

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

Estudo da Influência do Sm e Er em Cerâmicas de $PbTiO_3$

Elaine Cristina Paris*

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor na área de Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

*Bolsista FAPESP (Proc. N° 00/08860-9)

São Carlos - SP

2005

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

P232ei

Paris, Elaine Cristina.

Estudo da influência do Sm e Er em cerâmicas de
PbTiO₃ / Elaine Cristina Paris. -- São Carlos : UFSCar,
2006.

211 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2005.

1. Físico-química. 2. Titanato de chumbo. 3. Terras raras.
4. Método dos precursores poliméricos. 6. Filmes finos I.
Título.

CDD: 541.3 (20^a)

Aos meus pais, Lourdes e Angelo, irmãos e sobrinhos queridos. Vocês são o alicerce da minha vida.

“A maior lição que já aprendi é a extraordinária importância daquilo que pensamos. Se eu souber o que você pensa, saberei o que você é, pois os seus pensamentos fazem de você aquilo que você é. Transformando os nossos pensamentos, poderemos transformar nossas vidas”.

Dale Carnegie

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edson R. Leite pela sua orientação.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela oportunidade, paciência, conselhos, sugestões para este trabalho e por sempre fazer do grande número de pessoas do LIEC um verdadeiro grupo.

À Márcia pela sua sempre pronta disposição com sugestões, imensa paciência e ajuda com as medidas elétricas.

Ao Prof. Dr. Paulo S. Pizani, Miryam R. Joya e Tânia M. Boschi, pelas medidas de micro-Raman, disponibilização do espectrômetro macro-Raman e por terem me ensinado a operá-lo.

À Tania, minha irmãzinha de coração, que me ensinou a depositar o primeiro filme por *spin coating*, pelo carinho e ajuda durante estes 4 últimos anos.

À Michelle, que chegou na hora certa, pela ótima convivência no laboratório de DRX, pela sua ajuda e amizade.

Ao Presley, meu amigo querido, pelas análises de DSC e FTIR e principalmente (acredito que ele nem se lembre), por ter me substituído no laboratório de DRX na época da minha qualificação.

À Maria Inês, pelos anos de imensa amizade e por ter lido este texto.

Aos meus sobrinhos Melaine e Francis pela paciência e ajuda sempre que necessária com o tratamento das figuras.

Ao Cauê pelas imagens de TEM e ao Giovanni por ter fornecido os primeiros substratos de Si recobertos com LaNiO_3 , para os testes iniciais de deposição.

Ao Eduardo, Cristiane, Erik, Jomar, Sônia, Laécio, Alessandra (Chandele), Graziela, Rosana, Francine, Kírian, Fabiana, Carlos Emmerson, Adeilton, Emmanuelle, Emerson, Cristiano, Gustavo, Mário, Wiss, Zampieri, Orlandi, Sérgio Lázaro, Sérgio Leal, Alberth (Salgadinho), Poty, Renata e Adaiane, pela ajuda sempre que necessária.

Aos que deixaram muita, muita saudade: Ingrid, José Hilton, Danilo, Maria Rita, José Wilson e Marcelo Moizinho.

À Dany e Ismael pelo apoio com a parte burocrática.

Aos técnicos Rorivaldo, Chiquinho, João, Madalena, Tiago e Amaranto pela ajuda com a realização das caracterizações e com a informática.

A todo grupo LIEC (de coração mesmo), que de maneira direta ou indireta contribuíram no desenvolvimento deste trabalho, mas principalmente por tornarem os dias muito mais agradáveis.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Capítulo 1

Síntese e Caracterização de Pós de PST e PET

Capítulo 2

Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de PST e PET

LISTA DE ABREVIATURAS

2-PET	Filme obtido com 2% em mol de Er e 9 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, cuja velocidade de deposição do <i>spin coating</i> foi aumentada de 3500 rpm 30 s ⁻¹ para 5000 rpm 30 s ⁻¹ .
2-PETor	Filme obtido com 2% em mol de Er e 9 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, utilizando-se o aumento da temperatura e do tempo de eliminação de material orgânico, passando de 300°C por 2 h para 350°C por 5 h.
2-PST	Filme obtido com 2% em mol de Sm e 9 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, cuja velocidade de deposição do <i>spin coating</i> foi aumentada de 3500 rpm 30 s ⁻¹ para 5000 rpm 30 s ⁻¹ .
2-PSTor	Filme obtido com 2% em mol de Sm e 9 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, utilizando-se o aumento da temperatura e do tempo de eliminação de material orgânico, passando de 300°C por 2 h para 350°C por 5 h.
AC	Ácido cítrico
AFM	Microscopia de força atômica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
<i>c/a</i>	Fator de tetragonalidade
C _{max}	Capacitância máxima
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E _c	Campo coercivo
FTIR	Espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier
Me	Metal
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOM	Metal-óxido-metal
PET	Titanato de chumbo dopado com érbio, (Pb,Er)TiO ₃
P _r	Polarização remanescente
PST	Titanato de chumbo dopado com samário, (Pb,Sm)TiO ₃
PT	Titanato de chumbo (PbTiO ₃)
T _C	Temperatura de Curie

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós de PST e PET.....	15
TABELA 1.2 - Intervalos estimados da temperatura Curie para os pós de PST.....	40
TABELA 1.3 - Intervalos estimados da temperatura Curie para os pós de PET.....	42
TABELA 2.1 - Valores de grau de texturização na direção do eixo a para os filmes de PST e PET de acordo com a porcentagem em mol de dopante utilizada.....	86
TABELA 2.2 - Valores de grau de texturização na direção do eixo c para os filmes de PST e PET de acordo com a porcentagem em mol de dopante utilizada.....	86
TABELA 2.3 - Valores de rugosidade para os filmes de PST de acordo com a porcentagem em mol de dopante.....	103
TABELA 2.4 - Valores de rugosidade para os filmes de PET de acordo com a porcentagem em mol de dopante.....	103
TABELA 2.5 - Valores do tamanho médio de grãos e de rugosidade para os filmes de PET com 1% em mol de Er, apresentando 7 e 9 camadas.....	112
TABELA 2.6 - Valores de grau de texturização na direção do eixo a para os filmes de PET e PST com 2% em mol do aditivo (Er ou Sm) de acordo com o número de camadas depositadas.....	130
TABELA 2.7 - Valores de tamanho médio de grãos e de rugosidade para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol do respectivo aditivo, obtidos a partir de uma solução com a proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me.....	185

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma estrutura perovisquita cúbica ideal ²	2
FIGURA 1.2 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos ³¹	6
FIGURA 1.3 - Representação esquemática da obtenção de um óxido metálico, utilizando-se o método dos precursores poliméricos ²³	8
FIGURA 1.4 - Representação esquemática da quelação do íon Ti^{4+} hexacoordenado por duas moléculas de ácido cítrico ³²	9
FIGURA 1.5 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos pós de PST e PET pelo método Pechini.	16
FIGURA 1.6 - Difratogramas de DRX dos pós de PST com 4 e 8% em mol de Sm, em pH 1, obtidos a partir dos respectivos precursores calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.	20
FIGURA 1.7 - Difratograma de DRX dos pós de PET com 8% em mol de Er, em pH 1, obtidos a partir do precursor calcinado a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.....	21
FIGURA 1.8 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PET com 4% em mol de Er, obtidos a partir dos respectivos precursores calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio, em pHs iguais a 5 em (a) e 7 em (b).	22
FIGURA 1.9 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PET com 6% em mol de Er, obtidos a partir dos respectivos precursores calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. O meio reacional para a obtenção dos pós foi mantido em pH 7 para (a) e pH 11 para (b).	23
FIGURA 1.10 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PST com 0 a 10% em mol de Sm, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.	25
FIGURA 1.11 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PET com 0 a 8% em mol de Er, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.	26
FIGURA 1.12 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PST com 0 a 10% em mol de Sm, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio.	27
FIGURA 1.13 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PET com 0 a 8% em mol de Er, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio.	28

FIGURA 1.14 - Fator de tetragonalidade (c/a) em função da porcentagem de Sm e Er, para os pós de PST e PET, obtidos em pH 7 e calcinados a 2 e 8 h em fluxo de oxigênio.	29
FIGURA 1.15 - Espectros Raman referentes aos pós de PST com 1 a 10% em mol de Sm, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio (a). Ampliação dos espectros Raman na região de baixo número de onda (b).	31
FIGURA 1.16 - Representação esquemática no plano x-y dos modos vibracionais ópticos transversais do $PbTiO_3$ ⁴⁷ , em que T significa transversal e O óptico.....	32
FIGURA 1.17 - Espectros Raman referentes aos pós de PET com 1 a 8% em mol de Er, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio (a). Ampliação dos espectros Raman na região de baixo número de onda (b).	33
FIGURA 1.18 - Variação do número de onda em função da porcentagem de aditivo para os pós de PST e PET calcinados por 2 h em fluxo de oxigênio. Números de onda variando de 69 a 290 cm^{-1} em (a) e 307 a 716 cm^{-1} em (b).....	35
FIGURA 1.19 - Quadrado da freqüência do <i>soft mode</i> em função da porcentagem de aditivo para os pós de PST e PET, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.....	36
FIGURA 1.20 - Espectros micro-Raman com aumento de temperatura, para os pós de PST, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio. As porcentagens molares de Sm são: 2% (a), 4% (b), 8% (c) e 10% (d).	39
FIGURA 1.21 - Fator de amortecimento (γ) e quadrado da freqüência do <i>soft mode</i> como uma função da temperatura para a amostra com 10% em mol de Sm.....	40
FIGURA 1.22 - Espectros micro-Raman com aumento de temperatura, para os pós de PET, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio. As porcentagens molares de Er são: 1% (a) e 2% (b).....	42
FIGURA 1.23 - Fator de amortecimento (γ) e quadrado da freqüência do <i>soft mode</i> como uma função da temperatura para a amostra com 2% em mol de Er.....	43
FIGURA 1.24 - Curva obtida por DSC para os pós de PST e PET, com 4% em mol do respectivo aditivo, obtidos a partir da calcinação dos precursores a 390°C por 2 h em fluxo de oxigênio.	44
FIGURA 1.25 - Variação da área superficial para os pós de PST e PET com o aumento da porcentagem de aditivos. As amostras foram obtidas a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de O_2	45

FIGURA 1.26 - Difrátogramas de raios X dos pós de PET com 4% em mol de Er, obtidos a partir da calcinação do precursor em temperaturas que variaram de 300 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.....	47
FIGURA 1.27 - Espectros Raman referentes aos pós de PET com 4% em mol de Er, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores de 400 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.....	48
FIGURA 1.28 - Difrátogramas de raios X dos pós de PST com 4, 8 e 10% em mol de Sm, obtidos a partir da calcinação do precursor a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. (a) Varredura com 2θ variando de 5 a 75°. (b) Ampliação da região em que se encontra o pico da fase pirocloro (Sm ₂ Ti ₂ O ₇).	50
FIGURA 1.29 - Difrátogramas de raios X dos pós de PST com 4% em mol de Sm, obtidos a partir da calcinação do precursor em temperaturas que variaram de 300 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.....	51
FIGURA 1.30 - Espectros Raman referentes aos pós de PST com 4% em mol de Sm, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores de 400 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.	52
FIGURA 1.31 - Quadrado da frequência do <i>soft mode</i> em função da temperatura de calcinação para os pós de PST e PET, com 4% em mol do aditivo (Sm ou Er), obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores de 400 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.....	53
FIGURA 1.32 - Imagens obtidas por MET para os precursores calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. Pó de PT puro em (a), 4% em mol de Sm (b) e 4% em mol de Er (c).....	56
FIGURA 2.1 - Capacitor de placas paralelas com a presença de um material dielétrico ⁸⁵	65
Figura 2.2 - Diagrama de circuito referente: a uma célula capacitiva (a), carga e perda de corrente (b) e tangente de perda para um dielétrico típico ⁸⁷	68
FIGURA 2.3 - Cella unitária do PbTiO ₃ tetragonal em temperaturas inferiores a 490°C ⁸⁶	70
FIGURA 2.4 - Representação da histerese de uma perovisquita ferrelétrica submetida a um campo elétrico externo ⁸⁶	71
FIGURA 2.5 - Vista superior (a) e frontal (b) do <i>spin coating</i> e diagrama de deposição dos filmes finos de PST e PET (c).....	74
FIGURA 2.6 - Representação esquemática detalhada da deposição de um filme por <i>spin coating</i> . Substrato sob vácuo (a), gotejamento da solução (b), rotação com velocidade controlada (c) e filme depositado (d).....	74

FIGURA 2.7 - Temperaturas de tratamento, patamares e rampas de aquecimento e resfriamento utilizadas para a obtenção dos filmes.....	76
FIGURA 2.8 - Temperaturas de tratamento, patamares e rampas de aquecimento e resfriamento utilizadas para a otimização da eliminação de material orgânico.....	77
FIGURA 2.9 - Temperaturas de tratamento, patamares e rampas de aquecimento e resfriamento utilizadas para os filmes obtidos com a relação em mol 1,5 AC: 1 Me.....	79
FIGURA 2.10 - Esquema do capacitor metal-ferrelétrico-metal preparado para a caracterização elétrica dos filmes.....	81
FIGURA 2.11 - Difratoformas de raios X dos filmes de PST com 0, 1, 4 e 10% em mol de Sm, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	83
FIGURA 2.12 - Difratoformas obtidos por DRX dos filmes de PET com 0, 1 e 4% em mol de Er, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	84
FIGURA 2.13 - Difratoformas obtidos por DRX dos filmes de PST (a) e PET (b), com 2% em mol do respectivo aditivo, com 4 camadas depositadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	88
FIGURA 2.14 - Imagens obtidas por microscopia óptica com um aumento de 100 vezes, para o filme de PT sem dopantes (a) e para o de PST, com 2% em mol de Sm (b). Os filmes foram obtidos a partir de soluções com viscosidade de 15 cP, apresentam 4 camadas depositadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e foram tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	89
FIGURA 2.15 - Espectros Raman dos filmes de PST com 0 a 10% em mol de Sm, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h (a). Ampliação da região do <i>soft mode</i> (b).....	90
FIGURA 2.16 - Espectros Raman dos filmes de PET com 0 a 4% em mol de Er, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h (a). Ampliação da região do <i>soft mode</i> (b)	91
FIGURA 2.17 - Quadrado da frequência do <i>soft mode</i> em função da porcentagem de aditivos (Sm e Er), para os filmes de PST e PET.....	92
FIGURA 2.18 - Espectros na região do infravermelho dos filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol dos respectivos aditivos. Os filmes foram depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h.....	93

FIGURA 2.19 - Representação esquemática das vibrações na região do infravermelho para o Ti em coordenação octaedral pelo oxigênio na estrutura perovisquita ⁹⁸ . Vibrações em alto número de onda (a) e em baixo número de onda (b).....	94
FIGURA 2.20 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PST, depositados em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h. As porcentagens em mol de Sm são respectivamente: 0% (a), 1% (b), 4% (c) e 10% (d).....	97
FIGURA 2.21 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PST com 10% em mol de Sm, apresentando 7 camadas, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	98
FIGURA 2.22 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PET, depositados em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente a 300 e 600°C por 2 h. As porcentagens em mol de Er são respectivamente: 1% (a) e 4% (b).....	99
FIGURA 2.23 - Imagens obtidas por AFM do filme de PT sem dopantes, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	101
FIGURA 2.24 - Imagens obtidas por AFM do filme de PST com 4% em mol de Sm, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	101
FIGURA 2.25 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 4% em mol de Er, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	102
FIGURA 2.26 - Tamanho médio de grãos em função da porcentagem de aditivo para os filmes de PST e PET, depositados em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	102
FIGURA 2.27 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er, com 4 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	105
FIGURA 2.28 - Curva da capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er, com 4 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	106
FIGURA 2.29 - Curva da polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er, com 4 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	107
FIGURA 2.30 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PST com 1 e 10% em mol de Sm, com respectivamente 4 e 7 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	108

FIGURA 2.31 - Capacitância em função da voltagem para os filmes de PST depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com 1% em mol de Sm e 4 camadas (a) e 10% em mol de Sm e 7 camadas (b).....	108
FIGURA 2.32 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes de PST com 1% em mol de Sm (4 camadas) e 10% em mol de Sm (7 camadas), depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si (a). Ampliação da região da histerese para o filme com 10% em mol de Sm (b).....	109
FIGURA 2.33 - Difratogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 1% em mol de Er, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Apresentando 4 camadas em (a), 7 em (b) e 9 em (c).....	111
FIGURA 2.34 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 1% em mol de Er, com 7 camadas, depositado sobre substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	113
FIGURA 2.35 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 1% em mol de Er, com 9 camadas, depositado sobre substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	113
FIGURA 2.36 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para o filme de PET com 1% em mol de Er, com 4 camadas e depositado sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	115
FIGURA 2.37 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 1% em mol de Er, com 7 e 9 camadas e depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	115
FIGURA 2.38 - Curva capacitância em função da voltagem para o filme de PET com 1% em mol de Er, com 4 camadas e depositado sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	116
FIGURA 2.39 - Curva da capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 1% em mol de Er, com 7 e 9 camadas e depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	116
FIGURA 2.40 - Curva da polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 1% em mol de Er, com 4 e 7 camadas e depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	117
FIGURA 2.41 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PET com 1% em mol de Er, depositados em substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente a 300 e 600°C por 2 h. Apresentando 4 camadas em (a), 7 em (b) e 9 em (c).....	119

FIGURA 2.42 - Imagens obtidas por microscopia óptica para os filmes de PT com 1% em mol de Er, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b). As setas indicam os pontos de maior eliminação de material orgânico.....	120
FIGURA 2.43 - Difratoograma obtido por DRX do filme de PST com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, depositado sobre substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com aumento da velocidade de rotação do <i>spin coating</i> e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	123
FIGURA 2.44 - Imagem obtida por microscopia óptica para o filme de PST com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, com aumento da velocidade de rotação do <i>spin coating</i> e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	124
FIGURA 2.45 - Difratoograma obtido por DRX do filme de PET com 2% em mol de Er, com 9 camadas, depositado sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com aumento da velocidade de rotação do <i>spin coating</i> e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.....	125
FIGURA 2.46 - Difratoogramas obtidos por DRX dos filmes de PST com 2% em mol de Sm, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b).....	127
FIGURA 2.47 - Imagem obtida por microscopia óptica para o filme de PST com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, depositado sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 350°C por 5 h e 600°C por 2 h.....	127
FIGURA 2.48 - Difratoogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b).....	128
FIGURA 2.49 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com velocidades de deposição de 1000 rpm 3 s ⁻¹ e 3500 rpm 30 s ⁻¹ , tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h.....	132
FIGURA 2.50 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas, depositado em substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si com aumento da velocidade de rotação do <i>spin coating</i> e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h.....	132
FIGURA 2.51 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PST com 2% em mol de Sm, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b).....	134

FIGURA 2.52 - Imagens obtidas por AFM do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas, sendo depositado com aumento da velocidade de rotação do <i>spin coating</i> e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	135
FIGURA 2.53 - Imagens obtidas por AFM do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 7 camadas e tratado termicamente a 350°C por 5 h (otimização da eliminação do material orgânico) e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	136
FIGURA 2.54 - Imagens obtidas por AFM do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas e tratados termicamente a 350°C por 5 h (otimização da eliminação do material orgânico) e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	137
FIGURA 2.55 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para o filme de PST com 2% em mol de Sm (2-PST), com 9 camadas depositadas com aumento de velocidade de rotação do <i>spin coating</i>	138
FIGURA 2.56 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para o filme de PST com 2% em mol de Sm (2-PSTor), com 9 camadas, obtido com a otimização da etapa de eliminação de material orgânico.....	139
FIGURA 2.57 - Capacitância em função da voltagem para os filmes: 2-PST em (a) e 2-PSTor em (b).....	139
FIGURA 2.58 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes 2-PST e 2-PSTor em (a) e 2-PSTor ampliado em (b).....	140
FIGURA 2.59 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir de uma solução com viscosidade de 15 cP, com 4 camadas, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹	141
FIGURA 2.60 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b).....	142
FIGURA 2.61 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PET com 2% em mol de Er, apresentando 9 camadas, com aumento da velocidade de rotação do <i>spin coating</i> , depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h.....	144
FIGURA 2.62 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, apresentando 7 camadas e tratados termicamente a 350°C por 5 h (otimização da eliminação do material orgânico) e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	145

FIGURA 2.63 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, apresentando 9 camadas e tratados termicamente a 350°C por 5 h (otimização da eliminação do material orgânico) e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).....	145
FIGURA 2.64 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com 7 e 9 camadas, obtidos com a etapa de otimização de eliminação material orgânico.....	146
FIGURA 2.65 - Curva da capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com 7 e 9 camadas, obtidos com a etapa de otimização de eliminação material orgânico.....	147
FIGURA 2.66 - Curva da polarização em função do campo elétrico para os filmes de PT com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com 7 e 9 camadas, obtidos com a etapa de otimização de eliminação de material orgânico.....	148
FIGURA 2.67 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, sobre substratos de Pt/Ti/SiO ₂ /Si e 9 camadas, obtidas respectivamente com aumento de velocidade de rotação do <i>spin coating</i> (2-PET) e com a etapa de otimização de eliminação de material orgânico (2-PETor).....	149
FIGURA 2.68 - Capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 2% em mol de Er e 9 camadas, sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, depositadas respectivamente com aumento de velocidade de rotação do <i>spin coating</i> (2-PET) e com a etapa de otimização de eliminação de material orgânico (2-PETor). A voltagem máxima aplicada foi de ±20 V.....	151
FIGURA 2.69 - Capacitância em função da voltagem para o filme 2-PET em uma voltagem máxima de ±30 V.....	151
FIGURA 2.70 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes 2-PET e 2-PETor, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si.....	152
FIGURA 2.71 - Difractogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com variação da viscosidade de deposição em 15, 20 e 25 cP e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹	155
FIGURA 2.72 - Difractogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com variação da viscosidade de deposição em 15, 20 e 25 cP e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min ⁻¹ em ambas as temperaturas.....	156

FIGURA 2.73 - Difractogramas obtidos por DRX dos filmes de PST com 2% em mol de Sm, com 4 camadas, depositados em Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com variação da viscosidade de deposição em 15, 20 e 25 cP e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min ⁻¹ em ambas as temperaturas.....	158
FIGURA 2.74 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min ⁻¹ , em ambas as temperaturas. Obtidos a partir de soluções com viscosidades iguais a 15 (a), 20 (b) e 25 cP (c).....	160
FIGURA 2.75 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PET com 2% e mol de Er, obtido a partir de uma solução com viscosidade de 15 cP, com 4 camadas, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹	160
FIGURA 2.76 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 15 cP, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹ . Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).....	161
FIGURA 2.77 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 15 cP, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min ⁻¹ , em ambas as temperaturas. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).....	162
FIGURA 2.78 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 20 cP, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹ . Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).....	163
FIGURA 2.79 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 20 cP, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min ⁻¹ , em ambas as temperaturas. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).....	164
FIGURA 2.80 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 25 cP, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹ . Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).....	165

FIGURA 2.81 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 25 cP, depositado em Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min ⁻¹ , em ambas as temperaturas. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).....	165
FIGURA 2.82 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com 4 camadas, variando-se a taxa de aquecimento de 5 para 1°C min ⁻¹	167
FIGURA 2.83 - Curva da capacitância em função da voltagem para o filme de PET com 2% em mol de Er, depositado sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, tratado termicamente a 600°C por 2 h, com taxa de aquecimento de 5°C min ⁻¹	167
FIGURA 2.84 - Curva da polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com 4 camadas, variando-se a taxa de aquecimento de 5 para 1°C min ⁻¹	168
FIGURA 2.85 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, apresentando 4 camadas, com variação da viscosidade da solução de deposição em 15, 20 e 25 cP e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C, com taxas de aquecimento de 1°C min ⁻¹ em ambas as temperaturas.....	170
FIGURA 2.86 - Curva da capacitância em função da voltagem para o filme de PET com 2% em mol de Er, depositado sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com viscosidade da solução de deposição igual a 25 cP, tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C, com taxas de aquecimento de 1°C min ⁻¹ em ambas as temperaturas.....	171
FIGURA 2.87 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 4% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si, com variação da viscosidade da solução de deposição em 15, 20 e 25 cP, tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C, com taxas de aquecimento de 1°C min ⁻¹ em ambas as temperaturas.....	172
FIGURA 2.88 - Difratogramas obtidos por DRX para Si recoberto com LaNiO ₃ em (a) e do filme de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositado sobre LaNiO ₃ , tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹ em (b).....	174
FIGURA 2.89 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir de uma solução de 15 cP, com 4 camadas, depositado sobre Si recoberto com LaNiO ₃ e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹	175
FIGURA 2.90 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 15 cP, depositado sobre LaNiO ₃ /Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹ . Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).....	176

FIGURA 2.91 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em diferentes substratos, Pt/Ti/SiO ₂ /Si e LaNiO ₃ /Si.....	177
FIGURA 2.92 - Capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em diferentes substratos, Pt/Ti/SiO ₂ /Si e LaNiO ₃ /Si.....	179
FIGURA 2.93 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em diferentes substratos, Pt/Ti/SiO ₂ /Si e LaNiO ₃ /Si.....	179
FIGURA 2.94 - Difractogramas obtidos por DRX para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹	182
FIGURA 2.95 - Micrografias obtidas por MEV para os filmes de PT puro (a), PST (b) e PET (c) com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹	183
FIGURA 2.96 - Imagens obtidas por AFM para o filme de PT obtido a partir de uma solução com proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me. Imagem da superfície (a) imagem 3D (b).....	185
FIGURA 2.97 - Imagens obtidas por AFM para o filme de PST, com 2% em mol de Sm, obtido a partir de uma solução com proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me. Imagem da superfície (a) imagem 3D (b).....	186
FIGURA 2.98 - Imagens obtidas por AFM para o filme de PET, com 2% em mol de Er, obtido a partir de uma solução com proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me. Imagem da superfície (a) imagem 3D (b).....	186
FIGURA 2.99 – Constante dielétrica em função da frequência para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹	188
FIGURA 2.100 - Capacitância em função da voltagem para os filmes de PST e PET com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO ₂ /Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min ⁻¹	188

FIGURA 2.101 - Capacitância em função da voltagem para o filme de PT puro, obtido a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹189

FIGURA 2.102 - Polarização em função do campo elétrico para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹190

Resumo

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO Sm E Er EM CERÂMICAS DE PbTiO_3 . Neste trabalho, realizou-se a obtenção de pós e filmes finos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, com $\text{Ln} = \text{Sm}$ e Er , utilizando-se um método de síntese química, o método dos precursores poliméricos (método Pechini). Para isto, otimizou-se as condições de síntese de modo a minimizar a presença de fases secundárias. Obteve-se pós de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$, PST e $(\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x)\text{TiO}_3$, PET, com x variando de 0,01 a 0,1, em pH 7 e verificou-se, para estes pós calcinados a 600°C por 2 e 8 horas em fluxo de oxigênio, que não houve a presença de fase secundária (pirocloro) até 4% em mol de Sm, sendo que para o Er nesta adição, já é atingido o limite de solubilidade na matriz do PbTiO_3 (PT). Verificou-se também, por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman que o aumento da porcentagem dos aditivos, favorece o início da transição de fase tetragonal para cúbica do PT, sendo que até 2% em mol do aditivo, o Er é mais eficiente que o Sm neste processo e que para as adições superiores, há uma inversão de comportamento. Verificou-se por micro-Raman e por calorimetria exploratória diferencial (DSC), que a adição de Sm ou Er ao PT causa uma diminuição da temperatura de Curie do material em relação ao PT puro que é de 490°C . Foram obtidos filmes finos de PST e PET, depositados por *spin coating* sobre substratos de $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ e tratados termicamente a 600°C por 2 horas para a cristalização. De maneira análoga aos pós, observou-se tanto para os filmes de PST como para os de PET, que está havendo o início da transição de fase tetragonal para cúbica, resultando em PT com baixa tetragonalidade, com o aumento da concentração de dopantes. Verificou-se também, que houve texturização dos filmes nas famílias de planos (001) e (100), para ambos os dopantes. Sendo que, a texturização na direção do eixo **a** é mais favorecida. Pôde-se verificar por microscopia de força atômica, que foram obtidos filmes com tamanhos de grão nanométricos e que a introdução do dopante (Sm ou Er) na matriz do PT resulta em uma diminuição do tamanho médio de grãos dos filmes obtidos. No intuito de melhorar as propriedades dielétricas e ferrelétricas dos filmes de PST e PET, foram variadas: a concentração de Sm ou Er, o número de camadas dos filmes, a viscosidade da solução, a velocidade de deposição, o tratamento térmico, o eletrodo de base e a concentração de precursores orgânicos. Nos resultados de

medidas elétricas, verificou-se que a adição de Er é mais eficiente que a de Sm no aumento da constante dielétrica e na melhora das propriedades ferrelétricas dos filmes. Observou-se também, que a diminuição da tetragonalidade dos filmes, com o conseqüente início da transição de fase tetragonal para cúbica do material, diminui os valores de constante dielétrica e de polarização remanescente para os mesmos. Verificou-se que a utilização do eletrodo base de LaNiO_3 em substituição ao de Pt forneceu valores próximos de constante dielétrica, porém resultou em melhores propriedades ferrelétricas dos filmes. Apesar de terem sido obtidos valores de constante dielétrica inferiores aos da literatura, pôde-se observar que a diminuição da concentração de precursores orgânicos melhorou as propriedades elétricas dos filmes de PST e PET obtidos, indicando uma relação de dependência da quantidade de matéria orgânica presente na solução precursora, com a obtenção de filmes finos com propriedades dielétricas e ferrelétricas satisfatórias.

Abstract

STUDY OF THE INFLUENCE OF Sm AND Er ON PbTiO₃ CERAMICS. In this work, it was obtained powders and thin films of (Pb_{1-x}Ln_x)TiO₃, Ln = Sm and Er, using a chemical method of synthesis, polymeric precursor method (Pechini). In this way, the synthesis conditions were optimized in order to minimize the formation of secondary phases. (Pb_{1-x}Sm_x)TiO₃, PST and (Pb_{1-x}Er_x)TiO₃, PET powders, with x varying from 0.01 to 0.1, were obtained in pH 7 and calcined at 600°C for 2 and 8 hours in oxygen atmosphere. There was not formation of secondary phase (pyrochlore) up to 4 mol% of Sm. On the other hand, the solubility limit was already reached at the PbTiO₃ (PT) lattice, when doped with 4 mol% of Er. The increase of the percentage of dopants favors the beginning of the tetragonal to cubic phase transition. In this transition, up to 2 mol% of dopants, Er is more efficient than Sm and for above that, an inversion of this behavior occurs. It was observed by micro-Raman spectroscopy and DSC that the addition of Sm or Er to the PT causes a decrease of Curie temperature of the material in relation to the pure PT (~ 490°C). PST and PET thin films were obtained by spin coating on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate and heat treated at 600°C for 2 hours for the crystallization of the films. It was observed for both PST and PET films are occurring the beginning of the tetragonal to cubic phase transition, resulting in PT with low tetragonality, with the increase of the dopants concentration. It was also verified that these films are textured in the (001) and (100) family plans with both dopants, being a axis direction favored. The obtained films presented nanometric grain sizes and the addition of dopants (Sm or Er) in the PT lattice resulted in a decrease of the average grain size. In order to improving the dielectric and ferroelectric properties of the PST and PET films, it was varied: Sm or Er concentration, number of layers, viscosity of the precursor solution, deposition speed, heat treatment, the bottom electrode and the organic precursor concentration. In the results of electric measurements, it was verified that the Er addition is more efficient than Sm in the increase of the dielectric constant and improvement of ferroelectric properties of the films. It was also observed that the decrease of the tetragonality of the films, with the consequent beginning of the tetragonal to cubic phase transition of the material, there is a reduction of the dielectric constant values and of the remanent polarization for the samples. Using the LaNiO₃ like bottom electrode in substitution to

the Pt, it was obtained approximated values of dielectric constant, however this substitution resulted in better ferroelectric properties of the films. In spite of obtaining smaller dielectric constant values than those found in the literature, it could be observed that the decrease of the concentration of organic precursors improved the electric properties of the PST and PET films, indicating a dependence relationship of the amount of organic material present in the precursor solution in function of obtaining thin films with satisfactory dielectric and ferroelectric properties.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Síntese e Caracterização de Pós de PST e PET.....	1
1.1 - Introdução.....	2
1.1.1 - Estrutura Perovisquita.....	2
1.1.2 - Titanato de Chumbo.....	3
1.1.3 - Métodos de Preparação de Pós Cerâmicos.....	4
1.1.3.a - Método dos Precursores Poliméricos.....	6
1.1.4 - Influência de dopantes no PbTiO_3	10
1.2 - Objetivos.....	13
1.3 - Materiais e Métodos.....	13
1.3.1- Preparo da Solução Precursora.....	13
1.3.2 - Etapas de Calcinação.....	15
1.3.3 - Técnicas de Caracterização.....	17
1.3.3.a - Difração de Raios X.....	17
1.3.3.b - Espectroscopia Raman.....	17
1.3.3.c - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	18
1.3.3.d - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2	18
1.3.3.e - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	18
1.4 - Resultados e Discussão.....	19
1.4.1 - Otimização das Condições de Síntese.....	19
1.4.1.a - Síntese dos pós em pH 1.....	19
1.4.1.b - Síntese dos pós em pHs 5, 7 e 11.....	21
1.4.2 - Influência dos Dopantes.....	24
1.4.3 - Estudo da Cristalização dos pós de PST e PET.....	46
1.5 - Conclusões.....	56
Capítulo 2 - Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de PST e PET.....	59
2.1 - Introdução.....	60
2.1.1 - Filmes Finos.....	60
2.1.1.a - Filmes Finos à base de Titanato de Chumbo.....	60
2.1.1.b - Métodos de Obtenção de Filmes Finos.....	63
2.1.2 - Capacitância.....	65
2.1.2.a - Características Gerais.....	65
2.1.2.b - Perda Dielétrica.....	67
2.1.2.c - Ruptura Dielétrica.....	68
2.1.3 - Propriedade Ferrelétrica.....	69
2.2 - Objetivos.....	72
2.3 - Materiais e Métodos.....	72
2.3.1 - Preparo da Solução Precursora para a Obtenção dos Filmes Finos....	72
2.3.2 - Deposição dos Filmes Finos.....	73
2.3.2.a - Substratos de $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$	73
2.3.2.b - Substratos de Si recobertos com LaNiO_3 (LaNiO_3/Si).....	75
2.3.3 - Condições de Obtenção e de Tratamento Térmico.....	75
2.3.3.a - Efeito da Adição de Sm e Er nos Filmes de PST e PET.....	76
2.3.3.b - Otimização da Espessura.....	76
2.3.3.c - Otimização do Número de Camadas com Variação da Velocidade de Deposição ou do Tratamento Térmico.....	77
2.3.3.d - Variação da Viscosidade e da Taxa de Aquecimento.....	78

2.3.3.e - Variação do Eletrodo de Base.....	78
2.3.3.f - Diminuição da Concentração de Precursores Orgânicos.....	78
2.3.4 - Caracterização dos Filmes Finos.....	79
2.3.4.a - Difração de raios X (DRX)	79
2.3.4.b - Espectroscopia Raman.....	79
2.3.4.c - Espectrofotometria no Infravermelho.....	80
2.3.4.d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	80
2.3.4.e - Microscopia de Força Atômica (AFM)	80
2.3.4.f - Medidas de Capacitância por Freqüência e por Voltagem.....	80
2.3.4.g - Medidas de Histerese.....	81
2.4 - Resultados e Discussão.....	82
2.4.1 - Efeito da Adição de Sm e Er nos Filmes de PST e PET.....	82
2.4.2 - Otimização da Espessura.....	110
2.4.3 - Otimização do Número de Camadas com Variação da Velocidade de Deposição ou do Tratamento Térmico.....	121
2.4.4 - Variação da Viscosidade e da Taxa de Aquecimento.....	153
2.4.5 - Variação do Eletrodo de Base.....	172
2.4.6 - Diminuição da Concentração de Precursores Orgânicos.....	179
2.5 - Conclusões.....	188
 Conclusões Gerais.....	 192
 Referências Bibliográficas.....	 194
 Anexo 1 - Piezeletricidade.....	 202
 Anexo 2 - Espectroscopia Raman.....	 204
 Anexo 3 - Cristalização de Filmes Finos.....	 208
 Apêndice 1.....	 210

1.1 - Introdução

1.1.1 - Estrutura Perovisquita

Materiais cerâmicos podem ser definidos como todos os sólidos inorgânicos, com exceção dos metais puros, formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes¹. A família das cerâmicas com estrutura perovisquita, inclui muitos titanatos utilizados em aplicações como cerâmicas eletro-eletrônicas, assim como o BaTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 e PbTiO_3 , além de zirconatos, como PbZrO_3 e BaZrO_3 e uma série de outros compostos. Não necessariamente o ânion de uma estrutura perovisquita, precisa ser o oxigênio. São conhecidas perovisquitas formadas por fluoretos, cloretos, carbetos, nitretos, hidretos e sulfetos^{2,3}.

Os óxidos com estruturas perovisquitas têm fórmula geral ABO_3 . De um modo geral, uma estrutura perovisquita pode ser ilustrada pela Figura 1.1. Os íons maiores A, ocupam as posições do vértice do cubo e os íons menores B, ocupam as posições octaédricas no centro da cela. Todos os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. Com isto, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de oxigênio ligados pelo vértice.

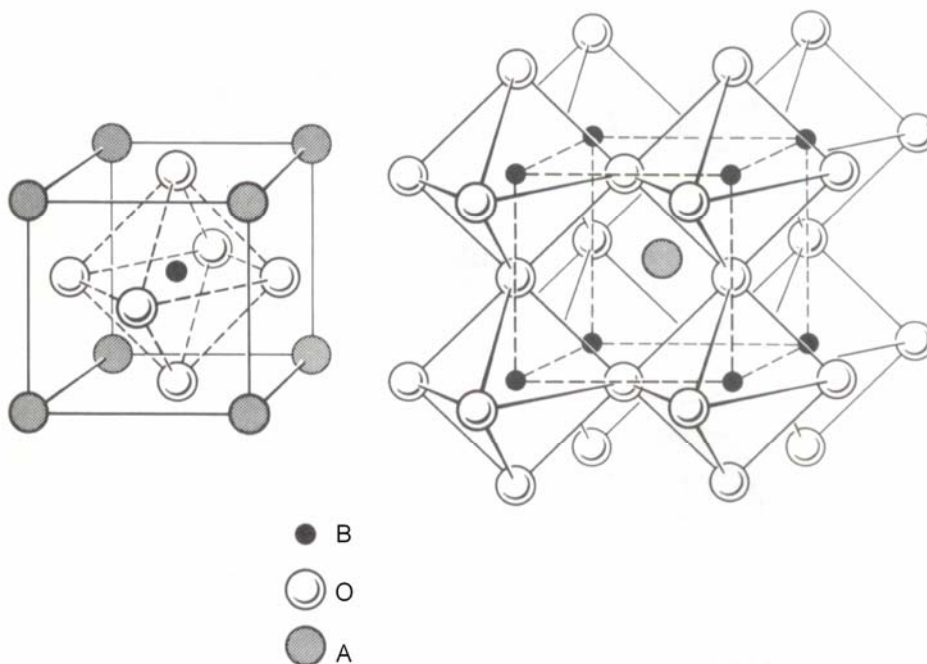


FIGURA 1.1 - Representação esquemática de uma estrutura perovisquita cúbica ideal².

Não necessariamente, as perovisquitas devem ter fórmula estequiométrica $A^{2+}B^{4+}O_3$, como o $BaTiO_3$ e $PbZrO_3$. Composições mistas, com fórmula geral $A^{2+}(B_{1/2}^{3+}B_{1/2}^{5+})O_3$ também são possíveis, como em $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ ².

1.1.2 - Titanato de Chumbo

O material ferrelétrico titanato de chumbo, $PbTiO_3$ (PT), apresenta propriedades dielétricas, piroelétricas e piezelétricas^{4,5}, que são de grande interesse científico e tecnológico. Devido a isto, o PT apresenta grande tendência para ser aplicado como piroelétrico estável e material piezelétrico para aplicações em altas temperaturas ou altas frequências⁶, sendo utilizado como transdutor ultra-sônico em aplicações médicas e sonares⁷.

SHIRANE e PEPINSKY⁸, por intermédio de estudos por difração de nêutrons determinaram que a estrutura cristalina do PT é tetragonal à temperatura ambiente. O PT é uma perovisquita que apresenta uma transição de fase tetragonal ($P4mm$) para cúbica ($Pm3m$) ao atingir a temperatura de Curie, T_C ($\sim 490^\circ C$), em que este material passa de ferrelétrico para paraelétrico⁹.

Na T_C a constante de tetragonalidade do PT (c/a) é igual a 1,00, mas a $20^\circ C$ o PT exibe uma forte distorção tetragonal, com valor de c/a igual a 1,06. O parâmetro de rede a , aumenta suavemente sobre aquecimento, enquanto o parâmetro c e conseqüentemente c/a diminuem. Na T_C os parâmetros de rede c e a mudam abruptamente e por isto, a estrutura torna-se cúbica. Desde que, o volume da unidade de cela diminui abruptamente, como um resultado desta transição, o coeficiente de expansão linear é negativo abaixo de T_C ¹⁰. Devido a esta grande anisotropia na fase tetragonal, a sinterização do PT em corpos cerâmicos é dificultada. Pois, quando a amostra é resfriada após a sinterização, o material é induzido a grandes tensões, durante a transição de fase cúbica para tetragonal. Estas tensões induzem micro e macro-trincas no corpo sinterizado e o material resultante é poroso, frágil e de difícil polarização¹¹. Entretanto, com a adição de dopantes ao PT, como o lantânio, por exemplo, é possível a obtenção de cerâmicas de PT densas e livres de trincas. Mas esta dopagem altera as propriedades do material como por exemplo, diminuindo o fator de tetragonalidade (c/a) e também o valor da T_C do mesmo¹².

Na dopagem do PT com outros óxidos, pode-se obter uma série de materiais como $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) e $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT), os quais apresentam uma potencial aplicação em sensores, capacitores e memórias não voláteis. Devido a isto, o PT é um forte candidato a estas aplicações¹⁰. A síntese e a caracterização do PT, por diferentes métodos, nas formas de pós⁶, filmes finos^{13,14} e fibras¹⁵ têm recebido grande atenção. Entre os métodos de obtenção de pós de PT, destacam-se os métodos de reação no estado sólido¹⁶ e os de síntese química. Considerando-se os métodos de síntese química, pode-se destacar a coprecipitação¹⁷, a síntese hidrotérmica^{18,19} e o método sol-gel^{20,21}. Uma descrição destes métodos é realizada a seguir.

1.1.3 - Métodos de Preparação de Pós Cerâmicos

O método convencional de reação no estado sólido, também conhecido como mistura de óxidos, tem como procedimento básico, a mistura estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho. Este método geralmente fornece materiais com baixa homogeneidade em nível molecular, resultando em produtos finais com fases indesejáveis. Como a obtenção da fase desejada, depende do processo de difusão dos reagentes de partida, a mistura tem que ser submetida ao tratamento térmico a altas temperaturas. O PT tem sido obtido por este método, após tratamento térmico acima de 850°C ²² e este fato, pode ocasionar alterações na estequiometria do material desejado, por ultrapassar a temperatura de volatilização do PbO .

A coprecipitação é baseada na precipitação simultânea de compostos metálicos, sob condições controladas de pH e temperatura. Este processo envolve a solubilização de um sólido, geralmente em solução aquosa, formando íons em solução. Estes íons são então precipitados, objetivando-se que o processo ocorra em quantidades estequiométricas. A desvantagem deste método é que para que ocorra um controle da estequiometria e uma conseqüente obtenção do produto desejado, os compostos devem apresentar valores de produtos de solubilidade próximos.

A síntese hidrotérmica consiste no tratamento térmico de soluções aquosas ou suspensões de precursores, em que os pós cristalinos são obtidos no próprio

tratamento hidrotérmico. A desvantagem deste método é que o tratamento hidrotérmico é realizado em pH controlado e a elevadas pressões, o que requer condições especiais de síntese.

O método sol-gel visa a obtenção de um gel ou uma resina polimérica, a partir de precursores orgânicos. A transição de um líquido (solução ou suspensão coloidal) para um “gel” (di ou multifásico) origina a expressão sol-gel. Este método requer baixas temperaturas de síntese e proporciona a obtenção de materiais homogêneos, por utilizar um controle da estequiometria em nível molecular.

De acordo com KAKIHANA²³, em seu *review* sobre a obtenção de óxidos pelo método sol-gel, o autor considera três tipos diferentes de processamento utilizando esta técnica: sol-gel coloidal, gel polimérico inorgânico a partir de compostos organometálicos e gel envolvendo a formação de uma rede polimérica orgânica.

A rota sol-gel coloidal envolve a dispersão de partículas coloidais com um diâmetro usualmente de 1 a 100 nm em um meio líquido para formar um “sol”, sendo este, convertido em um “gel”. A gelificação nesta rota é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no “sol”.

A obtenção de um gel polimérico inorgânico baseia-se na dissolução de compostos organometálicos em um solvente apropriado, seguido de uma série de reações de hidrólise, condensação e polimerização, para obtenção de um gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis poliméricos inorgânicos são obtidos basicamente por duas rotas diferentes:

- utilizando-se alcóxidos metálicos estabilizados em um meio orgânico livre de água;
- a partir de soluções com metais quelados estabilizados em meio aquoso.

O método sol-gel envolvendo a formação de uma rede polimérica orgânica, pode ser dividido em duas rotas diferentes. Na primeira rota, ocorre uma polimerização *in situ*, sendo a rede formada a partir da polimerização de monômeros orgânicos. A distribuição homogênea dos íons metálicos nesta rede é esperada, quando é realizada uma combinação desta rota, com a solução de metais quelados estabilizados em um meio aquoso. A segunda rota, envolve a preparação de uma solução viscosa em um meio contendo íons metálicos, polímeros e um solvente apropriado. A formação da rede polimérica orgânica é dependente da conversão da solução viscosa em um gel termoplástico, com o aumento da concentração desta

solução por aquecimento. Isto, tem o objetivo de reduzir a mobilidade dos cátions metálicos, distribuindo-os homoganeamente na cadeia polimérica. A imobilização dos cátions em uma cadeia polimérica rígida, possibilita a redução da segregação dos metais, particularmente durante o processo de decomposição do polímero a altas temperaturas. Uma aproximação desta rota de síntese é o método dos precursores poliméricos, que foi proposto por Pechini em sua patente no ano de 1967²⁴. Este método foi utilizado para sintetizar várias fases perovisquitas, assim como PbTiO_3 ^{25,26}, SrTiO_3 ^{27,28} e BaTiO_3 ^{29,30}. O método dos precursores poliméricos é discutido a seguir.

1.1.3.a - Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini é baseado na quelação ou complexação de cátions por um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico. O processo de quelação ocorre quando os sais e o ácido cítrico são misturados em solução aquosa (Figura 1.2a). A esta solução é adicionado um glicol, como etilenoglicol e a mesma é aquecida entre 90 a 100°C, para que ocorra a eliminação da água. A polimerização ocorre em aproximadamente 100°C, por intermédio de uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e etilenoglicol (Figura 1.2b). Com isto, obtém-se um poliéster com íons metálicos homoganeamente distribuídos.

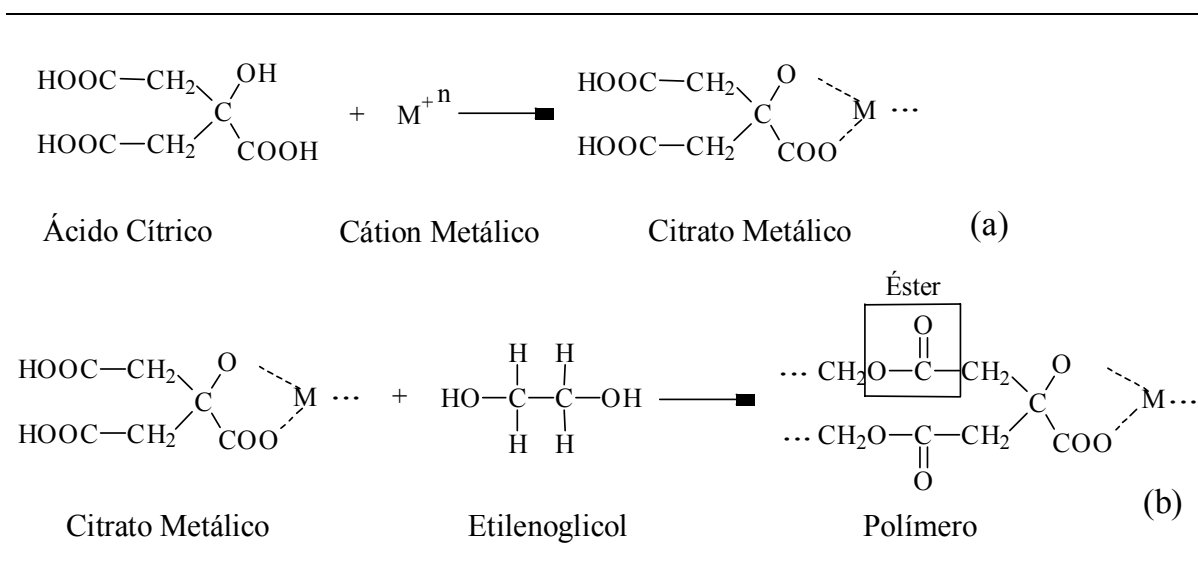


FIGURA 1.2 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos³¹.

Após este estágio, o poliéster é tratado termicamente a temperaturas entre 300 e 400°C, para que ocorra sua pirólise, com a conseqüente eliminação de material orgânico e água. Durante esta etapa, pode ocorrer a formação de uma fase intermediária de um carbonato misto, que é dependente dos íons metálicos presentes no poliéster^{27,29}. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos posteriores, com temperaturas que variam dependendo dos íons metálicos presentes, para a eliminação do material orgânico residual e tornando possível então, a obtenção do óxido metálico desejado. Uma representação esquemática das etapas de processamento, envolvidas no método dos precursores poliméricos para obtenção de um óxido com estrutura tipo perovisquita está ilustrada na Figura 1.3.

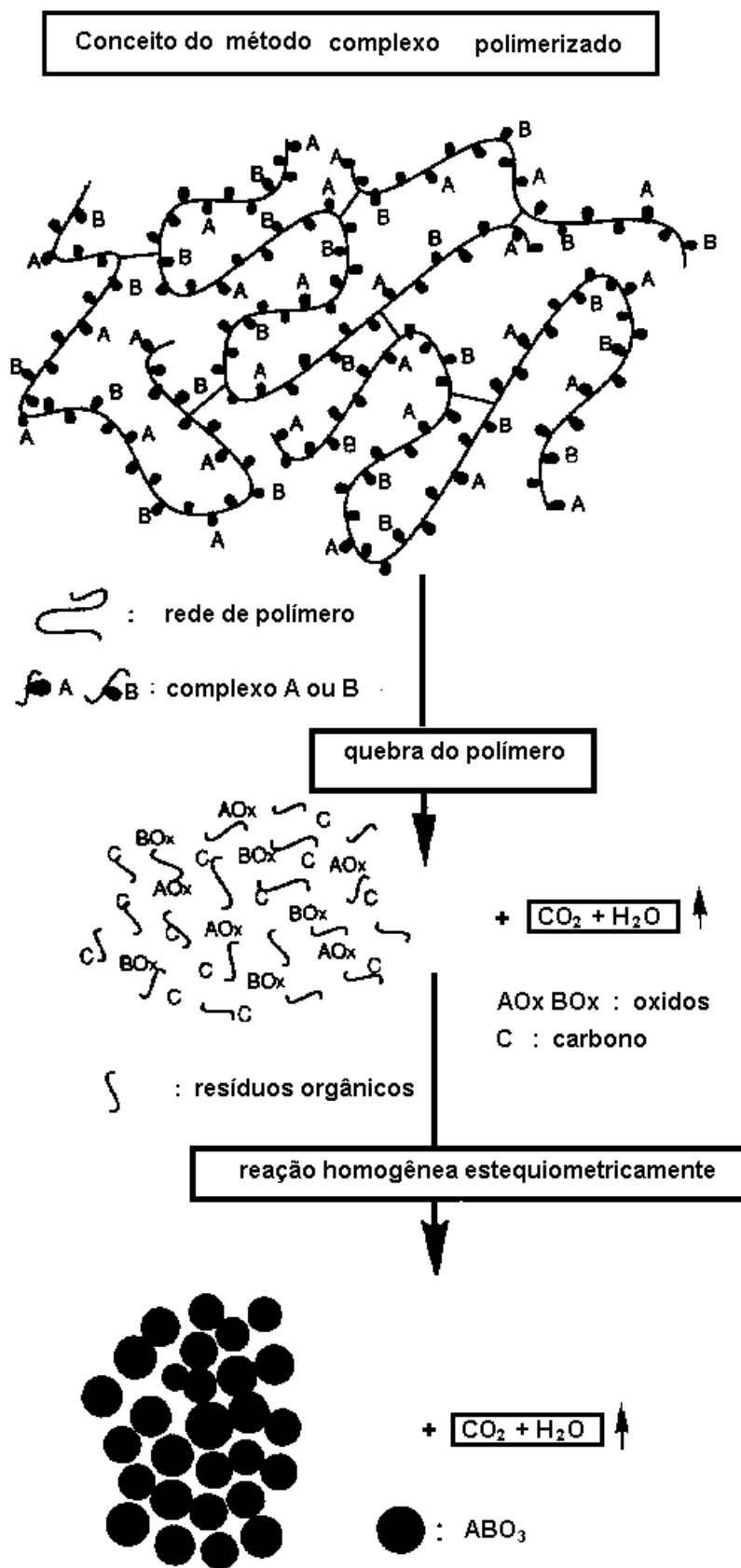


FIGURA 1.3 - Representação esquemática da obtenção de um óxido metálico, utilizando-se o método dos precursores poliméricos²³.

Uma característica importante do método dos precursores poliméricos é o efeito de memória química apresentado pelo Ti^{4+} , verificado por Lázaro³², utilizando estudos de RMN ^{13}C e cálculos mecânico-quânticos para o CaTiO_3 , obtido pelo método dos precursores poliméricos. Este autor verificou que na etapa de quelação do Ti^{4+} pelo ácido cítrico (Figura 1.2a), o titânio apresenta-se hexacoordenado (TiO_6) por duas moléculas de ácido cítrico, apresentando uma estrutura tetragonal distorcida, como pode ser observado pela Figura 1.4. Sendo que este número de coordenação é constante, durante todo o processo de formação da rede cristalina. Pode-se observar na Figura 1.4, que existem quatro oxigênios mais próximos ao titânio (plano equatorial), formando ligações mais fortes e dois oxigênios que interagem mais fracamente com o titânio (axiais). Este fato mostra, que o método dos precursores poliméricos, além de conduzir a uma distribuição homogênea dos cátions metálicos, já possui uma memória química no citrato de titânio, correspondente ao número de coordenação deste cátion na estrutura do PbTiO_3 , que é o óxido de interesse neste trabalho.

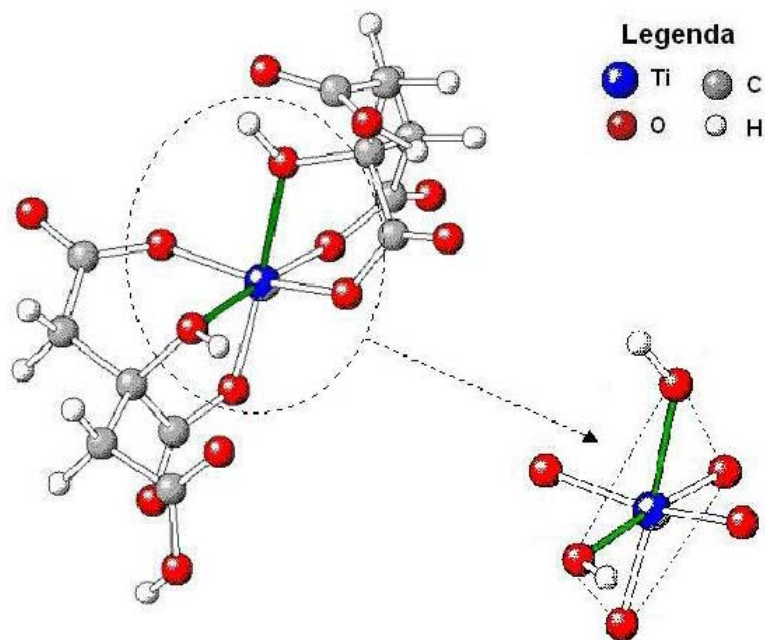
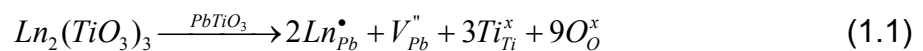


FIGURA 1.4 - Representação esquemática da quelação do íon Ti^{4+} hexacoordenado por duas moléculas de ácido cítrico³².

1.1.4 - Influência de dopantes no PbTiO_3

A substituição do Pb em titanato de chumbo por terras raras, geram dois tipos de defeitos, o próprio íon substituinte e vacâncias, as quais podem a princípio, ocorrer nos sítios A e/ou nos sítios B, embora já tenha sido reportado que estas são formadas principalmente nos sítios A³³. GARG e GOEL³⁴ estudaram a distribuição dos aditivos terras raras, entre os sítios A e B em cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT). Para isto, utilizaram o método de misturas de óxidos e obtiveram pastilhas de PZT com a adição de 2% em mol dos óxidos terras raras: Er, Gd, Eu, Nd e La. A variação dos raios iônicos dos aditivos estudados, variaram de 0,088 a 0,160 nm. A estabilização dos aditivos nos sítios A e B da matriz de PZT de acordo com seus respectivos raios iônicos, foi estudada por modelos teóricos. Estes autores verificaram, que com o aumento do raio iônico do aditivo, este passa a ocupar de maneira crescente o sítio A.

Considerando a substituição no PbTiO_3 por um íon terra rara trivalente (Ln^{3+}) no sítio ocupado por um íon chumbo divalente (Pb^{2+}), faz-se necessária uma compensação de carga negativa na rede cristalina do PT. O balanceamento de cargas, pode ser realizado por intermédio de vacâncias de chumbo, em que uma vacância de chumbo compensaria dois íons terras raras (lantânídeos), de acordo com a equação a seguir:



O comportamento atribuído à diferença de densidade eletrônica dos íons Pb^{2+} e Ln^{3+} está diretamente relacionada com a influência da concentração do lantanídeo, na transição de fase tetragonal para cúbica do PT e pode ser verificada pela diminuição do fator de tetragonalidade (c/a) do material.

Vários substituintes assim como, Ca^{2+} , Co^{2+} , W^{6+} , Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm} \text{ e } \text{Dy}$) e Mn^{2+} têm sido utilizados por diminuírem a tetragonalidade de cerâmicas de PT. Dos vários substituintes estudados, samário e manganês mostraram ser eficientes na obtenção de cerâmicas com boa densidade e úteis propriedades piezelétricas³⁵.

Cerâmicas de $(\text{Pb},\text{Sm})\text{TiO}_3$ são materiais com interessantes propriedades eletromecânicas e utilizados como substratos para ondas acústicas de superfície,

SAW (*Surface Acoustic Wave*)³⁶. RICOTE et al.^{37,38} mostraram que substratos para ondas acústicas de superfície de cerâmicas de PT modificadas com samário, obtidos por pós processados por síntese hidrotérmica, apresentam uma temperatura de estabilidade mais alta em relação às propriedades de ondas acústicas, que aqueles preparados por mistura de óxidos. Mostraram também, que o uso da prensagem isostática à quente como um tratamento de pós-sinterização para reduzir a porosidade dos substratos, revelou-se eficiente na melhora da velocidade das ondas acústicas de superfície e do coeficiente de acoplamento.

PAIK et al.³⁵ verificaram que em pós de PT dopados com samário e manganês, obtidos pelo método sol-gel, a incorporação do Sm na rede do PT só ocorre em temperaturas superiores a 800°C. Observaram também, que pastilhas sinterizadas a 1160°C apresentam uma densidade correspondente a 95% da densidade teórica, com tamanho médio de grãos da ordem de 1,5 µm. Resultados da variação da constante dielétrica em função da temperatura para estas pastilhas indicaram uma temperatura de Curie de 315°C.

SUWANNASIRI et al.³⁹ mostraram que pastilhas sinterizadas de PT dopadas com manganês e lantanídeos, (Pb,Ln)(Ti,Mn)O₃ com Ln = La, Nd, Sm ou Gd, obtidas pelo método convencional de mistura de óxidos, apresentam densidades acima de 95% da densidade teórica para todos os dopantes estudados. Para as amostras com 4 a 12% em mol de Sm, Nd ou La foi observada uma única fase tetragonal, enquanto que para as amostras com 8 a 12% em mol de Gd foi verificada uma pequena quantidade de segregação de fase, que aumentou com o aumento da dopagem com Gd. Foi verificado também, que o aumento da quantidade de aditivos diminui a razão *c/a*.

TICKOO et al.⁴⁰ estudaram as propriedades piezelétricas de cerâmicas à base de PT modificadas com Sm (Pb_{1-x}Sm_xTi_{1-2y}W_yFe_y)O₃, com x = 0,02, 0,05, 0,10, 0,20 e y = 0,02, preparadas pelo método de reação no estado sólido, utilizando-se alta temperatura. Estes autores verificaram, que para todas as composições a transição de fase e a temperatura de transição, diminuíram com o aumento da concentração de Sm. Foi observado também, um aumento não linear do valor da constante piezelétrica com o aumento da adição de Sm.

SHARMA et al.⁴¹ mostraram que cerâmicas de titanato zirconato de chumbo modificadas com gálio, obtidas pelo método de mistura de óxidos apresentam uma

temperatura de Curie de 324°C e que a substituição de Pb^{2+} por Gd^{3+} , leva a uma forte redução dos parâmetros **a** e **c** e também da razão **c/a**.

PARK et al.⁴² mostraram que pós de titanato zirconato de lantânio e chumbo modificados com lantanídeos, $(\text{Pb},\text{La},\text{Ln})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ e Yb), obtidos pelo método de coprecipitação de hidróxidos, apresentam um aumento da constante dielétrica máxima com o aumento do número atômico dos lantanídeos. Fato, que foi explicado, pela substituição dos íons lantanídeos dos sítios A para os sítios B, com a diminuição dos raios iônicos dos mesmos.

LIM et al.⁴³ estudaram o sistema cerâmico $(1-x)\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ $x\text{PbTiO}_3$ (PYN-PT), obtido por mistura de óxidos. Foi mostrado, que a partir de $x = 0,25$ a temperatura de transição de fase paraelétrica para ferrelétrica, aumentou rapidamente com o aumento de x . Fato, que foi atribuído ao limite de ordenação do sítio B no PT. Na fase ferrelétrica foi também revelado, que o contorno da fase morfotrópica entre as estruturas pseudocúbica e tetragonal, encontra-se na vizinhança de $x = 0,5$.

Dessa forma, pode-se afirmar que o estudo do efeito de dopantes terras raras em cerâmicas de PbTiO_3 , oferece um vasto campo de pesquisa para o entendimento da influência dos mesmos nas propriedades estruturais e dielétricas do PT, a fim de que estas possam ser otimizadas e então, proporcionarem a aplicação do PT em suas melhores condições de dopagem.

1.2 - Objetivos

Este trabalho teve como objetivo inicial, encontrar as melhores condições de síntese para a obtenção de pós de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, com $\text{Ln} = \text{Sm}$ e Er , utilizando-se um método de síntese química, o método dos precursores poliméricos (método Pechini).

Uma vez encontrada as melhores condições de síntese, visou-se otimizar as condições de dopagem, evitando o surgimento de fases intermediárias indesejáveis tanto para o PT dopado com samário (PST), como para o dopado com érbio (PET).

Teve-se como objetivo também, verificar a influência dos dopantes (Sm e Er) na estrutura do PT, considerando-se o efeito na transição de fase tetragonal para cúbica do material.

1.3 - Materiais e Métodos

1.3.1- Preparo da Solução Precursora

A solução precursora contendo os cátions metálicos foi preparada considerando-se a seguinte estequiometria: $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, em que $\text{Ln} = \text{Sm}$ ou Er , com x variando de 0,01 a 0,10, de acordo com o lantanídeo utilizado. Para isto, inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de citrato de titânio. O procedimento básico para o preparo desta solução, constituiu-se em dissolver ácido cítrico em água a uma temperatura de aproximadamente 90°C , sob constante agitação. A seguir, mantendo-se as mesmas condições reacionais, adicionou-se isopropóxido de titânio, obedecendo-se uma relação de 0,5 mol Ti(IV) para 3 mols de ácido cítrico.

A concentração molar de titânio na solução foi determinada por gravimetria. Para isto, utilizando-se cadinhos de alumina, calcinou-se volumes conhecidos da solução a 1000°C por 10 horas, em forno tipo Mufla.

Para a obtenção da estequiometria desejada, adicionou-se a um volume pré-determinado de solução de citrato de titânio, uma solução aquosa de acetato de chumbo trihidratado. Neste caso também, o meio reacional foi mantido sob constante agitação, em um aquecimento de aproximadamente 90°C . A escolha do acetato de chumbo trihidratado como fonte de íons Pb^{2+} , se deu pelo fato do mesmo ser solúvel em água e também pela fácil eliminação dos íons acetato por

aquecimento. Nesta etapa é obtido um meio reacional com pH igual a 1. Então, para algumas soluções, a fim de verificar a influência do pH na síntese dos pós, o mesmo foi controlado, adicionando-se hidróxido de amônia à solução. Com isto, preparou-se soluções com pHs variando de 1 a 11, sendo que, para o pH igual a 1, não houve adição de hidróxido de amônia e para os superiores houve a adição do mesmo.

O objetivo da adição de hidróxido de amônia, foi de evitar a precipitação de citrato de chumbo, que foi verificada no decorrer do desenvolvimento do projeto, podendo ocorrer em uma faixa de pH de 1 a 4. Com este controle do pH, objetivou-se proporcionar que a quelação dos cátions Pb^{2+} em solução, ocorresse de uma maneira homogênea.

Ainda sob as mesmas condições reacionais, realizou-se a adição do cátion metálico terra rara (Sm^{3+} ou Er^{3+}), utilizando-se como fonte dos mesmos, seus respectivos óxidos (Sm_2O_3 ou Er_2O_3). Variou-se a porcentagem de dopante de 1 a 10% em mol do cátion metálico, de acordo com as necessidades encontradas durante o decorrer do projeto. Estes óxidos foram individualmente solubilizados em ácido nítrico concentrado. A escolha deste ácido foi devido ao fato do mesmo ser facilmente eliminado sob aquecimento, na forma de NO_x . Para o processo de solubilização da mistura (óxido e ácido nítrico), a mesma foi aquecida em banho-maria por aproximadamente 8 horas, mantendo-se a água do banho em temperatura de ebulição ($\sim 100^\circ C$), em um processo de constante reposição da mesma.

Com isso, obteve-se um citrato com todos os cátions metálicos de interesse, quelados pela matriz orgânica, resultando em uma relação molar total de 1 mol para soma do número de mols de cada cátion metálico (Ti^{4+} , Pb^{2+} e Ln^{3+}) para 3 mols de ácido cítrico.

Com o meio reacional ainda sob agitação, adicionou-se etilenoglicol obedecendo-se à proporção de 40% em massa de etilenoglicol para 60% de ácido cítrico, mantendo-se a temperatura em aproximadamente $100^\circ C$ para que ocorresse a reação de poliesterificação. Obtendo-se então, uma solução precursora contendo todos os cátions metálicos.

Todos os reagentes utilizados nesse processo de síntese foram de grau analítico, seus fornecedores e graus de pureza são mostrados na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós de PST e PET.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido Cítrico	$C_6O_7H_{10}$	Merck	99,5
Isopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Hulls-AG	99,0
Acetato de Chumbo Trihidratado	$(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$	Aldrich	99,0
Óxido de Samário (III)	Sm_2O_3	Aldrich	99,0
Óxido de Érbio (III)	Er_2O_3	Aldrich	99,0
Etilenoglicol	$C_2O_2H_6$	Merck	99,5

1.3.2 - Etapas de Calcinação

Após a obtenção da solução precursora, a mesma foi submetida à uma pré-calcinação a 250°C por 3 h e a 300°C por 1 h respectivamente, para o início da pirólise do poliéster. Então, o material resultante, foi desaglomerado com auxílio de almofariz e pistilo.

A seguir, este material foi submetido à calcinação a 300°C por 16 h, em ar estagnado, utilizando-se um forno tipo mufla. O propósito desta calcinação foi o de eliminar a maior parte do material orgânico residual, ainda presente. O material obtido após esta etapa de tratamento térmico é denominado nos textos seguintes de precursor.

Então, o precursor foi calcinado em fluxo de oxigênio, utilizando-se um forno EDG tipo tubo. Para isto, empregou-se a temperatura de 600°C por 2 h e também por 8 h, para cada uma das amostras com diferentes porcentagens dos dopantes. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C min⁻¹.

Com as mesmas condições, a fim de estudar o processo de cristalização, empregou-se temperaturas que variaram de 300 a 600°C por 2 h, para cada uma das amostras dos diferentes dopantes.

Um fluxograma representando o procedimento experimental para obtenção dos pós de PT com adição de samário (PST) e de érbio (PET) é representado pela Figura 1.5.

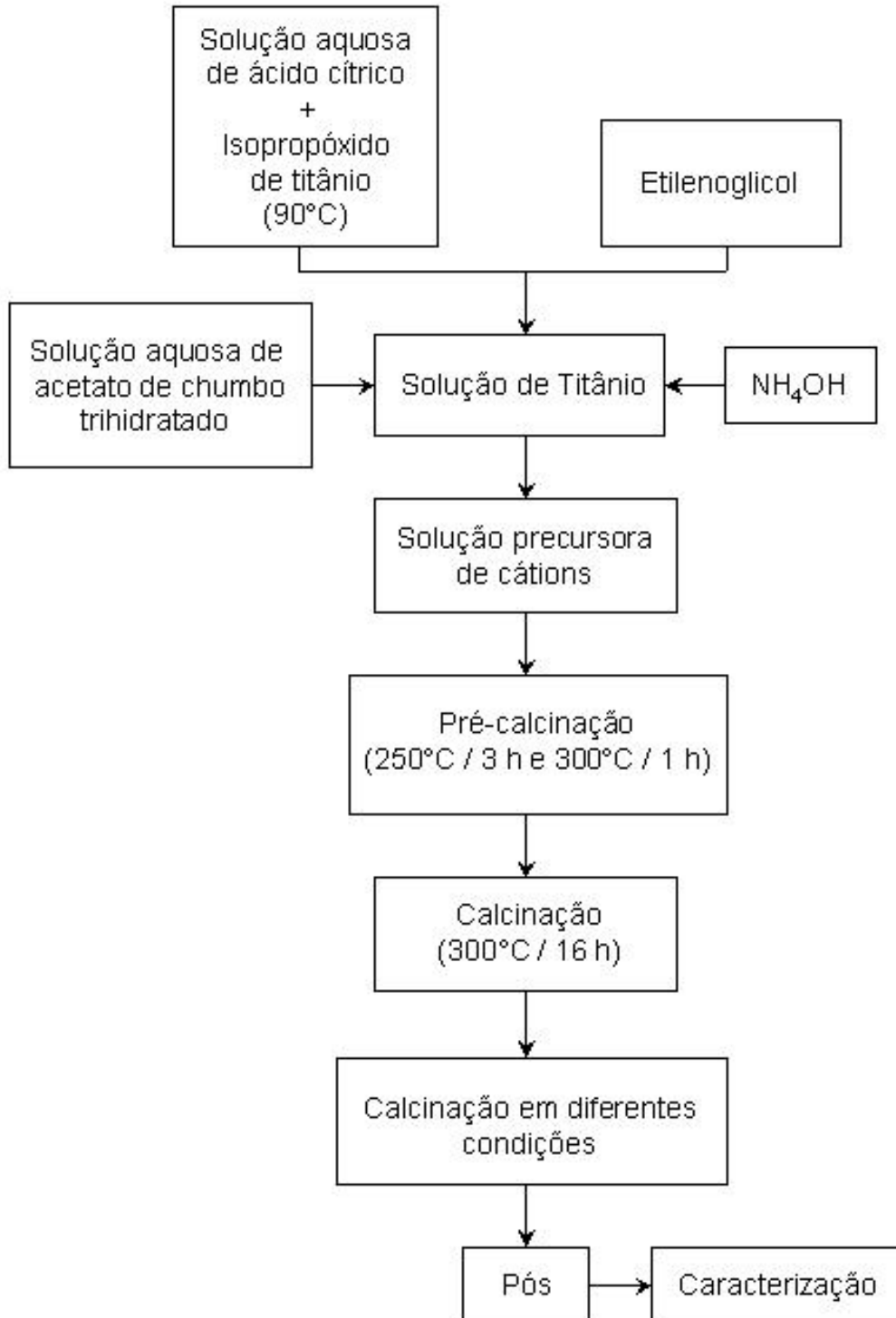


FIGURA 1.5 - Representação esquemática do procedimento para obtenção dos pós de PST e PET pelo método Pechini.

1.3.3 - Técnicas de Caracterização

1.3.3.a - Difração de Raios X

Para uma verificação da cristalização e da influência dos dopantes (samário e érbio) na obtenção da fase PT, utilizou-se difração de raios X (DRX), em um difratômetro Siemens D5000, com radiação $\text{Cu } \alpha$, monocromador de grafite e potência de 1600 W. Utilizou-se uma variação de 2θ de 5 a 75° .

Para as medidas de parâmetros de rede, utilizou-se o método matemático de deconvolução dos picos, utilizando-se a função *Voigt*, para a obtenção dos valores de distância interplanar (d). Os picos escolhidos para a obtenção dos valores de d , foram os de (hkl) respectivamente iguais a (001) e (100). Para a obtenção dos valores dos parâmetros a e c , utilizou-se a Equação 1.2, que é aplicada a sistemas tetragonais⁴⁴.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.2)$$

em que, d é a distância interplanar encontrada a partir da deconvolução dos picos difratados, (hkl) são os índices de Miller para os picos analisados e a e c são os valores dos parâmetros de rede obtidos.

Devido à maior potência (6000 W), os pós de PST e PET também foram caracterizados em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500PC, com radiação $\text{Cu } \alpha$, monocromador de grafite e anodo rotatório. Utilizou-se uma variação de 2θ de 5 a 75° .

1.3.3.b - Espectroscopia Raman

Para a análise por espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Jobin-Yvon, modelo U1000, com monocromador duplo acoplado a uma fotomultiplicadora resfriada de Ga-As e um sistema convencional de contagem de fótons. O comprimento de onda de excitação, para o laser de argônio utilizado foi de 488 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Utilizou-se também, a caracterização por micro-Raman com aumento de temperatura, partindo-se da ambiente, com a finalidade de realizar uma estimativa da temperatura de Curie dos pós obtidos. Os experimentos foram realizados, utilizando-se um espectrofotômetro Jobin-Yvon, modelo T64000, acoplado a um

detector CCD. Os comprimentos de onda de excitação utilizados para o laser de Ar-Kr foram de 488 e 472,8 nm respectivamente para os pós de PST e PET. A potência foi mantida abaixo de 5 mW para evitar o superaquecimento. Um microscópio óptico de lentes objetivas foi utilizado para direcionar o feixe de laser, sobre um *spot* de aproximadamente 1 a 2 μm . Para o aquecimento das amostras durante esta caracterização, as mesmas foram colocadas em um forno TMS 93 (Linkan Scientific Instruments).

A técnica de espectroscopia Raman é discutida no Anexo 2.

1.3.3.c - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a caracterização dos pós por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizou-se um equipamento NETZSCH, modelo 204 CELL. Os ensaios foram realizados em cadinhos de alumínio para 10,0 mg dos pós, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 2°C min^{-1} , a uma temperatura limite de 550°C . Como gás de arraste foi utilizado ar sintético, a uma vazão de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

1.3.3.d - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2

A influência da concentração dos dopantes (Sm ou Er), nos valores de área superficial dos pós de PST e PET, foi verificada pela caracterização por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (BET), em um equipamento ASAP 2000.

1.3.3.e - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para uma verificação da morfologia e do tamanho de partículas, os pós de PT puro e de PST e PET com 4% em mol do respectivo aditivo foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para esta caracterização, utilizou-se um microscópio de 200 kV, Philips, modelo CM200. As amostras foram preparadas, depositando-se uma gota de suspensão dos pós sobre grades de cobre recobertas com carbono amorfo e secas ao ar.

1.4 - Resultados e Discussão

1.4.1 - Otimização das Condições de Síntese

Até a obtenção das condições de síntese descritas no item 1.3, intitulado Materiais e Métodos, que foram as que melhor atingiram os objetivos desejados, realizou-se várias alterações no pH do meio reacional, durante o processo de síntese, para a obtenção dos pós de PST e PET em condições otimizadas.

1.4.1.a - Síntese dos pós em pH 1

Na primeira etapa de verificação da influência do pH, obteve-se pós de PST com 4 e 8% em mol de samário. Estes pós foram obtidos em um meio reacional de pH igual a 1, que é o pH proporcionado pelo ácido cítrico e etilenoglicol, juntamente com as fontes de cátions metálicos, quando se utiliza o método Pechini. As dopagens de 4 e 8% em mol, foram escolhidas por serem relativamente altas. Fato empregado, pela suposição de que se obtidas soluções estáveis nestas dopagens, o mesmo ocorreria para porcentagens inferiores. Neste caso, verificou-se que o pH 1 proporcionou uma solução resultante com aspecto homogêneo e translúcido, como desejado. Então, realizou-se a etapa de tratamento térmico, a partir da calcinação dos respectivos precursores (solução precursora pré-calcinada a 250°C por 3 h e 300°C por 1 h, desaglomerada e calcinada a 300°C por 16 h) a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

A Figura 1.6, ilustra os resultados obtidos por DRX referentes aos pós de PST, com 4 e 8% em mol de samário, em pH 1. Pode-se observar que neste pH, não foi obtida a fase PbTiO_3 , mas sim, uma fase PbTi_3O_7 indesejável.

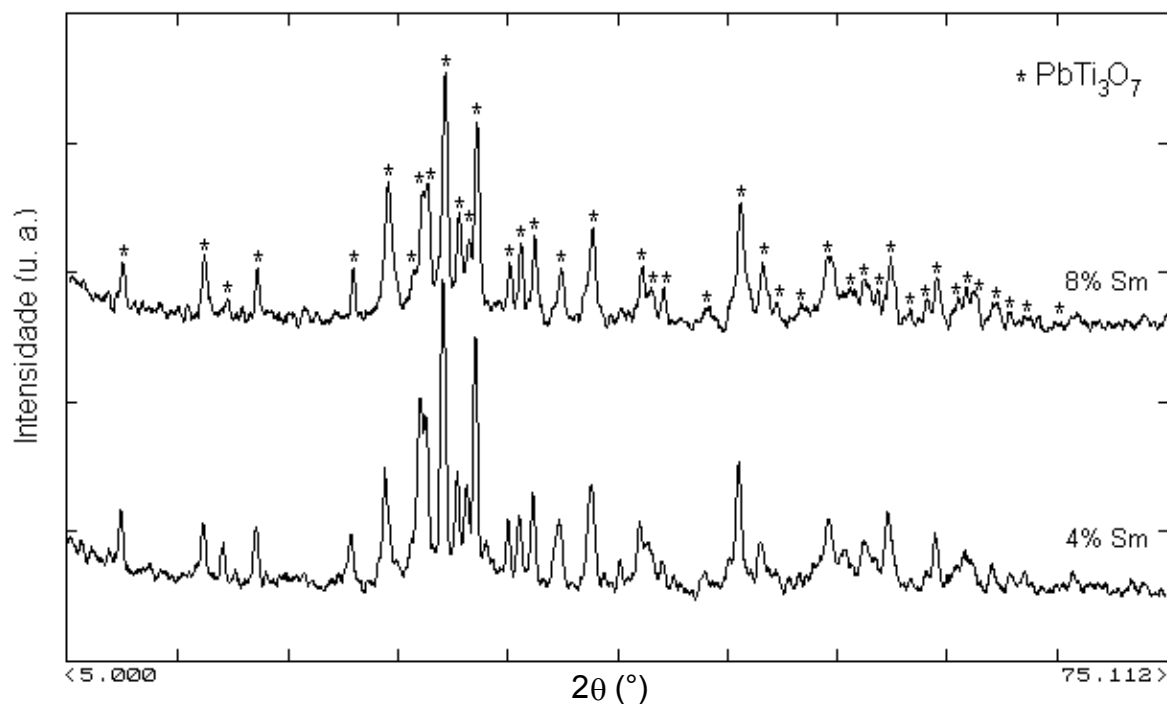


FIGURA 1.6 - Difratomogramas de DRX dos pós de PST com 4 e 8% em mol de Sm, em pH 1, obtidos a partir dos respectivos precursores calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

O mesmo procedimento aplicado para a obtenção dos pós de PST com 4 e 8% em mol de samário, foi aplicado para pós de PET com 8% em mol de érbio. Os resultados de DRX para estes pós, obtidos a partir do precursor proveniente de uma solução com pH igual a 1 e calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio, estão ilustrados na Figura 1.7. Pode-se verificar, que os resultados de DRX são análogos aos dos pós de PST, obtidos nas mesmas condições de calcinação e de pH, apresentando uma fase indesejável constituída por $PbTi_3O_7$.

Verifica-se com isso, que um meio reacional constituído por pH igual a 1, não é favorável para a obtenção de pós de $PbTiO_3$ dopados com samário ou érbio, pois há o surgimento de uma fase indesejável de $PbTi_3O_7$ em ambos os casos.

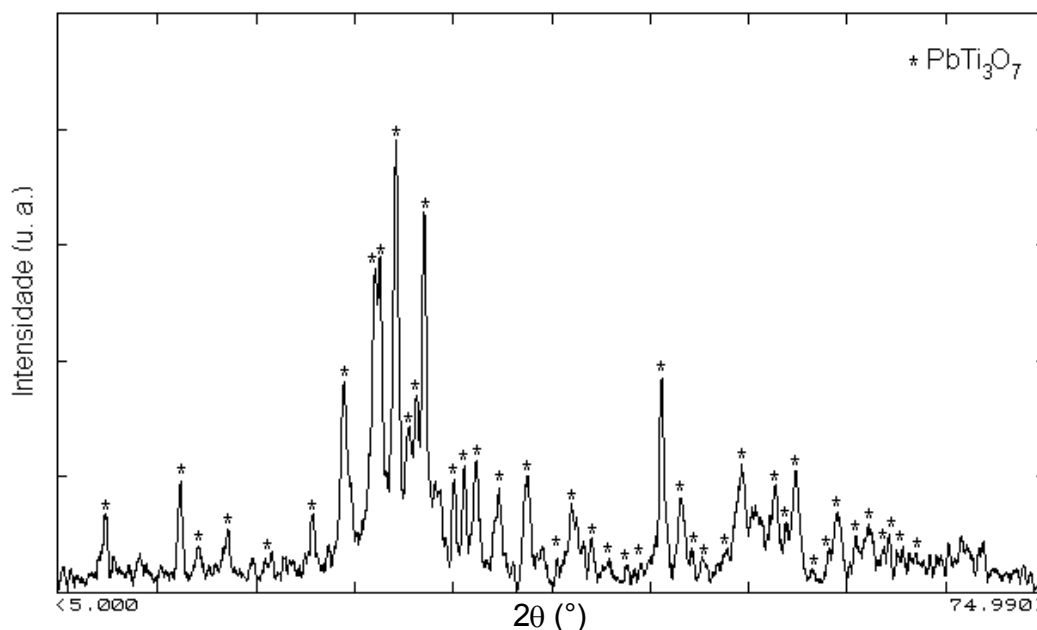


FIGURA 1.7 - Difratograma de DRX dos pós de PET com 8% em mol de Er, em pH 1, obtidos a partir do precursor calcinado a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

1.4.1.b - Síntese dos pós em pHs 5, 7 e 11

Como a utilização de pH igual a 1 para a obtenção de pós de PT dopados com samário e érbio não mostrou-se satisfatória, foram obtidos pós, utilizando-se pH igual a 5 com uma adição de 4% em mol de érbio. O difratograma referente a estes pós está ilustrado na Figura 1.8a, sendo que os mesmos foram obtidos conservando-se as condições de calcinação anteriores, ou seja, a partir da calcinação do respectivo precursor a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. Pode-se observar, que esta condição de síntese melhorou sensivelmente a formação da fase PbTiO_3 desejada, em que além desta fase, obteve-se somente a presença de picos com baixa intensidade, referentes à fase pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

A fim de verificar se um aumento no pH desapareceria com a fase pirocloro indesejável, obtida em pH igual a 5, manteve-se a mesma adição de 4% em mol de Er e a mesma condição de calcinação para precursor, mas aumentou-se o pH do meio reacional para 7. O resultado obtido pode ser observado no difratograma de DRX, ilustrado na Figura 1.8b. Verifica-se neste difratograma, que somente a fase PT foi obtida, desaparecendo totalmente a fase pirocloro indesejável, que pode ser visualizada para os pós obtidos em pH 5 (Figura 1.8a).

Com isso, pode-se verificar que para estas condições de síntese o pH igual a 7, mostrou-se eficiente para a obtenção de pós de PET com 4% em mol de Er, favorecendo a formação da fase PT cristalina a 600°C, livre de fases secundárias.

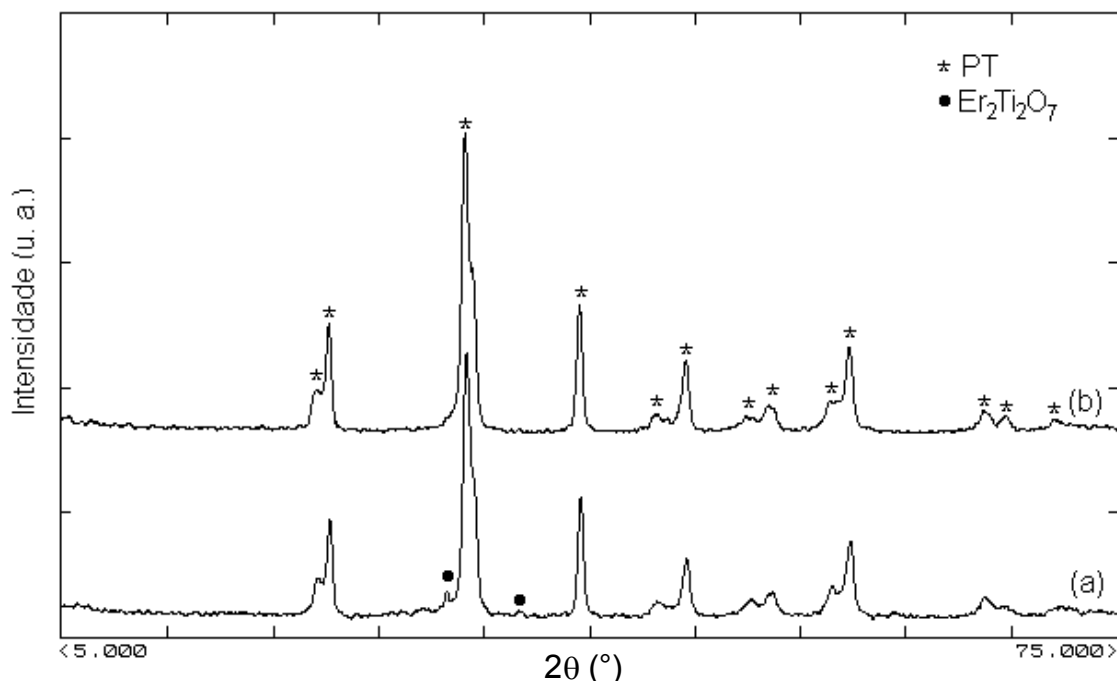


FIGURA 1.8 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PET com 4% em mol de Er, obtidos a partir dos respectivos precursores calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio, em pHs iguais a 5 em (a) e 7 em (b).

Mantendo-se o pH 7, que mostrou-se o de melhor condição de síntese, preparou-se pós de PET, aumentando-se a porcentagem molar para 6% de Er. Para isto, calcinou-se o respectivo precursor a 600°C por 2 h em oxigênio. O difratograma obtido por DRX para esta síntese, está ilustrado na Figura 1.9a. Pode-se observar novamente, além da fase PT, a presença da fase pirocloro indesejável (Er₂Ti₂O₇). Este fato, pode ser um indicativo que a solubilidade dos íons érbio na matriz do PT atingiu o seu máximo.

A fim de verificar se um aumento no pH, favoreceria ou não, o desaparecimento da fase pirocloro indesejável, aumentou-se o pH da solução precursora para 11. Com a finalidade de realizar uma comparação, com os pós obtidos em pH 7 foram mantidas as mesmas condições de obtenção. Uma análise comparativa pode ser realizada pelos resultados obtidos por DRX de ambas as amostras, que estão ilustradas nas Figuras 1.9a e b, que são os difratogramas

referentes aos pós de PET obtidos em pHs 7 e 11 respectivamente. Analisando-se os resultados obtidos, pode-se verificar que para os pós obtidos em pH 11, houve um aumento da intensidade relativa dos picos referentes à fase pirocloro, seguido de uma melhor definição dos mesmos, em relação àqueles obtidos em pH 7. Este fato é um indicativo de que a utilização de um pH básico (pH = 11), não favorece a obtenção de PT monofásico e livre de fases intermediárias, como é de interesse neste projeto de pesquisa. Então, como entre os pHs estudados (1, 5, 7 e 11), o que mostrou-se mais eficiente foi o pH igual a 7, este foi o escolhido para a obtenção dos pós de PST e PET desejados.

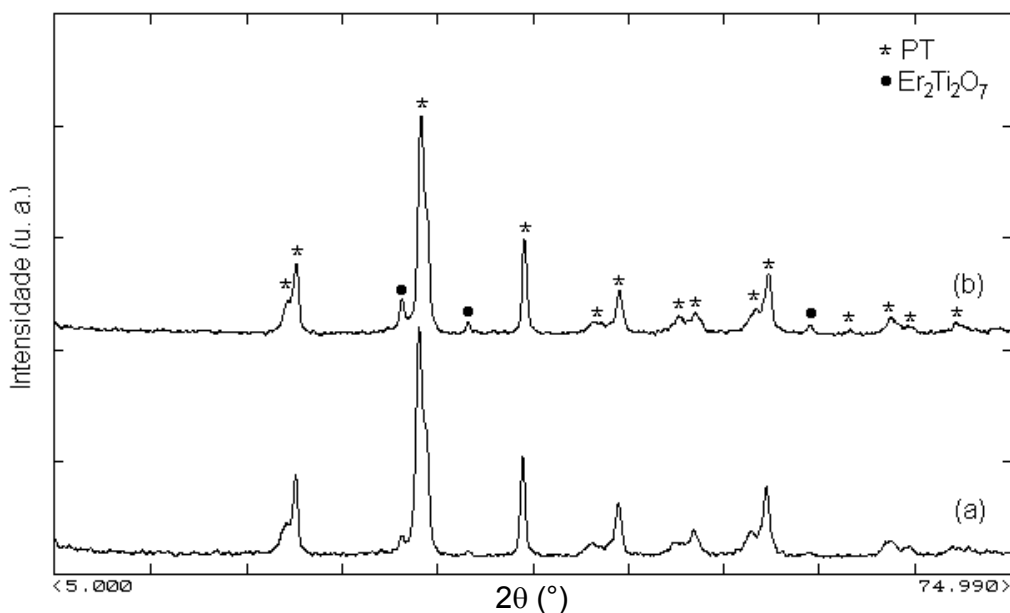


FIGURA 1.9 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PET com 6% em mol de Er, obtidos a partir dos respectivos precursores calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. O meio reacional para a obtenção dos pós foi mantido em pH 7 para (a) e pH 11 para (b).

1.4.2 - Influência dos Dopantes

Encontradas as melhores condições de síntese, verificou-se a influência dos dopantes (samário e érbio), na estrutura do PT. Para isto, todos os pós de PST e PET foram obtidos, mantendo-se o meio reacional em pH 7 e com a calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

A Figura 1.10, ilustra os difratogramas obtidos por DRX para os pós de PST, com as adições de 0 a 10% em mol de samário. Pode-se verificar, que para todas as dopagens empregadas os pós encontram-se monofásicos e cristalinos, livres da presença de fases secundárias indesejáveis, como por exemplo, a fase pirocloro.

Analisando-se os difratogramas, observa-se que a fase tetragonal do PT sofre o início de uma transição gradual para a fase cúbica, com o aumento da porcentagem de samário. Fato, que pode ser observado com a diminuição de intensidade dos picos (001) e (110), que não estão presentes na fase cúbica do material. Sendo que, a partir da adição de 8% em mol de samário, os principais picos do difratograma são da fase PT tetragonal, com uma baixa tetragonalidade.

CALZADA et al.⁴⁵ obtiveram pós de PST com 8% em mol de samário pelo método sol-gel, calcinados a 100°C por 12 h e a 700°C por 12 minutos. Estes autores observaram por DRX, que além da fase perovisquita, havia a presença de uma fase pirocloro ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) indesejável. No presente trabalho, pode-se observar que a obtenção de pós de PST, pelo método Pechini, não apresenta a formação de fases secundárias, mesmo com a presença de 10% em mol do dopante.

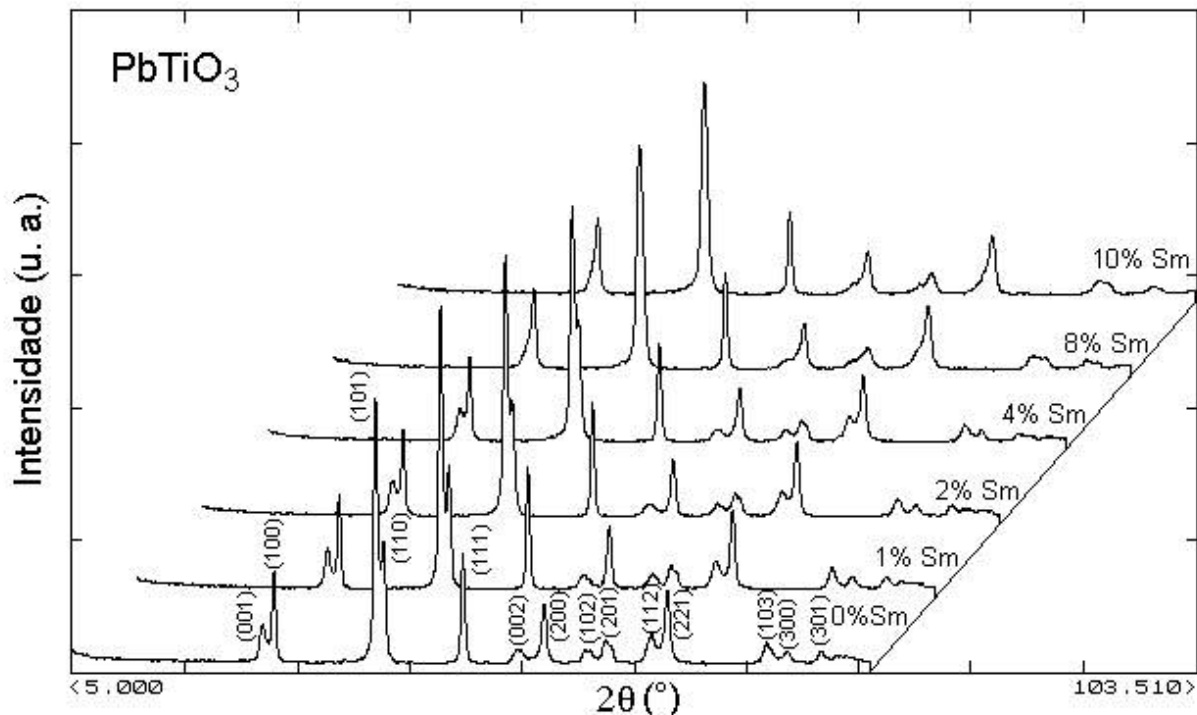


FIGURA 1.10 - Difratoogramas de DRX referentes aos pós de PST com 0 a 10% em mol de Sm, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

A influência do érbio na estrutura do PT pode ser verificada pela Figura 1.11, em que estão representados os difratogramas obtidos por DRX, para os pós de PET com a adição de 0 a 8% em mol de érbio, obtidos a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. Pode-se verificar, que para o pH 7 utilizado, há a presença de PT monofásico e cristalino até 4% em mol de Er. Para as porcentagens superiores verifica-se a presença da fase secundária pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) indesejável, que não foi encontrada para os pós de PST. Analogamente aos resultados obtidos com o samário, observa-se o início da transição da fase tetragonal para a cúbica do PT, com o aumento da porcentagem de érbio. Sendo que também, para 8% em mol de érbio encontra-se PT tetragonal, com baixa tetragonalidade.

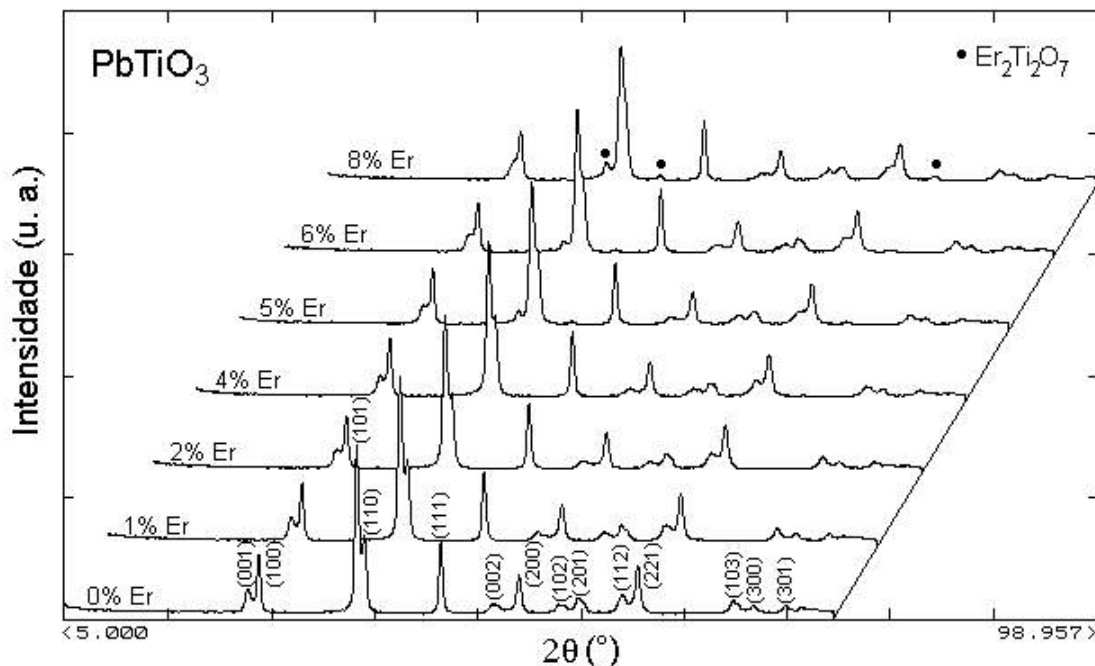


FIGURA 1.11 - Difratoogramas de DRX referentes aos pós de PET com 0 a 8% em mol de Er, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

A fim de verificar a influência do tempo de calcinação, nos pós de PST e PET com as dopagens estudadas, manteve-se a temperatura de calcinação de 600°C e aumentou-se o tempo de calcinação para 8 h, utilizando-se fluxo de oxigênio.

A Figura 1.12, ilustra os difratogramas obtidos por DRX para as amostras com 0 a 10% em mol de samário, para os pós calcinados por 8 h. Pode-se observar, que o comportamento das mesmas é análogo aos das amostras calcinadas por 2 h (Figura 1.10), ou seja, o início da transição de fase tetragonal para cúbica aumenta com o aumento da porcentagem de samário.

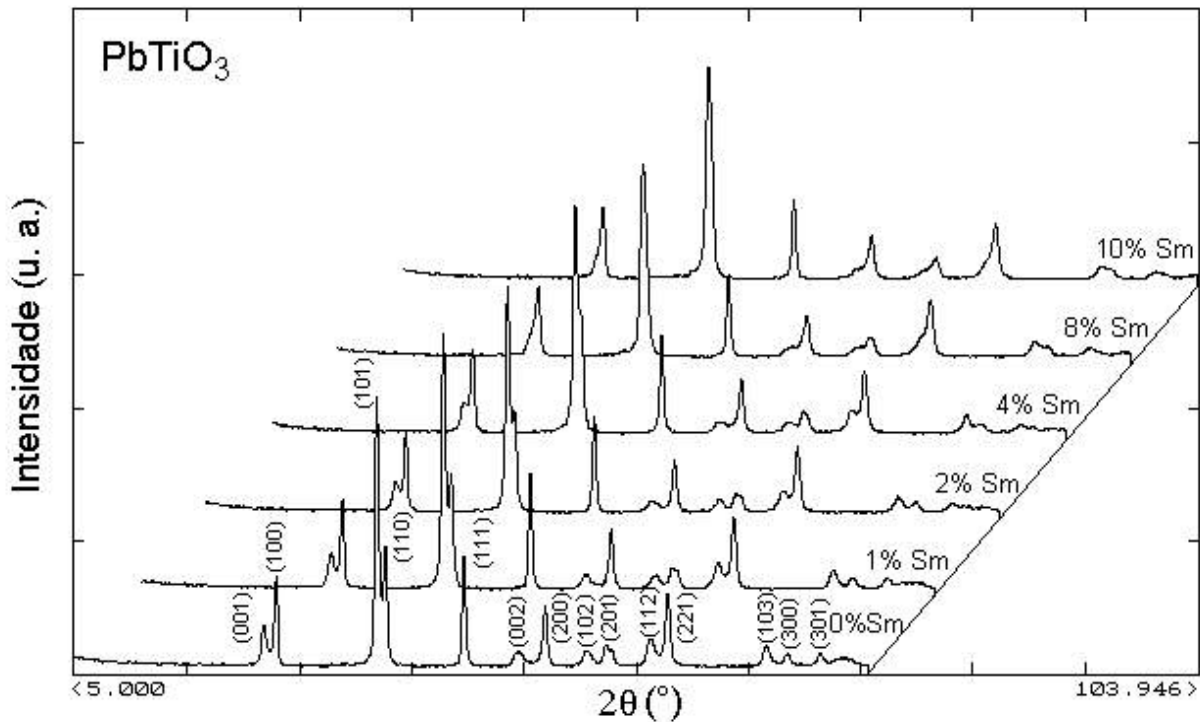


FIGURA 1.12 - Difratomogramas de DRX referentes aos pós de PST com 0 a 10% em mol de Sm, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio.

Na Figura 1.13, estão ilustrados os difratogramas obtidos por DRX para os pós de PET com 0 a 8% em mol de Er, em pH 7, obtidos a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio. Comparando-se estes resultados, com os obtidos para os pós de PET calcinados por 2 h (Figura 1.11), pode-se verificar que não há diferenças significativas, ou seja, há um aumento do início da transição de fase tetragonal para a cúbica do PT com o aumento da porcentagem de Er. Verificou-se também, que o aumento do tempo de calcinação não favoreceu a eliminação da fase pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), que analogamente aos pós de PET calcinados por 2 h, aparece a partir de 5% em mol de Er.

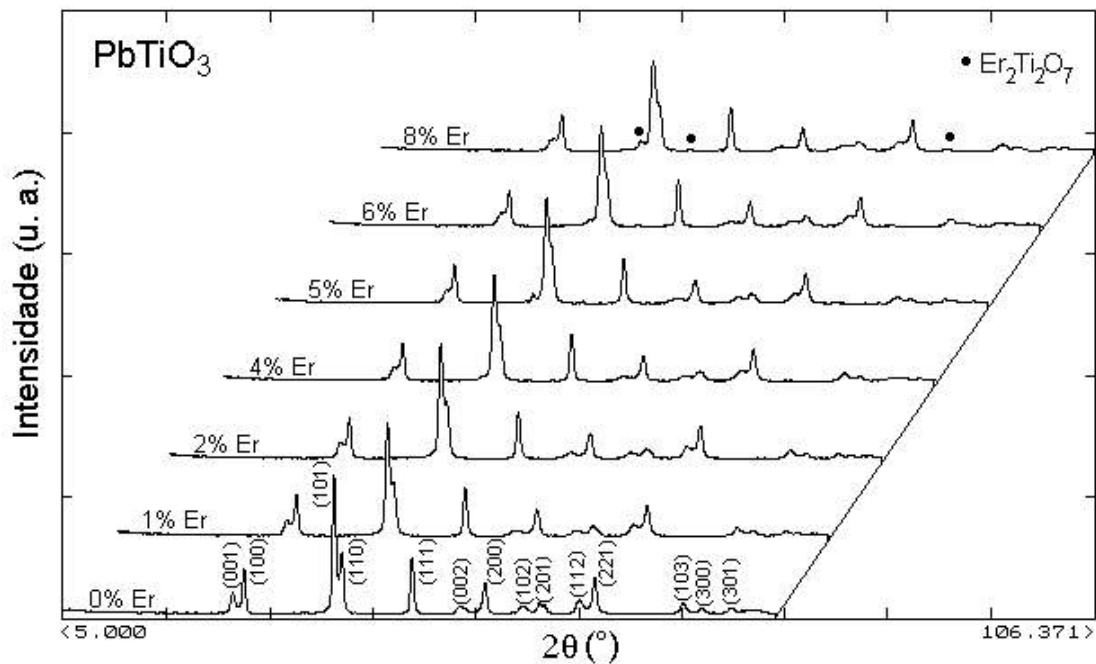


FIGURA 1.13 - Difratogramas de DRX referentes aos pós de PET com 0 a 8% em mol de Er, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio.

A influência do Sm e do Er, no início da transição de fase tetragonal para cúbica do PT pode ser verificada pelos cálculos do fator de tetragonalidade (c/a) realizados para estes materiais. Na Figura 1.14 estão ilustrados os valores do fator de tetragonalidade em função da porcentagem molar de aditivo para os pós de PST e PET, obtidos em pH 7 e calcinados por 2 e 8 h em fluxo de oxigênio. Inicialmente, analisando-se os dados para os pós de PST, pode-se verificar no gráfico obtido, que para ambos os tempos de calcinação empregados, há uma diminuição do fator de tetragonalidade com o aumento da porcentagem de Sm, indicando que o material está passando para a fase cúbica. Verifica-se também, que o aumento do tempo de calcinação para 8 h teve uma influência pouco significativa na diminuição dos valores de c/a , quando comparados com os obtidos para 2 h de calcinação.

Para os pós de PET, pode-se observar que os resultados obtidos são análogos aos dos pós de PST, ou seja, verifica-se pelos valores do fator de tetragonalidade, que houve uma diminuição dos mesmos com o aumento da porcentagem de Er. Neste caso também, verifica-se que o aumento do tempo de calcinação de 2 para 8 h, não teve influência significativa na diminuição do fator de

tetragonalidade para a estrutura. Porém, observa-se que até 2% em mol de aditivo, o Er é mais eficiente que o Sm na diminuição de c/a , sendo que para porcentagens superiores, ocorre uma inversão, ou seja, o efeito do Sm é mais pronunciado que o do Er, para ambos os tempos de tratamento térmico empregados.

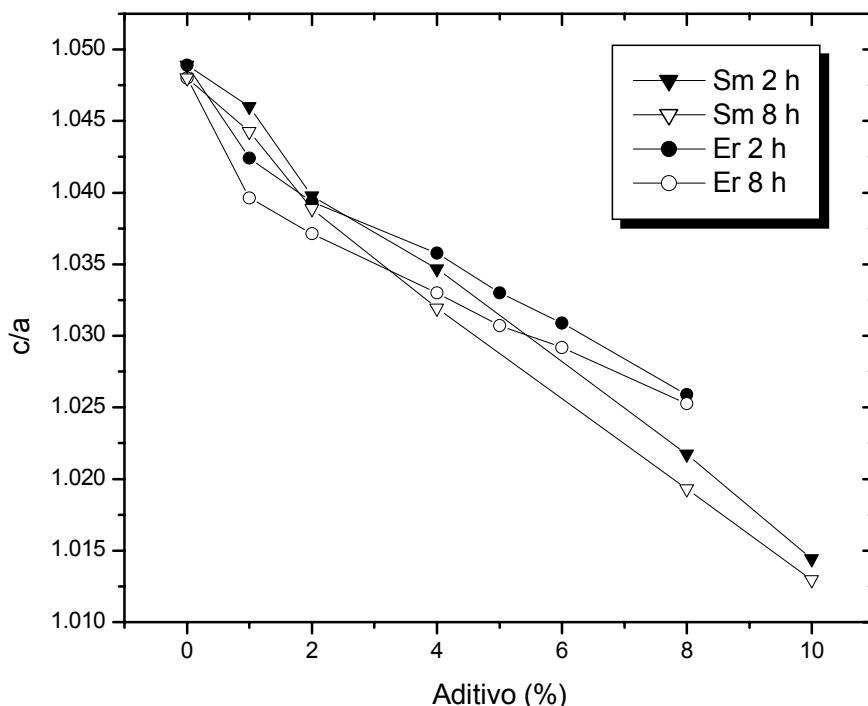


FIGURA 1.14 - Fator de tetragonalidade (c/a) em função da porcentagem de Sm e Er, para os pós de PST e PET, obtidos em pH 7 e calcinados a 2 e 8 h em fluxo de oxigênio.

Na Figura 1.15a estão ilustrados os resultados de espectroscopia Raman dos pós de PST com diferentes concentrações de Sm, obtidos com a calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 488 nm. Todos os modos vibracionais que se encontram no espectro são referentes à fase PT, de acordo BURNS e SCOTT⁴⁶. Estes fatos, concordam com os resultados de DRX para estas amostras, comprovando que a fase PT cristalina foi realmente obtida. Uma representação esquemática no plano x-y, dos modos vibracionais ópticos transversais do PT pode ser observada na Figura 1.16.

As frequências dos picos Raman são extremamente sensíveis à concentração de Sm nestas amostras, como pode ser verificado pela Figura 1.15a. Em particular,

como é conhecido, a vibração dos fônons com menor número de onda E(1TO) e A(1TO) são originados a partir das vibrações do íon chumbo com o respectivo TiO_6 octaedral ligeiramente distorcido e requerem uma considerável atenção, devido às suas frequências variarem consideravelmente com a temperatura. Como pode ser observado na Figura 1.16, no modo E(1TO) ambos íons Ti e O se movem contra os íons Pb ao longo dos eixos x ou y. Movimentos similares ocorrem para o $A_1(\text{TO})$ ao longo do eixo z ⁴⁷. Com isto, o deslocamento da polarização para os fônons E(1TO) e $A_1(\text{TO})$ ocorrem respectivamente ao longo das direções **a** e **c** da cela unitária do PT⁴⁸.

Considerando-se o efeito da porcentagem de samário na transição de fase tetragonal para cúbica, observou-se que a fase PT, encontra-se tetragonal em todas as porcentagens de samário utilizadas. Pois, quando o PT passa para a fase cúbica, o mesmo torna-se Raman inativo⁴⁹, resultando no desaparecimento dos modos vibracionais e como pode ser observado, os modos vibracionais do PT estão presentes em todas as porcentagens empregadas. Entretanto, o efeito do Sm na rede cristalina do PT pode ser melhor observado, considerando-se somente o modo vibracional de menor número de onda, o *soft mode* E(1TO), que se encontra na região de aproximadamente 80 cm^{-1} . Com o processo de transição de fase tetragonal para cúbica, o *soft mode* tende a se deslocar para regiões de um menor número de onda⁴⁹, fato que pode ser verificado quando a porcentagem de samário é aumentada de 1 para 10% em mol. O deslocamento do *soft mode* pode ser melhor visualizado na Figura 1.15b. Com isto, verifica-se que estes resultados, concordam com a idéia do início da transição de fase tetragonal para cúbica verificada nos difratogramas de DRX para estas amostras (Figura 1.10).

A análise comparativa entre as duas técnicas, DRX e espectroscopia Raman, foi realizada pelo fato da espectroscopia Raman ser mais sensível às mudanças de parâmetro de rede, ou seja, de ordem local. A espectroscopia Raman, fornece uma resposta analisando-se o material em uma ordem a curta distância dos átomos no retículo cristalino, ao passo, que a DRX verifica o retículo cristalino do material à média e longa distância, o que torna as duas técnicas complementares na análise de formação de fases. Desta forma, pode-se afirmar que com o aumento da concentração do samário, está se iniciando a transição de fase tetragonal para cúbica do PT, como era esperado.

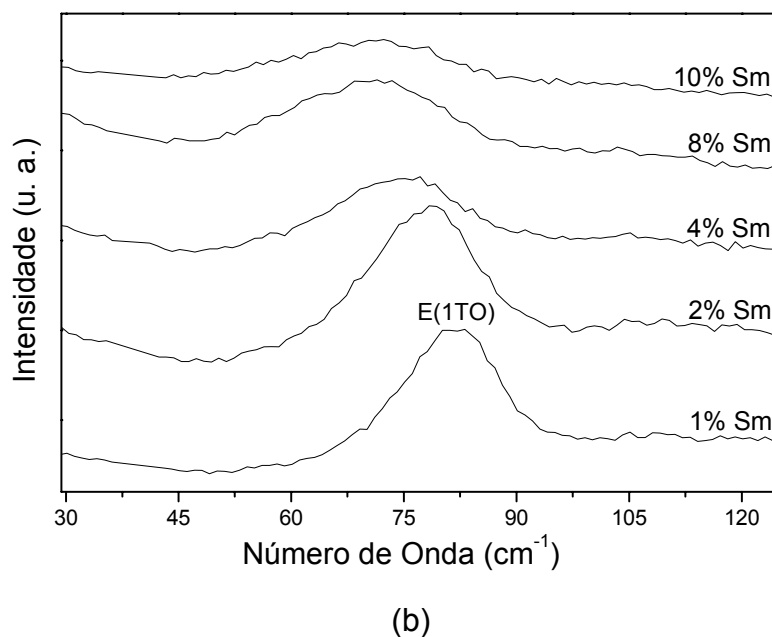
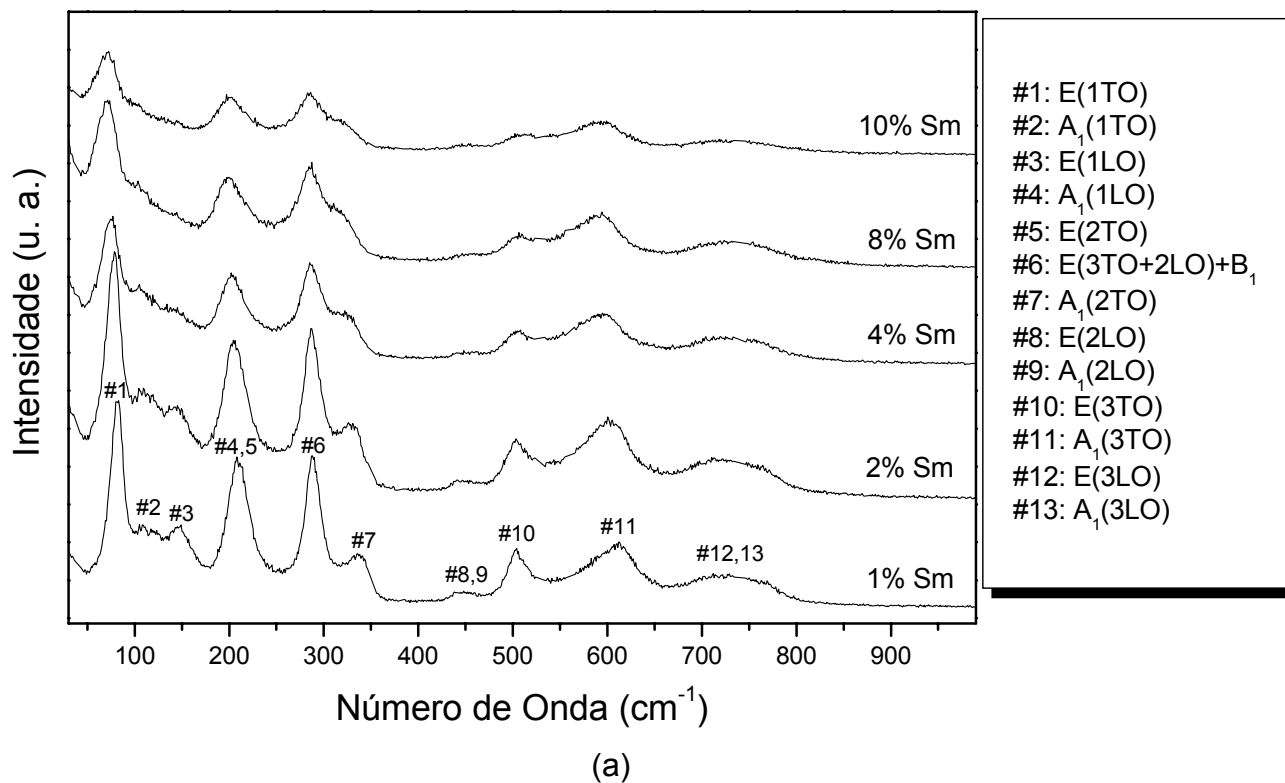


FIGURA 1.15 - Espectros Raman referentes aos pós de PST com 1 a 10% em mol de Sm, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio (a). Ampliação dos espectros Raman na região de baixo número de onda (b).

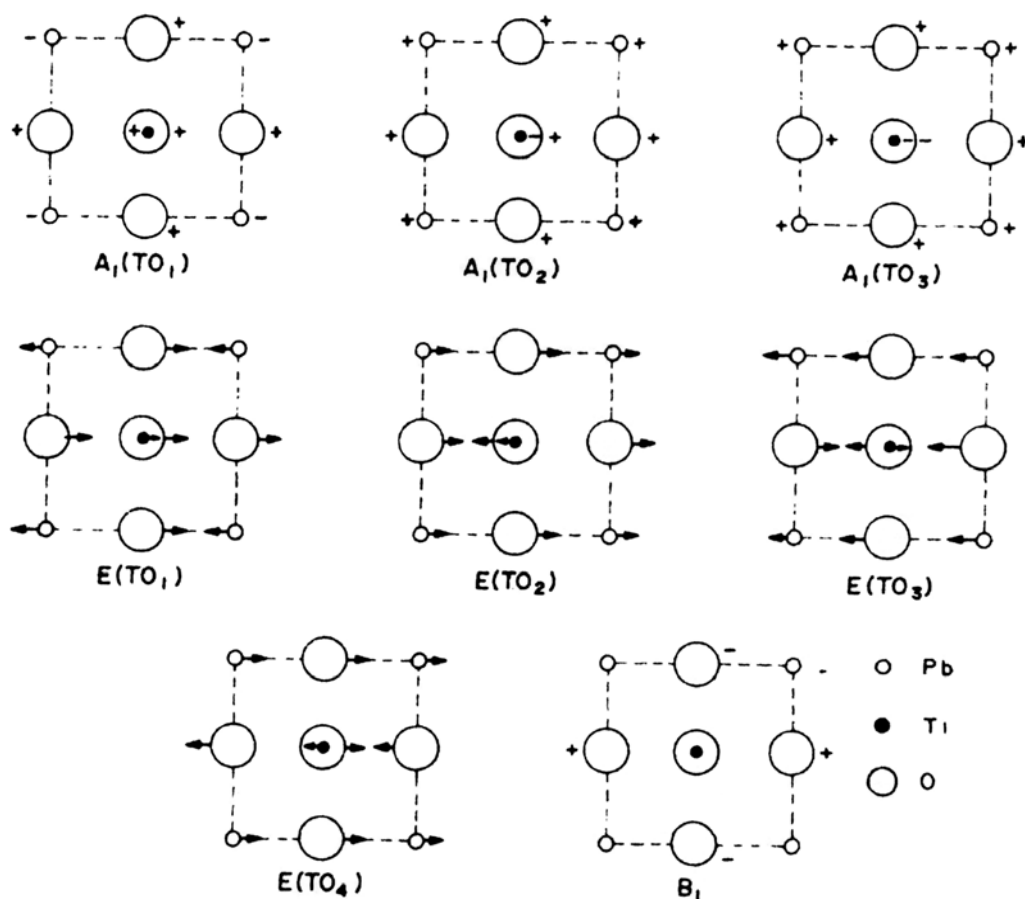


FIGURA 1.16 - Representação esquemática no plano x-y dos modos vibracionais ópticos transversais do PbTiO_3 ⁴⁷, em que T significa transversal e O óptico.

Os resultados de Espectroscopia Raman, utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 488 nm, para os pós de PET com 1 a 8% em mol de érbio, obtidos em pH 7, a partir da calcinação do respectivo precursor a 600°C por 2 h estão ilustrados na Figura 1.17. Analogamente aos resultados de espectroscopia Raman obtidos para os pós de PST, observou-se que todos os modos vibracionais são referentes à fase PT⁴⁶. Verificou-se também, que a presença da fase pirocloro encontrada a partir de 5% em mol de Er nos pós de PET, não afetou os modos vibracionais dos espectros Raman obtidos para este material. Fato, que pode ser explicado pela mesma apresentar simetria cúbica, tornando-a Raman inativa de acordo com as regras de seleção. Verifica-se também, que o *soft mode* (região de aproximadamente 80 cm^{-1}) para estes espectros, assim como para os pós de PST, apresentou deslocamentos para regiões de menor número de onda, indicando o início de transição de fase (Figura 1.17b).

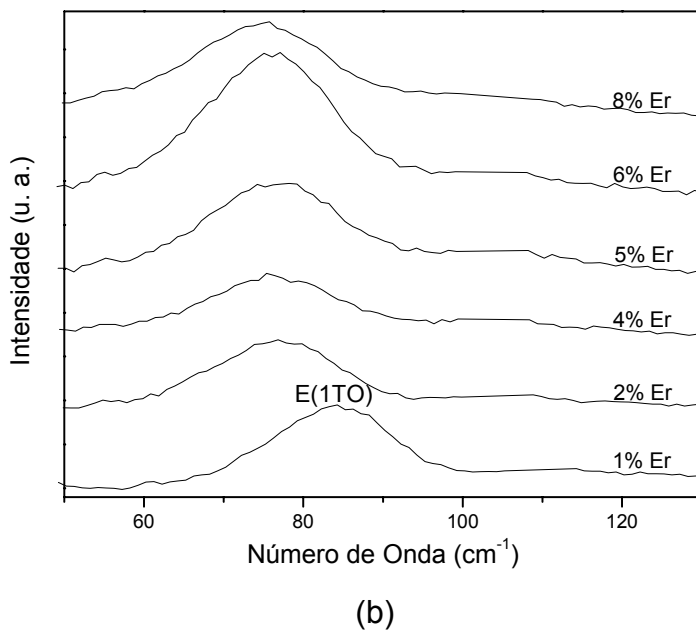
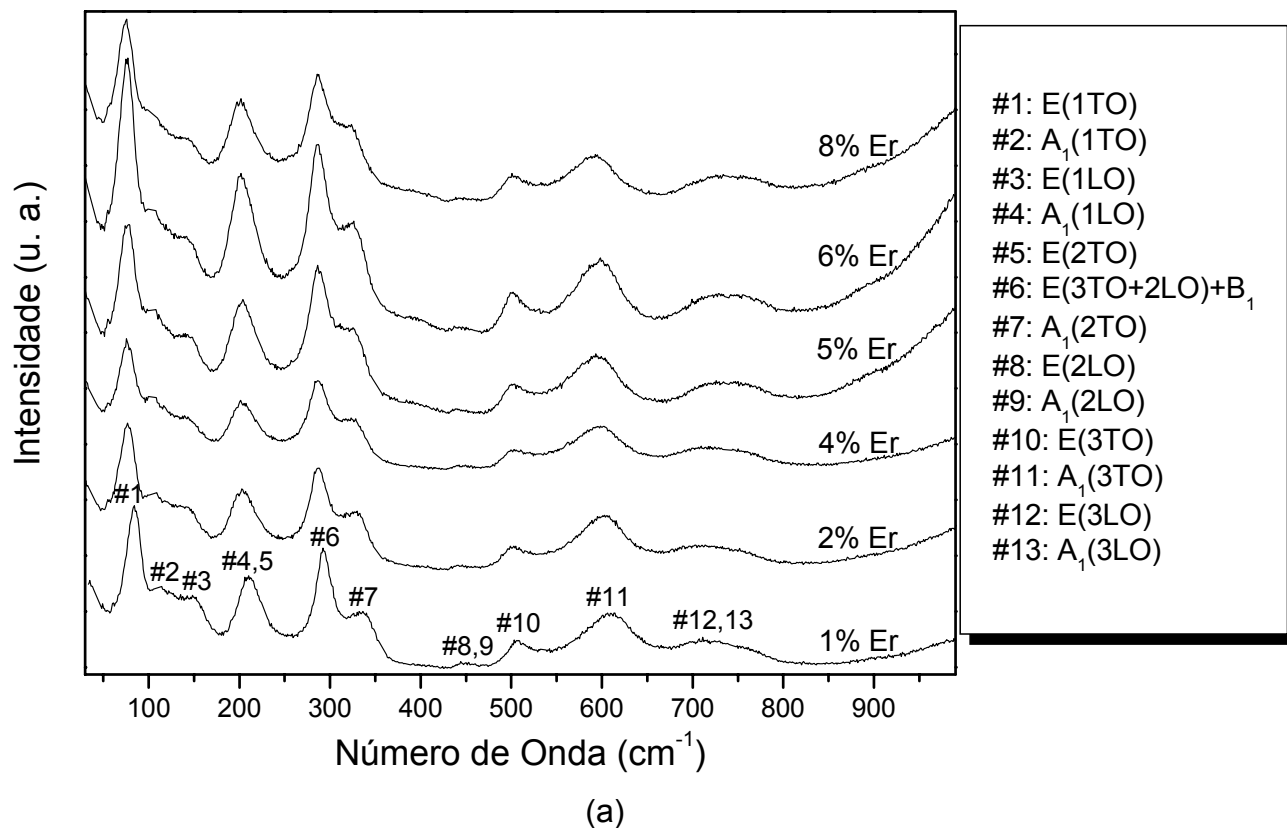
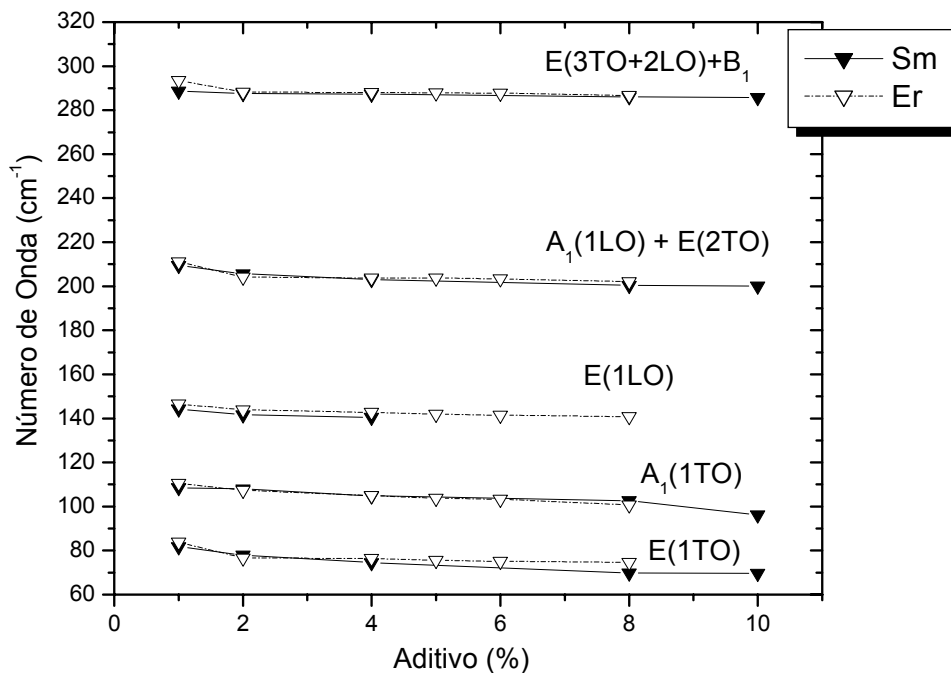


FIGURA 1.17 - Espectros Raman referentes aos pós de PET com 1 a 8% em mol de Er, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio (a). Ampliação dos espectros Raman na região de baixo número de onda (b).

Com a finalidade de comparar o efeito de ambos os dopantes (Sm e Er) na variação dos modos vibracionais, pode-se observar o efeito da porcentagem dos mesmos na Figura 1.18a e b. Como pode ser verificado, certos números de onda variam com a concentração de ambos os aditivos, em geral, uma diminuição é observada devido ao efeito da transição de fase. Verifica-se também, nos modos em que há diminuição do número de onda, que acima de 2% em mol do aditivo, o Sm tem um efeito superior ao do Er na diminuição dos mesmos. Uma exceção ocorre para os últimos modos vibracionais, E(3LO) e $A_1(3LO)$, em que se observa uma predominância na diminuição do número de onda para os pós de PET, isto pode ser explicado pelo efeito da luminescência do Er que se inicia na região de aproximadamente 2000 cm^{-1} , propriedade muito conhecida deste elemento^{50,51}, que ocorre devido a este apresentar orbitais $4f^{12}$. Devido à intensidade da propriedade luminescente ser muito superior aos modos vibracionais Raman, ocorre um deslocamento na linha de base no final do espectro (Figura 1.17). Fato, que impossibilitou também a obtenção das posições exatas destes últimos modos, para as porcentagens de 5 a 8% em mol de Er, pois com o aumento da concentração deste aditivo, houve também, um aumento da influência da luminescência do mesmo.



(a)

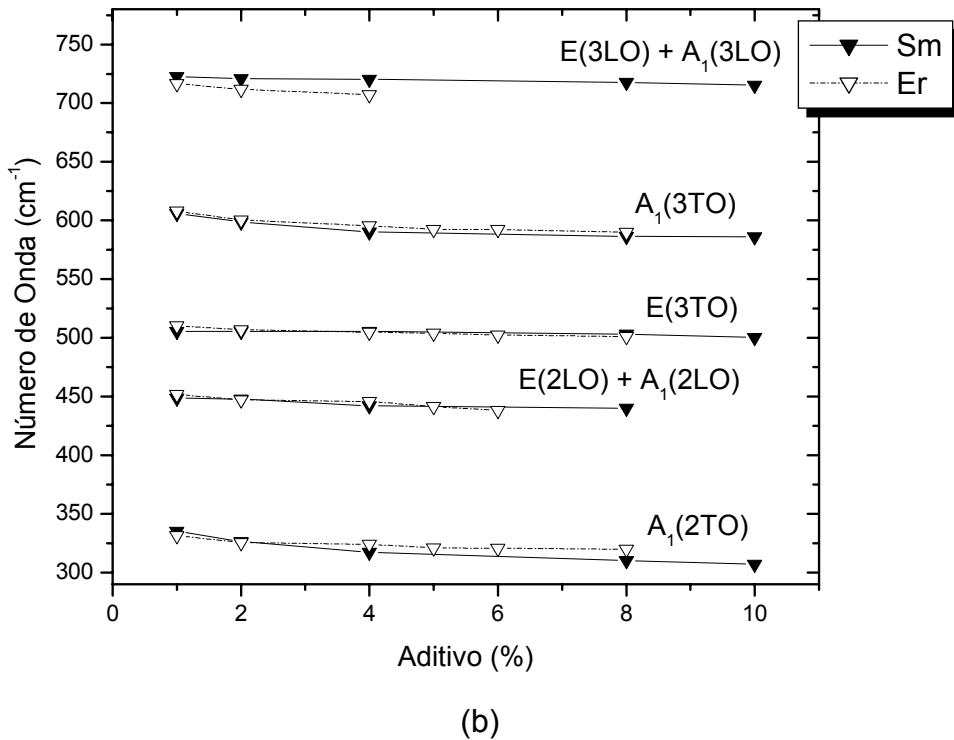


FIGURA 1.18 - Variação do número de onda em função da porcentagem de aditivo para os pós de PST e PET calcinados por 2 h em fluxo de oxigênio. Números de onda variando de 69 a 290 cm^{-1} em (a) e 307 a 716 cm^{-1} em (b).

A fim de confirmar o efeito dos aditivos na transição de fase foi realizado um estudo mais detalhado do *soft mode*, E(1TO), sendo este o modo que mais fornece informações sobre a transição de fase tetragonal para cúbica do PT. A variação do quadrado da frequência do *soft mode* em função da porcentagem de Sm ou Er no sistema é ilustrada na Figura 1.19. Pode-se verificar nesta figura, que com a variação de 1 a 2% em mol dos aditivos, o valor do quadrado do *soft mode* para os pós de PET passou de 7037 para 5872 cm^{-2} respectivamente. Para os pós de PST nas mesmas condições, estes valores foram respectivamente iguais a 6659 e 6080 cm^{-2} . Com isto, pode-se observar claramente que a adição de Er até 2% em mol, resulta em um efeito mais significativo na transição de fase, quando comparado ao Sm para os pós nas mesmas condições.

Para as adições superiores a 2%, verifica-se para os pós de PET que os valores diminuem sutilmente, apresentando uma tendência a permanecerem constantes. Comparando-se com os pós de PST, observa-se uma inversão no

comportamento dos aditivos, sendo que para as porcentagens superiores a 2% em mol, o Sm apresenta um efeito mais pronunciado na transição de fase, superando o Er. Concordando então, com os resultados do fator de tetragonalidade (Figura 1.14), que está diretamente relacionado com a transição de fase e apresenta a mesma inversão de comportamento dos aditivos em 2% em mol. De acordo com a literatura⁵², o Er em concentrações \leq a 2% em mol, substitui predominantemente o Pb e para concentrações superiores, este substitui parcialmente o Ti, fato que pode estar relacionado com esta inversão de comportamento em 2% em mol dos aditivos.

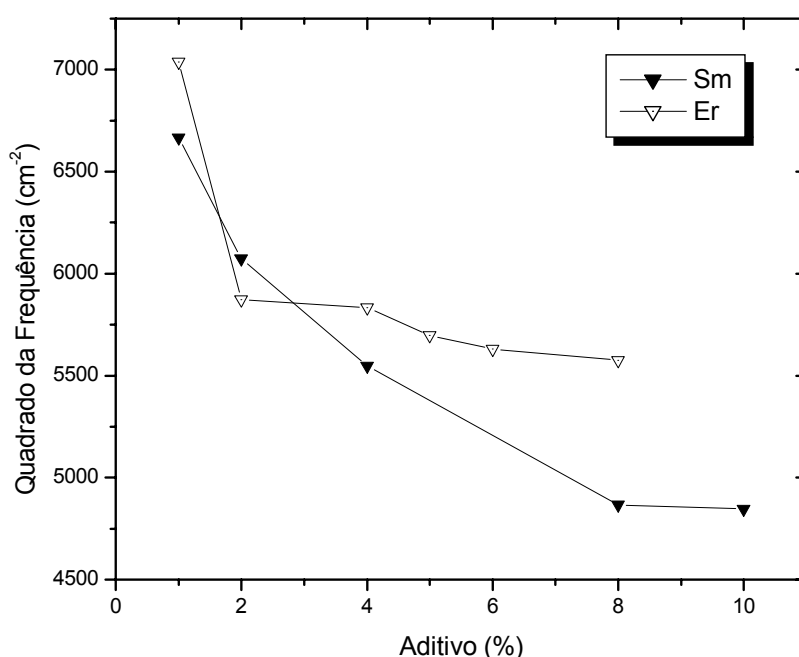


FIGURA 1.19 - Quadrado da frequência do *soft mode* em função da porcentagem de aditivo para os pós de PST e PET, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

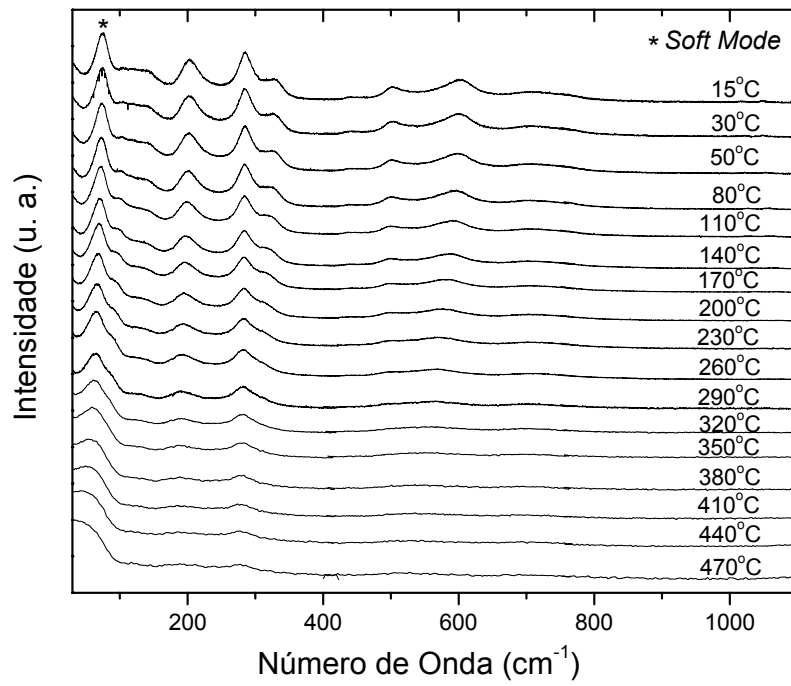
Com a finalidade de realizar uma estimativa do intervalo em que ocorre a temperatura de Curie no material e assim verificar a influência dos aditivos na mesma, utilizou-se micro-Raman. Para isto, variou-se a temperatura de caracterização, partindo-se da temperatura ambiente até uma temperatura superior à T_C de cada amostra. Os espectros obtidos para os pós de PST com a adição de 2 a 10% em mol de Sm, com um comprimento de onda de excitação de 488 nm, estão ilustrados nas Figuras 1.20a-d. Considerando-se o espectro à temperatura ambiente,

para todas as concentrações de Sm, pode-se observar que todos os modos ópticos são referentes à fase PT⁴⁶, concordando com os dados da Figura 1.15.

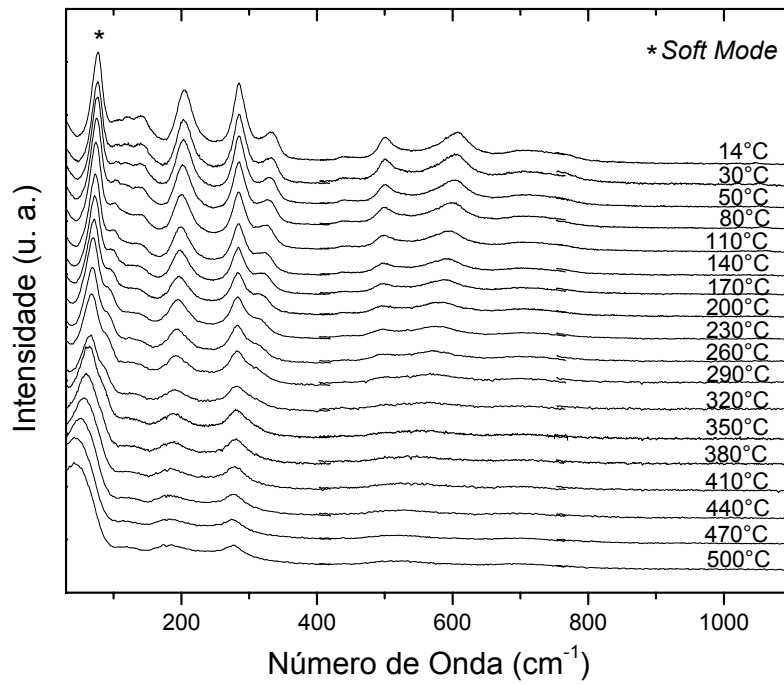
De acordo com as regras de seleção, todos os modos vibracionais devem tornar-se Raman inativos para temperaturas superiores à da transição tetragonal (ferrelétrica) para a cúbica (paraelétrica). Pode ser observado nas Figuras 1.20a-d que todos os modos estão sofrendo um alargamento gradual com o aumento da temperatura.

Alguns modos desaparecem completamente na respectiva faixa de T_C de cada amostra, com a conseqüente transição estrutural de fase. Analisando-se somente o *soft mode*, E(1TO), denominado por BURNS e SCOTT⁴⁶, na região de 50 a 90 cm^{-1} é possível verificar, que este modo se desloca para regiões de menor número de onda, com o aumento de temperatura. Os intervalos para a T_C das amostras de PST obtidas podem ser estimados a partir destas figuras e estão descritos na Tabela 1.2. Como esperado, o intervalo estimado para a T_C da amostra com 10% em mol de Sm está entre 290 a 350°C, sendo menor que o do PT puro (490°C).

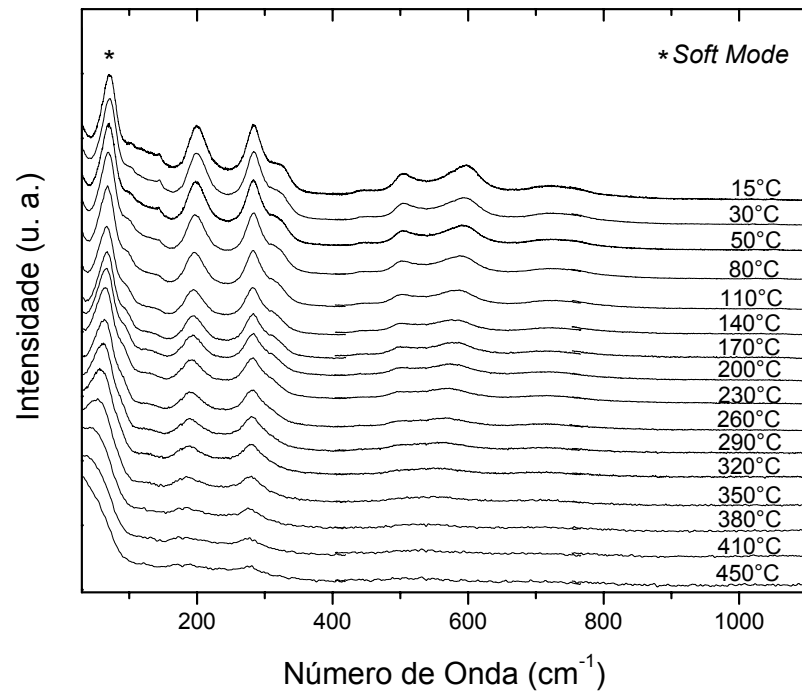
É possível verificar nas Figuras 1.20a-d a presença de modos vibracionais em temperaturas superiores à de transição de fase, os quais podem ser atribuídos à desordem estrutural à curta distância na fase cúbica. Esta desordem destrói a simetria cúbica local, tornando a amostra Raman ativa acima de T_C , que é característica da fase tetragonal desordenada. Uma transição do tipo difusa ocorre, quando não é possível verificar uma temperatura de transição de fase bem definida para as amostras. Esta persistência de modos Raman ativos acima de T_C , indicam que os pós de PST apresentam uma transição de fase difusa. Uma observação similar, para um material com estrutura perovisquita foi verificada por PONTES et al.⁵³ para filmes finos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ depositados sobre substratos de Si recobertos com Pt, usando o método dos precursores poliméricos.



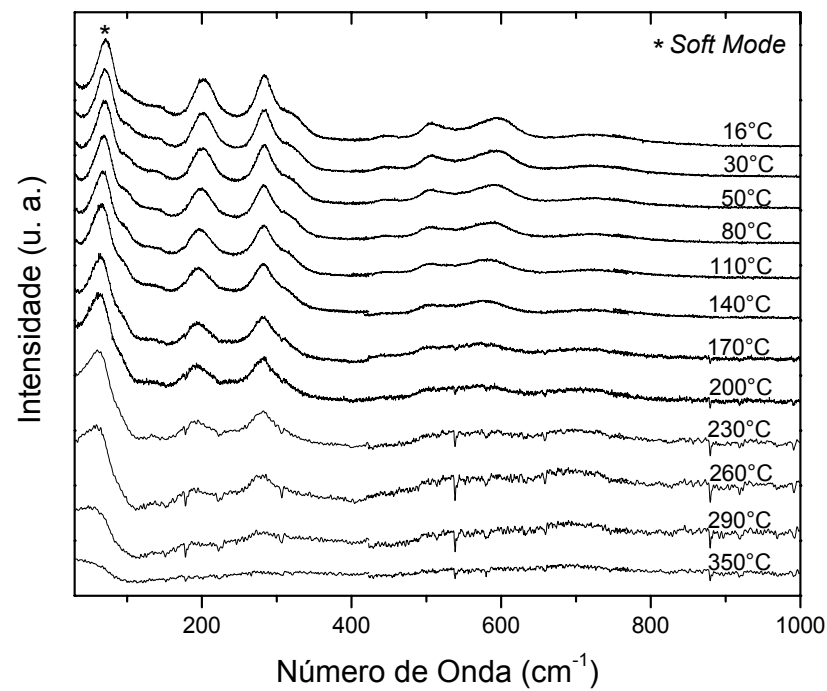
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 1.20 - Espectros micro-Raman com aumento de temperatura, para os pós de PST, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio. As porcentagens molares de Sm são: 2% (a), 4% (b), 8% (c) e 10% (d).

TABELA 1.2 - Intervalos estimados da temperatura Curie para os pós de PST.

Sm (% mol)	Temperatura de Curie (°C)
2	440 – 470
4	440 – 470
8	410 – 450
10	290 – 350

O fator de amortecimento (γ) e o quadrado da frequência do *soft mode*, E(1TO), como uma função da temperatura para a amostra com 10% em mol de Sm estão ilustrados na Figura 1.21. O cálculo do fator de amortecimento foi realizado empregando-se a Equação 1, descrita no Anexo 2. O deslocamento para menores frequências com o aumento da temperatura é confirmado para o *soft mode* nos pós de PST. Observa-se também, um considerável aumento do fator de amortecimento (γ), próximo à temperatura de transição de fase. Uma observação similar foi reportada por TAGUCHI et al.⁵⁴ para filmes finos de titanato de chumbo depositados sobre Si recobertos com Pt.

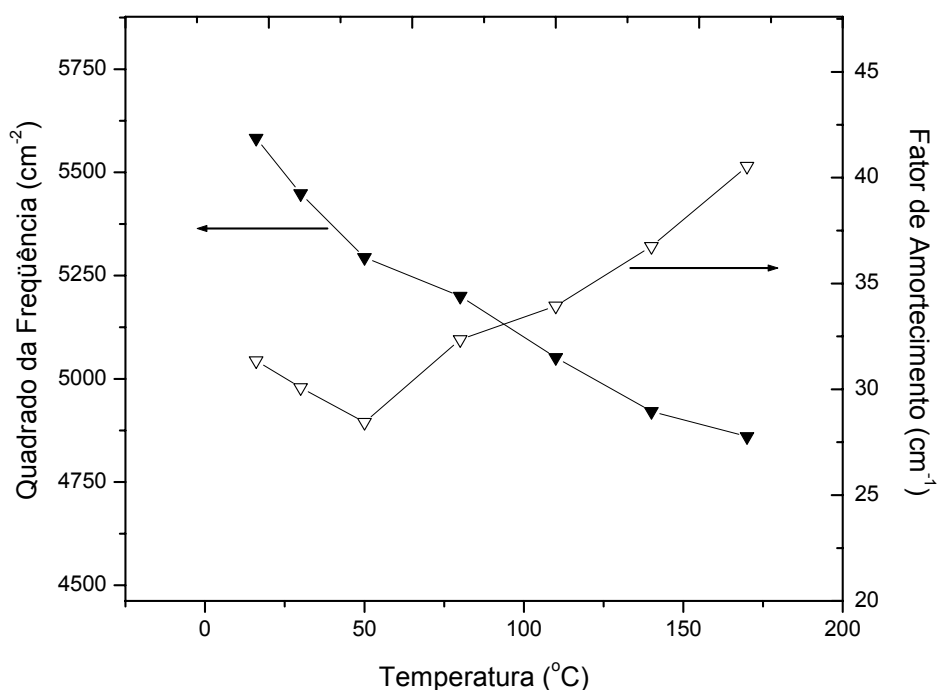


FIGURA 1.21 - Fator de amortecimento (γ) e quadrado da frequência do *soft mode* como uma função da temperatura para a amostra com 10% em mol de Sm.

Os resultados obtidos por micro-Raman para os pós de PET com 1 e 2% em mol de Er, para um comprimento de onda de excitação de 472,8 nm estão ilustradas nas Figuras 1.22a-b. Analisando-se as figuras, pode-se observar que os espectros obtidos à temperatura ambiente são referentes à fase PT⁴⁶, concordando com a Figura 1.17. Analogamente aos pós de PST, pode-se observar um alargamento dos modos vibracionais, com o conseqüente deslocamento do *soft mode*, para menores números de onda. Assim como os pós de PST, os pós de PET apresentam uma transição de fase do tipo difusa, podendo-se verificar a presença de alguns modos vibracionais mesmo acima de T_C .

A Tabela 1.3 fornece os intervalos estimados para a temperatura de Curie para os pós de PET. Pode-se observar pela tabela, que a faixa de valores obtidos para T_C , tanto para 1, como para 2% em mol de Er, encontram-se em um intervalo próximo. O mesmo ocorre, quando comparado o valor da faixa de temperatura estimada para T_C das amostras com 2% em mol de dopante, para os pós de PET e PST (Tabela 1.2).

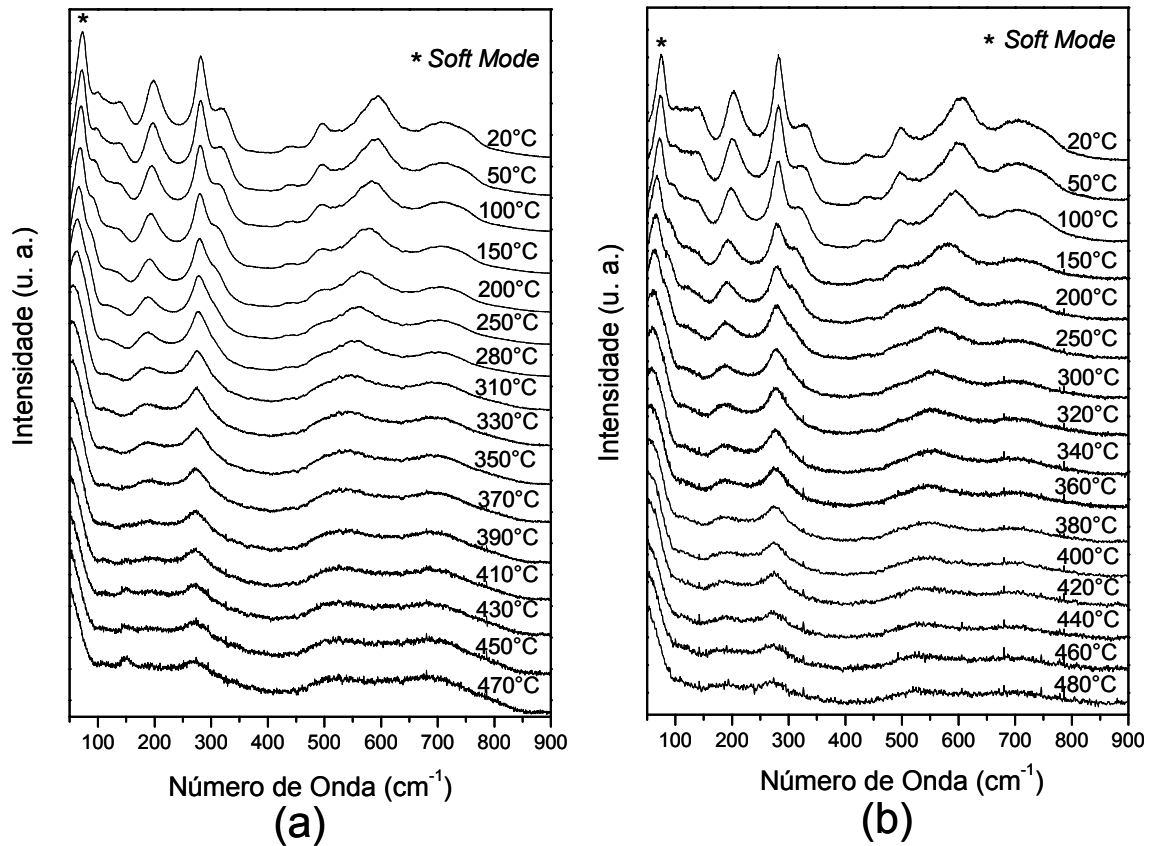


FIGURA 1.22 - Espectros micro-Raman com aumento de temperatura, para os pós de PET, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 8 h em fluxo de oxigênio. As porcentagens molares de Er são: 1% (a) e 2% (b).

TABELA 1.3 - Intervalos estimados da temperatura Curie para os pós de PET

Er (% mol)	Temperatura de Curie (°C)
1	450 – 470
2	440 – 460

Analogamente ao pó de PST com 10% em mol de Sm, o fator de amortecimento (γ) e o quadrado da frequência do *soft mode*, $E(1TO)$, para o pó de PET com 2% em mol de Er foi calculado utilizando-se a Equação 1 do Anexo 2. Os resultados obtidos como uma função da temperatura de calcinação estão ilustrados na Figura 1.23. Como pode ser observado os resultados são similares ao obtido para o PST, ou seja, observa-se um aumento do fator de amortecimento, quando a

temperatura se aproxima de T_C e o oposto ocorre para o *soft mode*, que se desloca para regiões de menor frequência. Um comportamento similar é observado, tanto para o *soft mode* como para o fator de amortecimento em temperaturas superiores a 200°C , em que se verifica um suave aumento para o fator tetragonalidade e uma suave diminuição para o deslocamento ao quadrado do *soft mode*, permanecendo com uma variação praticamente constante para as temperaturas mais próximas a T_C .

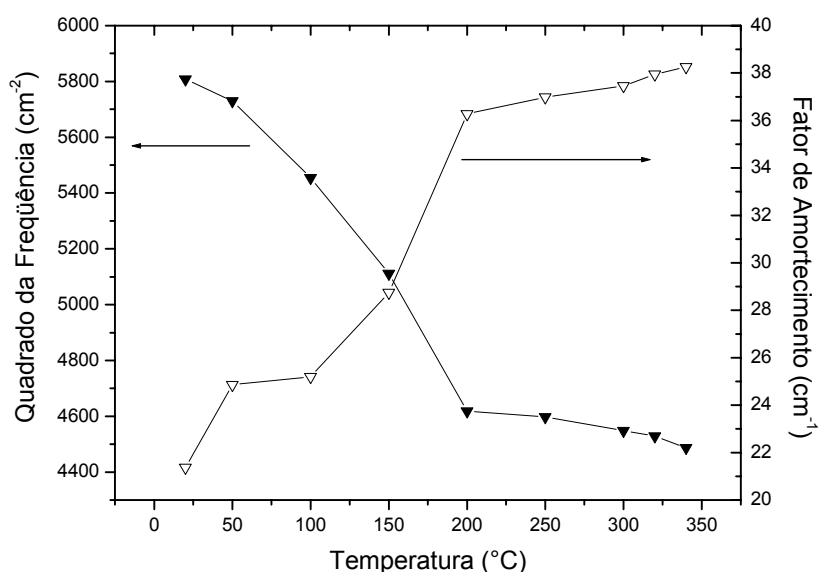


FIGURA 1.23 - Fator de amortecimento (γ) e quadrado da frequência do *soft mode* como uma função da temperatura para a amostra com 2% em mol de Er.

Como por micro-Raman só é possível fazer uma estimativa da faixa temperatura em que ocorre a transição de fase, sendo ainda dificultada, pelo fato da mesma ser do tipo difusa, devido à permanência de alguns picos após a T_C . Para uma determinação mais precisa da temperatura de Curie, utilizou-se Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

As análises de DSC foram realizadas para os pós de PST e PET com 4% em mol do respectivo aditivo, cujos resultados estão ilustrados na Figura 1.24. A escolha de 4% em mol de dopante foi por ser um valor intermediário, em que não é encontrada presença de fase secundária para os pós de PET. Estes pós foram obtidos a partir da calcinação dos respectivos precursores a 390°C por 2 h em fluxo de oxigênio. O objetivo deste tratamento térmico foi o da obtenção de um material amorfo, mas com baixa concentração de material orgânico residual. Para ambos os

compostos, pode-se observar 3 picos exotérmicos na Figura 1.24. O pico em 423 e 409°C respectivamente para os pós de PET e PST podem ser atribuídos à eliminação de material orgânico residual. Os picos na região de 468 a 469°C, em ambas as amostras, podem ser atribuídos à cristalização do material. Os picos em 492 e 485°C para os pós de PET e PST respectivamente, se referem à transição de fase tetragonal para cúbica do material. Pode-se verificar que a adição de 4% em mol de Er, não teve influência significativa na T_C , apresentando o valor do PT puro, que é de aproximadamente 490°C. Para a amostra com 4% em mol de Sm, pôde-se verificar uma pequena redução deste valor. Com isto, suportando a idéia de que o Sm é mais eficiente que o Er na diminuição da T_C , para adições superiores a 2% em mol.

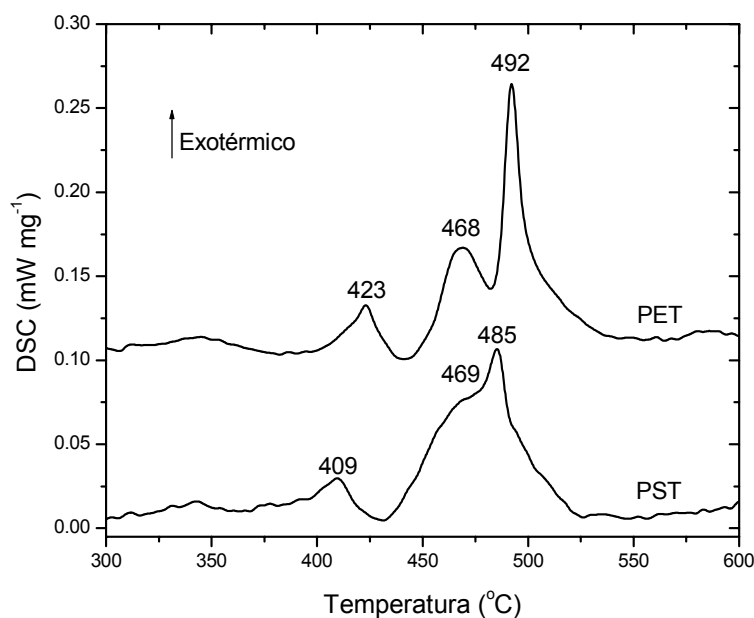


FIGURA 1.24 - Curva obtida por DSC para os pós de PST e PET, com 4% em mol do respectivo aditivo, obtidos a partir da calcinação dos precursores a 390°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

Na Figura 1.25 está representada a variação da área superficial em função da porcentagem de aditivo para os pós de PST e PET calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. Analisando-se a figura, pode-se observar que há um aumento da área superficial para ambos os aditivos em relação ao PT puro, obtido nas mesmas condições de tratamento térmico. Realizando-se uma análise comparativa entre os dois dopantes (Sm e Er), verifica-se que a adição de Er ao PT, teve uma influência mais significativa no aumento da área superficial, quando comparada ao Sm. Sendo

que, a área superficial obtida para o PT puro que foi de $7,068 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aumentou para $14,688 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os pós com 4% em mol de Er e para somente $9,425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os pós com a mesma porcentagem de Sm.

Para os pós de PET, observa-se um máximo de área superficial de $19,966 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com a adição de 5% em mol de Er. Para as adições superiores, iguais a 6 e 8%, observa-se uma diminuição brusca da área superficial destes pós. Este fato, pode ser atribuído ao aumento da concentração da fase secundária pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), encontrada nos difratogramas de DRX (Figura 1.11) a partir da adição de 5% em mol de Er.

Para os pós de PST, observa-se que os valores de área superficial aumentam suavemente até 8% em mol deste dopante e depois crescem abruptamente, até a adição de 10% em mol de Sm.

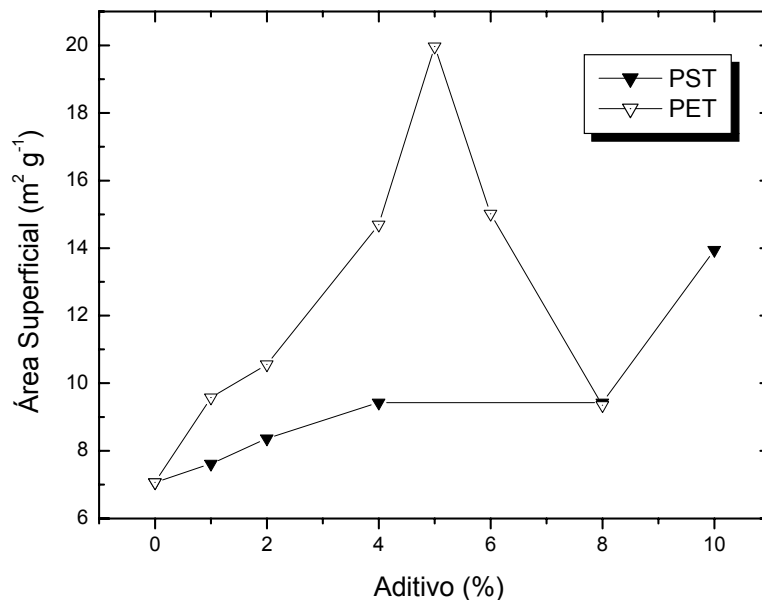


FIGURA 1.25 - Variação da área superficial para os pós de PST e PET com o aumento da porcentagem de aditivos. As amostras foram obtidas a partir da calcinação dos respectivos precursores a 600°C por 2 h em fluxo de O_2 .

O aumento da área superficial verificado para ambos os pós de PST e PET, pode ser atribuído à presença dos dopantes (Sm ou Er) na estrutura do PT, sendo que as condições de tratamento térmico foram as mesmas, para todas as amostras. RANGEL⁵⁵ verificou que a adição de lantânio ao PT, com as porcentagens de 13 e 27% em mol, obtido pelo método dos precursores poliméricos, ocasionou uma diminuição do tamanho de partículas com o aumento da concentração deste aditivo.

O autor atribuiu a influência do La na nucleação e taxa de crescimento destes núcleos na fase cristalina. O mesmo comportamento pode ser atribuído neste trabalho, em relação ao aumento da área superficial dos pós de PST e PET, ou seja, a presença de Sm ou Er na estrutura do PT, pode estar aumentando a formação de núcleos de cristalização e diminuindo a taxa de crescimento destes núcleos, já que todas as amostras apresentam as mesmas condições de tratamento térmico.

1.4.3 - Estudo da Cristalização dos pós de PST e PET

Com interesse em verificar a influência da temperatura de calcinação no precursor amorfo para os pós de PET com 4% em mol de Er, realizou-se um tratamento térmico para o mesmo, utilizando-se temperaturas que variaram entre 300 e 600°C, em um tempo fixo de 2 h, sob fluxo de oxigênio. A adição de 4% em mol de Er foi escolhida por ter sido determinada como o limite de solubilidade deste dopante na matriz do PT, como demonstrado no item 1.4.2. Sendo que, para as dopagens superiores (5 a 8% em mol de Er), verificou-se a presença de uma fase intermediária pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) indesejável.

A evolução do processo de cristalização da fase titanato de chumbo para os pós com 4% em mol de Er, pode ser verificada pelos resultados de difração de raios X (DRX) apresentados na Figura 1.26. Observa-se nos difratogramas obtidos, que o início da cristalização ocorre a 400°C, com o surgimento de picos da fase PT. Para as temperaturas superiores, nota-se que os picos referentes ao PT se definem melhor, demonstrando um aumento da cristalinidade do material, com o aumento da temperatura de calcinação. Pode-se observar também, a partir de 400°C, que além da fase PT há a presença de um pico de baixa intensidade referente à fase pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). O fato desta fase, ter sido encontrada nestes difratogramas e não ter sido observada no difratograma para a mesma dopagem no item 1.4.2 é que para a atual etapa do trabalho foi utilizado um difratômetro com maior potência, igual a 6000 W, possibilitando um maior limite de detecção. Sendo que, para a etapa anterior os difratogramas foram obtidos em um equipamento com potência de somente 1600 W.

Pode-se observar também nos difratogramas da Figura 1.26, que há um aumento na transição de fase tetragonal para cúbica do PT com o aumento da temperatura de calcinação. Sendo, que com o aumento da temperatura de

calcinação, os picos da fase PT tetragonal (001) e (110), que não estão presentes na fase PT cúbica, estão diminuindo de intensidade. Para a temperatura de calcinação de 600°C, que foi a temperatura superior empregada, é possível observar a presença de PT tetragonal, mas com baixa tetragonalidade, devido a uma diminuição parcial dos picos referentes à fase tetragonal.

Para os pós de PET com 2% em mol de Er, mesmo com a utilização do difratômetro com 6000 W de potência, não foi detectada por DRX a presença da fase pirocloro $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

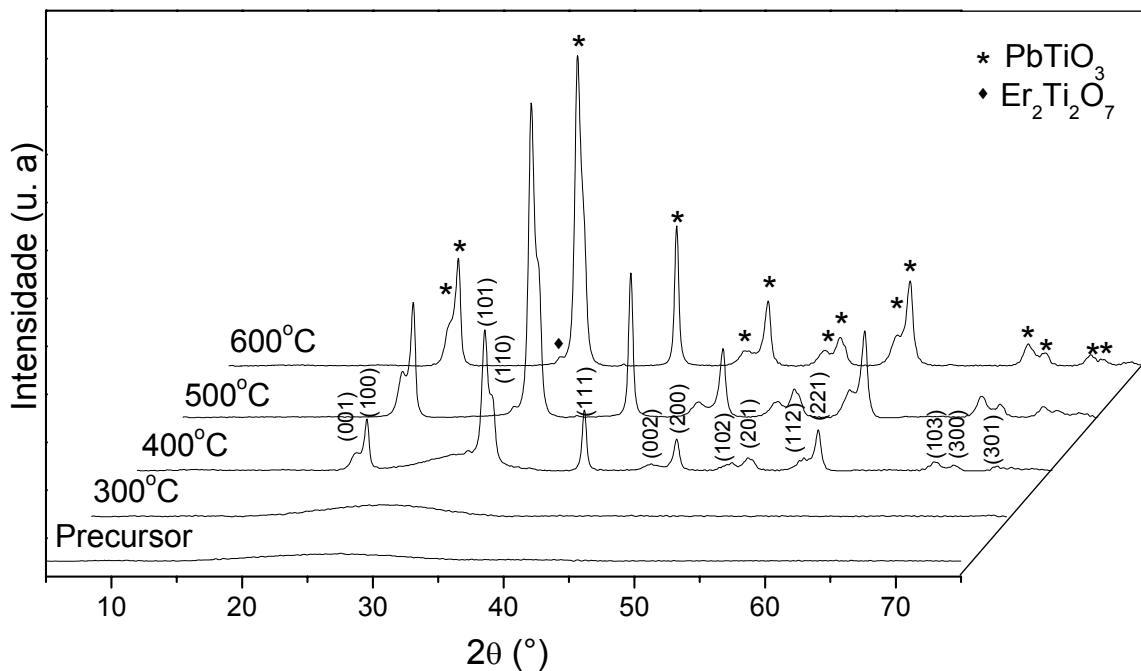


FIGURA 1.26 - Difratogramas de raios X dos pós de PET com 4% em mol de Er, obtidos a partir da calcinação do precursor em temperaturas que variaram de 300 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

Na Figura 1.27 estão ilustrados os resultados de espectroscopia Raman para esses pós, realizada à temperatura ambiente, com um comprimento de onda de excitação de 488 nm. Todos os modos vibracionais que se encontram no espectro são referentes à fase PT⁴⁶, como anteriormente discutido no item 1.4.2. Estes fatos, concordam com os resultados de DRX para estas amostras, comprovando que a fase PT cristalina foi realmente obtida. Para os pós calcinados a 300°C, não houve a formação de nenhum modo vibracional, indicando que o material está amorfo, o que

também concorda com os dados de DRX (Figura 1.26), em que se observa que a cristalização do material ocorre a partir de 400°C. É importante ressaltar, que a fase pirocloro encontrada nos pós de PET por DRX, não foi observada nos modos vibracionais dos espectros Raman obtidos, pois a mesma apresenta simetria cúbica, tornando-a Raman inativa.

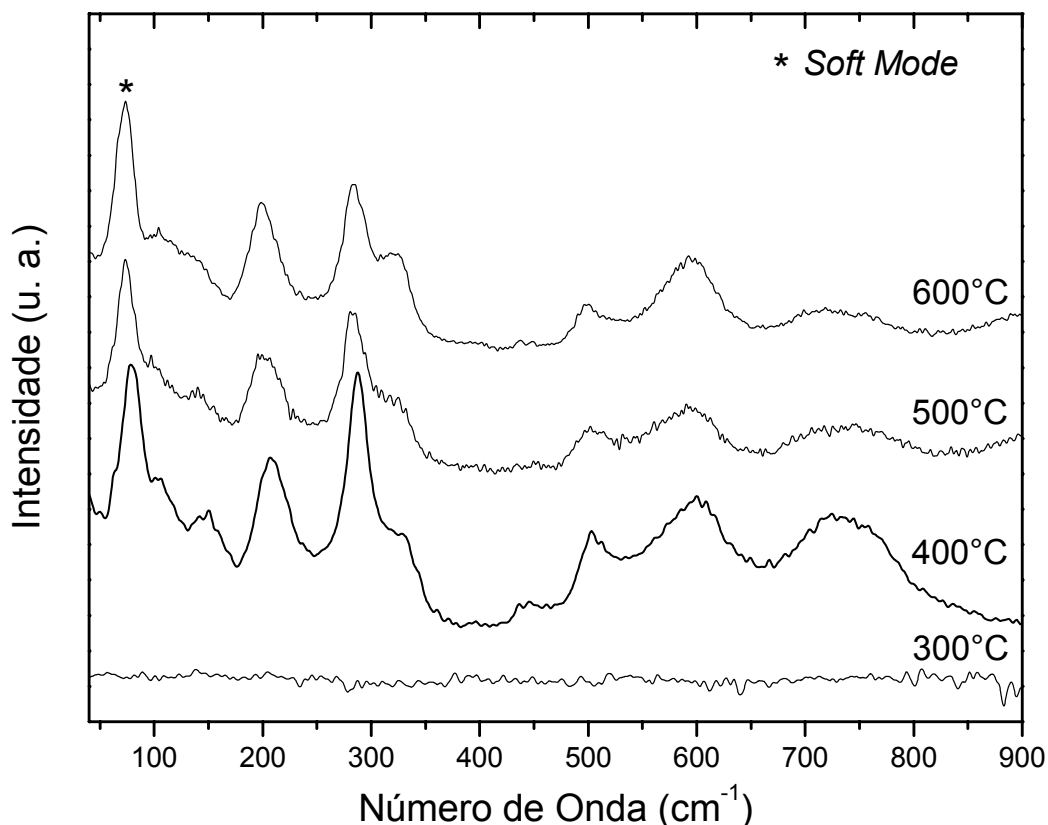


FIGURA 1.27 - Espectros Raman referentes aos pós de PET com 4% em mol de Er, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores de 400 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

Considerando-se o efeito do aumento da temperatura de calcinação na transição de fase tetragonal para cúbica devido à presença do dopante (Er), observou-se que a fase PT, encontra-se tetragonal em todas as temperaturas utilizadas. Pois, quando o PT passa para a fase cúbica, o mesmo torna-se Raman inativo⁴⁹, resultando no desaparecimento dos modos vibracionais e como pode ser observado, os modos vibracionais do PT estão presentes em todas as temperaturas empregadas. Porém, analisando-se somente o modo vibracional de menor número de onda, o *soft mode*, E(1TO), que se encontra na região de aproximadamente 80

cm^{-1} , pode-se verificar o efeito do Er somado ao aumento da temperatura de calcinação, na rede cristalina do PT. Quando a temperatura de calcinação é aumentada de 400 para 600°C, pode-se verificar o deslocamento característico do *soft mode*, para regiões de um menor número de onda, indicando o início do processo de transição de fase. Justificando-se assim, o início da transição de fase tetragonal para cúbica verificada nos difratogramas de DRX para estas amostras (Figura 1.26). Desta forma, pode-se afirmar que com o aumento da temperatura de calcinação, está se iniciando a transição de fase tetragonal para cúbica do PT, devido à influência do dopante Er, pois à temperatura ambiente o PT puro apresenta estrutura tetragonal.

Devido à verificação do surgimento da fase pirocloro com a adição de 4% em mol de Er, optou-se por caracterizar novamente por DRX, utilizando-se o difratômetro de maior potência (6000 W), os pós de PST com as porcentagens superiores de Sm (4, 8 e 10% em mol), obtidos a partir da calcinação do precursor a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio, cujos difratogramas anteriormente obtidos foram demonstradas no item 1.4.2. O objetivo desta repetição na caracterização foi o de confirmar pelo difratômetro de maior potência, se realmente não houve a formação da fase pirocloro ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), mesmo para a presença de 10% em mol de Sm, como observado no item 1.4.2. Os atuais difratogramas estão ilustrados nas Figuras 1.28a-b, em que se pode observar que houve a obtenção de PT monofásico somente para a adição de 4% em mol de Sm. Para as adições superiores (8 e 10% em mol de Sm), verifica-se que além dos picos da fase PT, há a presença de picos de baixa intensidade da fase pirocloro ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Isto indica, que o limite de solubilidade do Sm na matriz do PT encontra-se entre 4 e 8% em mol deste dopante.

Com isso, como a melhor adição até então empregada foi a de 4% em mol de Sm, pois se mostrou livre de fases secundárias indesejáveis, escolheu-se a mesma para o estudo da dependência da temperatura de calcinação para os pós de PST. Para uma análise comparativa com os pós de PET foram utilizadas as mesmas temperaturas e condições de calcinação, ou seja, calcinou-se o respectivo precursor por 2 h em fluxo de oxigênio, variando-se a temperatura entre 300 e 600°C.

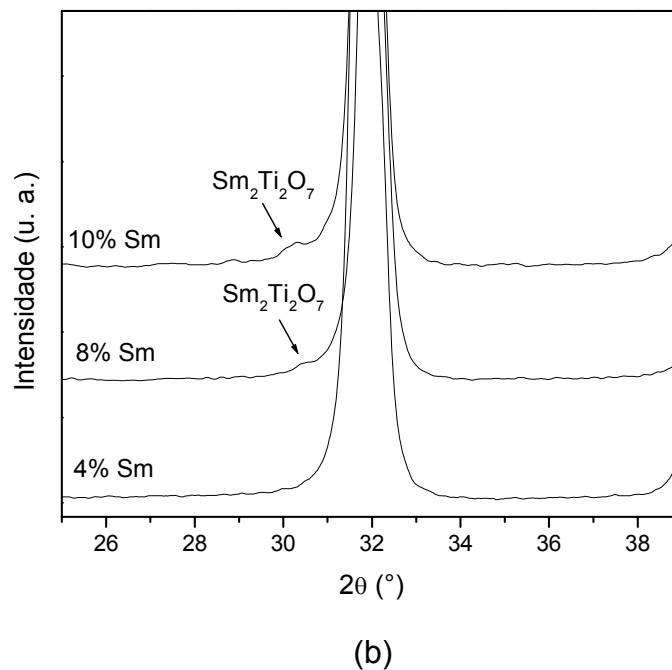
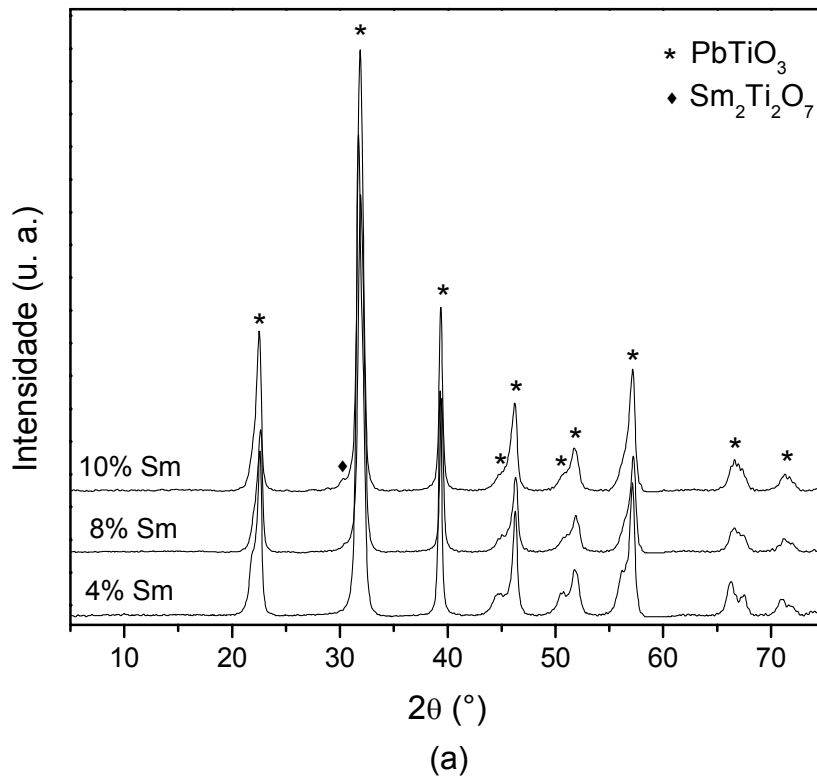


FIGURA 1.28 - Difratoogramas de raios X dos pós de PST com 4, 8 e 10% em mol de Sm, obtidos a partir da calcinação do precursor a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. (a) Varredura com 2θ variando de 5 a 75° . (b) Ampliação da região em que se encontra o pico da fase piroclore ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$).

Os resultados obtidos por DRX para os pós, com 4% em mol de Sm estão ilustrados na Figura 1.29. Pode-se observar pela análise dos difratogramas, que analogamente aos pós de PET, o início da cristalização ocorre a 400°C, diferenciando-se no fato, de que neste caso, há somente a presença da fase titanato de chumbo monofásica e cristalina. O surgimento da fase pirocloro ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) não foi favorecida, para nenhuma das temperaturas empregadas. Pode-se verificar também, que os pós de PST encontram-se com baixa tetragonalidade desde a temperatura de 400°C, sendo que os picos (100) e (110) apresentam-se pouco difratados, mesmo nesta temperatura. Fato, que não é observado para a temperatura de 400°C nos difratogramas dos pós de PET (Figura 1.26), o que suporta a idéia de que o Sm é mais eficiente que o Er na transição de fase, em adições superiores a 2% em mol.

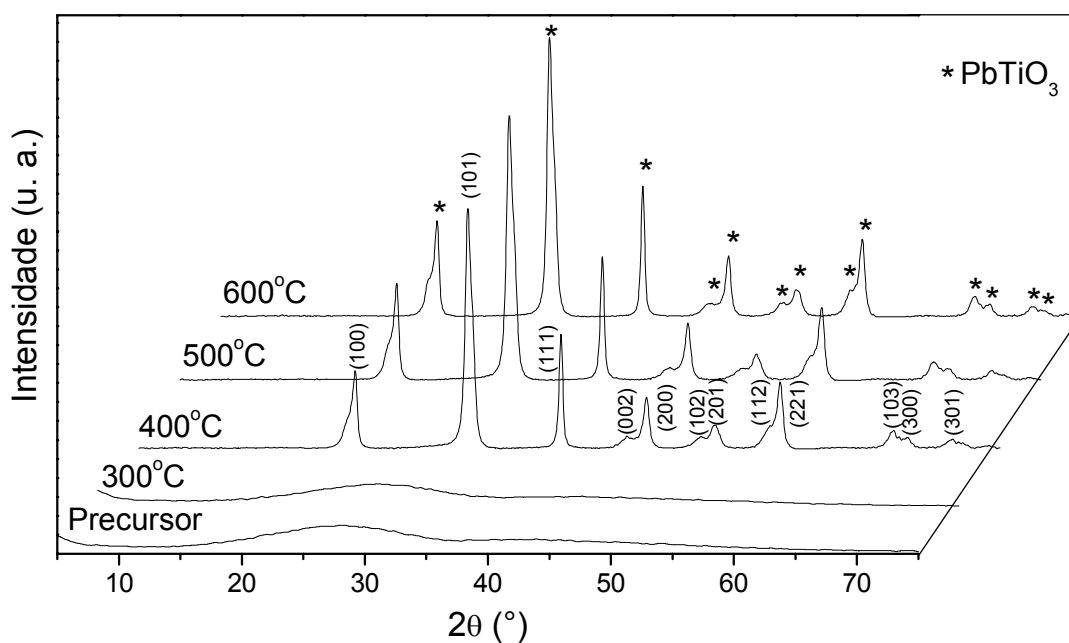


FIGURA 1.29 - Difratogramas de raios X dos pós de PST com 4% em mol de Sm, obtidos a partir da calcinação do precursor em temperaturas que variaram de 300 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

Os resultados de espectroscopia Raman à temperatura ambiente, para os pós de PST, utilizando-se um comprimento de onda de excitação de 488 nm estão ilustrados na Figura 1.30. Analogamente aos resultados de espectroscopia Raman obtidos para os pós de PET, observou-se que todos os modos vibracionais são

referentes à fase PT⁴⁶. Analisando-se somente o *soft mode* para estes espectros, na região de aproximadamente 80 cm^{-1} , pode-se observar que o mesmo também sofreu deslocamentos para regiões de menor número de onda, como foi observado para os pós de PET.

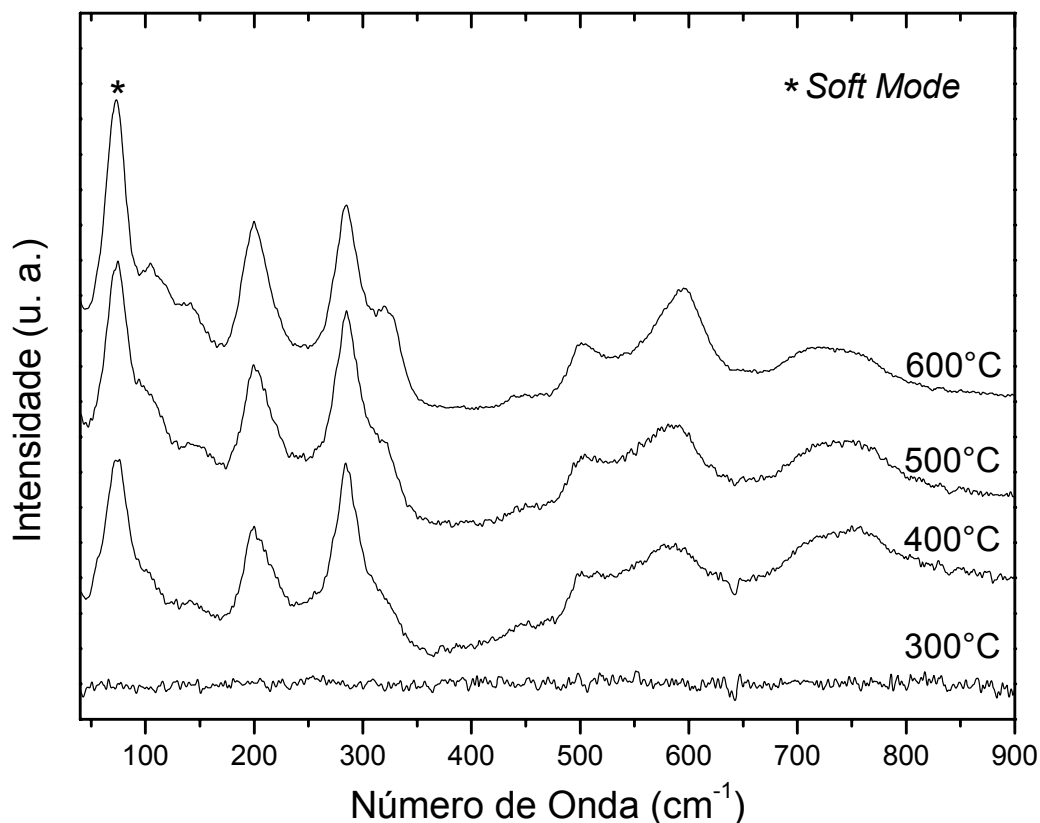


FIGURA 1.30 - Espectros Raman referentes aos pós de PST com 4% em mol de Sm, obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores de 400 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

No item 1.4.2, verificou-se por espectroscopia Raman e cálculos de parâmetro de rede, que a partir da adição de 2% em mol dos aditivos, o Sm apresenta um efeito mais eficiente no início da transição de fase tetragonal para cúbica do PT, quando comparada à dopagem com érbio. Para confirmar esta idéia, foi realizado um estudo mais detalhado do *soft mode*, sendo este o modo mais sensível a deslocamentos com a transição de fase tetragonal para cúbica do PT. A variação do quadrado da frequência do *soft mode* para os pós de PST e PET em função da temperatura de calcinação é ilustrada na Figura 1.31. Pode-se verificar para os pós de PST com 4% em mol de Sm, que o quadrado da frequência diminuiu de 5475

para 5300 cm^{-2} , o que confirma o início da transição de fase tetragonal para cúbica, como esperado. Para os pós de PET, com 4% em mol de Er, também verificou-se uma diminuição do quadrado da frequência de 6326 para 5376 cm^{-2} . Fato, que confirma que o Er, também está favorecendo na transição de fase do material, embora de uma maneira menos eficiente, pois a presença de Sm fez com que o quadrado da frequência para este material se encontrasse em valores menores em relação às amostras com Er.

Considerando-se a temperatura de 400°C , o fato do valor da frequência do *soft mode* para o PST ser inferior ao do PET, indica uma maior proximidade da fase cúbica para o PST, em uma mesma temperatura de calcinação. Pode-se observar, que o *soft mode* diminui de maneira mais acentuada para o Er, que para o Sm, mas apesar disto, mesmo a 600°C o *soft mode* para os pós de PET, encontra-se em uma região de maior frequência. Concordando então, com os dados de DRX (Figuras 1.26 e 1.29) para estes pós, que indicam que o Sm supera o efeito do Er em todas as temperaturas empregadas.

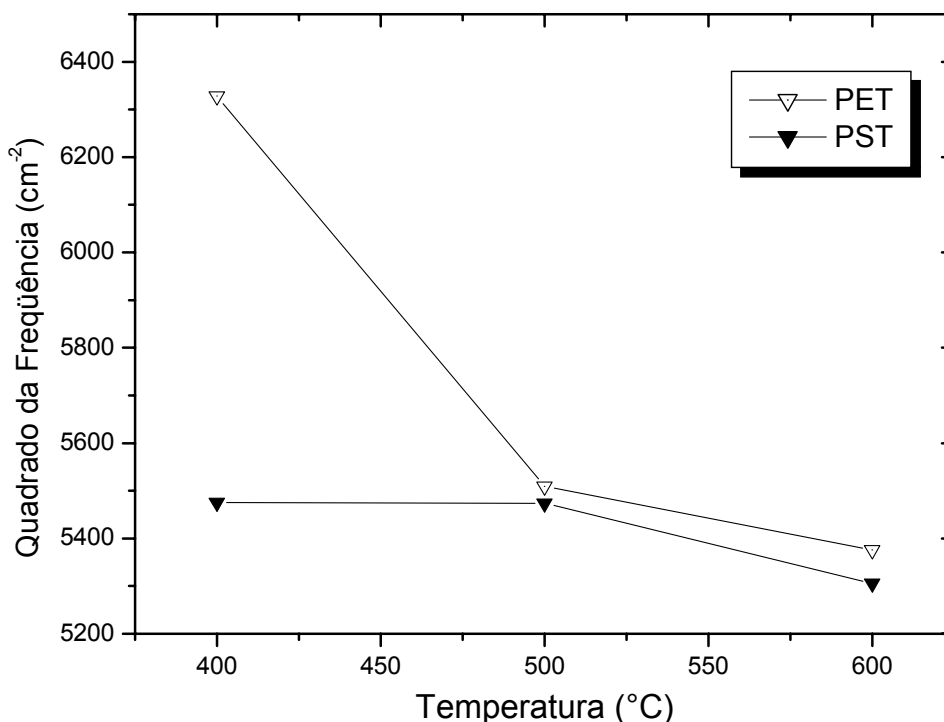
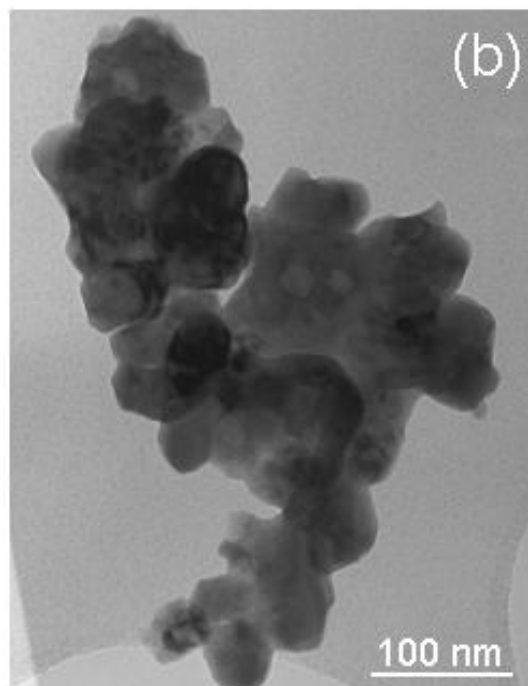
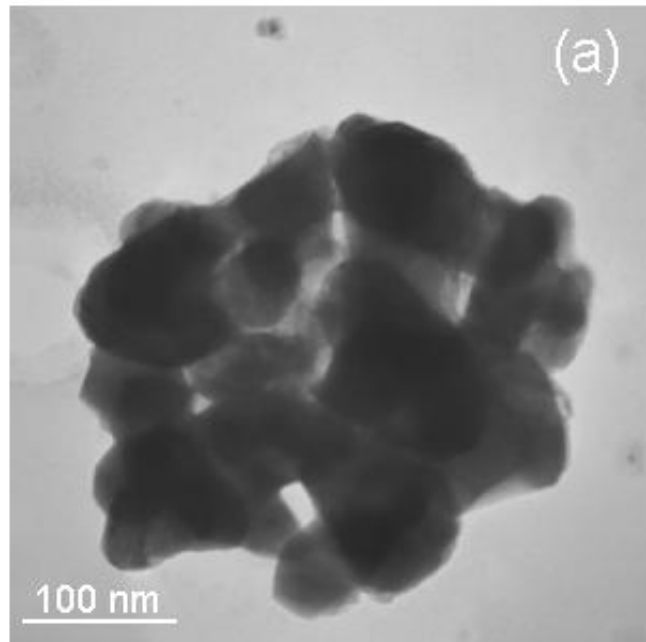


FIGURA 1.31 - Quadrado da frequência do *soft mode* em função da temperatura de calcinação para os pós de PST e PET, com 4% em mol do aditivo (Sm ou Er), obtidos em pH 7, a partir da calcinação dos respectivos precursores de 400 a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio.

Realizou-se microscopia eletrônica de transmissão (MET) para amostras de PST e PET, com 4% em mol de aditivo, analisando-se também, o PT puro como comparativo. As imagens obtida para esses pós, utilizando-se um microscópio *Philips* de 200 kV, podem ser verificadas nas Figuras 1.32a-c. Na Figura 1.32a, pode-se visualizar a imagem para os pós de PT puro (sem adição de dopantes) em que se observa um pó aglomerado, com tamanho médio de partículas na ordem de 70,0 nm. Para os pós de PST (Figura 1.32b), verifica-se que a presença de 4% em mol de Sm diminuiu o tamanho médio de partículas, para uma faixa de aproximadamente 40,7 nm. Considerando-se os pós de PET (Figura 1.32c), pode-se observar pela imagem, que houve uma diminuição na aglomeração do pó em relação ao PT (Figura 1.32a) e ao PST (Figura 1.32b). Além disto, o tamanho médio de partículas diminuiu sensivelmente passando de 70,0 nm do PT puro para aproximadamente 10 nm com a presença de 4% em mol de Er. Estes fatos, explicam o aumento da área superficial obtida por BET, verificado na Figura 1.25, ou seja, o Sm está, causando uma diminuição do tamanho de partículas em relação ao PT puro, ocasionando assim, um aumento na área superficial dos pós de PST. Porém, o efeito do Sm é superado pelo do Er, em que ocorre uma diminuição de aproximadamente 7% do tamanho de partículas, resultando em valores de área superficial superiores aos do PST. Para os pós de PET somado ao efeito de diminuição das partículas, há também a diminuição da aglomeração do pó, quando comparado ao PT puro, o que resulta em valores mais elevados de área superficial. Suportando então, a idéia proposta anteriormente, de que o aumento da área superficial está sendo resultante da diminuição do tamanho de partículas, devido à presença dos aditivos.

Considerando-se que a adição de 4% em mol de Er aos pós de PET está diminuindo o tamanho de partículas em relação ao PT puro, este comportamento pode estar relacionado à formação da segunda fase pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), que foi detectada nos difratogramas de DRX para estes pós (Figura 1.26). Pois, a presença desta fase pirocloro minoritária, em contato com as partículas de PT, podem inibir o efeito de coalescência das mesmas e conseqüentemente diminuir o tamanho de partículas e a aglomeração do material. A mesma idéia pode ser atribuída ao pós de PST, pois apesar dos difratogramas de DRX (Figura 1.29) terem detectado a formação da fase pirocloro ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) somente em porcentagens maiores a 4% em mol de Sm, considerando o limite de detecção do difratômetro, esta fase pirocloro,

pode estar presente em uma concentração inferior em relação aos pós de PET e por isto não ter sido detectada. Fato, que concorda claramente com os resultados de MET obtidos, em que se verifica que apesar da adição de 4% em mol de Sm ter diminuído o tamanho de partículas e a aglomeração do pó, em relação ao PT puro, este comportamento é inferior aos obtidos para os pós de PET.



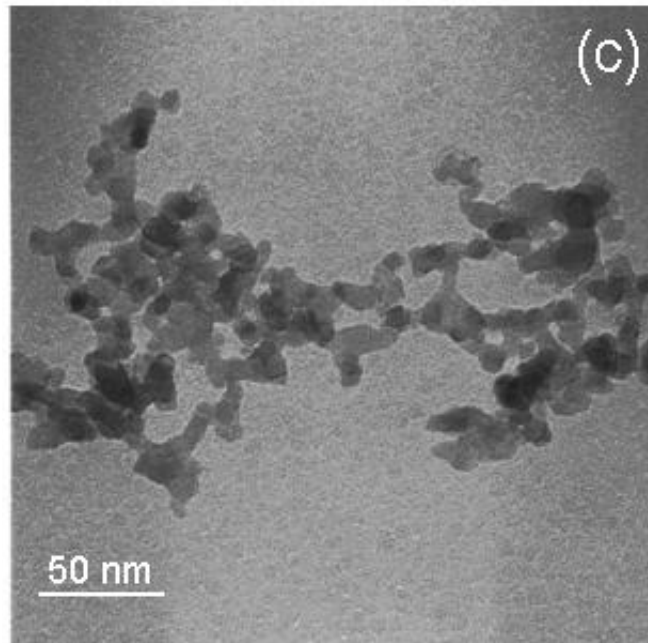


FIGURA 1.32 - Imagens obtidas por MET para os precursores calcinados a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. Pó de PT puro em (a), 4% em mol de Sm (b) e 4% em mol de Er (c).

1.5 - Conclusões

O estudo da obtenção de pós de $(\text{Pb,Sm})\text{TiO}_3$, PST, e $(\text{Pb,Er})\text{TiO}_3$, PET, pelo método dos precursores poliméricos, mostrou que este método é eficiente para a obtenção dos mesmos, desde que haja um controle do pH do meio reacional.

A utilização de pH 7, mostrou-se o mais eficiente para a obtenção dos pós de PST e PET, obtidos a partir do precursor (solução precursora pré-calcinada a 250°C por 3 h e 300°C por 1 h, desaglomerada e calcinada a 300°C por 16 h) submetido à calcinação a 600°C por 2 h em fluxo de oxigênio. Sendo que este pH, proporcionou a obtenção de PT monofásico, até a adição de 4% em mol de Sm e minimizou o aparecimento da fase piroclore ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) indesejável, possibilitando a obtenção de pós monofásicos até adições inferiores a 4% em mol de Er, dentro do limite de detecção do difratômetro utilizado.

Verificou-se que um aumento da dopagem favorece o início da transição de fase tetragonal para cúbica do PT, com a conseqüente diminuição dos valores de c/a , sendo que até 2% em mol do aditivo o Er é mais eficiente que o Sm e para as adições superiores, verifica-se o comportamento inverso. Fato atribuído, à possível substituição parcial do Er, nos sítios ocupados pelo titânio em adições superiores a 2% em mol.

Observou-se também, que o aumento da porcentagem em mol dos aditivos no PT, causa uma diminuição da temperatura de Curie do material. Sendo que, por espectros de micro-Raman, para a adição de 10% em mol de Sm a faixa estimada da temperatura de Curie está entre 290 - 350°C.

O estudo da influência da temperatura de calcinação nos pós de PT com 4% em mol de Sm ou Er, revelou que para ambos os aditivos, o início da cristalização ocorre a partir da calcinação do respectivo precursor a 400°C por 2 h em fluxo de oxigênio. Verificou-se que para os pós de PET, há uma segunda fase pirocloro, que não foi encontrada para os pós de PST. Observou-se também, que com o aumento da temperatura de calcinação de 400 para 600°C foi favorecido o início da transição de fase tetragonal para cúbica do PT, sendo mais evidenciada para os pós dopados com Sm que para os dopados com Er, como já era esperado, sendo que a adição empregada foi superior a 2% em mol.

Além disso, verificou-se por MET que a adição de 4% em mol de Sm ou Er ao PT, causa uma diminuição na aglomeração dos pós e também uma diminuição do tamanho de partículas. Fato, que é mais evidenciado para os pós de PET, quando comparado aos de PST com a mesma dopagem e que foi atribuído possivelmente ao efeito da presença da fase secundária pirocloro, que foi detectada para os pós de PET.

Com isso, pode-se concluir que para a obtenção de pós de PST e PET, pelo método utilizado, é importante o controle do pH e da concentração de dopantes (Sm ou Er), sendo que esta concentração, também está diretamente relacionada ao controle do tamanho de partículas e aglomeração dos pós obtidos.

2.1 - Introdução

2.1.1 - Filmes Finos

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

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

2.1.1.a - Filmes Finos à base de Titanato de Chumbo

O interesse tecnológico e comercial em materiais ferrelétricos, principalmente para a aplicação em microeletrônicos, tem levado à miniaturização de tais materiais, o que explica o desenvolvimento de filmes finos³⁶. A fabricação de filmes finos é favorecida devido aos requerimentos de operação em baixa voltagem, grande área de componente e habilidade de integração com outros elementos do circuito⁵⁶.

Filmes finos de compostos do tipo perovisquita (ABO_3) são conhecidos como importantes materiais para a aplicação em dispositivos eletrônicos no estado sólido, incluindo capacitores, sensores piezelétricos e piroelétricos, termistores e memórias não voláteis⁵⁷. O PbTiO_3 (PT) é uma perovisquita ferrelétrica com grande polarização espontânea e constante dielétrica relativamente baixa⁵⁸.

Filmes finos de PT têm sido obtidos por diferentes métodos, tais como deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD)^{58,59}, rf *sputtering*⁶⁰, síntese hidrotérmica⁶¹, spray pirólise⁶², sol-gel⁶³ e pelo método dos precursores poliméricos⁶⁴.

Desde que o maior objetivo em desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos é integrar o filme com o monocristal de silício, ambas as técnicas de deposição e o processamento térmico têm que ser compatíveis com tecnologia do

silício⁶⁵. Uma cuidadosa escolha do substrato é um importante fator na obtenção dos resultados desejados para as propriedades que se deseja obter dos filmes finos⁶⁶. SHICHI et al.⁶⁷ detectaram uma concentração de aproximadamente 10% de Si, próximo à superfície do filme de PbTiO_3 , depositado em substratos de Si, indicando que o Si difunde para a superfície. Observaram que o chumbo distribuiu-se por todo o filme a uma concentração uniforme de 6%, exceto nas regiões muito próximas à superfície. Estes autores verificaram também, que ocorreu difusão de chumbo para o substrato. É esperado, que uma camada de PbO e SiO_2 se forme na interface. Esta camada contém menor quantidade de titânio que na superfície. Isto mostra, que amostras contendo mais silício no filme, tendem a ter grande quantidade de chumbo próximo à interface. O resultado precedente indica que chumbo, oxigênio e silício interdifundem na interface e que filmes depositados em substratos de Si, podem apresentar uma deficiência de chumbo e difusão de Si. Uma das possibilidades de suprir a interdifusão na interface, especialmente na deposição dos filmes finos ferrelétricos de PT é reduzir a temperatura do processo, sendo que, a difusão de materiais na interface é maior a temperaturas elevadas. Outra possibilidade para superar a interdifusão é o uso de uma camada adequada de proteção entre o substrato e o filme ferrelétrico⁶⁸.

LU et al.⁶⁹ obtiveram filmes finos de PT depositados em substratos de Si, utilizando o método sol-gel e tratados termicamente no intervalo de 450 a 750°C. Estes autores observaram que os filmes tratados de 550 a 750°C por 2 horas, apresentaram-se bem cristalizados e com estrutura tipo perovisquita tetragonal, enquanto os filmes tratados entre 480 e 550°C, apresentaram-se com pequena quantidade de fase tipo pirocloro. Porém, a baixa temperatura de processamento é importante para evitar a volatilização do PbO . Segundo os autores, as propriedades elétricas dependem grandemente da estrutura cristalina dos filmes, sendo que, a constante dielétrica aumentou com a temperatura de tratamento térmico, que foi atribuída ao fato, da qualidade cristalográfica ser melhorada.

Filmes de PT com melhor desempenho poderiam ser obtidos caso fossem processados abaixo da temperatura de transição estrutural, ou seja, abaixo de 490°C. Outra alternativa seria de abaixar esta transição para temperaturas abaixo da ambiente, mantendo o material na forma cúbica. Vários substituintes têm sido estudados por diminuírem a temperatura de Curie do PT, entre estes se destacam Ca, Ba, Cd, Sm, Gd, Y entre outros. A substituição do Pb por estes substituintes na

rede do PT, resultou em uma redução na anisotropia do material e as amostras tornaram-se mais densas⁷⁰. Utilizando o método sol-gel, PAIK et al.³⁵ depositaram filmes finos de PT dopados com samário e manganês, (Pb,Sm)(Ti,Mn)O₃, por *spin coating* sobre substratos de Si(100) recobertos com Pt. Para os filmes submetidos ao tratamento térmico de 700°C foi verificada a presença de uma fase pirocloro indesejável, mas para os filmes tratados a 800 e 850°C só foi observada a presença da fase perovisquita. A constante dielétrica obtida para estes filmes foi maior que a reportada na literatura, para filmes de PT não dopados. Fato, que foi atribuído à redução da tetragonalidade, causada pela substituição de Sm e Mn na rede do PT.

SIRERA et al.³⁶ obtiveram filmes finos de PT dopados com samário, (Pb,Sm)TiO₃, depositados por *spin coating* em substrato de Pt/TiO₂/Si(100) pelo método sol-gel. Em seus resultados, observaram a presença de duas fases cristalinas claramente distintas na microestrutura dos filmes, uma fase perovisquita ferrelétrica, que mostrou o efeito positivo da incorporação do dopante na estrutura e uma fase pirocloro indesejável. CALZADA et al.⁴⁵ obtiveram filmes finos de PT modificados com samário nas mesmas condições descritas anteriormente, exceto pelo fato de utilizarem soluções com excesso de chumbo. Com isto, foi mostrado que é possível a obtenção de filmes policristalinos, com microestrutura homogênea e com polarização e permissividade dielétrica elevadas.

IAKOVLEV et al.⁵² obtiveram filmes finos de PT dopados com Er, preparados pelo método sol-gel modificado e depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si, sendo tratados termicamente a 700°C por 5 minutos. Estes autores verificaram que os filmes apresentam orientação preferencial no plano (100) e que o fator de tetragonalidade diminuiu de 1,044 para o filme de PT puro para 1,036 para o filme contendo 8% em mol de Er. Foi observado também, que a constante dielétrica e a polarização remanescente melhoram com a adição de Er ao PT.

Com isso, pode-se verificar que o estudo da substituição do Pb no PT por íons terras raras é uma importante área a ser estudada, com a finalidade da obtenção de filmes à base de PT que possam ser empregados de maneira eficiente, nas inúmeras aplicações que este material apresenta.

2.1.1.b - Métodos de Obtenção de Filmes Finos

Os propósitos comuns em se obter filmes finos ferrelétricos, por diferentes técnicas de deposição, incluem: controle estequiométrico, microestrutura satisfatória, uniformidade, reprodutibilidade e compatibilidade com a tecnologia do semicondutor⁷¹. Com isto, vários métodos têm sido estudados para a obtenção de filmes finos, que podem ser divididos em duas classes, os métodos físicos e os químicos.

Os métodos físicos são caracterizados pela deposição dos filmes na fase vapor e entre estes se destacam: *laser ablation*, *sputtering* (rf e feixe de íons) e o método de deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD). Entre os métodos químicos, cuja deposição dos filmes é realizada na fase líquida, encontram-se: a decomposição de organometálicos (MOD) e o sol-gel.

Usualmente, para a obtenção de um filme pelo método de *laser ablation* são preparadas pastilhas do material de interesse, geralmente por mistura de óxidos, que são prensadas a frio e sinterizadas. Posteriormente, um feixe de laser é focado sobre o alvo (pastilha sinterizada do material), gerando um plasma, constituído de íons, átomos ou moléculas. Durante o transporte, por colisão com átomos de oxigênio da atmosfera, as espécies perdem progressivamente a energia para serem condensadas a uma distância que depende da pressão de oxigênio, da energia incidente das espécies e de sua massa. O plasma é então condensado sobre o substrato aquecido, que é colocado paralelamente à superfície do alvo, a uma distância que corresponde ao comprimento do plasma. Uma desvantagem desta técnica é a de gerar filmes com gotículas esféricas em sua superfície, devido à extração de grãos do alvo não evaporados⁷².

A deposição por *sputtering* consiste na pulverização de um alvo, que pode ser composto pelo metal ou pelo óxido metálico que se deseja obter o filme, por feixes de íons ou rádio frequência (rf), que são convergidos em direção ao substrato. O sistema é composto por dois eletrodos (catodo e anodo), geralmente localizados um em frente ao outro, ligados a uma fonte de tensão contínua. O catodo é constituído do material a ser pulverizado (alvo) e o anodo comporta o substrato. Submetido à atmosfera inerte (geralmente argônio), à medida que o alvo é pulverizado, as partículas são arrancadas e transportadas para a superfície do catodo. Forma-se um plasma que se difunde e é transportado para o anodo, formando assim, o filme fino

sobre o substrato. Quando é necessária uma alta taxa de deposição e uma baixa temperatura do substrato, além do campo elétrico, pode-se utilizar também um campo magnético, sendo que este sistema recebe o nome de *magnetron sputtering*. Na deposição por *sputtering*, podem ocorrer problemas relacionados à pulverização diferenciada dos constituintes do alvo, sendo que a natureza química dos íons utilizados, pode influenciar na pulverização⁷².

O método de deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD), tem a origem do seu nome, devido à utilização de compostos organometálicos como precursores na obtenção dos filmes. Para isto, um sistema de mistura de gases é conectado a uma célula reatora (geralmente de quartzo), ligada a um sistema de vácuo com exaustor de gases. Assim, vapores do precursor são transportados até o substrato, que se encontra na célula reatora, pela condução por um gás inerte. O MOCVD necessita que o precursor possua uma pressão de vapor suficientemente alta, para ser transportado via fase gasosa, com a finalidade de decompor-se sobre o substrato aquecido, a temperaturas elevadas⁷³.

Métodos químicos, baseados na deposição de soluções são processos que melhoram o controle da estequiometria dos óxidos e são compatíveis com muitas tecnologias de produção de semicondutores.

A decomposição de organometálicos (MOD), consiste em dissolver o composto organometálico de partida em um solvente comum, usualmente o xileno, sendo que, o controle estequiométrico do composto desejado é obtido com a combinação estequiométrica das soluções precursoras. No entanto, os ligantes orgânicos, que são comumente utilizados como reagentes de partida, podem causar trincas durante a obtenção dos filmes. Para evitar este problema é necessário um controle apropriado da concentração da solução e do tratamento térmico do filme⁷⁴.

A obtenção de filmes finos pelo método sol-gel^{75,76}, discutido no item 1.1.3, vem sendo largamente utilizada por apresentar baixo custo de síntese e por ser possível recobrir grandes áreas de filmes finos. Entretanto, são comumente utilizados alcóxidos metálicos como precursores para a obtenção de filmes de PT, sendo estes reagentes, altamente reativos com a umidade, requerendo então, um cuidadoso controle para que não ocorra a reação de hidrólise.

Uma variação do método sol-gel é o método dos precursores poliméricos⁷⁷⁻⁷⁹, também conhecido como método Pechini²⁴ (item 1.1.3.a). Este método mostrou-se eficiente na obtenção de vários filmes finos com estrutura tipo perovisquita, assim

como, $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ ^{80,81} e SrTiO_3 ⁸². Este método permite a deposição de filmes finos por *spin* ou *dip coating* e sua vantagem sobre outros métodos de obtenção, inclui o baixo custo, homogeneidade da composição química, alta pureza, processamento a baixas temperaturas e possibilidade de recobrimento de grandes áreas de substrato.

2.1.2 - Capacitância

2.1.2.a - Características Gerais

As principais aplicações para cerâmicas dielétricas são como elementos capacitivos em circuitos eletrônicos e como isolantes elétricos. Para estas aplicações as propriedades de maior importância são: a constante dielétrica, a perda dielétrica e a rigidez dielétrica. Novos dispositivos e novas aplicações são continuamente implementadas, o limite de frequência e as condições de utilização, particularmente a temperatura, são os principais interesses⁸³.

Um capacitor típico consiste de um par de condutores separados por uma camada fina de um material dielétrico, isto é, por um isolante que não contém espécies carregadas em movimento. O capacitor mais simples consiste de duas folhas metálicas separadas por um filme fino de um dielétrico, tal como o ar, óleo, plástico, mica, papel ou um óxido metálico. Exceto para capacitores preenchidos com ar e mica, as duas camadas de folhas e o isolante são usualmente dobrados em uma forma compacta e selados para evitar a deterioração pela atmosfera⁸⁴. Na Figura 2.1 está representado um capacitor de placas paralelas, preenchido por um material dielétrico.

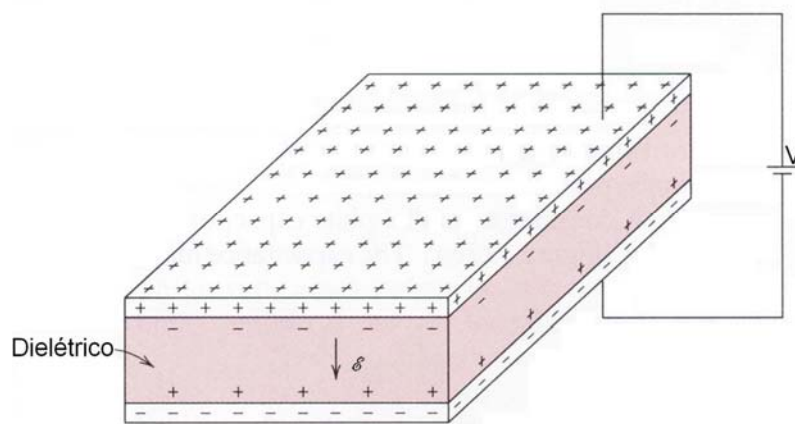


FIGURA 2.1 - Capacitor de placas paralelas com a presença de um material dielétrico⁸⁴.

Como pode ser observado na Figura 2.1, um capacitor é composto de um eletrodo negativo e outro positivo, entre os quais é colocado um material isolante. O eletrodo negativo armazena cargas e há a remoção de cargas do eletrodo positivo. A quantidade de cargas armazenada depende entre outras coisas do material colocado entre as placas. Estes dielétricos não transportam carga elétrica, mas não são isolantes inertes porque a aplicação de um campo elétrico externo pode deslocar cargas eletrônicas e iônicas de suas posições normais na estrutura interna do material e estas cargas retornam à sua posição normal, quando o campo elétrico é removido⁸⁵.

A principal característica de um capacitor é que uma carga elétrica Q , pode ser armazenada. A carga sobre um capacitor é:

$$Q = CV \quad (2.1)$$

em que, V é a voltagem aplicada e C é a capacitância. Sendo que, a voltagem é diretamente proporcional à quantidade de carga armazenada.

A capacitância para um capacitor de placas paralelas no vácuo é dada por:

$$C_0 = \frac{A}{d} \varepsilon_0 \quad (2.2)$$

sendo que: C_0 é a capacitância no vácuo, A é a área das placas do capacitor, d é a distância entre as placas e ε_0 é a permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F m⁻¹).

Se um material dielétrico de permissividade ε' é inserido entre as placas do capacitor tem-se que:

$$C = C_0 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} = C_0 k' \quad (2.3)$$

em que, C é a capacitância do circuito; ε' é a permissividade do dielétrico e k' constante dielétrica.

A constante dielétrica (k') é a propriedade determinante da capacitância do circuito, sendo o fator de principal importância.

Rearranjando as Equações 2.2 e 2.3 tem-se que:

$$k' = \frac{Cd}{A\epsilon_0} \quad (2.4)$$

em que, d é a espessura do dielétrico e A é a área do eletrodo⁸³.

2.1.2.b - Perda Dielétrica

Para um capacitor com um dielétrico real, a corrente I apresenta componentes vetoriais I_C e I_R , como ilustrado na Figura 2.2, para a condição de uma perda dielétrica representada por um circuito análogo ao de uma resistência em paralelo com um capacitor. A corrente I_C representa uma corrente capacitiva proporcional à carga armazenada no capacitor. Esta é dependente da frequência e leva a voltagem para 90° . A corrente I_R é uma corrente de condução AC em fase com a voltagem (V), a qual representa a perda de energia. A partir da magnitude destas correntes, pode-se definir o fator de dissipação ($tg \delta$) como⁸⁶:

$$tg \delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} \quad (2.5)$$

As relações vetoriais, ilustradas na Figura 2.2, mostram o ângulo de fase ϕ como $(90 - \delta^\circ)$ e a tangente de perda, δ , representando o desvio da idealidade ou perda no dielétrico. Ao produto $k' tg \delta$, dá-se o nome de fator de perdas dielétricas, que é uma medida da perda de energia elétrica (na forma de energia térmica) de um capacitor colocado em um circuito de corrente alternada⁸⁷.

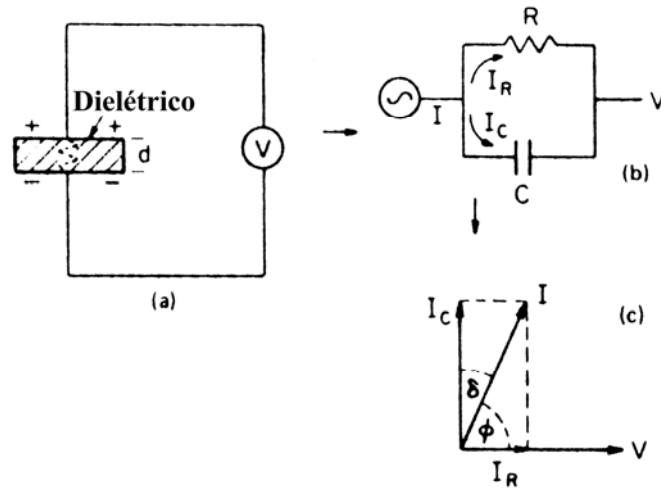


Figura 2.2 - Diagrama de circuito referente: a uma célula capacitiva (a), carga e perda de corrente (b) e tangente de perda para um dielétrico típico⁸⁶.

2.1.2.c - Ruptura Dielétrica

Quando campo elétrico muito intenso (usualmente $>1\text{MV cm}^{-1}$), maior que um determinado valor crítico é aplicado a um capacitor com estrutura metal-óxido-metal (MOM), provoca a ruptura do óxido, que perde as propriedades isolantes. Este campo elétrico denominado campo de ruptura dielétrica E_{rd} é dado por⁸⁸:

$$E_{rd} = \frac{V_{rd}}{d_{ox}} \quad (2.6)$$

em que, V_{rd} é a tensão correspondente à ruptura dielétrica (unidade expressa em MV) e d_{ox} é a espessura do óxido (unidade expressa em cm).

A ruptura dielétrica é um fenômeno que pode ocorrer através da multiplicação por “avalanche” de elétrons. Um campo elétrico suficientemente intenso, aplicado ao capacitor MOM, fornece a alguns elétrons aceleração suficiente para colidirem com a rede de átomos, destruindo a banda de valência do material, criando pares elétron-buraco. Estes elétrons acelerados pelo campo, que estão com alta energia cinética, colidem repetidas vezes com outros elétrons da rede cristalina, retirando-os de suas órbitas e gerando mais elétrons e buracos livres, que contribuem para o aumento da corrente e de defeitos no corpo do óxido. Os vários pares elétron-buraco gerados podem então, criar elétrons e buracos livres adicionais ao longo de suas

trajetórias, dentro da rede cristalina. Este processo causa uma multiplicação de portadores livres por uma “avalanche” na estrutura dielétrica^{73,88}.

2.1.3 - Propriedade Ferrelétrica

Atualmente é crescente o interesse em filmes finos ferrelétricos, em particular aqueles que apresentam estrutura cristalina tipo perovisquita e altos valores de polarização espontânea. Os óxidos tipo perovisquita, devido ao seu alto valor de polarização espontânea e a sua simples estrutura cristalina estão entre os ferrelétricos mais estudados⁸⁹⁻⁹².

Memórias não voláteis baseadas em capacitores de filmes finos ferrelétricos à base de PT são muito promissoras, pois estes materiais exibem polarização espontânea, que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico⁸⁹. PONTES et al.⁹³ obtiveram filmes finos de (Pb,La)TiO₃ sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si, pelo método dos precursores poliméricos. Os filmes foram tratados termicamente a 500°C por 2 h, apresentando-se monofásicos, somente com a estrutura perovisquita desejada. Com o aumento da concentração de La nos filmes, a constante dielétrica aumentou de 570 do PT puro para 1138 para os filmes com 27% em mol de La.

KANG et al.⁹⁴ estudaram os efeitos nas propriedades elétricas da concentração de lantânio em filmes de PT, utilizando o método sol-gel. Estes autores observaram, que quando a concentração de La aumenta de 15 para 33% em mol, a constante dielétrica do filme varia de 340 para 870.

ES-SOUNI et al.⁹⁵ obtiveram filmes finos multicamadas de titanato de chumbo com 5% em mol de Er, (Pb,Er)TiO₃, PET, e Pb_{1,1}(Zr_{0,58}Fe_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,02})O₃, PZFNT, preparados pelo método sol-gel modificado e depositados sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si. Estes autores mostraram que estes filmes, apresentam um comportamento do tipo relaxor, que é encontrado para o filme de PZFNT puro e que sua temperatura de transição de 310°C a 1 kHz está entre a do PET e do PZFNT. A constante dielétrica obtida foi de 520, valor que também está entre o do PET e do PZFNT. Observaram também, que as propriedades ferrelétricas foram consideravelmente melhoradas, em relação aquelas dos filmes individuais.

IAKOVLEV et al.⁹⁶ estudaram as propriedades dielétricas e ferrelétricas de filmes finos de PbTiO₃ e (Pb,Er)TiO₃, obtidos pelo método sol-gel. Estes autores

obtiveram filmes com diferentes espessuras, que variaram de 134 a 420 nm, depositados por *spin coating* sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si. Verificou-se que a dopagem com 1% em mol de Er melhora a forma do *loop* de histerese ferrelétrica, o que os autores atribuíram à provável compensação de condutividade do tipo p. A constante dielétrica mostrou-se linearmente dependente da amplitude do sinal de medida e apresentou valores maiores para o filme dopado com Er.

A origem da propriedade ferrelétrica do PT é proveniente de sua estrutura tetragonal, em temperaturas inferiores a 490°C (temperatura de Curie). Na estrutura tetragonal do PT o íon Ti⁴⁺ pode escolher entre duas posições de menor energia na cela unitária (Figuras 2.3a-b) e como o centro de cargas positivas não coincide com o de cargas negativas, origina-se um dipolo elétrico. A barreira de energia entre as duas posições possíveis para o Ti⁴⁺ é suficientemente baixa para que o mesmo possa se mover de uma para a outra, sob a ação de um campo elétrico. O campo elétrico, não precisa ser necessariamente externo, pode ser o campo dos dipolos da próxima cela unitária. A polaridade espontânea, encontrada em certos grupos de celas unitárias formam um domínio ferrelétrico. Este domínio pode ser mantido por um certo período de tempo, pois este necessita de energia para mover o Ti⁴⁺ de sua posição de baixa energia (Figuras 2.3a-b). Esta propriedade de alinhamento orientado dos dipolos elétricos recebe o nome de ferreletricidade⁸⁵.

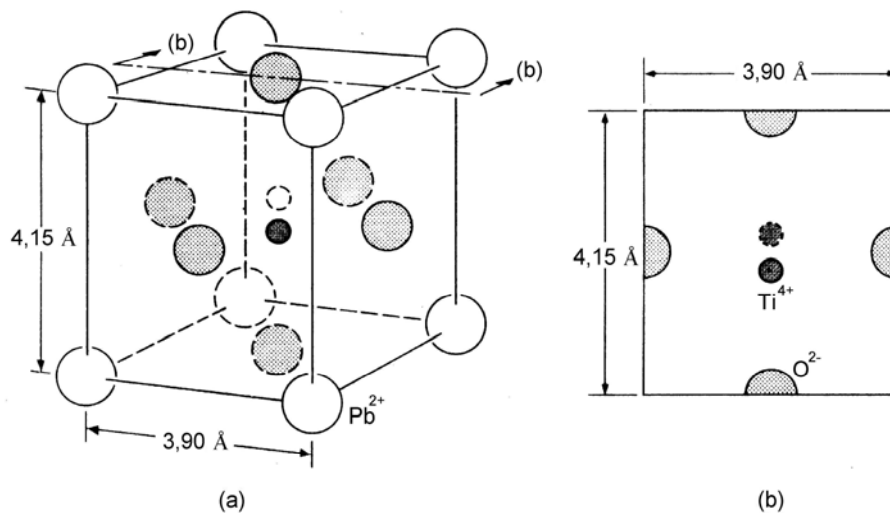


FIGURA 2.3 - Cela unitária do PbTiO₃ tetragonal em temperaturas inferiores a 490°C⁸⁵.

Ao se aplicar um campo elétrico externo, as fronteiras entre os domínios se movem, de forma que os orientados mais favoravelmente se expandam e os orientados menos favoravelmente se contraíam. Isto origina uma polarização não nula, que aumenta rapidamente como mostra a parte $0-A$ da curva de histerese ferrelétrica representada na Figura 2.4. Como o alinhamento tende a um máximo, atinge-se uma situação na qual, um aumento adicional no campo elétrico apenas melhora ligeiramente a polarização preferencial (parte $A-B$ da curva). Com a remoção do campo elétrico externo, não ocorre a eliminação total da polarização preferencial, de forma que uma polarização remanescente (P_r) é mantida. Até que seja aplicado um campo coercivo (E_c) de polaridade oposta, o material não perde sua polarização. Com isto, a aplicação de campos cíclicos produz um ciclo de histerese, como representado no percurso $BCDFB$ (Figura 2.4)⁸⁵.

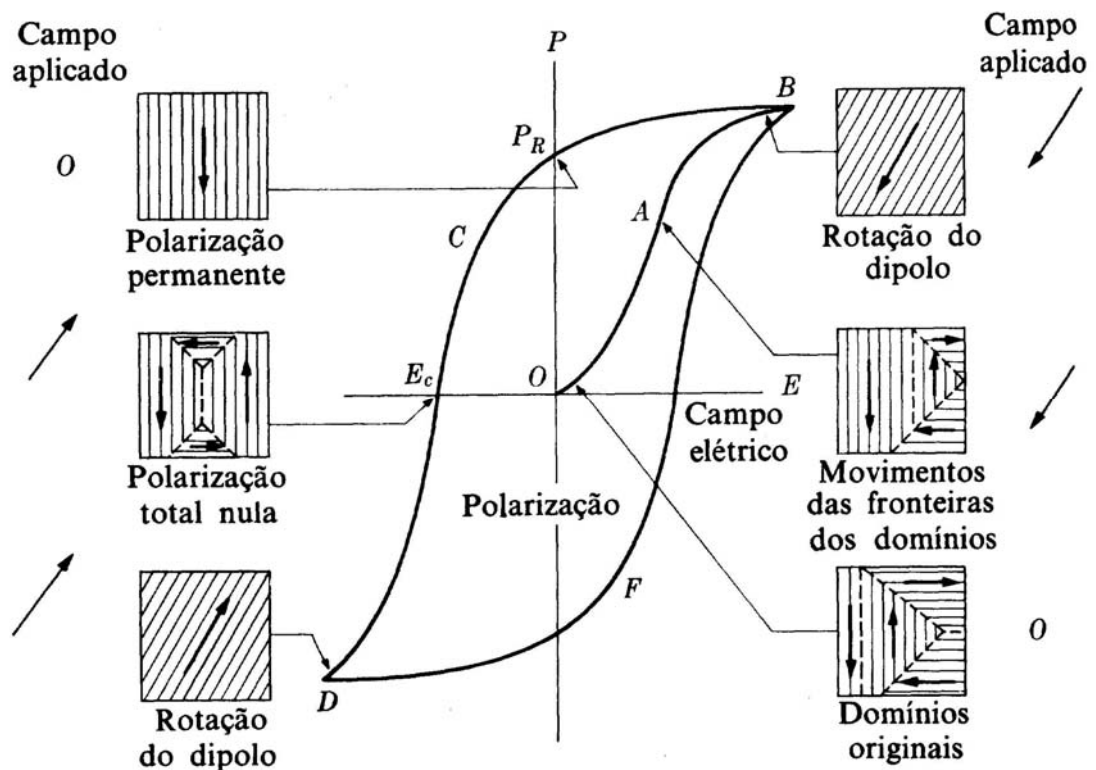


FIGURA 2.4 - Representação da histerese de uma perovisquita ferrelétrica submetida a um campo elétrico externo⁸⁵.

2.2 - Objetivos

O objetivo desta etapa do trabalho foi o de encontrar as melhores condições de obtenção para filmes finos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, com Ln = Sm e Er e x variando de 0,01 a 0,1, dependendo do lantanídeo empregado. Com isto, teve-se o propósito de otimização deste processo, a fim de obter filmes finos monofásicos, homogêneos e densos; com características microestruturais e morfológicas que favorecessem as propriedades ferrelétricas e dielétricas do material.

2.3 - Materiais e Métodos

O item materiais e métodos descreve o processo de síntese empregado para a obtenção de filmes finos de PST e PET, as condições de tratamento térmico e as técnicas de caracterização, utilizadas para a aquisição dos resultados obtidos.

2.3.1 - Preparo da Solução Precursora para a Obtenção dos Filmes Finos

A solução precursora para a obtenção dos filmes finos foi preparada de maneira análoga à solução para a obtenção dos pós como descrito no item 1.3.1. É importante ressaltar que foi utilizado pH 7 para síntese da solução, sendo este, o que melhor resultou para a obtenção de pós monofásicos de PST e PET. Como pode ser verificado neste item (1.3.1), o último reagente a ser adicionado à solução é o etilenoglicol, pelo fato deste, promover o processo de poliesterificação. Como a solução para a obtenção dos filmes necessita ser armazenada durante o período necessário para a obtenção dos mesmos, fato, que é diferenciado na obtenção dos pós, pois a mesma é imediatamente calcinada para o início do processo de pirólise. Então, para proporcionar um tempo maior de reação para a obtenção de um poliéster estável, a solução permaneceu sob aquecimento e agitação até uma eliminação praticamente total do solvente (água), resultando em uma solução de alta viscosidade. Após o resfriamento, a solução resultou em um poliéster no estado sólido, que foi solubilizado em água, sob aquecimento, para a obtenção da viscosidade desejada.

O ajuste da viscosidade para a obtenção dos filmes foi realizado em sucessivas etapas de adição e eliminação de água (sob aquecimento) até a obtenção da viscosidade desejada de aproximadamente 15 cP, para a deposição por *spin coating*. As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro Brookfield, modelo DV-III à temperatura ambiente.

2.3.2 - Deposição dos Filmes Finos

2.3.2.a - Substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)

Com o ajuste da viscosidade em valores próximos a 15 cP, as soluções foram depositadas por *spin coating* em substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100).

Utilizou-se substratos com dimensões de 1 cm x 1 cm. Para a limpeza dos mesmos, inicialmente, estes foram submersos em solução sulfocrômica, por 10 minutos. A seguir, foram lavados com água destilada em abundância. Testou-se dois métodos para a secagem dos substratos. O primeiro foi a aplicação de um jato de ar quente, que se mostrou menos eficiente que o segundo, que foi a secagem dos substratos utilizando-se a rotação do *spin coating*. Com isto, optou-se pela secagem dos substratos com a utilização do *spin coating*.

Imediatamente após a limpeza dos substratos, os filmes finos foram depositados. O equipamento utilizado para esta deposição foi o Chemat Technology, kW – 4B, que está ilustrado na Figura 2.5. Para isto, gotejou-se a solução sobre o substrato e submeteu-se o mesmo a uma rotação controlada no *spin coating* de forma a espalhar homogeneamente a solução. Este procedimento está ilustrado mais detalhadamente, na Figura 2.6. Para uma reprodutibilidade dos filmes obtidos, foram controlados a velocidade e o tempo de deposição da solução.

Após a deposição, os filmes foram colocados sobre uma placa aquecida, em uma temperatura de aproximadamente 150°C, para a evaporação do solvente (água) por 10 minutos. Posteriormente, foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos para a cristalização.

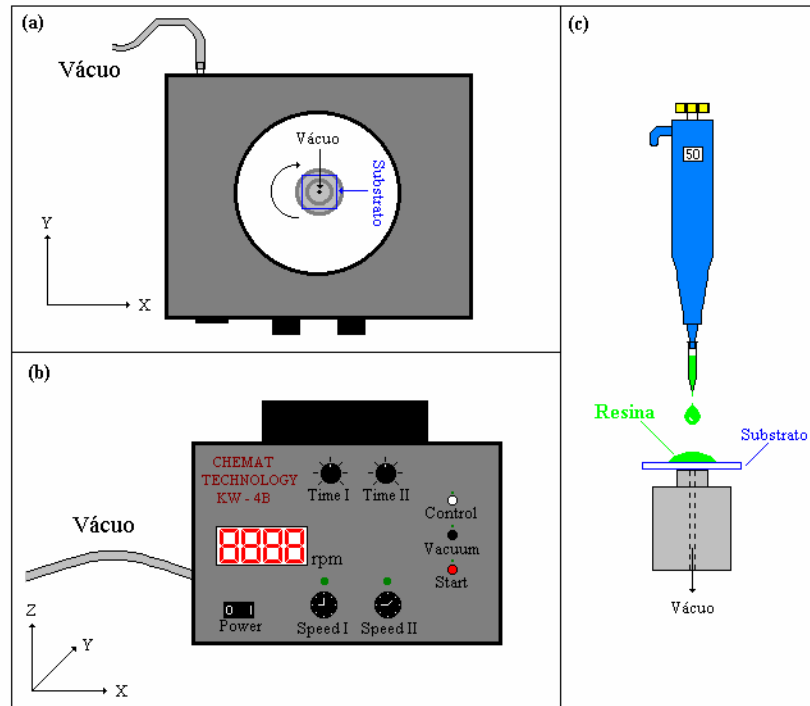


FIGURA 2.5 - Vista superior (a) e frontal (b) do *spin coating* e diagrama de deposição dos filmes finos de PST e PET (c).

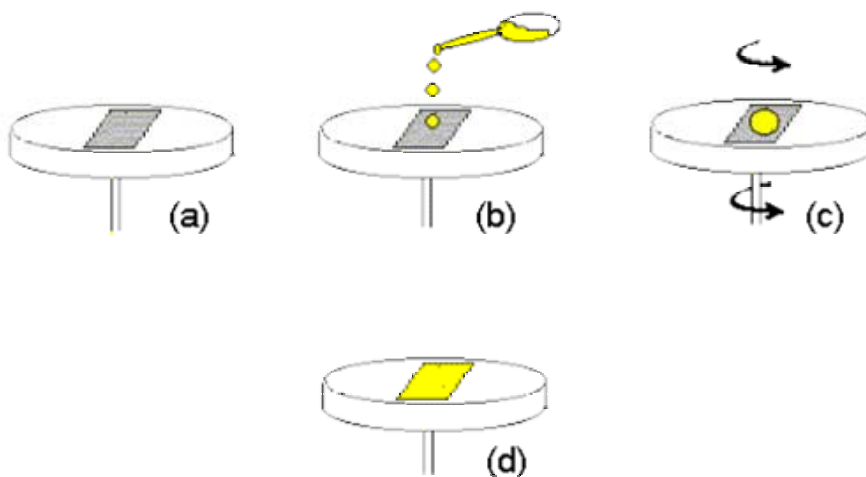


FIGURA 2.6 - Representação esquemática detalhada da deposição de um filme por *spin coating*. Substrato sob vácuo (a), gotejamento da solução (b), rotação com velocidade controlada (c) e filme depositado (d).

2.3.2.b - Substratos de Si recobertos com LaNiO₃ (LaNiO₃/Si)

Inicialmente, foi preparada uma solução precursora de LaNiO₃, utilizando-se o método dos precursores poliméricos. O procedimento para a obtenção desta solução é muito semelhante ao utilizado para a obtenção da solução precursora dos pós e filmes de PST e PET.

Na primeira etapa, foi obtido um citrato de níquel, solubilizando-se o acetato de níquel tetra hidratado (Aldrich, 98%) em uma solução aquosa de ácido cítrico, mantendo-se o meio reacional em uma temperatura de aproximadamente 90°C, sob agitação. A proporção de ácido cítrico : metal (Ni e La) foi de 3 mols : 1 mol. A seguir, adicionou-se em quantidades estequiométricas a fonte de íons La³⁺, na forma de óxido de lantânio III (Aldrich, 99%), solubilizado em ácido nítrico. Ainda sob as mesmas condições reacionais de aquecimento e agitação, adicionou-se etilenoglicol na proporção de 40% em massa do mesmo, para 60% de ácido cítrico.

A solução foi ajustada a uma viscosidade de aproximadamente 10 cP e foi depositada sobre substratos de Si(100), cujo procedimento de limpeza foi análogo ao empregado para os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si, como descrito no item anterior. Foram depositadas 6 camadas, utilizando-se uma velocidade de rotação do *spin coating* de 1000 rpm 3 s⁻¹ e 7000 rpm 30 s⁻¹. A cada camada depositada, o filme foi submetido à placa de aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 150°C por 10 minutos e posteriormente foi tratado termicamente a 350°C por 4 h e a 700°C por 2 h, com taxas de aquecimento de 1 e 5°C min⁻¹ respectivamente.

2.3.3 - Condições de Obtenção e de Tratamento Térmico

No intuito de verificar a influência das condições de obtenção dos filmes de PST e PET nas propriedades elétricas dos mesmos, foram obtidos filmes em diferentes condições, que estão descritas nos próximos itens. Para facilitar uma análise comparativa destas diferentes condições de obtenção dos filmes com as repostas das propriedades dielétricas dos mesmos, há um resumo em forma de tabela no Apêndice 1, que relaciona os dados obtidos.

2.3.3.a - Efeito da adição de Sm e Er nos Filmes de PST e PET

Partindo-se de soluções com pH 7 e viscosidade de 15 cP foram obtidos filmes de PST e PET, com a variação de 0 a 10% mol do respectivo aditivo sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si. As velocidades de deposição empregadas no *spin coating* foram iguais a 1000 rpm 3 s⁻¹ e 3500 rpm 30 s⁻¹.

Após o processo de eliminação de água na placa de aquecimento, os filmes foram calcinados em forno tipo mufla em ar estagnado. A temperatura inicial foi de 300°C, com uma taxa de 1°C min⁻¹ por 2 horas, para a eliminação da matéria orgânica e conseqüente obtenção de um material amorfo. A seguir, para que ocorresse o processo de cristalização, os filmes foram tratados a 600°C a uma taxa de 5°C min⁻¹, por 2 horas. A etapa de resfriamento foi controlada a uma taxa de 5°C min⁻¹, até que fosse atingida a temperatura ambiente. A Figura 2.7, ilustra as etapas de tratamento térmico empregadas para os filmes finos. Foram obtidos filmes com 4 camadas, sendo que cada camada foi submetida ao tratamento térmico descrito para cristalização.

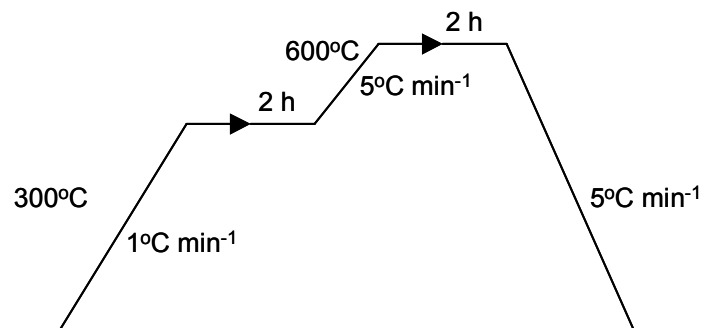


FIGURA 2.7 - Temperaturas de tratamento, patamares e rampas de aquecimento e resfriamento utilizadas para a obtenção dos filmes.

2.3.3.b - Otimização da Espessura

Para a otimização da espessura foram obtidos filmes de PET dopados com 1% em mol de Er. As condições de deposição e tratamento térmico são análogas às descritas anteriormente (item 2.3.3.a), diferenciando que nesta etapa foram obtidos filmes com 4, 7 e 9 camadas.

2.3.3.c - Otimização do Número de Camadas com Variação da Velocidade de Deposição ou do Tratamento Térmico

Nesta etapa, foram obtidos filmes com 4 camadas de PST e PET, com 2% em mol do aditivo (Sm ou Er) sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, a partir de soluções, nas mesmas condições descritas no item 2.3.3.a. Para a otimização do número de camadas foram utilizadas duas rotas diferentes que estão descritas a seguir.

Como primeira rota para otimização do número de camadas, aumentou-se as velocidades de rotação do *spin coating*, em relação às empregadas nos itens anteriores (2.3.3.a e b), utilizando-se 1000 rpm 3 s⁻¹ e 5000 rpm 30 s⁻¹. Sendo as condições de tratamento térmico mantidas inalteradas de acordo com item 2.3.3.a, ou seja, os filmes foram tratados a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹ (Figura 2.7).

Como segunda rota para estudar a variação da espessura, mativeram-se as velocidades de rotação do *spin coating*, como descrito no item 2.3.3.a, sendo iguais a 1000 rpm 3 s⁻¹ e 3500 rpm 30 s⁻¹. No entanto, realizou-se um aumento da temperatura de tratamento térmico para a eliminação de material orgânico, passando de 300 para 350°C, aumentado-se também, o tempo de permanência de 2 para 5 horas nesta temperatura. A taxa de aquecimento permaneceu a mesma descrita no item 2.3.3.a, ou seja, 1°C min⁻¹. A seguir, para a cristalização do material, também foram mantidas as condições anteriormente descritas, utilizando-se a temperatura de 600°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. A Figura 2.8, ilustra as etapas de tratamento térmico para estes filmes.

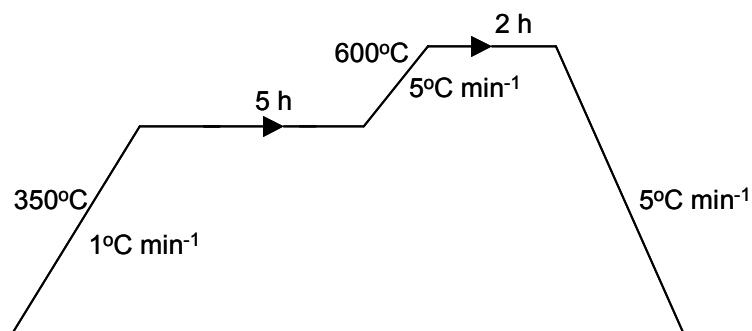


FIGURA 2.8 - Temperaturas de tratamento, patamares e rampas de aquecimento e resfriamento utilizadas para a otimização da eliminação de material orgânico.

2.3.3.d - Variação da Viscosidade e da Taxa de Aquecimento

Para verificar a influência da viscosidade da solução na deposição dos filmes de PST e PET, foram obtidos filmes a partir das soluções com 2% em mol de Sm e Er, em pH 7, nas viscosidades de 15, 20 e 25 cP. Entretanto, as condições de deposição e tratamento térmico foram análogas as descritas no item 2.3.3.a.

Para a verificação da influência na morfologia e microestrutura, também foram obtidos filmes, a uma taxa de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na etapa cristalização dos mesmos, sendo que as demais etapas foram mantidas inalteradas.

2.3.3.e - Variação do Eletrodo de Base

Para o estudo da variação do eletrodo base, com a deposição dos filmes sobre substrato de LaNiO_3/Si , cujo procedimento de obtenção está descrito no item 2.3.2.b, utilizou-se uma solução com 2% em mol de Er, em pH 7, com viscosidade de 15 cP. O tratamento térmico empregado para este filme foi de 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento de 1 e $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, respectivamente (Figura 2.7).

2.3.3.f - Diminuição da Concentração de Precursores Orgânicos

Como pode ser verificado no item 1.3.1., que descreve o preparo da solução precursora para obtenção dos filmes finos, a relação ácido cítrico : metal até então utilizada foi de 3 mols : 1 mol, respectivamente. Para verificar se uma diminuição na concentração de material orgânico nos filmes melhoraria sua morfologia, optou-se por diminuir a relação de ácido cítrico : metal, que será denominada nos textos seguintes de AC : Me. Com isto, reduziu-se a proporção em mol de AC para a metade, passando para 1,5 AC : 1 Me. Para a obtenção dos filmes, utilizou-se soluções com pH 7 e viscosidade de 15 cP. A deposição dos filmes foi realizada com velocidades de rotação do *spin coating* iguais a 1000 rpm 3 s^{-1} e 7000 rpm 20 s^{-1} respectivamente.

Com isso, foram obtidos filmes de PT, PST e PET, permanecendo-se com a adição de 2% em mol do respectivo aditivo. Foram depositadas 4 camadas de filme, sobre substratos de $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$. Para o tratamento térmico, aumentou-se o tempo

de permanência para eliminação de material orgânico de 2 para 4 h na temperatura de 300°C, seguido de 600°C por 2 h para a cristalização, como ilustrado na Figura 2.9.

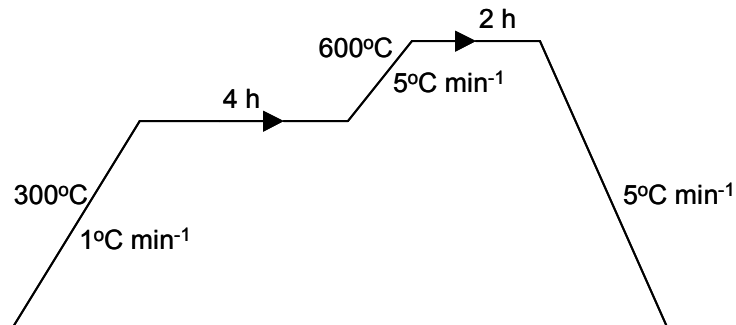


FIGURA 2.9 - Temperaturas de tratamento, patamares e rampas de aquecimento e resfriamento utilizadas para os filmes obtidos com a relação em mol 1,5 AC: 1 Me.

2.3.4 - Caracterização dos Filmes Finos

2.3.4.a - Difração de raios X (DRX)

Para a verificação da cristalização e da influência dos dopantes (Sm e Er) na obtenção da fase PT dos filmes finos obtidos, utilizou-se difração de raios X (DRX), em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500PC, com radiação Cu α , monocromador de grafite e anodo rotatório. Utilizou-se uma varredura θ - 2θ , com variação de 2θ de 20 a 60°.

2.3.4.b - Espectroscopia Raman

Os filmes de PST e PET com 0 a 10% em mol do respectivo aditivo, apresentando 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h foram caracterizados por micro-Raman. Para isto, utilizou-se um espectrômetro Jobin-Yvon, modelo T64000, acoplado a um detector CCD, com laser argônio-criptônio. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 568,2 nm a uma potência de 6 mW. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

2.3.4.c - Espectrofotometria no Infravermelho

Os filmes de PT puro, PST e PET com 2 % em mol do respectivo aditivo, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 4 camadas e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h foram caracterizados por espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As medidas foram realizadas no modo de absorbância em um espectrofotômetro Bruker, modelo Equinox 55, em que foi acoplado um acessório de reflectância especular de 30°. A variação do número de onda foi de 450 a 1500 cm⁻¹.

2.3.4.d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes de PT, PST e PET obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Zeiss, modelo DSM 940-A. Nesta técnica, analisou-se a seção transversal dos filmes, utilizando-se elétrons retroespalhados, para a obtenção da espessura dos mesmos.

2.3.4.e - Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a análise da superfície dos filmes de PT, PST e PET obtidos, utilizou-se microscopia de força atômica (AFM), *Nanoscope III–A–Digital Instruments*. Com isto, pôde-se verificar características microestruturais como tamanho médio de grãos e a rugosidade dos filmes.

2.3.4.f - Medidas de Capacitância por Freqüência e por Voltagem

Para a realização das medidas elétricas de capacitância em função da freqüência e da voltagem aplicadas nos filmes finos obtidos, realizou-se a deposição de ouro sobre os mesmos. O ouro foi depositado pela técnica de *sputtering*, utilizando-se uma máscara de 10 x 10 mm, com orifícios de aproximadamente 0,3 mm de diâmetro. Com isto, obteve-se um sistema que se assemelha a um capacitor de placas paralelas, metal-ferrelétrico-metal, consistindo respectivamente de ouro-filme-substrato, ou seja, para eletrodos de topo foi utilizado ouro (Au) e como

eletrodos de base foram utilizados a platina (Pt) do substrato ou o LaNiO_3 . A Figura 2.10 ilustra esquematicamente o capacitor metal-ferrelétrico-metal preparado para a caracterização elétrica dos filmes.

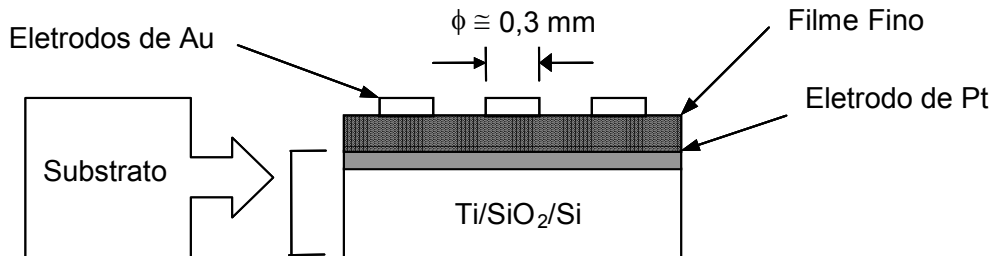


FIGURA 2.10 - Esquema do capacitor metal-ferrelétrico-metal preparado para a caracterização elétrica dos filmes.

A capacitância dos filmes como uma função da frequência e também da voltagem foi medida utilizando-se um analisador de impedância Hewlett-Packard, modelo 4194A. As medidas elétricas em função da frequência foram realizadas em um intervalo de 100 Hz a 10 MHz. As medidas de capacitância versus voltagem, foram obtidas utilizando-se um sinal AC de 10 mV a 100 kHz. Para estas medidas foi aplicado um sinal na amostra, enquanto um campo elétrico dc foi aplicado de + volts para - volts, sendo este procedimento repetido ao inverso, ou seja, de - volts para + volts, obtendo-se então uma curva de capacitância em função da voltagem (C-V). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A constante dielétrica dos filmes foi calculada, medindo-se a capacitância dos capacitores de placas paralelas e substituindo-se diretamente na Equação 2.4. O fator de dissipação, ou também denominado de perda dielétrica foi medido diretamente no HP4194A.

2.3.4.g - Medidas de Histerese

Foram obtidas curvas de histerese ferrelétrica para os filmes finos, utilizando-se a configuração metal-ferrelétrico-metal, como ilustrado na Figura 2.10. Para isto, utilizou-se um equipamento *Radiant Technologies*, modelo RT600HVS. Para aquisição dos dados, utilizou-se o *software Charge 5*, sendo que as curvas foram obtidas no *virtual ground mode*.

2.4 - Resultados e Discussão

2.4.1 - Efeito da Adição de Sm e Er nos Filmes de PST e PET

Caracterização Estrutural

A Figura 2.11, ilustra os difratogramas obtidos por DRX dos filmes de PST com 0, 1, 4 e 10% em mol de Sm, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Pode-se verificar, que para todas as adições empregadas, os filmes encontram-se cristalinos e com a presença de picos bem definidos da fase PbTiO₃.

SIRERA et al.³⁶ obtiveram filmes finos de PST com 8% em mol de Sm pelo método sol-gel. Os filmes foram depositados sobre substratos de silício recobertos com platina e tratados termicamente a 650°C por 1 h. Estes autores observaram por DRX, que além da fase perovisquita, havia a presença de mais duas fases indesejáveis, uma fase pirocloro Sm₂Ti₂O₇ e outra Pb₂Ti₂O₆. No presente trabalho, pode-se observar pelos difratogramas obtidos (Figura 2.11), que a obtenção de filmes de PST, pelo método Pechini, não favoreceu a formação da fase secundária Pb₂Ti₂O₆, mesmo com a presença de 10% em mol do dopante. Em relação à fase Sm₂Ti₂O₇ não é possível afirmar, pois a mesma foi encontrada para os pós de PST com 8 e 10% em mol de Sm (Figura 1.28), com seu pico de maior intensidade em uma intensidade muito baixa quando comparada ao da fase majoritária (PT). No caso dos filmes, este pico está em uma região próxima ao pico do Si ($2\theta = 30,3^\circ$), que é um dos componentes do substrato, podendo ser mascarado pelo mesmo. Fazendo-se uma analogia com os pós de PST (Figura 1.28), espera-se obter filmes monofásicos até 4% em mol de Sm.

Analisando-se os difratogramas (Figura 2.11), observa-se uma diminuição de intensidade dos picos (001) e (110) da fase tetragonal do PT, com o aumento da porcentagem de samário. Este fato, se deve ao início de uma transição gradual para a fase cúbica, sendo que, somente os picos referentes à fase cúbica tendem a permanecer. Com a adição de 10% em mol de Sm, encontra-se a fase PT com uma baixa tetragonalidade.

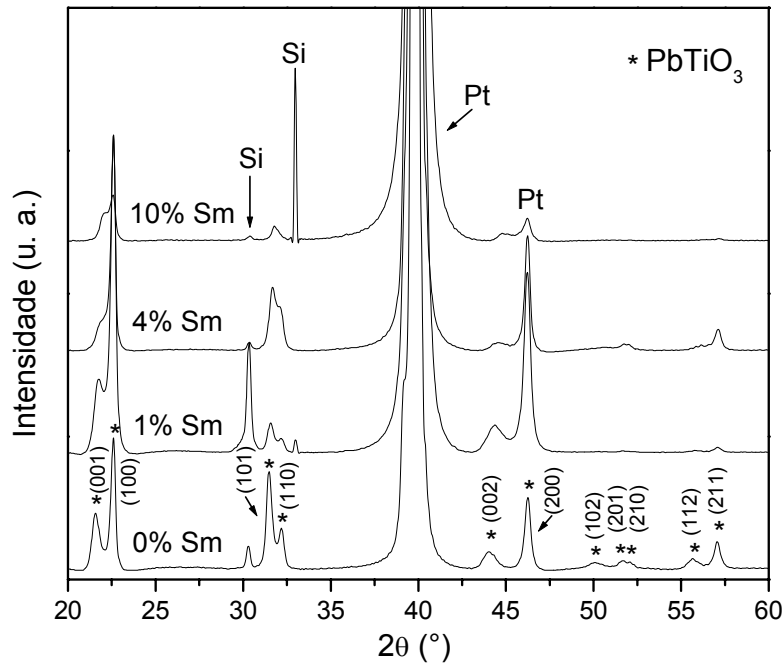


FIGURA 2.11 - Difractogramas de raios X dos filmes de PST com 0, 1, 4 e 10% em mol de Sm, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

A influência do érbio na estrutura dos filmes PET pode ser verificada pela Figura 2.12, em que estão apresentados os difratogramas obtidos por DRX, para os filmes com a adição de 0, 1 e 4% em mol de Er. Estes filmes foram obtidos nas mesmas condições que os filmes de PST, ou seja, a partir de uma solução precursora com viscosidade de 15 cP, com velocidades de deposição respectivamente iguais a 1000 rpm 3 s⁻¹ e 3500 rpm 30 s⁻¹. Apresentam 4 camadas, depositadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e foram submetidos ao tratamento térmico a 300 e 600°C por 2 h respectivamente. Pode-se verificar nos difratogramas obtidos, que há a presença da fase PT cristalina para todas as dopagens empregadas. Assim como nos filmes de PST, o pico referente à fase pirocloro (Er₂Ti₂O₇), encontra-se em uma região próxima ao pico do Si (2θ = 30,3°), então, considerando-se os resultados obtidos para os pós de PET, espera-se obter filmes monofásicos até dopagens inferiores a 4% em mol de Er, pois com esta dopagem, pôde-se verificar para os pós obtidos a presença de um pico de baixa intensidade da fase Er₂Ti₂O₇ (Figura 1.26). Analogamente aos resultados obtidos com o Sm,

observa-se o início da transição da fase tetragonal para a cúbica do PT, com o aumento da porcentagem de Er. Este efeito pode ser melhor visualizado, observando-se a diminuição de intensidade dos picos referentes aos planos (001) e (110), que não estão presentes na fase cúbica. Sendo, que com 4% em mol de Er encontra-se PT tetragonal, com baixa tetragonalidade.

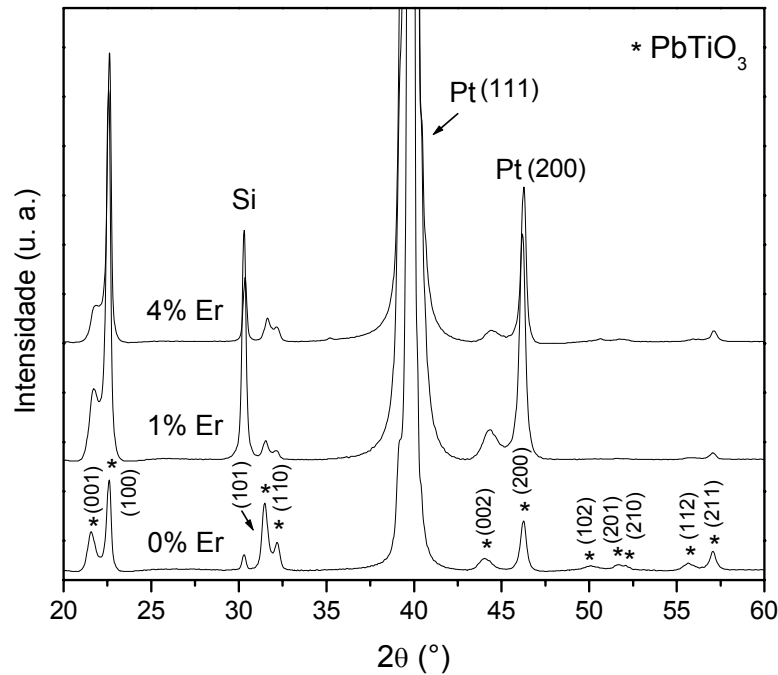


FIGURA 2.12 - Difratomogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 0, 1 e 4% em mol de Er, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

Pode-se observar nos difratogramas, tanto para os filmes de PST como para os de PET (Figuras 2.11 e 2.12), que houve uma texturização dos filmes nas famílias de planos (001) e (100), sendo que, o pico de maior intensidade da fase PT na ausência de texturização é o referente ao plano (101).

De acordo com YAMAGUCHI et al.⁹⁷ o grau de texturização de um filme pode ser verificado aplicando-se a Equação 2.7, que está representada a seguir:

$$\alpha = \frac{I(h_1k_1l_1)}{I(h_1k_1l_1) + I(h_2k_2l_2)} \quad (2.7)$$

em que, $I(h_1k_1l_1)$ é a intensidade obtida por difração de raios X do pico de maior intensidade da família de planos texturizados, $I(h_2k_2l_2)$ é a intensidade obtida por difração de raios X para o pico de maior intensidade da ficha cristalográfica do material na ausência de texturização e α é o grau de texturização do pico da família $(h_1k_1l_1)$ analisado.

Aplicou-se a Equação 2.7, a partir dos dados dos difratogramas obtidos (Figuras 2.11 e 2.12). Iniciou-se este estudo, pela texturização na direção do eixo **a**, por esta ser a mais intensa. Sendo $I(h_1k_1l_1)$ igual à intensidade do pico do plano (100), pois este pico é mais intenso, que o referente ao plano (200), além do que, este último coincide com um dos picos do substrato Pt, o que o invisibiliza para este estudo. Para analisar a texturização na direção do eixo **c**, utilizou-se como $I(h_1k_1l_1)$ a intensidade do pico referente ao plano (001), que é mais intenso, que o referente ao plano (002). Para $I(h_2k_2l_2)$, utilizou-se em ambos os casos, a intensidade do pico de maior intensidade da fase PbTiO_3 na ausência de texturização, ou seja, a intensidade do pico do plano (101). Os resultados de grau de texturização para os filmes de PST e PET em relação à intensidade do pico (101), estão representados nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Como pode ser verificado pela Tabela 2.1, ambos os filmes de PST e PET encontram-se altamente texturizados na direção do eixo **a**. Para os filmes de PST, observa-se que a introdução do Sm na matriz de PT, tende a aumentar a texturização até um valor limite de aproximadamente 78%. Para os filmes de PET, observa-se também, que ocorre um aumento na texturização com a introdução do Er na rede. Pelos valores fornecidos pela Tabela 2.2, verifica-se que para ambos os filmes de PST e PET, a introdução do dopante resulta em um aumento na texturização na direção do eixo **c** dos filmes. Porém, comparando-se as Tabelas 2.1 e 2.2, observa-se que a texturização na direção do eixo **a** com a introdução dos respectivos dopantes (Sm ou Er) é mais acentuada que na direção do eixo **c**. Isto pode ser explicado, pelo fato do substrato platina apresentar uma estrutura cúbica com valores de parâmetros de rede iguais a 3,923 Å e o titanato de chumbo tetragonal apresentar valores de parâmetros $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 3,899$ Å e $\mathbf{c} = 4,153$ Å. Devido ao valor do parâmetro **a** do titanato de chumbo estar muito mais próximo do que o seu parâmetro **c**, do parâmetro de rede da platina, houve o favorecimento da texturização na direção do eixo **a**. Somado a este efeito, pode-se verificar também,

que a platina apresenta um pico no plano (200), fato que também favoreceu a texturização dos planos da família (100) do titanato de chumbo.

Em relação ao pico de maior texturização do substrato platina referente ao plano (111), não é possível afirmar se houve ou não texturização da fase titanato de chumbo influenciada por este plano, pois o pico correspondente à fase titanato de chumbo referente ao plano (111), encontra-se em uma região de 2θ próxima ao pico do substrato, sendo mascarado pelo mesmo.

TABELA 2.1 - Valores de grau de texturização na direção do eixo **a** para os filmes de PST e PET de acordo com a porcentagem em mol de dopante utilizada.

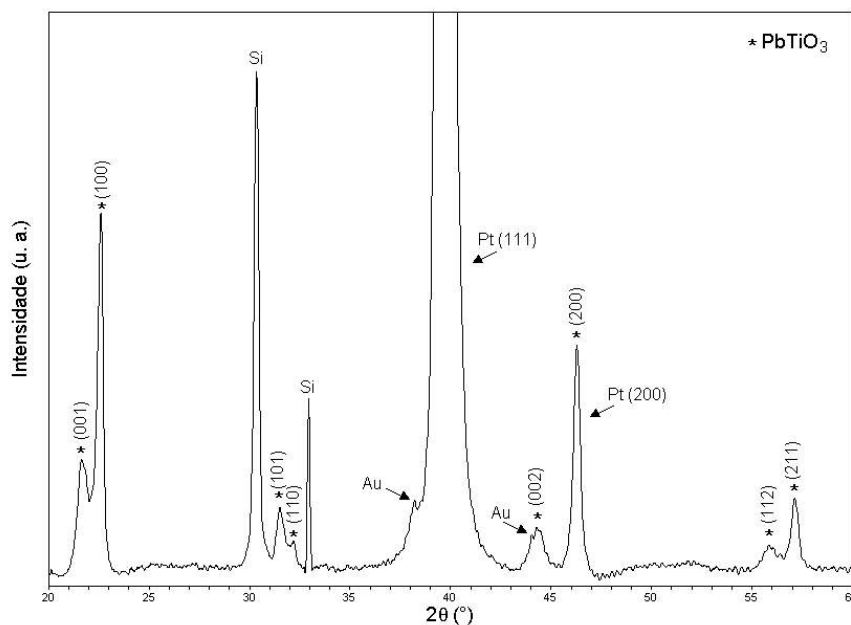
Dopante (% em mol)	Grau de texturização (%)	
	PST	PET
0	59,7	59,7
1	92,4	96,0
4	78,1	93,0
10	77,9	—————

TABELA 2.2 - Valores de grau de texturização na direção do eixo **c** para os filmes de PST e PET de acordo com a porcentagem em mol de dopante utilizada.

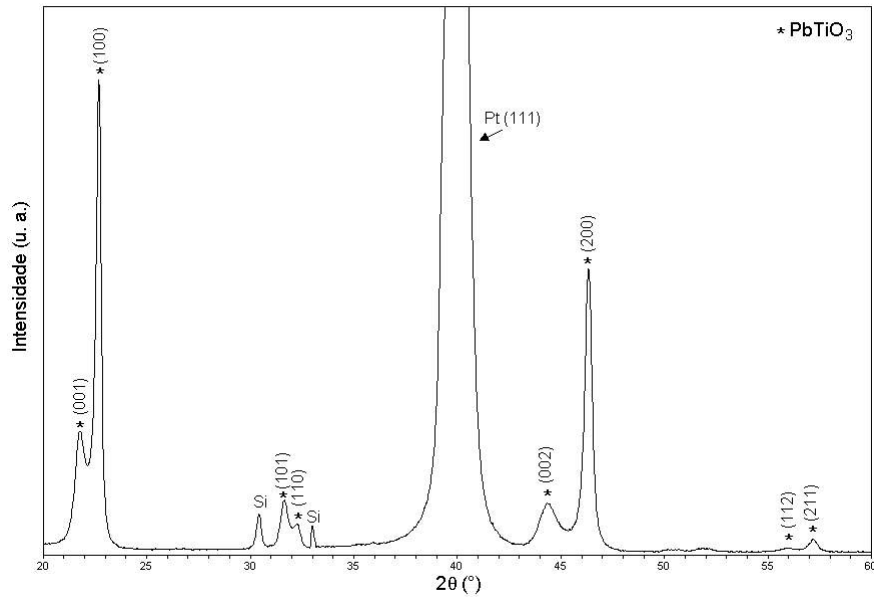
Dopante (% em mol)	Grau de texturização (%)	
	PST	PET
0	39,2	39,2
1	74,4	83,0
4	33,0	63,7
10	68,5	—————

Devido aos resultados satisfatórios em relação à microestrutura dos filmes de PST e PET até então obtidos, resolveu-se obter filmes finos com a adição de 2% em mol dos respectivos aditivos (Sm e Er), por ser um valor intermediário aos anteriormente estudados e com isto, ser possível fazer uma análise comparativa com as propriedades elétricas dos mesmos.

Para isso, mantiveram-se as mesmas condições empregadas para os filmes de PST e PET anteriormente obtidos, ou seja, os filmes foram depositados em substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100), com velocidades respectivamente iguais a 1000 rpm 3 s⁻¹ e 3500 rpm 30 s⁻¹. O meio reacional da solução utilizada foi mantido em pH 7 e os filmes foram tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. As Figuras 2.13a e b ilustram os difratogramas obtidos por DRX, para os filmes de PST e PET com 2% em mol de aditivo, apresentando 4 camadas de deposição. Analisando-se os resultados, pode-se observar que em ambos os casos, os difratogramas apresentam características similares aos filmes com 1% em mol de Sm ou Er (Figuras 2.11 e 2.12), ou seja, foi obtida a fase PT tetragonal com orientação preferencial na família de planos (001) e (100). Na Figura 2.13a, além dos picos da fase PT desejada e do substrato utilizado, Pt/Ti/SiO₂/Si, pode-se verificar picos referentes ao ouro (Au), que foi depositado sobre o filme de PST, com a finalidade de ser utilizado como eletrodo de topo para as medidas elétricas a serem realizadas.



(a)



(b)

FIGURA 2.13 - Difratogramas obtidos por DRX dos filmes de PST (a) e PET (b), com 2% em mol do respectivo aditivo, com 4 camadas depositadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

Com a finalidade de realizar uma análise visual do efeito da adição dos dopantes Sm e Er ao PT, foram obtidas imagens da superfície dos filmes por microscopia óptica, utilizando-se um microscópio Leica, modelo DMR, com um aumento de 100 vezes. Ambos os filmes foram obtidos a partir de soluções com viscosidade de 15 cP, apresentam 4 camadas depositadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e foram tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Na Figura 2.14a, pode-se observar a imagem obtida para o filme de PT sem dopantes, em que se observa a presença de trincas, que ocorrem em várias regiões do filme. Estas trincas são decorrentes do processo de resfriamento do material, que ao atingir a temperatura de Curie (~490°C), a cela unitária apresenta uma expansão de aproximadamente 6%, devido à transição cúbica para tetragonal. Na Figura 2.14b, observa-se a imagem do filme de PST, com 2% em mol de Sm, em que se pode observar, que devido ao efeito da diminuição da tetragonalidade induzida pelo dopante (Sm) foi obtido um filme com aspecto homogêneo, sem a presença de trincas. Um resultado similar foi obtido para o filme de PET com 2% em mol de Er.

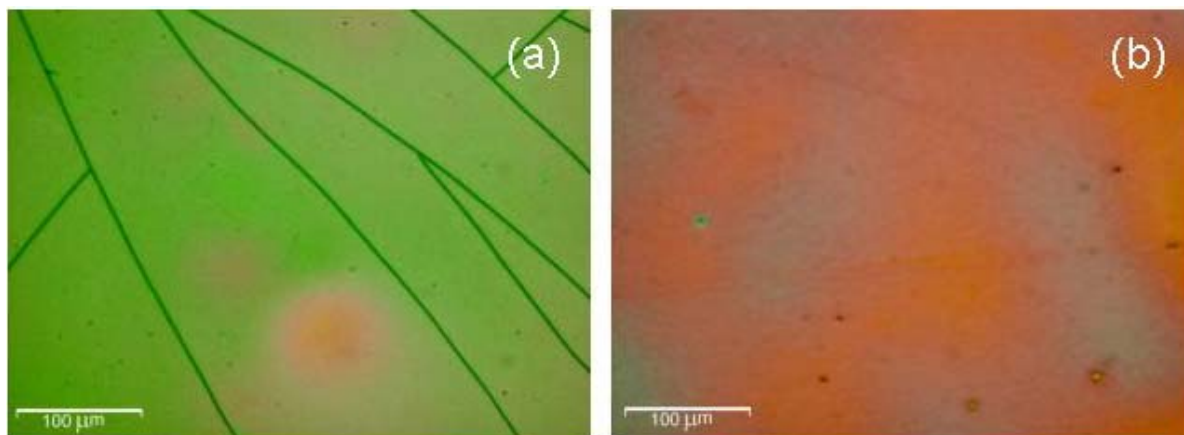
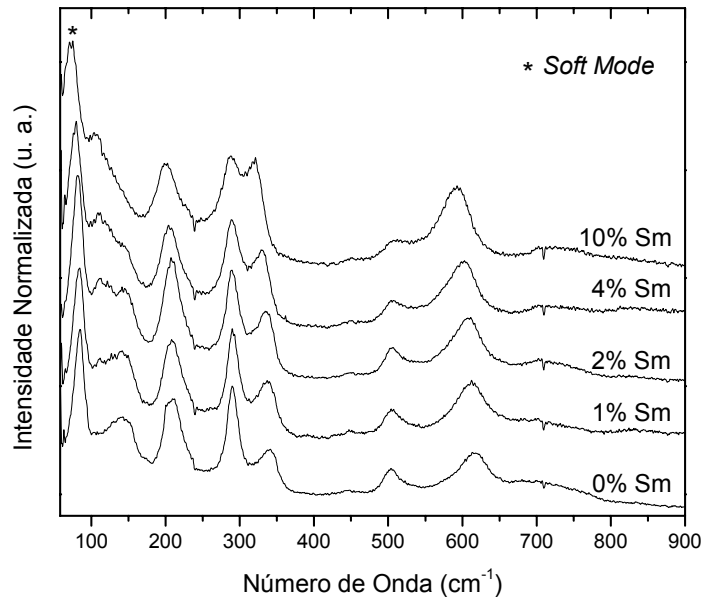


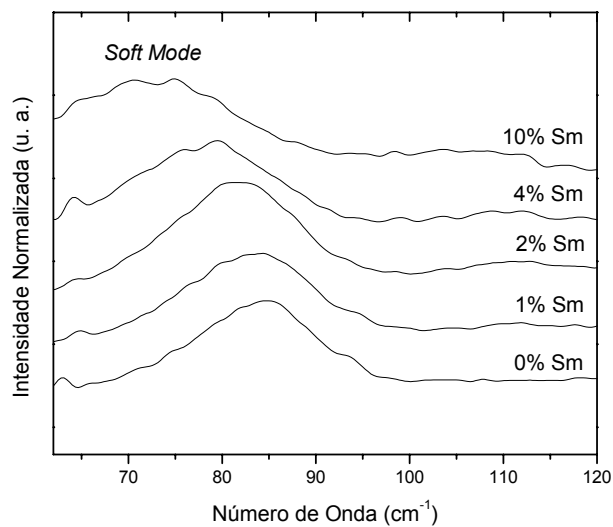
FIGURA 2.14 - Imagens obtidas por microscopia óptica com um aumento de 100 vezes, para o filme de PT sem dopantes (a) e para o de PST, com 2% em mol de Sm (b). Os filmes foram obtidos a partir de soluções com viscosidade de 15 cP, apresentam 4 camadas depositadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e foram tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

Com a finalidade de realizar uma análise comparativa com a DRX e verificar de uma maneira mais completa a diminuição da tetragonalidade dos filmes de PST e PET obtidos, caracterizou-se os mesmos, utilizando-se a técnica de micro-Raman. Os espectros Raman, obtidos para os filmes de PST com variação da porcentagem de Sm estão ilustrados na Figura 2.15a. Estes filmes, apresentam 4 camadas depositadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e foram tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Pode-se verificar na figura, que assim como para os pós de PST (Figura 1.15), todos os modos vibracionais são referentes à fase PT⁴⁶, o que confirma os resultados obtidos por DRX para estes filmes (Figura 2.11). Considerando-se a influência do aumento da concentração de Sm na transição de fase, pode-se observar que todos os filmes de PST apresentam estrutura tetragonal, pois para todas as porcentagens, os filmes são Raman ativos. Porém, pode-se observar em geral, um deslocamento dos modos vibracionais para regiões de menor número de onda, com o aumento da porcentagem de Sm. Este comportamento é facilmente observado pelo *soft mode* (E1TO), que é o modo mais susceptível a mudanças de parâmetro de rede e conseqüentemente o que sofre maiores deslocamentos. Os deslocamentos do *soft mode* para regiões de menor número de onda, podem ser melhor visualizados pela ampliação da região em que este se encontra, que está ilustrada na Figura 2.15b. Com isto, pode-se verificar que a

tetragonalidade dos filmes de PST está diminuindo com o aumento da concentração de Sm, como verificado por DRX (Figura 2.11).



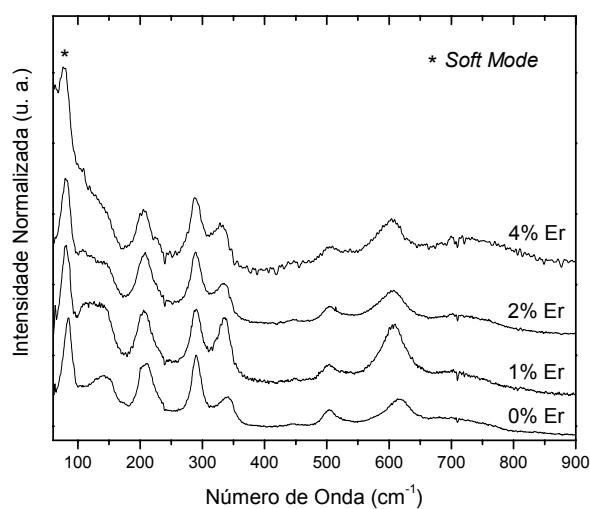
(a)



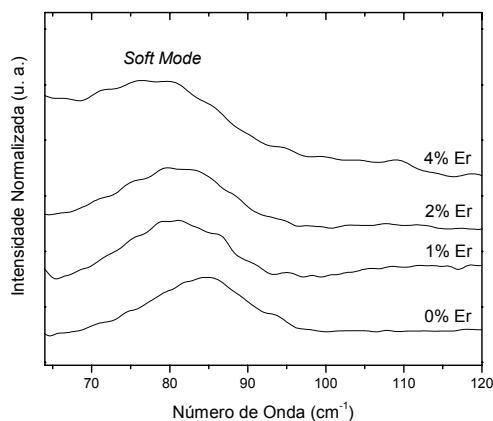
(b)

FIGURA 2.15 - Espectros Raman dos filmes de PST com 0 a 10% em mol de Sm, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h (a). Ampliação da região do *soft mode* (b).

Os resultados de micro-Raman para os filmes de PET obtidos nas mesmas condições que os filmes de PST, podem ser visualizados na Figura 2.16a. Pode-se verificar por esta figura, que analogamente aos filmes de PST, todos os modos vibracionais são referentes à fase PT^{46} . Também de maneira similar aos filmes de PST, pode-se observar uma diminuição da tetragonalidade dos filmes com o aumento da porcentagem de Er, o que pode ser facilmente visualizado pelos deslocamentos do *soft mode* para regiões de menor número de onda (Figura 2.16b). Assim, concordando com os dados de DRX para estes filmes, que ilustram uma diminuição da tetragonalidade com o aumento da porcentagem de Er.



(a)



(b)

FIGURA 2.16 - Espectros Raman dos filmes de PET com 0 a 4% em mol de Er, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h (a). Ampliação da região do *soft mode* (b).

Com a finalidade de realizar uma análise comparativa sobre o efeito dos dois aditivos (Sm e Er), no início da transição de fase tetragonal para cúbica dos filmes, foi obtido um gráfico da frequência ao quadrado do *soft mode* em função da porcentagem de aditivo para ambos os filmes de PST e PET. Analisando-se o gráfico (Figura 2.17), verifica-se o mesmo comportamento observado para os pós e PST e PET (Figura 1.19), ou seja, até 2% em mol, o Er é mais eficiente que o Sm no início da transição de fase tetragonal para cúbica, sendo este efeito, superado pelo Sm nas porcentagens superiores, o que resulta então, em uma inversão de comportamento nesta porcentagem.

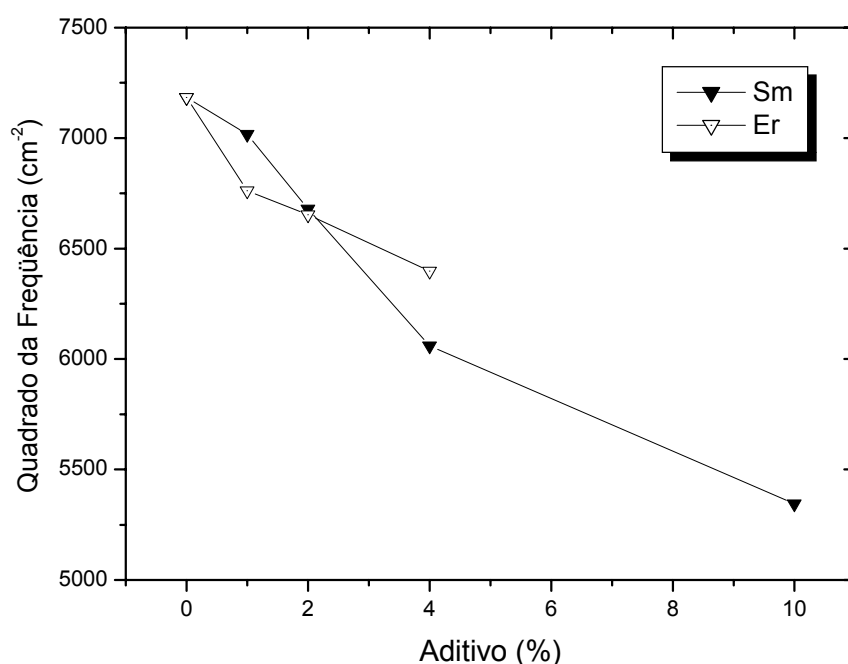


FIGURA 2.17 - Quadrado da frequência do *soft mode* em função da porcentagem de aditivos (Sm e Er) para os filmes de PST e PET.

Uma técnica complementar à espectroscopia Raman para informações das vibrações da rede e conseqüentemente das transições estruturais é a espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros na região do infravermelho obtidos para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol do respectivo aditivo, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, estão ilustrados na Figura 2.18.

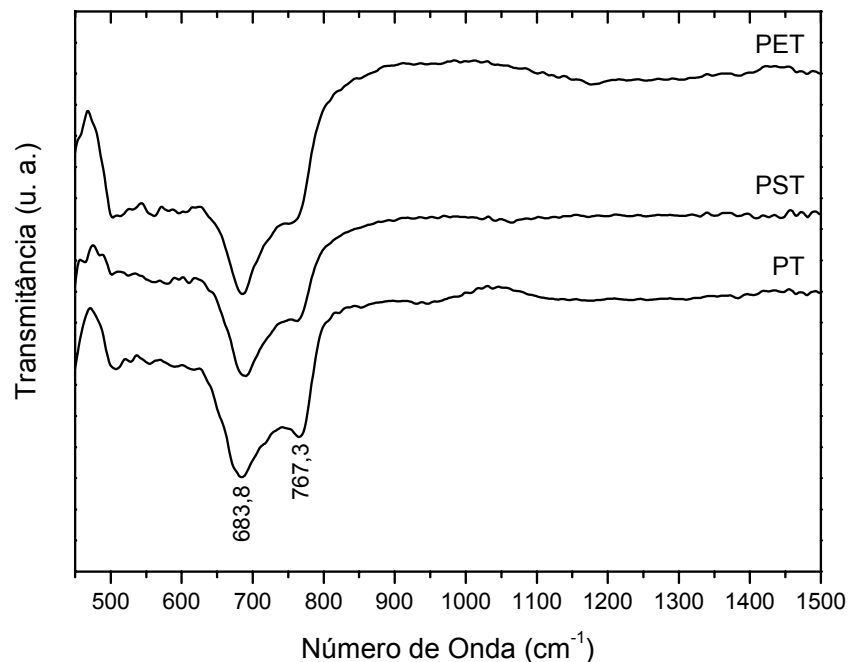


FIGURA 2.18 - Espectros na região do infravermelho dos filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol dos respectivos aditivos. Os filmes foram depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h.

Uma representação esquemática das vibrações ativas no infravermelho do Ti em coordenação octaedral por átomos de oxigênio na estrutura perovisquita do PT, está ilustrada na Figura 2.19⁹⁸. No espectro do PT puro (Figura 2.18), verifica-se um dubleto de bandas na região de 683,8 e 767,3 cm⁻¹, que são atribuídas à deformação axial da vibração da ligação Ti-Oi do PT⁹⁹, como representado na Figura 2.19a. O efeito da adição de 2% em mol dos aditivos (Sm e Er) na diminuição da tetragonalidade do PT, pode ser observado, pela diminuição de intensidade da banda em aproximadamente 767,3 cm⁻¹, nos espectros dos filmes de PST e PET respectivamente. Isto é explicado, pelo fato de que na estrutura tetragonal, o Ti pode ocupar duas posições de menor energia na cela unitária como descrito no item 2.4 e com a maior proximidade da estrutura cúbica, há um conseqüente aumento da simetria na cela unitária, que influencia diretamente na diminuição desta banda.

KELLATI et al.¹⁰⁰ obtiveram pós de PbTiO₃ com a adição de 28% em mol de La, calcinados a 600°C por 2 h, utilizando-se o método sol-gel. Na caracterização destes pós que apresentaram estrutura cúbica, por espectrofotometria no infravermelho (FTIR), estes autores observaram a presença de uma única banda na região de aproximadamente 600 cm⁻¹. Com isto, pode-se verificar, que para a fase

cúbica do PT, espera-se um completo desaparecimento da banda na região de $767,3 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 2.18), permanecendo somente a banda encontrada em aproximadamente $683,8 \text{ cm}^{-1}$, neste trabalho. Suportando então, a idéia do início da transição de fase tetragonal para cúbica do PT, ocasionada pelos dopantes Sm e Er. A vibração da ligação Ti-OII, como ilustrado na Figura 2.19b, não pode ser observada nos espectros obtidos, por ocorrer em regiões de aproximadamente 340 cm^{-1} , em um número de onda inferior à detecção do equipamento utilizado.

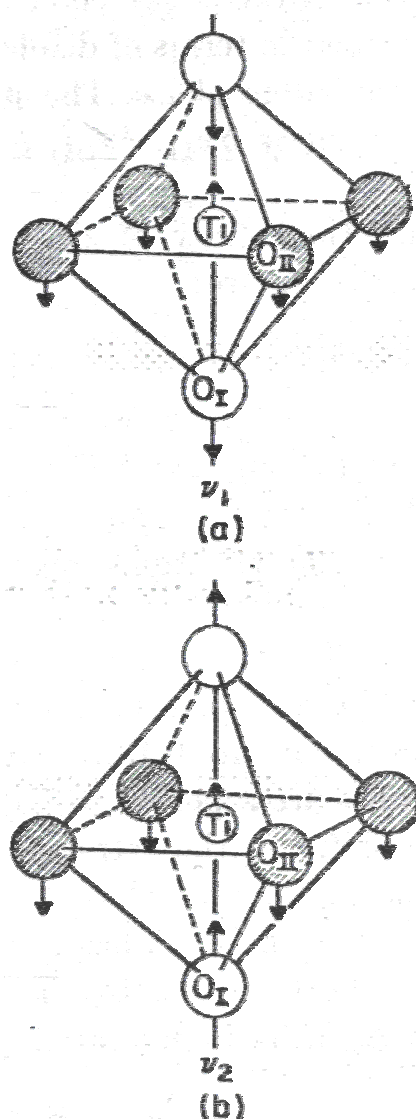
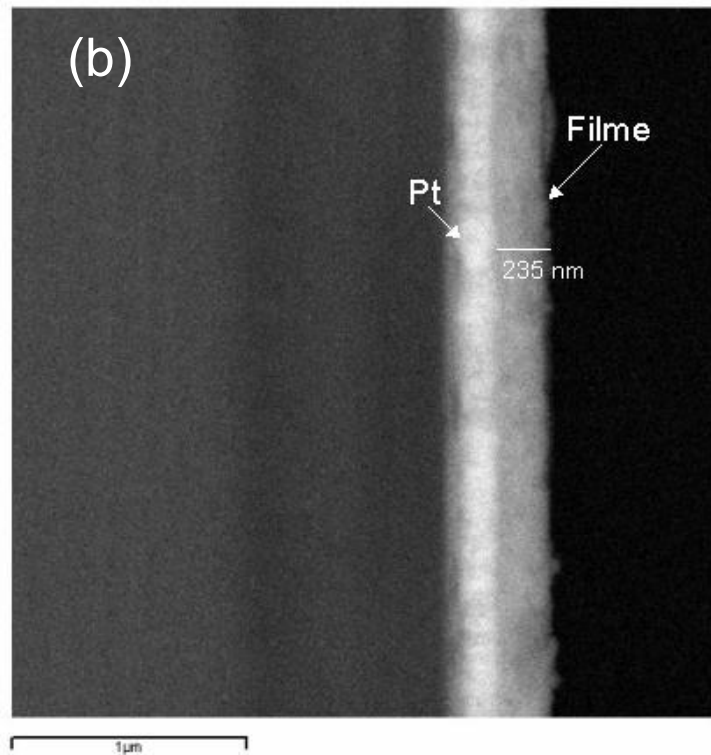
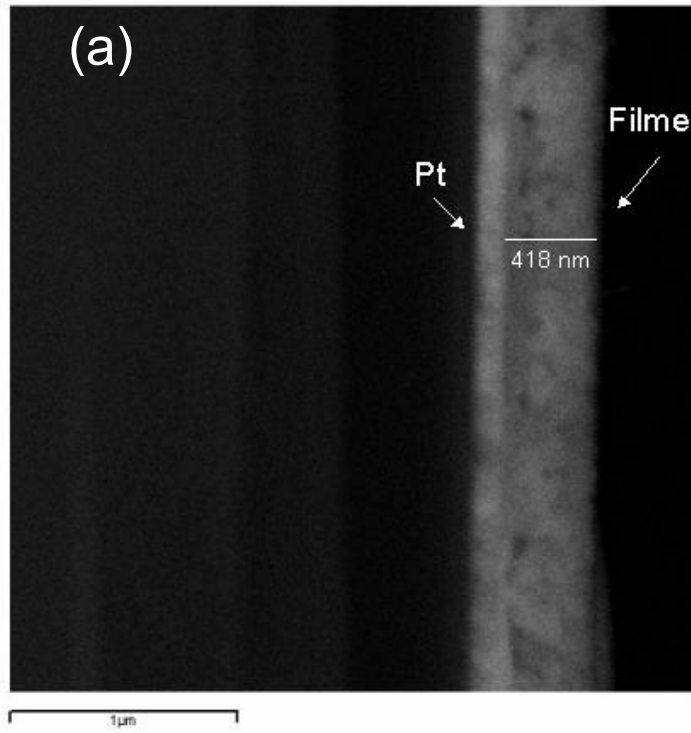


FIGURA 2.19 - Representação esquemática das vibrações na região do infravermelho para o Ti em coordenação octaédrica pelo oxigênio na estrutura perovisquita⁹⁸. Vibrações em alto número de onda (a) e em baixo número de onda (b).

Caracterização Morfológica

Com a finalidade de verificar as espessuras dos filmes de PST com 0, 1, 4 e 10% em mol de Sm, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, caracterizou-se os mesmos por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isto, analisou-se a seção transversal dos filmes, utilizando-se elétrons retroespalhados. Nas micrografias obtidas (Figuras 2.20a-d), observa-se uma camada mais clara pertencente à platina que é um dos componentes do substrato, seguida de outra camada que é a do filme fino. Pode-se observar que todos os filmes obtidos apresentam espessuras nanométricas. Porém, é possível verificar também, que estas espessuras variam de uma maneira irregular de 418,0 a 73,5 nm. Esta irregularidade na variação da espessura, se deve possivelmente a diferentes concentrações iônicas provenientes do poliéster obtido após a reação de esterificação, pois houve um controle da viscosidade da solução sendo para todas utilizado um valor próximo a 15 cP, mas não foi realizada uma gravimetria da solução após o ajuste da viscosidade para verificar a concentração de cátions da mesma. Para menor espessura obtida, que foi com a adição de 10% em mol de Sm, além do efeito da concentração iônica, também se deve considerar o possível efeito do dopante na densificação do material, que pode ser comprovada pelo início da transição de fase do PT de tetragonal para cúbica.



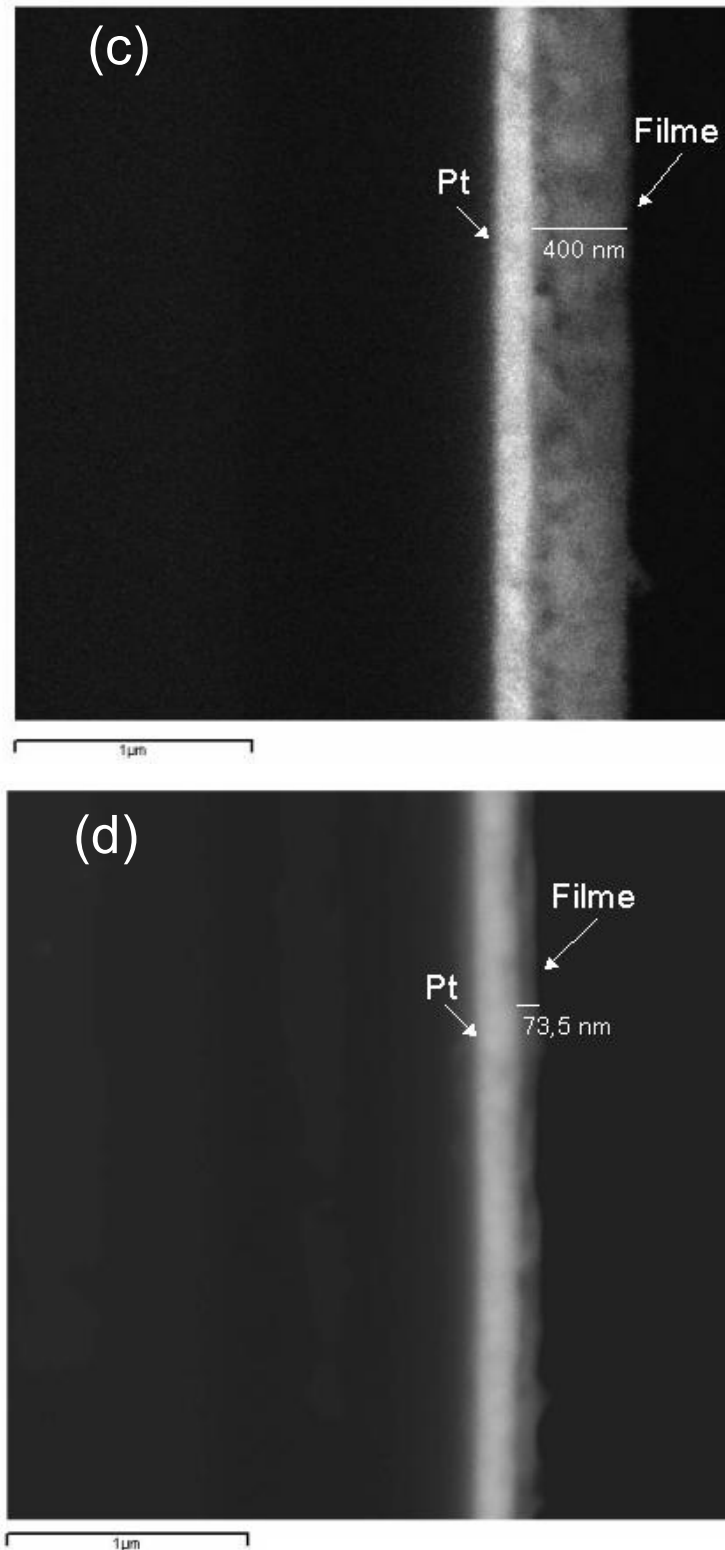


FIGURA 2.20 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PST, depositados em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h. As porcentagens em mol de Sm são respectivamente: 0% (a), 1% (b), 4% (c) e 10% (d).

Como ilustrado na Figura 2.20d, o filme com 10% em mol de Sm, com 4 camadas, apresentou-se com uma espessura de 73,5 nm. Devido a este valor baixo de espessura, houve a necessidade de obtenção de um filme com maior número de camadas, para que pudessem ser verificadas as suas propriedades elétricas. Com isto, obteve-se um filme de PST com 10% em mol de Sm, nas mesmas condições, apresentando 7 camadas e pela Figura 2.21, pode-se observar pela análise de sua seção transversal, que o mesmo apresenta uma espessura de 200 nm.

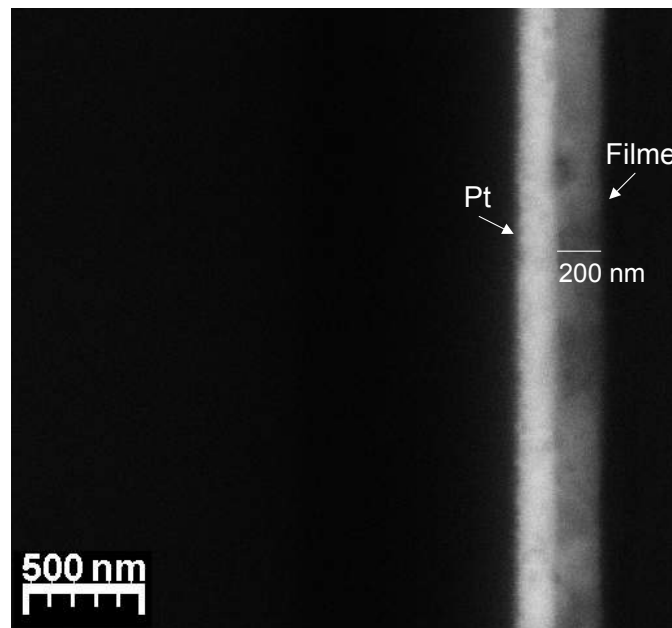


FIGURA 2.21 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PST com 10% em mol de Sm, apresentando 7 camadas, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

Para os filmes de PET com 1 e 4% em mol de Er, obtidos com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, os resultados obtidos por MEV (Figuras 2.22a-b), mostram que assim como para os filmes de PST, estes também apresentam espessuras nanométricas. Neste caso também, é possível observar que as espessuras variam de maneira irregular partindo de 418,0 nm, que é a do filme sem dopantes (Figura 2.20a) até 185,0 nm. Considerando-se que neste caso também, utilizou-se uma viscosidade próxima a 15 cP, pode-se constatar que novamente este fato se deve às diferentes concentrações de sólidos nas soluções.

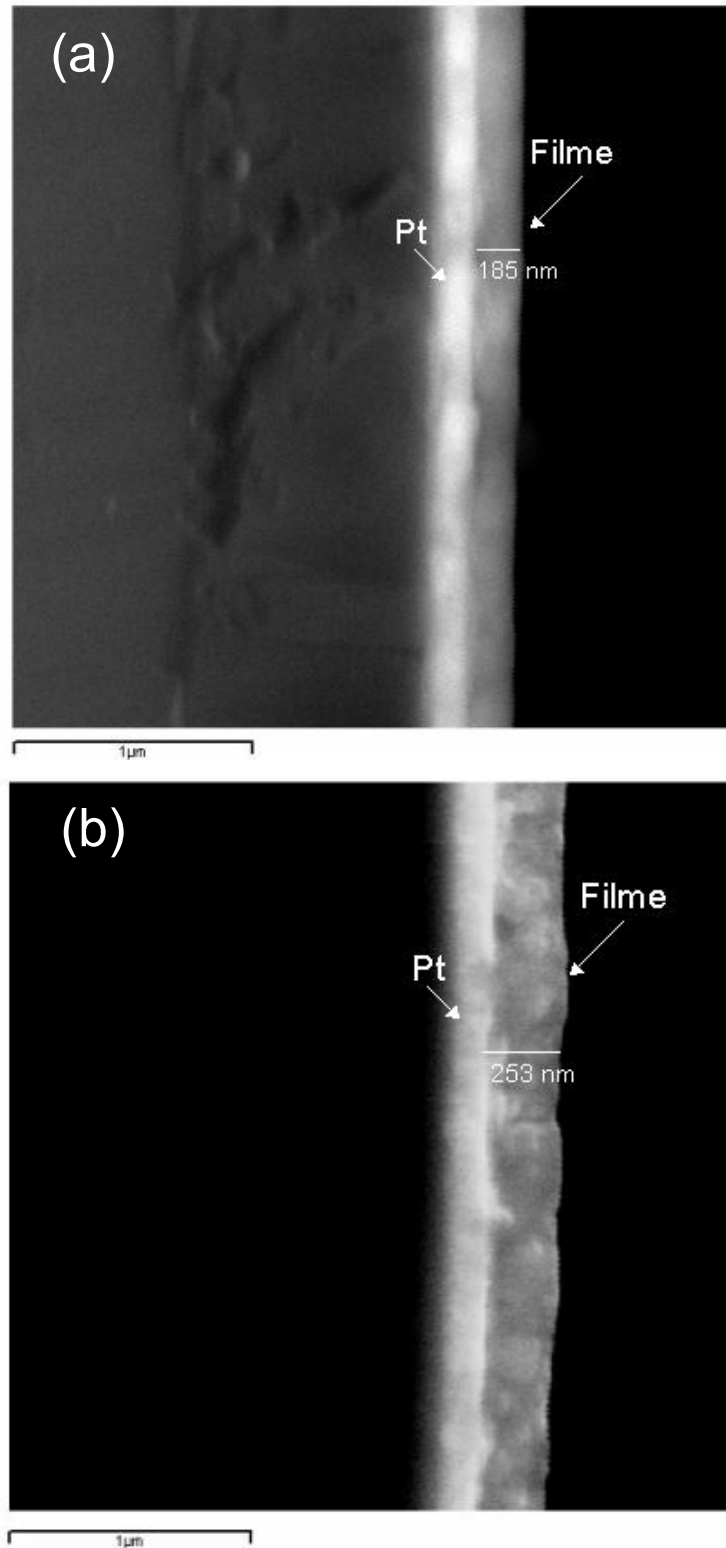


FIGURA 2.22 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PET, depositados em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente a 300 e 600°C por 2 h. As porcentagens em mol de Er são respectivamente: 1% (a) e 4% (b).

As características relacionadas à superfície dos filmes de PT, PST e PET, podem ser observadas pelas imagens de AFM (Figuras 2.23 a 2.25). Na Figura 2.23 pode-se observar a imagem para o filme de PT sem dopantes, as Figuras 2.24 e 2.25 ilustram respectivamente os filmes de PST e PET com 4% em mol do aditivo. As imagens obtidas para as demais porcentagens em mol dos aditivos são similares às de 4% e por isto, não foram inseridas.

A Figura 2.26, ilustra a variação do tamanho médio de grãos com a porcentagem de aditivo (Sm ou Er) para esses filmes. O tamanho médio de grãos foi obtido, utilizando-se o método dos interceptos, aplicado às imagens obtidas por AFM (Figuras 2.23 a 2.25). Pode-se verificar que foram obtidos filmes com tamanho médio de grãos nanométricos, para ambos os aditivos utilizados (Sm e Er), que variam na faixa de aproximadamente 77 a 115 nm. Analisando-se o gráfico (Figura 2.26), pode-se observar que de uma maneira geral, a introdução dos dopantes (Sm ou Er) na matriz do PT resulta em uma diminuição do tamanho de grãos dos filmes obtidos, em relação ao PT puro. Considerando-se a adições de 1 e 4% em mol de dopantes, é possível observar que a adição de Sm, apresenta um maior efeito na diminuição do tamanho de grãos dos filmes, quando estes são comparados aos dopados com Er. Porém, é importante verificar, que a partir da adição de 1% em mol de dopante, os filmes de PET tendem a apresentar um decréscimo linear. Para os filmes de PST, um comportamento inverso é verificado, sendo que estes, apresentam um aumento no tamanho de grãos, para as adições superiores a 1% em mol. Este comportamento, possivelmente, pode estar relacionado às diferentes concentrações de sólidos presentes nas soluções precursoras dos filmes.

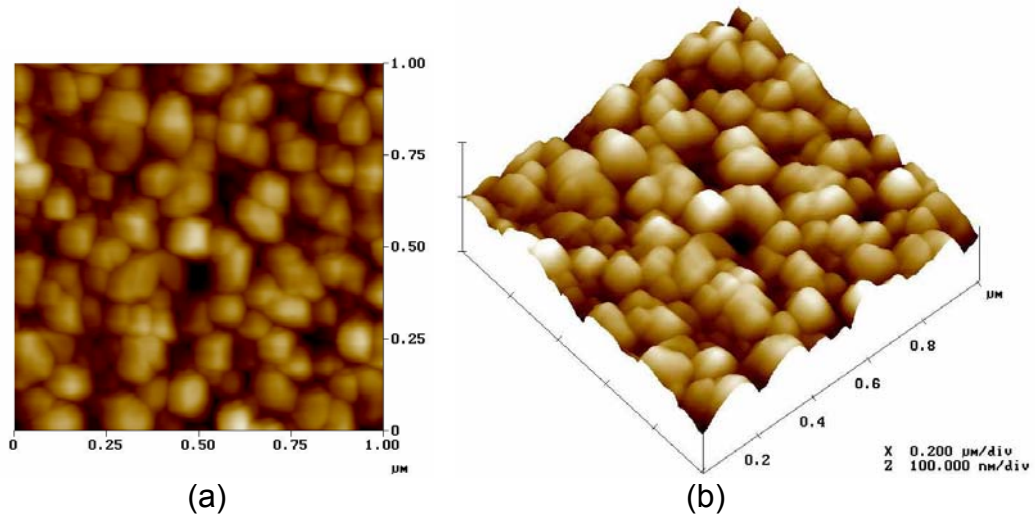


FIGURA 2.23 - Imagens obtidas por AFM do filme de PT sem dopantes, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

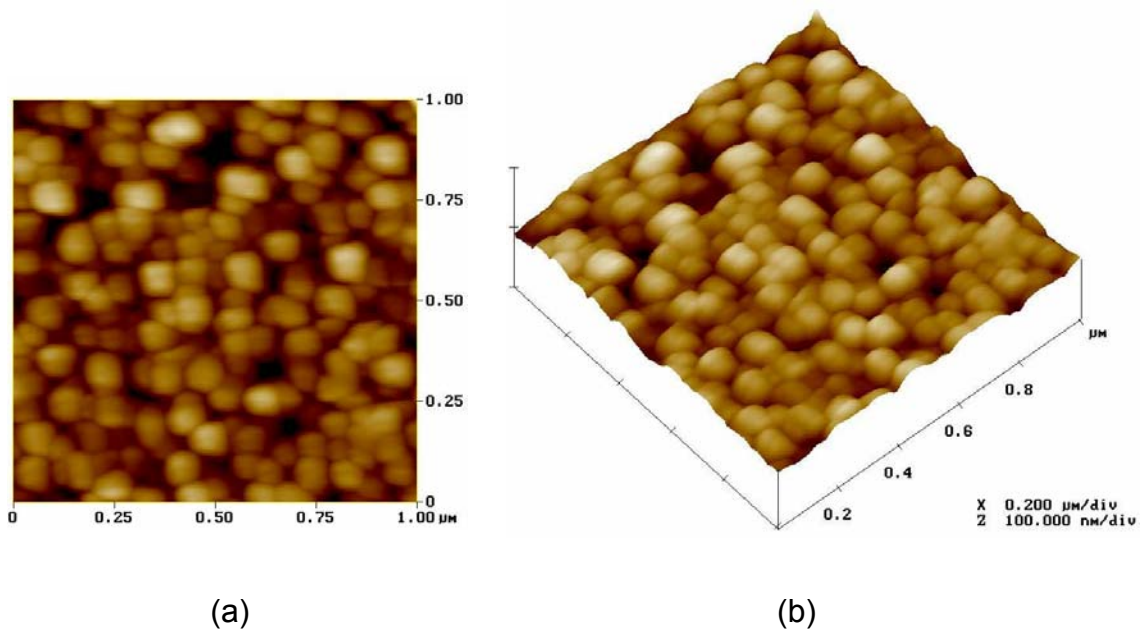


FIGURA 2.24 - Imagens obtidas por AFM do filme de PST com 4% em mol de Sm, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

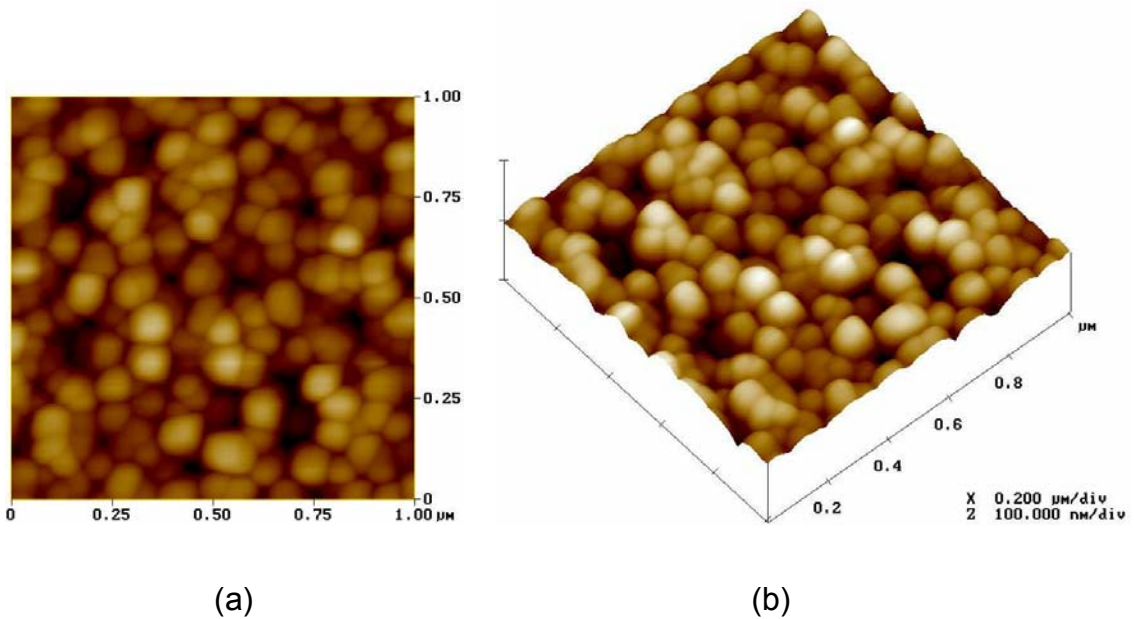


FIGURA 2.25 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 4% em mol de Er, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

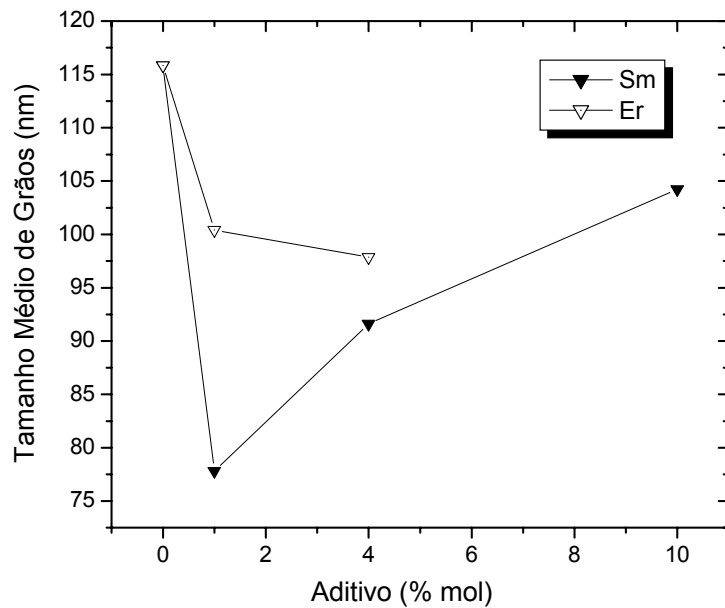


FIGURA 2.26 - Tamanho médio de grãos em função da porcentagem de aditivo para os filmes de PST e PET, depositados em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

As Tabelas 2.3 e 2.4, demonstram respectivamente a variação da rugosidade dos filmes de PST e PET. Os valores de rugosidade foram obtidos a partir das imagens de AFM, utilizando-se o *software* Nanoscope 4.43R8. A rugosidade das superfícies, pode ser visualizada pelas imagens 3D dos filmes (Figuras 2.23 a 2.25). Pode-se observar pelas tabelas, que os valores de rugosidade diminuem com a adição dos dopantes, tanto para os filmes de PST como para os de PET.

A dopagem de titanato de chumbo com cálcio^{80,81}, vêm sendo muito estudada por este dopante diminuir a tetragonalidade do material, como também objetiva-se neste trabalho. MARTIN et al.¹⁰¹ obtiveram filmes de PT com 24% em mol de Ca, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si pela técnica de *laser ablation*. Estes autores reportaram que obtiveram uma rugosidade de 30 a 40 nm para estes filmes. Com isto, pode-se observar que os filmes obtidos neste trabalho, pelo método dos precursores poliméricos, apresentam valores de rugosidade menores que os encontrados na literatura, variando de 9,2 nm na ausência de dopantes a 3,6 nm com a dopagem pelo lantanídeo.

TABELA 2.3 - Valores de rugosidade para os filmes de PST de acordo com a porcentagem em mol de dopante.

Sm (% mol)	Rugosidade (nm)
0	9,2
1	5,4
4	5,7
10	6,9

TABELA 2.4 - Valores de rugosidade para os filmes de PET de acordo com a porcentagem em mol de dopante.

Er (% mol)	Rugosidade (nm)
0	9,2
1	3,6
4	6,3

Caracterização Elétrica

O efeito da presença do lantanídeo (Sm ou Er), nas propriedades dielétricas e ferrelétricas dos filmes finos de PST e PET foi investigada, estudando a sua influência sobre a constante dielétrica, as curvas de capacitância versus voltagem e as curvas de histerese (polarização versus campo elétrico).

A Figura 2.27 ilustra a dependência da constante dielétrica no intervalo de frequência de 100 Hz a 1MHz para os filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er, apresentando 4 camadas de deposição, sobre Pt/Ti/SiO₂/Si. Pode-se verificar que a constante dielétrica aumenta com a adição de 4% em mol de Er em relação ao filme de PT sem dopantes. Considerando-se frequência de 100 kHz, a constante dielétrica apresenta valores de 117,00 e 228,91 para os filmes com 0 e 4% em mol de Er respectivamente. Este fato indica, que a adição de Er ao PT melhora a constante dielétrica do material, sendo que neste caso houve um aumento de 51%. CALZADA et al.¹⁰² obtiveram filmes de Pb_{0,76}Ca_{0,24}TiO₃ sobre Pt/TiO₂/Si(100), pelo método sol-gel, com um valor de constante dielétrica igual a 40, valor este inferior aos obtidos neste trabalho.

Analisando-se a Figura 2.27, verifica-se que tanto o filme de PT puro, como o filme com 4% em mol de Er, apresentaram baixos valores de perda dielétrica. Pode-se verificar, que para os valores de frequência inferiores a 1 kHz, a perda dielétrica não apresenta um comportamento linear, que possivelmente se deve ao efeito da presença de cargas espaciais na interface filme/eletrodo. Estas cargas espaciais podem ser definidas como um acúmulo de cargas não uniforme, presentes nesta região. Um comportamento similar foi verificado para filmes de (Ba_{0,6}Sr_{0,4})TiO₃ depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, obtidos pelo método dos precursores poliméricos¹⁰³.

Assim, considerando-se os valores de perda dielétrica para frequências superiores a 1 kHz, observa-se que ambos os filmes apresentaram baixos valores de perda, sendo que variaram de 0,024 à 0,044 para o filme de PT puro e de 0,028 à 0,033 para o filme com 4% em mol de Er. HUANG et al.⁵⁷ obtiveram filmes de PT sem dopantes sobre substratos de Pt/Ti/Si(100), utilizando o método de deposição eletrostática por spray (ESD). Estes autores obtiveram uma constante dielétrica de 177 e uma perda de 0,025 a 100 kHz, ambos os valores, próximos aos obtidos para o PT puro neste trabalho.

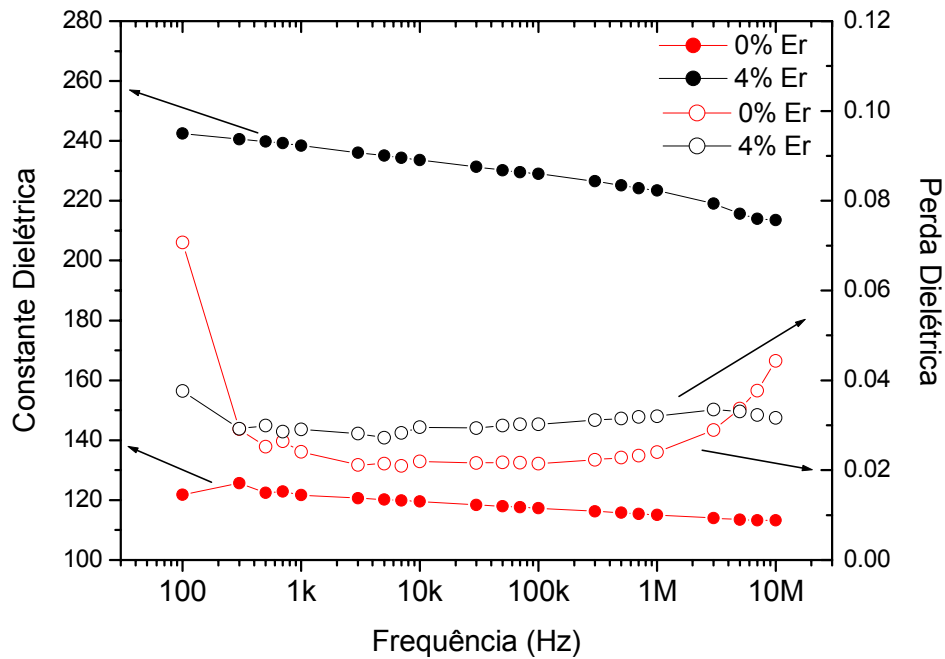


FIGURA 2.27 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er, com 4 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

A constante dielétrica é definida como um coeficiente de variação de carga, de acordo com a carga do campo elétrico aplicado, de modo que isto é dependente da velocidade de movimento do dipolo. PONTES et al.⁹³ verificaram que filmes de PT dopados com lantânio, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si, apresentam um aumento da constante dielétrica com o aumento da concentração de lantânio. Estes autores associaram este aumento da constante dielétrica ao aumento de vacâncias que ocorrem com a introdução do lantanídeo na matriz do PT. Este fato, também pode ser aplicado no presente trabalho, pois considerando-se que os íons Ln³⁺, com Ln³⁺ = Sm³⁺ ou Er³⁺, ocupam os sítios do Pb²⁺ na rede e esta relação de sítios pode ser mantida. Assim, o doador de carga (Ln[•]Pb) pode ser balanceado por uma carga negativa equivalente de vacâncias de cátions, vacância de (V_{Pb}^{''}) que pode ser formada na estrutura da perovisquita de acordo com a Equação 1.1 (item 1.1.4).

Com o aumento da concentração do lantanídeo, existe a formação de dipolos permanentes da rede (Ln[•]Pb) de modo aleatório e vacâncias de chumbo (V_{Pb}^{''}). Assim, com o aumento da concentração de vacâncias de Pb é permitido que o movimento de domínios seja produzido por um menor campo elétrico, que resulta no

aumento da capacitância. Este fenômeno é atribuído à diminuição da velocidade de movimento dos dipolos induzidos devido à criação de vacâncias nos filmes de PST ou PET.

A Figura 2.28 ilustra as curvas de capacitância versus voltagem (C–V) dos filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er. Pode-se observar, que as curvas são simétricas em torno de zero “bias” (voltagem zero), o que indica que os filmes contêm baixa mobilidade de íons ou cargas acumuladas na interface entre o filme e o eletrodo. As duas curvas não sobrepostas, obtidas na Figura 2.28, quando a voltagem é variada de ± 12 V, que apresentam o aspecto “borboleta”, caracterizando a inversão dos domínios são características de materiais ferrelétricos, como era esperado. Pode-se verificar, que concordando com os resultados da constante dielétrica em função da frequência, os valores de capacitância dos filmes aumentaram com a adição de 4% em mol de Er ao PT, sendo que os valores de C_{max} passaram de 126 para 205 pF para os filmes com 0 e 4% em mol de Er respectivamente.

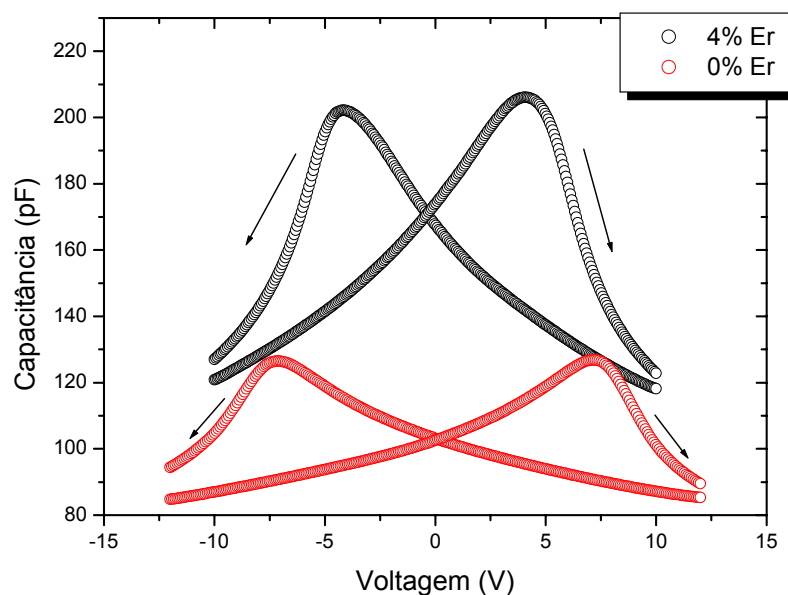


FIGURA 2.28 - Curva da capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er, com 4 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

As medidas das propriedades ferrelétricas foram determinadas à frequência de 100 Hz para os filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er, com 4 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si. Pode-se verificar pela Figura 2.29, que a

polarização remanescente (P_r) e o campo coercivo (E_c) aumentaram de $6,02 \times 10^{-3}$ para $22,39 \times 10^{-3} \mu\text{C cm}^{-2}$ e de 2,18 para $20,0 \text{ kV cm}^{-1}$ para os filmes com 0 e 4% em mol de Er respectivamente. Analisando-se os dados obtidos, pode-se observar que os valores de polarização remanescente estão extremamente baixos, mas que a adição de 4% em mol de Er à matriz do PT proporciona um aumento ao mesmo.

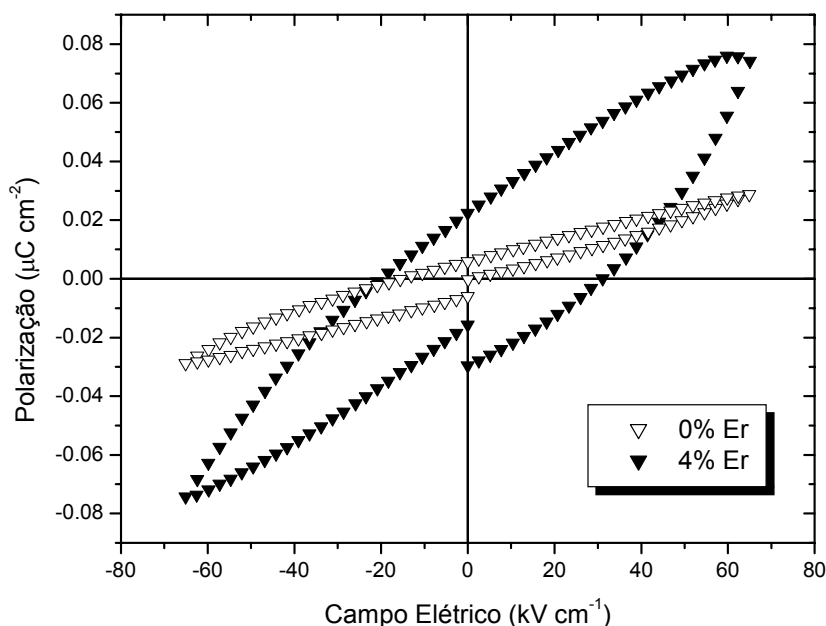


FIGURA 2.29 - Curva da polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 0 e 4% em mol de Er, com 4 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

A influência da adição de samário na constante dielétrica do PT pode ser observada pela Figura 2.30, em que está ilustrada a variação desta propriedade em função da frequência para os filmes de PST com 1 e 10% em mol de Sm. Na frequência de 100 kHz, o filme 1% em mol de Sm, apresenta uma constante dielétrica igual a 11,0, comparando-se com o filme com 10% em mol, verifica-se que este valor diminuiu para 0,29. Para ambos os casos, o valor perda dielétrica a 100 kHz foi de 0,038. Pode-se verificar que para baixas frequências (até ~1 kHz), há uma variação considerável da constante dielétrica para ambos os filmes. Fato, que é atribuído ao efeito de cargas espaciais na interface filme/eletrodo. A presença destas cargas é confirmada pelos altos valores de perda dielétrica para baixas frequências.

Realizando-se uma análise comparativa da constante dielétrica com a curva C-V obtida para esses filmes (Figura 2.31), verifica-se que no gráfico C-V referente

ao filme com 10% em mol de Sm (Figura 2.31b), começa haver uma sobreposição das curvas, quando comparado ao filme com 1% em mol (Figura 2.31a), indicando que o material está perdendo as suas propriedades ferrelétricas. Este resultado concorda com os resultados de DRX (Figura 2.11), que indica que o filme com 10 % em mol de Sm, apresenta-se com baixa tetragonalidade, ou seja, que está passando de ferrelétrico para paraelétrico.

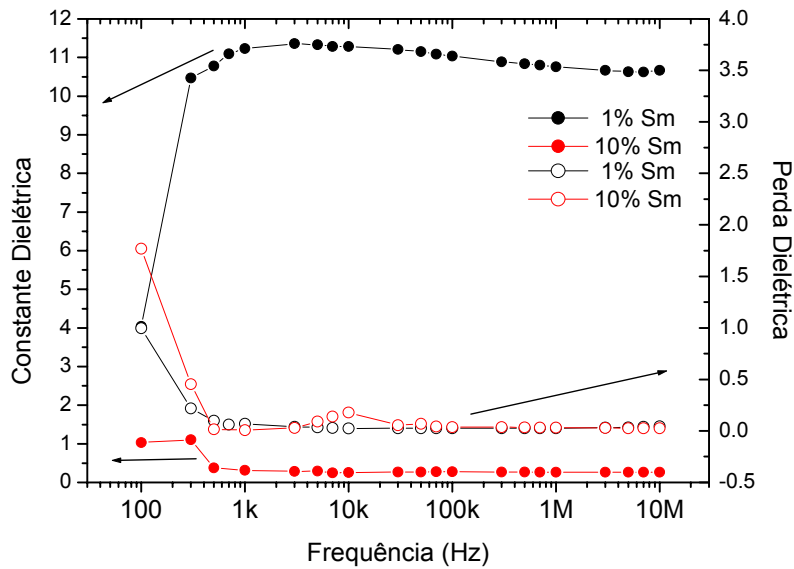


FIGURA 2.30 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PST com 1 e 10% em mol de Sm, com respectivamente 4 e 7 camadas, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

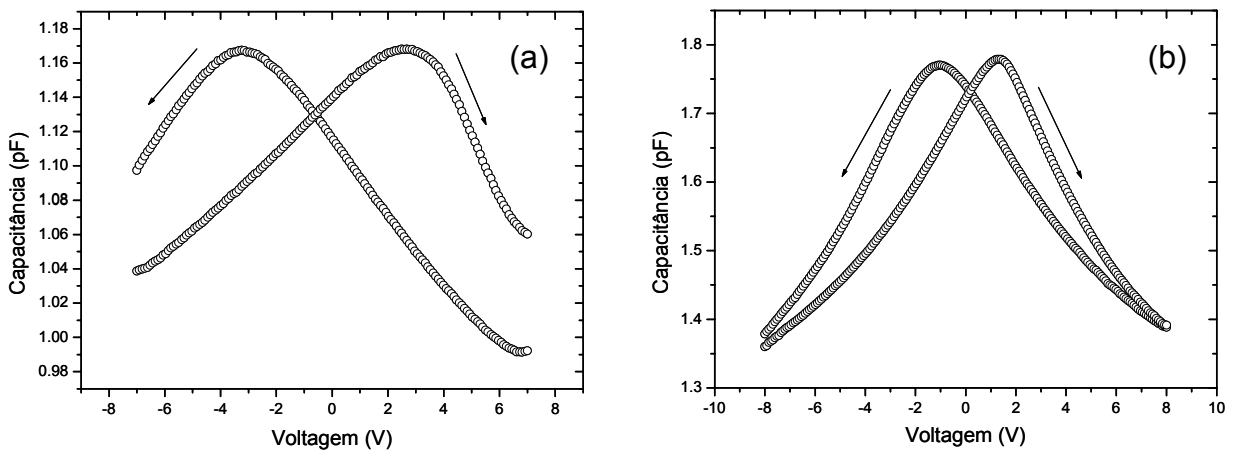


FIGURA 2.31 - Capacitância em função da voltagem para os filmes de PST depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 1% em mol de Sm e 4 camadas (a) e 10% em mol de Sm e 7 camadas (b).

Os *loops* de histerese, obtidos para os filmes de PST com 1 e 10% em mol de Sm estão ilustrados na Figura 2.32a e b. Nestas histereses, pode-se observar que foram obtidos valores muito baixos de polarização remanescente (P_r) para estes filmes, sendo aproximadamente iguais a $6,0 \times 10^{-3} \mu\text{C cm}^{-2}$ para ambos. O campo coercivo (E_c) diminuiu de $15,94 \text{ kV cm}^{-1}$ para o filme com 1% em mol de Sm para $12,46 \text{ kV cm}^{-1}$ para o filme 10% em mol. Esta diminuição do campo coercivo se deve ao início da perda das propriedades ferrelétricas do filme com 10% em mol de Sm, cujo *loop* de histerese encontra-se menos pronunciado que para o filme com 1% em mol de Sm, fato que concorda com as curvas C-V para estes filmes (Figura 2.31). Na Figura 2.32b, observa-se uma ampliação da histerese obtida, para o filme com 10% em mol de Sm.

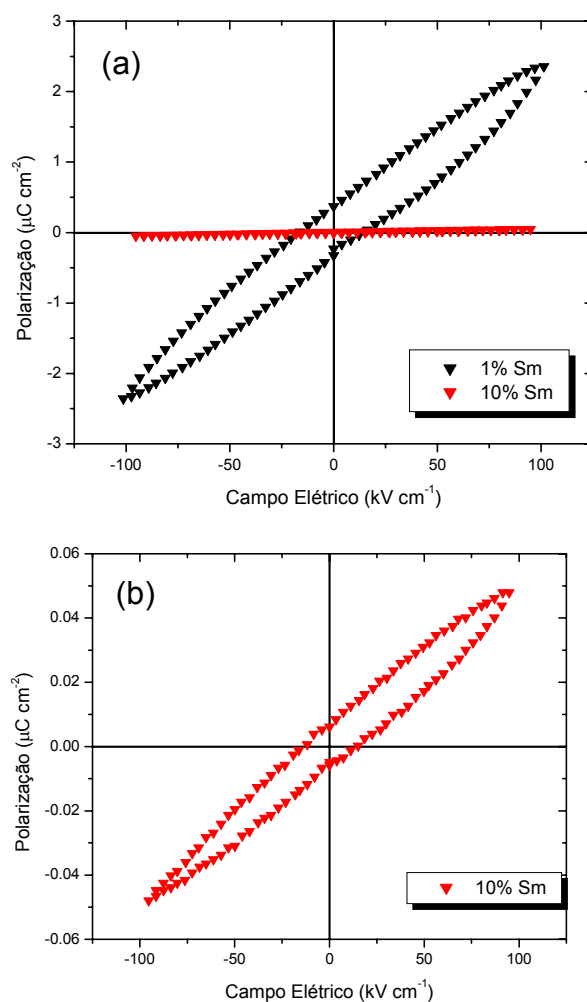


FIGURA 2.32 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes de PST com 1% em mol de Sm (4 camadas) e 10% em mol de Sm (7 camadas), depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si (a). Ampliação da região da histerese para o filme com 10% em mol de Sm (b).

2.4.2 - Otimização da Espessura

Caracterização Estrutural

Devido aos resultados satisfatórios obtidos em relação às características microestruturais do material para os filmes dopados com 1% em mol de Er obtidos em pH 7, depositados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h, como foi demonstrado no item 2.4.1, mantiveram-se as mesmas condições de síntese para a solução precursora e realizou-se um estudo da variação da espessura para os filmes com esta dopagem. Para efeito comparativo, também foram mantidas as mesmas condições de deposição, ou seja, partiu-se de uma solução com viscosidade de 15 cP e foram utilizados valores de velocidades de deposição no *spin coating* respectivamente iguais a 1000 rpm 3 s⁻¹ e 3500 rpm 30 s⁻¹. Teve-se como propósito, verificar se um aumento na espessura dos filmes, melhoraria os valores de constante dielétrica e de capacitância dos mesmos.

Na literatura, a dependência da constante dielétrica em relação à espessura dos filmes foi verificada para filmes com diferentes composições de Pb(Zr,Ti)O₃¹⁰⁴, em que foi observado um aumento da constante dielétrica com o aumento da espessura dos mesmos. Este comportamento da constante, foi atribuído à presença de uma camada interfacial de distúrbio nos filmes. PAEK et al.¹⁰⁵ verificaram por HRTEM, que em filmes de (Ba,Sr)TiO₃, BST, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, esta camada interfacial está localizada entre o filme e o eletrodo de base (Pt). Estes autores observaram que esta camada interfacial, apresenta uma cristalinidade diferente do filme de BST e do eletrodo de base (Pt). Verificaram também, que com a diminuição da espessura do filme de 300 para 50 nm, a espessura da camada interfacial aumentou de 9,5 para 11 nm.

De acordo com IAKOVLEV et al.⁹⁶, embora a existência dessa camada interfacial de distúrbio tenha sido reportada, mecanismos para a determinação da resposta dielétrica dos filmes à base de PT com a variação da espessura, ainda não foram investigados. Para estes autores, esta camada, a qual é supostamente atribuída originar reações irreversíveis na interface substrato/ferrelétrico, durante o processo, possui alta densidade de defeitos estruturais que atuam como centros inibidores do movimento dos domínios ferrelétricos.

A Figura 2.33 ilustra os resultados de DRX para os filmes de PET, com 1% em mol de Er apresentando 4, 7 e 9 camadas. Pode-se verificar, que todos os filmes encontram-se cristalinos e com a presença de picos bem definidos da fase PbTiO_3 tetragonal. Além dos picos do substrato (Pt e Si), verifica-se também a presença de picos referentes ao ouro (Au). Estes picos são devido ao ouro depositado sobre os filmes de PET, para ser utilizado como eletrodo de topo durante a caracterização elétrica dos mesmos.

Analisando-se os difratogramas (Figura 2.33), observa-se que houve texturização do filme com 1% em mol de Er com 4 camadas nas famílias de planos (001) e (100), sendo que, o pico de maior intensidade da fase PT na ausência de texturização é o referente ao plano (101), como já discutido no item 2.4.1. Verifica-se também, nas Figuras 2.33b e c, que esta texturização, permaneceu tanto para o filme com 7 como para o filme com 9 camadas, mas observa-se uma diminuição de intensidade do pico referente ao plano (001). Esta diminuição da intensidade pode, ser atribuída ao favorecimento da transição de fase tetragonal para cúbica, com os conseqüentes tratamentos térmicos, devido ao aumento no número de camadas. Fato, que pode ser confirmado pela diminuição de intensidade do pico (110), que também não está presente na fase cúbica do material.

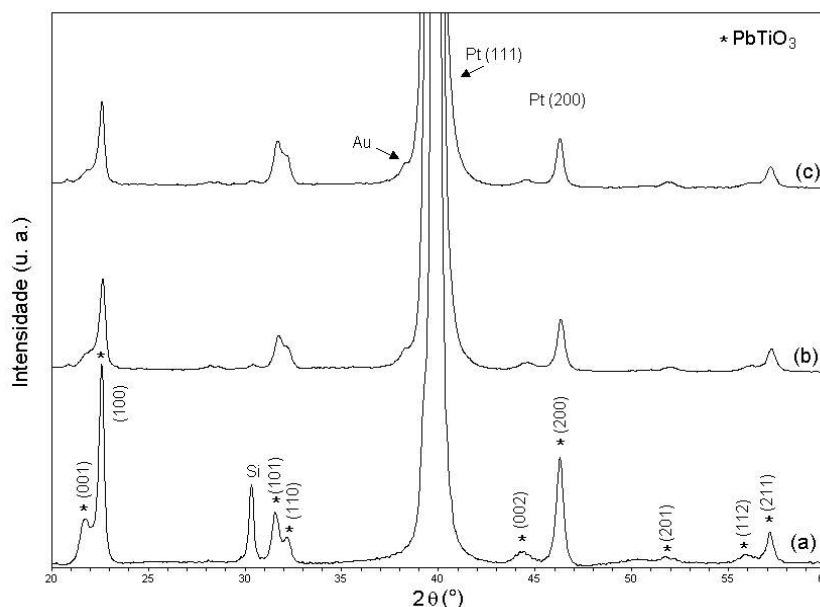


FIGURA 2.33 - Difratogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 1% em mol de Er, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Apresentando 4 camadas em (a), 7 em (b) e 9 em (c).

A caracterização da superfície dos filmes foi realizada por microscopia de força atômica (AFM) e as imagens obtidas para os filmes de PET com 1% em mol de Er, obtidos com a deposição de 7 e 9 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si, podem ser observadas pelas Figuras 2.34 e 2.35. A imagem para o filme com 4 camadas é similar à do filme de PET com 4% em mol de Er, também com 4 camadas (Figura 2.25) e por isto não foi inserida no texto.

Nas imagens (Figuras 2.34 e 2.35), pode-se observar que os filmes obtidos apresentam tamanho de grãos nanométricos e seu valor médio foi calculado pelo método dos interceptos e estão fornecidos na Tabela 2.5. Analisando-se a tabela, pode-se verificar, que houve um aumento no tamanho médio de grãos de 7 para 9 camadas de 86.3 para 90.4 nm. Este aumento pode ser atribuído ao fato do filme com 9 camadas ter sido submetido a mais tratamentos térmicos, o que favorece o crescimento dos grãos do mesmo.

Na Tabela 2.5, também são fornecidos os valores de rugosidade dos filmes. Estes valores de rugosidade foram obtidos a partir das imagens de AFM utilizando-se o *software* Nanoscope 4.43R8. A rugosidade da superfície pode ser visualizada pelas imagens 3D dos filmes (Figuras 2.34b e 2.35b). Pode-se observar pela tabela, que os valores da rugosidade aumentam de 6.3 para 10.3 nm com a variação de camadas do filme de 7 para 9. Este fato, pode ser atribuído, considerando-se que à medida, que uma nova camada de filme é adicionada sobre a inferior, esta nova camada sofre a influência da camada posterior, com isto, o aumento da rugosidade observado com a variação de 7 para 9 camadas, pode ser atribuído ao efeito da presença de defeitos, como acomodação irregular dos grãos e poros, das camadas inferiores do filme, já que para o filme com 4 camadas foi obtida uma rugosidade de 4,2 nm.

TABELA 2.5 - Valores do tamanho médio de grãos e de rugosidade para os filmes de PET com 1% em mol de Er, apresentando 7 e 9 camadas.

Número de Camadas	Tamanho de Grãos (nm)	Rugosidade (nm)
7	86.3	6.3
9	90.4	10.3

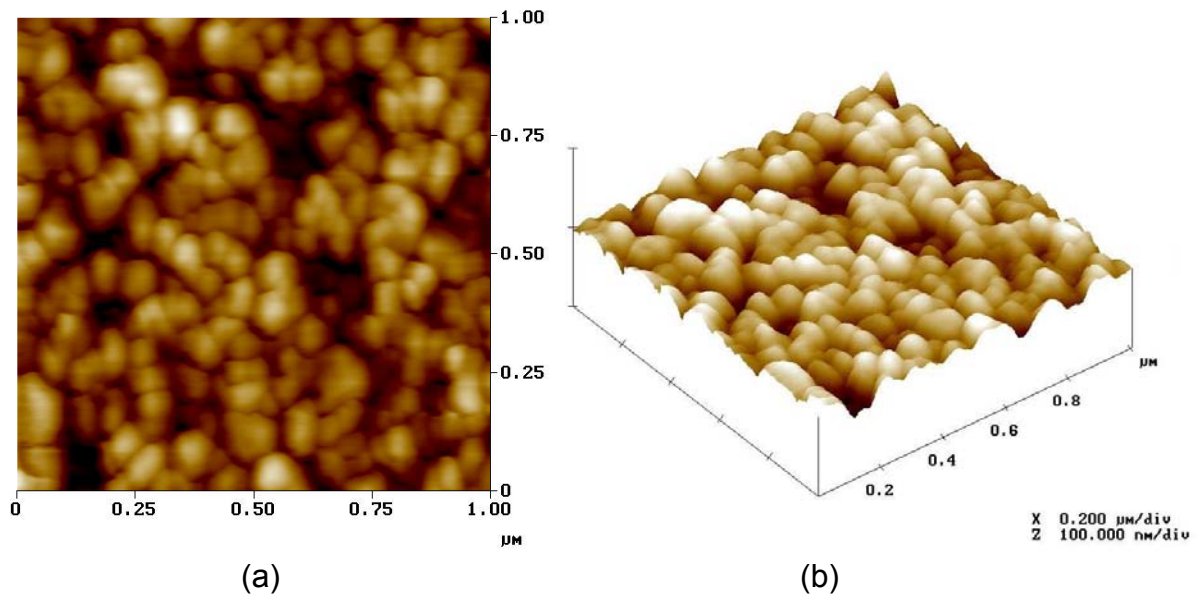


FIGURA 2.34 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 1% em mol de Er, com 7 camadas, depositado sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

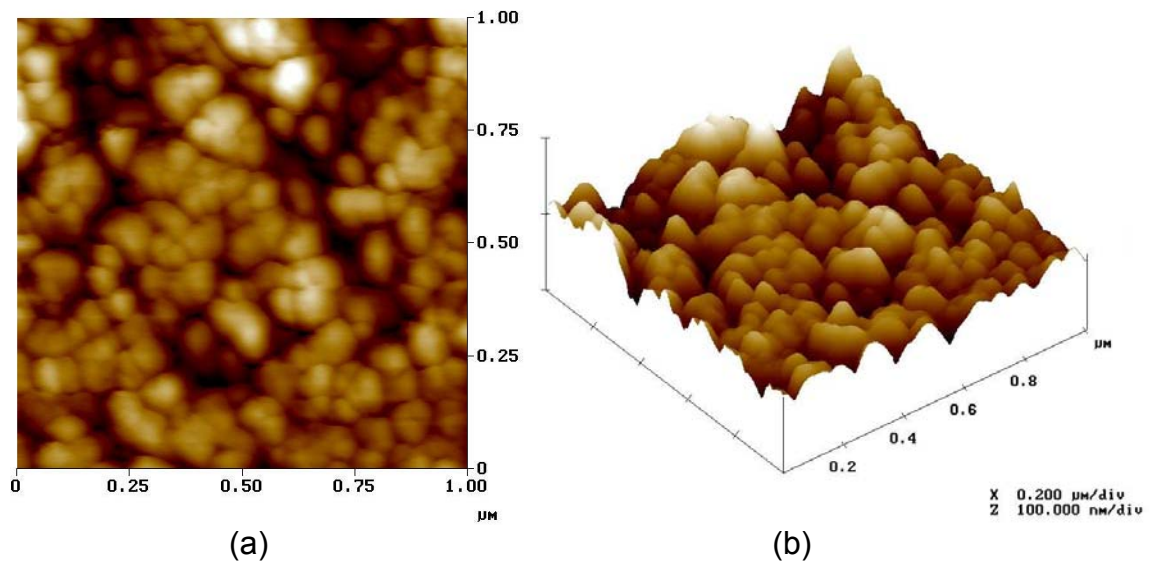


FIGURA 2.35 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 1% em mol de Er, com 9 camadas, depositado sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

O efeito da constante dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 1% em mol de Er, com 4, 7 e 9 camadas, podem ser observados pelas Figuras 2.36 e 2.37. Na Figura 2.36, verifica-se que a 100 kHz o filme com 4 camadas, apresenta uma constante dielétrica de 259 e uma baixa perda dielétrica de 0,05. Os valores de constante dielétrica para os filmes com 7 e 9 camadas podem ser observados na Figura 2.37, em que a 100 kHz apresentam constantes dielétricas respectivamente iguais 6,7 e 2,0. As perdas dielétricas para estes filmes foram baixas sendo iguais a 0,05 e 0,09 respectivamente. Com isto, pode-se notar que o valor da constante dielétrica diminuiu bruscamente do filme com 4 camadas para o de 7, passando de 259 para 6,7 e diminuindo ainda mais para o filme com 9 camadas, em que se obteve somente 2,0. Esta diminuição pode ser atribuída ao aumento da rugosidade, observada para os filmes com 7 e 9 camadas, que podem ser visualizadas nas imagens de AFM (Figuras 2.34 e 2.35). Pode-se observar também, que para baixas frequências, até aproximadamente 1 kHz, os valores de constante e perda dielétrica, oscilam de maneira irregular o que pode ser atribuído à presença de cargas espaciais na interface filme/eletrodo, para os filmes com 7 e 9 camadas. Verifica-se, que o mesmo não ocorre para o filme com 4 camadas (Figura 2.36), sendo que estes valores seguem de maneira linear.

A diminuição da capacitância ocasionada pelo aumento da rugosidade dos filmes com 7 e 9 camadas, pode ser observada, quando comparadas as curvas C-V para estes filmes (Figura 2.39) com a obtida para o filme com 4 camadas (Figura 2.38). Na Figura 2.38 verifica-se que a C_{\max} para o filme com 4 camadas é de 569 pF, ao passo que analisando-se a Figura 2.39 pode-se observar que os valores de C_{\max} diminuem bruscamente para 1,15 e 0,84 pF para os filmes com respectivamente 7 e 9 camadas. Pode-se verificar também, a perda na simetria nas curvas C-V para o filme com 9 camadas, que possivelmente é ocasionada pela maior rugosidade do filme.

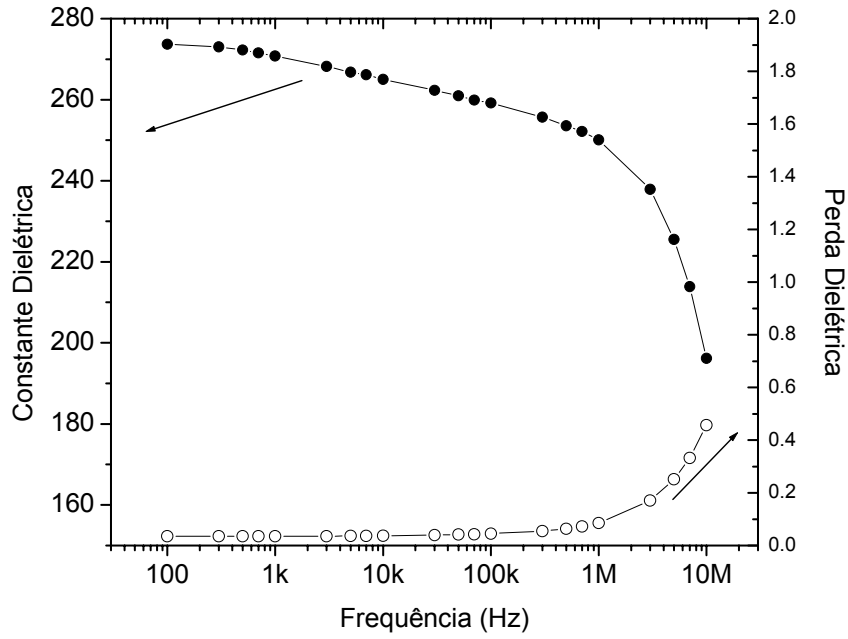


FIGURA 2.36 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para o filme de PET com 1% em mol de Er, com 4 camadas e depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

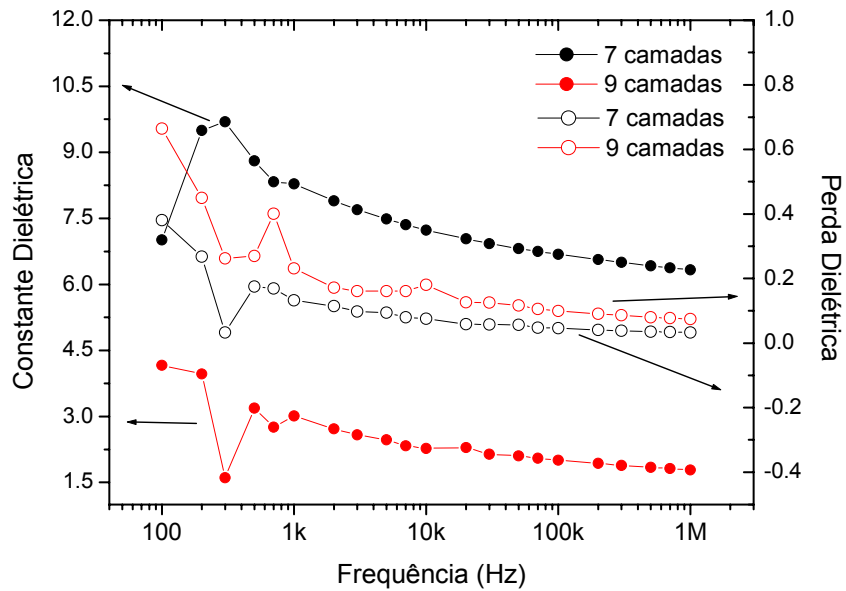


FIGURA 2.37 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 1% em mol de Er, com 7 e 9 camadas e depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

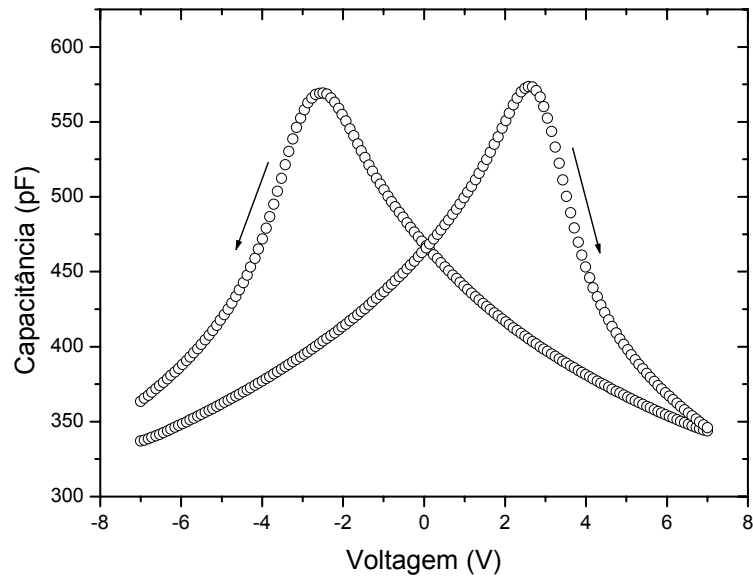


FIGURA 2.38 - Curva capacitância em função da voltagem para o filme de PET com 1% em mol de Er, com 4 camadas e depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

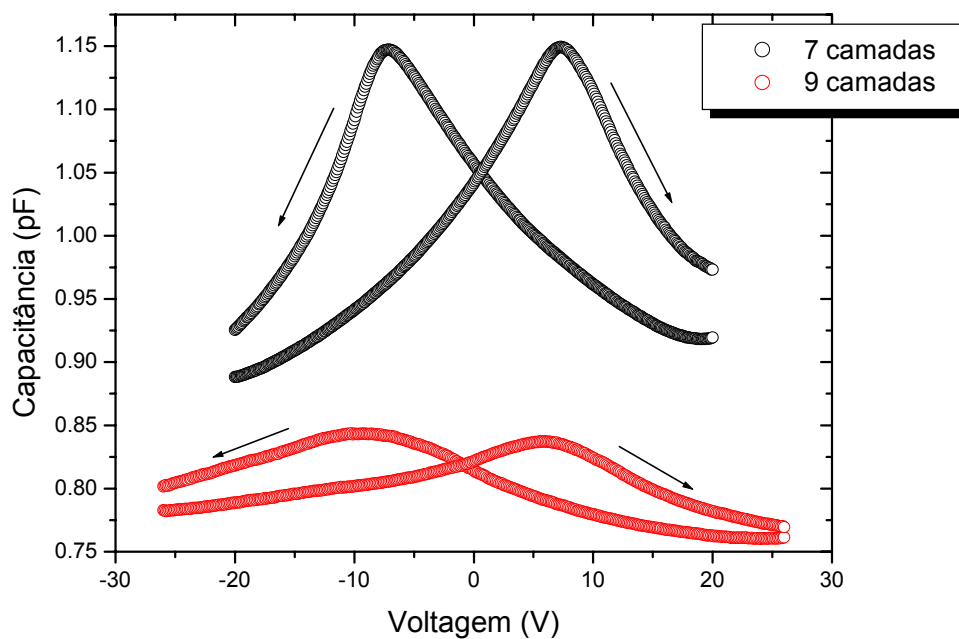


FIGURA 2.39 - Curva da capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 1% em mol de Er, com 7 e 9 camadas e depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

Na Figura 2.40 estão representados os *loops* de histerese para os filmes de PET com 1% em mol de Er, com 4 e 7 camadas. Pode-se verificar nesta figura, que para um campo de $\pm 30 \text{ kV cm}^{-1}$, os valores da polarização remanescente (P_r)

aumentaram de $1,05 \times 10^{-3}$ para $3,84 \times 10^{-3} \mu\text{C cm}^{-2}$, com a diminuição do número de camadas, mas apesar do pequeno aumento, estes valores, ainda permanecem muito baixos. O mesmo efeito é observado para os valores de campo coercivo (E_C), que aumentam de 1,77 para 7,73 kV cm^{-1} , com a diminuição de 7 para 4 camadas, comprovando com isto, o efeito prejudicial do aumento da rugosidade nos filmes para a inversão dos domínios ferrelétricos.

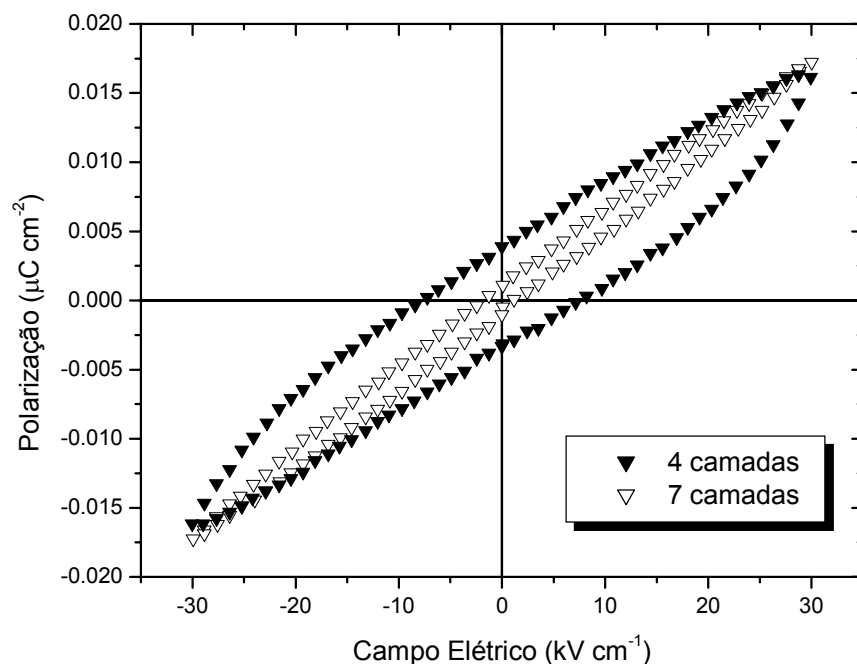
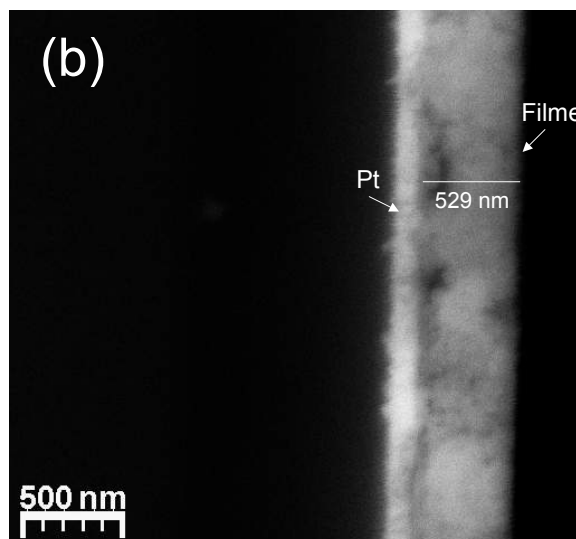
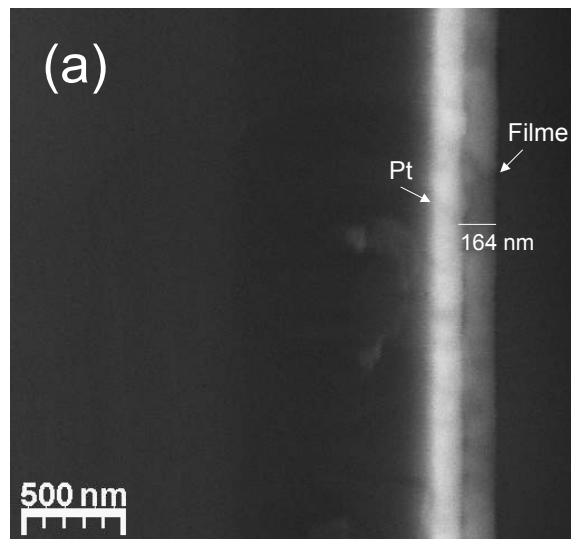


FIGURA 2.40 - Curva da polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 1% em mol de Er, com 4 e 7 camadas e depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

Para a verificação das espessuras dos filmes de PET com 1% em mol de Er, obtidos com a deposição de 4, 7 e 9 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, realizou-se MEV e as imagens obtidas podem ser visualizadas pelas Figuras 2.41a-c. Estas imagens mostram, que assim como os filmes dopados com Sm, estes também apresentam espessuras nanométricas. Verifica-se que a espessura aumenta bruscamente de 4 para 7 camadas, passando de 164 para 529 nm. Na variação de 7 para 9 camadas, observa-se que este aumento da espessura não foi tão acentuado, como no caso anterior, sendo que este último apresenta 552 nm. Para o filme com 4 camadas, pode-se observar que a interface filme/substrato encontra-se de maneira homogênea, seguindo regularmente ao longo do substrato, ou seja, o filme está

aderido ao substrato. No entanto, para os filmes com 7 e 9 camadas, verifica-se que com o aumento da espessura, há uma diminuição da aderência do filme ao substrato, pois a interface filme/substrato não se encontra bem definida como para o com 4 camadas, variando de maneira irregular ao longo do substrato e apresentando espaçamentos entre os mesmos. Fato, que concorda com os resultados de AFM para estes filmes, que mostram um aumento da rugosidade com o aumento da espessura.



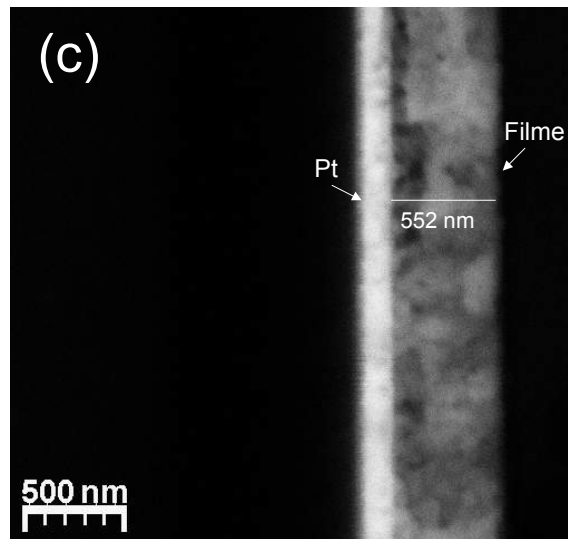


FIGURA 2.41 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PET com 1% em mol de Er, depositados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente a 300 e 600°C por 2 h. Apresentando 4 camadas em (a), 7 em (b) e 9 em (c).

Para compreender melhor o efeito prejudicial do aumento da espessura nas propriedades dielétricas e ferrelétricas dos filmes, os mesmos foram observados no microscópio óptico Leica, modelo DMR, utilizando-se um aumento de 100 vezes. As imagens obtidas para os filmes com 7 e 9 camadas, podem ser visualizadas nas Figuras 2.42a e b respectivamente. Pode se observar, que tanto para o filme com 7 como para o com 9 camadas, houve o surgimento de trincas nos mesmos. Fator que é extremamente indesejável nestes filmes, já que as mesmas interferem diretamente no transporte de cargas do material, prejudicando as propriedades dielétricas. Na Figura 2.42b, observa-se vários pontos, característicos de uma maior concentração na eliminação de material orgânico, gerando poros. Verifica-se também, que há uma tendência das trincas a se originarem a partir destes poros. Com isto, verifica-se que a quantidade de precursor orgânico e o tratamento térmico para a eliminação do mesmo são pontos importantes para a diminuição do surgimento de trincas nos filmes. Para o filme com 4 camadas, não foi verificada a presença de trincas.

Assim, pode-se observar que o efeito prejudicial do aumento do número de camadas nas propriedades elétricas dos filmes, não foi somente ocasionado pelo aumento da rugosidade dos mesmos, mas também pelo surgimento de trincas.

Sendo que, a presença de trincas nos filmes prejudica o movimento dos domínios, diminuindo então, os valores das constantes dielétricas e conseqüentemente da capacitância do material. É conhecido que a presença de trincas entre os grãos do filme podem causar uma baixa passagem dielétrica, causando então, a ruptura dielétrica do material¹⁰⁶. De acordo com KLEE et al.¹⁰⁷ a resistência à degradação ferrelétrica em filmes de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ foi principalmente causada pelo transporte de cargas ao longo dos contornos de grão ao invés do transporte iônico no *bulk* dos grãos. Com isso, verifica-se que a presença de trincas é um fator totalmente indesejável para a obtenção de filmes com propriedades dielétricas e ferrelétricas satisfatórias.

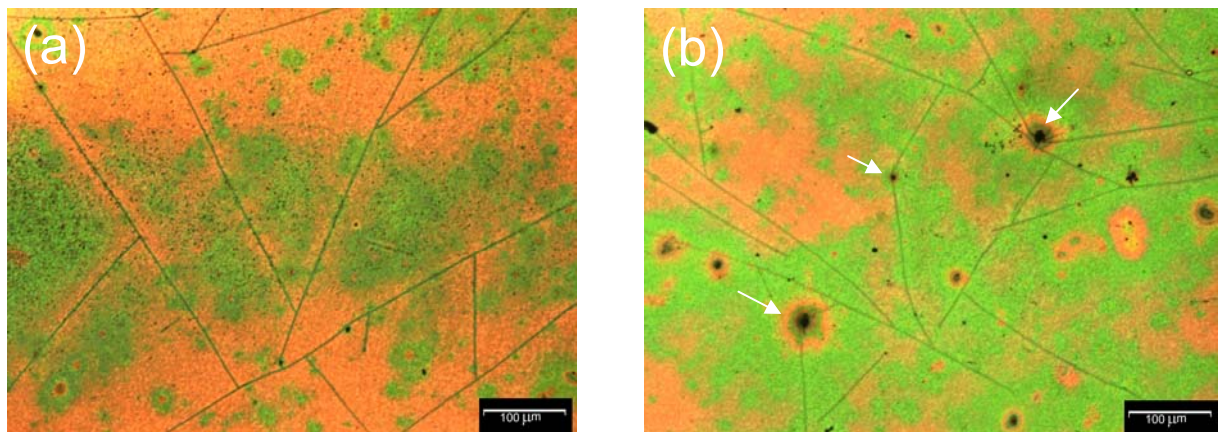


FIGURA 2.42 - Imagens obtidas por microscopia óptica para os filmes de PT com 1% em mol de Er, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b). As setas indicam os pontos de maior eliminação de material orgânico.

2.4.3 - Otimização do Número de Camadas com Variação da Velocidade de Deposição ou do Tratamento Térmico

Caracterização Estrutural

De acordo com a literatura⁵², dependendo da concentração, o Er pode substituir o Pb e/ou Ti na estrutura cristalina do PT. Sendo que em pequenas concentrações ($\leq 2\%$ em mol), o Er substitui predominantemente o Pb, atuando como doador e para maiores concentrações, este substitui parcialmente o Ti e atua como acceptor. Sendo que, um dopante doador é acompanhado pelo aumento da constante dielétrica, o oposto é observado para um dopante acceptor, que é compensado pela criação de vacâncias de oxigênio, as quais atuam como inibidoras do movimento dos domínios ferrelétricos e conseqüentemente diminuem os valores de constante dielétrica. Com isto, optou-se por estudar a adição fixa de 2% em mol de Er ao PT, sendo este, o maior valor em que se espera obter resultados satisfatórios de constante dielétrica, sendo possível também, realizar uma comparação com a adição de 2% em mol de Sm.

Devido aos resultados satisfatórios, demonstrados no item 2.4.1, em relação à formação de fase dos filmes de PST e PET, com 4 camadas e 2% em mol do respectivo aditivo, realizou-se um aumento no número de camadas para estes filmes, a fim de verificar a influência nas propriedades elétricas do material. Porém, devido ao surgimento de trincas com o aumento no número de camadas dos filmes de PET com 1% em mol de Er (Figuras 2.42a e b), realizou-se um acompanhamento no aumento do número de camadas nos filmes de PST e PET, com 2% em mol do aditivo, utilizando-se dois diferentes procedimentos.

No primeiro procedimento manteve-se fixa a primeira velocidade de rotação do *spin coating* de 1000 rpm 3 s^{-1} e aumentou-se a segunda de 3500 rpm 30 s^{-1} para 5000 rpm 30 s^{-1} . Para que com isto, as espessuras de cada uma das camadas depositadas fossem minimizadas, procurando-se reduzir os defeitos produzidos durante o tratamento térmico. Com isto, foram obtidos filmes com 9 camadas, depositados sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

O difratograma obtido por DRX, para o filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas está ilustrado na Figura 2.43. Analisando-se o

difratograma, pode-se observar, que o mesmo apresenta características similares ao filme com 2% em mol Sm com 4 camadas (Figura 2.13a), ou seja, apresenta uma fase PT tetragonal, com texturização nos planos das famílias (001) e (100).

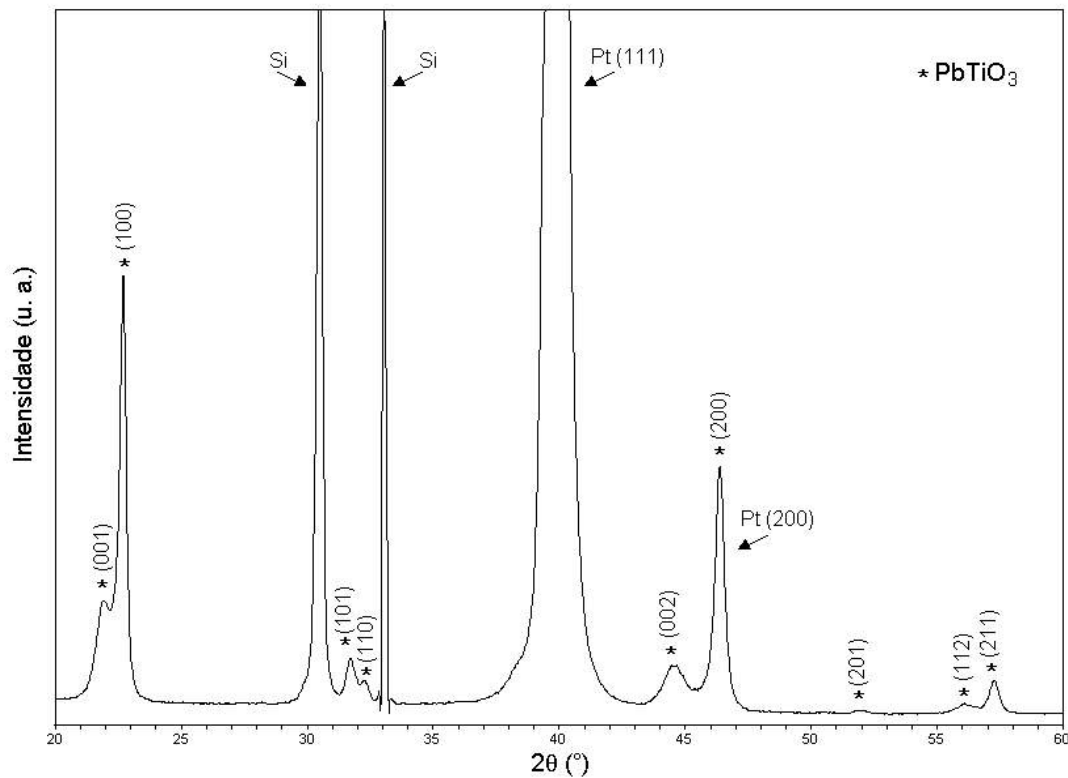


FIGURA 2.43 - Difratograma obtido por DRX do filme de PST com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, depositado sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si, com aumento da velocidade de rotação do *spin coating* e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

A fim de verificar se a presença de 9 camadas nos filmes favoreceu a formação de trincas, o mesmo foi observado no microscópio óptico com um aumento de 100 vezes. A imagem obtida pode ser visualizada na Figura 2.44, em que se pode observar, que o aumento da velocidade de rotação do *spin coating* foi favorável na obtenção de filmes de PST com 2% em mol de Sm com uma superfície homogênea, sem a presença de trincas.

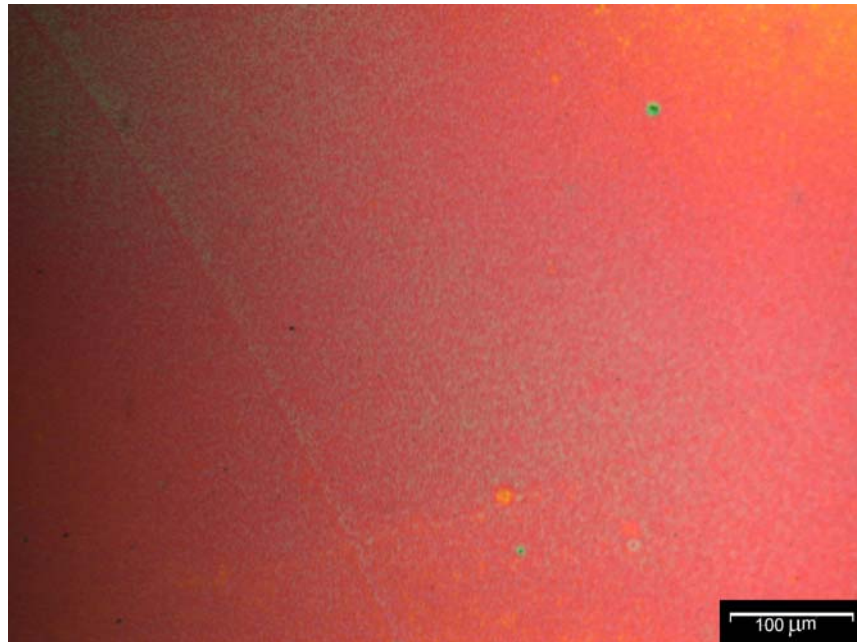


FIGURA 2.44 - Imagem obtida por microscopia óptica para o filme de PST com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, com aumento da velocidade de rotação do *spin coating* e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

Para uma análise comparativa, com a mesma finalidade de evitar a formação de trincas com o aumento do número de camadas, para os filmes de PET com 2% em mol de Er, de maneira análoga ao filme com 2% em mol de Sm, aumentou-se a velocidade de rotação do *spin coating*, utilizando-se as mesmas condições anteriormente descritas para o filme de PST. A Figura 2.45 ilustra o difratograma obtido por DRX para este filme com 9 camadas, em que se pode observar que houve a obtenção da fase PT tetragonal majoritária e uma segunda fase pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Analisando-se o difratograma, observa-se que o pico com 2θ igual a aproximadamente $30,5^\circ$ referente ao Si presente no substrato, coincide com o pico de maior intensidade da fase $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, dificultando então, a identificação da mesma. Porém, pode-se observar um pico em $35,5^\circ$ e um ombro ao lado do pico referente ao plano (102) da fase PT, em $50,8^\circ$, que evidenciam a formação desta fase.

Comparando-se esse difratograma (Figura 2.45), com o obtido para o filme de PST com 2% em mol de Sm, também com 9 camadas (Figura 2.43), pode-se verificar que o filme de PST apresentou-se monofásico, somente com a fase PT tetragonal, além disto, pode-se verificar também, que o filme de PET não apresenta

orientação preferencial, fato que ocorre com o filme de PST nos planos (001) e (100). De acordo com os resultados de DRX como descritos no item 2.4.1, pôde-se observar que o Sm apresenta uma maior solubilidade na matriz do PT que o Er, fato que deve ter favorecido a formação da fase secundária pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). O fato do filme de PET com 9 camadas não se apresentar texturizado, possivelmente se deve à presença desta segunda fase pirocloro indesejável, na estrutura cristalina do material.

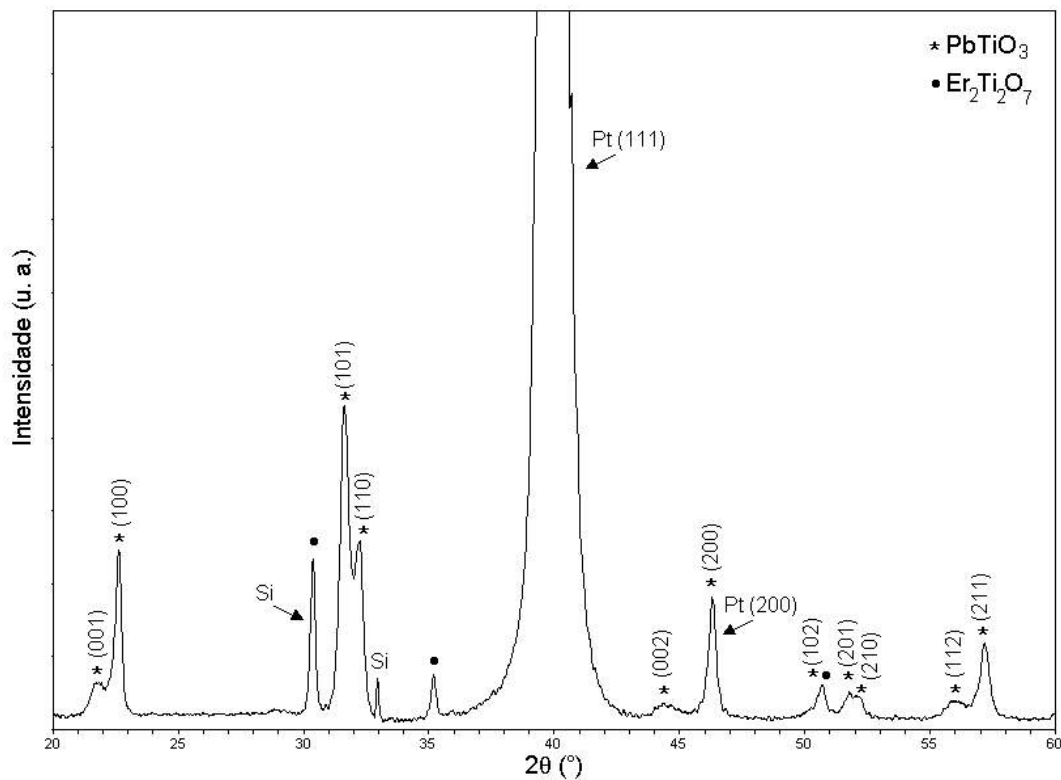


FIGURA 2.45 - Difratograma obtido por DRX do filme de PET com 2% em mol de Er, com 9 camadas, depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com aumento da velocidade de rotação do *spin coating* e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h.

Apesar da formação da fase pirocloro indesejável para o filme de PET, assim como para o de PST com 9 camadas, foi verificado por microscopia óptica que não houve o surgimento de trincas no filme.

De acordo com HUANG et al.⁵⁷, em filmes obtidos pelo processo sol-gel, sendo a deposição dos mesmos realizada por *dip* ou *spin coating*, uma vez alcançada a espessura crítica, antes que o processo de densificação ocorra,

surgirão trincas nos filmes obtidos. Com isto, percebe-se que o tratamento térmico é uma importante variável para evitar o surgimento de trincas nos filmes. Devido a isto, como segundo procedimento utilizado no intuito de evitar a formação de trincas, mantiveram-se as mesmas velocidades de deposição para o filme de PET com 1% em mol Er com 4 camadas, ou seja, 1000 rpm 3 s^{-1} e 3500 rpm 30 s^{-1} e procurou-se aprimorar a etapa de eliminação de material orgânico durante o tratamento térmico. Assim, continuou-se utilizando a taxa de aquecimento de 1°C min^{-1} , mas foram aumentados a temperatura de 300 para 350°C e o tempo de tratamento de 2 para 5 h. Com isto, teve-se o objetivo de eliminar a maior parte de material orgânico possível, na forma de CO e CO_2 . Pois, a eliminação destes gases pode proporcionar a formação de bolhas durante o tratamento térmico, favorecendo então, a formação de defeitos, como o surgimento de trincas. Este fato, já foi discutido anteriormente no item 2.4.2, com base na Figura 2.42b, que ilustra as trincas formadas para o filme com 1% em mol de Er, com 9 camadas.

Com esta otimização na etapa de eliminação do material orgânico, espera-se favorecer a etapa de tratamento térmico para cristalização a 600°C por 2 h, de modo que todo o material orgânico residual tenha sido eliminado. Com isso, foram obtidos filmes de PST com 2% em mol de Sm apresentando 7 e 9 camadas, depositados sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100). A Figura 2.46 ilustra os difratogramas obtidos por DRX para estes filmes. Observando-se os difratogramas, verifica-se que foram obtidos filmes cristalinos com a fase PT com baixa tetragonalidade, o que pode ser facilmente observado, considerando-se somente os picos dos planos (001) e (110), que não estão presentes na fase PT cúbica. Este fato indica que o aumento na temperatura e tempo de tratamento térmico para a eliminação de material orgânico, favorece o início da transição do material para a fase cúbica. Característica que pode ser verificada, comparando-se os difratogramas dos filmes com 2% em mol de Sm com 4 camadas (Figura 2.13a) e 9 camadas (Figura 2.43), que se apresentam com estrutura tetragonal. Pode-se verificar também, que houve um aumento na texturização na direção do plano (100) das amostras com o aumento do número de camadas.

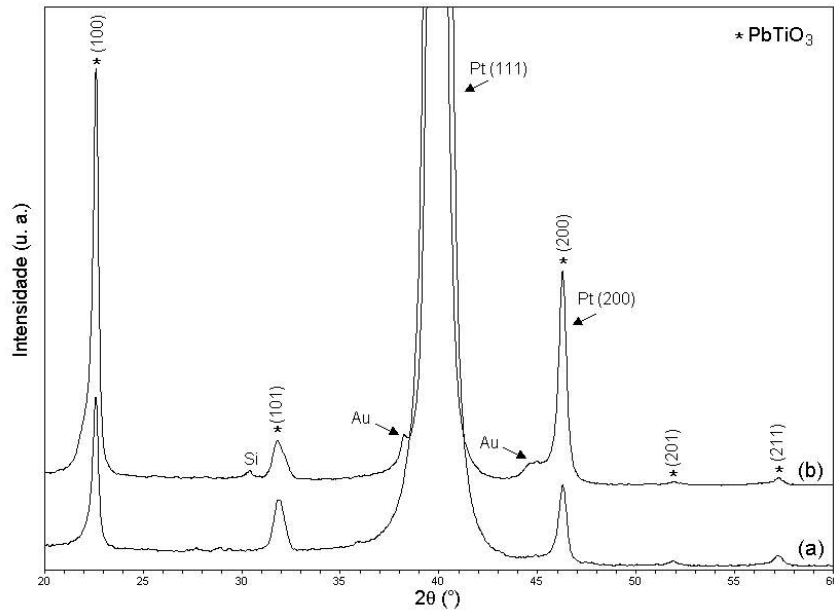


FIGURA 2.46 - Difratomogramas obtidos por DRX dos filmes de PST com 2% em mol de Sm, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b).

Para verificar a formação de trincas, os filmes de PST com 2% em mol de Sm com 7 e 9 camadas foram analisados por microscopia óptica com um aumento de 100 vezes. Em ambos os casos, não foram verificadas a formação das mesmas. A Figura 2.47 ilustra a imagem obtida para o filme com 9 camadas, em que se pode observar alguns pontos da região onde houve uma maior eliminação de material orgânico, mas apesar disto, a formação de trincas não foi favorecida.

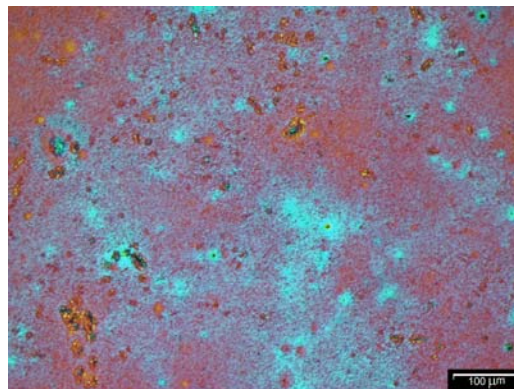


FIGURA 2.47 - Imagem obtida por microscopia óptica para o filme de PST com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 350°C por 5 h e 600°C por 2 h.

Obtiveram-se também, filmes de PET com 2% em mol de Er com o prolongamento da etapa de eliminação de material orgânico, assim como a realizada para os filmes com 2% em mol de Sm. Para isto, foram utilizadas as mesmas condições anteriormente descritas, ou seja, foram obtidos filmes apresentando 7 e 9 camadas, depositados a 1000 rpm 3 s^{-1} e 3500 rpm 30 s^{-1} sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100), com um tratamento térmico de 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Os resultados obtidos por DRX para esses filmes estão ilustrados na Figura 2.48, analisando-se os difratogramas, pode-se observar que foi obtida a fase PT tetragonal, fato que difere dos difratogramas obtidos para os filmes com 2% em mol de Sm nas mesmas condições, que apresentam a fase PT com baixa tetragonalidade (Figura 2.46). O fato dos filmes de PST apresentarem-se com uma estrutura com menor tetragonalidade, quando comparados aos filmes de PET, se deve possivelmente à presença da fase secundária pirocloro (Er₂Ti₂O₇), encontrada para estes e que não foi observada para os filmes de PST.

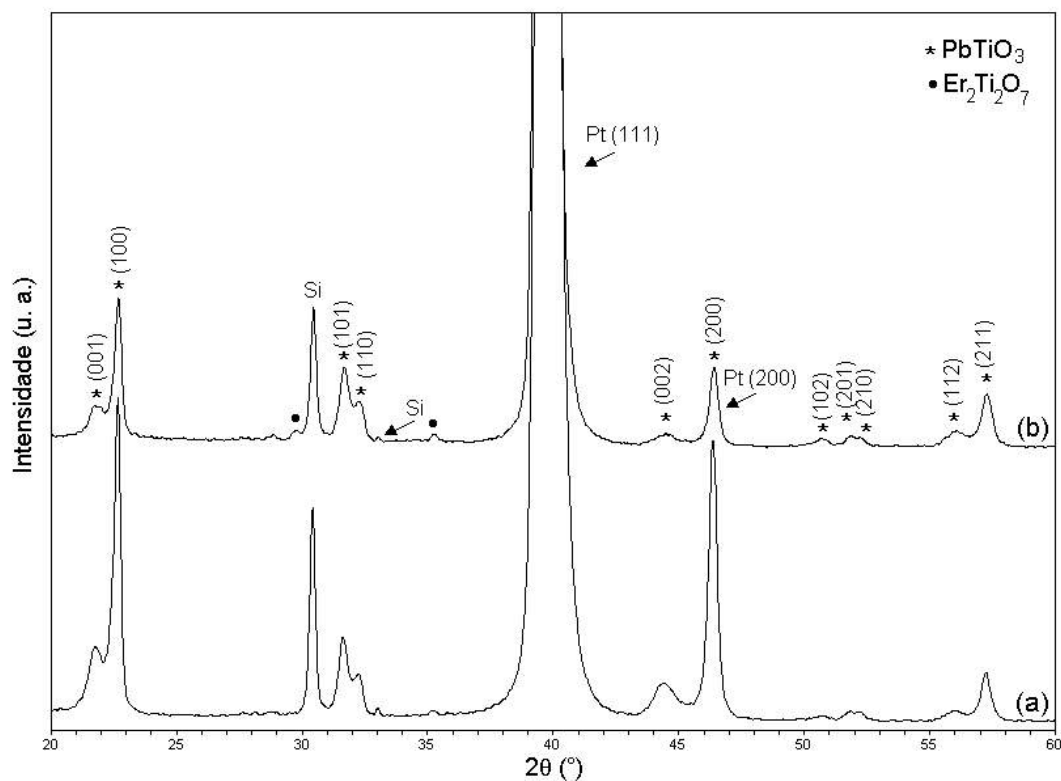


FIGURA 2.48 - Difratogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b).

Outro fator que difere quando comparados os difratogramas das Figuras 2.46 e 2.48 é que para os filmes de PST há um aumento da texturização, quando há um aumento no número de camadas de 7 para 9, já para os filmes de PET, observa-se que há uma diminuição da texturização com o aumento do número de camadas.

Observando-se os difratogramas dos filmes de PET (Figura 2.48), pode-se verificar a presença da fase secundária pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), que é mais evidenciada para o filme com 9 camadas. Este fato concorda com os resultados de DRX obtidos para o filme de PET com 9 camadas (Figura 2.45), que foi obtido com um aumento da velocidade de rotação do *spin coating*, que também apresenta esta fase secundária e não se encontra texturizado. Com isto, pode-se concluir, que a formação da fase pirocloro é favorecida com o aumento do número de camadas e conseqüentes tratamentos térmicos. Pode-se verificar também, que a presença da mesma inibe o aumento da texturização dos filmes, já que o filme com 7 camadas, apresenta uma texturização superior ao filme com 9 camadas. A dependência do tratamento térmico, no surgimento da fase pirocloro indesejável foi verificada por CALZADA et al.¹⁰⁸, para filmes de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$. Estes autores observaram, que a concentração desta fase pirocloro, aumenta com a diminuição da taxa de aquecimento empregada, ou seja, aumenta com o maior tempo de permanência no forno durante o tratamento térmico dos filmes. Fato, que concorda com os resultados obtidos no presente trabalho para os filmes de PET.

Aplicou-se a Equação 2.7, a partir dos dados dos difratogramas obtidos (Figuras 2.46 e 2.48). O estudo da texturização dos filmes foi realizado na direção do eixo **a**, ou seja, para o pico da família (100). Este estudo não foi realizado na direção do eixo **c**, pois para os filmes de PST, devido ao início da transição de fase tetragonal para cúbica, não foi possível identificar com precisão o pico referente ao plano (001), não sendo possível realizar uma análise comparativa para os filmes de PET e PST como desejado.

Com isso, $I(h_1k_1l_1)$ é igual à intensidade do pico do plano (100), pois este pico é mais intenso, que o referente ao plano (200), além do que, este último coincide com um dos picos do substrato (Pt), o que o inviabiliza para este estudo, como já discutido no item 2.4.1. Para $I(h_2k_2l_2)$, utilizou-se a intensidade do pico de maior intensidade da fase PbTiO_3 na ausência de texturização, de acordo com a ficha cristalográfica, ou seja, a intensidade do pico do plano (101). Os resultados de grau

de texturização de acordo com o número de camadas para os filmes de PST e PET, em relação à intensidade do pico (101), estão representados na Tabela 2.6.

Como pode ser verificado pela Tabela 2.6, ambos os filmes de PET e PST, encontram-se altamente texturizados na direção do eixo **a**. Para os filmes de PST, observa-se que o efeito da introdução do Sm na matriz do PT, somado ao aumento do número de camadas de 7 para 9, tende a aumentar a texturização de 75 até um valor de 92%. Para os Filmes de PET, observa-se que os filmes também estão texturizados, porém ocorre uma diminuição no grau de texturização de 81 para 67%, com o aumento do número de camadas de 7 para 9. Esta texturização na direção do eixo **a** com a introdução dos respectivos dopantes (Sm ou Er), pode ser explicada, pelo fato do substrato platina apresentar uma estrutura cúbica com valores de parâmetros de rede iguais a 3,923 Å e o PT apresentar valores de parâmetros **a = b** de 3,899 Å em sua fase tetragonal e de 3,961 Å na fase cúbica, sendo que, em ambas as fases (tetragonal ou cúbica) os valores se encontram próximos ao da platina.

TABELA 2.6 - Valores de grau de texturização na direção do eixo **a** para os filmes de PET e PST com 2% em mol do aditivo (Er ou Sm), de acordo com o número de camadas depositadas.

Número de camadas	Grau de texturização (%)	
	PET	PST
7	81	75
9	67	92

O fato da texturização aumentar com o número de camadas para os filmes de PST, pode ser atribuída, devido aos mesmos apresentarem baixa tetragonalidade, o que faz com que o parâmetro de rede **a**, se torne ainda mais próximo do parâmetro da platina que na fase PT tetragonal. Com o aumento do número de camadas, ocorre também o aumento do número de tratamentos térmicos dos filmes, o que pode vir a favorecer então, este aumento da texturização.

Para o caso dos filmes de PET, a diminuição do grau de texturização com o aumento do número de camadas, possivelmente pode ser atribuída à presença da fase pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), que de acordo com os resultados de DRX (Figura 2.48),

parece ser favorecida com o aumento do número de camadas e com o conseqüente aumento nos ciclos de tratamentos térmicos. Com o aumento do número de camadas, a cada camada nova acrescentada, há uma interferência da camada anterior. Esta fase pirocloro, que apresenta uma estrutura cúbica com parâmetros de rede iguais a 10,076 Å, que são muito maiores que o da platina, devem estar prejudicando a texturização na direção do eixo *a*, causando a diminuição da mesma.

Os filmes de PET com 7 e 9 camadas, obtidos com prolongamento da etapa de eliminação de material orgânico foram analisados por microscopia óptica e assim como os de PST (Figura 2.47) obtidos nas mesmas condições e com o mesmo número de camadas, pôde-se observar que não houve a formação de trincas. Com isso, verifica-se que as condições utilizadas para a eliminação do material orgânico foram eficientes quanto a evitar a formação de trincas como desejado, porém para os filmes de PET houve o favorecimento da formação da fase pirocloro ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), indesejável neste trabalho.

Caracterização Morfológica

Na Figura 2.50 pode-se verificar a análise da seção transversal do filme com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, cuja velocidade de deposição do *spin coating* foi aumentada de 3500 rpm 30 s⁻¹ para 5000 rpm 30 s⁻¹. Pode-se observar que ao invés de um aumento na espessura do filme com a variação de 4 (Figura 2.49) para 9 camadas, houve uma diminuição da espessura, em que a mesma passou respectivamente de 247 para 194 nm. Como os filmes foram obtidos a partir da mesma solução precursora, com viscosidade de aproximadamente 15 cP e foram submetidos ao mesmo tratamento térmico de respectivamente 300 e 600°C por 2 h, esta diminuição da espessura pode ser atribuída ao aumento da velocidade de rotação do *spin coating*, que minimizou a espessura de cada camada depositada de tal modo, que mesmo com 9 camadas de deposição, não foi possível obter uma espessura superior à do filme com 4 camadas utilizando a rotação inferior.

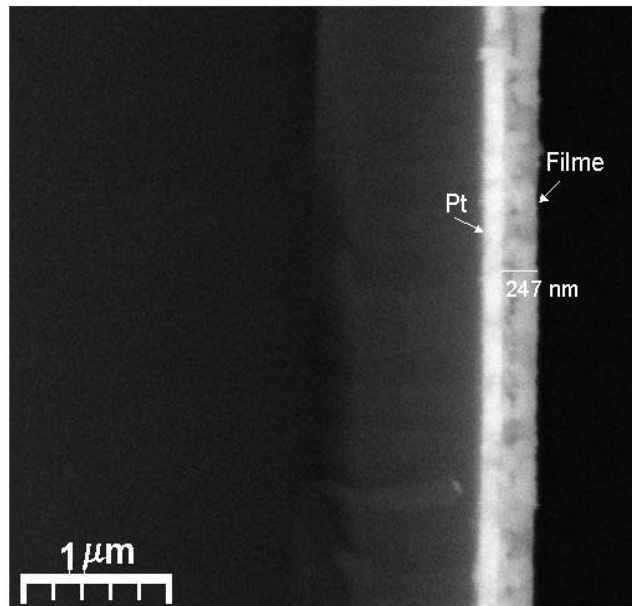


FIGURA 2.49 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com velocidades de deposição de 1000 rpm 3 s⁻¹ e 3500 rpm 30 s⁻¹, tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h.

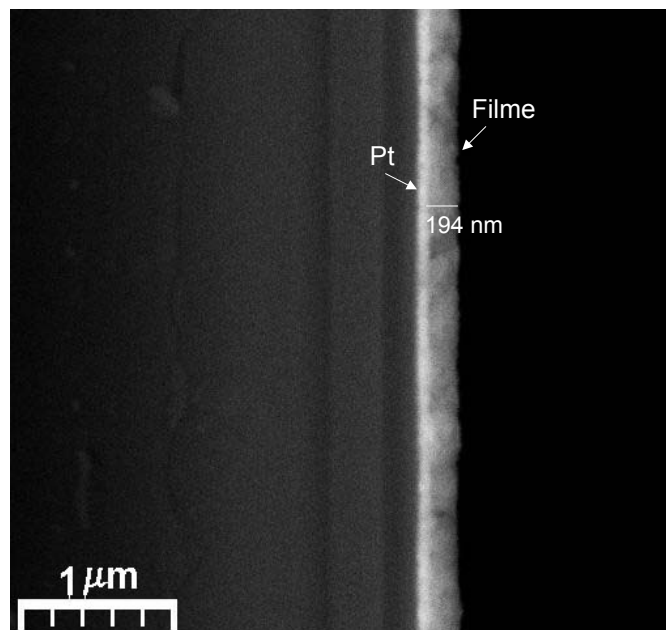


FIGURA 2.50 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas, depositado em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si com aumento da velocidade de rotação do *spin coating* e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h.

Para os filmes de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 7 e 9 camadas, utilizando-se o procedimento do aumento da temperatura e do tempo de eliminação de material orgânico, passando de 300°C por 2 h para 350°C por 5 h, pela análise da seção transversal por MEV das respectivas Figuras 2.51a e b, pode-se observar que o filme com 7 camadas apresenta uma espessura de 140 nm e o filme com 9 camadas apresenta 176 nm, ambas as espessuras inferiores ao filme com a mesma adição de Sm, com 4 camadas que apresenta 247 nm. Pode-se verificar que também neste caso, não foi possível a obtenção de um aumento na espessura dos filmes a um valor superior ao de 4 camadas, alterando-se as condições de tratamento térmico dos mesmos.

Considerando-se que os filmes foram obtidos nas mesmas condições de deposição que o filme com 4 camadas de Sm, ou seja, a partir de uma solução com viscosidade de 15 cP e com velocidades de deposição de 1000 rpm 3 s^{-1} e 3500 rpm 30 s^{-1} , a diminuição da espessura deve estar relacionada à etapa de eliminação de material orgânico que passou de 300°C por 2 h para o filme com 4 camadas, para 350°C por 5 h para estes filmes com 7 e 9 camadas. Como pôde ser verificado pelos resultados de DRX (Figura 2.13a) para o filme com 4 camadas, este se encontra altamente tetragonal, ao passo que os difratogramas dos filmes com 7 e 9 camadas (Figuras 2.46a-b), mostram que o material encontra-se com baixa tetragonalidade. Com isto, pode-se observar, que o efeito do dopante na transição de fase tetragonal para cúbica foi mais eficiente para os filmes com 7 e 9 camadas e este fato, conseqüentemente diminuiu a anisotropia do material, favorecendo então, a densificação do mesmo, que tem influência direta na diminuição da espessura do filme. Esta diminuição da tetragonalidade para os filmes obtidos, possivelmente pode ser explicada pela otimização da etapa de tratamento térmico, durante a eliminação de material orgânico, que por proporcionar um tempo maior de tratamento térmico, possibilitou que a influência do Sm na rede cristalina do PT fosse otimizada em relação à diminuição da tetragonalidade dos filmes.

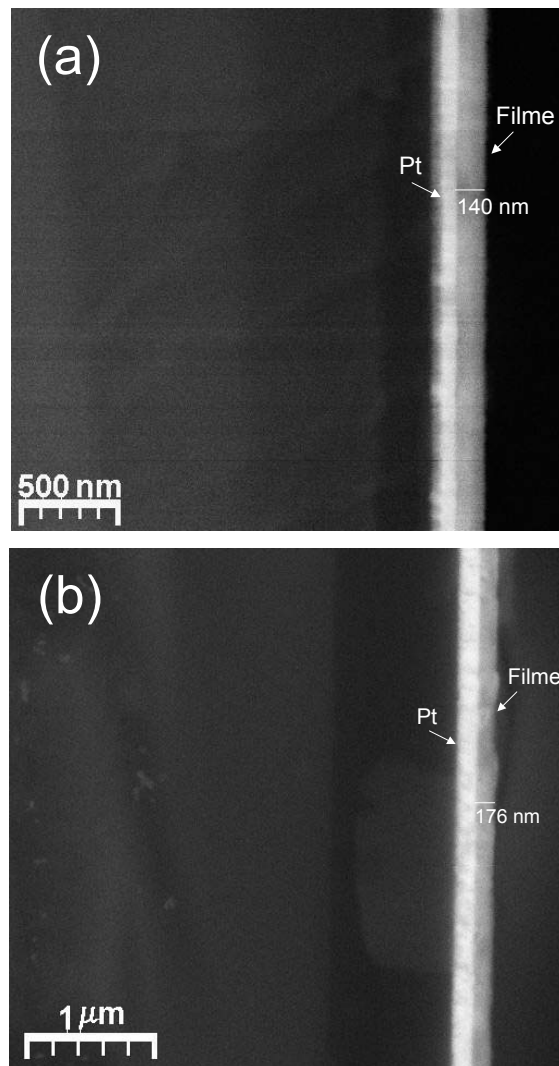


FIGURA 2.51 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PST com 2% em mol de Sm, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b).

Na Figura 2.52 pode-se verificar a imagem obtida por AFM do filme com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, cuja velocidade de deposição do *spin coating* foi aumentada de 3500 rpm 30 s⁻¹ para 5000 rpm 30 s⁻¹. Este filme apresenta um tamanho médio de grãos de 71,4 nm, quando comparado ao obtido para o filme com 4 camadas, que foi de 90,9 nm, pode-se verificar que houve uma diminuição dos mesmos. Esta diminuição, pode estar relacionada ao aumento da velocidade do *spin coating*. Devido a este aumento de velocidade, as camadas adicionadas foram

menos espessas, quando comparadas ao filme com 4 camadas em que teve uma velocidade menor de deposição. Sendo obtido camadas menos espessas, pode ter ocorrido uma melhor acomodação dos grãos, com preenchimento de poros das camadas inferiores e conseqüentemente uma melhor densificação, como pode ser visualizado pela micrografia obtida por MEV deste material (Figura 2.50). A rugosidade obtida para o filme com 9 camadas foi de 5,5 nm, valor próximo ao obtido para o filme com 4 camadas que foi de 5,4 nm. PONTES et al.¹⁴ obtiveram filmes de PT puro com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, pelo método dos precursores poliméricos. Este filme foi tratado termicamente a 500°C por 4 h e apresentou uma espessura de 380 nm, apresentando tamanhos de grão na ordem de 110 a 120 nm e uma rugosidade de 3,4 nm. Comparando-se estes valores ao do filme de PST com 2% em mol de Sm, com 4 camadas e uma espessura de 247 nm, pode-se verificar que os valores de tamanho médio de grãos se encontram próximos ao deste filme que foi de 90,89 nm, porém a rugosidade se encontra em um valor mais elevado de 5,4 nm.

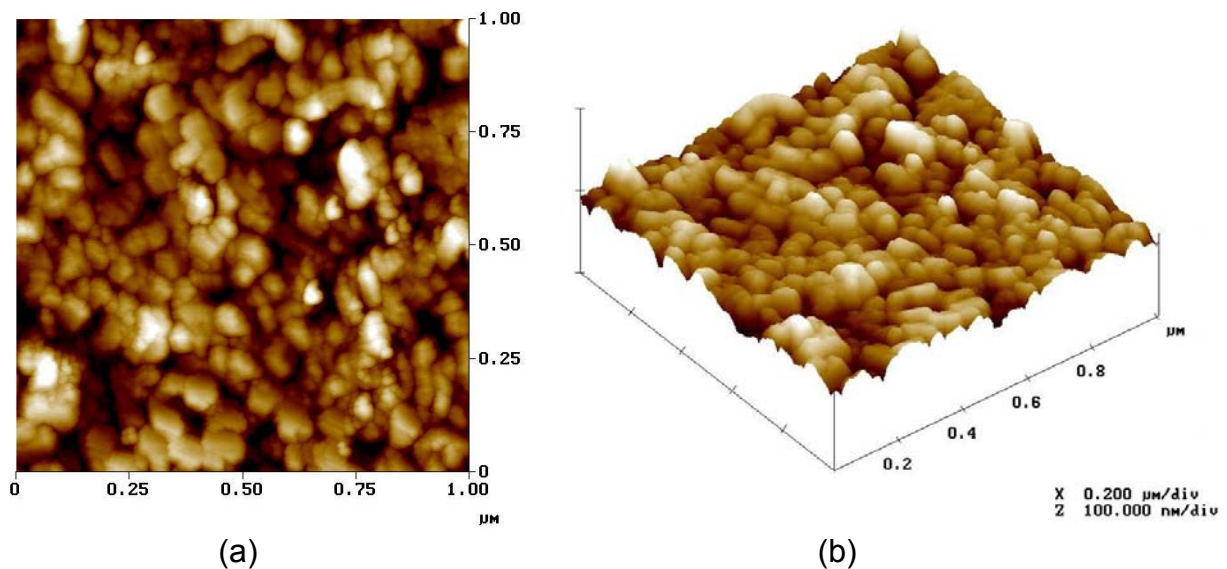


FIGURA 2.52 - Imagens obtidas por AFM do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas, sendo depositado com aumento da velocidade de rotação do *spin coating* e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

Para os filmes de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 7 e 9 camadas, utilizando-se o procedimento da otimização de eliminação de material orgânico, passando de 300°C por 2 h para 350°C por 5 h, pelas imagens de AFM das respectivas Figuras 2.53 e 2.54, pôde-se observar que o filme com 7 camadas apresenta um tamanho médio de grãos de 79,4 nm, enquanto o filme com 9 camadas apresenta um valor de 111,7 nm. Este aumento do tamanho médio de grãos com o aumento do número de camadas de 7 para 9, pode ser atribuído ao fato do filme com 9 camadas ter sido submetido a mais etapas de tratamento térmico, já que a cada camada adicionada, o filme foi submetido a um novo ciclo de tratamento, favorecendo então, o crescimento de grãos. A rugosidade, também aumentou com o aumento do número de camadas de 7 para 9, passando de 5,0 nm para 7,1 nm, isto pode ser explicado, pelo aumento do tamanho médio de grãos, sendo que, a cada nova camada, há a interferência dos defeitos da camada inferior, como poros ou grãos que não estão distribuídos de uma maneira homogênea ao longo do substrato, que acabam influenciando na nova camada adicionada, aumentando sua rugosidade.

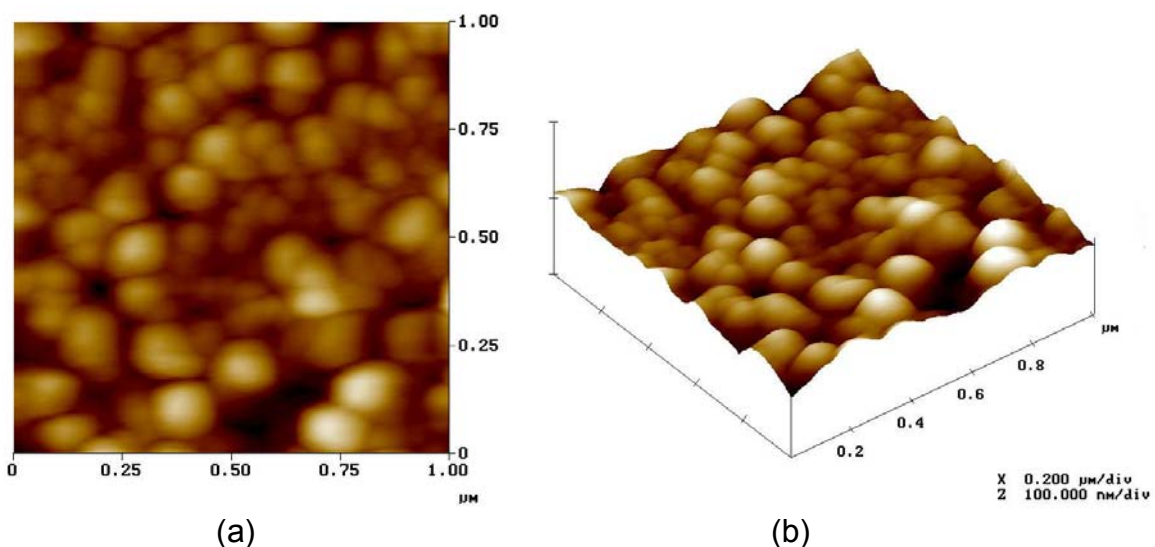


FIGURA 2.53 - Imagens obtidas por AFM do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 7 camadas e tratado termicamente a 350°C por 5 h (otimização da eliminação do material orgânico) e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

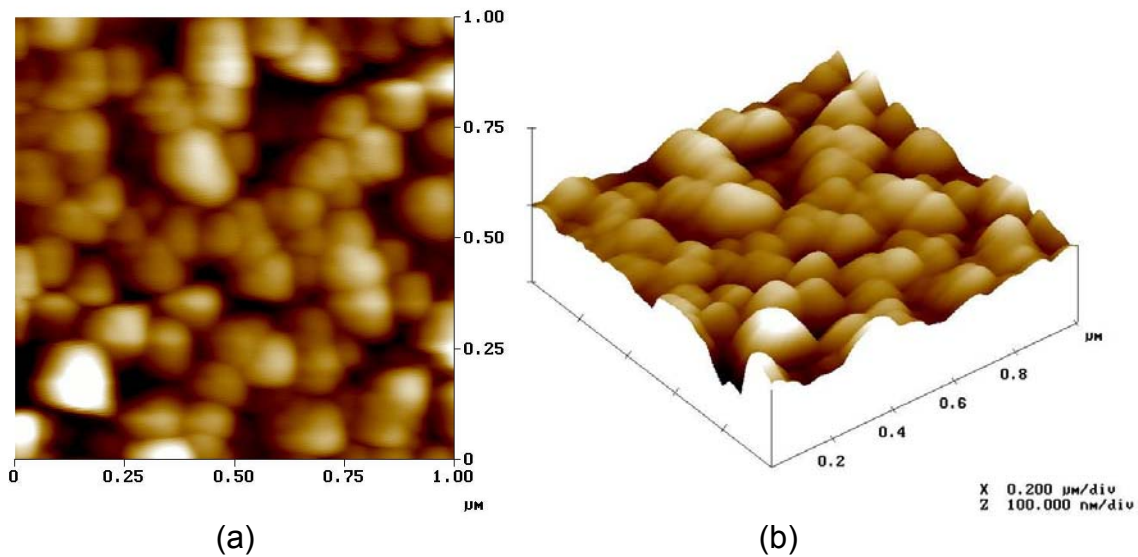


FIGURA 2.54 - Imagens obtidas por AFM do filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas e tratados termicamente a 350°C por 5 h (otimização da eliminação do material orgânico) e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

Caracterização Elétrica

A Figura 2.55 ilustra a constante dielétrica em função da frequência para o filme com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, denominado nos textos seguintes de 2-PST, cuja velocidade de deposição do *spin coating* foi aumentada de 3500 rpm 30 s⁻¹ para 5000 rpm 30 s⁻¹. Pode-se verificar que para a frequência de 100 kHz, este filme apresenta uma constante dielétrica igual a 59,00 e uma perda dielétrica de 0,14.

Na Figura 2.56 está ilustrado o comportamento da constante dielétrica em função da frequência para os filmes de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas, utilizando-se o procedimento do aumento da temperatura e do tempo de eliminação de material orgânico, passando de 300°C por 2 h para 350°C por 5 h, denominado nos textos seguintes de 2-PSTor. Pode-se verificar que este filme apresenta uma constante dielétrica a 100 kHz de apenas 0,66 e uma alta perda dielétrica de 0,34. Comparando-se estes resultados com os obtidos para o filme 2-PST, verifica-se que houve uma diminuição brusca do valor da constante dielétrica. Observa-se que para ambos os filmes (Figuras 2.55 e 2.56), há o efeito de cargas

espaciais na interface filme/eletrodo, devido aos altos valores de perda dielétrica para baixas frequências.

Analisando-se os gráficos C-V para os filmes 2-PST e 2-PSTor, respectivamente Figuras 2.57a e b, observa-se que para o filme 2-PSTor (Figura 2.57b), começa haver uma sobreposição das curvas, quando comparadas às obtidas para o filme 2-PST, indicando que o material está iniciando a sua passagem de ferrelétrico para paraelétrico. Fato, que concorda com os resultados de DRX para estes filmes (Figuras 2.43 e 2.46), que mostram que enquanto o filme 2-PST está tetragonal, o filme 2-PSTor está com baixa tetragonalidade, iniciando a transição para a fase cúbica. Com isto, pode-se concluir que a diminuição da constante dielétrica para o filme 2-PSTor é atribuída ao início da perda de suas propriedades ferrelétricas.

Essa diminuição da constante dielétrica, ocasionada pelo início da perda da propriedade ferrelétrica do material, concorda com os resultados obtidos para os filmes 1-PST e 10-PST, que apresentam o mesmo comportamento.

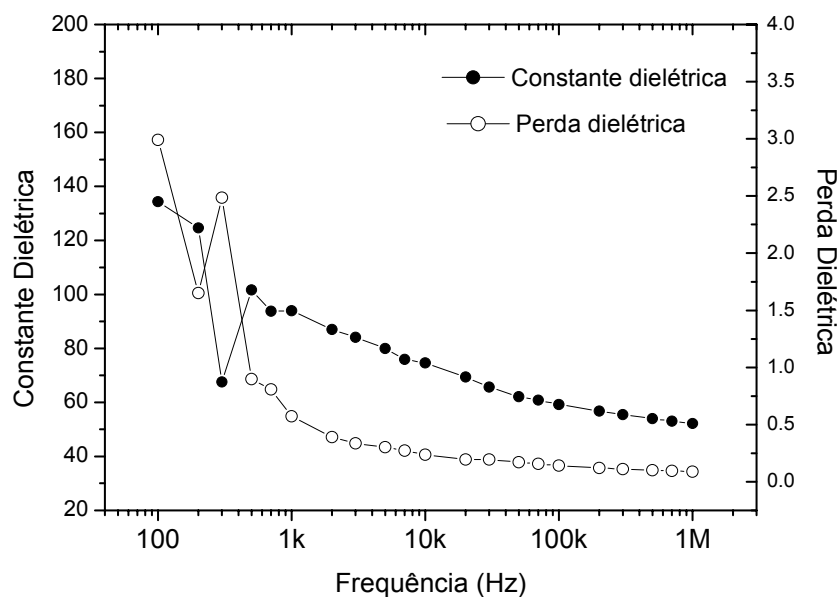


FIGURA 2.55 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para o filme de PST com 2% em mol de Sm (2-PST), com 9 camadas depositadas com aumento de velocidade de rotação do *spin coating*.

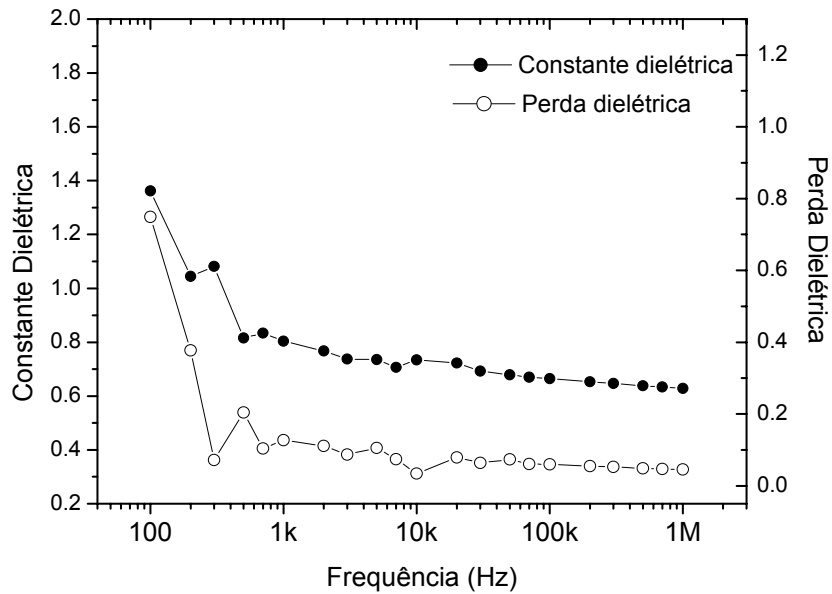


FIGURA 2.56 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para o filme de PST com 2% em mol de Sm (2-PSTor), com 9 camadas, obtido com a otimização da etapa de eliminação de material orgânico.

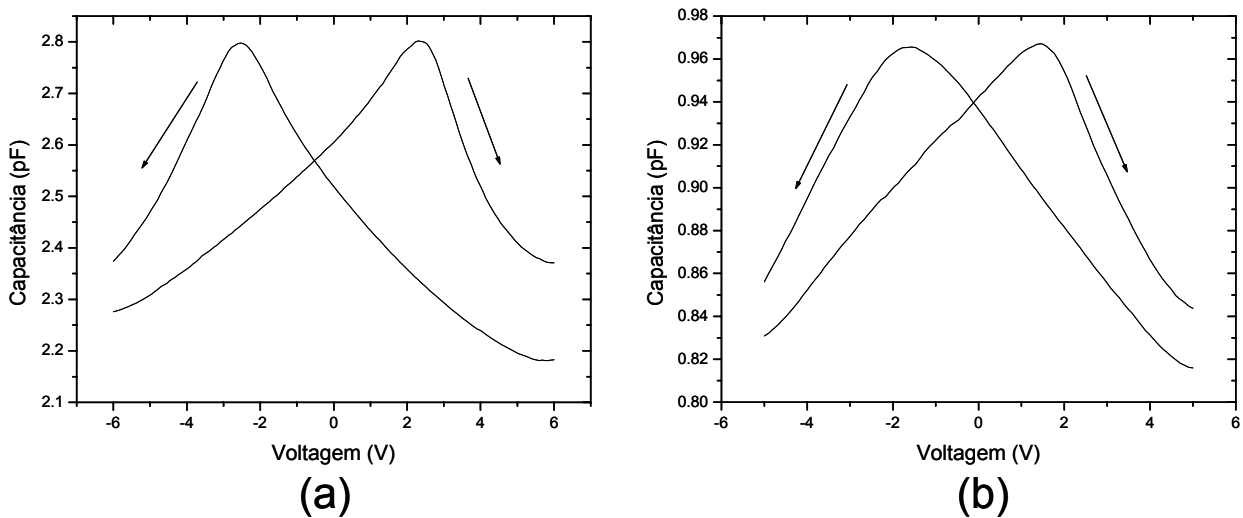
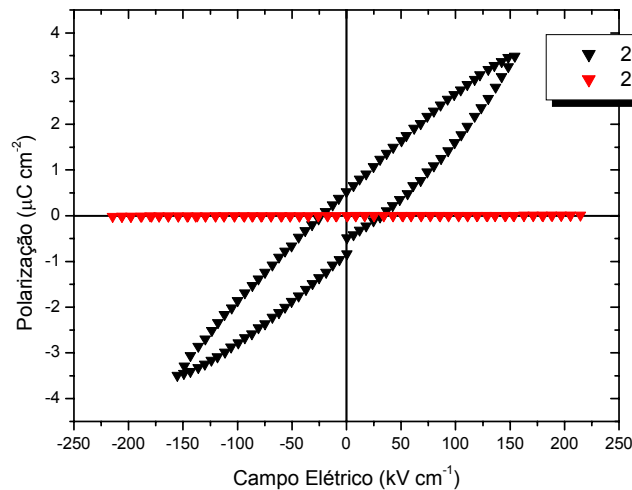


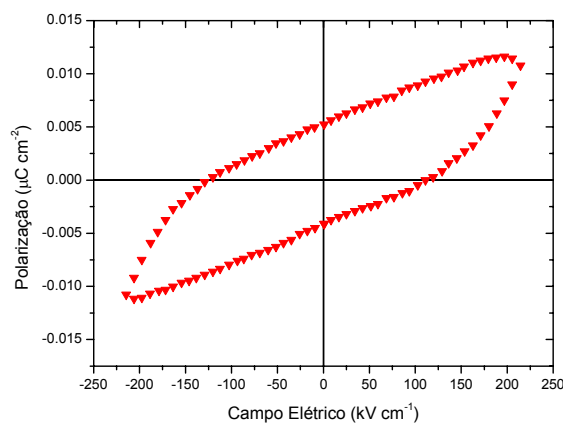
FIGURA 2.57 - Capacitância em função da voltagem para os filmes: 2-PST em (a) e 2-PSTor em (b).

Na Figura 2.58a pode-se verificar a histerese obtida para o filme com 2% em mol de Sm, com 9 camadas, cuja velocidade de deposição do *spin coating* foi aumentada de 3500 rpm 30 s⁻¹ para 5000 rpm 30 s⁻¹, denominado de 2-PST. Os valores de polarização remanescente (P_r) e de campo coercivo (E_c) para este filme

foram respectivamente iguais a $0,54 \mu\text{C cm}^{-2}$ e $22,38 \text{ kV cm}^{-1}$. A medida de polarização em função do campo elétrico para o filme de PST com 2% em mol de Sm, apresentando 9 camadas, utilizando-se a etapa de otimização de eliminação de material orgânico, denominado de 2-PSTor, também pode ser visualizado na Figura 2.58a. Comparando-se as histereses obtidas, pode-se verificar que a referente ao filme 2-PSTor está menos pronunciada, apresentando baixos valores de escala. Devido a isto, a mesma foi ampliada e pode ser verificada mais detalhadamente na Figura 2.58b. Este fato, concorda com o resultado das curvas de C-V destes filmes (Figura 2.57), que mostram que o filme 2-PSTor está iniciando a sua transição para paraelétrico. Como esperado, o valor de polarização remanescente (P_r) deste filme diminuiu, quando comparado ao do filme 2-PST, sendo respectivamente igual a $0,0052 \mu\text{C cm}^{-2}$.



(a)



(b)

FIGURA 2.58 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes 2-PST e 2-PSTor em (a) e 2-PSTor ampliado em (b).

Caracterização Morfológica

Com a finalidade de verificar a espessura do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir de uma solução com viscosidade de 15 cP, com a deposição de 4 camadas, sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹, realizou-se a caracterização do mesmo por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise da seção transversal do filme foi realizada utilizando-se elétrons retroespalhados e a micrografia obtida está ilustrada na Figura 2.59. Nesta figura, observa-se uma camada mais clara pertencente à platina, que é um dos componentes do substrato, seguida de outra camada que é a do filme fino. Pode-se observar, que o filme obtido, apresenta uma espessura igual a 388 nm.

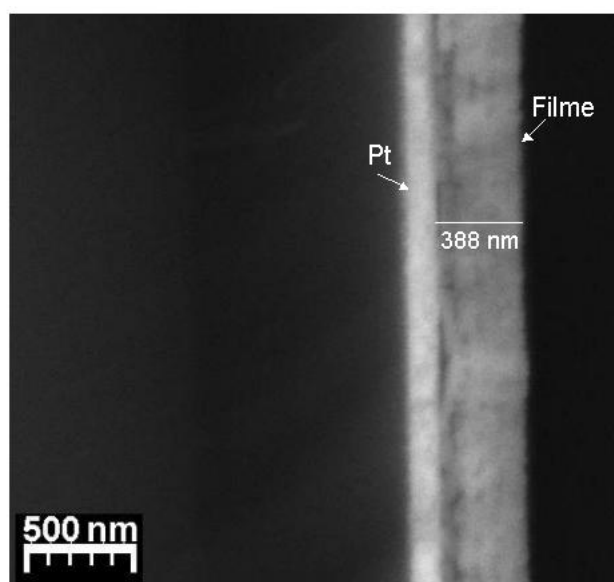


FIGURA 2.59 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PET com 2% e mol de Er, obtido a partir de uma solução com viscosidade de 15 cP, com 4 camadas, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

No intuito de verificar a influência do aumento do número de camadas na espessura dos filmes, realizou-se caracterização por MEV, da análise da seção transversal dos filmes de PET com 2% em mol de Er, apresentando 7 e 9 camadas, utilizando-se o procedimento do aumento da temperatura e do tempo de eliminação de material orgânico, passando de 300°C por 2 h para 350°C por 5 h, sendo

submetidos à cristalização a 600°C por 2 h. Pela análise da seção transversal obtida por MEV das respectivas Figuras 2.60a e b, pode-se observar que o filme com 7 camadas apresenta uma espessura de 776 nm e o filme com 9 camadas apresenta 917 nm, ambas as espessuras superiores ao filme com a mesma adição de Er com 4 camadas que apresenta 388 nm (Figura 2.59).

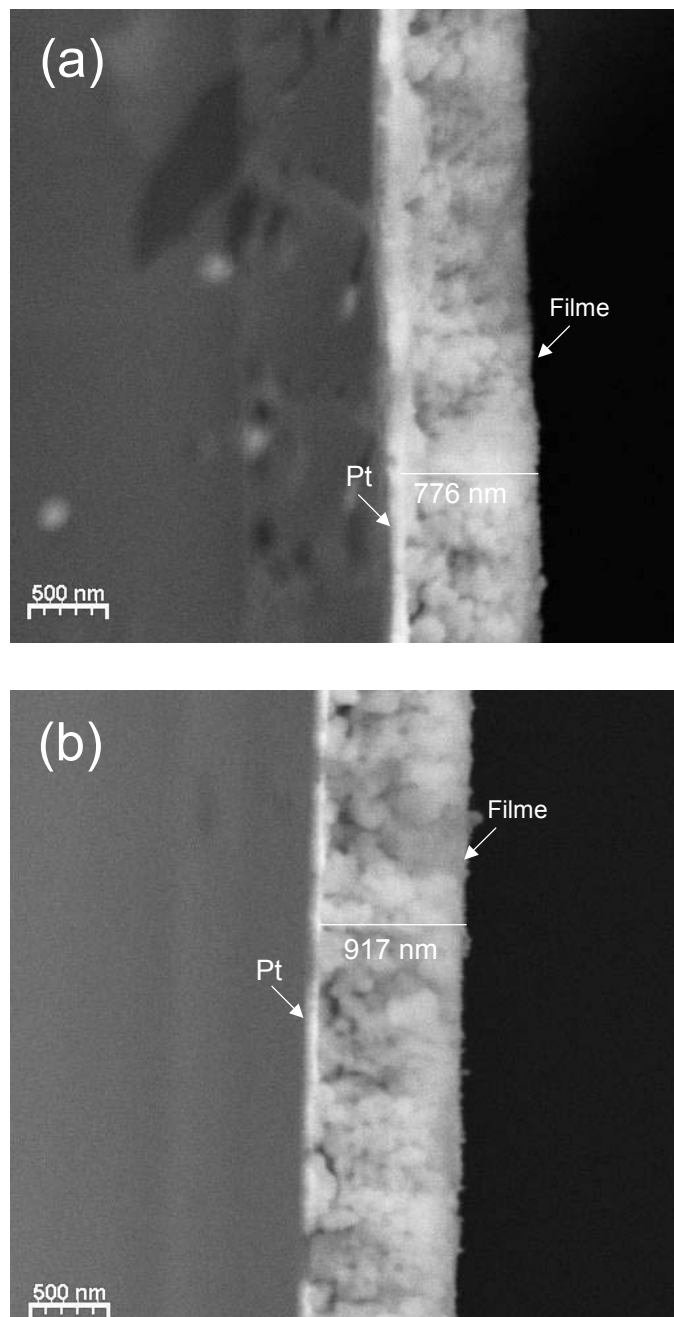


FIGURA 2.60 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 350°C por 5 h e 600°C por 2 h. Apresentando 7 camadas em (a) e 9 em (b).

Considerando-se esse aumento da espessura com o aumento do número de camadas de 7 para 9 e o fato de que a cada nova camada, há a interferência dos defeitos da camada inferior, como poros ou grãos que não estão distribuídos de uma maneira homogênea ao longo do substrato, que acabam influenciando na nova camada adicionada, podem resultar em uma piora na homogeneidade do filme ao longo do substrato, como pode ser verificado pelas micrografias com o aumento de 7 para 9 camadas (Figuras 2.60a e b). Com isto, pretende-se verificar a influência da espessura nas propriedades dielétricas e ferrelétricas dos filmes finos, verificando-se assim, as melhores condições de obtenção dos mesmos.

Os resultados de MEV para os filmes obtidos com 2% em mol de Er, com 9 camadas, utilizando-se o procedimento do aumento da velocidade de rotação do *spin coating* está ilustrado na Figura 2.61. Nesta figura, pode-se verificar a análise da seção transversal deste filme, obtido a partir de uma solução com viscosidade de 15 cP, cuja velocidade de deposição do *spin coating* foi aumentada de 3500 rpm 30 s^{-1} para 5000 rpm 30 s^{-1} . Considerando-se o filme com 4 camadas na mesma dopagem (Figura 2.59) pode-se observar, que como esperado, houve um aumento na espessura do filme com a variação de 4 para 9 camadas, sendo que a mesma passou respectivamente de 247 para 829 nm.

Como ambas as tentativas de aumentar as espessuras dos filmes foram satisfatórias, tanto com a etapa de otimização de eliminação de material orgânico, como com o aumento da velocidade de rotação do *spin coating* e os filmes foram obtidos a partir da mesma solução precursora, com viscosidade de aproximadamente 15 cP, sendo submetidos ao mesmo tratamento térmico de respectivamente 300 e 600°C por 2 h, será possível realizar uma análise comparativa para verificar se este aumento na espessura dos filmes é eficaz em suas propriedades elétricas. Com isto, será possível optar pelas condições que sejam mais eficientes nos objetivos desejados, ou seja, um filme com boa constante dielétrica e propriedades ferrelétricas satisfatórias.

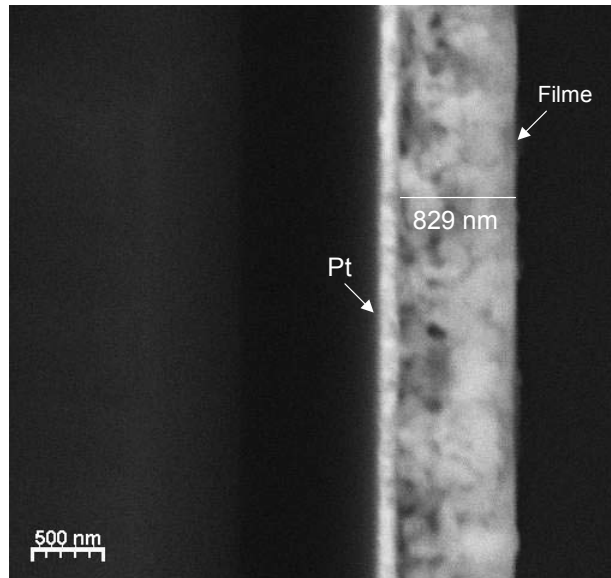


FIGURA 2.61 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PET com 2% em mol de Er, apresentando 9 camadas, com aumento da velocidade de rotação do *spin coating*, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h.

Para os filmes de PET com 2% em mol de Er, apresentando 7 e 9 camadas, utilizando-se o procedimento de otimização da eliminação de material orgânico, passando de 300°C por 2 h para 350°C por 5 h, pelas respectivas imagens de AFM (Figuras 2.62 e 2.63), pode-se observar que o filme com 7 camadas apresenta um tamanho médio de grãos de 52,0 nm, enquanto o filme com 9 camadas apresenta um valor de 49,8 nm. Pode-se verificar que não houve uma variação significativa do tamanho de grãos para estes filmes, fato que discorda dos resultados obtidos para os filmes de PST nas mesmas condições, em que houve um aumento do tamanho médio de grãos com o aumento do número de camadas de 7 para 9. Como para os filmes de PST não foi encontrada a presença de fase secundária pelos resultados de DRX (Figura 2.46) e já, para os filmes de PET houve a formação da fase minoritária pirocloro (Er₂Ti₂O₇), como pode ser observado pelos difratogramas obtidos para estas amostras (Figura 2.48), pode-se considerar que a presença desta fase pirocloro, inibiu o crescimento de grãos com o aumento do número de camadas. Os valores de rugosidade para estas amostras estão próximos, sendo que, para o filme com 7 camadas obteve-se uma rugosidade de 9,5 nm e para o filme com 9 camadas obteve-se o valor de 8,6 nm.

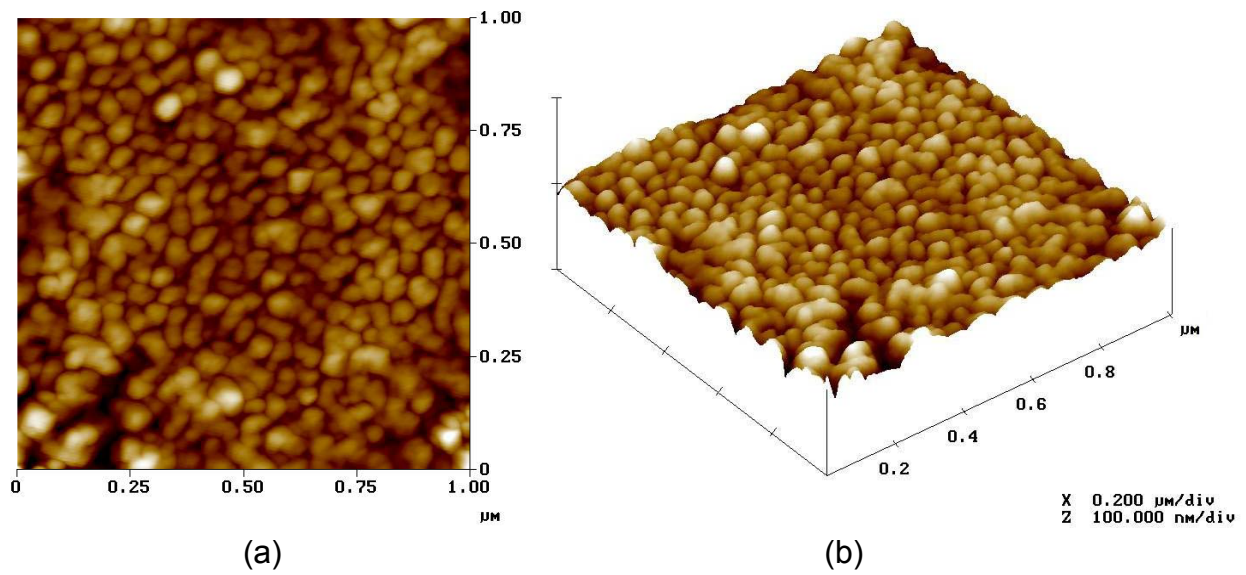


FIGURA 2.62 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, apresentando 7 camadas e tratados termicamente a 350°C por 5 h (otimização da eliminação do material orgânico) e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

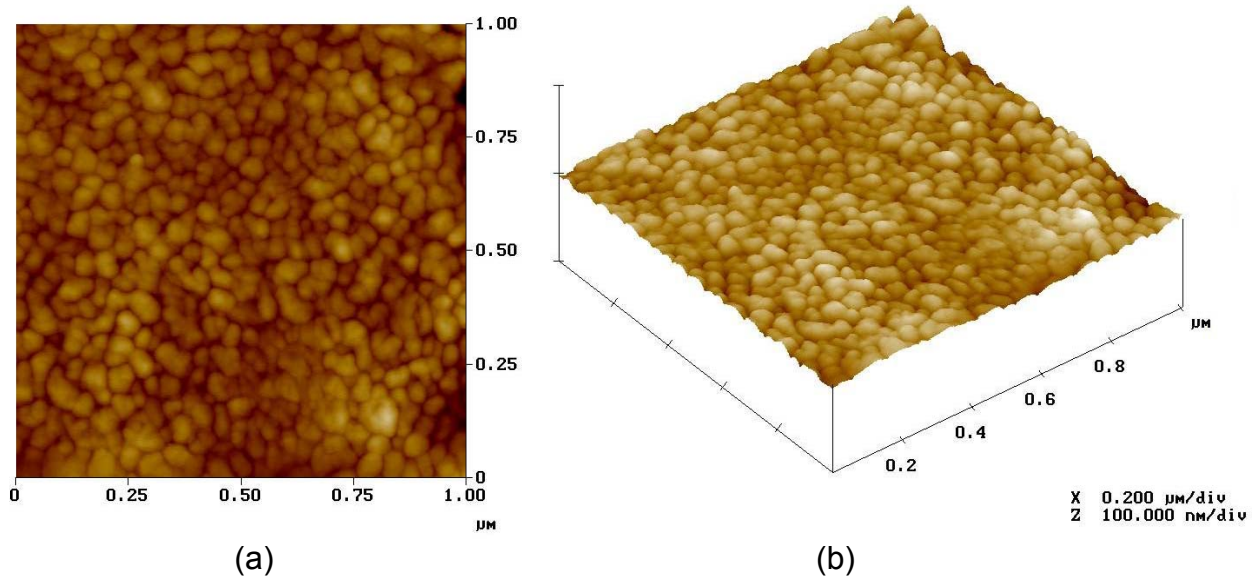


FIGURA 2.63 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, apresentando 9 camadas e tratados termicamente a 350°C por 5 h (otimização da eliminação do material orgânico) e 600°C por 2 h. Imagem da superfície (a) e imagem 3D (b).

Caracterização Elétrica

A influência do número de camadas, com o conseqüente aumento da espessura na constante dielétrica dos filmes de PET obtidos, pode ser observada pela Figura 2.64. Nesta figura está ilustrada a variação desta propriedade em função da freqüência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 7 e 9 camadas respectivamente, utilizando-se o procedimento do aumento da temperatura e do tempo de eliminação de material orgânico, passando de 300°C por 2 h para 350°C por 5 h. Analisando-se esta figura, pode-se observar que o filme com 7 camadas apresenta valores de constante dielétrica, superiores ao filme com 9 camadas. Na freqüência de 100 kHz, o filme com 7 camadas apresenta uma constante dielétrica igual a 181,6, comparando-se com o filme com 9 camadas, verifica-se que este valor diminuiu para 166,9. Para ambos os casos, houve uma baixa perda dielétrica que teve uma variação de 0,03 e 0,02 para os filmes com 7 e 9 camadas respectivamente. Pode-se verificar, que para baixas freqüências (até ~1 kHz), há uma oscilação nos valores de perda dielétrica para ambos os filmes. Fato, que é atribuído ao efeito de cargas espaciais na interface filme/eletrodo.

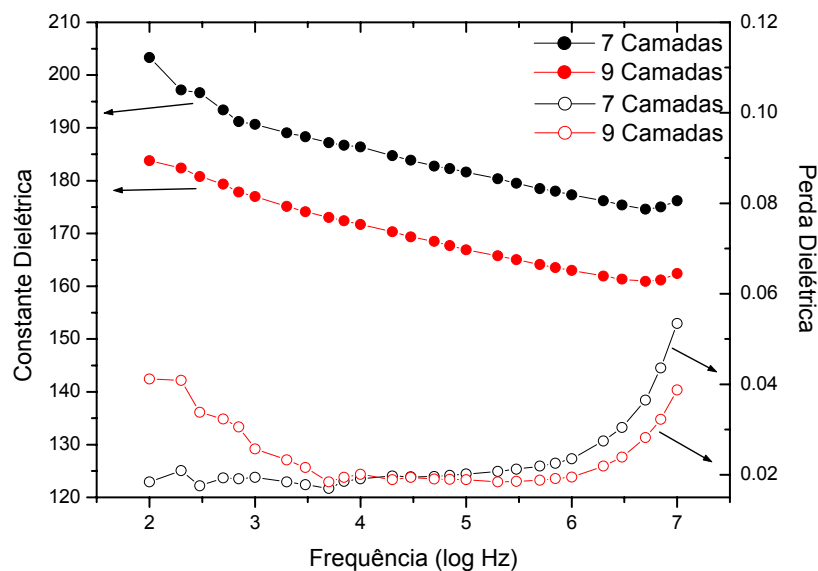


FIGURA 2.64 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da freqüência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 7 e 9 camadas, obtidos com a etapa de otimização de eliminação material orgânico.

A Figura 2.65 ilustra as curvas de capacitância versus voltagem (C–V) para esses filmes, com 7 e 9 camadas respectivamente. Pode-se observar, que em ambos os casos, as curvas são simétricas em torno de zero “bias” (voltagem zero), o que indica que os filmes contêm baixa mobilidade de íons ou cargas acumuladas na interface entre o filme e o eletrodo. As duas curvas não sobrepostas, obtidas nesta figura, quando a voltagem é variada de ± 20 V, caracterizam a inversão dos domínios, como esperado para materiais ferrelétricos.

Analisando-se a curva C-V para esses filmes (Figura 2.65), verifica-se que o filme com 7 camadas apresenta valores de capacitância superiores ao filme com 9 camadas, sendo que os valores de C_{\max} diminuíram de 109,8 para 82,5 pF respectivamente. Considerando-se, que os resultados de MEV indicam que o filme com 7 camadas apresenta uma espessura inferior ao de 9 camadas (Figuras 2.60a e b), como era esperado, pode-se considerar que a propriedade capacitiva destes filmes, diminui com o aumento do número de camadas, concordando com os resultados de constante dielétrica (Figura 2.64), obtidos para estes filmes.

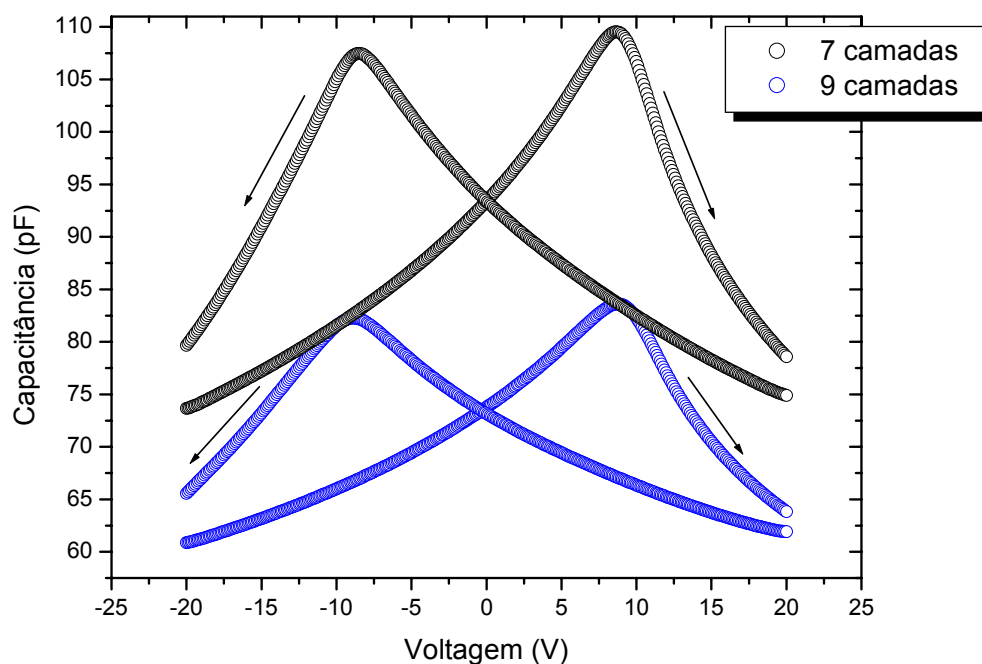


FIGURA 2.65 - Curva da capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 7 e 9 camadas, obtidos com a etapa de otimização de eliminação material orgânico.

O fato do filme com 7 camadas apresentar melhores valores de constante dielétrica e capacitância, pode ser explicado, pela piora na homogeneidade do filme ao longo do substrato com o aumento do número de camadas, como pode ser observado pelas micrografias destes filmes (Figuras 2.60a e b).

As medidas de histerese foram realizadas para todos os filmes caracterizados, a uma frequência de 100 Hz. Para os filmes de PET com 2% em mol de Er, com 7 e 9 camadas respectivamente, utilizando-se a etapa de otimização de eliminação de material orgânico, os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 2.66. Nesta figura, pode-se verificar, que ambos os filmes apresentam histerese típica de materiais ferrelétricos. Observa-se também, que a polarização remanescente (P_r) diminuiu de 5,10 para 3,27 $\mu\text{C cm}^{-2}$, com o aumento do número de camadas de 7 para 9.

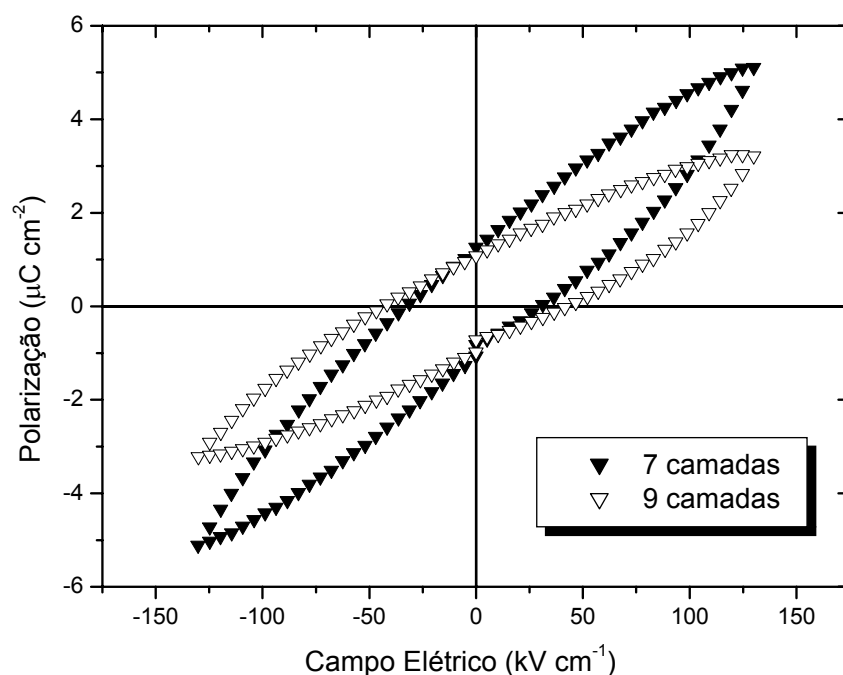


FIGURA 2.66 - Curva da polarização em função do campo elétrico para os filmes de PT com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 7 e 9 camadas, obtidos com a etapa de otimização de eliminação de material orgânico.

A diminuição da P_r , com o aumento do número de camadas para esses filmes, possivelmente deve estar relacionada à piora na homogeneidade do filme com 9 camadas, como discutido anteriormente. Além disto, de acordo com CHEONG LO¹⁰⁹, a presença de cargas espaciais na interface filme/eletrodo de topo, causam

uma diminuição da P_r . Como a presença de cargas espaciais para o filme com 9 camadas, pode ser comprovada, pelos resultados da constante e perda dielétrica em função da frequência (Figura 2.64), como discutido anteriormente, considerando-se que estes dois fatores (piora na homogeneidade e cargas espaciais) estão correlacionados, pode-se verificar que não é favorável a obtenção de um filme com 9 camadas, nessas condições de tratamento térmico, para a utilização de suas propriedades dielétricas e ferrelétricas.

A Figura 2.67 ilustra a constante dielétrica em função da frequência para o filme com 2% em mol de Er, depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 9 camadas, denominado nos textos seguintes de 2-PET, cuja velocidade de deposição do *spin coating* foi aumentada de 3500 rpm 30 s⁻¹ para 5000 rpm 30 s⁻¹. Pode-se verificar que para a frequência de 100 kHz, este filme apresenta uma constante dielétrica igual a 203,4 e uma perda dielétrica de 0,009.

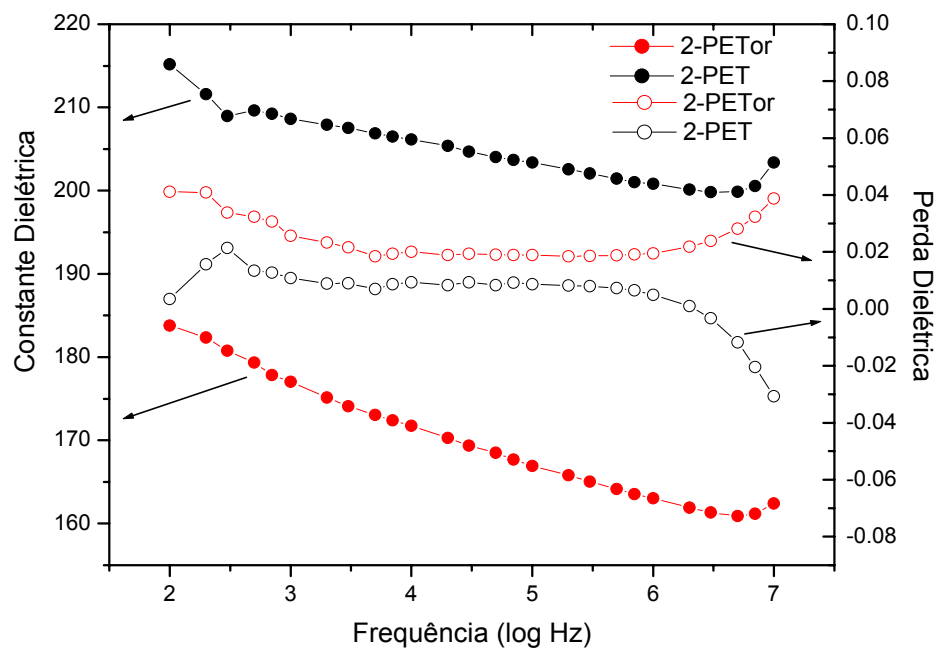


FIGURA 2.67 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e 9 camadas, obtidas respectivamente com aumento de velocidade de rotação do *spin coating* (2-PET) e com a etapa de otimização de eliminação de material orgânico (2-PETor).

Analisando-se ainda a Figura 2.67, observa-se também o comportamento da constante dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, apresentando 9 camadas, sendo obtido com a etapa de otimização de eliminação de material orgânico, que será denominado nos textos seguintes de 2-PETor. Este comportamento é o mesmo já visualizado anteriormente para este filme na Figura 2.64, mas a fim de proporcionar uma análise comparativa destes filmes, os dados estão sendo reutilizados. Pode-se verificar, que este filme apresenta uma constante dielétrica a 100 kHz igual a 166,9 e uma perda dielétrica de 0,02. Comparando-se estes resultados com os obtidos para o filme 2-PET, verifica-se que houve uma diminuição do valor da constante dielétrica para o filme 2-PETor, fato que possivelmente está relacionado ao procedimento de obtenção deste filme. Observa-se que para ambos os filmes (Figura 2.67), há o efeito de cargas espaciais na interface filme/eletrodo, devido à oscilação de valores de perda dielétrica para baixas frequências.

Analisando-se os gráficos C-V para os filmes 2-PET e 2-PETor (Figura 2.68), observa-se que ambos os filmes são ferrelétricos. Observa-se também, que o filme 2-PET apresenta valores de capacitância superiores ao filme 2-PETor, sendo que à voltagem de ± 20 V, os valores de C_{\max} são respectivamente iguais a 116,2 e 82,9 pF. Concordando então, com as medidas de constante dielétrica, que indicam que o filme 2-PET apresenta valores superiores, quando comparado ao 2-PETor.

Apesar de maiores valores de constante dielétrica e capacitância, pode-se verificar, que o filme 2-PET, necessita de uma voltagem superior ± 20 V, para que ocorra a inversão total de seus domínios ferrelétricos, fato que não ocorre com o filme 2-PETor, apesar de apresentar valores inferiores de capacitância. A Figura 2.69 ilustra a característica C-V para o filme 2-PET a uma voltagem máxima de ± 30 V, em que ocorre a inversão total dos domínios ferrelétricos deste filme. De acordo com BRAZIER et al.¹¹⁰, a necessidade de maior voltagem para a inversão completa dos domínios, está intimamente relacionada à migração de maior número de vacâncias de oxigênio no filme, fator que se deve ao método utilizado para a obtenção do mesmo, no processo de síntese.

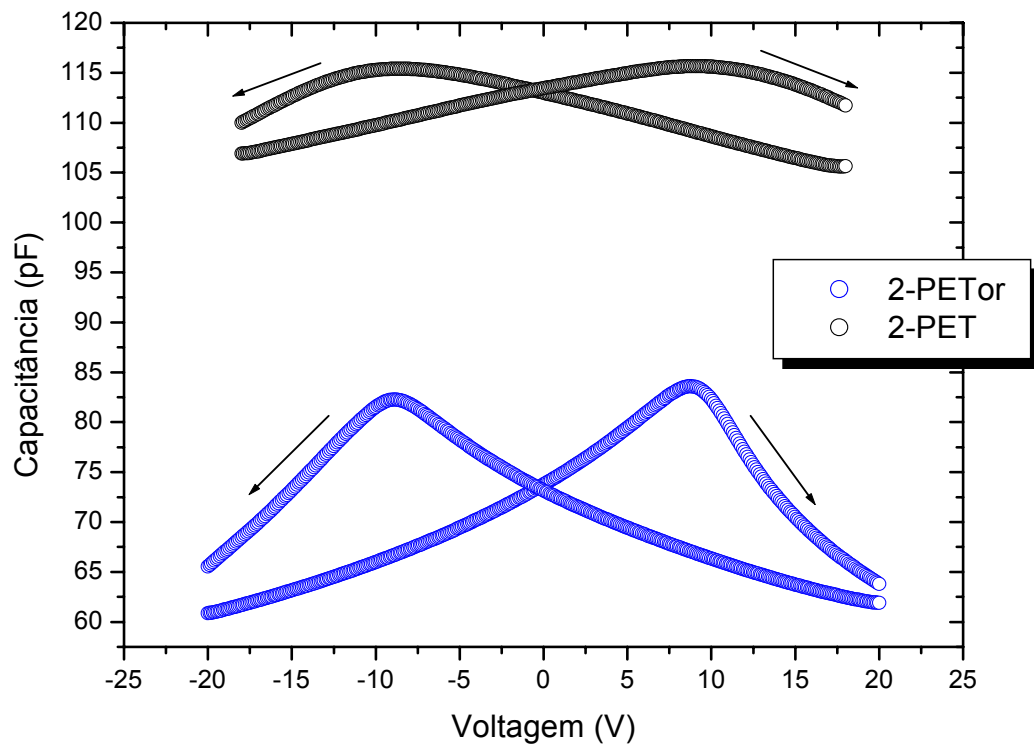


FIGURA 2.68 - Capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 2% em mol de Er e 9 camadas, sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, depositadas respectivamente com aumento de velocidade de rotação do *spin coating* (2-PET) e com a etapa de otimização de eliminação de material orgânico (2-PETor). A voltagem máxima aplicada foi de ± 20 V.

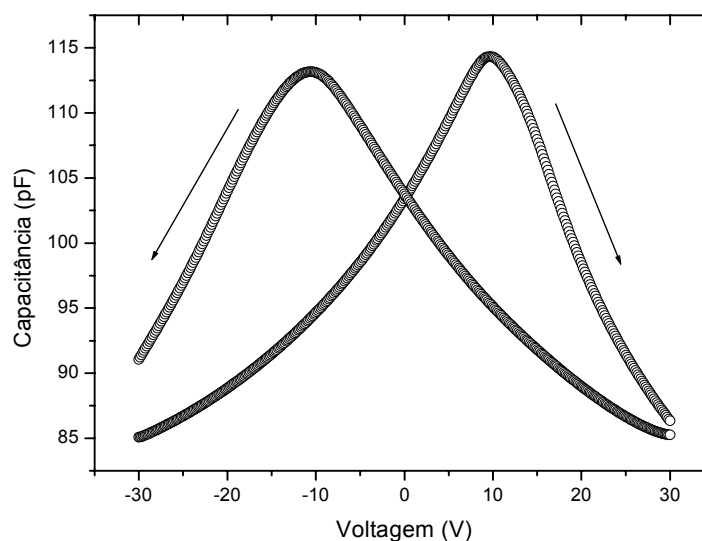


FIGURA 2.69 - Capacitância em função da voltagem para o filme 2-PET em uma voltagem máxima de ± 30 V.

Na Figura 2.70, pode-se verificar as histereses obtidas em um campo elétrico máximo de $\pm 100 \text{ kV cm}^{-1}$, para os filmes 2-PET e 2-PETor. Os valores de polarização remanescente (P_r) diminuíram de 3,73 para $1,93 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ respectivamente, para os filmes 2-PET e 2-PETor. O mesmo comportamento, pode ser notado, com a minimização do campo coercivo (E_c) para estes filmes, que passou de 25,13 (2-PET) para $24,29 \text{ kV cm}^{-1}$ (2-PETor).

Comparando-se as histereses obtidas, pode-se verificar que a referente ao filme 2-PETor está menos pronunciada, concordando com os resultados de constante dielétrica (Figura 2.67) e das curvas de C-V destes filmes (Figura 2.68), que mostram que o filme 2-PETor é inferior em suas propriedades dielétricas.

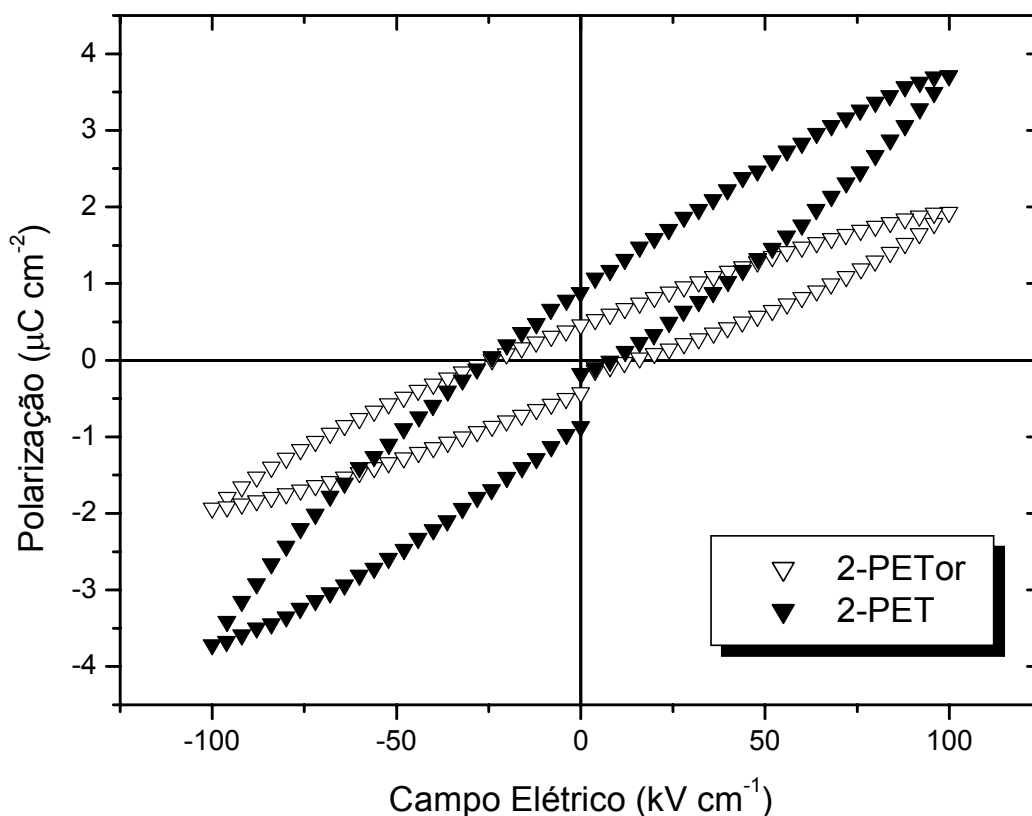


FIGURA 2.70 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes 2-PET e 2-PETor, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

Como pôde ser verificado o melhor valor de constante dielétrica obtido para os filmes de PST com 2% em mol de Sm, foi o referente ao filme com aumento de velocidade de rotação do *spin coating* (2-PST), sendo igual a 59 (Apêndice 1).

Embora, não tenham sido encontrados na literatura, valores obtidos para a constante dielétrica de filmes de PST, pode-se realizar uma comparação ao valor encontrado para o filme de PT puro¹⁴ depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, obtido pelo método dos precursores poliméricos que foi de 570. Sendo que em ambos os casos, o método de obtenção foi o dos precursores poliméricos, verifica-se que o valor obtido no presente trabalho é extremamente baixo.

Para os filmes de PET com 2% em mol de Er, o melhor valor de constante obtido foi de 203,4, para o filme com aumento de velocidade de rotação do *spin coating*, sendo que este valor foi próximo ao obtido para o filme com 4% em mol de Er (Apêndice 1), que foi de 228,91. Porém em ambos os casos, os valores estão próximos, mas inferiores aos encontrados na literatura⁵², para filmes de PET texturizados nas direções (100) e (001), com 8% em mol de Er depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, obtidos pelo método sol-gel que apresentam uma constante de 254. Além disto, de acordo com CALZADA et al.¹⁰⁸, a presença da fase secundária pirocloro, que não apresenta propriedades ferrelétricas, afeta diretamente a resposta ferrelétrica dos filmes, prejudicando esta propriedade dos mesmos. Como foi verificada a presença de fase secundária pirocloro (Er₂Ti₂O₇), para os dois métodos de obtenção discutidos neste item, verifica-se que ambos são desfavoráveis para a obtenção de filmes de PET.

Apesar dos valores insatisfatórios de constante dielétrica, encontrados para os filmes de PST e PET com 2% em mol do aditivo, nesta etapa de trabalho, pode-se verificar que a adição de Er ao PT tende a resultar em valores de constante dielétrica superiores em relação à adição de Sm. Fato, que concorda com os resultados obtidos para estes aditivos no item 2.4.1.

2.4.4 - Variação da Viscosidade e da Taxa de Aquecimento

Caracterização Estrutural

Como o aumento do número de camadas para os filmes com 1% em mol de Er, utilizando-se uma viscosidade de 15 cP, resultou no surgimento de trincas, para os filmes com 7 e 9 camadas (item 2.4.2), resolveu-se realizar um estudo variando-se as viscosidades das soluções. Com isto, foram obtidos filmes a partir de soluções com viscosidades de 20 e 25 cP, considerando-se o fato de que um aumento da viscosidade da solução resultaria em filmes mais espessos, de maneira a poder verificar a influência sobre as propriedades elétricas dos filmes obtidos. Com a finalidade de comparação com as demais viscosidades (20 e 25 cP), foram obtidos filmes a partir de uma solução com viscosidade 15 cP novamente.

Para isso, mantiveram-se as mesmas condições empregadas para os filmes com 2% em mol de Er, anteriormente obtidos, ou seja, os filmes foram depositados em substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100), com velocidades respectivamente iguais a 1000 rpm 3 s⁻¹ e 3500 rpm 30 s⁻¹. O meio reacional da solução utilizada foi mantido em pH 7 e os filmes foram tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹. As viscosidades das soluções empregadas para deposição foram variadas em 15, 20 e 25 cP. A Figura 2.71, ilustra os difratogramas obtidos por DRX dos filmes com 2% em mol de Er, apresentando 4 camadas de deposição. Analisando-se os resultados, pode-se observar que os difratogramas não diferem entre si com a variação da viscosidade. Em todos os casos foi obtida a fase PT tetragonal, com orientação preferencial na família de planos (001) e (100).

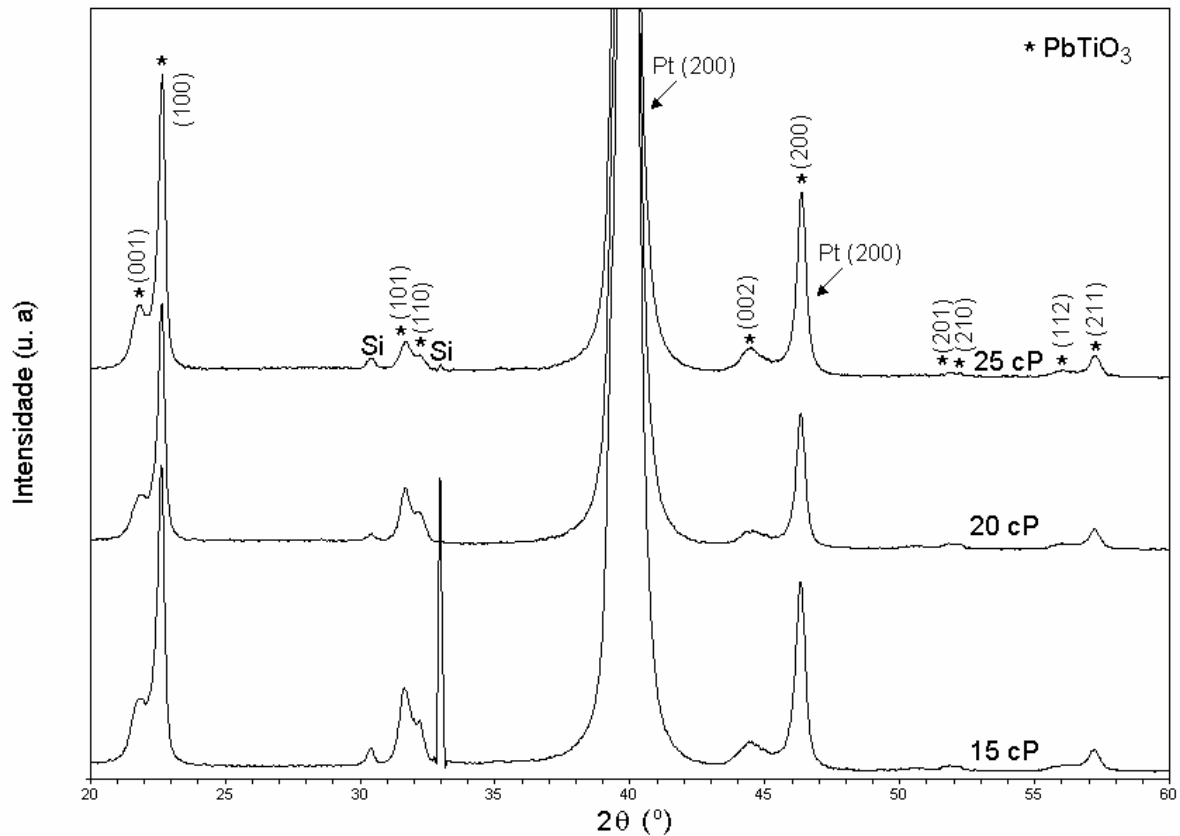


FIGURA 2.71 - Difratoogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em Pt/Ti/SiO₂/Si, com variação da viscosidade de deposição em 15, 20 e 25 cP e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

Para uma análise comparativa da microestrutura e conseqüentemente das propriedades elétricas dos filmes finos, foram obtidos filmes de PET mantendo-se a adição de 2% em mol de Er, em condições análogas as anteriormente descritas para as viscosidades empregadas (15, 20 e 25 cP), diferindo-se somente na taxa de aquecimento utilizada no processo de cristalização dos filmes, ou seja, os filmes foram tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento de 1°C min⁻¹ em ambas as temperaturas. A Figura 2.72 ilustra os difratogramas obtidos por DRX para estes filmes, em que se pode observar, que houve a obtenção da fase PT tetragonal, mas com baixa tetragonalidade. Fato, que pode ser facilmente verificado, realizando-se uma análise comparativa com os difratogramas anteriores (Figura 2.71), referentes aos filmes com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, em que se pode observar a presença do pico referente

ao plano (110), presente somente na fase PT tetragonal, sendo que o mesmo, praticamente não é difratado para os filmes com taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Outra característica marcante que diferem esses dois grupos de filmes é o fato dos filmes obtidos com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, apresentarem texturização na família de planos (001) e (100), situação que não ocorre para os filmes com taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, que não apresentam texturização em nenhuma das famílias de planos da fase.

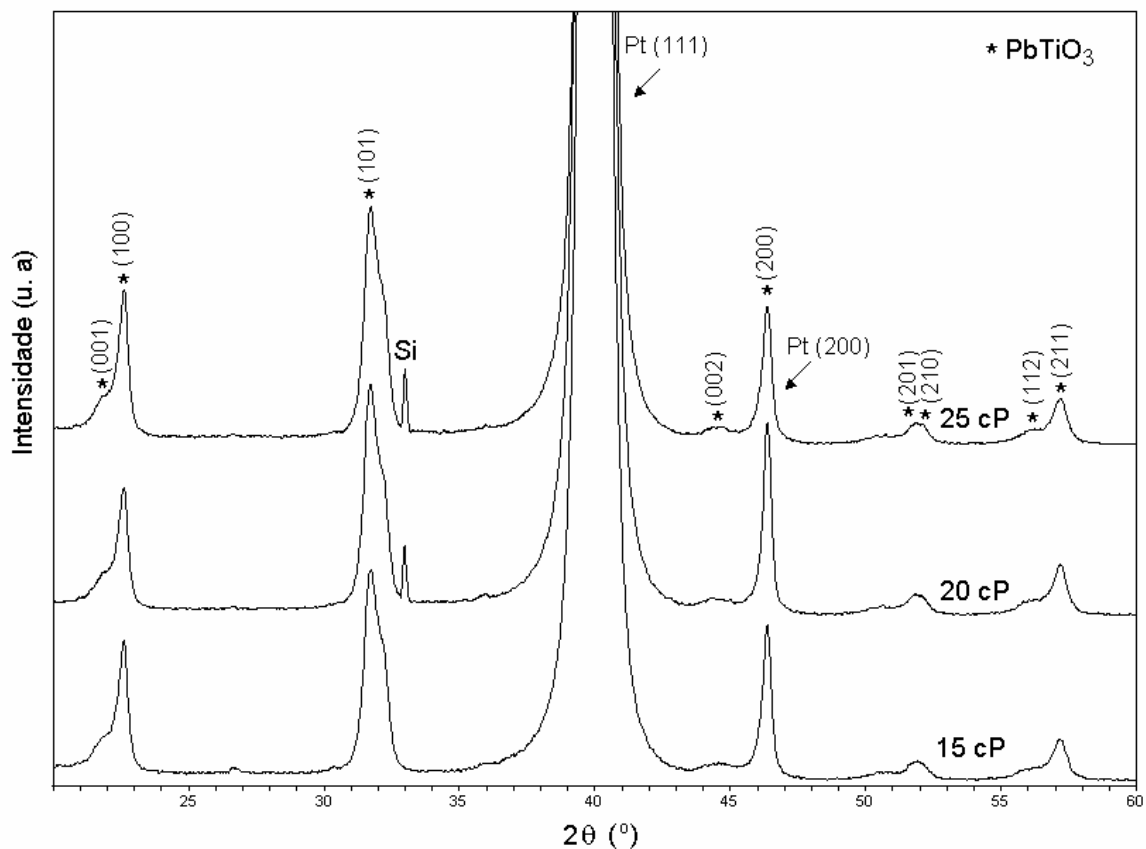


FIGURA 2.72 - Difratoogramas obtidos por DRX dos filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em Pt/Ti/SiO₂/Si, com variação da viscosidade de deposição em 15, 20 e 25 cP e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ambas as temperaturas.

Com o mesmo objetivo de verificar a influência na microestrutura e nas propriedades elétricas, dos filmes de PET com adição de 2% em mol de Er, foram obtidos filmes de PST com 2% em mol de Sm, empregando-se as mesmas

condições utilizadas nos filmes de PET. Para isto, utilizou-se soluções de deposição com viscosidades respectivamente iguais a 15, 20 e 25 cP. Foram depositadas 4 camadas em substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100), com velocidades respectivamente iguais a 1000 rpm 3 s⁻¹ e 3500 rpm 30 s⁻¹. O meio reacional da solução utilizada foi mantido em pH 7 e os filmes foram tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min⁻¹, em ambas as temperaturas.

Os resultados de DRX para esses filmes estão ilustrados na Figura 2.73. Nesta figura, observa-se que foi obtida a fase PT tetragonal, porém com baixa tetragonalidade, fato que pode ser observado pela ausência do pico referente ao plano (110), pois como já mencionado anteriormente, este pico não apresenta difração para a fase PT cúbica. Verifica-se também, que não houve orientação preferencial para nenhuma das famílias de planos da fase.

Como foram obtidos filmes de PT com 2% em mol de Er e Sm, nas mesmas condições, é possível realizar uma análise comparativa entre estes, o que permite verificar que o tratamento térmico dos filmes com a taxa de 1°C min⁻¹, diminui a tetragonalidade do material e inibe o crescimento preferencial nas direções (001) e (100). Sendo estas então, características independentes do dopante empregado nestes filmes (Er ou Sm), mas totalmente dependentes da taxa de aquecimento utilizada nos mesmos. Uma possível explicação, para as mudanças destas características é que com a diminuição da taxa de aquecimento de 5 para 1°C min⁻¹, houve um aumento do tempo de permanência dos filmes durante o tratamento térmico para cristalização e esta maior permanência, favoreceu a influência do dopante na transição de fase, fazendo com que para ambos os dopantes, os filmes apresentem uma estrutura mais próxima da cúbica, sendo que o pico (110) praticamente não foi difratado (Figuras 2.72 e 2.73). Este aumento do tempo de permanência na etapa de cristalização, possivelmente, proporcionou também, um tempo suficiente para que a estrutura do PT, pudesse se acomodar sobre o substrato de Pt, de modo que esta não foi favorecida pelos parâmetros de rede do substrato, evitando assim, a texturização na direção (100), sendo obtidos filmes policristalinos. Estas variações observadas nas características dos filmes são muito importantes, pois interferem diretamente nos resultados de medidas elétricas para os mesmos.

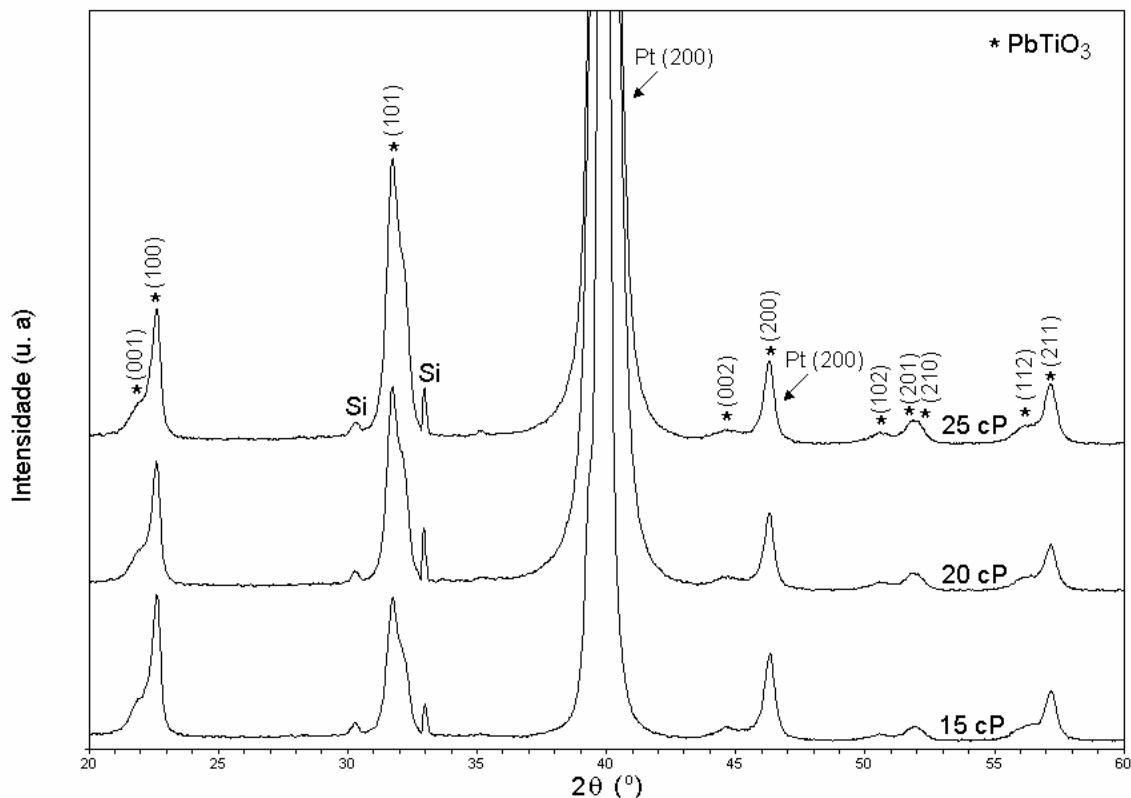


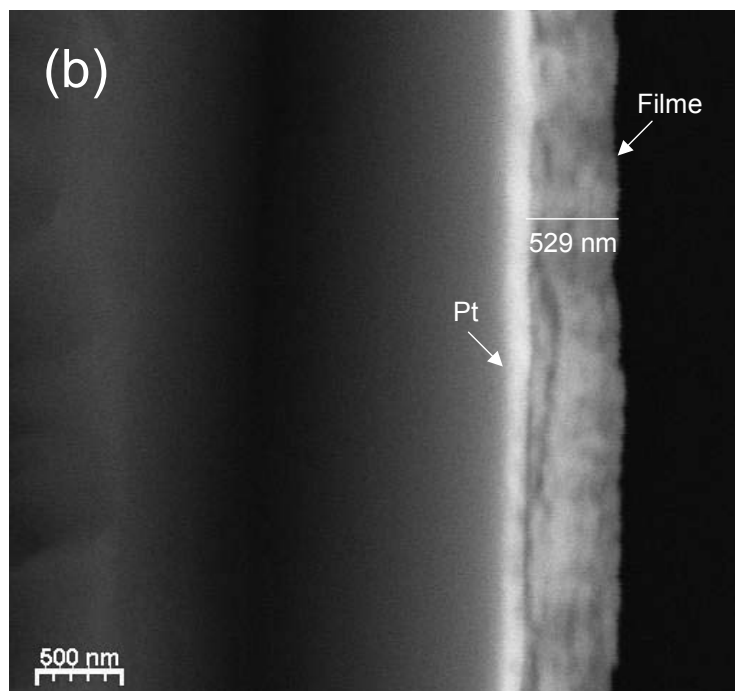
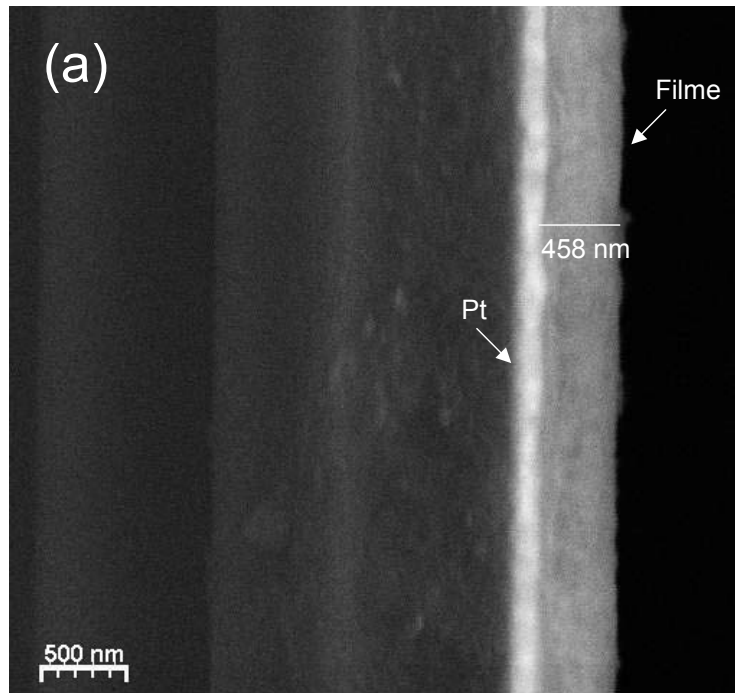
FIGURA 2.73 - Difratomogramas obtidos por DRX dos filmes de PST com 2% em mol de Sm, com 4 camadas, depositados em Pt/Ti/SiO₂/Si, com variação da viscosidade de deposição em 15, 20 e 25 cP e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min⁻¹ em ambas as temperaturas.

Caracterização Morfológica

Os resultados da caracterização por MEV dos filmes de PET com 2% em mol de Er, obtidos com a variação da viscosidade da solução de deposição em 15, 20 e 25 cP, estão ilustrados nas Figuras 2.74a-c. Estes filmes apresentam 4 camadas, sendo depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento de 1°C min⁻¹, em ambos os casos. Analisando-se as figuras, verifica-se que a espessura aumenta gradativamente com o aumento da viscosidade, sendo iguais a 458, 529 e 547 nm, para 15, 20 e 25 cP respectivamente. Para o filme obtido com a solução de viscosidade 15 cP (Figura 2.74a), observa-se que o mesmo encontra-se distribuído homogeneamente ao longo do substrato, porém com o aumento da viscosidade,

verifica-se uma piora na homogeneidade do filme ao longo do substrato, à medida que a mesma passa de 20 para 25 cP.

Realizando-se uma análise comparativa entre as espessuras dos filmes com 4 camadas, obtidos a partir da solução de 15 cP, com a taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 2.74a) com o filme obtido a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 2.75), verifica-se que houve uma redução da espessura dos mesmos com o aumento da taxa de aquecimento, passando de 458 para 388 nm.



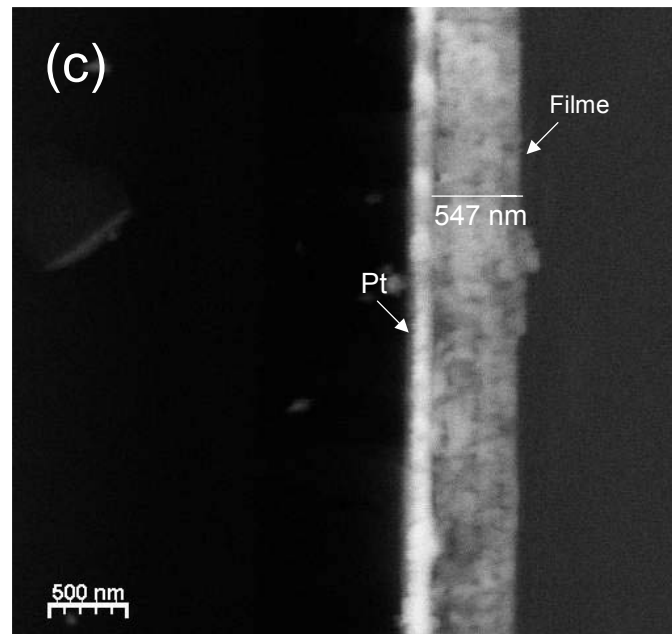


FIGURA 2.74 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min⁻¹, em ambas as temperaturas. Obtidos a partir de soluções com viscosidades iguais a 15 (a), 20 (b) e 25 cP (c).

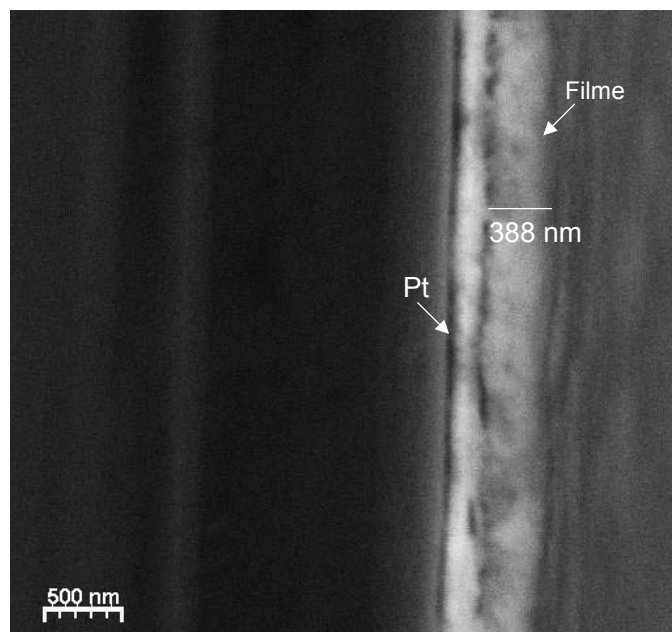


FIGURA 2.75 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir de uma solução com viscosidade de 15 cP, com 4 camadas, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

Para a verificação da influência da viscosidade da solução empregada (15, 20 e 25 cP), na morfologia dos filmes de PET com 2% em mol de Er, estes foram caracterizados por microscopia de força atômica (AFM).

As imagens obtidas pela caracterização por AFM, para os filmes de PET, obtidos a partir da solução com viscosidade de 15 cP, com a deposição de 4 camadas sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C por 2 h, podem ser observadas pelas Figuras 2.76 e 2.77. Na Figura 2.76, verifica-se as características da superfície do filme, que foi tratado termicamente com a taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, na etapa de cristalização. Pode-se observar nesta figura, que não há uma distribuição homogênea de grãos. Verificando-se a presença de grãos maiores, com tamanho médio de 70,5 nm, sobre uma camada grãos menores altamente densificada, que pode ser melhor visualizada na Figura 2.76b, que ilustra a imagem em 3D deste filme. Este filme apresentou uma rugosidade de 5,4 nm.

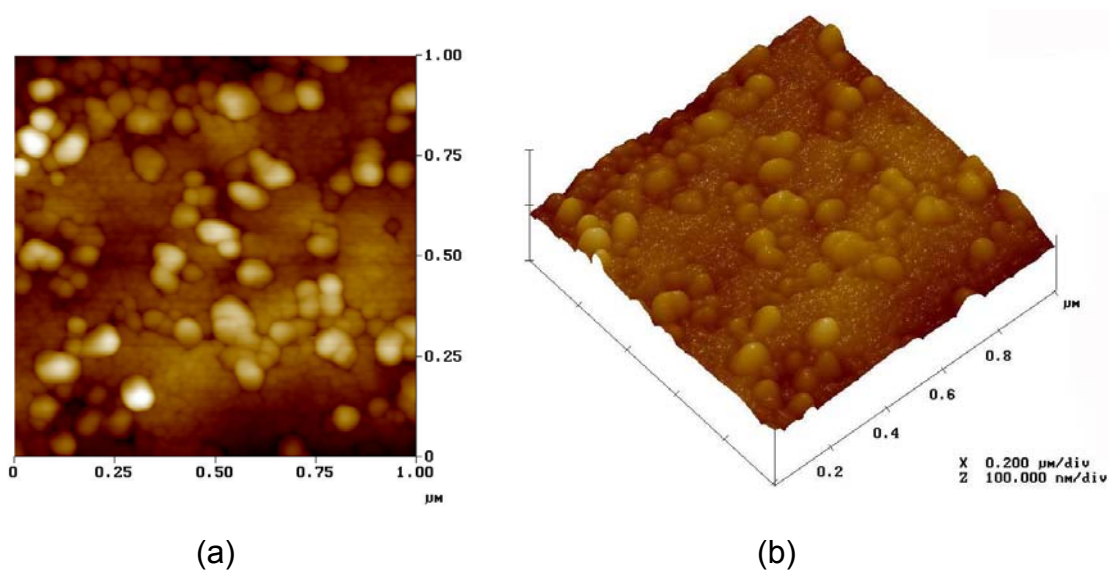


FIGURA 2.76 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 15 cP, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).

Para a Figura 2.77a e b, em que está ilustrada a imagem de AFM do filme tratado termicamente com a taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, com uma rugosidade de 5,0 nm, pode-se observar que há uma distribuição homogênea dos grãos, com

tamanhos médio de 74,7 nm, ao longo filme. Fato, que indica que a taxa de aquecimento de um $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ é mais eficiente no favorecimento da homogeneidade da granulometria do filme, em relação à taxa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 2.76a e b). Estes fatos, concordam com os resultados de MEV (Figura 2.75) que mostram que o filme tratado com a taxa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, apresenta uma menor espessura, ou seja, que apresenta uma maior densificação, em relação ao filme tratado com a taxa de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 2.74).

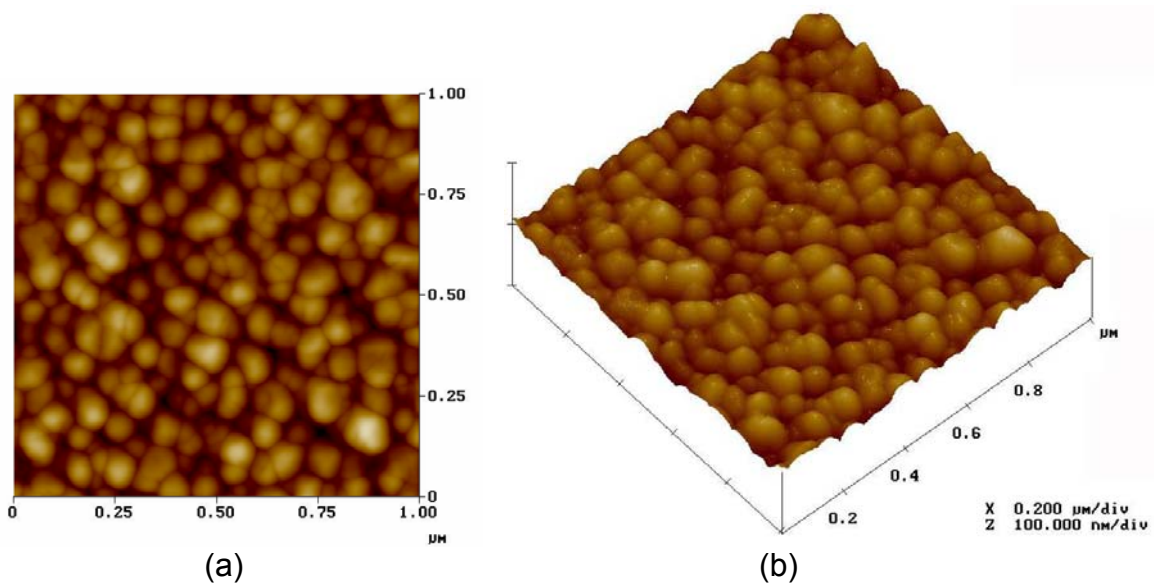


FIGURA 2.77 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 15 cP, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em ambas as temperaturas. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).

Para os filmes obtidos a partir da solução com viscosidade de 20 cP, com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pode-se observar que os resultados de AFM (Figuras 2.78a e b) são semelhantes aos filmes obtidos nas mesmas condições de tratamento térmico, para a viscosidade de 15 cP (Figura 2.76), ou seja, há a presença de grãos maiores, sobre uma camada densa constituída por grãos menores. Este filme apresentou uma rugosidade de 4,7 nm, com tamanho médio de grãos de 69,9 nm, valor este, muito próximo ao filme obtido a partir da viscosidade 15 cP.

No caso do filme obtido a partir da solução de 20 cP (Figura 2.79), tratado com a taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pode-se observar que a distribuição de grãos é mais homogênea, com tamanhos médios de 51,4 nm, quando comparada à do filme na mesma viscosidade com a taxa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 2.78). Porém, pode-se observar que houve crescimento irregular de grãos ao longo deste filme, sendo que os grãos, não apresentam a mesma homogeneidade que foi verificada para o filme tratado nas mesmas condições, obtido a partir da solução com 15 cP (Figura 2.77). A rugosidade apresentada para este filme foi de 3,8 nm.

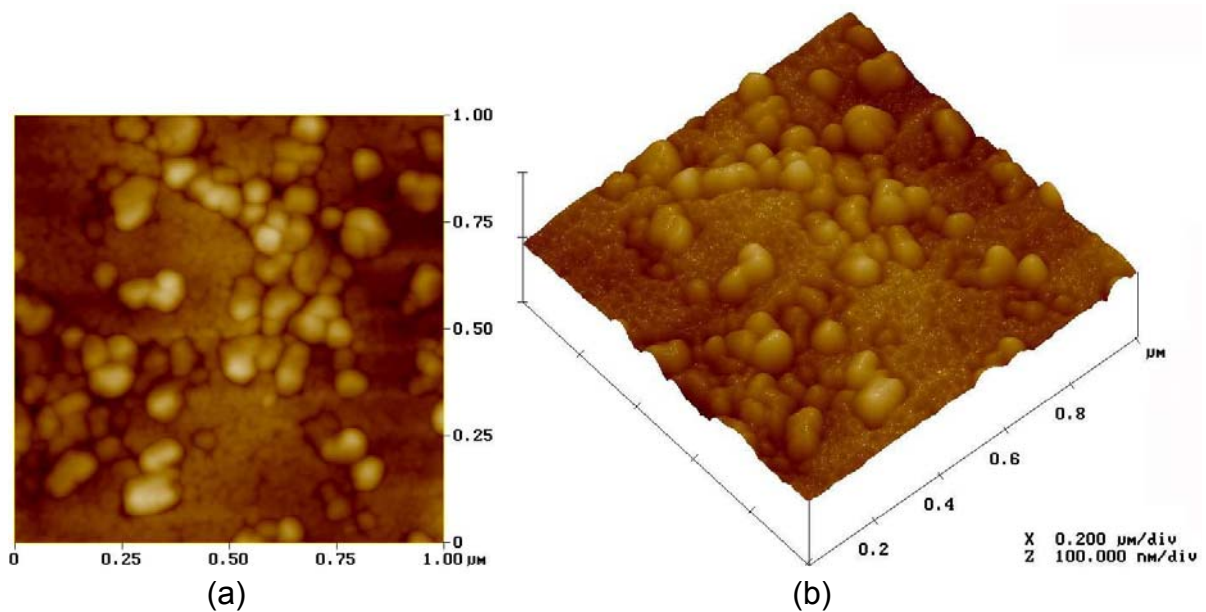


FIGURA 2.78 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 20 cP, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).

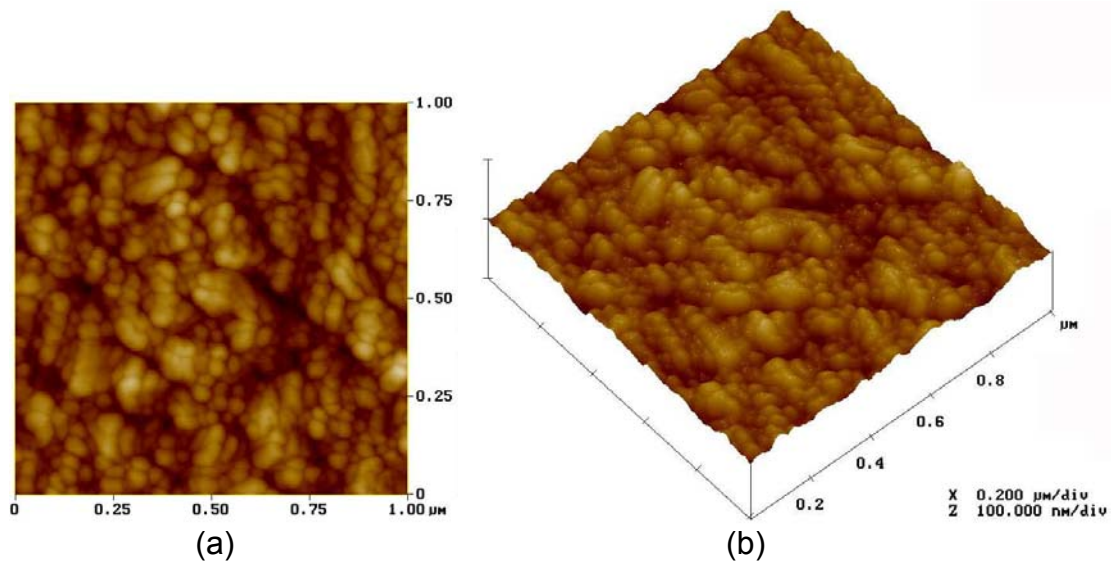


FIGURA 2.79 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 20 cP, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min⁻¹, em ambas as temperaturas. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).

Os resultados de AFM para os filmes obtidos a partir da solução com viscosidade igual a 25 cP, tratados com as taxas de aquecimento de 5 e 1°C min⁻¹, estão representados respectivamente nas Figuras 2.80 e 2.81. Estes filmes apresentaram tamanhos de grão respectivamente iguais a 64,4 e 85,6 nm. Os valores de rugosidade para estes filmes foram muito próximos, sendo respectivamente iguais a 4,5 e 4,9 nm, para as taxas de 5 e 1°C min⁻¹. Pode-se observar, que em ambos os casos de tratamento térmico, os resultados são análogos aos obtidos para os filmes com a viscosidade de 15 cP (Figuras 2.76 e 2.77), ou seja, a utilização da taxa de 1°C min⁻¹, favoreceu uma distribuição homogênea de grãos, com formas e tamanhos muito semelhantes ao longo do filme.

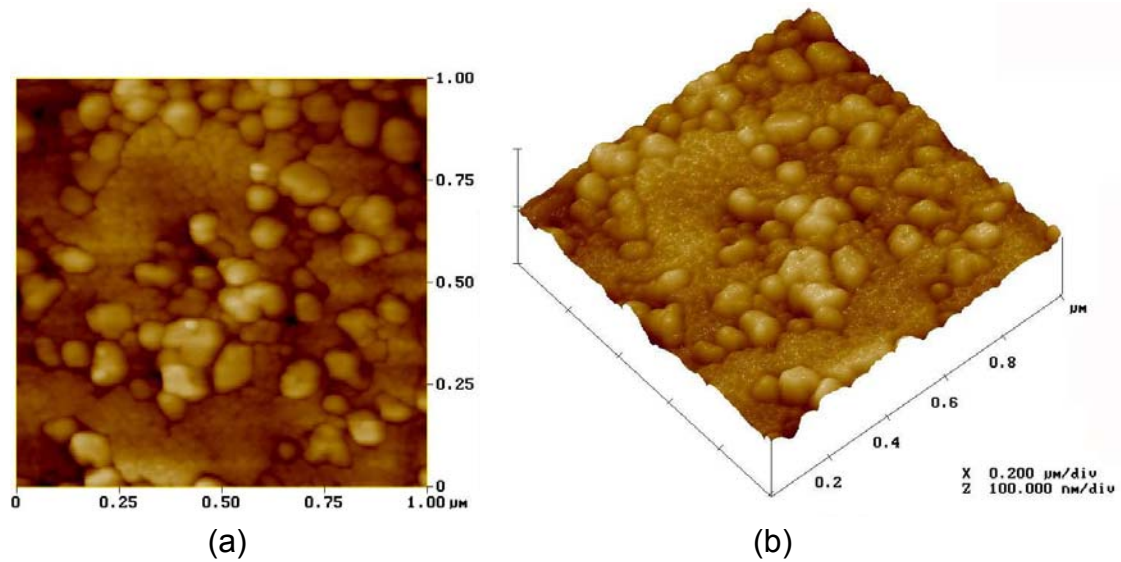


FIGURA 2.80 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 25 cP, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).

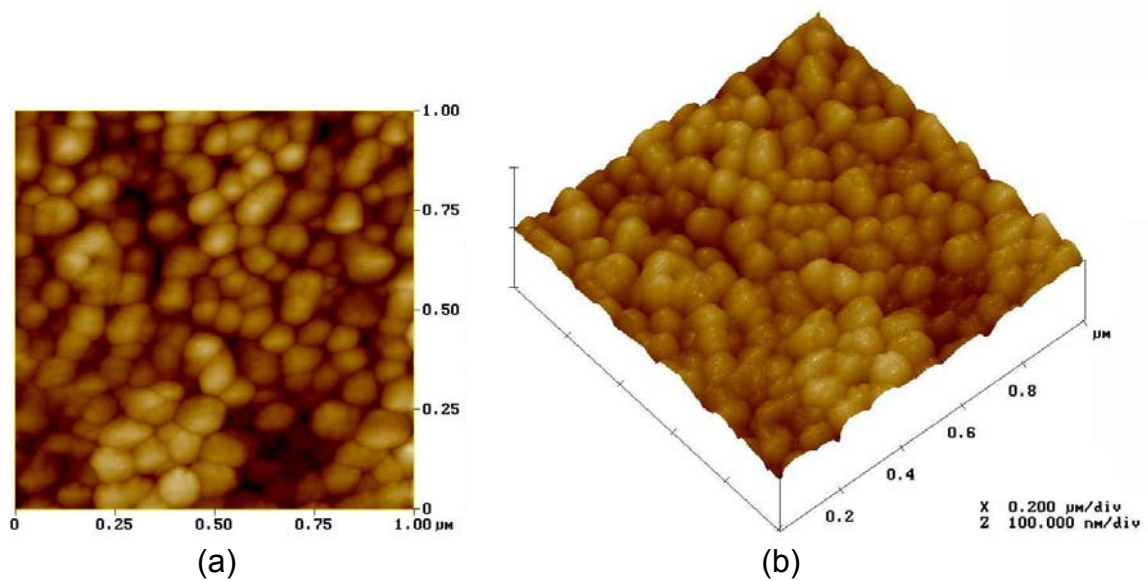


FIGURA 2.81 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 25 cP, depositado em Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento iguais a 1°C min⁻¹, em ambas as temperaturas. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).

Caracterização Elétrica

A influência da adição de 2% em mol de Er nas propriedades dielétricas e ferrelétricas dos filmes finos de PET, com variação da viscosidade da solução de deposição e da taxa de aquecimento, foi investigada estudando a constante dielétrica do material, as curvas de capacitância versus voltagem e as de histerese. Não foi realizada caracterização elétrica para os filmes obtidos a partir das viscosidades de 20 e 25 cP com a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pois os mesmos apresentaram trincas em sua superfície e como já foi verificado, as trincas são prejudiciais às propriedades dielétricas e ferrelétricas.

Na Figura 2.82 está representado o comportamento da constante dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 4 camadas, em que foi variada a taxa de aquecimento na etapa de cristalização dos mesmos, ou seja, a temperatura de cristalização foi mantida a 600°C e a taxa foi minimizada de 5 para $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Analisando-se a figura, verifica-se que o filme tratado com a taxa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, apresenta maiores valores de constante dielétrica, sendo que a 100 kHz, o mesmo apresenta uma constante igual a 157,4, enquanto para o filme tratado a $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, o valor é de 119,9. Observa-se também, que o filme tratado a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, apresentou uma menor perda dielétrica, quando comparado ao filme tratado a $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo a variação desta propriedade, igual a 0,05 e 0,02, respectivamente para estes filmes.

Os resultados da curva C-V com a voltagem de ± 11 V, para o filme submetido à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pode ser observado pela Figura 2.83. Observa-se que as curvas obtidas, apresentam-se simétricas em torno de zero “bias”, com valores de C_{max} de 211 pF.

Para o filme com a taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, não foi possível a caracterização C-V, pois o filme necessitava de voltagens muito elevadas (superiores a ± 11 V) para inversão dos domínios. Este é mais um indício, que a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, resulta em filmes com melhores propriedades dielétricas.

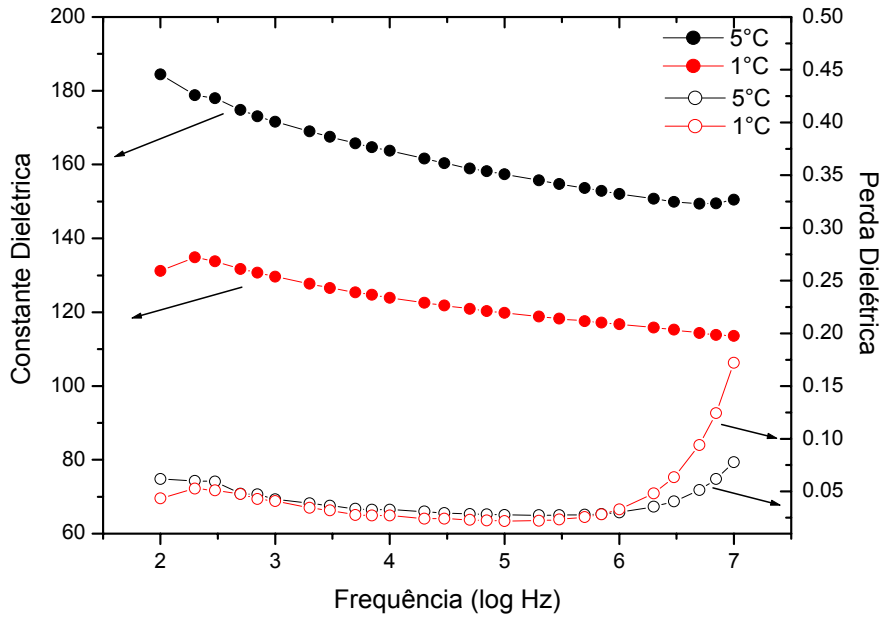


FIGURA 2.82 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 4 camadas, variando-se a taxa de aquecimento de 5 para 1°C min⁻¹.

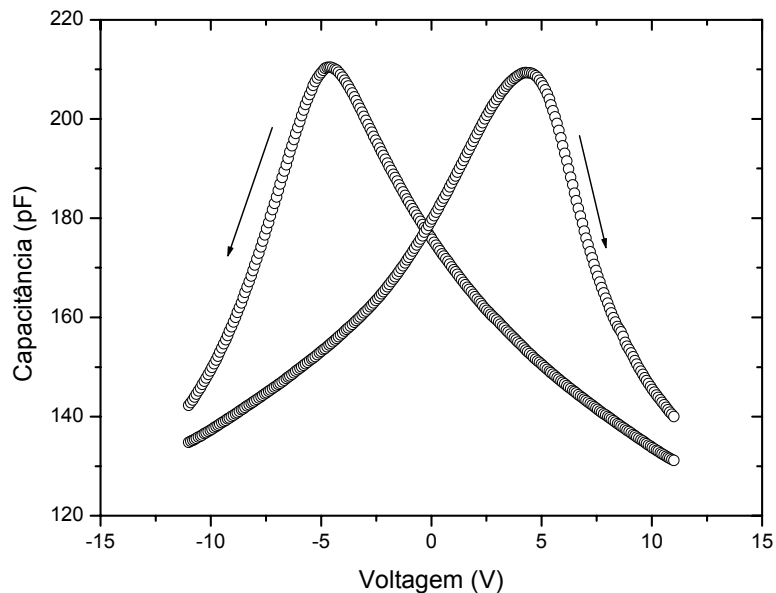


FIGURA 2.83 - Curva da capacitância em função da voltagem para o filme de PET com 2% em mol de Er, depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, tratado termicamente a 600°C por 2 h, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹.

Na Figura 2.84 estão representados os *loops* de histerese para os filmes com 2% em mol de Er, tratados termicamente com as taxas de aquecimento de 5 e 1°C min⁻¹. Pode-se verificar nesta figura, que para o campo elétrico aplicado de ±70 kV cm⁻¹, a histerese obtida para o filme tratado a 1°C min⁻¹, apresenta-se menos pronunciada, em relação à obtida para o filme tratado a 5°C min⁻¹. Observa-se também, que os valores de P_r diminuíram de 5,65 para 2,63 μC cm⁻² e que de maneira análoga, houve uma diminuição dos valores de E_C de 13,80 para 7,55 kV cm⁻¹, com a diminuição da taxa de aquecimento aplicada aos filmes. Resultados que concordam com os obtidos para constante dielétrica (Figura 2.82) para estes filmes, que indicam que o filme com a taxa de 5°C min⁻¹, apresenta melhores propriedades dielétricas. Este fato, pode ser atribuído à maior densificação do filme tratado a 5°C min⁻¹, quando comparado ao filme obtido a 1°C min⁻¹, como foi verificado por MEV (Figuras 2.75 e 2.74). Além disto, a texturização na direção (100) e (001) que foi verificada para os filmes com a taxa 5°C min⁻¹, pode ter favorecido no aumento da constante dielétrica, pelo fato de ter sido obtido um filme mais ordenado estruturalmente, quando comparado ao filme obtido a 1°C min⁻¹, que se apresenta policristalino.

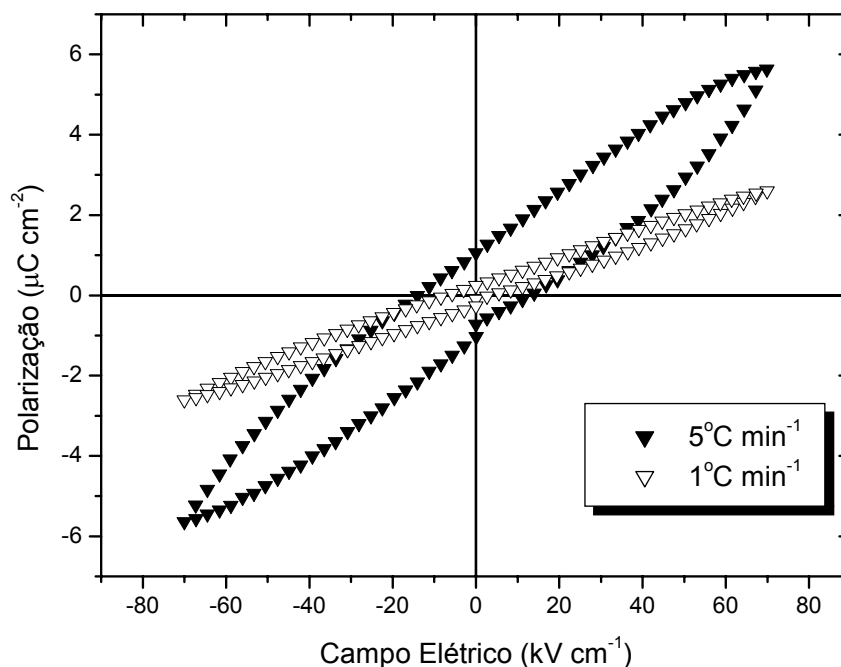


FIGURA 2.84 - Curva da polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 4 camadas, variando-se a taxa de aquecimento de 5 para 1°C min⁻¹.

NISHIDA et al.¹¹¹ realizaram um estudo comparativo de histereses obtidas para filmes de PT epitaxiais nas direções dos planos (111), (100) e (001), obtidos sobre diferentes substratos. Estes autores observaram, que os valores de polarização em função do campo elétrico, melhoram respectivamente para os filmes nas direções (111), (100) e (001). O melhor valor obtido na direção do plano (001), se deve ao fato do filme apresentar orientação correspondente à direção de polarização do material. Com isto, é possível notar que as propriedades ferrelétricas dos filmes de PT são extremamente dependentes da orientação dos filmes obtidos.

No caso do presente trabalho, em que se observa uma melhora das propriedades ferrelétricas para os filmes de PET texturizados nas direções (100) e (001) em comparação com os filmes policristalinos, de acordo com POYATO et al.¹¹², esta melhora pode estar relacionada ao fato de ocorrer uma contribuição para a polarização da rede na direção (001), que é uma direção normal ao substrato Pt, que apresenta um pico referente ao plano (002), como pode ser observado nos resultados de DRX (Figuras 2.71 e 2.72).

A influência da viscosidade da solução de deposição, nas propriedades dielétricas dos filmes, pode ser verificada pela Figura 2.85. Estes filmes de PET, apresentam 2% em mol de Er, sendo depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com 4 camadas, tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C, com taxas de aquecimento de 1°C min⁻¹, em ambos os casos. Pode-se observar nesta figura, que há um aumento da constante dielétrica, à medida que há um aumento da viscosidade das soluções utilizadas de 15 para 25 cP. Sendo que, a 100 kHz as constantes dielétricas para estes filmes são respectivamente iguais a 119,9, 128,2 e 150,9 para os filmes obtidos a partir das viscosidades 15, 20 e 25 cP. Outro fator que corrobora, como indício de que o aumento da viscosidade melhora as propriedades dielétricas dos filmes é a perda dielétrica, que diminui com o aumento da viscosidade empregada, sendo que para 100 kHz os valores são 0,015, 0,009 e 0,008, respectivamente para os filmes obtidos a partir das soluções com 15, 20 e 25 cP. Com isto, pode-se verificar que o aumento da espessura como observado por MEV (Figuras 2.74a-c), favorece um aumento da constante dielétrica dos filmes.

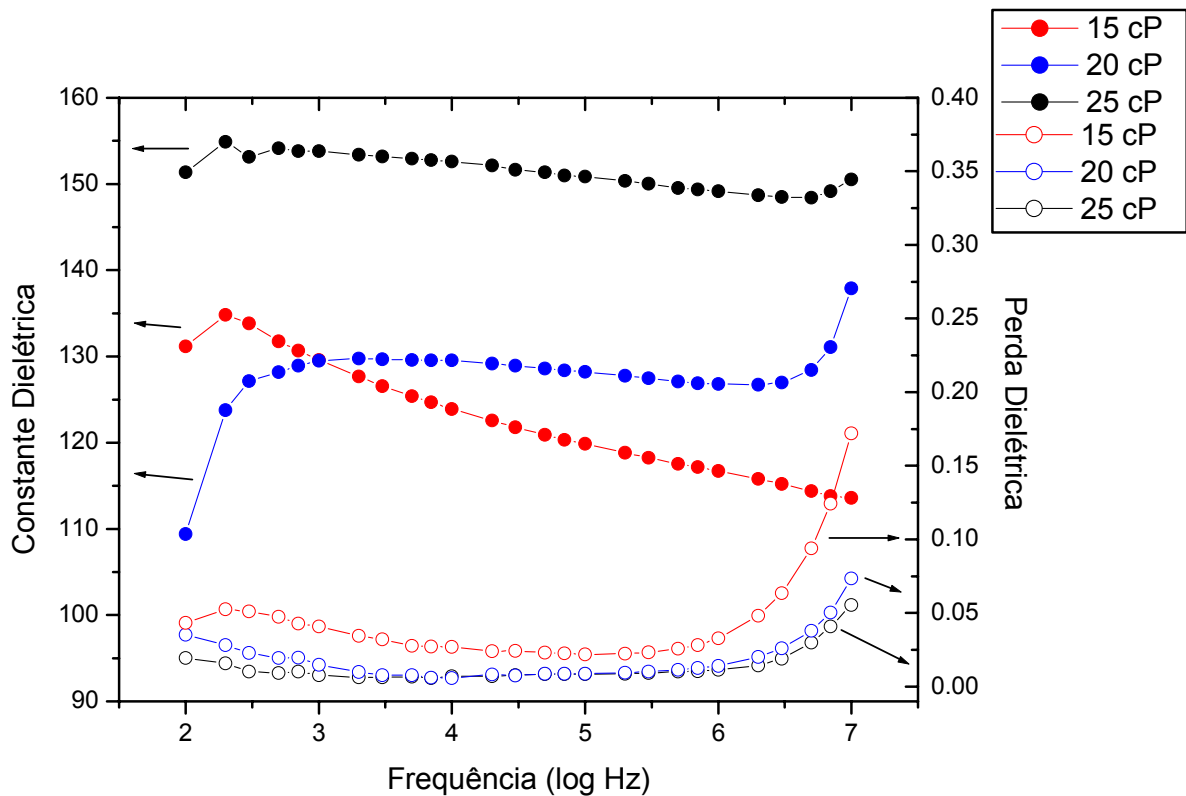


FIGURA 2.85 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, apresentando 4 camadas, com variação da viscosidade da solução de deposição em 15, 20 e 25 cP e tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C, com taxas de aquecimento de 1°C min⁻¹ em ambas as temperaturas.

A curva C-V para o filme obtido a partir da solução com viscosidade igual a 25 cP, está ilustrada na Figura 2.86. Analisando-se o resultado obtido, pode-se observar que foram obtidas curvas altamente simétricas em torno de zero “bias”, características de um filme ferrelétrico, com C_{\max} igual a 146 pF. Porém, para a inversão dos domínios deste filme, houve a necessidade de aplicação de altos valores de voltagem, no caso do gráfico apresentado ± 20 V. Para os filmes obtidos a partir das soluções com 15 e 20 cP, não foi possível realizar as medidas de C-V, pois possivelmente devido aos mesmos apresentarem menor valor de constante dielétrica, a tensão aplicada necessária para o alinhamento dos domínios, foi superior à que estes poderiam suportar. Fato, que já havia sido mencionado para o filme proveniente da solução com 15 cP.

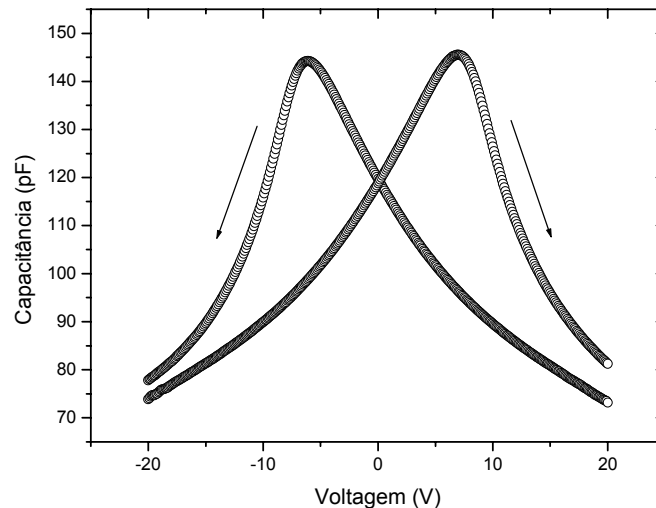


FIGURA 2.86 - Curva da capacitância em função da voltagem para o filme de PET com 2% em mol de Er, depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com viscosidade da solução de deposição igual a 25 cP, tratado termicamente a respectivamente 300 e 600°C, com taxas de aquecimento de 1°C min⁻¹ em ambas as temperaturas.

Os *loops* de histerese obtidos para os filmes de PET com 2% em mol de Er, com a variação da viscosidade das soluções de deposição em 15, 20 e 25 cP, estão ilustrados na Figura 2.87. Nestas histereses, pode-se observar, que houve um estreitamento das mesmas com o aumento da viscosidade, sendo que, os resultados obtidos para 20 e 25 cP são muito semelhantes. Para o filme correspondente à solução com viscosidade de 25 cP, foram obtidos valores de P_r , e E_c , respectivamente iguais a 13,60 $\mu\text{C cm}^{-2}$ e 59,24 kV cm^{-1} . Para os filmes provenientes das soluções de 15 e 20 cP foram obtidos valores muito baixos de P_r , quando comparados ao do filme anterior (solução com 25 cP), respectivamente iguais a 6,86 e 7,04 $\mu\text{C cm}^{-2}$. O campo coercivo (E_c), para estes filmes, apresentou valores muito próximos, sendo iguais a 19,85 e 22,62 kV cm^{-1} , respectivamente para os filmes obtidos a partir das soluções com 15 e 20 cP. Concordando então, com os resultados de constante dielétrica (Figura 2.85) e medidas de C-V (Figura 2.86), que indicam que um aumento da espessura dos filmes, melhora as propriedades elétricas dos mesmos.

Assim, considerando os resultados de caracterização elétrica para esses filmes, pôde-se verificar que os melhores resultados de constante dielétrica obtidos a 100 kHz foram respectivamente para o filme obtido a partir da solução com viscosidade de 25 cP e taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹ e para o filme obtido a

partir da viscosidade de 15 cP com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Apêndice 1). Comparando-se os dados de C-V para estes filmes (Figuras 2.83 e 2.86), verifica-se que o filme obtido a partir da solução de 25 cP, necessita de maiores voltagens para o alinhamento dos domínios ferrelétricos, quando comparado ao filme obtido com a viscosidade de 15 cP.

Com isso, pode-se verificar que as melhores condições obtidas nesta etapa, para filmes com 2% em mol de Er foram a utilização da viscosidade de 15 cP, para uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na etapa de cristalização, em que se obteve valores de constante e perda dielétrica respectivamente iguais a 157,4 e 0,05. Comparando-se estes valores, com os obtidos na literatura¹¹³ para filmes de PET com 5% em mol de Er, obtidos por deposição química a vapor sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, que foram respectivamente iguais a 312 e 0,03, verifica-se que os resultados obtidos pelo método dos precursores poliméricos não são satisfatórios.

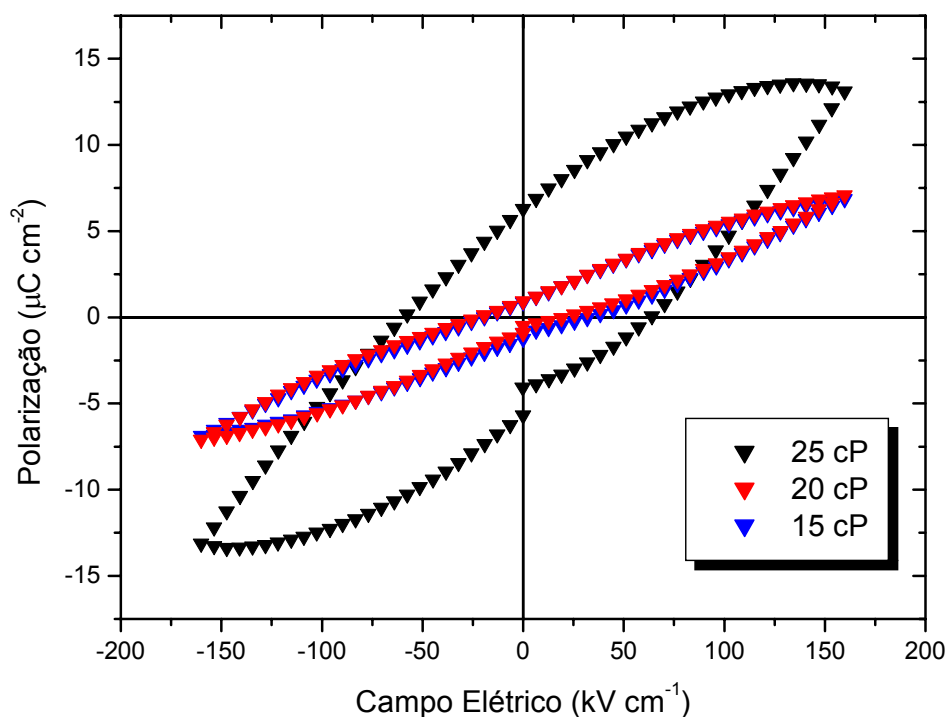


FIGURA 2.87 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 4% em mol de Er, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, com variação da viscosidade da solução de deposição em 15, 20 e 25 cP, tratados termicamente a respectivamente 300 e 600°C, com taxas de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em ambas as temperaturas.

2.4.5 - Variação do Eletrodo de Base

Caracterização Estrutural

Vários autores têm observado que a utilização de niquelato de lantânio (LaNiO_3) como eletrodo base, para diferentes materiais ferrelétricos como BaTiO_3 ¹¹⁴, $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$ ¹¹⁵, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ¹¹⁶, $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ^{117,118} e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ¹¹⁹ tem melhorado consideravelmente as propriedades ferrelétricas e os valores de constante dielétrica dos filmes.

WU et al.¹²⁰ verificaram que filmes de $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ sobre LaNiO_3 , depositado sobre substratos de $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$, apresentam um valor de constante dielétrica ao redor de 220 a 270, enquanto valores muito menores de constante dielétrica foram obtidos para filmes depositados sobre eletrodo de Pt.

CHAE et al.¹²¹ realizaram uma análise comparativa para filmes de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, depositados sobre eletrodos de LaNiO_3 e Pt respectivamente. Estes autores observaram que os filmes depositados sobre LaNiO_3 como eletrodo de base, apresentaram um menor tamanho de grãos e uma maior constante dielétrica, quando comparados aos depositados sobre Pt.

BAO et al.¹²² obtiveram filmes de $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$ pelo método sol-gel, depositados sobre $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e tratados termicamente a 600°C por 1 h. A constante dielétrica obtida para estes filmes foi de 659.

PONTES et al.¹²³, obtiveram filmes orientados na direção do plano (100) de $(\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2})\text{TiO}_3$ sobre $\text{LaNiO}_3(100)/\text{LaAlO}_3(100)$, cristalizados em forno microondas convencional. O valor de constante dielétrica obtido para este filme foi superior a 1800, com valores de P_r e E_c para uma voltagem de apenas 3 V, respectivamente iguais a $15 \mu\text{C cm}^{-2}$ e 47kV cm^{-1} .

Devido aos altos valores de constante dielétrica observados na literatura com a utilização de LaNiO_3 como eletrodo base, obteve-se um filme de PET com a adição de 2% mol de Er, utilizando uma viscosidade de solução de deposição de 15 cP, com 4 camadas sobre substrato de Si recoberto com 6 camadas de LaNiO_3 . O filme de PET foi tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min^{-1} . A taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} foi utilizada na etapa de cristalização do filme (600°C), por ter fornecido melhores

resultados em relação às propriedades elétricas dos mesmos, quando comparada à taxa de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, como demonstrado no item 2.4.4.

A caracterização por DRX do filme obtido sobre LaNiO_3 , pode ser observada na Figura 2.88. A Figura 2.88a é referente ao difratograma do Si recoberto com LaNiO_3 , anteriormente à deposição do filme de PET, em que se pode verificar que o LaNiO_3 encontra-se monofásico e cristalino. Na Figura 2.88b, pode-se verificar o difratograma do filme de PET sobre o LaNiO_3 , em que se observa que foi obtido PT monofásico com estrutura tetragonal.

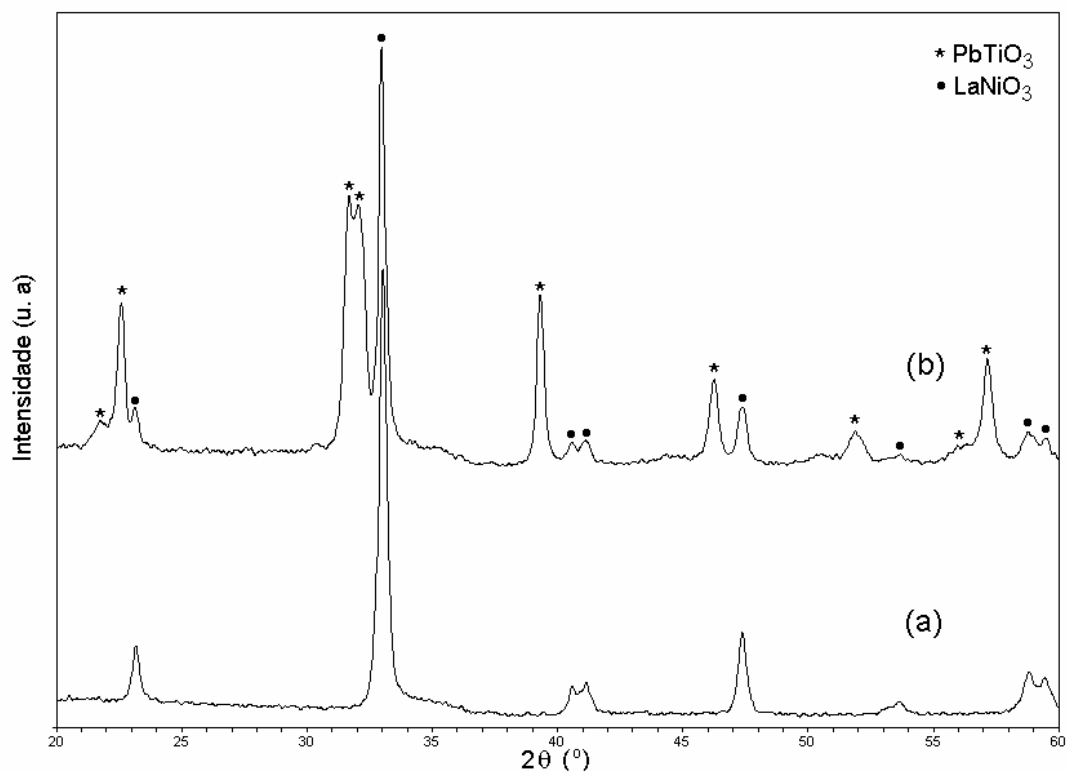


FIGURA 2.88 - Difratogramas obtidos por DRX para Si recoberto com LaNiO_3 em (a) e do filme de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositado sobre LaNiO_3 , tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em (b).

Caracterização Morfológica

A caracterização por MEV do filme de PET com 2% em mol de Er, depositado sobre LaNiO_3/Si , está ilustrada na Figura 2.89. Analisando-se a micrografia da seção transversal deste filme, pode-se observar a presença de duas camadas distintas, a

mais interna sobre o substrato de Si de LaNiO_3 , com uma espessura de 230 nm e outra mais externa do filme de PET com uma espessura de 388 nm.

Comparando-se essa micrografia (Figura 2.89), com a obtida para o filme também com 2% em mol de Er, obtido nas mesmas condições (Figura 2.75), diferindo somente no fato do substrato ter sido Pt/Ti/SiO₂/Si, pode-se observar que ambos apresentam a espessura de 388 nm. Fato que é importante nas medidas de histerese (polarização versus campo elétrico) e de capacitância em função da voltagem. Pois, a espessura do filme influencia na resposta a estas medidas e neste caso, como a espessura pode ser considerada a mesma, poderá ser verificado por comparação direta, a eficiência da Pt e LaNiO_3 , como eletrodo de base e assim observar qual possibilita resultados mais satisfatórios.

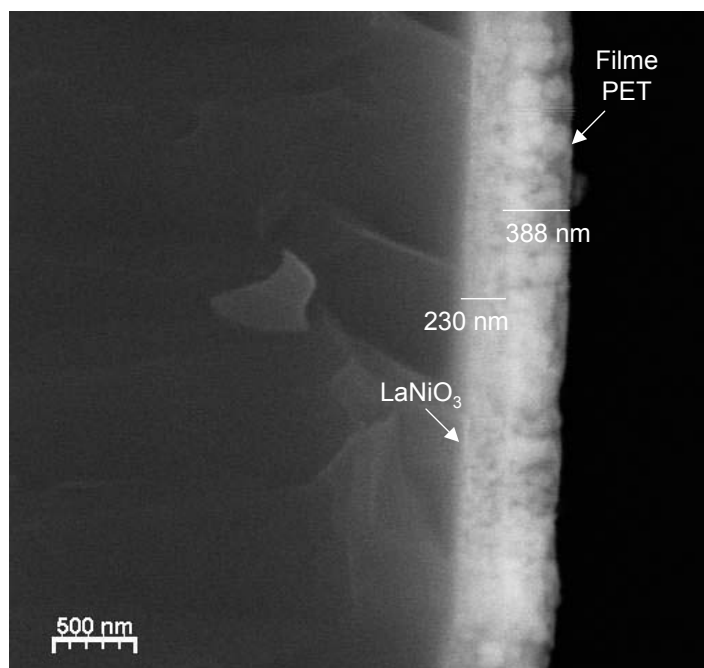


FIGURA 2.89 - Micrografia obtida por MEV da seção transversal do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir de uma solução de 15 cP, com 4 camadas, depositado sobre Si recoberto com LaNiO_3 e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

Na Figura 2.90 pode-se verificar a imagem obtida por AFM do filme com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 15 cP, depositado em substrato de Si recoberto com LaNiO_3 (LaNiO_3/Si) e tratado termicamente a 300 e

600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹. Este filme apresenta um tamanho médio de grãos de 92,4 nm, quando comparado ao filme obtido nas mesmas condições, depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si (Figura 2.76), verifica-se que houve uma diminuição dos mesmos para 70,5 nm. Observa-se também, que ambos os filmes apresentam características de superfície muito semelhantes em que grãos maiores, apresentam-se distribuídos sobre uma camada densa de filme.

A rugosidade obtida para o filme depositado sobre LaNiO₃/Si foi de 6,1 nm, valor próximo ao obtido para o filme depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si que foi de 5,4 nm. Este pequeno acréscimo de rugosidade para o filme depositado sobre LaNiO₃/Si, possivelmente se deve ao fato do mesmo ter sido depositado sobre uma fase policristalina de LaNiO₃, ao passo que o filme depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si foi depositado sobre Pt orientada no plano (111), o que minimiza a formação de defeitos, relacionados à homogeneidade da distribuição da solução ao longo do substrato.

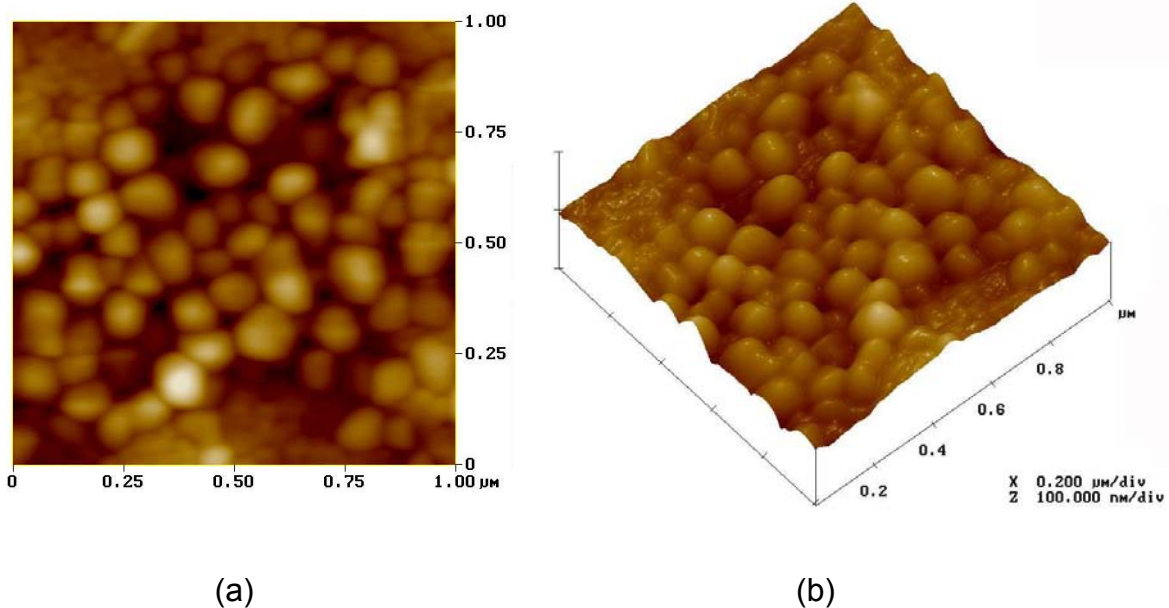


FIGURA 2.90 - Imagens obtidas por AFM do filme de PET com 2% em mol de Er, obtido a partir da solução com viscosidade de 15 cP, depositado sobre LaNiO₃/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C por 2 h, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹. Imagem da superfície em (a) e imagem 3D em (b).

Caracterização Elétrica

Na Figura 2.91 pode-se visualizar os valores de constante dielétrica em função da frequência, obtidos para os filmes de PET com 2% em mol de Er e 4 camadas, depositados em diferentes substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si e LaNiO₃/Si, respectivamente. Pode-se observar que até 100 kHz, os valores de constante dielétrica estão muito próximos, sendo que nesta frequência estes são respectivamente iguais a 157,4 e 151,9 para os filmes depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e LaNiO₃/Si. Para os valores superiores de frequência, verifica-se que há um decaimento dos valores de constante dielétrica para o filme depositado sobre LaNiO₃/Si, que pode ser atribuído pela criação de defeitos decorrentes da deposição do filme de PET, sobre o LaNiO₃ policristalino. Também por este motivo, pode-se observar que os valores de perda dielétrica para o filme depositado sobre LaNiO₃, aumentam de maneira acentuada após 100 kHz. Nesta frequência, os valores de perda dielétrica para estes filmes são iguais a 0,05 e 0,11 para os eletrodos de Pt e LaNiO₃ respectivamente.

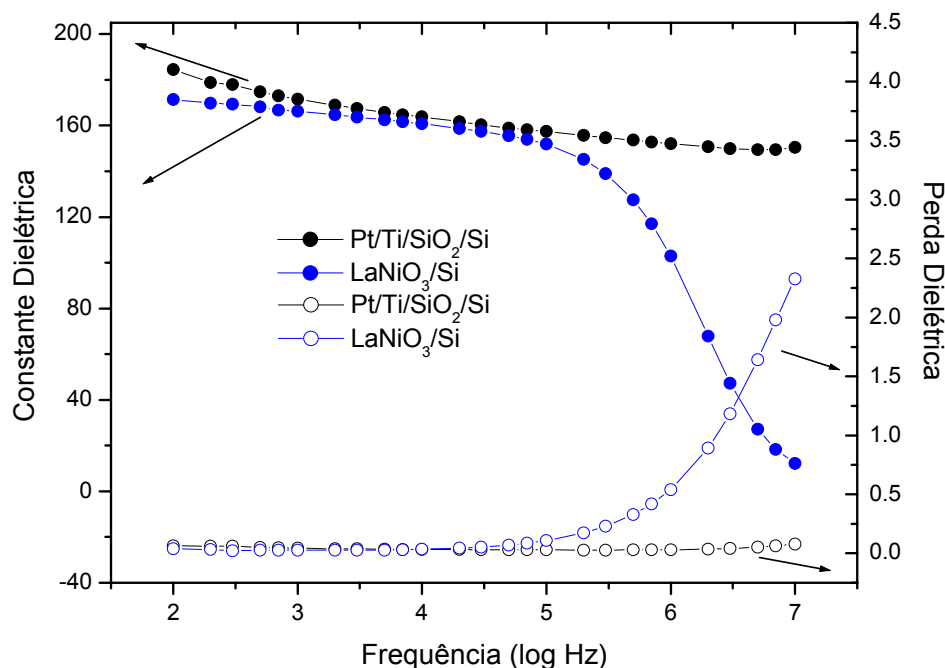


FIGURA 2.91 - Constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em diferentes substratos, Pt/Ti/SiO₂/Si e LaNiO₃/Si.

A caracterização de capacitância por voltagem para esses filmes pode ser observada na Figura 2.92. Como ambos os filmes apresentam o mesmo valor de espessura é possível realizar uma comparação direta em relação aos valores numéricos de capacitância para os filmes. Com isto, analisando-se a figura, observa-se que o filme depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si apresenta maior valor de C_{max} , sendo igual a 254,7 pF em relação 184,9 pF para o filme depositado sobre LaNiO₃/Si. Pode-se verificar também, que as curvas referentes ao filme depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si são mais simétricas quando comparadas ao filme depositado sobre LaNiO₃/Si. Fato, que pode ser explicado pela incompatibilidade entre o eletrodo de base LaNiO₃ com o eletrodo de topo ouro, que é mais pronunciada que a referente à Pt e o Ouro, resultando assim, em uma menor simetria das curvas¹⁰⁹. Porém, pode-se verificar que o filme depositado sobre LaNiO₃/Si é mais facilmente polarizável que o filme depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si. Isto pode ser verificado na Figura 2.92a, em que a ± 8 V há uma completa inversão dos domínios do filme depositado sobre LaNiO₃, sendo que o mesmo só ocorre para o filme depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si a ± 12 V (Figura 2.92b).

Na Figura 2.93, estão ilustrados os *loops* de histerese obtidos para esses filmes, em um campo elétrico de 50 kV cm⁻¹. Pode-se verificar que a histerese obtida para o filme depositado sobre LaNiO₃/Si, apresenta-se mais pronunciada quando comparada à obtida para o filme depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si. Os valores de P_r e E_c são respectivamente iguais a 1,64 $\mu\text{C cm}^{-2}$ e 22,6 kV cm⁻¹, para o filme depositado sobre LaNiO₃, sendo os valores de P_r e E_c inferiores, para o filme depositado em Pt, com valores respectivamente iguais a 0,44 $\mu\text{C cm}^{-2}$ e 7,0 kV cm⁻¹. O que mostra uma melhoria, nas propriedades ferrelétricas do filme com 2% em mol de Er, depositado sobre LaNiO₃/Si em relação ao depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si.

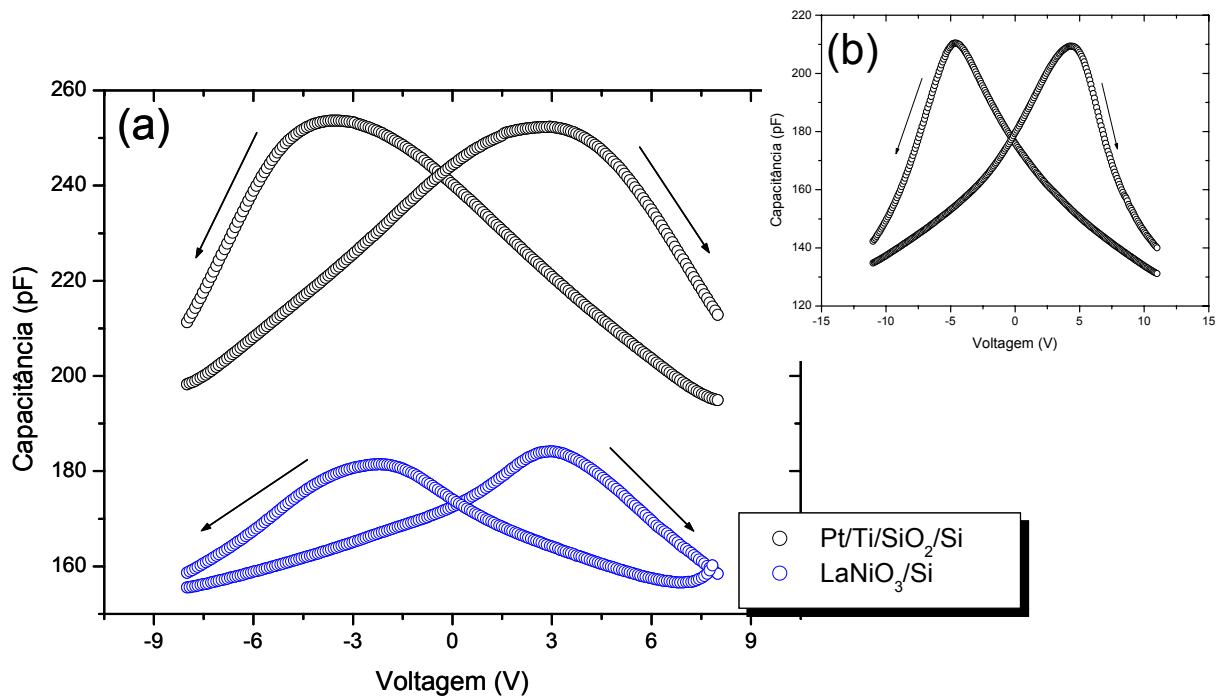


FIGURA 2.92 - Capacitância em função da voltagem para os filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em diferentes substratos, Pt/Ti/SiO₂/Si e LaNiO₃/Si.

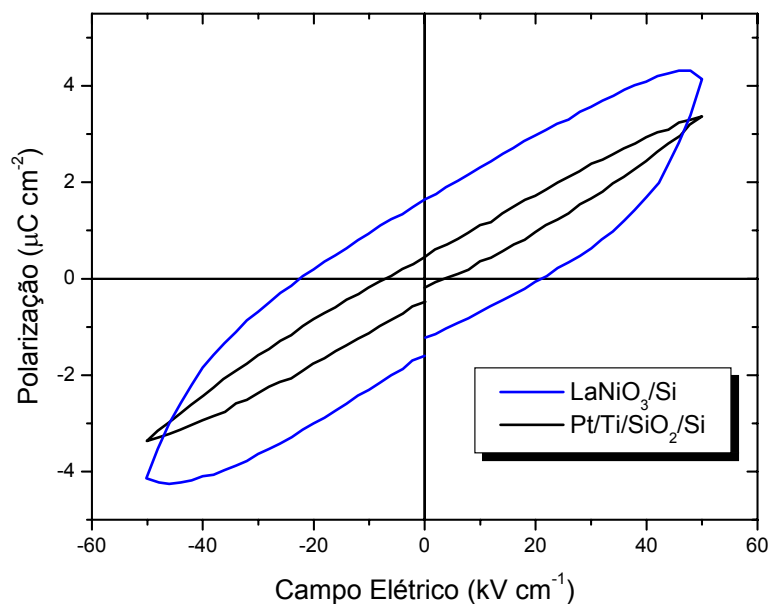


FIGURA 2.93 - Curva de polarização em função do campo elétrico para os filmes de PET com 2% em mol de Er, com 4 camadas, depositados em diferentes substratos, Pt/Ti/SiO₂/Si e LaNiO₃/Si.

2.4.6 - Diminuição da Concentração de Precursores Orgânicos

Caracterização Estrutural

Como foi observado por microscopia óptica, para os filmes apresentando 1% em mol de Er e 9 camadas (Figura 2.42b), que a eliminação de material orgânico é uma etapa importante no processo, pois além de gerar poros, pode favorecer o surgimento de trincas, resolveu-se desenvolver mais uma tentativa nesta direção. Sendo que, o aumento da temperatura e do tempo de permanência durante tratamento térmico, não resultaram em resultados satisfatórios para as propriedades elétricas dos filmes (item 2.4.3), nesta nova etapa, optou-se por diminuir a relação de ácido cítrico : metal, que será denominada nos textos seguintes de AC : Me. Até então, foi empregada a relação em mol 3 AC : 1 Me, sendo que nesta nova etapa, a proporção em mol de AC foi reduzida para a metade passando para 1,5 AC : 1 Me. Para a obtenção dos filmes, utilizou-se soluções com viscosidade de 15 cP e a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na etapa de cristalização, sendo estas, as melhores condições até então observadas.

Assim, foram obtidos filmes de PT, PST e PET, permanecendo-se com a adição de 2% em mol do respectivo aditivo. Foram depositadas 4 camadas de filme, sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si. Para o tratamento térmico, aumentou-se o tempo de permanência para eliminação de material orgânico de 2 para 4 h na temperatura de 300°C, seguido de 600°C por 2 h para a cristalização. Os resultados de DRX para estes filmes estão ilustrados na Figura 2.94. Como pode ser observado na figura, foi obtido PT monofásico e cristalino para todos os filmes. Assim como os filmes obtidos com a proporção 3 AC : 1 Me (Figura 2.71), pode-se verificar que houve texturização na família de planos (100) e (001), sendo esta texturização mais acentuada com a presença dos aditivos (Sm ou Er). Como discutido anteriormente no item 2.4.1, este aumento na texturização está diretamente relacionado com a diminuição da tetragonalidade dos filmes, como pode ser observado na Figura 2.94 para os filmes de PST e PET, com 2% em mol de Sm ou Er, quando comparado ao difratograma do PT puro. Isto ocorre, devido aos parâmetros de rede do PT, se tornarem mais próximos ao da Pt (substrato), favorecendo a texturização.

A diminuição da tetragonalidade para os filmes de PST e PET, pode ser acompanhada nesses difratogramas (Figura 2.94), verificando a diminuição de

intensidade dos picos (001) e (110) quando comparado ao PT puro, já que estes picos não estão presentes na fase cúbica do material. Verifica-se também a diminuição da intensidade relativa dos picos com maiores valores de 2θ : (102), (201), (112) e (211), que também não difratam na fase PT cúbica.

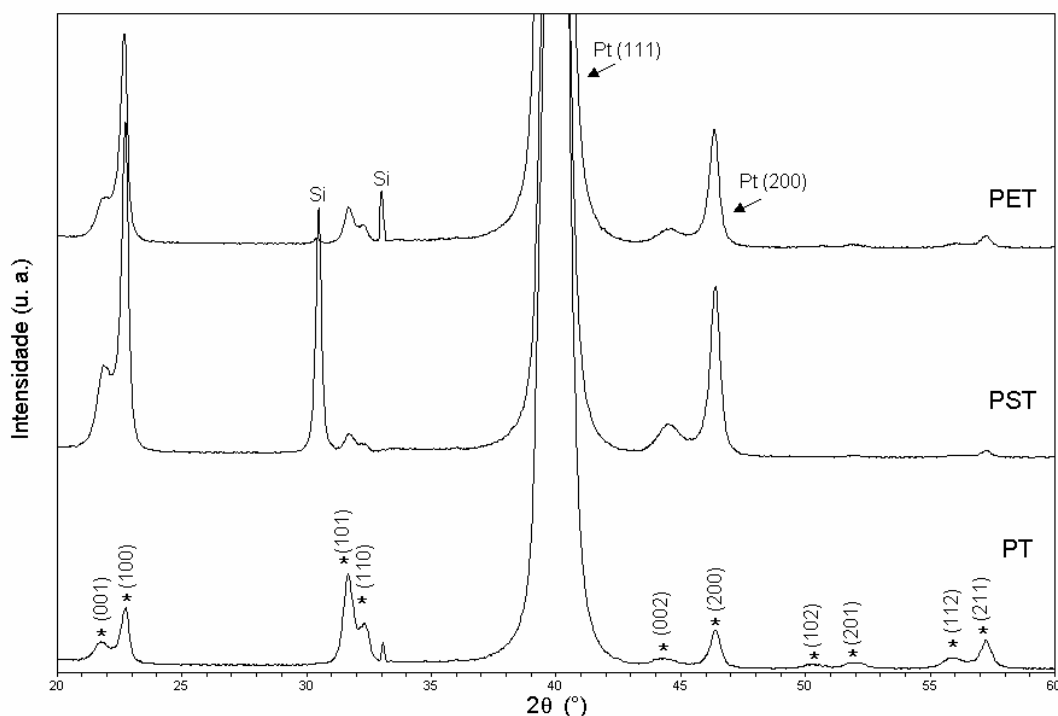


FIGURA 2.94 - Difratomogramas obtidos por DRX para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

Caracterização Morfológica

A determinação da espessura desses filmes foi obtida por MEV, pela análise da seção transversal dos mesmos e as micrografias obtidas podem ser visualizadas nas Figuras 2.95a-c. Pode-se observar que os filmes de PT, PST e PET, apresentam espessuras respectivamente iguais a 458, 335 e 405 nm. Apesar de todos os filmes terem sido obtidos a partir de uma solução de 15 cP, há o efeito das diferentes concentrações iônicas, que proporcionam filmes com espessuras diferentes. Mas neste caso, pode-se verificar também a influência dos aditivos Sm e Er, que por estarem diminuindo a tetragonalidade do material e conseqüentemente a T_C dos mesmos, resultam em filmes com uma maior homogeneidade e densificação ao

longo do substrato. Fato, que pode ser facilmente visualizado, quando comparado o filme de PT puro (Figura 2.95a) aos filmes de PST e PET (Figura 2.95b e c).

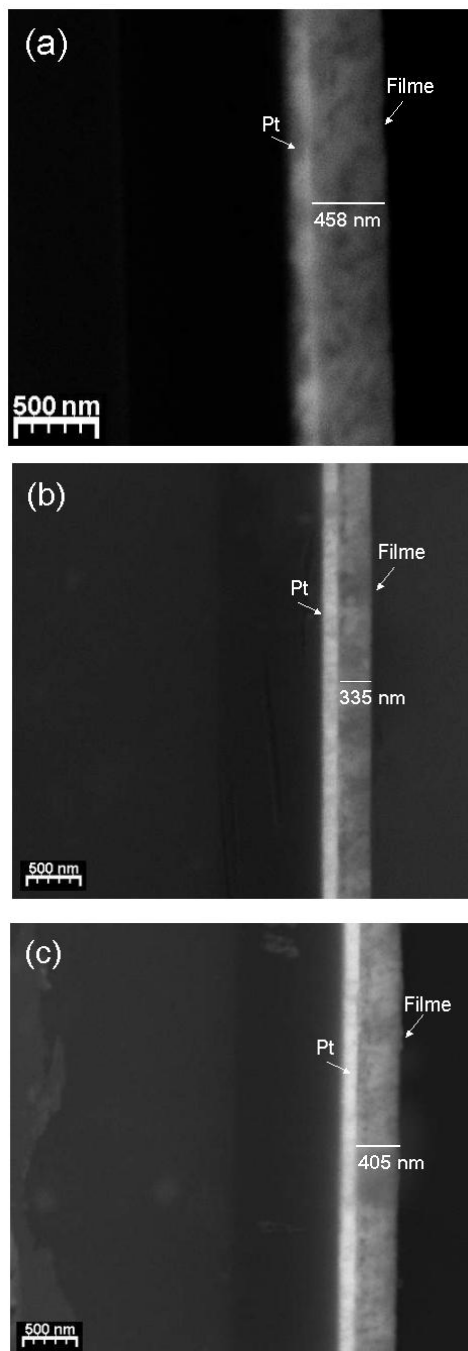


FIGURA 2.95 - Micrografias obtidas por MEV para os filmes de PT puro (a), PST (b) e PET (c) com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

As imagens das superfícies dos filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol do respectivo aditivo, obtidos a partir de soluções com a proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me, podem ser respectivamente observadas nas Figuras 2.96 a 2.97. Estas imagens foram obtidas por AFM, sendo que os respectivos valores de tamanho médio de grãos e rugosidade estão descritos na Tabela 2.7. Pode-se observar nesta tabela, que os valores de tamanho de grãos diminuem com a presença de 2% em mol do aditivo, respectivamente para os filmes de PET e PST. Fato, que possivelmente é o responsável pela melhora na homogeneidade dos filmes ao longo do substrato, como é observado nas imagens obtidas por MEV (Figuras 2.95a-c). Pode-se observar, que adição de 2% em mol de Sm causa uma maior diminuição no tamanho de grãos, quando comparada à mesma adição de Er, fato que concorda com os dados dos filmes de PST e PET obtidos a partir de soluções com a proporção em mol de 3 AC : 1 Me (Figura 2.26), mostrando que a influência dos aditivos em relação ao tamanho de grãos, não foi alterada pela diminuição da concentração dos precursores orgânicos. Porém, comparando-se as imagens de AFM para os filmes também com 2% em mol de aditivo (Figuras 2.49 e 2.76) obtidos com a relação em mol 3 AC : 1 Me, pode-se observar que as características superficiais foram alteradas, sendo que para estes filmes observou-se grãos maiores sobre uma camada densa de grãos menores e com a diminuição da proporção em mol para 1,5 AC : 1 Me (Figuras 2.97 e 2.98), pode-se observar a presença de filmes com tamanhos de grãos mais uniformes.

Na Tabela 2.7, pode-se observar também, que os valores de rugosidade dos filmes diminuíram com a adição dos dopantes Er e Sm respectivamente. Um comportamento semelhante foi observado por PONTES et al.⁹³, que verificaram que com a adição de 27% em mol de lantânio ao PT, ocorria uma diminuição da rugosidade dos filmes passando de 3,6 do PT puro para 1,3 nm com o aditivo.

O fato da rugosidade diminuir para os filmes de PST e PET, pode ser explicado pela diminuição dos tamanhos de grão, ocasionada por estes dopantes. Pode-se verificar que o filme de PT puro, que apresenta um maior tamanho médio de grãos, apresenta uma maior rugosidade, sendo que os filmes de PET e PST que respectivamente apresentam grãos menores, apresentam também uma menor rugosidade. O fato da rugosidade diminuir com o tamanho dos grãos, pode estar relacionado à situação de que grãos menores, podem possibilitar uma melhor

acomodação entre as camadas adicionadas, o que evita a presença de defeitos, como poros.

Comparando-se os valores de rugosidade para os filmes de PT, PST e PET, que foram respectivamente iguais a 9,2, 5,4, e 5,4 nm (Tabela 2.3 e itens 2.4.3 e 2.4.4), obtidos nas mesmas condições, diferindo somente na proporção em mol de 3 AC : 1 Me, pode-se verificar que os valores estão próximos para todos os filmes, indicando que a diminuição da concentração dos precursores orgânicos não diminuiu a rugosidade dos mesmos, como era desejado.

TABELA 2.7 - Valores de tamanho médio de grãos e de rugosidade para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol do respectivo aditivo, obtidos a partir de uma solução com a proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me.

Filme	Tamanho Médio de Grãos (nm)	Rugosidade (nm)
PT	69,9	9,4
PET	67,6	8,1
PST	54,6	5,6

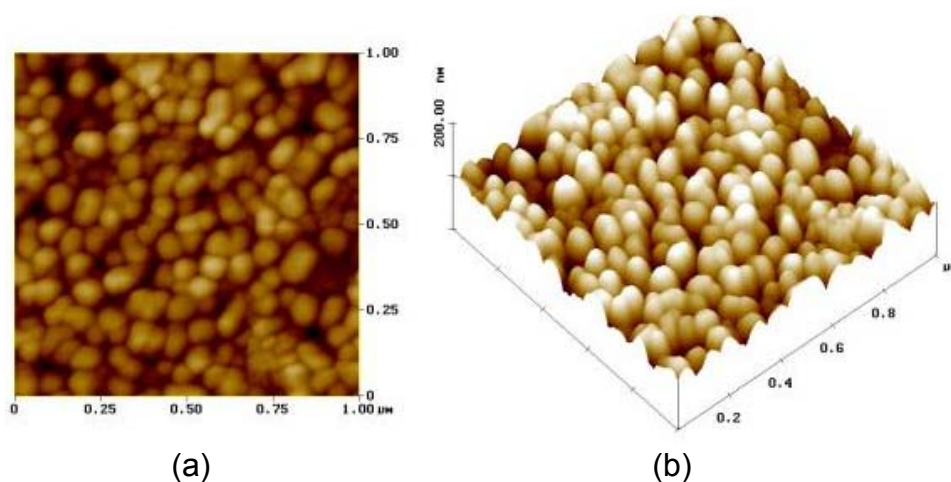


FIGURA 2.96 - Imagens obtidas por AFM para o filme de PT obtido a partir de uma solução com proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me. Imagem da superfície (a) imagem 3D (b).

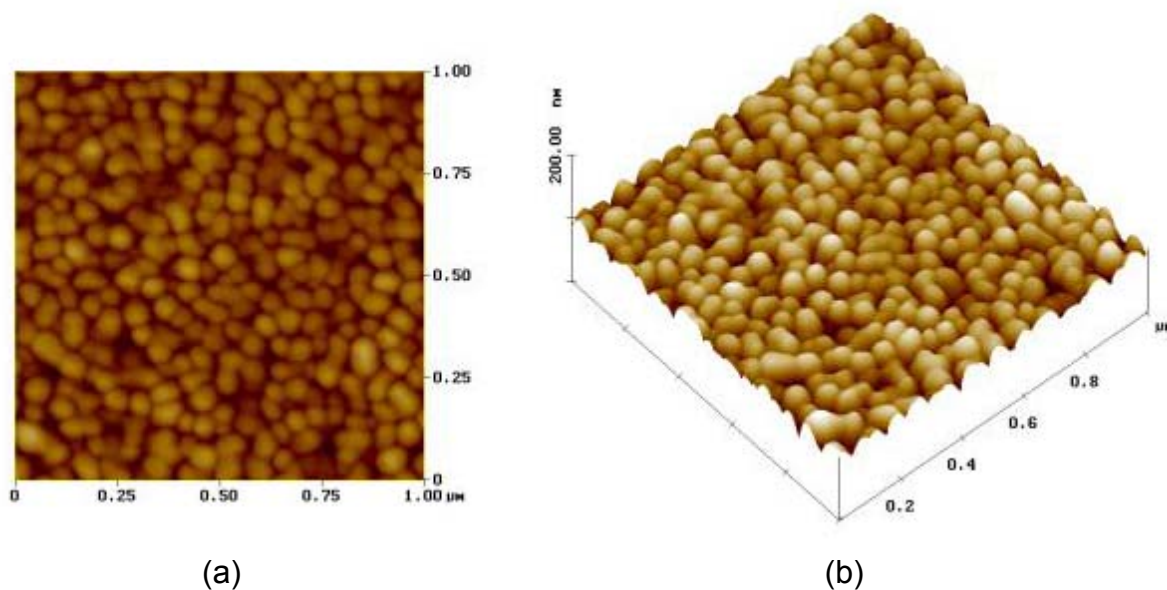


FIGURA 2.97 - Imagens obtidas por AFM para o filme de PST, com 2% em mol de Sm, obtido a partir de uma solução com proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me. Imagem da superfície (a) imagem 3D (b).

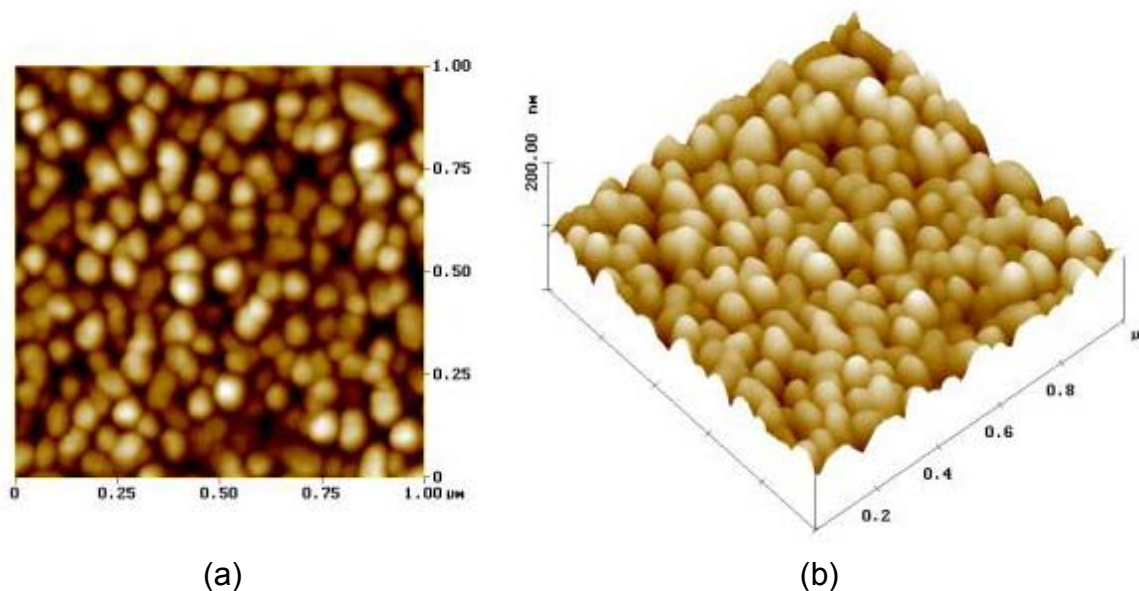


FIGURA 2.98 - Imagens obtidas por AFM para o filme de PET, com 2% em mol de Er, obtido a partir de uma solução com proporção em mol de 1,5 AC : 1 Me. Imagem da superfície (a) imagem 3D (b).

Caracterização Elétrica

Para verificação da influência da diminuição da concentração de precursores orgânicos, nas propriedades elétricas dos filmes de PT (puro), PST e PET com 2% em mol do respectivo aditivo, passando-se da proporção em mol de 3 AC : 1 Me para 1,5 AC : 1 Me, estes filmes foram caracterizados por medidas de capacitância em função da frequência e da voltagem e por medidas de polarização em função do campo elétrico. Os filmes foram obtidos a partir de uma solução com viscosidade de 15 cP, apresentam 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e foram tratados termicamente a 300°C por 4 h e 600°C por 2h, com uma taxa de aquecimento de 1 e 5°C min⁻¹ respectivamente. Analisando-se a Figura 2.99, pode-se observar que de uma maneira geral, os valores de constante dielétrica aumentam com a presença do aditivo, sendo que os filmes de PET apresentam melhores valores que os de PST. Comportamento que concorda com o item 2.4.3. Os valores de constante e perda dielétricas obtidos a 100 kHz para os filmes são respectivamente iguais a: 241,0 e 0,014 para o PT, 259,9 e 0,0097 para o PST e 275,0 e 0,031 para o PET. Quando comparados estes valores de constante dielétrica aos dos filmes de PT e PET obtidos nas mesmas condições, diferindo somente na proporção em mol de 3 AC : 1 Me, que foram respectivamente iguais a 117,0 e 157,4, pode-se observar que houve uma melhora dos mesmos, com a diminuição da concentração de precursores orgânicos.

As características C-V para os filmes de PET e PST com 2 % em mol do aditivo, a uma voltagem de ±10 V, podem ser observadas na Figura 2.100. Nestas figuras, pode-se observar a inversão dos domínios ferrelétricos para ambos os filmes, sendo que, concordando com os resultados de constante dielétrica para estes filmes (Figura 2.99), verifica-se que a curva do filme de PET apresenta-se mais pronunciada para uma mesma voltagem. Como era esperado, para o filme de PT puro que apresentou menores valores de constante dielétrica, houve a necessidade de utilizar valores de voltagem, superiores aos dos filmes de PET e PST para a completa inversão dos domínios. A curva C-V para o filme de PT puro a ±15 V, pode ser verificada na Figura 2.101.

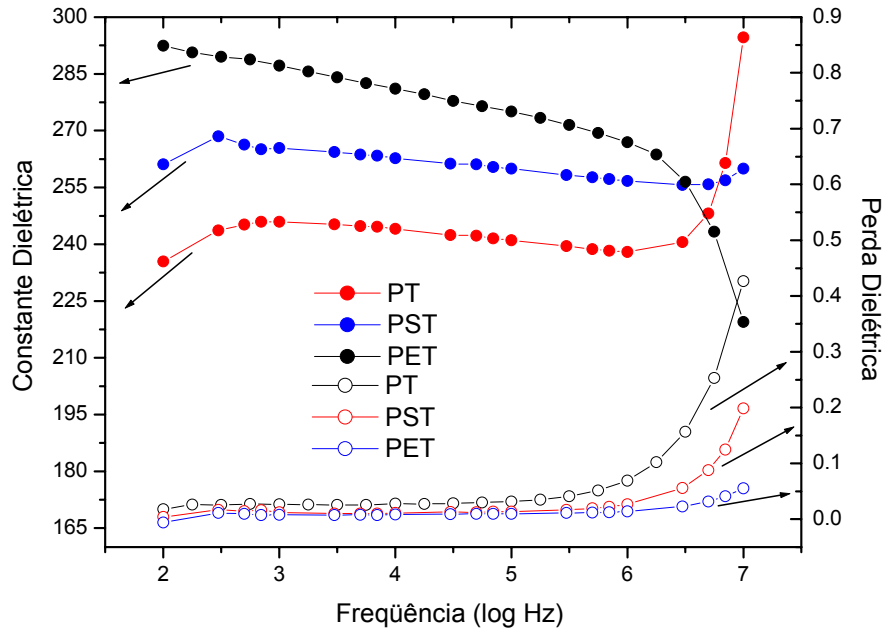


FIGURA 2.99 - Constante dielétrica em função da frequência para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

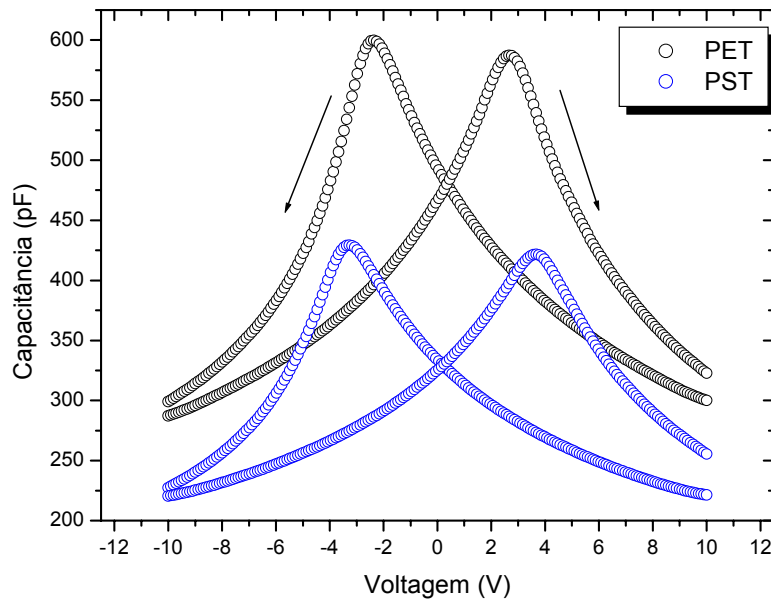


FIGURA 2.100 - Capacitância em função da voltagem para os filmes de PST e PET com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

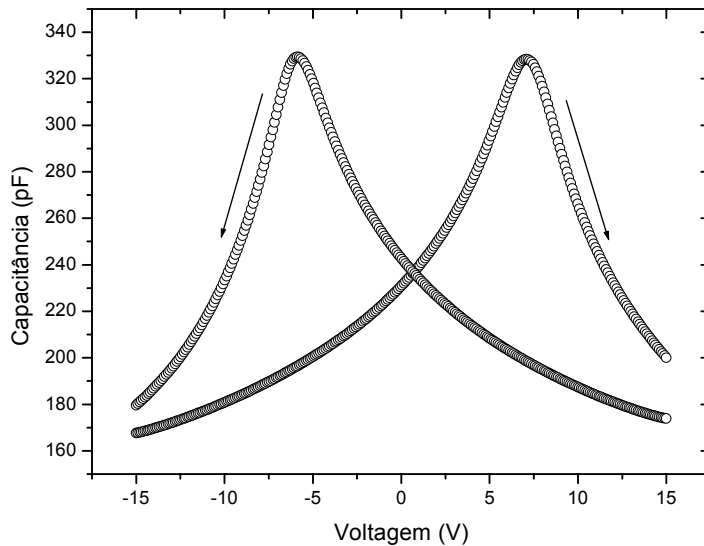


FIGURA 2.101 - Capacitância em função da voltagem para o filme de PT puro, obtido a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratado termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

As medidas de polarização para um campo elétrico de $\pm 70 \text{ kV cm}^{-1}$ para esses filmes, pode ser observada na Figura 2.102. Pode-se verificar que concordando com os resultados de constante dielétrica para estes filmes (Figura 2.99), as curvas se tornam mais pronunciadas em ordem crescente para os filmes de PT, PST e PET respectivamente. Os valores de P_r e E_c para os filmes de PT puro e PST com 2% em mol de Sm são respectivamente iguais a $0,55 \mu\text{C cm}^{-2}$ e $4,46 \text{ kV cm}^{-1}$ para o PT e $1,83 \mu\text{C cm}^{-2}$ e $13,32 \text{ kV cm}^{-1}$ para o PST. Para o filme de PET com 2% em mol de Er, pode-se observar uma melhoria destes valores sendo obtidos uma P_r de $4,20 \mu\text{C cm}^{-2}$ e um E_c igual a $22,73 \text{ kV cm}^{-1}$. Com isso, pode-se confirmar a tendência que o Er apresenta em fornecer melhores valores de constante dielétrica e uma melhor propriedade ferrelétrica.

IAKOVLEV et al.⁵² obtiveram filmes de PET com 2% em mol de Er sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, pelo método sol-gel, com valores de constante e perda dielétricas próximos a 310 e 0,037 respectivamente. Comparando-se este resultado, com obtido para os filmes com 2% em mol de Er, apresentando a relação em mol de 1,5 AC : 1 Me, que foi de 259,9 e 0,031 respectivamente e sendo este, o melhor resultado obtido para todas as condições e dopagens estudadas (Apêndice 1), verifica-se que embora estejam inferiores ao da literatura, houve uma melhora, considerando-se os resultados anteriormente obtidos.

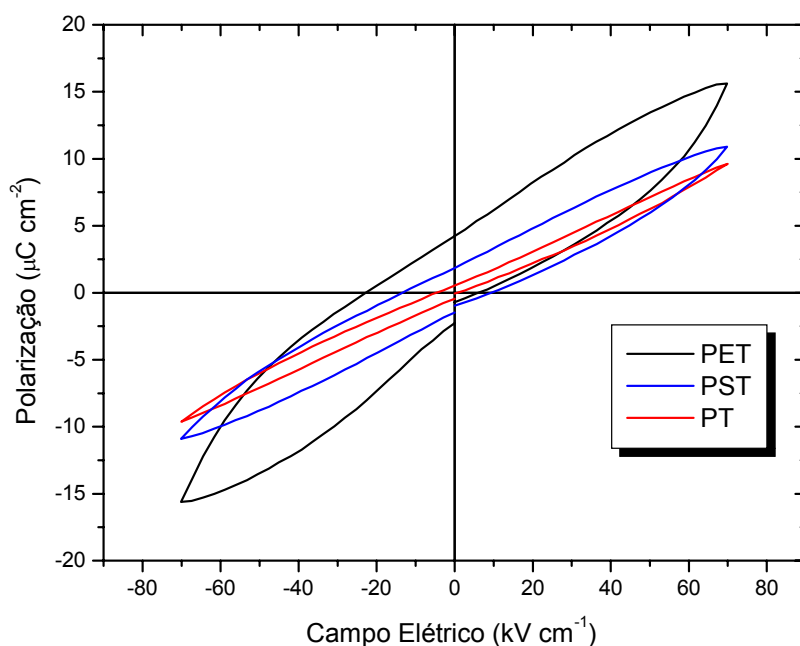


FIGURA 2.102 - Polarização em função do campo elétrico para os filmes de PT puro, PST e PET com 2% em mol de Sm ou Er, obtidos a partir de uma solução com proporção em mol 1,5 AC : 1 Me de 15 cP, com 4 camadas sobre Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 300 e 600°C, com taxas de aquecimento respectivamente iguais a 1 e 5°C min⁻¹.

2.5 - Conclusões

Neste trabalho, pôde-se verificar que o método dos precursores poliméricos é eficiente na obtenção de filmes finos de (Pb,Sm)TiO₃, PST e (Pb,Er)TiO₃, PET, proporcionando a obtenção de filmes depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si, texturizados na família de planos (001) e (100). Sendo que, a texturização na direção do eixo **a** é mais pronunciada quando comparada à do eixo **c**, devido à influência do substrato (Pt). Verificou-se que os filmes de PST e PET apresentam tamanhos de grãos nanométricos e que a introdução dos dopantes (Sm ou Er) na rede, ocasiona uma diminuição no tamanho dos mesmos, quando comparado ao filme de PT puro.

De maneira análoga aos resultados obtidos para os pós, observou-se, que o aumento da concentração dos dopantes Sm ou Er na matriz do PT, causa uma diminuição da tetragonalidade do material, sendo que até 2% em mol de aditivo o Er é mais eficiente que o Sm e para as porcentagens superiores, ocorre uma inversão

deste comportamento. Pôde-se observar que a adição de 4% em mol de Er ao PT melhora os valores de constante dielétrica e também as propriedades ferrelétricas dos filmes. Considerando-se a adição de 1 e 10% em mol de Sm ao PT, verificou-se que os filmes apresentaram baixos valores de constante dielétrica, inferiores ao obtido para o PT puro.

No estudo da variação do número de camadas de deposição dos filmes, com o intuito de otimizar as propriedades elétricas dos mesmos, verificou-se para os filmes de PET com 1% em mol de Er, que a texturização na direção dos planos (001) e (100) foi mantida, mas que ocorre uma diminuição da tetragonalidade dos filmes com o aumento de 4 para 9 camadas. Fato, que foi atribuído ao conseqüente aumento dos ciclos de tratamento térmico dos filmes, com o aumento do número de camadas. Porém, verificou-se que este aumento no número de camadas gera trincas nos filmes obtidos e há uma piora na adesão do filme ao substrato. Sendo estes fatores, responsáveis pela diminuição da constante dielétrica e piora das propriedades ferrelétricas dos filmes com o aumento do número de camadas.

No acompanhamento do aumento do número de camadas de deposição, pelos dois métodos empregados, sendo estes, a otimização da etapa de eliminação de material orgânico e o aumento da velocidade de rotação do *spin coating*, observou-se que os filmes obtidos com 2% em mol para ambos os aditivos (Sm ou Er) apresentaram boa adesão ao substrato e tamanhos de grãos nanométricos. Verificou-se também, que os filmes de PST apresentaram-se monofásicos, com uma baixa tetragonalidade e alta texturização na direção (001). No caso dos filmes de PET, a presença da fase secundária $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, minimizou o efeito da texturização dos mesmos em relação aos filmes de PST, com o aumento do número de camadas de 7 para 9.

Nos resultados de medidas elétricas, para os filmes com 9 camadas obtidos em ambas as condições estudadas, pôde-se observar que a dopagem com Er superou os resultados obtidos para os filmes com Sm, apresentando valores superiores de constante dielétrica e melhores propriedades ferrelétricas, apesar do surgimento da segunda fase $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, que é uma fase paraelétrica.

Pôde-se observar também, que para os filmes de PST a diminuição da tetragonalidade dos mesmos, com o conseqüente início da transição de fase tetragonal para cúbica, com o aumento de 7 para 9 camadas, afetou de maneira prejudicial os valores de constante dielétrica e de polarização remanescente obtidos.

No estudo da variação da taxa de aquecimento de 5 para $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na etapa de cristalização a 600°C por 2 h, dos filmes de PT com 2% em mol de Er ou Sm, observou-se por DRX que não houve texturização nos planos das famílias (001) e (100), para a taxa de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, que foram observadas para a taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para todas as viscosidades empregadas (15, 20 e 25 cP). Além disto, verificou-se que o tratamento a $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, favorece a diminuição da tetragonalidade da fase PT, em relação aos filmes tratados a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Ambos os fatores são atribuídos ao maior tempo de permanência durante o tratamento térmico, devido à taxa mais lenta empregada.

Para os filmes de PET tratados com taxa de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$, verificou-se, que houve um pequeno aumento da constante dielétrica, com o aumento da viscosidade da solução empregada. Porém, o filme tratado $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com viscosidade de 15 cP, apresentou valores de constante dielétrica e propriedades ferrelétricas superiores aos filmes obtidos com a taxa de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Fato, que pode ser atribuído à melhor densificação do filme obtido a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, quando comparado ao filme com a mesma viscosidade tratado a $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Somado a isto, há também o efeito favorável da texturização na família de planos (100) e (001), que não foi verificada para os filmes obtidos $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

No estudo da variação do eletrodo base para o filme com 2% em mol de Er, utilizando-se LaNiO_3 , pôde-se verificar, que embora não se tenha obtido uma melhora no valor da constante dielétrica, quando comparado ao filme obtido nas mesmas condições depositado sobre $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$, verificou-se que a utilização de LaNiO_3 resultou em filmes com propriedades ferrelétricas superiores as até então obtidas, necessitando de uma menor voltagem para o alinhamento dos domínios ferrelétricos.

Com a redução pela metade da concentração de ácido cítrico da solução precursora, passando-se para a utilização de 1,5 mol AC : 1 Me, pôde-se verificar, que tanto para o filme de PT puro, como para os filmes com a adição de 2% em mol de Er ou Sm, foi obtida a fase perovisquita, sem a influência de nenhuma fase indesejável, sendo mantida a texturização na família de planos (100) e (001). Este fato indica, que a reação de polisterificação com o etilenoglicol, cuja concentração conseqüentemente também foi reduzida pela metade, continuou resultando em um poliéster com os cátions metálicos em distribuição homogênea. Esta diminuição de precursores orgânicos na solução precursora, melhorou sensivelmente os valores de

constante dielétrica para os filmes de PST, que até então estavam muito inferiores, aumentando também, os valores para os filmes de PT e PET. Comprovando-se então, que a adição de Sm e Er ao PT, melhora suas propriedades dielétricas e ferrelétricas, sendo verificado novamente que o Er é mais eficiente que o Sm, apresentando valores superiores.

Com isso, pode-se concluir que a melhor taxa de aquecimento empregada para cristalização dos filmes de PST e PET a 600°C é a de 5°C min⁻¹, pois a mesma permite uma maior densificação dos filmes e não inibe a texturização dos mesmos. Além disto, verificou-se que a redução da concentração de precursores orgânicos é de extrema importância para as propriedades dielétricas e ferrelétricas dos filmes obtidos.

Conclusões Gerais

Para a obtenção das fases PST e PET, em ambas as formas de pós e filmes finos, pelo método dos precursores poliméricos, o controle do pH 7 com a adição de hidróxido de amônia é essencial para a obtenção da fase perovisquita desejada e de materiais monofásicos.

A escolha da concentração de aditivos (Sm ou Er) ao PT é um fator de extrema importância, sendo que em aproximadamente 2% em mol, tem-se um valor determinante na diminuição da tetragonalidade do material, que é dependente do aditivo utilizado (Sm ou Er).

Com o aumento da concentração de aditivos (Sm ou Er) ao PT, observou-se uma diminuição da tetragonalidade e conseqüentemente da temperatura de Curie do material. Porém, este é um fator que deve ser controlado, pois como foi verificado para os pós PST e PET, o limite de solubilidade do Sm e do Er na matriz do PT ocorre em adições inferiores a 8 e 4% em mol respectivamente, favorecendo então, a formação da fase secundária pirocloro ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, com Ln = Sm ou Er).

O controle dessa segunda fase é de extrema importância, pois a mesma tem influência direta na morfologia e nas propriedades ferrelétricas do material. Para os pós, pôde-se observar a influência desta fase na diminuição dos tamanhos de partícula e conseqüentemente no aumento da área superficial dos mesmos. Para os filmes, verificou-se que a fase pirocloro proporciona uma diminuição da texturização dos mesmos, influenciando de maneira prejudicial as propriedades elétricas. Somado a isto, sendo que a fase pirocloro é uma fase paraelétrica, a sua presença tende a prejudicar as propriedades ferrelétricas dos filmes.

Verificou-se que as características estruturais e morfológicas dos filmes de PST e PET obtidos são totalmente dependentes do aditivo utilizado (Sm ou Er) e das condições de deposição e tratamento térmico dos filmes, apresentando variações na formação de fase secundária (pirocloro), texturização, densificação e na presença de poros. Fatores, que apresentam influência direta nas propriedades elétricas dos filmes.

Pôde-se observar, que a otimização das propriedades elétricas dos filmes de PST e PET obtidos pelo método dos precursores poliméricos, utilizando-se a rota de síntese empregada neste trabalho, apresentam uma relação direta com a quantidade de material orgânico presente na solução precursora. Sendo que, a

diminuição da concentração de precursores orgânicos no processo de síntese utilizado, possibilitou a obtenção de filmes de PST e PET com maiores valores de constante dielétrica e melhores propriedades ferrelétricas.

Referências Bibliográficas

1. SMITH, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. Trad. M. E. Rosa et al. 3ª ed. Lisboa, McGraw-Hill, 1998.
2. CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D. & KINGERY, W. D. *Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York, John Wiley & Sons, 1997.
3. JAFFE, B.; COOK Jr., W. R. & JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. London, Academic Press INC., 1971.
4. BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A.; PIGONI, S. & GNAPPI, G. "Crystallization processes from amorphous PbTiO_3 powders prepared by the sol-gel method". *J. Non Cryst. Sol.*, **192 & 193**: 490, 1995.
5. SHEPPARD, L. M. "Advances in processing of ferroelectric thin films". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(1): 85, 1992.
6. KIM, S.; JUN, M. -C. & HWANG, S. -C. "Preparation of undoped lead titanate ceramics via sol-gel processing". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(2): 289, 1999.
7. LÖBMANN, P. & GLAUBITT, W. "Densification and crystallization of lead titanate aerogels". *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(10): 2658, 1997.
8. SHIRANE, G. & PEPINSKY, R. "X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO_3 ". *Acta Cryst.*, **9**: 131, 1956.
9. ROSSETTI Jr., G. A.; CLINE, J. P. & NAVROTSKY, A. "Phase transition energetics and thermodynamic properties of ferroelectric PbTiO_3 ". *J. Mater. Res.*, **13**(11): 3197, 1998.
10. CHOU, C. -C. & WAYMAN, C. M. "Determination of displacement vector on 180° domain boundary and polarization arrangements in lead titanate crystals". *J. Mater. Res.*, **12**(2): 457, 1997.
11. AHMAD, A.; BEDARD, P.; WHEAT, T. A.; KURIAKOSE, A. K. & McDONALD, A. G. "Surface area, XRD, and FTIR spectral characterization of chemically derived PbTiO_3 ". *J. Solid St. Chem.*, **93**: 220, 1991.
12. GARCIA, D. *Cerâmicas de Titanato de Chumbo (PbTiO_3) Dopadas com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física – IFQSC - USP, 1989. Dissertação de Mestrado, 94 p.
13. FOSTER, C. M.; LI, Z.; BUCKETT, D.; MILLER, D.; BALDO, P. M.; REHN, L. E., BAI, G. R.; GUO, D.; YOU, H. & MERKLE, K. L. "Substrate effects on the structure of epitaxial PbTiO_3 thin films prepared on MgO, LaAlO_3 and SrTiO_3 by metalorganic chemical-vapor deposition". *J. Appl. Phys.*, **78**(4): 2607, 1995.
14. PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS, J. A. "Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO_3 thin films prepared by the polymeric precursor method". *Thin Solid Films*, **366**: 232, 2000.
15. PARK, Y. I.; KIM, C. E. & LEE, H. W. "Effects of catalyst and solvent on PbTiO_3 fibers prepared from triethanolamine complexed titanium isopropoxide". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **14**: 149, 1999.
16. HIRAKATA, K.; RHINE, W. E. & CIMA, M. J. "Surface chemistry of lead titanate and its impact on binder removal". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4): 1002, 1996.

17. SAFARI, A.; LEE, Y. H.; HALLIYAL, A. & NEWNHAM, R. E. "O-3 piezoelectric composites prepared by coprecipitated PbTiO_3 powder". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4): 668, 1987.
18. MILLAR, C. E.; PEDERSEN, L. & WOLNY, W. W. "Hydrothermally processed piezoelectric and electrostrictive ceramics". *Ferroelectrics*, **133**: 271, 1992.
19. MOON, J.; LI, T.; RANDALL, C. A. & ADAIR, J. H. "Low temperature synthesis of lead titanate by a hydrothermal method". *J. Mater. Res.*, **12**(1): 189, 1997.
20. CALZADA, M. L. & DEL OLMO, L. "Sol-gel processing by inorganic route to obtain a TiO_2 - PbO xerogel as ceramic precursor". *J. N. Cryst. Sol.*, **121**: 413, 1990.
21. ISHIKAWA, K.; OKADA, N.; TAKADA, K.; NOMURA, T. & HAGINO, M. "Crystallization and growth process of lead titanate fine particles from alkoxide-prepared powders". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**: 3495, 1994.
22. CHEN, Y.; CHAN, H. L. W. & CHOY, C. L. "Nanocrystalline lead titanate and lead titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene O-3 nanocomposites". *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5): 1231, 1998.
23. KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **6**: 7, 1996.
24. PECHINI, M. P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". U. S. Patent, N° 3330697, 1967.
25. PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Synthesis of PbTiO_3 by the polymeric precursors method". *Mater. Lett.*, **37**: 1, 1998.
26. LEITE, E. R.; PARIS, E. C.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Direct amorphous-to-cubic perovskite phase transformation for lead titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(6): 1539, 2000.
27. LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : Part 1. "Characterization of the polymeric precursor and their thermal decomposition". *Ceram. Int.*, **21**: 143, 1995.
28. KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. "Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO_3 at reduced temperatures: implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **12**: 1, 1998.
29. KUMAR, S.; MESSING, G. L. & WHITE, W. B. "Metal organic resin derived barium titanate". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3): 617, 1993.
30. ARIMA, M.; KAKIHANA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. "Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(11): 2847, 1996.
31. WEBER, I. T. *Síntese e caracterização de sensores para álcoois, a base de SnO_2* . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1999. Dissertação de Mestrado, 101 p.
32. LÁZARO, S. R. *Síntese e caracterização do titanato de cálcio – CaTiO_3* . Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2002. Dissertação de Mestrado, 47 p.
33. FRANTTI, J.; LAPPALAINEN, J.; LANTTO, V.; NISHIO, S. & KAKIHANA, M. "Low-temperature Raman studies of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**: 5679, 1999.

34. GARG, A. & GOEL, T. C. "Distribution of trivalent rare-earth additives between A and B sites in the ABO_3 PZT system". *J. Mater. Sci-Mater. El.*, **11**(3): 225, 2000.
35. PAIK, D. S.; PRASADARAO A. V. & KOMARNENI, S. "Sol-gel fabrication of samarium and manganese modified lead titanate thin films and ceramics". *Mater. Lett.*, **32**: 97, 1997.
36. SIRERA, R.; CALZADA, M. L.; RICOTE, J. & PARDO, L. "Crystallization and microstructure of $(Sm,Pb)TiO_3$ thin films prepared from sol-gel synthesized solutions". *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**: 425, 1997.
37. RICOTE, J. & PARDO L. "Microstructure-properties relationships in samarium modified lead titanate piezoceramics-I. Quantitative study of the microstructure". *Acta Mater.*, **44**(3): 1155, 1996.
38. RICOTE, J.; ALEMANY, C.; PARDO L. & MILLAR, C. E. "Microstructure-properties relationships in samarium modified lead titanate piezoceramics-II. Dielectric, piezoelectric and mechanical properties". *Acta Mater.*, **44**(3): 1169, 1996.
39. SUWANNASIRI, T. & SAFARI, A. "Effect of rare-earth additives on electromechanical properties of modified lead titanate ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(12): 3155, 1993.
40. TICKOO, R.; TANDON, R. P.; BAMZAI, K. K. & KOTRU, P. N. "Dielectric and piezoelectric characteristics of samarium modified lead titanate ceramics". *Mater. Sci. Eng.*, **B103**: 145, 2003.
41. SHARMA, H. D.; TRIPATHI, A. K.; CHARIAR, V.; GOEL, T. C. & PILLAI, P. K. C. "Dielectric and pyroelectric characteristics of PZT doped with gadolinium". *Mater. Sci. Eng. B-Solid State M.*, **B25**: 29, 1994.
42. PARK, H. -B.; PARK, C. Y.; HONG, Y. -S.; KIM, K. & KIM, S. -J. "Structural and dielectric properties of PLZT ceramics modified with lanthanide ions". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(1): 94, 1999.
43. LIM, H.; KIM, H. J. & CHOO, W. K. "X-Ray and dielectric studies of the phase transitions in $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**: 5449, 1995.
44. CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Massachusetts, Addison Wesley Publishing Company, 1967.
45. CALZADA, M. L.; SIRERA, R.; RICOTE, J. & PARDO, L. "Solution processing and crystallization of ferroelectric samarium modified lead titanate thin films". *J. Mater. Chem.*, **8**(1): 111, 1998.
46. BURNS, G. & SCOTT, B. A. "Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites: $PbTiO_3$ ". *Phys. Rev. B.*, **7**(7): 3088, 1973.
47. FREIRE, J. D. & KATIYAR, R. S. "Lattice dynamics of crystals with tetragonal $BaTiO_3$ structure". *Phys. Rev. B*, **37**(4): 2074, 1998.
48. DOBAL, P. S.; MAJUMDER, S. B.; NASKAR, S. B. & KATIYAR, R. S. "Micro-Raman probing of short-range disorder in lanthanum-doped lead titanate films". *J. Raman Spectrosc.*, **30**(7): 567, 1999.
49. SANJURJO, J. A.; LÓPEZ-CRUZ, E. & BURNS, G. "Pressure dependence of the linewidth of the soft phonons in $PbTiO_3$ ". *Solid State Comm.*, **48**(3): 221, 1983.
50. BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin, Springer-Verlag, 1994.
51. JONES, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Trad. M. D. Vargas, Porto Alegre, Bookman, 2002.

52. IAKOVLEV, S.; AVDEEV, M. A.; SOLTERBECK, C. –H. & ES-SOUNI, M. “Erbium doping effects on solution deposited PbTiO₃ thin films”. *Phys. Stat. Sol. A*, **198**(1): 121, 2003.
53. PONTES, F. M.; PONTES, D. S. L.; Leite, E. R.; Longo, E.; Chiquito, A.; Machado, M. A. C.; Pizani, P. S. & Varela, J. A. “A Raman and dielectric study of a diffuse phase transition in (Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃ thin films”. *Appl. Phys. A*, **78**(3): 349, 2004.
54. TAGUCHI, I.; PIGNOLET, A.; WANG, L.; PROCTOR, M.; LEVY, F. & SCHMID, P. E. “Raman-scattering from PbTiO₃ thin-films prepared on silicon substrates by radio-frequency sputtering and thermal-treatment”. *J. Appl. Phys.*, **73**(1): 394, 1993.
55. RANGEL, J. H. G. *Síntese e caracterização de filmes finos de PbLaTiO₃ para aplicação óptica*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 143 p.
56. ISHIZAWA, N.; YOO, S-E.; HAYASHI, M. & YOSHIMURA, M. “Crystalline BaTiO₃ thin film prepared from Ti metal by hydrothermal-electrochemical method”. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **200**:57, 1990.
57. HUANG, H.; YAO, X.; WU, X. Q.; WANG, M. Q. & ZHANG, L. Y. “Morphology control of ferroelectric lead titanate thin films prepared by electrostatic spray deposition”. *Thin Solid Films*, **458**: 71, 2004.
58. BAI, G. R.; CHANG, H. L. M.; FOSTER, C. M.; SHEN, Z. & LAM, D. J. “The relationship between the MOCVD parameters and the crystallinity, epitaxy, and domain-structure of PbTiO₃ films”. *J. Mater. Res.*, **9**(1): 156, 1994.
59. CHEN, Y. F.; CHEN, J. X.; SHUN, L.; YU, T.; LI, P.; MING, N. B. & SHI, L. J. “Preparation of epitaxial PbTiO₃ thin-films by metalorganic vapor-phase epitaxy under reduced pressure”. *J. Crystal Growth*, **146**(1-4): 624, 1995.
60. WU, C. M.; HONG, T. J.; WU, T. B. “Effects of (100)-textured LaNiO₃ electrode on the deposition and characteristics of PbTiO₃ thin films prepared by rf magnetron sputtering”. *J. Mater. Res.*, **12**(8): 2158, 1997.
61. CHO W. S., YOSHIMURA, M. “Hydrothermal synthesis of PbTiO₃ films”. *J. Mater. Res.*, **12**(3): 833, 1997.
62. RAJU, A. R.; RAO, C. N. R. “Oriented Ferroelectric thin-films of PbTiO₃, (Pb,La)TiO₃, and Pb(Zr,Ti)O₃ by nebulized spray-pyrolysis”. *Appl. Phys. Lett.*, **66**(7): 896, 1995.
63. WANG, Y. G.; QU, B. D.; ZHONG, W. L.; ZHANG, P. L. & WANG, K. M. “Ion-implantation in PbTiO₃ films”. *J. Appl. Phys.*, **72** (8): 3726, 1992.
64. PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS, J. A. “Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO₃ thin films prepared by the polymeric precursor method”. *Thin Solid Films*, **366**: 232, 2000.
65. CALZADA, M. L.; MENDIOLA, J.; CARMONA, F.; RAMOS, P. & SIRERA, R. “Processing parameters affecting the properties of sol-gel-derived modified lead titanate thin films”. *Mater. Res. Bull.*, **31**: 413, 1996.
66. WU, S. Y. “Effects of the substrate on the response of pyroelectric detectors”. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **27**: 88, 1980.
67. SHICHI, Y.; TANIMOTO, S.; GOTO, T.; KUROIWA, K. & TARUI, Y. “Interaction of PbTiO₃ films with Si substrate”. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**: 5172, 1994.

68. BYUN, C.; JANG, J. W.; CHO, Y. J.; LEE, K. J. & LEE, B. W. "Low temperature synthesis of PbTiO_3 thin films by MOCVD without carrier gas". *Thin Solid Films*, **324**: 94, 1998.
69. LU, C.; WANG, S.; ZHAO, J.; HUANG, G. & KUANG, A. "Sol-gel derived ferroelectric lead titanate thin films on doped silicon substrates". *Ferroelectrics*, **157**: 375, 1994.
70. CHU, S-Y. & CHEN, C-H. "Effects of dopants on the piezoelectric and dielectric properties of Sm-modified PbTiO_3 ceramics". *Mater. Res. Bull.*, **35**(14-15): 2317, 2000.
71. LU, C. J.; SHEN, H. M. & WANG, Y. N. "Grain size effect on the phase transitions in oriented PbTiO_3 thin films deposited by the sol-gel method on (111) Pt/Si". *Mater. Lett.*, **34**: 50, 1998.
72. GIRALDI, T. R. *Preparação e caracterização de filmes finos de SnO_2 dopados com Sb a partir de precursores poliméricos*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2003. Dissertação de Mestrado, 95 p.
73. OHRING, M. *The materials science of thin films*. San Diego, Academic Press INC., 1991.
74. PONTES, F. M. L. *Filmes Finos de $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ para Capacitores de Alta Densidade em Memórias*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 151 p.
75. TSUZUKI, A.; MURAKAMI, H.; KANI, K.; WATARI, K. & TORII, Y. "Preparation and ferroelectric properties of sol-gel-derived $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin-films". *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**(3): 125, 1991.
76. IJIMA, T.; SANADA, N. "Ferroelectric properties of sol-gel-derived PbTiO_3 type thin films". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(9B): 4930, 1996.
77. ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Preparation and characterization of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films made by polymeric precursors". *J. Mater. Res.*, **13**(10): 2932, 1998.
78. ZANETTI, S. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. & LEITE, E. R. "Microstructure and phase evolution of SrTiO_3 thin films on Si prepared by the use of polymeric precursors". *Mater. Lett.*, **31**(3-6): 173, 1997.
79. FOSCHINI, C. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. & DESU, S. B. "Thickness dependence of leakage current in $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films". *Appl. Phys. Lett.*, **75**(4): 552, 1999.
80. PONTES, D. S. L.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Preparation and properties of ferroelectric $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ thin films produced by the polymeric precursor method". *J. Mater. Sci.*, **36**: 3461, 2001.
81. PONTES, D. S. L.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Microstructural, dielectric and ferroelectric properties of calcium-modified lead titanate thin films derived by chemical processes". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**: 1107, 2001.
82. PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO_3 thin films prepared by chemical route". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**: 419, 2001.
83. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. & UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. New York, John Wiley & Sons, 1976.
84. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. Porto Alegre, Bookman, 2002.

85. VAN VLACK, L. H. *Princípios de ciência dos materiais*. São Paulo, Edgard Blücher, 1970.
86. BUCHANAN, R. C. *Ceramic Materials for Electronics*. 2ª ed. New York, Marcel Dekker INC., 1991.
87. ZANETTI, S. M. *Preparação e caracterização de filmes finos ferroelétricos de $SrBi_2Nb_2O_9$ e $SrBi_2Ta_2O_9$ obtidos por método químico*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 100 p.
88. BOGORODITSKY, N. P.; PASYNKOV, V. V. & TAREEV, B. M. *Electrical Engineering Materials*. Moscow, MIR Publishers, 1979.
89. PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; NUNES, M. S. J.; PONTES, D. S. L.; LONGO, E.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. "Preparation of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films by soft chemical route". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **24**: 2969, 2004.
90. ZHANG, W. F.; HUANG, Y. B. & ZHANG, M. S. "Optical properties of ferroelectric $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ thin films grown by pulsed laser deposition". *Appl. Surf. Sci.*, **158**(3-4): 185, 2000.
91. ROTTER, L. D.; VAUDIN, M. D.; BONEVICH, J. E.; KAISER, D. L. & PARK, S. O. "Correlation of the optical gap of $(Ba,Sr)_yTiO_{2+y}$ thin films with film composition". *Thin Solid Films*, **368**(1): 41, 2000.
92. KUROGI, H.; YAMAGATA, Y.; EBIHARA, K. & INOUE, N. "Preparation of PZT thin films on YBCO electrodes by KrF excimer laser ablation technique". *Surface and Coating Tech.*, **101**(1-3): 424, 1998.
93. PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS, J. A. "Microstructure and electrical properties of perovskite $(Pb,La)TiO_3$ thin film deposited at low temperature by the polymeric precursor method". *J. Mater. Sci.*, **36**: 3565, 2001.
94. KANG, S. J. & YOON, Y. S. "Optical and electrical properties of lanthanum-modified lead titanate thin films with various lanthanum concentrations". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**: 4459, 1997.
95. ES-SOUNI, M.; IAKOVLEV, S. & SOLTERBECK, C. –H. "Multiplayer ferroelectric thin films for pyroelectric applications". *Sensors and Actuators A*, **109**: 114, 2003.
96. IAKOVLEV, S.; SOLTERBECK, C. –H. & ES-SOUNI, M. "Doping and thickness effects on dielectric properties and subswitching behavior of lead titanate thin films". *Appl. Phys. Lett.*, **81**(10): 1854, 2002.
97. YAMAGUCHI, M.; NAGAMOTO, T. & OMOTO, O. "Preparation of highly c-axis-oriented $Bi_4Ti_3O_{13}$ thin films and their crystallographic, dielectric and optical properties". *Thin Solid Films*, **300**: 299, 1997.
98. JONA, F. & SHIRANE, G. *Ferroelectric Crystals*. New York, Dover Publications INC., 1993.
99. ZENG, X.; LIU, Y.; WANG, X.; YIN, W.; WANG, L. & GUO, H. "Preparation of nanocrystalline $PbTiO_3$ by accelerated sol-gel process". *Mater. Chem. Phys.*, **77**: 209, 2002.
100. KELLATI, M.; EI MOUDDEN, N.; KAAL, A.; ELGHAZOUALI, A. & SAYOURI, S. "Elaboration par voie sol-gel et caracterisation de materiaux ceramiques $PbTiOs$ dopes au lanthane". *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **27**: 43, 2002.
101. MARTIN, M. J.; MENDIOLA, J. & ZALDO, C. "Influence of deposition parameters and substrate on the quality of pulsed-laser-deposited $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ ferroelectric films". *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(10): 2542, 1998.

102. CALZADA, M. L.; MENDIOLA, J.; CARMONA, F.; RAMOS, P. & SIRERA, R. "Processing parameters affecting the properties of sol-gel-derived modified lead titanate thin films". *Mater. Res. Bull.*, **31**: 413, 1996.
103. PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS J. A. "Effects of the postannealing atmosphere on the dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ capacitors: Evidence of an interfacial space charge layer". *Appl. Phys. Lett.*, **76**(17): 2433, 2000.
104. SAKASHITA, Y.; SEGAWA, H.; TOMINAGA, K. & OKADA, M. "Dependence of electrical properties on film thickness in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films produced by metalorganic chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.*, **73**: 7857, 1993.
105. PAEK, S. -H.; WON, J.; LEE, K. -S.; CHOI, J. -S.; PARK, C. -S. "Electrical and microstructural degradation with decreasing thickness of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited by rf magnetron sputtering". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**: 5757, 1996.
106. ZHU, W.; LIU, Z. Q.; LU, W.; TSE, M. S.; TAN, H. S. & YAO, X. "A systematic study on structural and dielectric properties of lead zirconate titanate/(Pb,La)(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ thin films deposited by metallo-organic decomposition technology". *J. Appl. Phys.*, **79**(8): 4283, 1996.
107. KLEE, M.; EUSEMAM, R.; WASER, R.; BRAND, W. & VAN HAL, H. "Processing and electrical-properties of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x = 0.2 - 0.75) films-comparison of metalloorganic decomposition and sol-gel processes". *J. Appl. Phys.*, **72**(4):1566, 1992.
108. CALZADA, M. L.; MENDIOLA, J.; CARMONA, F. & SIRERA, R. "Pyrochlore-perovskite phase development of sol-gel derived modified lead titanate thin films". *Microelectronic Engineering*, **29**: 197, 1995.
109. CHEONG LO, V. "Modeling the role of oxygen vacancy on ferroelectric properties in thin films". *J. Appl. Phys.*, **92**(11): 6778, 2002.
110. BRAZIER, M.; MANSOUR, S. & McELFRSH, M. "Ferroelectric fatigue of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films measured in atmospheres of varying oxygen concentration". *Appl. Phys. Lett.*, **74**(26): 4032, 2002.
111. NISHIDA, K.; MATUOKA, G.; OSADA, M.; KAKIHANA, M. & KATODA, T. "Effects of the substrate on properties of PTO thin film". *Appl. Surface Science*, **216**: 318, 2003.
112. POYATO, R.; CALZADA, M. L. & PARDO, L. "Pyroelectricity of spontaneously poled La-modified lead titanate thin films on silicon based substrates". *J. Europ. Ceram. Soc.*, **21**: 1593, 2001.
113. ES-SOUNI, M.; IAKOVLEV, S. & SOLTERBECK, C. -H. "Multilayer ferroelectric thin films for pyroelectric applications". *Sensors and Actuators A*, **109**: 114, 2003.
114. LI, A.; GE, C.; LÜ, P.; WU, D.; XIONG, S. & MING, N. "Fabrication and electrical properties of sol-gel derived BaTiO₃ films with metallic LaNiO₃ electrode". *Appl. Phys. Lett.*, **70**(12): 1616, 1997.
115. LI, A.; GE, C.; LÜ, P.; WU, D.; XIONG, S. & MING, N. "Growth and ferroelectric properties of sol-gel derived (PbLa)TiO₃ films on metallic LaNiO₃-coated substrates". *Mater. Lett.*, **31**: 15, 1997.
116. CHEN, M-S.; WU, T-B. & WU, J-M. "Effect of textured LaNiO₃ electrode on the fatigue improvement of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films". *Appl. Phys. Lett.*, **68**(10): 1430, 1996.

117. WU, D.; LI, A.; LIU, Z.; LING, H.; GE, C. Z.; LIU, X.; WANG, H.; WANG, M.; LÜ, P. & MING, N. "Fabrication and electrical properties of sol-gel derived (Ba,Sr)TiO₃ thin films with metallic LaNiO₃ electrode". *Thin Sol. Films*, **336**: 172, 1998.
118. WU, C-M. & WU, T-B. "Effects of LaNiO₃ conductive buffer layer on the structural and electrical characteristics of Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ by rf magnetron sputtering". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(3A): 1164, 1997.
119. DAS, R. R.; BHATTACHARYA, P. & KATIYAR, R. S. "Leakage current behavior of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films on different bottom electrodes". *J. Appl. Phys.*, **92**(10): 6160, 2002.
120. WU, T-B. & SHY, H-J. "Deposition and properties of highly (100)-oriented barium titanate thin films on LaNiO₃ electrode". *Ceram. Inter.*, **26**: 599, 2000.
121. CHAE, B. G.; YANG, Y. S.; LEE, S. H.; JANG, M. S.; LEE, S. J.; KIM, S. H.; BAEK, W. S. & KWON, S. C. "Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films deposited on metallic LaNiO₃ and Pt electrodes". *Thin Sol. Films*, **410**: 107, 2002.
122. BAO, D.; MIZUTANI, N.; YAO, X. & ZANG, L. "Structural, dielectric, and ferroelectric properties of compositionally graded (Pb,La)TiO₃ thin films with conductive LaNiO₃ bottom electrodes". *Appl. Phys. Lett.*, **77**(7): 1041, 2000.
123. PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; MAMBRINI, G. P.; ESCOTE, M. T. & LONGO, E. "Very large dielectric constant of highly oriented Pb_{1-x}Ba_xTiO₃ thin films prepared by chemical deposition". *Appl. Phys. Lett.*, **84**(2): 248, 2004.
124. HAERTLING, G. H. "Ferroelectric ceramics: History and technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(4): 797, 1999.
125. WILLARD, H. H.; MERRITT Jr, L. L. & DEAN, J. A. *Análise Instrumental*. Trad. M. S. Santos. 2ª ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1974.
126. SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo, Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
127. FRANTI, J.; LANTO, V.; NISHIO, S. & KAKIHANA, M. "Effect of A- and B-cation substitutions on the phase stability of PbTiO₃ ceramics". *Phys. Rev. B.*, **59**(1): 12, 1999.
128. BURNS, G. "Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites II. Pb_{1-x}Ba_xTiO₃ including BaTiO₃". *Phys. Rev. B.*, **10**(5): 1951, 1974.
129. BLINC, R. & ZEKS, B. *Selectd topics in solid state physics. Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*. New York, American Elsevier publishing company INC., 1974.
130. TAVARES, E. C. S. *Estudo das Propriedades Vibracionais de Cerâmicas Ferroelétricas de Pb_{1-x}La_xTiO₃*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física - UFSCar, 1997. Tese de Doutorado, 100 p.
131. BURNS, G. & SCOTT, B. A. "Raman studies of underdamped soft modes in PbTiO₃". *Phys. Rev. Lett.*, **25**(3): 167, 1970.
132. Bernardi, M. I. B. *Desenvolvimento de filmes de SnO₂*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSCar, 2001. Tese de Doutorado, 161p.

ANEXO 1

Piezeletricidade¹²⁴

Piezeletricidade é uma propriedade apresentada por um determinado grupo de materiais, que foi descoberta em 1880 por Jacques e Pierre Curie. Piezeletricidade é a geração de eletricidade como um resultado de uma tensão mecânica. Um entendimento do conceito de piezeletricidade em sólidos, começa com um entendimento da estrutura interna do material. Considerando-se um cristalito, este tem composição química definida e então, é formado por íons (átomos com carga positiva ou negativa) que ocupam posições específicas e repetitivas, construindo o retículo cristalino. A menor unidade de repetição do retículo é chamada cela unitária. A existência ou não de piezeletricidade no cristal é determinada pela simetria específica da cela unitária.

Os elementos de simetria de uma unidade de cela são: um centro de simetria, eixos de rotação, planos de simetria e combinações destes.

Utilizando-se estes elementos de simetria, todos os cristais podem ser divididos em 32 classes ou grupos de pontos de simetria diferentes, como ilustra a Figura 1. Destas 32 classes, 21 não apresentam centro de simetria (uma condição necessária para piezeletricidade existir) e 20 destas são piezelétricas. Uma classe, embora faltando um centro de simetria, não é piezelétrica, devido à outra combinação de seus elementos de simetria. Com a falta de um centro de simetria, os íons positivos e negativos podem mover-se na rede, uns em relação aos outros (como um resultado da pressão) e produzir dipolos elétricos, isto é, polarização.

Na Figura 1 pode-se verificar, que há 10 classes de cristais dentro de uma possibilidade de 20 que são designadas como piroelétricas. Este grupo de materiais possui a característica de ser permanentemente polarizado, dentro de um dado limite de temperatura. Não como as mais gerais classes piezelétricas, que produzem uma polarização sob pressão, os piroelétricos desenvolvem esta polarização espontaneamente e formam dipolos permanentes na estrutura. Esta polarização também muda com a temperatura, então, o termo piroeletricidade. Nestes materiais, ocorre uma variação do momento de dipolo total com a temperatura.

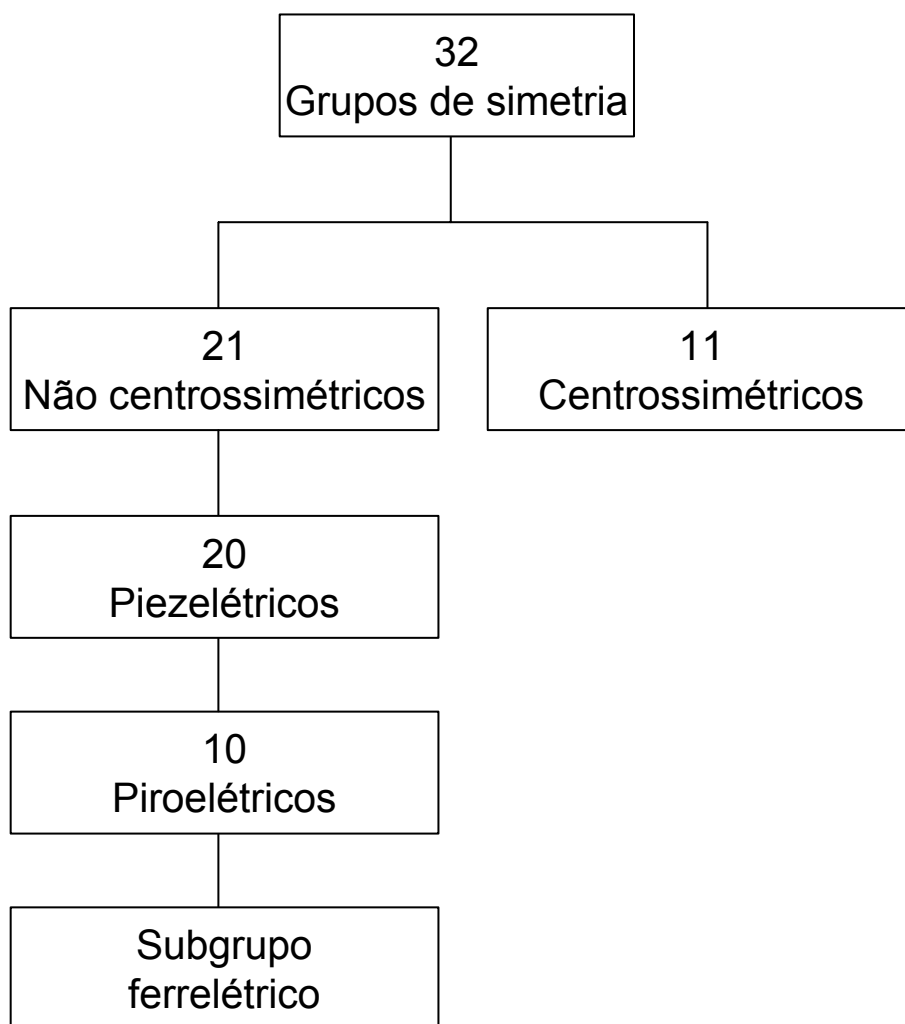


FIGURA 1 - Piezeletricidade e seus subgrupos considerando-se as relações de simetria.

Um subgrupo dos piroelétricos polarizados espontaneamente é uma categoria muito especial de materiais, conhecida como ferrelétricos. Similarmente aos piroelétricos, os materiais deste grupo, possuem dipolos espontâneos, entretanto, não como os piroelétricos, estes dipolos são reversíveis por um campo elétrico de alguma magnitude menor que a tensão de ruptura dielétrica do material. Sendo assim, as duas condições necessárias em um material para classificá-lo como um ferrelétrico são: (1) a existência de polarização espontânea e (2) uma reorientação resultante da polarização.

ANEXO 2

Espectroscopia Raman

Quando um feixe de luz monocromática é espalhado pelas moléculas de um composto, verifica-se que uma pequena parte da luz espalhada tem uma frequência que difere da radiação incidente. Este é o denominado efeito Raman.

Desde a sua descoberta em 1922, o efeito Raman tornou-se a base de um método importante de elucidação de estruturas moleculares e de identificação de ligações químicas na molécula. Um aspecto exclusivo do espalhamento Raman é que cada modo vibracional apresenta uma polarização característica, dependente da estrutura molecular do composto.

Observa-se o efeito Raman, quando um feixe intenso de radiação monocromática passa através de uma amostra que contém moléculas suscetíveis a sofrerem uma alteração na sua polarizabilidade molecular, à medida que vibram. Uma variação na polarizabilidade de uma molécula ocorre quando a densidade eletrônica desta molécula se contrai e se alonga alternadamente. Desta variação, resulta a modulação da luz espalhada na frequência da vibração. Assim, o dipolo oscilante induzido irradia não só na frequência da luz incidente, mas também nas frequências correspondentes à soma e à diferença daquela frequência em relação às frequências vibracionais moleculares¹²⁵.

A maior parte das colisões dos fótons incidentes com as moléculas da amostra são elásticas (difração de Rayleigh). Porém, cerca de uma em cada um milhão de colisões é inelástica e envolve uma troca quantificada de energia entre o material difratado e o fóton incidente. Os mecanismos de espalhamento podem ser representados esquematicamente pela Figura 2.

No espalhamento Raman Stokes, a molécula no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula e decai em seguida, para um estado vibracionalmente excitado de energia e_v . O fóton espalhado ($h\nu_0 - e_v$) terá energia menor do que o incidente. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. No espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula em um estado excitado e após a interação, a

molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $(h\nu_0 + e_v)^{126}$.

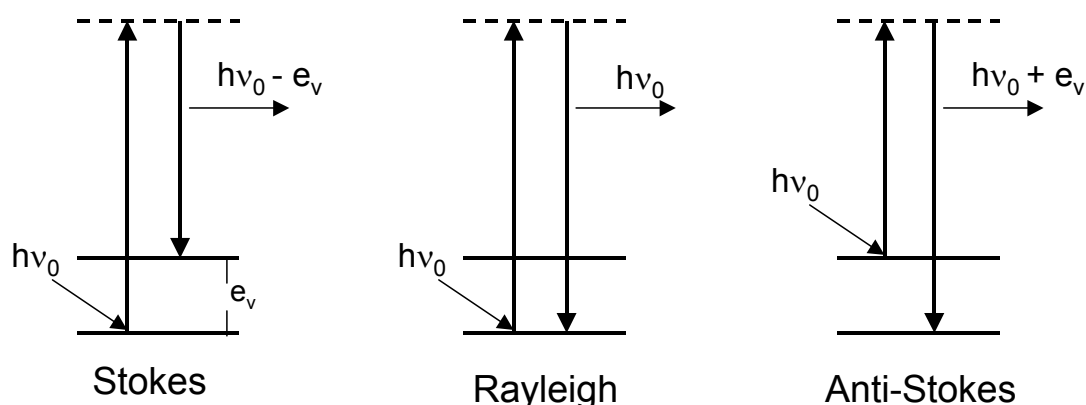


FIGURA 2 - Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento¹²⁶.

No espalhamento Stokes assim como no anti-Stokes, o deslocamento da frequência da radiação Raman difratada varia proporcionalmente com a energia vibracional que intervém na transição. Assim, o espectro Raman ocorre na forma de uma série de frequências discretas, situadas simetricamente acima e abaixo da frequência de radiação incidente, segundo um modelo característico da molécula. O deslocamento é independente da frequência da luz incidente, mas a intensidade da radiação espalhada varia com a frequência.

Como as transições anti-Stokes são menos prováveis de ocorrer que as Stokes, o espalhamento Raman Stokes é mais intenso. Por isto, geralmente o espalhamento Raman Stokes é o utilizado para estudos de espectroscopia.

Na espectroscopia Raman a frequência de radiação excitante tem que ser inferior às que correspondem às energias eletrônicas da molécula, para que não ocorra qualquer absorção da luz incidente. Se a substância absorve na região de excitação, ocorre uma reabsorção dos sinais Raman e torna-se muito difícil a detecção dos mesmos. Por outro lado, após a absorção, pode ocorrer a fluorescência, com uma intensidade às vezes muito maior do que a do efeito Raman, cujo espectro fica completamente obscurecido. Deste modo, a frequência de excitação utilizada como fonte para a espectroscopia Raman é escolhida de forma que se situe abaixo da maior parte das transições eletrônicas e acima da maior parte das frequências vibracionais fundamentais¹²⁵.

Modos Vibracionais Raman do PbTiO₃

O titanato de chumbo tetragonal pertence ao grupo pontual C_{4v} , com fórmula ABO₃ por unidade de cela. Então, o PT apresenta $(3n - 3) = 12$ graus de liberdade, ou seja, 12 modos ópticos, os quais podem ser divididos em 3 modos de simetria A₁, 8 modos de simetria E (4 pares degenerados) e 1 modo de simetria B₁¹²⁷. Dependendo da direção de propagação do modo com respeito a sua polarização, os modos podem ser ópticos longitudinais (LO) ou ópticos transversais (TO). Então, para o grupo C_{4v} os modos são denominados A₁(TO), A₁(LO), E(TO) e E(LO). O modo vibracional conhecido como *silent* (B₁+E), por não ser Raman e infravermelho ativo, no grupo pontual C_{4v} , este modo é formado por modos Raman ativos, sendo que o modo E é também ativo no infravermelho. Em princípio, o modo vibracional E têm um desdobramento TO e outro LO, mas na prática a diferença de posição é extremamente pequena e a separação entre o B₁ e os modos E, não pode ser observada¹²⁸.

Os modos de menor frequência E(TO) e A₁(LO) do grupo C_{4v} são denominados de *soft modes*, como é usual na área de estudos de materiais ferrelétricos.

Soft Mode e Fator de Amortecimento (γ)

Raman e Nedungadi, em 1940, foram os primeiros a observar o *soft mode* em uma transição de fase estrutural. Por espalhamento Raman, estes autores observaram que a transição do quartzo α para o β é acompanhada por uma diminuição na frequência dos fônons ópticos, até que a temperatura de Curie é alcançada¹²⁹.

Em 1959, Cochran e Anderson sugeriram que a transição de fase em certos materiais ferrelétricos pode ser resultado da instabilidade de um dos modos normais de vibração da rede, o *soft mode*. Nesta teoria, a frequência do *soft mode* diminui até a aproximação da temperatura crítica (T_C) e a força resultante para os deslocamentos do modo tende a zero até que este atinja seu limite de estabilidade. Sendo que, a transição da fase ferrelétrica para a paraelétrica, representa então, um congelamento do deslocamento de um fônon instável. Como o estado ferrelétrico é caracterizado macroscopicamente pela polarização espontânea, o *soft mode* deve

ser polar, isto é, ativo no infravermelho. O estado antiferrelétrico, por outro lado, é caracterizado pelo surgimento de duas polarizações opostas de subredes e um aumento do tamanho da unidade de cela, sendo que o *soft mode* “antiferrelétrico” tem um limite finito de comprimento de onda¹²⁹.

O fator de amortecimento (γ) como uma função da temperatura, fornece importantes informações sobre a transição de fase. Este fator é também de considerável interesse teórico, pois o deslocamento do *soft mode*, E(1TO), para regiões de menor frequência é causado pelo aumento do amortecimento na Equação 1 representada a seguir¹³⁰. Considerando o modelo clássico do oscilador harmônico para a luz, a Equação 1 descreve a dependência da intensidade da linha Raman em relação à frequência de luz:

$$I(\omega) \propto \frac{kTP_s \varepsilon'(0) \gamma \omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (1)$$

em que, I é a intensidade da linha Raman, k é a constante Boltzmann, P_s é a polarização espontânea, $\varepsilon'(0)$ é a parte real da constante dielétrica, ω_{TO} é a frequência do *soft mode* e γ é o fator de amortecimento.

Para $\frac{\gamma}{\omega_{TO}} \ll 1$, γ é simplesmente a largura à meia altura da linha Raman observada e ω_{TO} corresponde ao pico da curva medida, de maneira que nenhum ajuste é necessário. Porém se $\frac{\gamma}{\omega_{TO}} \sim 1$, a Equação 1 deve ser utilizada para calcular a posição real e assim obter os verdadeiros valores de γ e ω_{TO} ^{46,130}.

Para o PbTiO₃, em sua temperatura de Curie, a razão do fator de amortecimento com o *soft mode*, γ/ω_{TO} é aproximadamente 0,5. Com isto, é necessário utilizar a Equação 1 para a obtenção dos valores de γ e ω_{TO} ¹³¹.

ANEXO 3

Cristalização de Filmes Finos¹³²

Durante a cristalização de filmes finos, pode-se encontrar três situações diferentes, que estão esquematizadas na Figura 3: crescimento aleatório, texturizado e epitaxial.

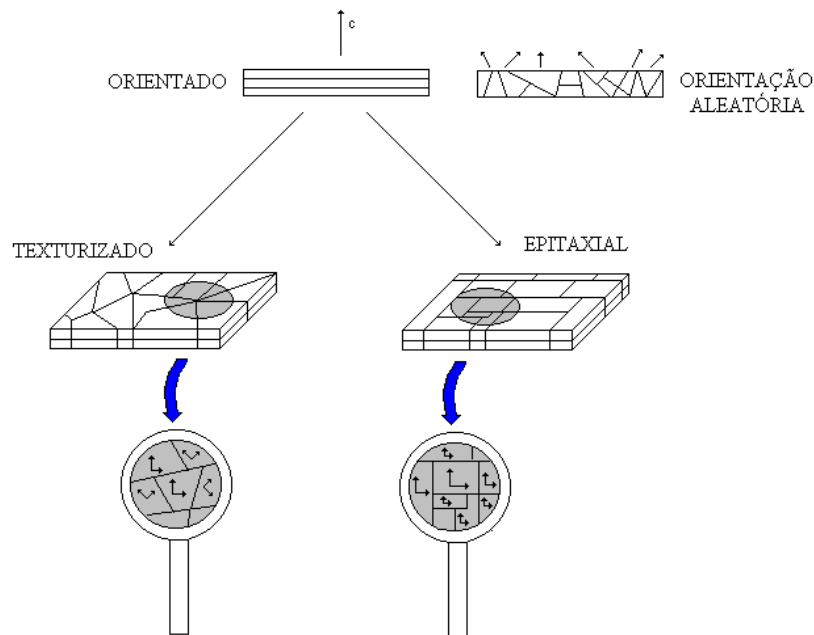


FIGURA 3 - Diferença entre filmes de orientação aleatória, texturizados e epitaxiais.

Filmes de Orientação Aleatória

Filmes com orientação aleatória ou policristalinos são equivalentes a um pó. Na Figura 3, visualiza-se uma direção particular dos cristalitos (no exemplo escolhido, o eixo **c**), os eixos **c** dos vários cristalitos são orientados de maneira aleatória no espaço. O mesmo acontece para os eixos **a** e **b**. Esta situação pode ser encontrada em qualquer que seja a natureza do substrato.

Filmes Texturizados

A denominação de filmes texturizados é empregada àqueles que apresentam uma direção particular do filme privilegiada. Geralmente esta direção é a de

crescimento do filme. No exemplo apresentado (Figura 3), a direção **c** é normal ao plano do substrato. Por outro lado, esta situação não prediz o que acontece no plano do filme, isto é, se os eixos **a** e **b** (caso de um sistema ortogonal), ou mais geralmente **a*** ou **b*** (sistema não direto) são distribuídos aleatoriamente no plano. Esta situação se encontra, especialmente quando o material apresenta uma direção de crescimento muito privilegiada, desenvolvimento favorecido de certas faces cristalinas por causa de anisotropia cristalina ou de densidade atômica alta em planos cristalográficos particulares.

Filmes Epitaxiais

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

Em filmes epitaxiais os eixos dos diferentes cristalitos do filme são paralelos entre si, o que tem que acontecer também com os demais eixos **a** e **b**. Estes eixos **a** e **b** têm, então, uma orientação particular no espaço. Esta situação aparece só em casos de substratos monocristalinos e existe uma relação particular de orientação entre os eixos cristalinos do filme e os do substrato. No caso ideal (Figura 3), o filme é monodomínio e por conseqüência, monocristalino.

APÊNDICE 1

Na Tabela 1 estão descritas de forma resumida, as variações nas condições de obtenção dos filmes finos de PT, PST e PET pelo método dos precursores poliméricos. Os valores que permaneceram inalterados em todo o processo de obtenção foram omitidos da mesma, sendo estes:

- pH da solução precursora igual a 7;
- Primeira velocidade de rotação do *spin coating* igual 1000 rpm 3 s^{-1} ;
- Tratamento térmico para cristalização dos filmes de 600°C por 2 h.

Nesta tabela estão descritos também, os valores de constante e perda dielétricas para os filmes obtidos.

TABELA 1 - Variações nas condições de obtenção dos filmes de PST e PET e valores de constante e perda dielétricas.

Título do item	Relação em mol Ac : Me	Viscosidade da solução (cP)	2ª velocidade de rotação do <i>spin coating</i>	Substrato	Nº de camadas	Tratamento térmico para eliminação de material orgânico	Taxa de aquecimento na etapa de cristalização (600°C / 2h)	% em mol do Aditivo	Constante dielétrica (100 kHz)	Perda dielétrica (100 kHz)
Efeito da Adição de Sm e Er nos Filmes de PST e PET	3 : 1	15	3500 rpm 30 s ⁻¹	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	4	300°C / 2 h	5°C min ⁻¹	0% Er	117,0	0,03
					7			4% Er	228,91	0,022
					4			1% Sm	11,00	0,038
								10% Sm	0,29	0,038
Otimização da Espessura	3 : 1	15	3500 rpm 30 s ⁻¹	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	4	300°C / 2 h	5°C min ⁻¹	1% Er	259,00	0,05
					7				6,70	0,05
					9				2,00	0,09
Otimização do Número de Camadas com Variação da Velocidade de Deposição ou do Tratamento Térmico	3 : 1	15	5000 rpm 30 s ⁻¹	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	9	300°C / 2 h	5°C min ⁻¹	2% Sm	59,00	0,14
								2% Er	203,4	0,009
	3 : 1	15	3500 rpm 30 s ⁻¹	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	7	350°C / 5h	5°C min ⁻¹	2% Sm	————	————
								2% Er	181,6	0,03
								2% Sm	0,66	0,34
								2% Er	166,9	0,02
Variação da Viscosidade e da Taxa de Aquecimento	3 : 1	15	3500 rpm 30 s ⁻¹	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	4	300°C / 2 h	5°C min ⁻¹	2% Er	157,4	0,05
		15							119,9	0,02
		20	3500 rpm 30 s ⁻¹	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	4	300°C / 2 h	1°C min ⁻¹	2% Er	128,2	0,009
		25							150,9	0,008
Variação do Eletrodo de Base	3 : 1	15	3500 rpm 30 s ⁻¹	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	4	300°C / 2 h	5°C min ⁻¹	2% Er	157,4	0,05
				LaNiO ₃ /Si					151,9	0,11
Diminuição da Concentração de Precursores Orgânicos	1,5 : 1	15	7000 rpm 20 s ⁻¹	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	4	300°C / 4 h	5°C min ⁻¹	0% Er	241,0	0,014
								2% Sm	259,9	0,0097
								2% Er	275,0	0,031