 12:163, 2005.
- [108] D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J.A. Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss & C. Thompson. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films. *Science*, 304:1650, 2004.
- [109] J.J. Lima-Silva, D. Garcia, J. Mendes, J.A. Eiras & A.P. Ayala. The ferro-paraelectric phase transition of $\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ investigated by raman scattering. *Phys. Sta. Sol. B-Basic Res.*, 241:2001, 2004.
- [110] J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet & J.L. Sauvajol. Use of resonance raman spectroscopy to study the phase diagram of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Phys. Rev. B*, 73, 2006.
- [111] P.S. Dobal, S. Bhaskar & S.B. Majumder R.S. Katiyar. *Integ. Ferroelec.*, 29(1-2):A21, 2000.
- [112] Oswaldo Sala. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e Infravermelho*. Editora UNESP, São Paulo-Brasil, 1996.
- [113] Matthew Dawber & J. F. Scott. A model for fatigue in ferroelectric perovskite thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 76(8):1060, 2000.
- [114] J.D. Freire & R.S. Katiyar. *Phys. Rev. B*, 37(4):2074, 1988.
- [115] E.R. Leite, L.P.S. Santos, N.L.V. Carreno, E. Longo, C.A. Paskocimas, J.A. Varela, F. Lanciotti, C.E.M. Campos & P.S. Pizani. Photoluminescence of nanostructured PbTiO_3 processed by high-energy mechanical milling. *Appl. Phys. Lett.*, 78:2148, 2001.
- [116] Q. Zhao, Z.X. Fan, Z.S. Tang, X.J. Meng, J.L. Song, G.S. Wang & J.H. Chu. Highly (III)-oriented PbTiO_3 films prepared by rf planar magnetron sputtering and their optical properties. *Surf. Coat. Technol.*, 160:173, 2002.
- [117] J.C. Jan, K.P.K. Kumar, J.W. Chiou, H.M. Tsai, H.L. Shih, H.C. Hsueh, S.C. Ray, K. Asokan, W.F. Pong, M.H. Tsai, S.Y. Kuo & W.F. Hsieh. Effect of the ca content on the electronic structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, 83:3311, 2003.

- [118] C. Pisani, R. Dovesi & Roetti C. *Hartree-Fock ab initio treatments of crystalline systems*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [119] Kaoru Miura & Masahiro Tanaka. Difference in the electronic structure of $\text{SrBiTa}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBiNi}_2\text{O}_9$. *Japan Journal of Applied Physics*, 37(2):606, 1998.
- [120] C. Suryanarayana & M. Grant Norton. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. Plenum Press, New York, 1998.

São Carlos, 05 de fevereiro de 2007.

Poty Rodrigues de Lucena
Bolsista de Doutorado (03/09517-4)

Prof. Dr. José Arana Varela
Orientador