

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT”

RAFAEL LUIZ HELENO FREIRE

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira – SP

fevereiro/2012

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT”

RAFAEL LUIZ HELENO FREIRE

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP

fevereiro/2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

F866s Freire, Rafael Luiz Heleno.
Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT / Rafael Luiz Heleno Freire. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2012.
87 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2012

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Inclui bibliografia

1. Filmes finos. 2. Ferroelétricos relaxores. 3. PLZT.

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT

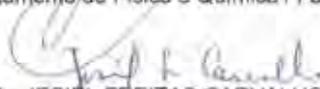
AUTOR: RAFAEL LUIZ HELENO FREIRE

ORIENTADOR: Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. JESIEL FREITAS CARVALHO
Instituto de Física / Universidade Federal de Goiás

Data da realização: 15 de fevereiro de 2012.

Dedico, pois, este trabalho e
também estas palavras à um ser humano,
que nessa condição deve ter tido seus erros,
mas conquistou minha admiração para todo o sempre.
Já não se encontra entre nós, mas seus ensinamentos,
ainda que muitas vezes sem querer, permeiam meus pensamentos.
Lembro-me de sua alegria, sua seriedade, sua teimosia,
além de tantas outras expressões.
Contudo, se foi, ficaram as lágrimas, ficou a saudade, o coração apertado.
Ficaram os filhos, ficaram os netos, ficou este neto,
que muito o lembra e queria aprender mais,
não só sobre os livros, mas também sobre a vida.
Mas a vida é assim, enxugam-se as lágrimas, o coração, às vezes, alivia, mas a tal
da saudade ainda insiste em ficar.
No entanto, com ele aprendi
que essa nossa vida não fica só por aqui,
e, então, dessa herança, em mim persiste uma esperança,
talvez até como um sonho de criança,
de quem sabe de novo te encontrar
e depois de um abraço te dar, novamente, com meu querido AVÔ,
por horas e horas, poder conversar.
Ao meu Avô, José Raimundo.

Agradecimentos

Gostaria de, primeiramente e acima de qualquer comentário, agradecer a Deus por ouvir a todos e, principalmente, por ser a base na conclusão desta nova etapa de minha vida.

Volto a agradecer todos àqueles que, direta ou indiretamente, fizeram parte dessa nova conquista: Minha família, meus tios, a família GOU e amigos. Agradeço-vos profundamente e, em primeiro momento não cito nomes, pois a lista é grande, mas a brevidade me impede de fazê-lo.

Por ora, agradeço ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo pelas experiências e ensinamentos que me repassara, dando a oportunidade do crescimento profissional e humano. Agradeço-o, também, pela paciência nos dias correntes de laboratório.

Agradecimentos aos Profs. Drs. Keyzo Yukimitu e Rafael Zadorosny por suas contribuições fundamentais no exame de qualificação. Agradeço a todos os professores que fizeram parte do meu crescimento acadêmico: aos professores da graduação e, principalmente, nessa nova fase, aos professores da pós-graduação.

Aos amigos da pós-graduação, àqueles que acompanharam todo o processo de perto: Cícero, Elton, Gustavo Quereza, Fernanda, Lilian, Alex. Aos que já não se encontram tão perto assim: Gustavo Baitelo. Mais uma vez à família GOU, que me acompanhou não só presencialmente, mas também em suas orações. Aos amigos do café! Grupo GDAM e as discussões extremamente formativas e filosóficas. Aos amigos de longe e de longa data da minha cidade, que mesmo distantes e, muitas vezes sem notícias, tenho certeza que torcem por minhas realizações, assim como, torço por cada um deles. Aos amigos e irmãos de sempre, que proporcionam momentos de conversa e reflexão únicos: Camila, Helena, Paulinho e Thalita (está em ordem alfabética, não vão brigar não!). Enfim, a todos deste parágrafo meus agradecimentos.

Agradecimento especial à minha namorada Naiara, acima de tudo, pela paciência e à sua família pelo acolhimento.

Mais uma vez cito e agradeço as pessoas indispensáveis a tudo: meus pais Antônio (Toninho) e Maria do Carmo (Carmem) pela oportunidade e confiança a mim conferidas e aos meus irmãos Emanuel e Rafaela por todas as experiências juntos. Por toda uma vida, que sem minha família seria impossível.

À CAPES, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

O titanato zirconato de chumbo dopado com lantânio, dado convencionalmente pela fórmula estequiométrica $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$, com $x = 0,09$ e $y = 0,65$, também conhecido como PLZT 9/65/35, é um importante sistema ferroelétrico relaxor devido as suas propriedades dielétricas, elétricas e eletroópticas. Sendo um ferroelétrico, exhibe, também, propriedades tais como piezo e piroeletricidade, dependendo apenas das proporções em que são preparados. Logo, esse sistema é bastante interessante para uma gama de aplicações tecnológicas. Na forma de filmes finos, a composição PLZT 9/65/35 tem sido amplamente estudada e preparada pelos mais diversos métodos. Neste trabalho propõe-se a síntese de filmes finos ferroelétricos da composição PLZT 9/65/35 pelo método dos precursores óxidos, a fim de se compreender a dinâmica dos processos de cristalização e, também, avaliar suas propriedades físicas, como permissividade elétrica e histerese ferroelétrica. A intenção, assim, é colaborar com as informações presentes na literatura sobre as propriedades de filmes finos de PLZT 9/65/35.

Palavras-chaves: Filmes Finos, Ferroelétricos Relaxores, PLZT.

Abstract

The lead zirconate titanate doped with lanthanum, conventionally given by stoichiometric formula $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$, with $x=0,09$ and $y=0,65$, also known as PLZT 9/65/35, is an important relaxor ferroelectric system due to its dielectric, electrical and electrooptical properties. Being a ferroelectric material exhibits also properties such as piezo- and piroelectricity, depending upon the extent to which they are prepared. Therefore, this system is very interesting for a range of technological applications. In the thin films format, the composition PLZT 9/65/35 has been widely studied and prepared by several methods. In this project it is proposed the synthesis of thin films of such material by the oxide precursor method in order to understand the dynamics of crystallization process and also to evaluate their physical properties like electrical permittivity and ferroelectric hysteresis. The intention, thus, is collaborate with the information presented in the literature about the properties of PLZT 9/65/35 thin films.

Key-words: Thin films, ferroelectric relaxors, PLZT.

Lista de Figuras

- Figura 1** – Comportamento da constante dielétrica ϵ_r e da polarização elétrica espontânea P_s com a temperatura para alguns cristais ferroelétricos: (a) Titanato de bário ($BaTiO_3$), (b) Dihidrogeno fosfato de potássio (KDP, KH_2PO_4) e (c) Tartarato tetra-hidratado de sódio e potássio (Sal de Rochelle, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). 15
- Figura 2** – Energia livre em função da polarização elétrica para: (a) um material paraelétrico e (b) um material ferroelétrico. 16
- Figura 3** – Transição de fase de primeira ordem: Energia livre em função da polarização elétrica em $T > T_c$, $T = T_c$ e $T = T_o < T_c$, sendo T_o próxima à transição, mas não necessariamente igual à T_c , dada segundo a Teoria de Landau; (b) Polarização elétrica espontânea e (c) susceptibilidade elétrica e sua inversa em função da temperatura. 17
- Figura 4** – Transição de fase de segunda ordem: (a) Energia livre em função da polarização em $T > T_o$, $T = T_o$ e $T < T_o$; (b) Polarização elétrica espontânea e (c) susceptibilidade elétrica em função da temperatura. 17
- Figura 5** – Domínios ferroelétricos: (A) orientação aleatória, estado natural; (B) orientação em dada direção - aplicação de campo elétrico externo; e (C) os domínios permanecem orientados com a retirada do campo elétrico, mas alguns tendem a voltar ao estado de origem, não acontecendo devido à polarização elétrica do material. (D) Ciclo de Histerese e relação com os dipolos. 19
- Figura 6** – Célula unitária do titanato de bário ($BaTiO_3$): A) com centro simétrico - estado paraelétrico B) com centro assimétrico – estado ferroelétrico C) Estrutura *Perovskita* Genérica ABO_3 20
- Figura 7** – Comparação entre os ferroelétricos convencionais e relaxores. (a) Constante dielétrica K (linhas cheias) e o inverso da constante dielétrica $1/K$ (linha tracejada) (b) Constante dielétrica K , o inverso da constante dielétrica $1/K$ em função da temperatura e frequência. Obs.: O comportamento mostrado de $1/K$ é dado próximo à T_c 21
- Figura 8** – Diagrama de fases à temperatura ambiente do sistema PLZT. 22
- Figura 9** – Estrutura pirocloro de fórmula geral $A_2B_2O_7$, mostrando a coordenação 6 do átomo B e a coordenação 8 do átomo A. 24
- Figura 10** – Esquema ilustrativo para as possíveis configurações de medida por difração de raios-X: (a) $\theta/2\theta$ tanto para modo varredura contínua quanto para por passos e (b) em baixo ângulo. 33
- Figura 11** – (a) Esquema ilustrativo da deposição de eletrodos de Au sobre a superfície dos filmes pela técnica de DC *sputtering*; (b) Aparato experimental utilizado para as medidas dielétricas em função da temperatura. 34
- Figura 12** – (a) Aparelhagem instrumental para medidas ferroelétricas e (b) circuito Sawyer-Tower para análise. 35
- Figura 13** – (a) Três primeiras amostras da composição PLZT 9/65/35 comparadas ao padrão do PLZT 8/65/35 publicado por Efimov et al. [30]. O símbolo Δ refere-se a fases indesejadas até o momento não identificadas; (b) planos indexados evidenciando apenas fase PLZT 9/65/35. 36
- Figura 14** – Padrão de difração para o pó de PLZT 9/65/35 calcinado apresentado por Queiroz. Calcinado a $950^\circ C/3h$ 37
- Figura 15** – Difratoograma do óxido de chumbo (PbO) comparado ao publicado por Kay [31]. 38
- Figura 16** – Difratoograma do óxido de titânio (TiO_2) comparado ao publicado por Wagemaker et al. [32]. 38
- Figura 17** – Difratoograma do óxido de zircônio (ZrO_2) comparado ao publicado por Bokhimi et al. [33]. 39
- Figura 18** – Difratoograma do óxido de titânio (La_2O_3) comparado ao publicado por Marsella e Fiorentini [34]. 39

Figura 19 – Padrão de difração do reagente utilizado no preparo da amostra da composição PLZT 9/65/35 comparado ao padrão de difração do $\text{La}(\text{OH})_3$ publicado por Djerdj et al. [37].....	40
Figura 20 – Padrão de difração do La_2O_3 tratado a $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$ comparado ao publicado por Marsella e Fiorentini [34].	40
Figura 21 – Amostras de PLZT 9/65/35 em pó comparadas. Todas foram tratadas a 850°C por 3,5 horas. **As amostras 4 e 5 tiveram um tratamento prévio do óxido de lantânio. Padrão de referência publicado por Efimov et al. [30]. O símbolo Δ refere-se à presença de $\text{La}(\text{OH})_3/\text{La}_2\text{O}_3$	41
Figura 22 – Padrão de difração observado para o precipitado obtido da tentativa de dissolução da Amostra 4 calcinada uma vez. Comparado ao padrão do sal nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) publicado por Nowotny [38]. ..	42
Figura 23 – Padrão de difração do pó de PLZT 9/65/35 estequiométrico calcinado comparado ao padrão de difração da cerâmica PLZT 8/65/35 publicado por Efimov [30]. O símbolo Δ indica a presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ e La_2O_3	43
Figura 24 – Difrátograma de raios-X da Amostra 3 do pó de PLZT 9/65/35, com 10% em mol de excesso de PbO , antes e depois da recalcinação a 1100°C por 3,5h.	44
Figura 25 – Padrão de difração de raios-X para as últimas amostras de pós precursores obtidas. Todas foram duplamente calcinadas, sendo uma calcinação a $850^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ e a outra a $1100^\circ\text{C}/3,5\text{h}$. O pó precursor P10 é o pó P1 recalcinado (vide Tabela 2).	47
Figura 26 – Padrão de difração dos filmes de PLZT 9/65/35 obtidos do pó precursor P5. Tratados a $400^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e cristalizados a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$, sendo feitas 8 deposições sobre substrato de silício.	48
Figura 27 – Padrões de difração referentes aos filmes PLZT F3, F4 e F7. Onde os filmes PLZT F4 e F7 são os tidos como “irmãos”. Remoção de orgânicos a $400^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e cristalização a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$. Com exceção do filme F3 com 6 deposições, os outros dois possuem 8 deposições em substrato de silício.....	49
Figura 28 – Estudo da dinâmica de formação das fases PLZT e pirocloro em função de sucessivas cristalizações.	50
Figura 29 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para filmes depositados sobre substrato de silício. Resina obtida do pó precursor P6. Todos os filmes foram secos a $200^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e cristalizados a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$, sendo feitas 6 deposições.	51
Figura 30 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para os filmes de PLZT 9/65/35 sobre substrato de platina. Resina obtida do pó precursor P6. Todos os filmes foram secos a $200^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e cristalizados a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$, sendo feitas 6 deposições.....	52
Figura 31 – Padrão de difração de raios-X para o filme de PLZT preparado sobre substrato de platina e tratado a $350^\circ\text{C}/1\text{h}$ a cada deposição.....	53
Figura 32 – Picos de máxima intensidade para os planos (110) em função da temperatura de remoção de orgânicos referentes aos filmes obtidos a partir da resina feita com o pó precursor P6 e depositados sobre substrato de Pt.	54
Figura 33 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para os filmes de PLZT 9/65/35 sobre substrato de platina. Filmes obtidos da resina preparada a partir do pó precursor P7. Todos os filmes foram secos a $200^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e cristalizados a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$, sendo feitas 6 deposições.	55
Figura 34 – Estudo das máximas intensidades para o plano (110) em função da temperatura de remoção de orgânicos referentes aos filmes apresentados na Figura 33.	55
Figura 35 – Filme PLZT depositado sobre Pt-I. Resina obtida do pó precursor P5. Secagem a $200^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e cristalização a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$. 6 deposições.....	57
Figura 36 – Filmes PLZT depositados sobre o substrato de platina Pt-I. Resina obtida do pó precursor P7 com	

adição de excesso de 10% mol PbO após dissolução. Secagem a 200°C/0,5h e cristalização a 700°C/1h. 6 deposições.	58
Figura 37 – Picos de máxima intensidade para os planos (110) em função da temperatura de remoção de orgânicos dos filmes observados na Figura 36. Apresenta-se também o comportamento da fase Pirocloro.....	59
Figura 38 – Influência do tipo de substrato sobre a formação da fase PLZT para filmes tratados a 350°C/1h e cristalizados a 700°C/1h. Ambos possuem 6 deposições.	59
Figura 39 – Estudo da influência da temperatura e do tempo de remoção de orgânicos na formação da fase pirocloro. Filmes com 6 deposições cristalizados a 700°C/1h. (a) Tempo fixo de 5h e (b) temperatura fixa de 350°C.....	60
Figura 40 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para os filmes de PLZT 9/65/35 sobre substrato de platina. Resina obtida do pó precursor P8. Todos os filmes foram secos a 200°C/0,5h e cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 6 deposições.....	61
Figura 41 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para filmes depositados sobre substrato de platina Pt-II. Resina obtida do pó precursor P8. Todos os filmes foram secos a 200°C/0,5h e cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 6 deposições.	62
Figura 42 – Picos de máxima intensidade para o plano (110) em função da temperatura de remoção de orgânicos referentes aos filmes apresentados na Figura 41.	62
Figura 43 – Estudos de tempo, temperatura e número de deposições para filmes de PLZT 9/65/35. Esses resultados compreendem os filmes PLZT-38 à PLZT-45.	64
Figura 44 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para os filmes de PLZT 9/65/35 sobre substrato de platina Pt-II. Resina obtida do pó precursor P10. Todos os filmes foram cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 8 deposições.....	65
Figura 45 – Razão dos picos de máxima intensidade dos planos PLZT (110) e pirocloro (222) em função da temperatura de remoção de orgânicos referentes aos filmes apresentados na Figura 44.	65
Figura 46 – Estudo da cristalização em função da espessura para filmes pirolisados a 375°C por 10 minutos. ...	66
Figura 47 – Estudo do comportamento da fase pirocloro com a variação ao longo da espessura do filme PLZT-46. A medida foi estabelecida em regime de varredura por passos, melhorando o sinal/ruído da mesma.....	67
Figura 48 – Filme PLZT-51 depositado sobre Pt-II. Resina obtida do pó precursor P8. Cristalização a 700°C/1h. 12 deposições.	68
Figura 49 – (a) Comportamento da capacitância e fator de dissipação em função da frequência para medidas nas condições ambientes e no vácuo para o filme PLZT-51; (b) Histerese ferroelétrica obtida à temperatura ambiente para a frequência de 300Hz.	70
Figura 50 – Capacitância e fator de dissipação do (a) filme PLZT-51 e partes real e imaginária da constante dielétrica de (b) uma amostra cerâmica PLZT9/65/35.	71
Figura 51 – Capacitância e dissipação em função da tensão elétrica DC aplicada para o filme PLZT-51 nas temperaturas (a) ambiente e (b) 150 K.	73
Figura 52 – Histereses ferroelétricas reversíveis obtidas dos Diagramas C-V, ou seja, das curvas de capacitância em função da tensão elétrica DC, apresentados na Figura 51.....	75

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Alguns materiais ferroelétricos e algumas de suas propriedades.....	14
Tabela 2 – Amostras de pós precursores obtidas e suas características de síntese.....	46
Tabela 3 – Resumo das posições 2θ para os planos e fases mostrados nos gráficos da Figura 25.....	50
Tabela 4 – Posições 2θ para os picos identificados para os filmes sobre substrato de platina.....	53
Tabela 5 – Comparações entre os diferentes tipos de substratos de platina utilizados.....	56

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Materiais Ferroelétricos	14
1.1.1	Ferroelétricos Relaxores	20
1.1.2	Sistema PLZT	22
1.2	Estrutura Pirocloro	23
2	OBJETIVOS	25
3	JUSTIFICATIVAS	25
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	26
4.1	Obtenção dos Filmes	26
4.2	Obtenção do Pó precursor	26
4.3	Dissolução em Solução Ácida	27
4.4	Obtenção da Resina Polimérica	28
4.5	Limpeza de Substrato e Síntese dos Filmes Finos	28
4.5.1	Substratos de Silício – Si (100): Método RCA	29
4.5.2	Substratos de Platina – Pt (111)	30
4.5.3	Deposição dos filmes	30
4.5.4	Tratamento Térmico	31
4.6	Caracterização Estrutural	32
4.6.1	Difração de Raios-X	32
4.7	Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Pós precursores	36
5.2	Caracterização Estrutural dos Filmes	47
5.3	Caracterização dielétrica e ferroelétrica do filme PLZT-51	69
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A - Espectroscopia de Impedância	83

1 INTRODUÇÃO

A descoberta do fenômeno da ferroeletricidade data de meados de 1921, foi observado por Valasek[1] em um material monocristalino, o tartarato tetra-hidratado de sódio e potássio $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, conhecido a mais de 2 séculos devido a Pier Seignette da cidade de La Rochelle, França, sendo o primeiro a prepará-lo em 1672, o que daria também origem ao nome sal de Rochelle, como ficou conhecido. O sal de Rochelle seria o precursor da descoberta da piroeletricidade em 1824, ou seja, material que responde a estímulos elétricos quando aquecido, e da piezoeletricidade, descoberta por Pierre e Jacques Curie em 1880, 40 anos antes das observações de Valasek. Simplificadamente, a piezoeletricidade surge como uma resposta elétrica do material quando submetido a uma pressão externa [2, 3, 4, 5, 6]. Mas as descobertas não pararam por aí, pois, apesar de, no início, o sal de Rochelle ser o único composto conhecido que apresentava a ferroeletricidade, havia muitos problemas de reprodutibilidade em sua síntese. A primeira interpretação sobre tal fenômeno é atribuída a Kurchatov em 1933. Já em 1935 Busch e Scherrer (Zurique) produziram um novo cristal ferroelétrico, o fosfato de potássio e di-hidrogênio KH_2PO_4 (KDP), no qual havia a possibilidade de troca do hidrogênio H, pelo deutério D, alterando-se as propriedades físicas do material. O KDP obteve sucesso e foi usado na Segunda Guerra Mundial como transdutor e detector subaquático [4, 6].

Com o advento da Segunda Guerra Mundial, as descobertas da ferroeletricidade e também da piezoeletricidade em materiais cerâmicos ocorreram simultânea e secretamente em vários países, fato que se observou com o fim da guerra quando vários trabalhos foram publicados. É neste contexto que entra em cena o titanato de bário BaTiO_3 , relatado em estudos não publicados de Thurnauer, Wainer e Solomon que o estabelecem como um novo tipo de capacitor cerâmico atingindo valores de constante dielétrica maiores que 1100, quando o que se conhecia eram valores menores ou iguais a 100. Sendo assim, o BaTiO_3 se tornou um dos materiais mais estudados até os dias atuais[2, 3, 4, 5, 6]. Apesar das controvérsias quanto ao ano de descobrimento ou produção dos capacitores cerâmicos de BaTiO_3 , essa foi uma importante descoberta, sendo este material o primeiro cuja estrutura ferroelétrica não possuía ligações de hidrogênio além, também, de apresentar mais de uma fase ferroelétrica [6].

Em 1945, Ginsburg desenvolve uma teoria fenomenológica para o BaTiO_3 com base na teoria geral de transições de fase de Landau [6]. Também nesse ano, Gray descobre que sob a atuação de um campo elétrico externo os domínios dentro dos grãos se orientam,

atuando de forma similar a um monocristal que possui tanto propriedades ferroelétricas quanto piezoelétricas. Esse fenômeno de polarização elétrica seria, então, a chave para transformar uma cerâmica inerte em um material eletrocerâmico ativo com uma vasta gama de aplicações industriais e comerciais, fato esse que contradizia as opiniões prevalecentes à época [4].

Com o tempo, novos materiais foram sendo descobertos, dentre os quais podemos citar:

- Como cristais e cerâmicas: o niobato de lítio LiNbO_3 e o titanato de chumbo PbTiO_3 , sendo que este se tornou também um dos materiais mais estudados até a atualidade [2, 3, 4, 5, 6];
- Solução Sólida: titanato zirconato de chumbo PZT – $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ e o niobato de estrôncio e bário SBN – $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ [2, 3, 4, 5, 6];
- Titanato de Bismuto – BIT: representa uma nova classe de materiais ferroelétricos, apresentando uma estrutura cristalina em camadas. Esses materiais foram descobertos por B. Aurivillius em 1949. [3, 4]

A Tabela 1 apresenta alguns dos materiais ferroelétricos conhecidos juntamente com o ano em que suas descobertas foram relatadas. Nela também se encontra algumas das propriedades mais pertinentes de tais materiais. Um histórico mais detalhado é apresentado também por Haertling [4].

Desde sua concepção, os materiais ferroelétricos possuem uma ampla faixa de aplicações, sendo muito utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos. Atualmente são bastante visados na produção de dispositivos de armazenamento de dados, as chamadas memórias ferroelétricas FeRAM, em que direções opostas de polarização elétrica representam bits de dados 0 ou 1. Podem ser aplicados também na produção de conversores de energia elétrica em mecânica e vice-versa, sendo bastante úteis e importantes na produção de equipamentos médicos. Temos ainda como exemplos de aplicação, a produção de atuadores piezoelétricos, detectores sonar, etc, sendo ainda, devido às altas constantes dielétricas, muito utilizados como dielétricos de capacitores. [2, 4].

Tabela 1 – Alguns materiais ferroelétricos e algumas de suas propriedades.

Composto	Fórmula Química	Descoberta (Ano)	Simetria (Temp. Amb.)	Temperatura Curie, T_c (K)	Polarização Elétrica Remanescente, P_r ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Sal de Rochelle	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1921	Monoclínico entre as temperaturas Curie e Ortorrômbica em outras temperaturas	255 e 297	0,25
Titanato de Bário	BaTiO_3	1945	Tetragonal	398	25
Niobato de Lítio	LiNbO_3	1949	Trigonal	1415	10-30
Niobato de Potássio	KNbO_3	1949	Ortorrômbico	400	20-40
Guanidina Sulfato de Alumínio Hexahidratada	$\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1955	Trigonal	473	0,5
Fosfato de Potássio e Dihidrogênio	KH_2PO_4	1935	Ortorrômbico	123	6,1
Titanato de Chumbo	PbTiO_3	1950	Tetragonal	763	20-96,5
Zirconato de Chumbo	PbZrO_3	1951	Ortorrômbico	503	20-50
Titanato Zirconato de Chumbo	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$	1949	Tetragonal se rico em Ti e romboédrico se rico em Zr	Depende da Composição	20-97
Tantalato de Bismuto e Estrôncio	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	1960	Ortorrômbico	600	30-70
Titanato de Estrôncio e Bário	$\text{Ba}_{0,73}\text{Sr}_{0,27}\text{TiO}_3$	1960	Tetragonal	298	10-30
Titanato de Bismuto	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	1961	Ortorrômbico	953	10-30

Fonte: Adaptado de Izyumskaya et al.[6]

1.1 Materiais Ferroelétricos

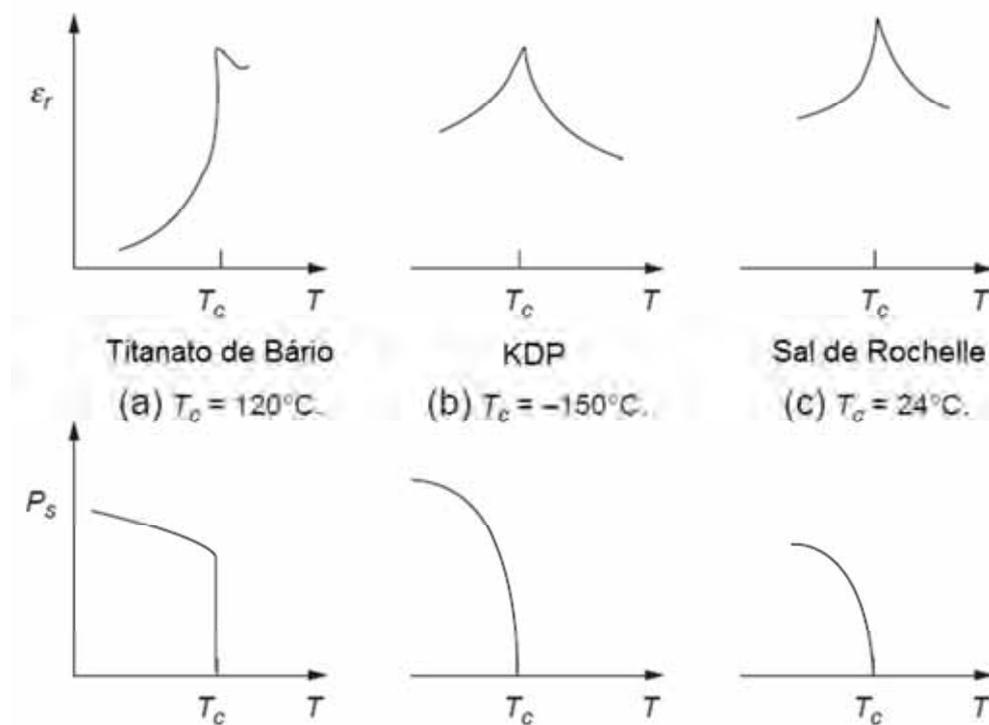
Os materiais ferroelétricos constituem uma interessante classe de dielétricos, pois exibem uma polarização elétrica espontânea, ou seja, apresentam um valor de polarização elétrica não nulo mesmo na ausência de um campo elétrico externo [7]. Fato esse que se dá devido ao tipo de estrutura desses materiais que apresenta uma assimetria de cargas, o que gera uma separação de cargas positivas e negativas, ou seja, um dipolo elétrico.

É importante notar que este fenômeno ocorre em determinados intervalos de temperatura, sendo diferentes para cada material. Há uma temperatura característica abaixo da qual o fenômeno da ferroeletricidade é possível e acima da qual ocorre a perda da assimetria antes mencionada, ou seja, a estrutura cristalina, antes assimétrica, torna-se simétrica e não apresentam mais uma polarização elétrica espontânea, entrando, assim, em um domínio de

fase paraelétrica, tornando-se dielétricos normais. Esta temperatura, característica de cada material, é denominada Ponto ou Temperatura de Curie (T_c)[7]. Eventualmente, pode haver mais do que uma T_c , embora grande parte dos materiais ferroelétricos apresentem apenas uma [2, 4, 6].

A permissividade elétrica ϵ , conseqüentemente, a constante dielétrica dos materiais ferroelétricos é extremamente elevada, especialmente quando a temperatura do material se aproxima de sua T_c [6]. A Figura 1, mostra o comportamento da constante dielétrica (ϵ_r) e da polarização elétrica espontânea (P_s) em função da temperatura para alguns cristais ferroelétricos típicos.

Figura 1 – Comportamento da constante dielétrica ϵ_r e da polarização elétrica espontânea P_s com a temperatura para alguns cristais ferroelétricos: (a) Titanato de bário (BaTiO_3), (b) Dihidrogeno fosfato de potássio (KDP, KH_2PO_4) e (c) Tartarato tetra-hidratado de sódio e potássio (Sal de Rochelle, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).



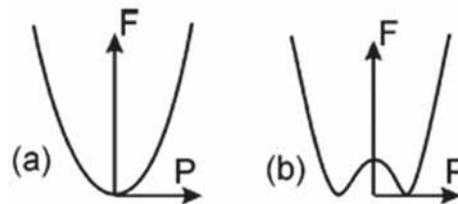
Fonte: Adaptado de Kao [7].

Vê-se na Figura 1 que o valor da constante dielétrica cresce rapidamente próximo à T_c , sendo esse fato tratado como um comportamento anômalo, resultado de uma transição de fase estrutural nesta temperatura, ou seja, uma mudança na estrutura cristalina do material.

Resumidamente, as transições de fase em materiais ferroelétricos podem ser tratadas segundo a Teoria de Transição de Fase de Landau, em que a transição de fase é descrita em

termos de um parâmetro de ordem que minimiza a energia livre F do material em suas vizinhanças. No caso de uma transição paraelétrica-ferroelétrica, esse parâmetro de ordem é a polarização elétrica P . Neste contexto, pode haver transições de fase de primeira e segunda ordem, ou seja, respectivamente, uma mudança descontínua ou contínua na polarização elétrica [2, 7, 8, 9]. Um aprofundamento nesse assunto foge aos objetivos deste trabalho, sendo assim, um tratamento melhor detalhado é dado por Kao[7], Kittel[8] e Rabe, Ahn e Triscone[9]. As Figuras 2 ilustram o comportamento da energia livre em sistemas paraelétricos e ferroelétricos.

Figura 2 – Energia livre em função da polarização elétrica para: (a) um material paraelétrico e (b) um material ferroelétrico.

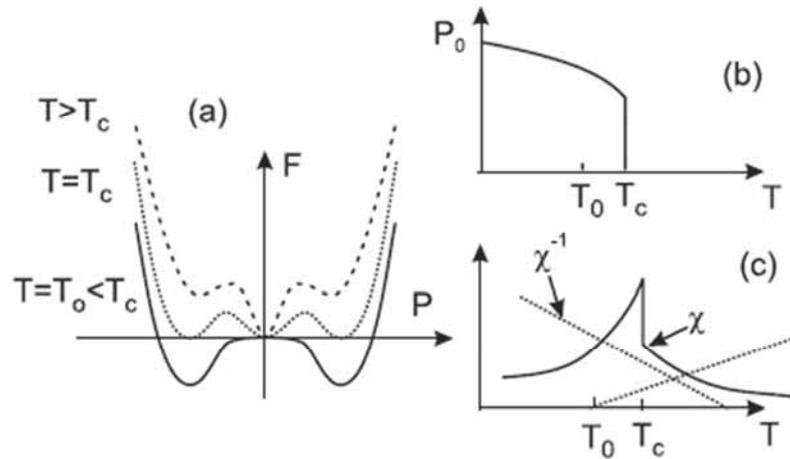


Fonte: Adaptado de Rabe, Ahn e Triscone[9].

Nota-se da Figura 2 o comportamento distinto, por ora esperado, para materiais paraelétricos e ferroelétricos. Na Figura 2a, vê-se que o mínimo da energia livre do sistema, ou a região equilíbrio estável, se dá para uma polarização nula, ou seja, não há vestígios de uma polarização espontânea. Este comportamento é característico de um material paraelétrico. Já na Figura 2b, vê-se que a minimização da energia leva a dois estados termodinamicamente possíveis, que correspondem a estados de polarização do material e que para uma polarização nula este se encontra em uma posição fora do equilíbrio, sendo esse comportamento característico de um material ferroelétrico.

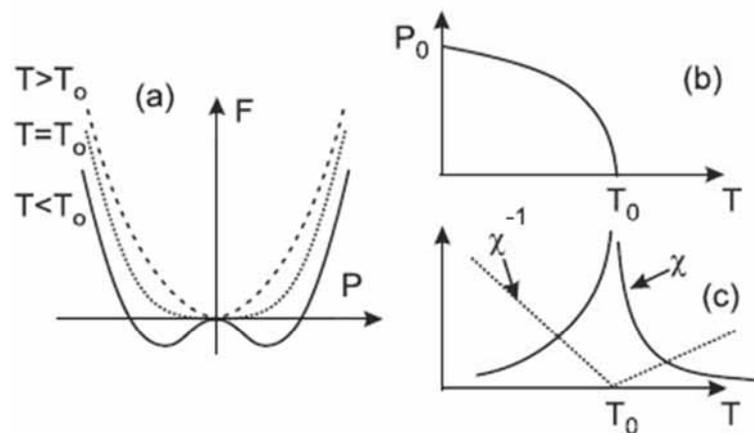
Nas Figuras 3 e 4, mostram-se os tipos de transições possíveis (1^a e 2^a ordem) juntamente com a dependência da polarização elétrica e da susceptibilidade elétrica χ com a temperatura, respectivamente.

Figura 3 – Transição de fase de primeira ordem: Energia livre em função da polarização elétrica em $T > T_c$, $T = T_c$ e $T = T_0 < T_c$, sendo T_0 próxima à transição, mas não necessariamente igual a T_c , dada segundo a Teoria de Landau; (b) Polarização elétrica espontânea e (c) susceptibilidade elétrica e sua inversa em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de Rabe, Ahn e Triscone[9].

Figura 4 – Transição de fase de segunda ordem: (a) Energia livre em função da polarização em $T > T_0$, $T = T_0$ e $T < T_0$; (b) Polarização elétrica espontânea e (c) susceptibilidade elétrica em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de Rabe, Ahn e Triscone[9].

Comparando-se as Figuras 2 e 3, tem-se que na Figura 3a para $T > T_c$, a minimização da energia livre ocorre para um estado de polarização nula, assim, em comparação com a Figura 2a, percebe-se que o material encontra-se um estado ou fase paraelétrica. Para o caso em que $T = T_c$, o material encontra-se no limiar da transição de fase paraelétrica-ferroelétrica exibindo três mínimos possíveis, dois deles referentes à estados de polarização não-nula, característico de um ferroelétrico e um deles à um estado de polarização nula, ou seja, característico de um material paraelétrico. Nessa temperatura, como se pode ver na Figura 3b, a polarização do material tende a zero, no caso abruptamente, explicando-se assim o valor nulo da polarização para a minimização da energia. Ainda na Figura 3a, para $T < T_c$, o material exibe dois mínimos

da energia com polarização não nula, ou seja, dois estados possíveis de polarização espontânea. Assim, vê-se que o material encontra-se em uma fase ferroelétrica.

Na presença de um campo elétrico externo, a polarização elétrica dos materiais ferroelétricos pode ser alterada, fato esse primeiramente observado por Gray em 1945 [4]. Sendo assim, quando se aplica um campo elétrico oscilante (ou alternado – AC), esses materiais apresentam uma relação não linear com relação à polarização elétrica, remetendo a um fenômeno de perda dielétrica. Então, quando se fala em materiais ferroelétricos deve-se tratar o problema em termos de uma permissividade elétrica complexa ε^* , dada por:

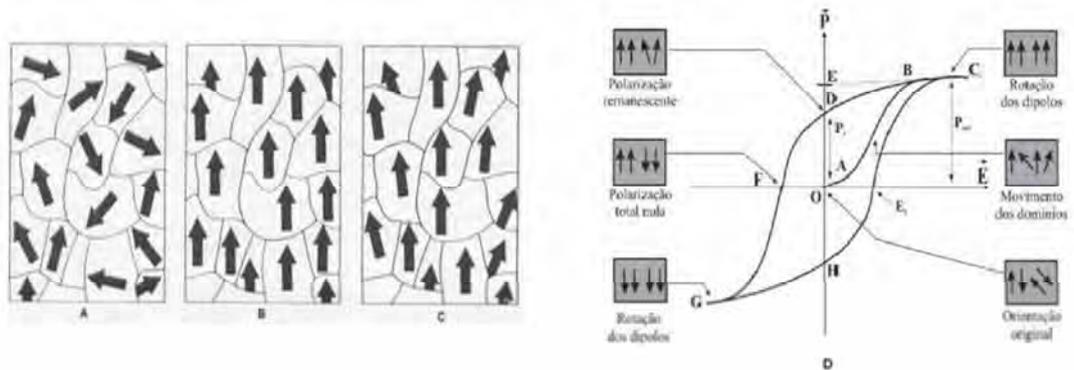
$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

sendo que a parte imaginária representa a perda dielétrica do material. É bastante comum se representar essa perda dielétrica em termos da tangente do ângulo ou diferença de fase (δ) entre o campo elétrico AC externo e a polarização elétrica, dada por:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2)$$

Essa perda dielétrica em materiais ferroelétricos está associada à orientação dos dipolos elétricos presentes no material que, a princípio, deveriam ser as mesmas abaixo da temperatura de Curie, o que não se observa experimentalmente. Este fato é explicado pela concepção da existência dos Domínios Ferroelétricos, sendo que cada domínio possui uma orientação dipolar elétrica. Quando despolarizado eletricamente, um material ferroelétrico apresenta uma distribuição de domínios com orientações aleatórias (ver Figura 5A), gerando, do ponto de vista macroscópico, uma polarização elétrica nula. Quando um campo elétrico externo alternado é aplicado esses domínios tendem a se orientar com o mesmo, resultando em um máximo de polarização elétrica, Figura 5B. Retirando-se o campo elétrico externo, alguns domínios retornam ao seu estado inicial, mas a maioria mantém a orientação, o que resulta em uma polarização elétrica remanescente, Figura 5C. A inversão do campo elétrico externo faz com que o fenômeno se repita em sentido. Assim, tem-se um comportamento cíclico da polarização elétrica com o campo elétrico externo alternado aplicado sobre o material.

Figura 5 – Domínios ferroelétricos: (A) orientação aleatória, estado natural; (B) orientação em dada direção - aplicação de campo elétrico externo; e (C) os domínios permanecem orientados com a retirada do campo elétrico, mas alguns tendem a voltar ao estado de origem, não acontecendo devido à polarização elétrica do material. (D) Ciclo de Histerese e relação com os dipolos.



Fonte: Adaptado de Nahime [3]

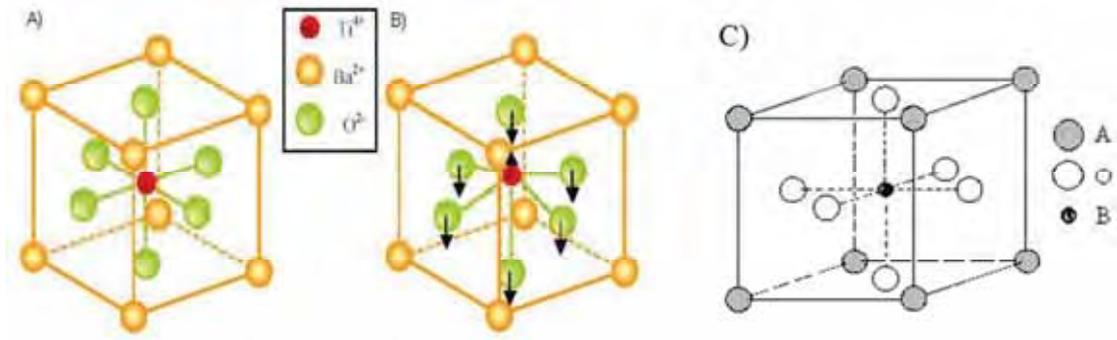
Na Figura 5D vê-se que, ao aumentar a intensidade do campo elétrico externo aplicado, há também um aumento da polarização elétrica do material até um ponto de saturação em C, no qual se tem uma polarização elétrica máxima do material. Quando se retira ou anula o campo elétrico externo o material ainda se mantém eletricamente polarizado segundo o campo elétrico de saturação atingido em C, ou seja, tem-se uma polarização elétrica remanescente (P_r), ponto D. O valor dessa polarização elétrica de saturação ou máxima polarização elétrica (P_s), pode ser obtido pela intersecção da extrapolação do trecho BC com o eixo da polarização elétrica, ponto E. Invertendo, agora, o sentido do campo elétrico externo, pode-se anular a polarização elétrica do material com uma intensidade de campo elétrico característica conhecida por campo elétrico coercivo ou coercitivo (E_c), ponto F. Com o aumento da intensidade do campo elétrico ainda no sentido negativo chegamos novamente a um ponto de saturação, ou seja, de máxima polarização elétrica do material, no ponto G, sendo que, uma nova inversão do campo elétrico a partir deste ponto, leva ao término do ciclo em C novamente. É importante notar que o material, não mais voltará ao ponto origem em O [2, 6, 7]. A esse comportamento dá-se o nome de Ciclo de Histerese, apresentado na Figura 5D, o qual é tido como uma das principais características de um material ferroelétrico [2, 3, 5, 6].

A grande maioria dos materiais ferroelétricos estudados apresenta uma estrutura cristalina básica simples, representada pela fórmula ABO_3 , denominada *perovskita*, em que:

- A corresponde a um metal mono, di ou trivalente e;
- B corresponde a um elemento tri, tetra ou pentavalente.

Existem, também, estruturas bastante complexas, mas cuja base é do tipo *perovskita*, como a Estrutura Aurivillius, cujos principais representantes são o BIT e o SBN ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$). Tem-se, ainda, a Estrutura Tungstênio Bronze, a qual pode ser simplificada vista como uma “rede” de octaedros BO_6 [2, 4, 6]. Na Figura 6, ilustra-se uma estrutura do tipo *perovskita*.

Figura 6 – Célula unitária do titanato de bário (BaTiO_3): A) com centro simétrico - estado paraelétrico B) com centro assimétrico – estado ferroelétrico C) Estrutura *Perovskita* Genérica – ABO_3 .



Fonte: Adaptado de Lima [2] e Fujino [5].

1.1.1 Ferroelétricos Relaxores

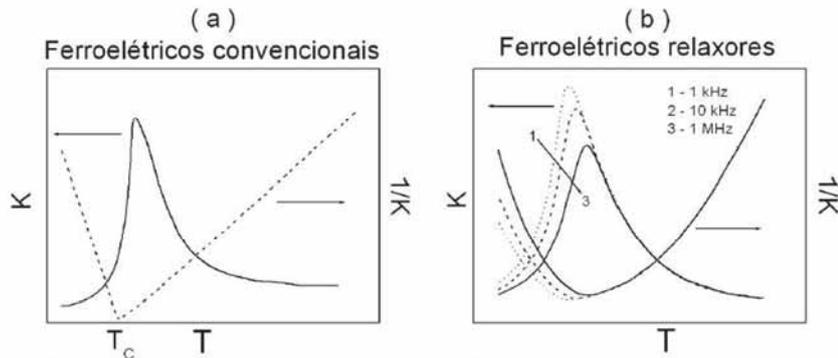
Quanto ao seu comportamento na presença de um campo elétrico AC, os materiais ferroelétricos subdividem-se em dois grupos: os ferroelétricos ditos normais, cujas características principais foram vistas até então e os relaxores, dos quais se tem como principal exemplo o niobato de magnésio e chumbo $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ou simplesmente PMN [2, 5].

Os ferroelétricos relaxores surgiram por volta de 1950, sendo apresentados por Smolenskii e Isupov[4, 10]. Sua característica principal é uma grande dependência da máxima permissividade elétrica com a frequência, $\epsilon(\omega)$, fenômeno esse não apresentado pelos ferroelétricos normais. A princípio, acreditava-se que essa dispersão poderia ser atribuída a uma transição de fase do material, mas, com o avanço das pesquisas, observou-se que se tratava de um fenômeno de relaxação dielétrica. Assim, apesar de não haver necessariamente uma transição de fase, esses materiais ficaram conhecidos ou caracterizados por apresentarem uma Transição de Fase Difusa (TFD), que se estende em uma faixa de temperaturas em torno da região de máxima permissividade elétrica. Muitos outros materiais apresentaram esse comportamento e assim surgiram tentativas de explicar tal fenômeno, apesar de ainda não se compreendê-lo muito bem. Surgiu, então, a concepção das nano regiões polares (NRP) ou

nano-clusters polares dada por Burns, às quais se atribuía o fenômeno de relaxação dielétrica, ou seja, tratava-se de pequenas regiões ferroelétricas em meio a uma fase cúbica paraelétrica [2, 4, 11].

Na Figura 7, temos uma rápida comparação entre os ferroelétricos normais e os relaxores. Vê-se nessa figura que, diferentemente dos ferroelétricos normais, os relaxores, apesar de possuírem uma temperatura de máxima permissividade elétrica bem definida, esta varia em função da frequência do campo elétrico aplicado. Ou seja, exibem um fenômeno de dispersão, sendo que a máxima permissividade elétrica diminui com o aumento da frequência, enquanto os valores de temperatura das máximas permissividades elétrica deslocam-se para maiores valores de temperatura, ou seja, os ferroelétricos relaxores não possuem uma temperatura de Curie, T_c , mas uma temperatura de máxima permissividade elétrica, T_m , que depende da frequência do campo elétrico de prova ou de medida. Ficando claro, então, que o mesmo não ocorre para os ferroelétricos normais, ou seja, não há dispersão.

Figura 7 – Comparação entre os ferroelétricos convencionais e relaxores. (a) Constante dielétrica K (linhas cheias) e o inverso da constante dielétrica $1/K$ (linha tracejada) (b) Constante dielétrica K , o inverso da constante dielétrica $1/K$ em função da temperatura e frequência. Obs.: O comportamento mostrado de $1/K$ é dado próximo à T_c .



Fonte: Adaptado de Lima [2].

Ainda, na Figura 7, é possível ver o inverso da constante dielétrica K , denotando implicitamente o comportamento da permissividade elétrica em temperaturas próximas e um pouco acima de T_c , ou seja, já na fase paraelétrica, o qual é dado, ainda que aproximadamente, pela Lei de Curie-Weiss:

$$\epsilon_r \cong \frac{C}{T - T_c} \quad (3)$$

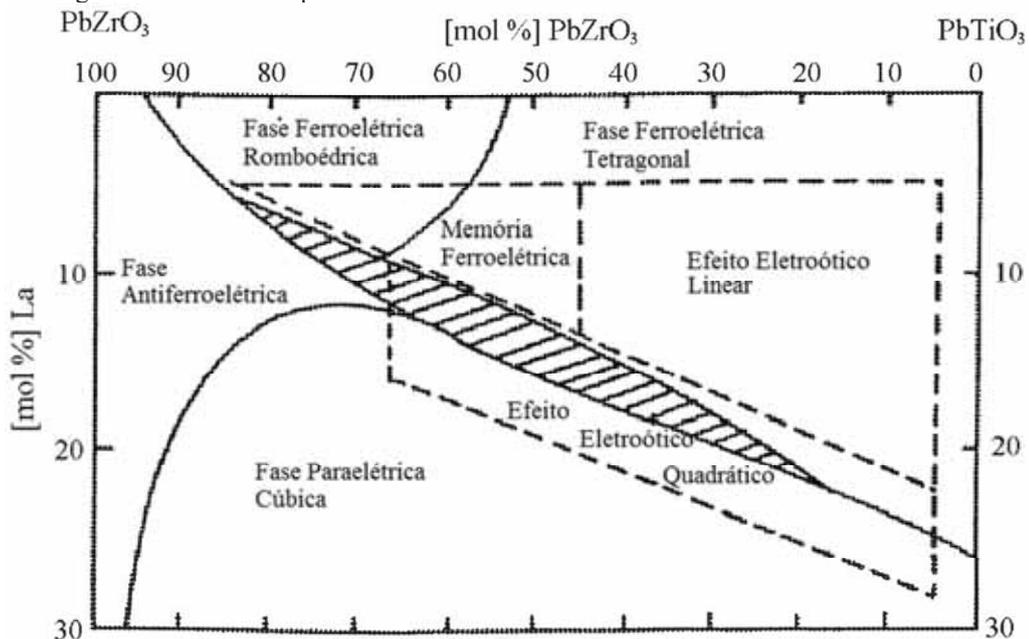
sendo C conhecido como constante de Curie-Weiss [2, 7, 8].

1.1.2 Sistema PLZT

Nas décadas de 70 e 80 houve o surgimento de filmes finos e espessos. Uma nova classe de materiais impulsionada pelo grande avanço tecnológico alcançado na época (no caso, as tecnologias laser e de transistores). Assim, muitos pesquisadores focaram suas buscas por novos materiais a partir da produção de filmes finos e espessos e não apenas, a produção de materiais em que se variavam a composição volumétrica (*bulk*), como cerâmicas. Contudo, o conhecimento destes foi a ponte que levou à produção de filmes. Como exemplos se têm: BaTiO₃, PT, PZT, PLZT etc. [4, 12]. Então, com o advento dos filmes finos e espessos a descoberta e pesquisas de novos materiais foi impulsionada, se tornando a base para novas estruturas e dispositivos [4, 12] até os dias atuais.

O titanato zirconato de chumbo e lantânio, dado convencionalmente pela fórmula estequiométrica $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$, mais conhecido como PLZT, vem a ser um desses novos materiais. Como o mesmo dá margem a várias outras composições variando as razões Pb/La e Zr/Ti cabe a designação sistema PLZT. O diagrama de fases do sistema PLZT, na Figura 8, permite avaliar essas variações de composição aliadas ao comportamento elétrico esperado do material, é bem estabelecido para os materiais cerâmicos, a menos de algumas interpretações. Entretanto, pouco se conhece sobre tal comportamento em filmes finos.

Figura 8 – Diagrama de fases à temperatura ambiente do sistema PLZT.



Fonte: Adaptado de Jiang et al. [13].

As composições do sistema PLZT que se encontram entre 7 e 12 mol% de La, possuem propriedades relaxoras. Essas composições são bastante visadas por possuírem excelentes propriedades eletroópticas e eletromecânicas se comparadas às outras composições [14].

O sistema PLZT possui uma célula unitária *perovskita* típica, ABO_3 (ver Figura 6). Esta consiste de uma rede de octaedros de oxigênios com íons Zr^{+4} e Ti^{+4} ocupando sua região central (sítios B) e íons Pb^{2+} e La^{3+} situados nos interstícios (sítios A) criados pelas ligações entre os octaedros ou, de forma mais simples, ocupando os vértices da estrutura *perovskita* (Figura 6). Devido à diferença de valência entre os íons Pb^{2+} e La^{3+} , alguns sítios A e B ficam vazios (vacâncias) a fim de se manter a neutralidade elétrica da estrutura [4]. Assim, considerando-se tais vacâncias, a relação estequiométrica final é dada por $Pb_{1-x}La_x(Zr_y;Ti_{1-y})_{1-x/4}V(B)_{x/4}O_3$ para vacâncias no sítio B e $Pb_{1-3/2x}La_xV(A)_{x/2}(Zr_y;Ti_{1-y})O_3$ para vacâncias no sítio A. Alguns estudos mostram que existe uma coexistência entre as vacâncias do tipo A e B para o PLZT, sendo que as vacâncias do tipo A são atribuídas à presença de zircônio e as do tipo B à presença de titânio no sistema [15]. Contudo, essa complexidade estrutural não impede que as pesquisas sobre o sistema PLZT avancem, uma vez que este apresenta grandes vantagens tecnológicas.

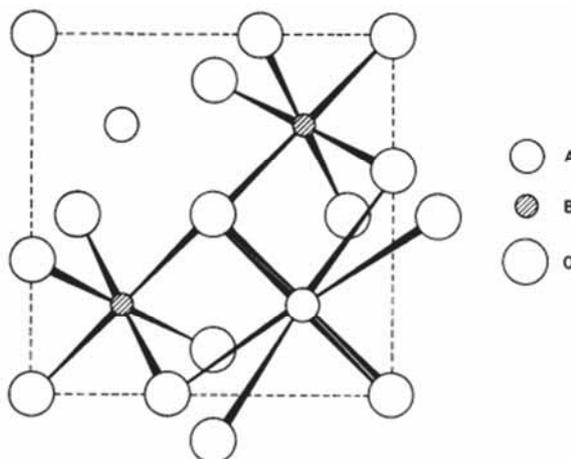
1.2 Estrutura Pirocloro

Dentre óxidos metálicos ternários, aqueles que possuem como fórmula geral $A_2B_2O_7$ (em que A e B são metais), formam uma família de fases isoestrutural do composto mineral $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$, denominado pirocloro. Daí a utilização do nome pirocloro para muitos desses óxidos. Como os sítios A e B podem ser ocupados por diferentes elementos, há aproximadamente 150 compostos, os quais possuem simetria cúbica e são de natureza iônica [16]. Nestes materiais, os sítios B podem ser ocupados por metais de transição com número de estados de oxidação variável e os sítios A por terras raras (lantanídeos) com pares de elétrons desemparelhados. Dessa forma, os compostos pirocloros podem possuir propriedades altamente isolantes; podem ser semicondutores ou mesmo metálicos. Entretanto, no concernente à ferroeletricidade, não são muito visados, pois, como já relatado em alguns trabalhos, não possuem, muitas vezes, propriedades dielétricas e ferroelétricas satisfatórias [16, 17, 18, 19, 20, 21].

A fórmula geral de óxidos pirocloros pode ser dada por $A_2B_2O_6O'$ com quatro tipos de átomos não equivalentes cristalograficamente. Em geral, o sistema cristalino é cúbico com parâmetro de rede da ordem de 10 Å [17, 21]. A estrutura é composta por dois tipos de poliedros de coordenação. O cátion A tem coordenação 8 e está dentro de um escalenoedro (cubo distorcido) com seis ânions igualmente espaçados à menor distância do cátion central. Já o cátion B, tem coordenação 6 e está localizado em um antiprisma trigonal (octaedro) com todos os seis ânions à igual distância do cátion central [17]. A estrutura é ilustrada na Figura 9.

A estrutura pirocloro pode ser descrita de várias formas. Isso porque os poliedros de coordenação em torno dos átomos A e B muda conforme a mudança na posição do oxigênio [17].

Figura 9 – Estrutura pirocloro de fórmula geral $A_2B_2O_7$, mostrando a coordenação 6 do átomo B e a coordenação 8 do átomo A.



Fonte: Adaptado de Subramanian, Aravamudan e Rao [17].

A estrutura que aparece nesse trabalho tem fórmula geral $A_2B_2O_7$, com maiores intensidades para os planos (222) e (440) [17, 21, 22], contudo não se pode avaliar quais são os átomos que ocupam os sítios A e B, uma vez que há a possibilidade de pirocloros formados por chumbo ou lantânio no sítio A. E no sítio B, há a possibilidade de ocupação pelo zircônio ou pelo titânio.

2 OBJETIVOS

Este trabalho visa a produção de filmes finos da composição PLZT 9/65/35, ou seja, 0,09 mol% La, 0,65 mol% Zr e 0,35 mol% Ti segundo a equação estequiométrica $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$, por meio de uma rota alternativa, a fim de se estudar suas propriedades estruturais, dielétricas e ferroelétricas. Há também a preocupação em se preparar amostras livres da fase pirocloro, a qual influencia de forma insatisfatória as propriedades do material.

3 JUSTIFICATIVAS

Já em 1990, Haertling apontava para as vantagens em se produzir materiais na forma de filmes finos em relação aos volumétricos, tais como obtenção de materiais menores, mais leves e de fácil integração, sendo que, no caso de filmes finos ferroelétricos, existiriam (ou existem) benefícios adicionais como baixas voltagens de operação, alta velocidade e estruturas únicas a níveis abaixo de micro. Apontava, ainda, para questões como a facilidade em se produzir filmes finos se comparado a alguns materiais volumétricos e também às temperaturas de sinterização e cristalização, que se encontram bem abaixo das temperaturas usuais de alguns materiais volumétricos [12].

Os estudos em filmes finos figuram hoje como uma área bastante atrativa devido às possibilidades de aplicações desses materiais, principalmente, em dispositivos eletrônicos [23]. No que diz respeito aos filmes finos ferroelétricos, estes possuem grande aceitação dentro da microeletrônica devido às suas excelentes propriedades outrora citadas. A composição PLZT 9/65/35, por exemplo, dentro da faixa de ferroelétricos relaxores ($7 < \text{mol \% La} < 12$), vigora significativamente na área de aplicações à óptica integrada sobressaindo-se, em muitos casos, devido ao seu elevado coeficiente eletroótico, como já apontava Haertling [12]. Por exemplo, Tunaboylu et al. apresenta resultados para filmes finos de PLZT 9/65/35 depositados sobre substrato de safira obtendo, dependendo do tratamento térmico, valores de coeficiente eletroótico da ordem de $10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [24].

Existem, hoje, algumas formas de se obter filmes finos, podendo-se, simplificarmente, distribuí-las em dois tipos: Métodos físicos e métodos químicos. Os processos físicos normalmente apresentam custos elevados tanto para aquisição quanto para

manutenção de equipamentos, se comparados aos métodos químicos. Em alguns casos, também, os métodos químicos se sobressaem devido à possibilidade de controle da estequiometria do material, o que não é válido para todas as técnicas.

Enfim, as opções para produção de filmes finos da composição PLZT 9/65/35 aqui tomadas, se justificam pelo seu baixo custo e também pelo grande potencial tecnológico apresentado por tal composição. Isto se deve às suas propriedades estruturais, dielétricas, ferroelétricas, eletroópticas, entre outras, ainda não muito exploradas, no que concerne ao campo dos filmes finos.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção dos Filmes

Os filmes obtidos nesse trabalho foram preparados a partir do método dos precursores óxidos, sendo este baseado no já conhecido método de Pechini. O método baseia-se na pré-calcinação de óxidos a fim de se obter uma solução para o preparo de uma resina polimérica [25, 26]. Sendo assim, o processo de produção dos filmes compreende as seguintes etapas:

- Obtenção do pó precursor;
- Dissolução em solução ácida;
- Obtenção da resina polimérica;
- Deposição em substrato;
- Tratamento térmico;
- Obtenção do filme fino.

4.2 Obtenção do Pó precursor

A pesagem dos reagentes precursores para o preparo do pó precursor de PLZT foi feita segundo a equação estequiométrica $Pb_{1-x}La_x(Zr_y;Ti_{1-y})_{1-x/4}O_3$, atribuindo-se os valores de $x = 0,09$ mol% La e $y = 0,65$ mol% Zr. Os reagentes utilizados foram: PbO (Litárgico – Synth, 98%), La_2O_3 (Aldrich, 99,99%), TiO_2 (Aldrich, 99%) e ZrO_2 (Aldrich, 99%). Os pós foram misturados pelo método de reação no estado sólido, ou seja, os pós precursores foram macerados por 1 hora para homogeneização em almofariz de porcelana. Antecipando eventuais perdas de PbO por volatilização[27], durante o processo de calcinação foram adicionados 10% em mol de excesso desse reagente. A maceração foi feita manualmente com o auxílio de um pistilo também de porcelana, sendo que, a cada 15 minutos, parava-se o

processo para raspagem tanto do almofariz quanto do pistilo para se retirar os pós que estivessem nestes aderidos, continuando, assim, a maceração. Após esse processo, a mistura, agora homogeneizada, foi acondicionada em cadinho de alumina e então submetida ao processo de calcinação para aglomeração da mistura.

O processo de calcinação foi realizado em *Forno Mufla, fabricante Quimis*, segundo o protocolo abaixo:

- Aumento da temperatura desde a ambiente até 400°C;
- Isotherma ou permanência em 400°C de 30 minutos;
- A partir de 400°C aumentou-se a temperatura em patamares de 100°C até 800°C, com isothermas, a cada final de processo, de aproximadamente 3 minutos;
- Aumento de temperatura de 800° a 850°C;
- Isotherma em 850°C de 3,5 horas;
- Resfriamento da amostra dentro do forno, mas com temperatura externa como sendo a ambiente.

Vale ressaltar que o protocolo descrito acima foi adotado uma vez que o forno não possuía controle de taxas de aquecimento.

Após o processo de calcinação algumas amostras foram novamente maceradas segundo os procedimentos anteriores e, então, submetidas a uma nova calcinação segundo o protocolo descrito contudo, agora à temperatura de 1100°C por 3,5 horas para obtenção da amostra PLZT 9/65/35 estequiométrica. Sendo, depois, novamente macerada para homogeneização.

4.3 Dissolução em Solução Ácida

A obtenção do pó precursor de PLZT 9/65/35 se deve ao fato de que óxidos e carbonatos podem muitas vezes não ser solúveis em meio ácido, enquanto que um óxido complexo obtido pela reação destes pode [25, 26].

Assim, 100 mg de pó de PLZT 9/65/35 duplamente calcinado foram dissolvidos em 50 mL de uma solução formada por 30% de ácido nítrico (HNO₃) e 70% de água destilada, obtendo-se a dissolução completa do pó, sinalizada por uma solução final transparente. O processo se deu sob agitação a uma temperatura de aproximadamente 90°C durante 1 hora,

sendo que, após uma baixa de 20 mL no volume da solução, observou-se a dissolução completa do pó precursor, ou seja, uma solução transparente, como citado anteriormente. Logo, o volume final da solução foi de 30 mL.

4.4 Obtenção da Resina Polimérica

O método de preparo da resina seguido foi o proposto por Araújo e Eiras (1999) [25, 26]. Sendo assim, à solução obtida, chamada solução de íons, ainda sob aquecimento após a dissolução completa do pó precursor, foram adicionados ácido cítrico e etilenoglicol, na proporção 49/51 mol% [23] a fim de se promover a polimerização da mesma.

Nesse processo, o ácido cítrico e o etilenoglicol não são adicionados ao mesmo tempo, sendo que, primeiro adiciona-se o ácido cítrico para quelação, ou seja, a formação dos citratos metálicos e após uma baixa no volume da solução e neutralização do pH da solução ou “retirada” do ácido nítrico, então, adiciona-se o etilenoglicol. A citada “retirada” do ácido nítrico é feita por meio da adição de gotas de álcool etílico à solução havendo a liberação de NO₂, tóxico, sinalizada por uma fumaça castanho-avermelhada. Ao fim desse processo, a solução torna-se esbranquiçada e, assim, se pode adicionar o etilenoglicol havendo a turvação da solução, quando, então, adiciona-se aproximadamente o dobro do volume visível de água destilada até que a solução torne-se cristalina. Após esse procedimento desliga-se o aquecimento e deixa-se a solução resfriar à temperatura ambiente, monitorando-a e, quando necessário, ou seja, se a solução turvar-se novamente, adiciona-se mais água destilada.

Já à temperatura ambiente e estabilizada, a resina está pronta para a síntese e crescimento de filmes finos, sendo que é importante observar-se sua viscosidade. Caso esta não seja muito adequada, a solução final pode ser levada à agitação, sem aquecimento, para que evapore, à temperatura ambiente, até se obter a viscosidade desejada.

Ao fim de todo esse processo, obteve-se um volume de aproximadamente 10 mL de resina.

4.5 Limpeza de Substrato e Síntese dos Filmes Finos

De posse da resina polimérica, o próximo passo foi a síntese dos filmes. Antes, porém, foi feita a limpeza dos substratos, sendo os mesmos de platina (Pt) e/ou de silício (Si), objetivando uma melhor aderência da resina às suas superfícies.

A limpeza dos substratos de silício – Si (100) – foi feita pelo método RCA [28] (que

será descrito no item 4.5.1), no qual foram utilizadas quatro diferentes soluções. Já para os substratos de platina, Pt (111), este método não pode ser utilizado, uma vez que atacaria a superfície desse substrato arrancando parte da platina depositada. Assim, um método convencional foi utilizado, o qual será descrito no item 4.5.2.

Tal limpeza é necessária uma vez que, no caso do substrato de silício pode haver camadas de óxidos de silício sobre a superfície do mesmo além de gorduras e outras impurezas, assim como no substrato de platina.

Os substratos possuem, em média, uma área de 1 cm^2 , sendo quadrados, aproximados, de 1 cm de lado. No caso do substrato de platina, sua estrutura é formada em camadas em que platina em si remonta-se sobre uma camada de óxido de titânio, que por sua vez está sobre uma camada de amorfa de óxido de silício, que, finalmente, encontra-se sobre uma camada de silício.

4.5.1 Substratos de Silício – Si (100): Método RCA

Solução 1: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) em temperatura de 80°C por 10 minutos. Nesta etapa a solução dita como “solução piranha” é responsável pela remoção de toda parte orgânica e gorduras aderidas à superfície do substrato.

Solução 2: $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:10) em temperatura ambiente por 30 segundos. Nesta etapa é promovida a remoção do óxido de silício nativo na superfície do substrato: $[\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}]$.

Solução 3: $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) em temperatura de 80°C por 10 minutos. Nesta etapa são removidos tanto gorduras que estejam presentes na superfície do substrato, como também metais do grupo IB e IIIB.

Solução 4: $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) em temperatura de 80°C por 10 minutos. Nesta etapa dissolvem-se os íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} , Mg^{+3} .

É importante que, entre cada etapa citada, os substratos sejam lavados exaustivamente com água deionizada. Mantendo-os, ao fim do processo, imersos em álcool isopropílico, evitando, assim, contato com impurezas presentes na atmosfera [28].

4.5.2 Substratos de Platina – Pt (111).

Para a limpeza dos substratos de platina não é possível o emprego do método RCA. Sendo assim, estes passam apenas por um processo simples (convencional) de limpeza que visa a remoção de resíduos orgânicos de sua superfície.

Com isso, os substratos são limpos por fervura em solução de água deionizada/detergente neutro na proporção 1:1, em temperatura de aproximadamente 90°C. Esse procedimento deve ser repetido de 3 a 5 vezes seguido de exaustiva lavagem com água deionizada, existindo a possibilidade de um número maior de repetições dependendo do resultado, ou seja, caso ainda haja impurezas presentes na superfície do substrato. Este último fato pode ser observado quando não há aderência da resina ao filme e esta se aglutina ou forma uma única gota sobre o substrato. Ao fim do processo, os substratos são mantidos imersos em álcool isopropílico para usos futuros.

4.5.3 Deposição dos filmes

A etapa seguinte à limpeza dos substratos é a deposição da solução sobre os substratos para a obtenção de filmes finos. Tal processo é feito à temperatura ambiente empregando-se a técnica de *spin-coating* e envolve três etapas distintas:

1ª Etapa: nesta, a resina é “gotejada” sobre o substrato e, por tensão superficial, esparramada por toda superfície do mesmo com o auxílio de uma pipeta de Newton (pipetas de ponta muito fina pelas quais a resina sobe até certo ponto por capilaridade). Alguns cuidados nessa etapa são muito importantes e podem fazer a diferença no resultado final:

Primeiramente, limpe a superfície do substrato com álcool isopropílico fazendo-o secar por rotação a um tempo e velocidade que realmente promovam tal secagem. É interessante repetir esse processo a cada deposição;

Ao gotejar a resina sobre o substrato, tomar o cuidado de fazê-lo bem próximo à superfície do mesmo, pois, dependendo da altura que a gota pingar, poderá marcar o filme após o tratamento térmico subsequente. Sendo assim, é interessante começar a esparramar a resina pelos cantos do substrato;

Há que se tomar cuidado para não encostar a pipeta no substrato, pois, dependendo da etapa de deposição, isso poderá riscar o filme, o que atrapalharia possíveis caracterizações futuras.

2ª Etapa: nesta, o substrato, preso a vácuo ao suporte do spinner e com a resina depositada, é rotacionado a 1000 RPM por 9 segundos para se esparramar uniformemente a resina por toda a superfície do mesmo.

3ª Etapa: seguida, automaticamente, da segunda etapa, a rotação é elevada a 6000 RPM por 30 segundos. Assim, forma-se uma fina camada sobre a superfície do substrato, ou seja, ocorre a formação do filme polimérico.

4.5.4 Tratamento Térmico

Logo após cada deposição deve ser feito um tratamento térmico na amostra, o qual resume-se, também, em três etapas:

1ª Etapa – Secagem: Nesta, utilizou-se uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 200°C para remoção de água presente na resina, tomando-se o cuidado de aproximar o filme aos poucos da superfície da chapa de aquecimento, a fim de se evitar a formação de bolhas no material devido à ebulição da água. A secagem teve duração de 30 minutos;

2ª Etapa – Remoção de Material Orgânico: Nessa etapa, foi utilizado um forno pré-aquecido a temperaturas intermediárias (250 – 450°C, aproximadamente), sendo que este forno possuía controle de temperatura, para a remoção de grande parte de material orgânico presente na resina. Aqui, ao se colocar a amostra no forno pré-aquecido, deve-se tomar o cuidado para que isso não o seja feito de forma abrupta, pois os filmes podem “ferver” e então perder-se-á toda a camada de resina depositada. Essa etapa tem a duração de 1 hora;

3ª Etapa – Cristalização: Nessa terceira e última etapa no processo de síntese dos filmes, ocorre a cristalização destes em alta temperatura, usualmente 700°C. Contudo, pode ser feito um estudo para obter a melhor temperatura de cristalização, conhecendo-se os reagentes envolvidos. Essa etapa tem, também, duração de 1 hora e o objetivo é obter a fase desejada, ou seja, obter a fase *perovskita* característica dos materiais ferroelétricos, o que pode ou não ser confirmado por uma subsequente caracterização por difração de raios-X.

4.6 Caracterização Estrutural

4.6.1 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X tem-se mostrado, ao longo de vários anos, uma ferramenta indispensável para acompanhar os estados de cristalização de estruturas; detectar mudanças estruturais microscópicas além de permitir a determinação de estruturas cristalinas.

A estrutura das amostras produzidas foi estudada pela técnica de difratometria de raios-X (DRX), a fim de monitorar e corrigir a evolução das fases cristalinas em função dos vários tratamentos térmicos. Com ela é possível, também, evidenciar a presença de fases indesejadas, caso elas existam, obtendo os melhores parâmetros para se conseguir filmes finos de boa qualidade. As caracterizações por difração de raios-X foram realizadas no Grupo Ferroelétricos e Novos Materiais, Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira, usando um difratômetro Rigaku Ultima IV, de 3 kV, com radiação de $\text{CuK}\alpha$.

Referentes ao processo de aquisição de dados são possíveis dois processos, distintos a certo ponto, de medida do aparelho: em regime de varredura contínua ou varredura por passos, conhecida como *step-scan*. Em ambos os regimes a amostra permanece parada, sendo que apenas a fonte de raios-X e o detector se movimentam.

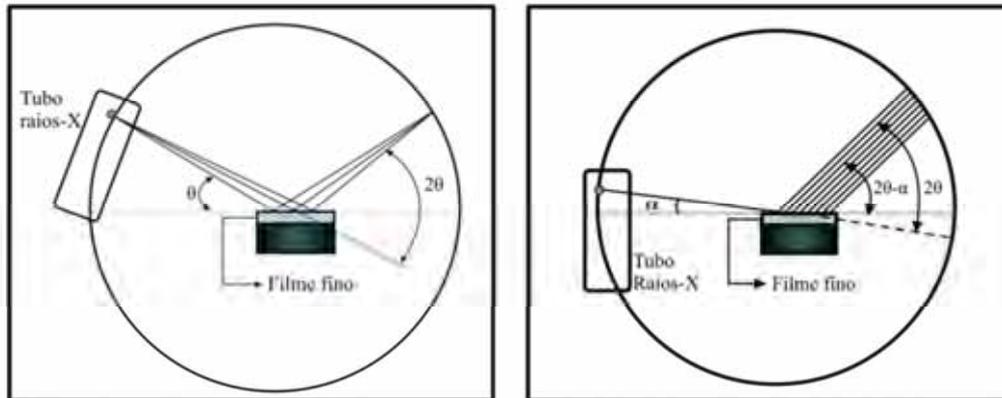
No modo varredura contínua, tanto a fonte de raios-X quanto o detector se movimentam ao redor da amostra, dando uma configuração que se costuma chamar $\theta/2\theta$. Normalmente o passo utilizado é de $0,02^\circ$ a cada 0,6s, aproximadamente. Pode-se variar a tensão e a corrente no tubo de raios-X de 10-40kV e de 10-40 mA, respectivamente. Em uma medida padrão utiliza-se valores de tensão e corrente de 40 kV e 20 mA, respectivamente. Vale ressaltar que, aumentando-se o valor da corrente melhora-se o sinal recebido pelo detector, diminuindo-se o ruído presente na medida.

Já, no modo varredura por passos, é possível tanto medidas na configuração $\theta/2\theta$ quanto a baixo ângulo, na qual se mantém a fonte de raios-X fixa em um determinado ângulo α e varia-se apenas a posição 2θ do detector. Nesse modo, o passo utilizado é, normalmente, de $0,02^\circ$ a cada 4s, ou seja, o detector recebe uma quantidade maior de reflexões de um determinado plano cristalino, aumentando assim sua intensidade e também diminuindo o ruído presente na medida, estando este fato aliado, também, aos valores de tensão e corrente que são de 40 kV e 40 mA, respectivamente.

No decorrer do texto, as caracterizações por difração de raios-X apresentadas foram

realizadas, em sua grande maioria, em modo de varredura contínuo, sendo alguns apenas feitos em modo varredura por passos $\theta/2\theta$ e em baixo ângulo, os quais são citados no momento em que ocorrem no texto. Lembrando-se que estas configurações são válidas tanto para os pós precursores quanto para os filmes. Na Figura 10, apresentam-se as possíveis configurações de medidas por difração de raios-X.

Figura 10 – Esquema ilustrativo para as possíveis configurações de medida por difração de raios-X: (a) $\theta/2\theta$ tanto para modo varredura contínua quanto para por passos e (b) em baixo ângulo.



Fonte: Adaptado de Lima [29].

4.7 Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica

Para as caracterizações dielétricas foram depositados eletrodos de ouro (Au) sobre as superfícies dos filmes, anteriormente depositados sobre substrato de Platina – Pt (111) pela técnica de *spin-coating*, pela técnica de *DC sputtering*. Ao depositar tais eletrodos, se obteve uma configuração condutor/isolante/condutor.

Cada eletrodo constitui um pequeno capacitor de área A e distância de separação das “placas” d, a qual corresponde à espessura do filme como se pode ver na Figura 10. Note-se desta Figura que uma pequena área do substrato não está recoberta pelo filme, a qual se faz necessária para que se tenha a configuração de um capacitor, como mostra a Figura 11a.

A constante dielétrica pode ser representada na forma complexa $K^* = K' - iK''$, sendo que $K^* = \epsilon^*/\epsilon_0$ e, considerando-se um circuito RC equivalente, obtêm-se $K' = Cd/(A\epsilon_0)$ e $K'' = d/(A\omega R\epsilon_0)$, sendo ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo, d a espessura do filme, A a área do eletrodo, ω a frequência angular do campo elétrico de prova, sendo que é mais comum utilizar a frequência linear $f = \omega/2\pi$, e R é a resistência associada.

Define-se o fator de dissipação como $D \equiv \text{tg}\delta = K''/K' = \epsilon''/\epsilon'$. Desta forma, conhecendo-se os parâmetros anteriores como A (área do eletrodo), d (espessura) e C

(capacitância da amostra) determinam-se os parâmetros de interesse.

No entanto, quando não se conhecem as dimensões do material analisado, é possível calcular-se apenas a capacitância complexa C e o fator de dissipação D do material, tal que:

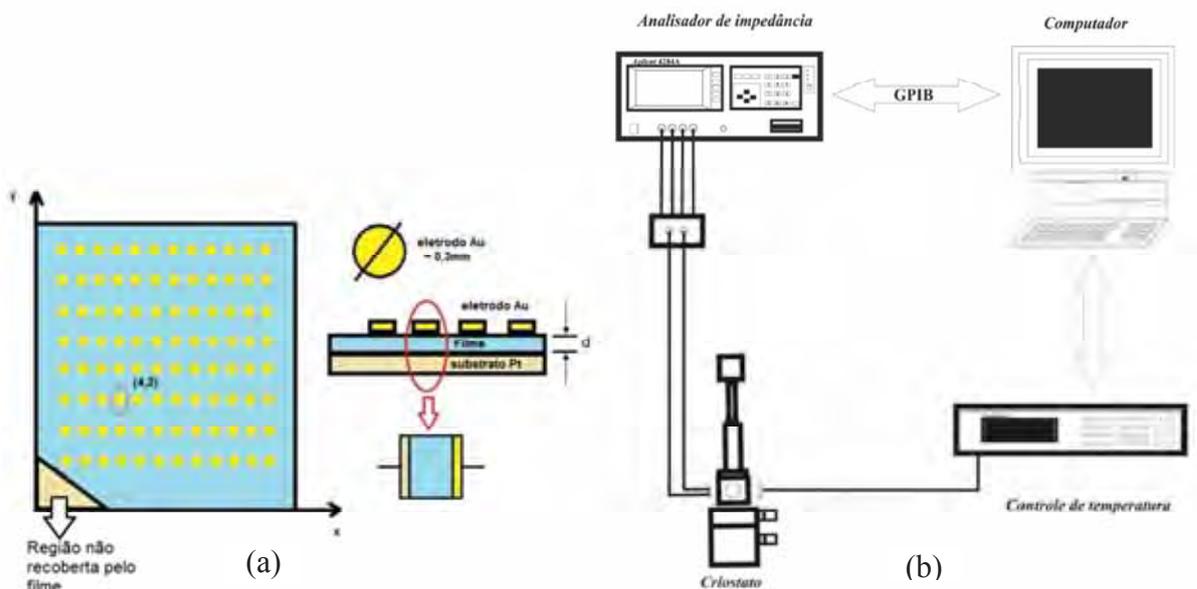
$$C = \frac{\varepsilon' A}{d} = \frac{B}{2\pi f} \quad (4a)$$

$$D = \frac{G}{B} \quad (4b)$$

sendo d a espessura da amostra, A sua área superficial, G a condutância e B a susceptância. Para maiores esclarecimentos, consulte o Apêndice A.

As propriedades dielétricas foram analisadas em função da frequência na faixa de 100 Hz a 1 MHz com um analisador de impedância *impedance analyser* HP-4284A e em função da temperatura, sendo utilizado um criostato da ARS modelo DE202A1-800K e controlador de temperatura da *Lakeshore* modelo 340 com precisão de 0,1K, em um intervalo de temperatura de 77-500K. A interface gráfica do aparato se obtém por um sistema GPIB (*General Purpose Interface Bus*) disponível para o equipamento e controlada pelo *software* de equipamentos da AGILENT (Agilent VEE) para coleta dos dados [2]. Na Figura 11b, temos uma ilustração do aparato experimental.

Figura 11 – (a) Esquema ilustrativo da deposição de eletrodos de Au sobre a superfície dos filmes pela técnica de DC *sputtering*; (b) Aparato experimental utilizado para as medidas dielétricas em função da temperatura.

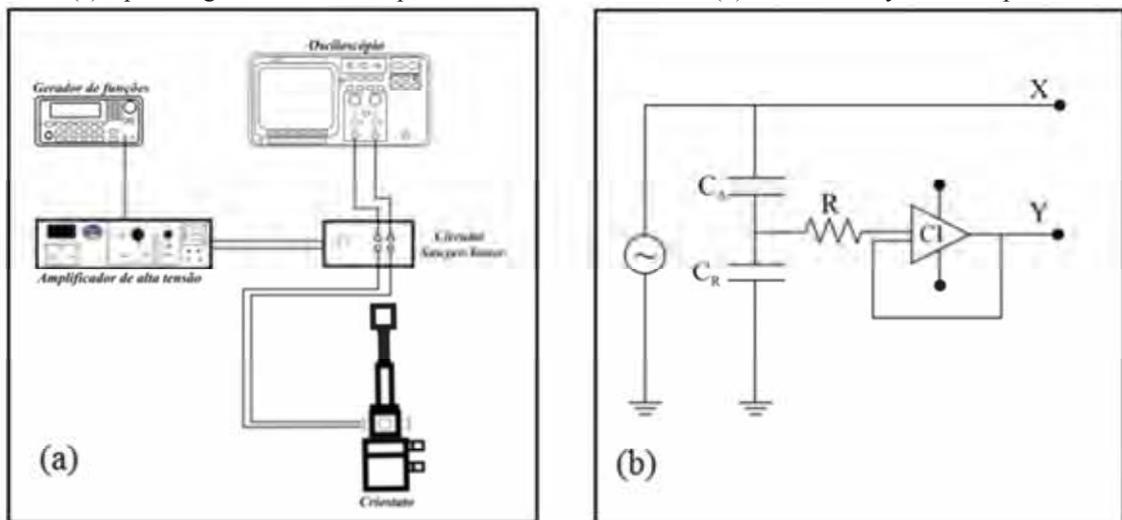


Fonte: (a) Elaboração do próprio autor e (b) adaptado de Lima [2].

A caracterização ferroelétrica foi obtida por meio de um circuito Sawyer-Tower modificado. O circuito compõe-se de um osciloscópio digital Agilent modelo 54622a, acoplado a

um gerador de funções Agilent 33220A e um amplificador de alta tensão Trek 610E. A partir da interface gráfica do osciloscópio é possível avaliar os ciclos de histerese dos filmes. Na Figura 12 ilustra-se a configuração do circuito Sawyer-Tower modificado utilizado. No esquema mostrado os capacitores C_A e C_R , respectivamente, o capacitor da amostra e o de referência, estão ligados em série, possibilitando, assim, a medida da carga em ambos através do capacitor de referência. Conhecendo-se as dimensões da amostra é possível calcular-se a polarização P e o campo elétrico E aplicado segundo as equações $P = C_R V_y / A$ e $E = V_x / d$, sendo V_x e V_y as tensões medidas nos terminais X e Y da Figura 12. Os parâmetros d e A são a espessura e a área do eletrodo sobre a amostra, respectivamente [29].

Figura 12 – (a) Aparelhagem instrumental para medidas ferroelétricas e (b) circuito Sawyer-Tower para análise.



Fonte: Adaptado de Lima [29].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

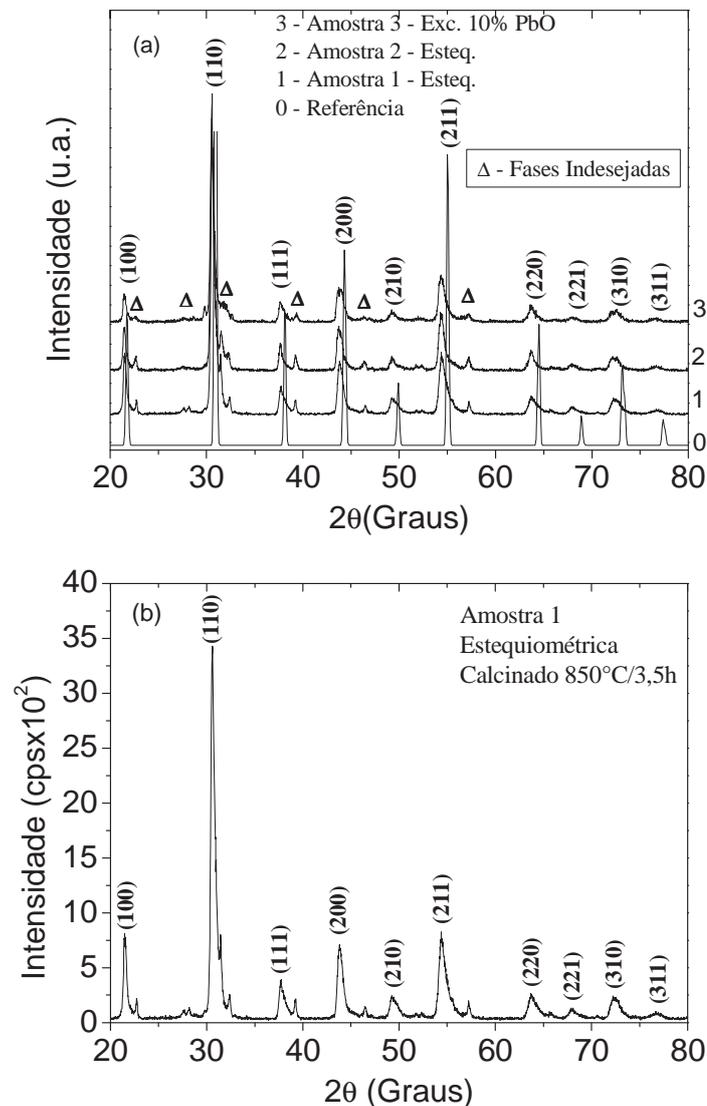
Os resultados apresentados a seguir são referentes às caracterizações por difração de raios-X dos pós precursores utilizados para o preparo de resina e, subsequentes, filmes depositados sobre silício (Si) e platina (Pt), obtidos segundo as técnicas já citadas. Assim, estes estão, por hora, dispostos de forma aproximadamente cronológica a fim de que se compreendam os caminhos ou decisões tomadas ao longo de todo o processo de obtenção dos filmes finos de PLZT, demonstrando os sucessos e insucessos da pesquisa, que estão contribuindo ao processo, ou seja, à futura obtenção de amostras de “boa qualidade” (pelo menos no referente à presença de fases segregadas). Os resultados são apresentados de forma

a estabelecer discussões acerca dos processos de obtenção, tratamentos dados à amostra, etc. a fim de que se possa vislumbrar possíveis decisões ou caminhos para trabalhos futuros.

5.1 Pós precursores

Com base nos procedimentos experimentais foram preparadas algumas amostras de pós precursores da composição PLZT 9/65/35. Contudo, estas foram calcinadas apenas uma vez a uma temperatura de 850 °C por 3,5 h, fato esse que será compreendido mais adiante. Na Figura 13, apresentam-se os difratogramas de raios-X das amostras citadas.

Figura 13 – (a) Três primeiras amostras da composição PLZT 9/65/35 comparadas ao padrão do PLZT 8/65/35 publicado por Efimov et al. [30]. O símbolo Δ refere-se a fases indesejadas até o momento não identificadas; (b) planos indexados evidenciando apenas fase PLZT 9/65/35.

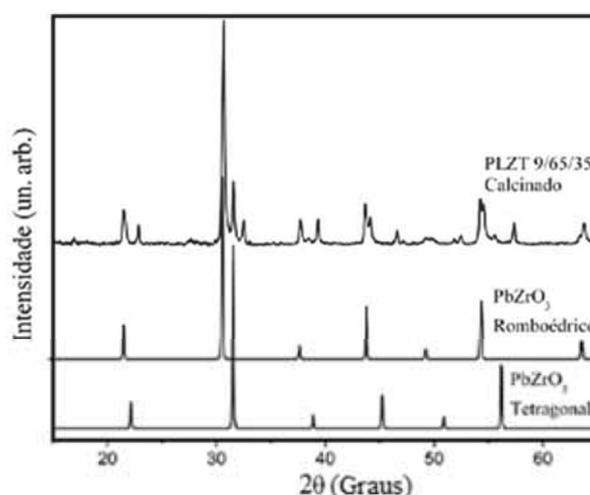


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Das Figuras 13a e 13b, pode-se perceber a presença da fase PLZT 9/65/35 desejada, o que é evidenciado pela família de planos apresentada quando comparada à referência, o PLZT 8/65/35. Tal comparação foi feita uma vez que não se encontrou uma referência em bancos de dados de cristalografia (ao menos o que se tinha acesso) para o PLZT 9/65/35. Contudo, embora os planos se apresentem, há ainda a presença de fases segregadas, ou seja, picos indesejados sinalizando alguns possíveis problemas com a síntese do material. Dentre elas podemos citar reagentes não completamente reagidos, deficiência de algum destes mesmos reagentes e até mesmo alguma falha no processo de síntese. Daí a presença de outras duas amostras, 2 e 3, a fim de se excluir algumas dessas possibilidades. Assim, a Amostra 2 foi concebida no intuito de se eliminar possíveis falhas humanas durante o processo de síntese. Já a Amostra 3, atentou para a possível deficiência de chumbo na estrutura, uma vez que a temperatura de calcinação está próxima da temperatura de volatilização do chumbo [27].

As amostras não apresentaram grandes mudanças entre si, sinalizando que, possivelmente, as hipóteses levantadas não são, a princípio, a causa para o surgimento das fases segregadas. A introdução do excesso de PbO na Amostra 3 reduz a intensidade de muitos dos picos referentes às fases segregadas, porém não os elimina completamente e evidencia um novo pico em torno de 30° , o qual se deve possivelmente ao excesso de óxido de chumbo adicionado. Queiroz [15] afirma que as fases presentes na amostra PLZT 9/65/35 calcinada estão relacionadas ao fato de a mesma apresentar-se em uma fronteira entre as fases tetragonal e romboédrica de seu diagrama de fases e que os demais picos são devidos a precursores óxidos não reagidos. Esse comportamento é apresentado na Figura 14.

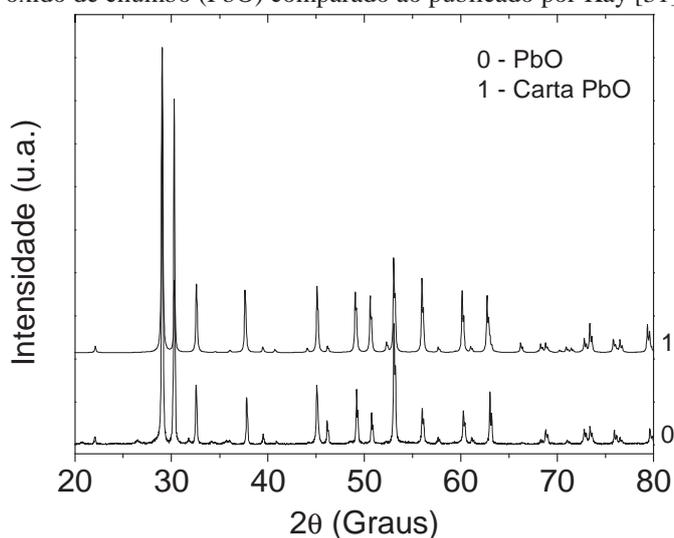
Figura 14 – Padrão de difração para o pó de PLZT 9/65/35 calcinado apresentado por Queiroz. Calcinado a $950^\circ\text{C}/3\text{h}$.



Fonte: Adaptado de Queiroz [15].

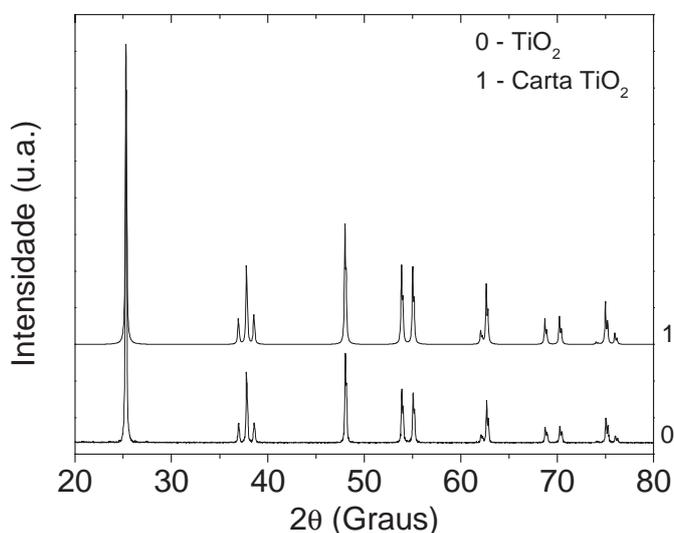
A partir das semelhanças entre os difratogramas, fez-se um teste de dissolução em meio ácido da Amostra 1. Contudo, não se obteve sucesso no procedimento. Logo, uma análise investigativa dos reagentes se iniciou a fim de encontrar possíveis causas para a não dissolução completa dessa amostra. Dessa forma, foram feitas caracterizações por difração de raios-X de todos os reagentes no intuito da constatação, ou não, de problemas com esses e que comprovasse a presença dos mesmos, não reagidos, na amostra final de pós de PLZT 9/65/35. A seguir temos os raios-X dos reagentes: PbO, TiO₂, ZrO₂ e La₂O₃. A intenção é apenas identificá-los, comparando-os com padrões conhecidos da literatura. Portanto, os planos referentes aos reagentes não foram indexados.

Figura 15 – Difratograma do óxido de chumbo (PbO) comparado ao publicado por Kay [31].



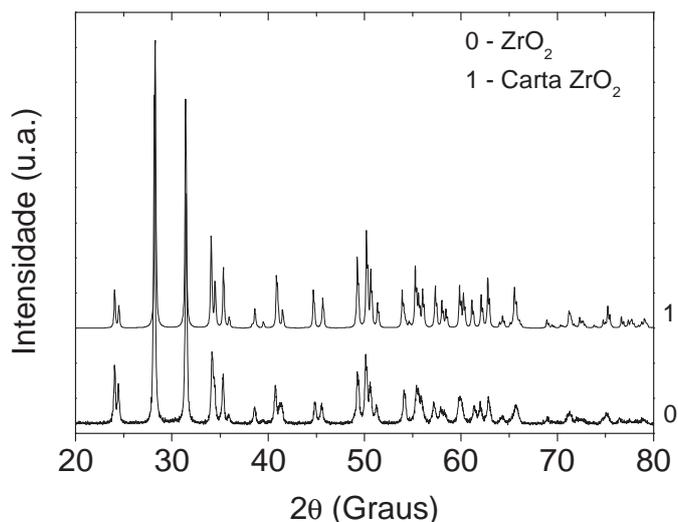
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 16 – Difratograma do óxido de titânio (TiO₂) comparado ao publicado por Wagemaker et al. [32].



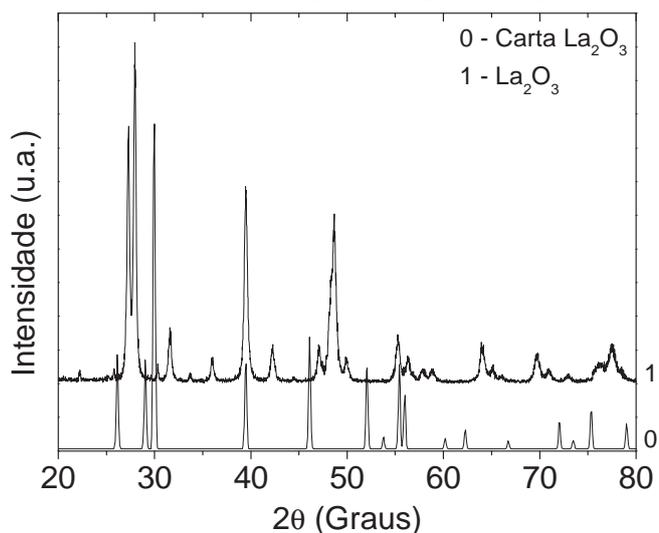
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 17 – Difratoograma do óxido de zircônio (ZrO_2) comparado ao publicado por Bokhimi et al. [33].



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 18 – Difratoograma do óxido de titânio (La_2O_3) comparado ao publicado por Marsella e Fiorentini [34].

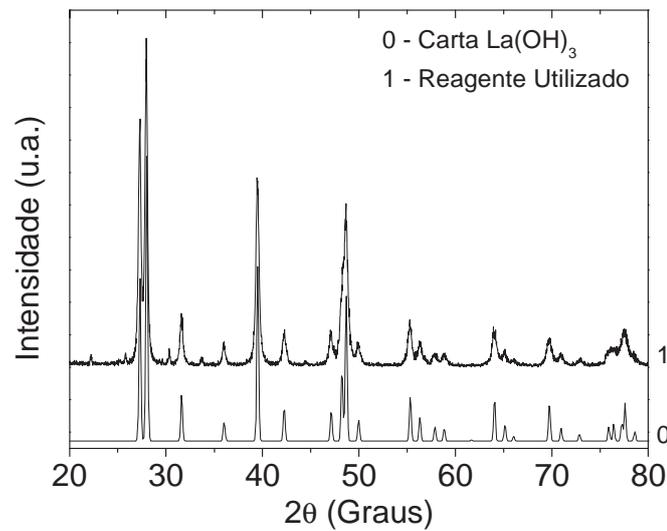


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Dos comportamentos mostrados nas Figuras anteriores, vê-se claramente que o óxido de lantânio (La_2O_3) apresentou um grande desvio do resultado esperado na literatura. Segundo os referenciais bibliográficos consultados [15, 35, 36], o reagente La_2O_3 é instável nas condições ambientes de temperatura e pressão, tornando-se $La(OH)_3$. Sendo assim, o padrão de difração obtido do reagente analisado foi constatado como sendo do $La(OH)_3$ (ver Figura 19), e não do La_2O_3 , ou seja, vê-se claramente que o padrão de difração do reagente utilizado na síntese das amostras da composição PLZT 9/65/35 que, supostamente, era de La_2O_3 apresenta predominantemente $La(OH)_3$ em sua composição. Para sanar tal problema houve a necessidade de um tratamento térmico do reagente. Assim, encontra-se na literatura temperaturas de

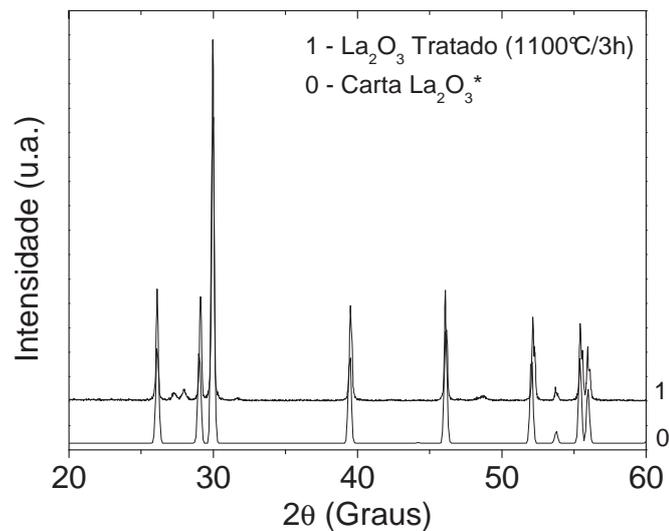
tratamento na faixa de 1000 a 1200°C[15, 36, 36]. Na Figura 20 há uma comparação entre o reagente La_2O_3 tratado e outro da literatura. Mesmo após o tratamento, verifica-se a presença de alguns picos indesejados no padrão de difração do La_2O_3 devidos à presença de $\text{La}(\text{OH})_3$, contudo não mais em grandes quantidades como em caracterizações anteriores. Sendo assim, preparou-se uma quarta amostra de PLZT 9/65/35 com excesso de 10% em mol de PbO (ver Figura 21).

Figura 19 – Padrão de difração do reagente utilizado no preparo da amostra da composição PLZT 9/65/35 comparado ao padrão de difração do $\text{La}(\text{OH})_3$ publicado por Djerdj et al. [37].



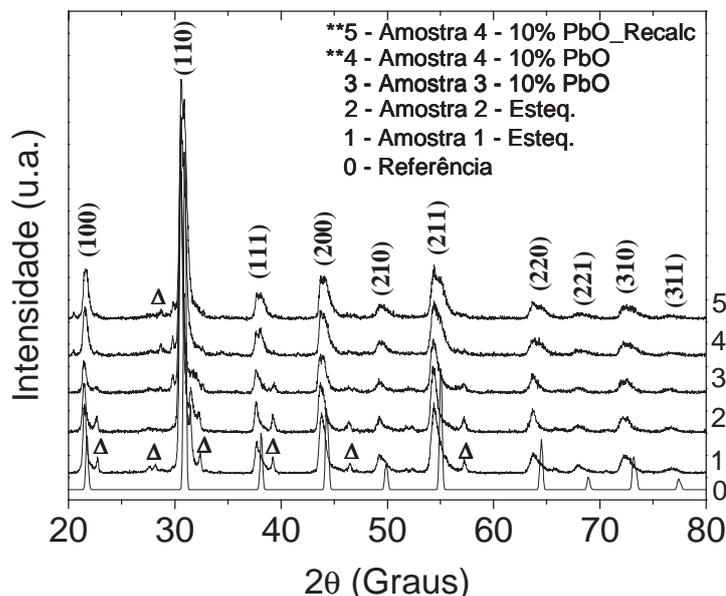
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 20 – Padrão de difração do La_2O_3 tratado a 1100°C/3h comparado ao publicado por Marsella e Fiorentini [34].



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 21 – Amostras de PLZT 9/65/35 em pó comparadas. Todas foram tratadas a 850°C por 3,5 horas. **As amostras 4 e 5 tiveram um tratamento prévio do óxido de lantânio. Padrão de referência publicado por Efimov et al. [30]. O símbolo Δ refere-se à presença de $\text{La}(\text{OH})_3/\text{La}_2\text{O}_3$.



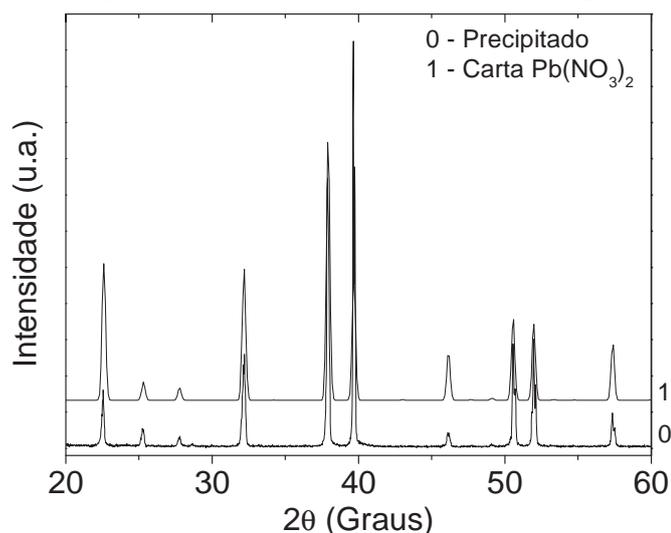
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Na Figura 21, nota-se que na Amostra 4, com 10% mol de excesso de PbO, não se nota mais fases indesejadas, tendo-se alguns picos referentes ao excesso de PbO introduzido na amostra. O preparo desta foi feito mediante um tratamento prévio do óxido de lantânio utilizado, como descrito anteriormente. Assim, vê-se que as fases indesejadas relacionavam-se à presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ ao invés de La_2O_3 no reagente utilizado e não de uma coexistência das fases tetragonal e romboédrica do PLZT 9/65/35, como citara Queiroz [15]. Considerando-se também que, tal explicação não leva em conta a presença de lantânio na estrutura, como se pode ver na Figura 14. Dadas essas condições passou-se para a próxima etapa que seria dissolução da amostra em meio ácido segundo os procedimentos de Araújo e Eiras [23, 25, 26].

Assim como a Amostra 1, a Amostra 4 também não se dissolveu completamente observando-se a formação de um precipitado branco até então desconhecido. Dado este fato a Amostra 4 foi novamente calcinada a 850°C/3,5h a fim de se eliminar a possibilidade de reagentes não reagidos. Vê-se, na Figura 21, que o difratograma da Amostra 4 recalcinada, apresenta o mesmo padrão da amostra calcinada uma única vez ainda com algum excesso de PbO. Não são identificadas ou observadas fases indesejadas referentes a outros precursores não reagidos. Apesar dos esforços, ainda assim a dissolução da amostra não se deu por completo, surgindo novamente um precipitado branco em meio à solução.

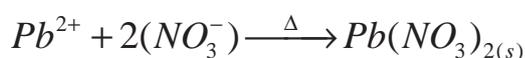
Frente a isso, o precipitado foi filtrado e logo após seco sobre chapa de aquecimento a aproximadamente 90°C e então se fez uma caracterização por difração de raios-X do material obtido, sendo identificado como nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$), o que pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 – Padrão de difração observado para o precipitado obtido da tentativa de dissolução da Amostra 4 calcinada uma vez. Comparado ao padrão do sal nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) publicado por Nowotny [38].



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Analisando a natureza do precipitado e, em uma análise química um tanto prematura, perceber-se-á que está havendo um processo de equilíbrio químico, em que temos o agravante do efeito do íon comum entre o solvente, a solução aquosa de HNO_3 , e o precipitado, $Pb(NO_3)_2$. A reação química que se processa pode ser representada por:



Como a solução possui uma porcentagem de ácido, no caso o HNO_3 , tem-se uma reação de neutralização com a formação de sal, nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$), e água. A questão é que o HNO_3 é um ácido forte, ou seja, altamente ionizável ($\alpha = 92\%$), assim ele favorece a formação de $Pb(NO_3)_2$ [39, 40, 41]. Temos na reação que os íons envolvidos na formação do $Pb(NO_3)_2$ advêm da solução de HNO_3 e do íon chumbo dissolvido na solução, Pb^{2+} , [39, 40, 41]. Como a quantidade de chumbo está dada pela estequiometria da amostra, com ou sem excesso do mesmo, o parâmetro que se pode controlar na dissolução é a concentração de íons NO_3^- [39, 40], a qual aumenta sempre que parte da solução evapora e, conseqüentemente, favorece a formação de nitrato de chumbo. Ou ainda, como não se

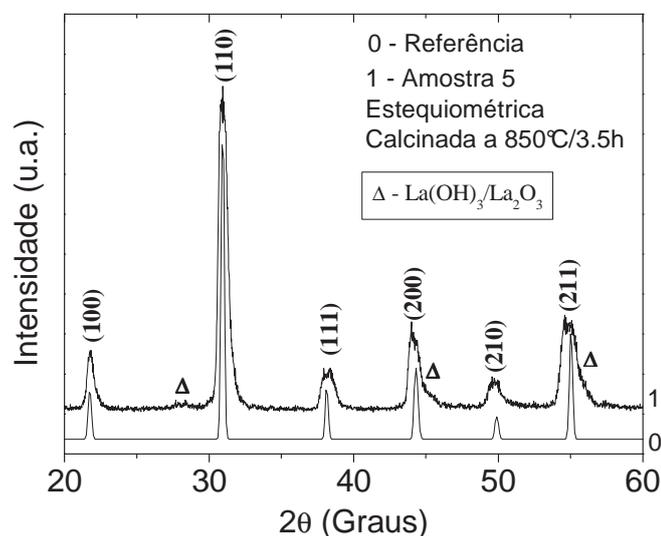
conhece a origem do íon Pb^{2+} , ou seja, se ele advém da estrutura PLZT ou do excesso de PbO , uma solução cabível seria preparar uma amostra estequiométrica e tentar dissolvê-la, caso também não se consiga isso, ver-se-á que o excesso de PbO em nada tem a ver com a precipitação de nitrato de chumbo.

Com base nessas análises, foram traçadas possíveis soluções para o problema como:

- Diminuir a porcentagem de ácido na solução;
- Controlar quantidade de solução necessária à dissolução;
- Os dois itens anteriores ao mesmo tempo;
- Ou, como último recurso, a troca do ácido a ser utilizado.

Depois de alguns testes sem sucesso em que se variou tanto a porcentagem de ácido na solução quanto a quantidade de solução necessária à dissolução, preparou-se uma nova amostra de pó de PLZT 9/65/35, mas sem excesso de PbO , ou seja, uma amostra estequiométrica, passando por todos os processos anteriormente citados e, principalmente, o tratamento do precursor La_2O_3 . O difratograma de raios-X do pó obtido é mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Padrão de difração do pó de PLZT 9/65/35 estequiométrico calcinado comparado ao padrão de difração da cerâmica PLZT 8/65/35 publicado por Efimov [30]. O símbolo Δ indica a presença de $La(OH)_3$ e La_2O_3 .



Fonte: Elaboração do próprio autor.

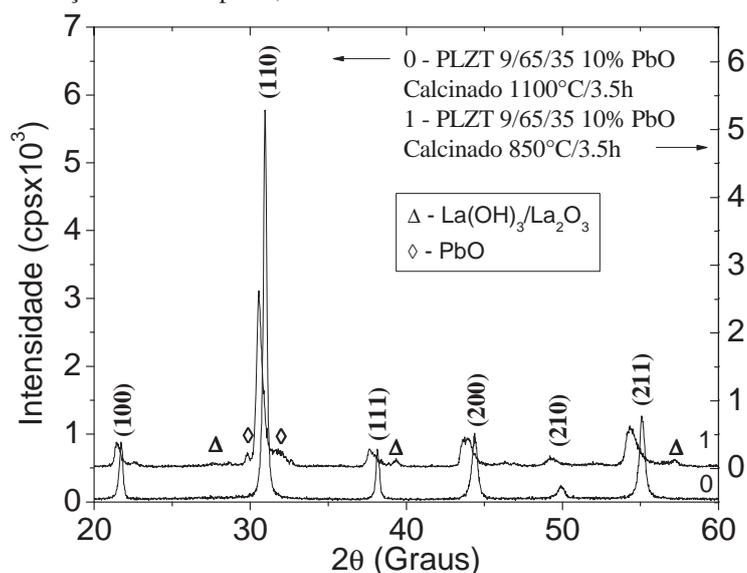
Da Figura 23, pode-se ver que o pó produzido está em boa concordância com a literatura, a menos de uma evidência de $La(OH)_3$, já discutido anteriormente. Assim, tentou-se uma nova dissolução de 100 mg de PLZT 9/65/35 em solução ácida com 30% em volume de HNO_3 . Como a dissolução não era completa, mas a quantidade de material suspenso ou como

corpo de fundo era visualmente muito pequena quando comparada a testes anteriores, optou-se por filtrá-la na tentativa de se ir para a próxima etapa, ou seja, o preparo da resina polimérica. Etapa essa que foi tentada com soluções não completamente solubilizadas e nas quais não se obteve sucesso, pois houve precipitação de material ao fim do processo. Contudo, a partir da Amostra 5 e segundo os procedimentos citados, obteve-se uma resina polimérica que não precipitou, dando a oportunidade de se preparar os primeiros filmes de PLZT 9/65/35. Porém, esses resultados serão apresentados na próxima seção, uma vez que restam ainda comentários sobre novos pós obtidos e sua subsequente dissolução.

Em vista dos resultados obtidos até esse momento, referentes à dissolução em meio ácido do pó PLZT 9/65/35, optou-se, agora, por um novo caminho, onde não o pó, mas sim uma amostra da cerâmica PLZT 9/65/35 foi utilizada, a qual foi sinterizada a 1100°C. Então, após a maceração da cerâmica, foram tomados os processos de dissolução do pó e síntese da resina polimérica, obtendo-se sucesso nos mesmos, possibilitando, também, a deposição de filmes. Assim, a partir dessa nova resina, preparada a partir do pó da cerâmica de PLZT 9/65/35, citada anteriormente, novos filmes de PLZT foram depositados.

Enfim, em vista dos resultados conhecidos da literatura quanto à temperatura de melhor dissolução do pó de PLZT 9/65/35[23, 25, 26], decidiu-se recalcar a Amostra 3 a 1100°C, lembrando-se que a temperatura de sinterização da cerâmica também era de 1100°C. Mostra-se na Figura 24 uma comparação das amostras antes e depois da recalcação.

Figura 24 – Difratoograma de raios-X da Amostra 3 do pó de PLZT 9/65/35, com 10% em mol de excesso de PbO, antes e depois da recalcação a 1100°C por 3,5h.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Essa amostra foi escolhida, pois possuía excesso de PbO, ou seja, a fim de se prevenir eventuais perdas de chumbo por volatilização.

Dados os procedimentos para a síntese da resina polimérica e eventual obtenção dos filmes finos, obteve-se sucesso também com esta amostra de pó precursor de PLZT 9/65/35. Cabe ressaltar que, com essa amostra, obteve-se um dos melhores resultados de dissolução, sendo dissolvidos 100 mg de PLZT 9/65/35 em 50 mL de solução ácida em um tempo de aproximadamente 40 minutos.

Posteriormente, foram preparadas novas amostras de pós precursores seguindo agora o processo de recalcação das amostras a $1100^{\circ}\text{C}/3,5\text{h}$, no intuito de se aumentar a reatividade da amostra. Diz-se aumentar a reatividade, no sentido de obter uma maior dissolução em meio ácido, como fora constatado para a Amostra 3. Sendo assim, foram preparadas amostras com 10 e 20% de excesso de chumbo, sendo a última na tentativa de se obter algum excesso final de chumbo para posterior produção dos filmes. Ainda, como amostra final, a Amostra 2, estequiométrica, também fora submetida a calcinação a $1100^{\circ}\text{C}/3,5\text{h}$. Os padrões de difração dessas três últimas amostras são apresentados na Figura 25. Na Tabela 2 apresenta-se um resumo de todas as amostras de pós precursores produzidas e alguns comentários sobre sua dissolução e posterior síntese da resina polimérica.

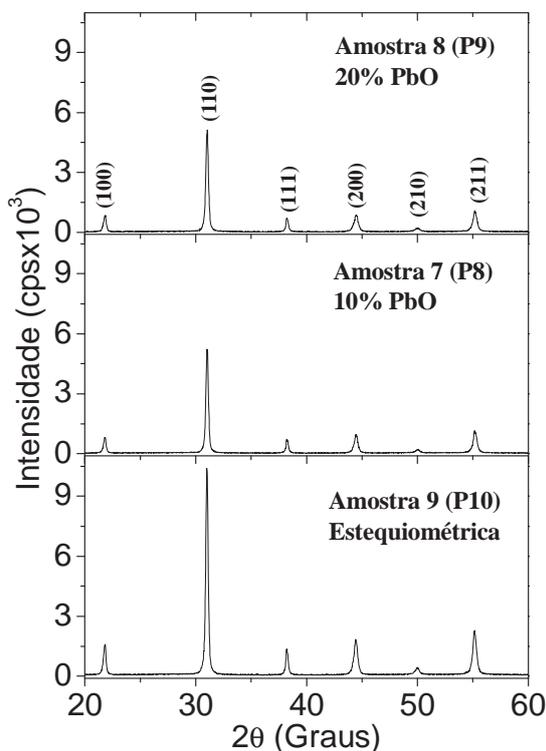
Tabela 2 – Amostras de pós precursores obtidas e suas características de síntese.

Código/Amostra	Excesso PbO	Tratamento Térmico (Calcinação)	Comentários
P0/1	Esteq.*	850°C/3,5h	Dissolução em meio ácido incompleta; Precipitação da resina.
P1/2	Esteq.	850°C/3,5h	Dissolução incompleta; Precipitação da resina.
P2/3	10%	850°C/3,5h	Dissolução incompleta; Precipitação da resina.
P3/4	10%	850°C/3,5h	Lantânio tratado previamente; Dissolução incompleta.
P4/4	10%	850°C/3,5h 850°C/3,5h	Amostra 4 recalcinada; Lantânio tratado; Dissolução incompleta e identificação do precipitado $Pb(NO_3)_2$ na solução.
P5/5	Esteq.	850°C/3,5h	Lantânio tratado; Dissolução incompleta com pouco corpo de fundo e sobrenadante (partículas dispersas na solução); Resina estável obtida da solução filtrada.
P6/6		1100°C (Sinterizada)	Pó obtido de amostra cerâmica; Dissolução completa; Resina estável.
P7/3	10%	850°C/3,5h 1100°C/3,5h	Amostra 3 (P2) recalcinada; Dissolução completa; Resina estável.
P8/7	10%	850°C/3,5h 1100°C/3,5h	Dissolução completa; Resina estável.
P9/8	20%	850°C/3,5h 1100°C/3,5h	Dissolução quase completa (quantidade de sobrenadante quase desprezível); Pequena queda na reatividade; Resina precipitada.
P10/9	Esteq.	850°C/3,5h 1100°C/3,5h	Amostra 2 (P1) recalcinada; Dissolução completa; Aumento na cristalinidade e também na reatividade; Resina estável.

* Esteq. = Amostra Estequiométrica

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 25 – Padrão de difração de raios-X para as últimas amostras de pós precursores obtidas. Todas foram duplamente calcinadas, sendo uma calcinação a 850°C/3,5h e a outra a 1100°C/3,5h. O pó precursor P10 é o pó P1 recalcinado (vide Tabela 2).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

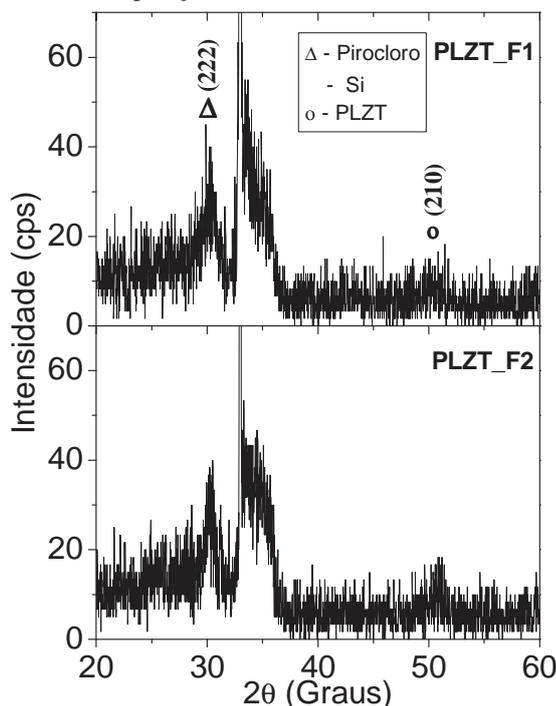
Conhecendo, então, todas as amostras de pós precursores produzidas, bem como seus respectivos códigos, os quais serão usados no decorrer do texto, na próxima seção será discutida a análise dos filmes obtidos.

5.2 Caracterização Estrutural dos Filmes

Inicialmente, foram preparados 2 filmes de PLZT 9/65/35 a partir da deposição da resina obtida do pó precursor P5 (vide Tabela 2) sobre substrato de silício.

Ao todo foram feitas 8 deposições, sendo que, a cada deposição, os filmes foram secos a 200°C por meia hora. Logo depois, foram submetidos a um tratamento térmico para remoção de orgânicos em uma temperatura de 400°C por uma hora. Ao fim das 8 deposições, os filmes foram submetidos a tratamento térmico de cristalização a 700°C por uma hora, como citado anteriormente. Na sequência, os filmes foram caracterizados por difração de raios-X, apresentando o padrão mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Padrão de difração dos filmes de PLZT 9/65/35 obtidos do pó precursor P5. Tratados a 400°C/0,5h e cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 8 deposições sobre substrato de silício.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

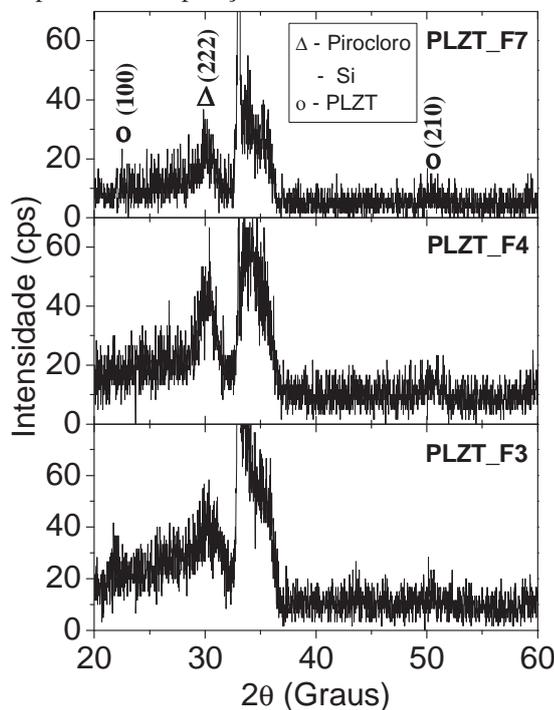
Apesar da tendência em aparecer uma difração do plano (210) em torno de $2\theta = 51^\circ$, referente à fase PLZT, não se pôde confirmar a presença de tal, mas sim, como em alguns textos da literatura, uma fase pirocloro em torno de $2\theta = 31^\circ$ [16, 20, 21, 22, 42].

A partir da resina obtida do pó precursor P6, fez-se, inicialmente, um único filme com 6 deposições em substrato de silício, sendo seco e tratado termicamente a cada deposição e, ao final, cristalizado.

Logo após, foram feitos dois outros filmes em substrato de silício, uma vez que o filme anterior não apresentou “boa aparência”, mas resultados significativos. Esses dois novos filmes, tido como “irmãos”, tiveram um total de 8 deposições, tendo sofrido o mesmo processo térmico do anterior.

O primeiro filme, com 6 deposições, foi denominado PLZT_F3. Os dois outros, “irmãos”, foram nomeados, como PLZT_F4 e PLZT_F7, pois o filme PLZT_F4 passou por quatro processos de cristalização, sendo que a cada processo recebeu um novo nome, que sejam: PLZT_F5 e PLZT_F6, sendo cristalizados a 800°C/1h e 900°C/1h, respectivamente. Os padrões de difração dos filmes PLZT F3 ao F7 são apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Padrões de difração referentes aos filmes PLZT F3, F4 e F7. Onde os filmes PLZT F4 e F7 são os tidos como “irmãos”. Remoção de orgânicos a 400°C/0,5h e cristalização a 700°C/1h. Com exceção do filme F3 com 6 deposições, os outros dois possuem 8 deposições em substrato de silício.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

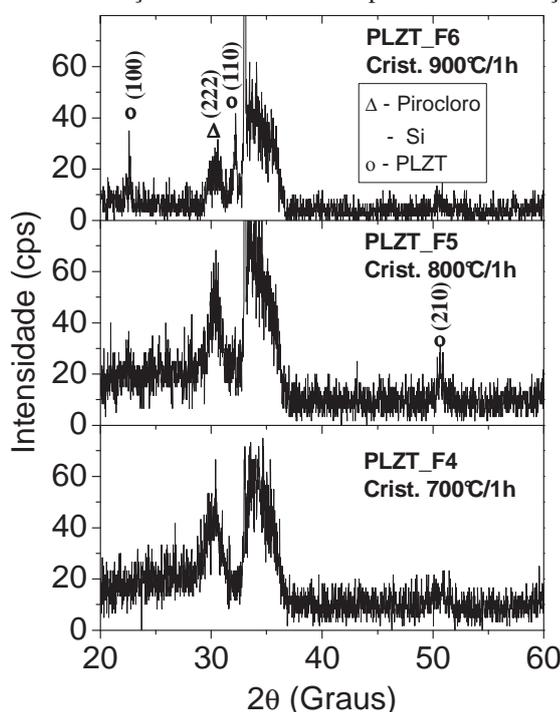
Os filmes PLZT F4 e F7 foram preparados no sentido de se melhorar os resultados obtidos com o PLZT F3, principalmente devido ao aparecimento da difração referente ao plano (100). Os resultados com tais filmes não foram muito melhores que o do PLZT F3, uma vez que o pico referente ao plano (100) nem apareceu. Assim, o filme PLZT F4 foi, então, submetido a dois outros processos de cristalização a 800 e 900°C e os padrões de difração obtidos em comparação com o do PLZT F4 cristalizado a 700°C são apresentados na Figura 28.

As posições (2θ aproximada) dos planos indexados, bem como, do silício e da fase pirocloro, estão resumidas na Tabela 3. O pico referente ao silício é apresentado como principal, pois logo após tal pico há uma banda amorfa de um composto desse elemento, no caso o óxido de silício (SiO_2), como pode ser visto nas Figuras 26, 27 e 28. Contudo, ao longo do texto quando forem apontados nos difratogramas, por simplificação, se adotará termo Si, compreendendo o pico do silício e a banda amorfa de SiO_2 .

Tabela 3 – Resumo das posições 2θ para os picos e fases mostrados nos gráficos da Figura 25.

Plano	Posição (2θ) (Graus)
(100)	22,7
(110)	32,2
(210)	50,66
Pirocloro	30,6
Silício (principal)	32,98

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 28 – Estudo da dinâmica de formação das fases PLZT e pirocloro em função de sucessivas cristalizações.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

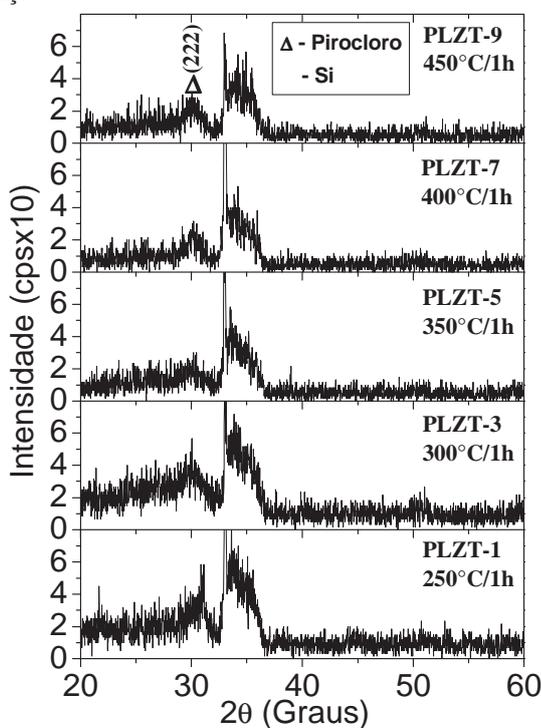
Como se pode notar na Figura 28, os planos (100) e (210) começam a ficar evidentes quando o PLZT é cristalizado a 800°C e, já em 900°C há uma melhora na linha de base e o surgimento da difração no plano (110), o mais intenso para o PLZT. Porém, apesar de tais resultados ainda há a presença da fase pirocloro, próximo a $2\theta = 30^\circ$. Sendo assim, viu-se a necessidade de um estudo do processo de remoção de orgânicos do filme, uma vez que, até aqui, todos foram submetidos à temperatura de 400°C. Esse fator pode ser importante e até mesmo definitivo no que se refere à presença da fase pirocloro.

Para o subsequente estudo do processo de remoção de orgânicos, foram preparados 10 filmes sobre substratos de platina (Pt) e silício (Si), sendo que todos foram secos a 200°C por

meia hora e, então, submetidos ao processo de remoção de orgânicos em diferentes temperaturas, isto é, 250, 300, 350, 400 e 450°C, a cada deposição. Assim, tem-se que para cada temperatura de remoção de orgânicos foram preparados dois filmes, sendo um sobre substrato de platina e outro de silício.

Depois de feitas todas as deposições em todos os filmes, todos foram submetidos ao processo de cristalização a 700°C/1h ao mesmo tempo. Logo após resfriarem, à temperatura ambiente, foram submetidos à caracterização por difração de raios-X. Os resultados são apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para filmes depositados sobre substrato de silício. Resina obtida do pó precursor P6. Todos os filmes foram secos a 200°C/0,5h e cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 6 deposições.

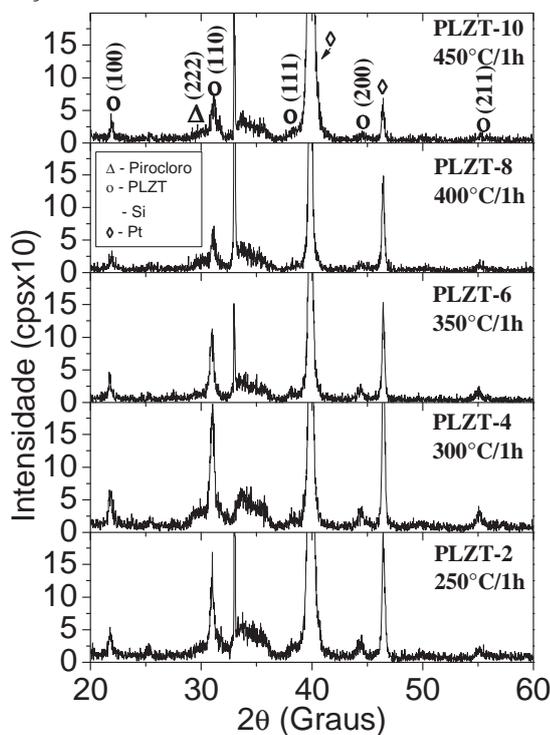


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os filmes preparados sobre silício, em geral, não apresentaram resultados muito satisfatórios. Todos apresentam padrões da fase pirocloro, em torno de $2\theta = 30^\circ$, e do substrato, em torno de $2\theta = 33^\circ$, junto com uma banda amorfa também referente ao silício. Há uma tendência à cristalização da fase PLZT para a temperatura de remoção de orgânicos de 250°C, uma vez que nota-se o surgimento, ainda pouco pronunciado, dos planos (100) e (110), em torno de $2\theta = 31^\circ$ e 22° , respectivamente. Já para os substratos de platina, como se vê na

Figura 30, houve uma cristalização satisfatória da fase PLZT para todas as fases. Sendo que o melhor resultado é creditado à temperatura de remoção de orgânicos de 350°C.

Figura 30 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para os filmes de PLZT 9/65/35 sobre substrato de platina. Resina obtida do pó precursor P6. Todos os filmes foram secos a 200°C/0,5h e cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 6 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

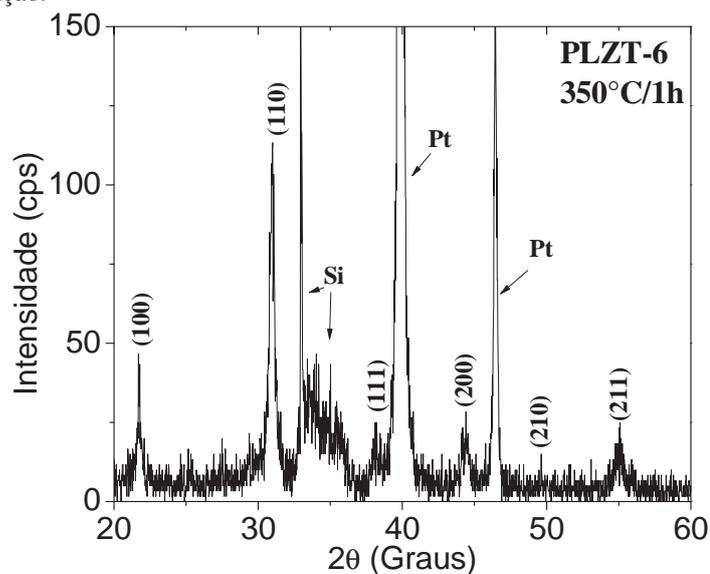
Na Figura 30, nota-se que há a presença de fases ainda não identificadas que são evidenciadas em mais baixas temperaturas (250 e 300°C). A presença do silício é devida ao fato de que o substrato de platina possui uma camada de silício em sua constituição. As fases não identificadas não são muito evidenciadas para o filme tratado a 350°C e o pico referente à fase pirocloro perde intensidade drasticamente. A Tabela 4 reúne todas as posições 2θ que foram identificadas para os filmes sobre substrato de platina.

Tabela 4 – Posições 2θ para os picos identificados para os filmes sobre substrato de platina.

Plano	Posição 2θ (Graus)(Aprox.)
(100)	22
Pirocloro	30
(110)	31
Silício (principal)	33
(111)	38
Platina	39,8 e 46,4
(200)	44
(210)	49,6
(211)	55

Fonte: Elaboração do próprio autor.

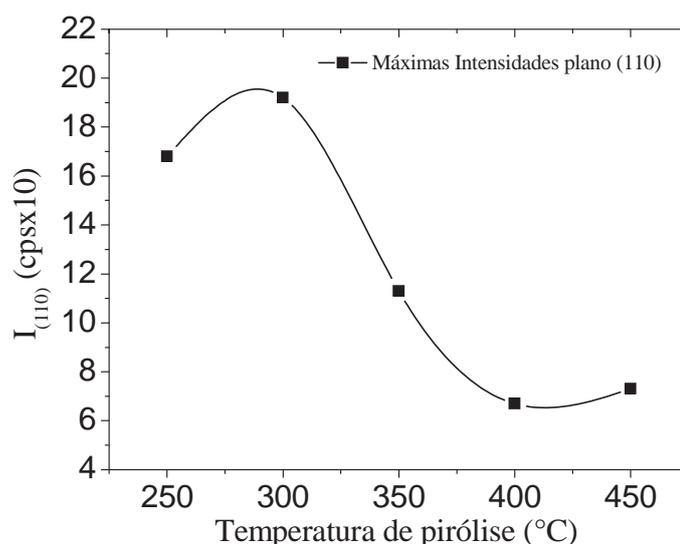
Como dito anteriormente, e como visto na Figura 30, o filme PLZT 9/65/35 preparado sobre substrato de platina e submetido ao processo de remoção de orgânicos a 350°C, PLZT-6, apresentou os melhores resultados. Sendo assim, fez-se um estudo detalhado de tal amostra como uma nova análise ou caracterização por difração de raios-X, sendo feitas medidas em regime de varredura por passos (*step-scan*) e a baixo ângulo. Apresenta-se, na Figura 31, o padrão de difração desse filme de forma mais detalhada.

Figura 31 – Padrão de difração de raios-X para o filme de PLZT preparado sobre substrato de platina e tratado a 350°C/1h a cada deposição.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A intensidade em um difratograma de raios-X relaciona-se com a fração de material cristalizado e, conseqüentemente, com a quantidade de material analisado. Sendo assim, foi elaborado um estudo a partir da máxima intensidade observada para o plano (110) da fase PLZT. O plano (110) foi escolhido por ser o mais intenso e bem definido observado, facilitando, assim, a análise precedente. Dessa forma, é possível se observar uma temperatura “ideal” de cristalização, ou seja, há um máximo de cristalização da fase PLZT. Os resultados são apresentados na Figura 32, e pode se observar uma temperatura “ideal” de cristalização abaixo de 300°C. Esse é um exame bastante grosseiro, mas que possibilita tomar decisões quanto ao tratamento de remoção de orgânicos a ser dado nas amostras. A linha ligando os pontos é apenas um guia para os olhos, assinalando um possível comportamento da amostra.

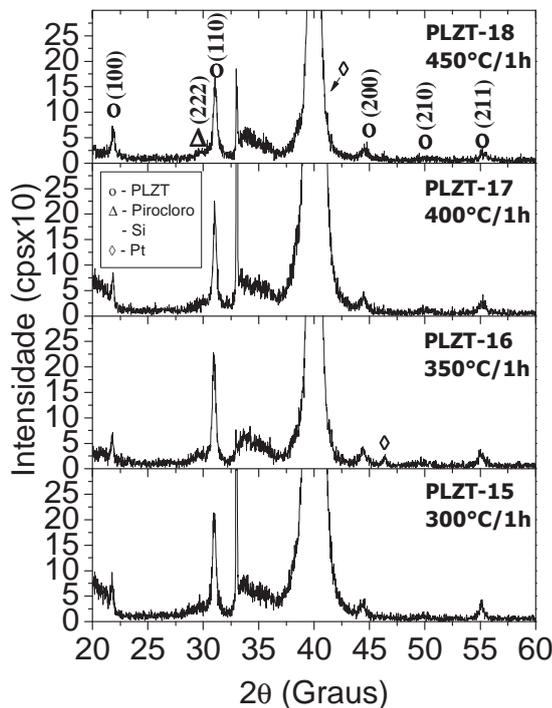
Figura 32 – Picos de máxima intensidade para os planos (110) em função da temperatura de remoção de orgânicos referentes aos filmes obtidos a partir da resina feita com o pó precursor P6 e depositados sobre substrato de Pt.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

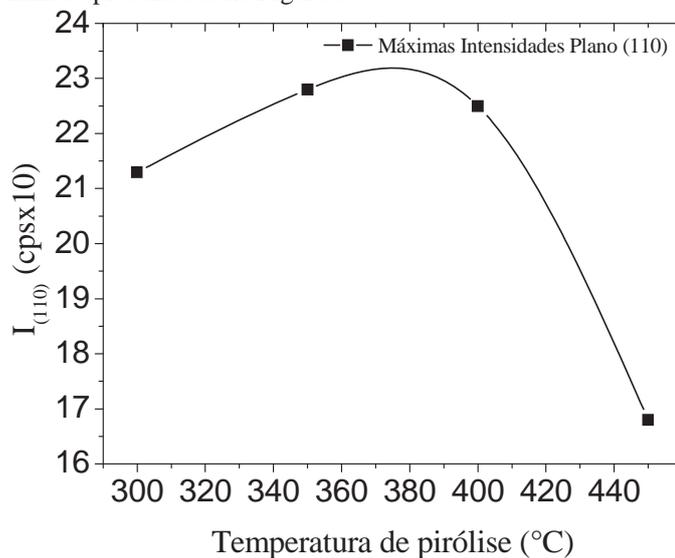
Apesar dos resultados, outrora dito animadores, há ainda a presença da fase pirocloro, a qual não contribui benéficamente às propriedades do PLZT 9/65/35, como já discutido. Sendo assim, preparou-se novos filmes a partir da resina obtida do pó precursor da Amostra 3 recalcinada a 1100°C por 3,5 horas (pó precursor P7). Os resultados são dados a seguir.

Figura 33 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para os filmes de PLZT 9/65/35 sobre substrato de platina. Filmes obtidos da resina preparada a partir do pó precursor P7. Todos os filmes foram secos a 200°C/0,5h e cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 6 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 34 – Estudo das máximas intensidades para o plano (110) em função da temperatura de remoção de orgânicos referentes aos filmes apresentados na Figura 33.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Em uma análise mais cuidadosa vê-se que os resultados apresentados na Figura 30, aparentemente, são melhores que os resultados da Figura 33. Na Figura 34, nota-se um comportamento diferente com relação à temperatura “ideal” de cristalização, nesse caso, próxima a 380°C. A diferença entre ambos encontra-se não só na procedência do pó precursor

da resina, mas também no substrato, uma vez que estes possuem algumas diferenças. O substrato de platina evidenciado na Figura 33 é mais espesso que o da Figura 30. Uma forma de diferenciá-las é notar que o substrato usado nos filmes apresentados na Figura 33 não apresenta um dos picos característicos, o segundo de maior intensidade que se observa na Figura 30, mas, sim, possui uma pequena banda amorfa próxima de $2\theta = 20^\circ$ e o pico principal em torno de $2\theta = 39^\circ$ mais amplo (ou largo). A fim de facilitar, ou mesmo diferenciar os dois tipos de substrato de platina utilizados, denominar-se-á o substrato mostrado na Figura 30 de Pt-I e o da Figura 33 de Pt-II, este artifício está resumido na Tabela 5. Assim, surge a hipótese da influência do substrato no processo de crescimento (ou cristalização) do filme.

Tabela 5 – Comparações entre os diferentes tipos de substratos de platina utilizados.

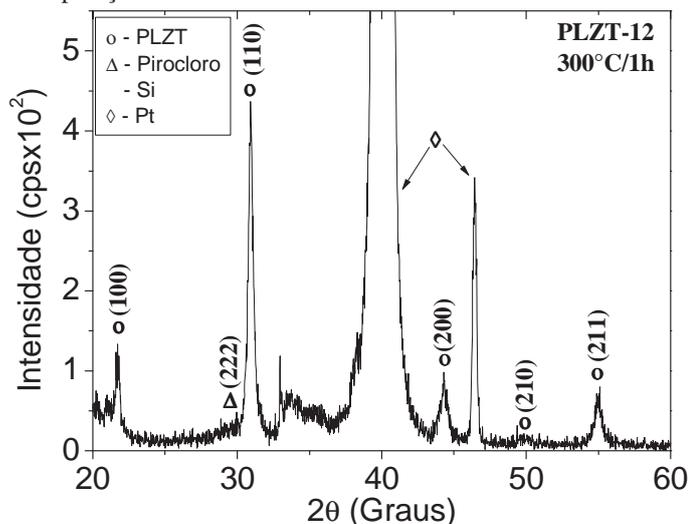
Substrato	2θ (Graus)			Espessura
	20	39	46	
Pt-I	Sem banda amorfa	Pico relativamente estreito	Pico estreito e intenso	Pt-II > Pt-I
Pt-II	Apresenta banda amorfa	Pico relativamente largo	Não apresenta pico	

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Essa influência do substrato sobre propriedades estruturais do filme já é bastante conhecida na literatura, sendo que alguns dos fatores que se deve considerar, a fim de se obter uma cristalização satisfatória, são o coeficiente de expansão térmica e o parâmetro de rede tanto do filme quanto do substrato [43, 44].

A fim de se corroborar a hipótese da influência do tipo de substrato, preparou-se um filme com a resina obtida do pó precursor P5 (que havia sido filtrada) sobre substrato de platina, pois para esta resina os filmes obtidos não demonstraram uma cristalização satisfatória em substrato de silício, como visto na Figura 26. O resultado é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Filme PLZT depositado sobre Pt-I. Resina obtida do pó precursor P5. Secagem a 200°C/0,5h e cristalização a 700°C/1h. 6 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

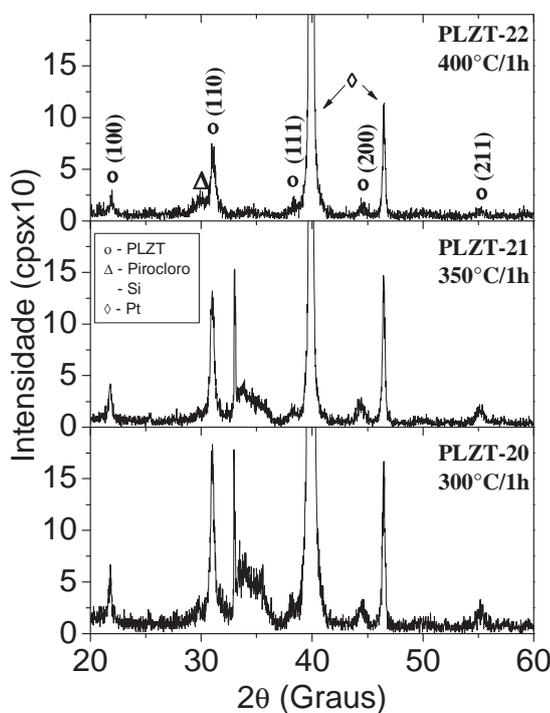
Claramente se vê que há a influência do substrato a partir dos resultados mostrados não só na Figura 35, mas também nas Figuras 26, 29 e 30, ou seja, sobre o substrato de silício o filme não cristaliza satisfatoriamente, o que pode ser entendido uma vez que percebe-se nos difratogramas uma banda amorfa referente ao SiO_2 , o qual possivelmente encontra-se na superfície do substrato, dando-lhe, assim, uma característica estrutural amorfa. Essa presença de SiO_2 na superfície substrato de silício pode estar relacionada à uma limpeza não satisfatória do mesmo ou, ainda, pelo contato com o ar de forma a oxidar o silício. A presença dessa estrutura amorfa gera uma incompatibilidade entre a estrutura que se quer cristalizar e a do substrato. Já para o filme cristalizado sobre substrato de platina se obtêm bons resultados, uma vez que este possui uma estrutura cristalina e seu parâmetro de rede de $\cong 3,92\text{Å}$ [45, 46] é muito próximo ao da estrutura PLZT de $\cong 4,12\text{Å}$ [25, 26], diferente no caso do silício com parâmetro de rede de $\cong 5,43\text{Å}$ [46]. Contudo, considerando-se a diferença de coeficientes de expansão térmica, no caso temos $3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (ou $^\circ\text{C}^{-1}$) para o substrato de silício, $0,55 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para o SiO_2 , $(5,4 \text{ ou } 5,6) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para o material cerâmico PLZT [24, 46, 47, 48] e para a platina $8,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (ou $^\circ\text{C}^{-1}$) [46], vê-se que as diferenças entre substrato e filme são razoáveis, possibilitando o surgimento de stress interno [44] no filme de forma a influenciar na cristalização. Ainda assim, não se pode afirmar nada quanto à influência que o coeficiente de expansão térmica concatenado ao tipo de estrutura do material pode acarretar à cristalização do filme, pois não foram analisados substratos amorfos e cristalinos com diferentes

coeficientes de expansão térmica. Contudo, o fator de influência mais marcante na cristalização do filme de PLZT está correlacionado ao parâmetro de rede, ou mesmo o tipo de estrutura do substrato.

Uma nova resina foi preparada a partir do pó precursor P7, mas, agora, fora adicionado 10% em mol de excesso de PbO logo após a dissolução do pó precursor. Os filmes preparados a partir dessa resina foram depositados sobre substrato de platina Pt-I e, como se pode notar na Figura 36, aparentemente, os melhores resultados se apresentaram para a amostra tratada a 350°C/1h. Contudo, o estudo dos picos de máxima intensidade, na Figura 37, indica que a temperatura “ideal” de cristalização está abaixo de 300°C como para a Figura 32.

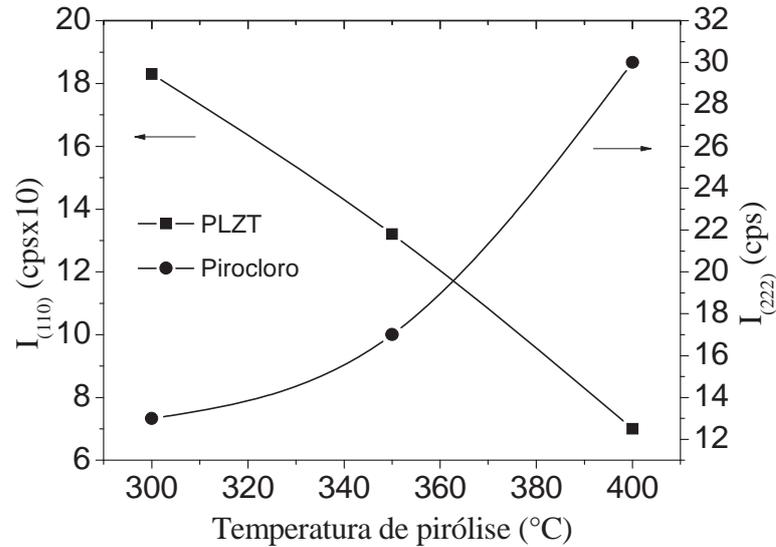
Os dados se confrontam com a porcentagem da fase pirocloro, sendo que esta apresenta, possivelmente, um mínimo para temperaturas abaixo de 300°C. No entanto, há que se lembrar da adição de 10% mol de PbO. Assim, o que se pode interpretar, a princípio, é que a adição de PbO desloca a temperatura de remoção de orgânicos para baixos valores de temperatura, como se a energia necessária para a formação da fase PLZT diminuísse devido à esse excesso

Figura 36 – Filmes PLZT depositados sobre o substrato de platina Pt-I. Resina obtida do pó precursor P7 com adição de excesso de 10% mol PbO após dissolução. Secagem a 200°C/0,5h e cristalização a 700°C/1h. 6 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

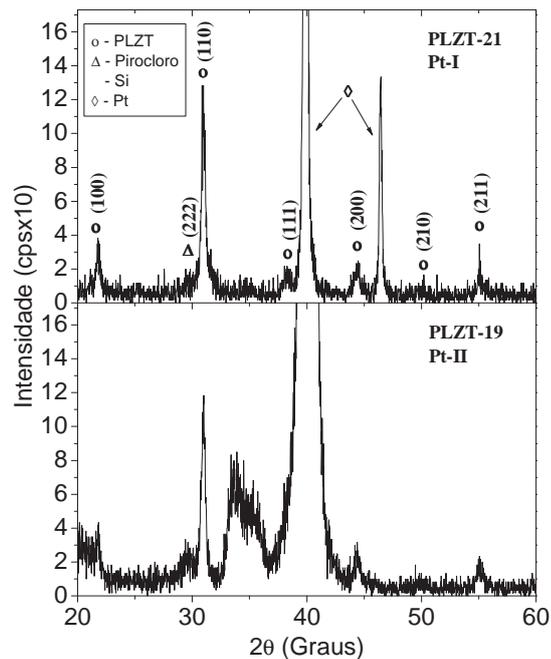
Figura 37 – Picos de máxima intensidade para os planos (110) em função da temperatura de remoção de orgânicos dos filmes observados na Figura 36. Apresenta-se também o comportamento da fase Pirocloro.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Uma amostra tratada a 450°C (PLZT-23), foi preparada, contudo, devido a espessura do substrato Pt-I o filme se rompeu (“estourou”), não podendo ser caracterizado por DRX. Optou-se, então, por utilizar apenas os substratos de platina Pt-II (excetuando-se alguns casos), apesar de haver uma porcentagem um pouco maior da fase pirocloro para estes substratos (ver Figura 38).

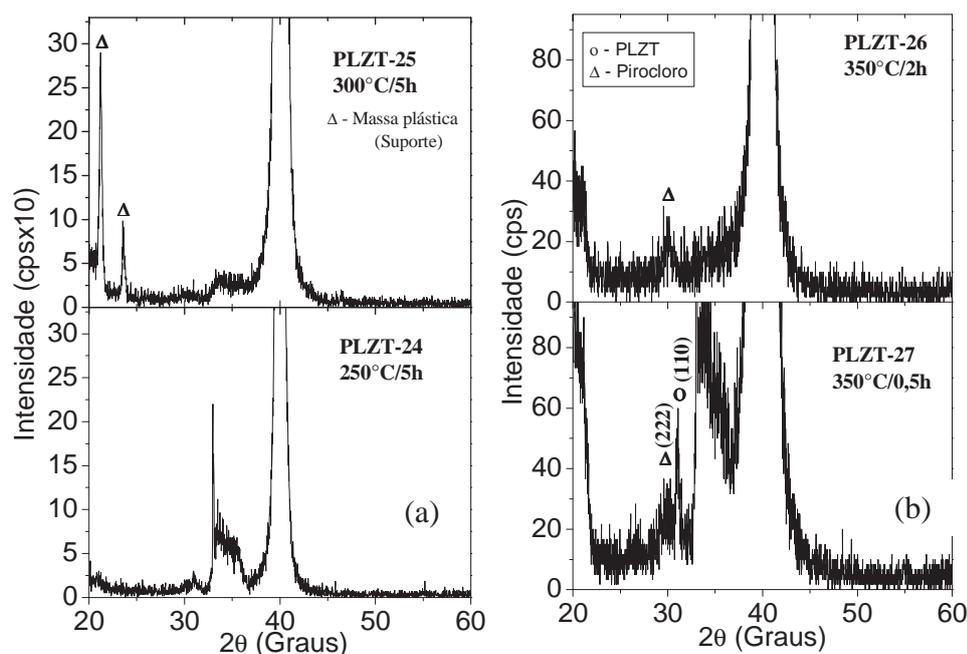
Figura 38 – Influência do tipo de substrato sobre a formação da fase PLZT para filmes tratados a 350°C/1h e cristalizados a 700°C/1h. Ambos possuem 6 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

No intuito de se melhorar o resultado final de obtenção dos filmes, foram realizados alguns estudos quanto à influência da temperatura e do tempo no tratamento de remoção de orgânicos. Os resultados são dados na Figura 39.

Figura 39 – Estudo da influência da temperatura e do tempo de remoção de orgânicos na formação da fase pirocloro. Filmes com 6 deposições cristalizados a 700°C/1h. (a) Tempo fixo de 5h e (b) temperatura fixa de 350°C.

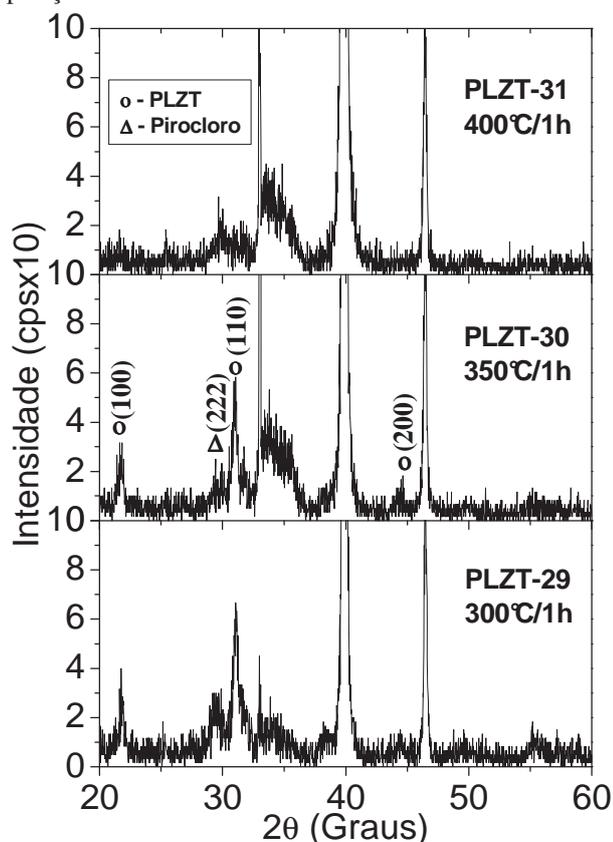


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 39a permite mostrar que o prolongamento do tempo de remoção de orgânicos dos filmes em nada contribui à formação da fase PLZT. A confirmação desse comportamento pode ser vista na Figura 39b, em que se pode notar que para maiores valores de tempo há uma “supressão” da fase PLZT, sendo observada uma pequena proporção de pirocloro cristalizado. Assim, novos filmes foram preparados mantendo-se o tempo de 1h, que até então havia sido usado e apresentou os melhores resultados de cristalização da fase PLZT.

A partir do pó precursor P8 foram preparados novos filmes e estudadas as melhores condições de tratamento térmico. O motivo por se fazer uma nova resina para o preparo dos filmes é que a anterior precipitou, não sendo possível seu uso. Este é um grande problema enfrentado, uma vez que apenas algumas resinas apresentaram boa estabilidade, ou seja, permaneceram por semanas úteis antes de precipitarem. Os resultados obtidos dessa nova resina são apresentados na Figura 40.

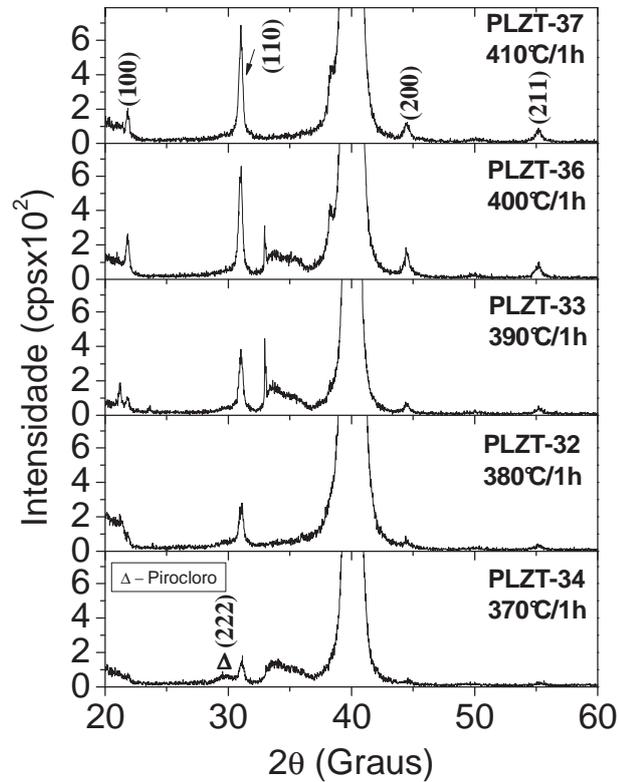
Figura 40 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para os filmes de PLZT 9/65/35 sobre substrato de platina. Resina obtida do pó precursor P8. Todos os filmes foram secos a 200°C/0,5h e cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 6 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

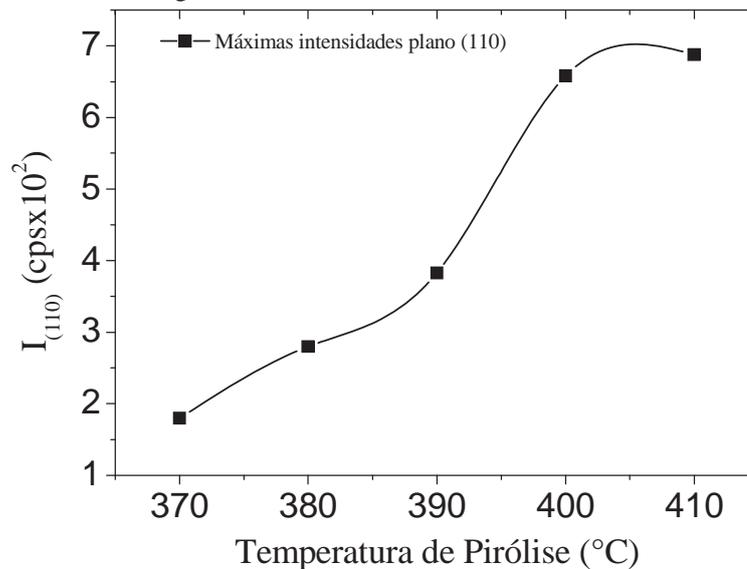
Nota-se, na Figura 40, a ausência do filme PLZT-28, o qual foi depositado em substrato de platina Pt-II, inviabilizando, a certo ponto, possíveis análises comparativas desse filme com os demais apresentados. Sendo assim, foram preparados novos filmes, agora em substrato de platina Pt-II, como havia sido citado anteriormente que seria feito. Ainda, com base em estudos anteriores, viu-se que uma temperatura de cristalização satisfatória da fase PLZT estaria entre as temperaturas de 350°C e 400°C, ou ainda, em torno de 400°C. Então, atentando-se à esse fato foram analisadas temperaturas acima e abaixo de 400°C, a fim de se avaliar qual a melhor temperatura de cristalização. Os resultados são apresentados na Figura 41. Já na Figura 42, mostra-se um estudo relativo à intensidade dos picos do plano (110) do PLZT 9/65/35, também se buscando as melhores condições de cristalização do material. Os resultados da Figura 42 se assemelham aos obtidos na Figura 34, para o pó precursor P7.

Figura 41 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para filmes depositados sobre substrato de platina Pt-II. Resina obtida do pó precursor P8. Todos os filmes foram secos a 200°C/0,5h e cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 6 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 42 – Picos de máxima intensidade para o plano (110) em função da temperatura de remoção de orgânicos referentes aos filmes apresentados na Figura 41.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

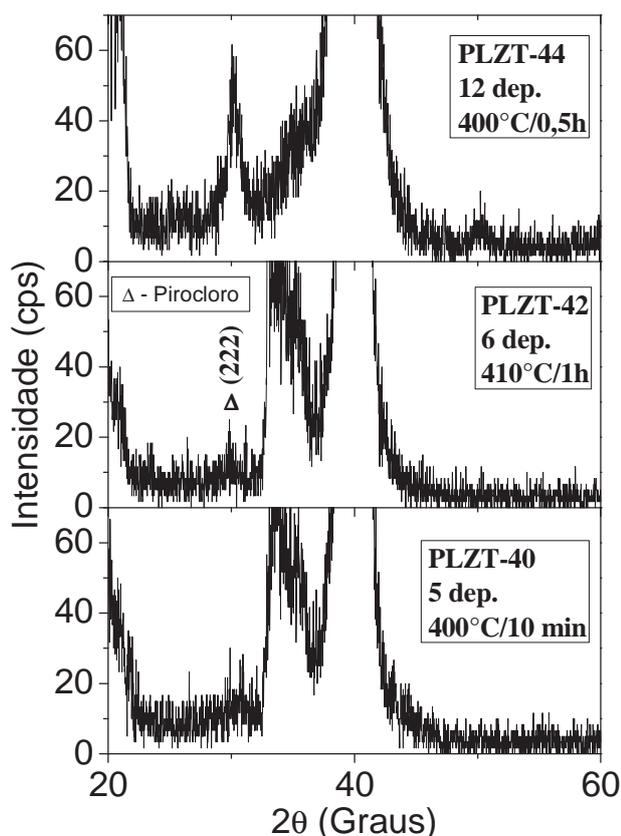
Os filmes PLZT-36 e 37, mostrados na Figura 41, apresentaram as menores quantidades da fase pirocloro vistas até então, sendo assim, posteriormente, a amostra PLZT-36 seria utilizada para medidas elétricas e dielétricas. Contudo, devido à sua espessura não se obteve bons resultados, os quais foram então descartados não sendo aqui apresentados.

A intenção, agora, seria obter amostras mais espessas, o que poderia ser feito aumentando-se o número de deposições ou mesmo a viscosidade da resina utilizada. Como forma mais acessível ao trabalho optou-se por aumentar o número de deposições a serem feitas.

Até esse momento, a pipeta de Newton utilizada para deposição da resina tinha o diâmetro de abertura da ponta relativamente grande e, com isso, muita resina era desperdiçada no processo, diminuindo a quantidade de filmes possíveis de se fazer. Assim, optou-se por utilizar uma pipeta com abertura menor. O resultado foi que a resina começou a ser melhor aproveitada e a aparência dos filmes melhorou satisfatoriamente.

Novas resinas foram preparadas a partir do pó precursor P8, variando-se tempos de remoção de orgânicos e número de deposições, mas os resultados não foram satisfatórios. Essa questão se deve ao fato de que as resinas preparadas, como já citado, não apresentaram boa estabilidade, sendo que aos poucos era possível ver materiais sobrenadantes nas mesmas, apesar de sua cristalinidade e, com o tempo, as mesmas precipitavam. Contudo, viu-se que os filmes secavam satisfatoriamente em tempos de remoção de orgânicos relativamente baixos, pelo menos para a temperatura de 400°C, ou seja, de forma a não comprometer a próxima deposição, por motivos de baixa aderência, por exemplo. Apresentam-se na Figura 43 os difratogramas de raios-X de alguns desses filmes. Não se tem um protocolo referente aos tratamentos dados aos filmes. No entanto, como dito antes, o resultado que emerge desses filmes é com relação ao tempo para tratá-los, sendo que em temperaturas próximas a 400°C não há a necessidade de tratamentos muitos longos para secagem dos filmes, com vistas a se fazer uma nova deposição sem que haja problemas com a mesma. E, também, os filmes apresentaram uma boa aparência, sem defeitos na superfície relacionados às deposições. Os resultados se estendem dos filmes PLZT-38 ao PLZT-45.

Figura 43 – Estudos de tempo, temperatura e número de deposições para filmes de PLZT 9/65/35. Esses resultados compreendem os filmes PLZT-38 à PLZT-45.



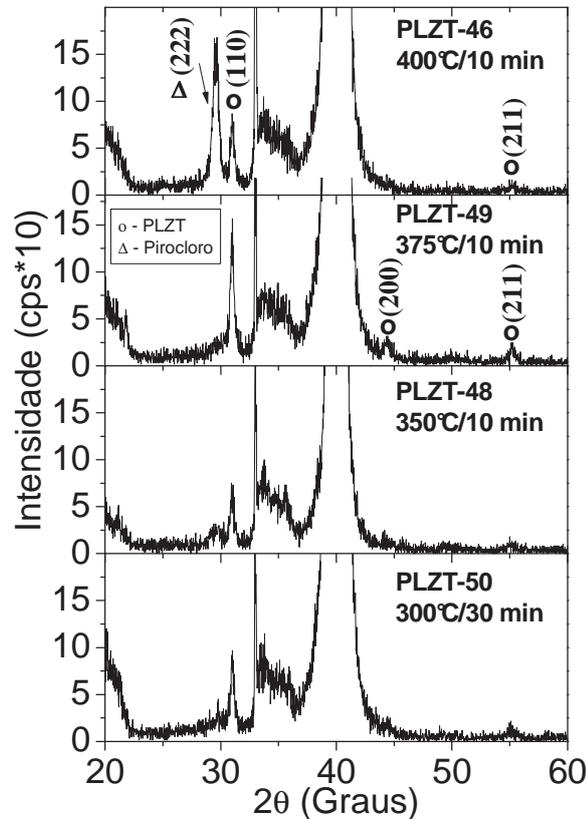
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A partir dos resultados apresentados na Figura 43, foram preparados novos filmes, mas agora a partir do pó precursor P10, devido aos insucessos relatados anteriormente com o pó P8. Contudo, manteve-se o tempo de remoção de orgânicos de 10 minutos.

Na Figura 44, perceber-se-á que não há o filme de número 47, uma vez que este foi substituído pelo de número 50, pois para baixas temperaturas ou em torno de 300°C os filmes não secavam satisfatoriamente, apresentando, então, muitos defeitos em sua superfície. Logo, para baixas temperaturas há que se elevar o tempo de remoção de orgânicos para se ter bons resultados, pelo menos no que se refere à estética dos filmes.

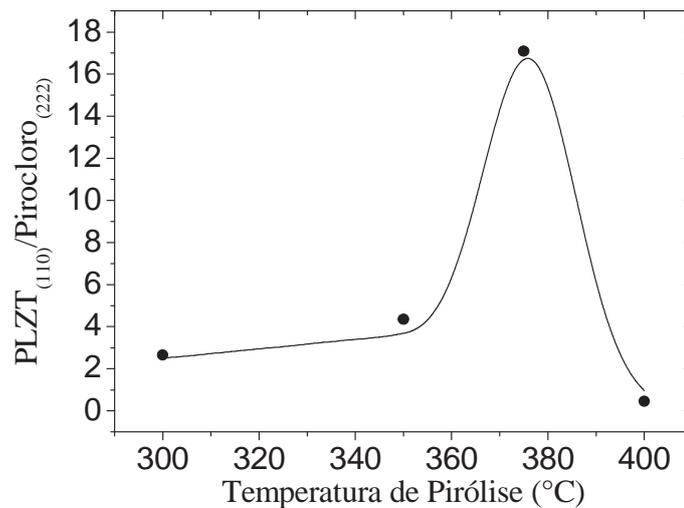
Em uma nova tentativa de avaliar a proporção da fase PLZT cristalizada com relação à fase pirocloro, foi feito um estudo da razão dos picos de máxima intensidade entre os planos (110) do PLZT e o (222) da pirocloro. O resultado é apresentado na Figura 45.

Figura 44 – Estudo comparativo do processo de remoção de orgânicos para os filmes de PLZT 9/65/35 sobre substrato de platina Pt-II. Resina obtida do pó precursor P10. Todos os filmes foram cristalizados a 700°C/1h, sendo feitas 8 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

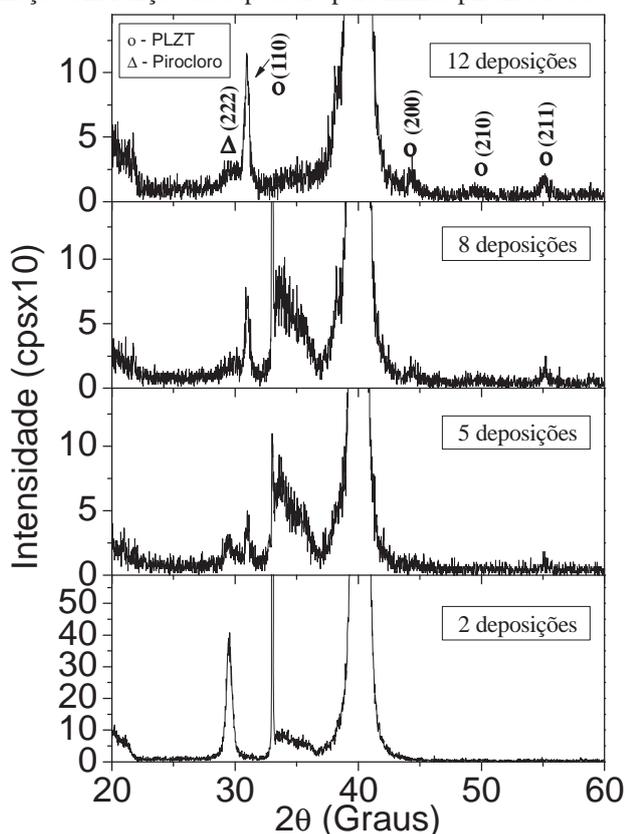
Figura 45 – Razão dos picos de máxima intensidade dos planos PLZT (110) e pirocloro (222) em função da temperatura de remoção de orgânicos referentes aos filmes apresentados na Figura 44.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Novamente tem-se um máximo da cristalização próximo a 400°C, o que mostra que um possível parâmetro com relação à temperatura de remoção de orgânicos seja alguma temperatura próxima deste intervalo. Assim, adotou-se a temperatura de 375°C como sendo a temperatura “ideal” de cristalização, uma vez que apresentou a melhor razão PLZT/pirocloro, e, também, como forma de estudar as propriedades elétricas dos filmes, considerando-se, é claro, a influência da fase pirocloro. Um estudo intermediário fora elaborado, a fim de avaliar as propriedades estruturais para filmes pirolisados à temperatura de 375°C em função do número de deposições e, também, como forma de se preparar um filme com melhores características segundo as circunstâncias aqui avaliadas. Logo, na Figura 46, apresenta-se o comportamento estrutural dos filmes pirolisados a 375°C em função do número de deposições.

Figura 46 – Estudo da cristalização em função da espessura para filmes pirolisados a 375°C por 10 minutos.

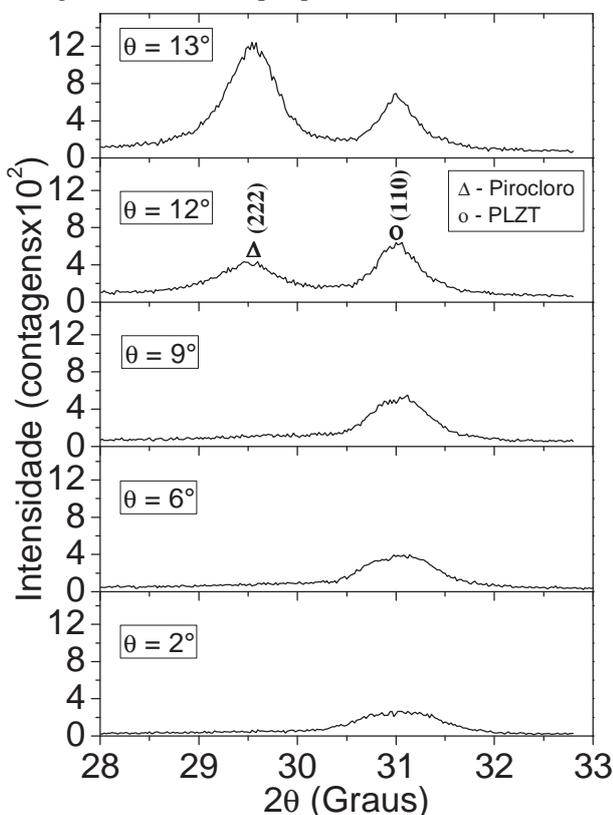


Fonte: Elaboração do próprio autor.

LIMA [29] observou, em estudos com filmes finos de PZT utilizando o mesmo método químico apontado neste trabalho, uma dependência aproximadamente linear da espessura com o número de deposições acima de 8 deposições, relatando ainda uma variação aproximada, na espessura, de 100 nm a cada deposição. Assim, vê-se na Figura 46, que a porcentagem da fase

PLZT cristalizada, com relação à fase pirocloro, tende a aumentar com o aumento no número de deposições e, conseqüentemente, com o aumento da espessura do filme. Kwok e Desu [49] já haviam relatado esse tipo de comportamento para filmes de PZT produzidos por técnicas de sol-gel. Apontavam para o fato de que a fase perovskita cresceria sobre uma fina camada ou um filme muito fino de pirocloro na interface com o substrato [49]. Sendo assim, uma obtenção da fase perovskita satisfatória estaria relacionada não só aos tratamentos térmicos realizados, mas também à espessura do filme. Isso pode ser compreendido se considerar-se que na região de interface filme/substrato há uma grande instabilidade [29], tanto pela diferença de parâmetro de rede do filme e do substrato, quanto por seus coeficientes de expansão térmicos, outrora citados, que gerariam um grande stress nessa região. Então, a fase pirocloro poderia ser uma precursora da fase perovskita, funcionando como um ajuste prévio do parâmetro de rede, possibilitando uma melhor cristalização da fase PLZT. Na Figura 44, nota-se que para o filme PLZT-46 há uma grande quantidade da fase pirocloro. Então, a fim de se avaliar o comportamento da fase pirocloro ao longo da espessura do filme foram feitas algumas análises variando-se o ângulo de incidência dos raios-X, Tal resultado é apresentado na Figura 47.

Figura 47 – Estudo do comportamento da fase pirocloro com a variação ao longo da espessura do filme PLZT-46. A medida foi estabelecida em regime de varredura por passos, melhorando o sinal/ruído da mesma.

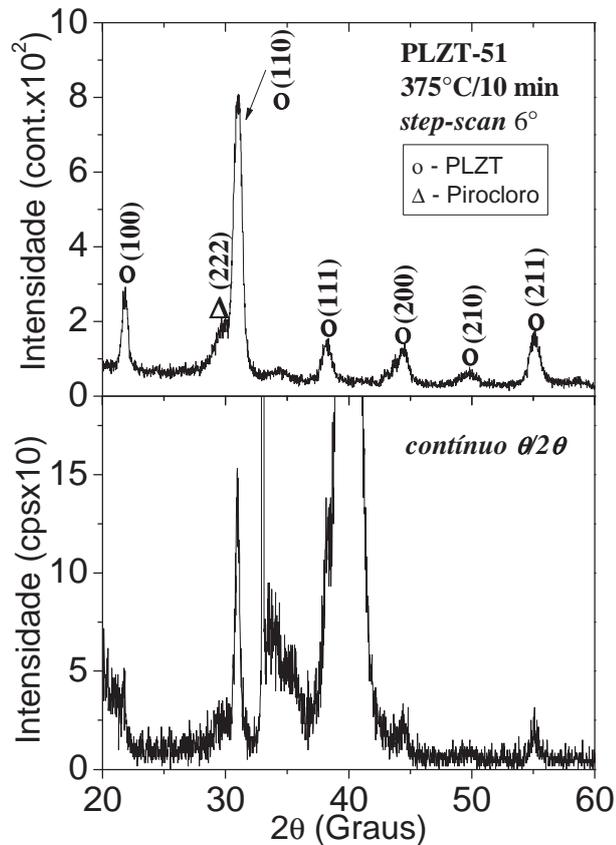


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Vê-se claramente na Figura 47 a variação da proporção da fase pirocloro presente ao longo da espessura do filme, sendo que tal proporção tende a ser maior na interface filme-substrato (ângulos maiores) do que na superfície do filme (ângulos menores). Não foram feitos estudos mais detalhados desse assunto ficando, assim, como já foi dito, para trabalhos futuros esse tipo de detalhamento, mas esse resultado permite dizer que produzir filmes com cristalizações intercaladas às deposições seria, talvez, uma boa forma de se obter filmes “livres” (ou com pequena proporção se comparado ao PLZT) da fase pirocloro.

Sendo escolhida a temperatura e o tempo de remoção de orgânicos de 375°C e 10 minutos, respectivamente, fez-se então um novo filme de PLZT, agora com vistas a caracterizações elétricas e dielétricas. Portanto, esse novo filme possui 12 deposições, sendo pirolisado na temperatura e tempo já citados e depois cristalizado a 700°C por uma hora. O difratograma de raios-X do filme é apresentado nas Figuras 48, para duas condições de análise, varredura por passos em baixo ângulo, no caso 6°, e varredura contínua ($\theta/2\theta$).

Figura 48 – Filme PLZT-51 depositado sobre Pt-II. Resina obtida do pó precursor P8. Cristalização a 700°C/1h. 12 deposições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

5.3 Caracterização dielétrica e ferroelétrica do filme PLZT-51

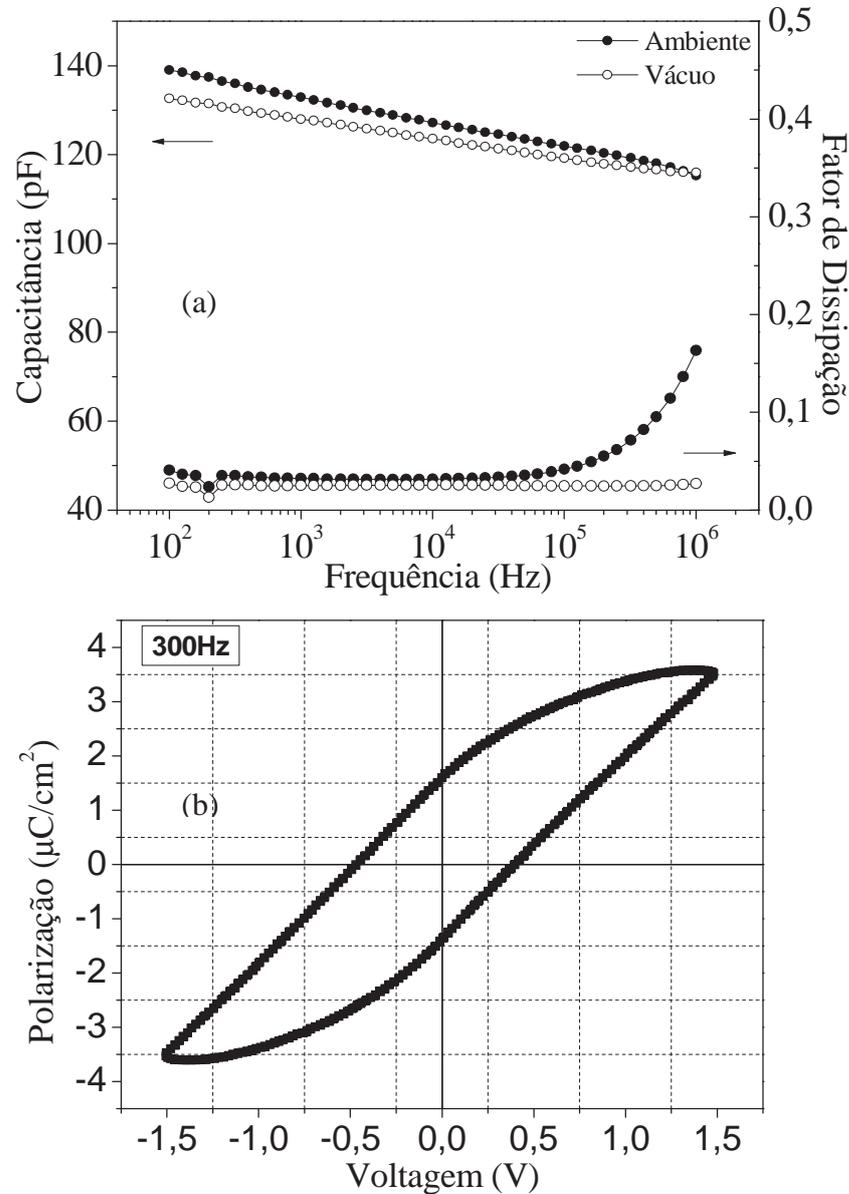
As caracterizações dielétrica e ferroelétrica, referentes aos filmes produzidos, serão discutidas com relação ao filme PLZT-51 e também à fase pirocloro, ainda não suprimida ou presente, pelo menos, em reduzida proporção no filme obtido. Na Figura 49a ilustra-se o comportamento da capacitância elétrica e do fator de dissipação, ou tangente de perda, em função da frequência, uma vez que não se determinou a espessura do filme. Já, na Figura 49b, apresenta-se a curva de histerese, obtida a temperatura ambiente, em termos da polarização, pois esta depende apenas da área do eletrodo (ver Seção 4.7), a qual pode ser calculada sabendo-se que seu diâmetro é de 0,3 mm.

A capacitância elétrica varia muito pouco com a frequência, tendo um comportamento quase constante e uma baixa perda. As condições de medida melhoram ao se colocar o filme em ambiente de vácuo, sendo que o rápido aumento visto no fator de dissipação em altas frequências, quando nas condições ambientes, desaparece quando em ambiente de vácuo.

A partir da histerese ferroelétrica é possível se demonstrar a presença, ou mesmo a existência, de material ferroelétrico no filme. Tendo sido feita uma medida à temperatura ambiente, pôde-se constatar esse comportamento ferroelétrico para o filme em questão, apesar dos valores de polarização remanescente e campo coercitivo (no caso dado pela voltagem), respectivamente, $1,5\mu C / cm^2$ e $0,4 V$, mostraram-se bem diferentes dos obtidos na literatura [50, 51]. No entanto, há um afinamento do ciclo de histerese, com relação aos materiais cerâmicos, como observado por Dausch e Haertling [50].

Estudos teóricos apontam como razão para esses menores valores de polarização, a supressão desta devido a efeitos superfície, demonstrando a dependência da polarização com a espessura para filmes finos ferroelétricos [52, 53]. Este comportamento está relacionado aos efeitos de redução das dimensões da amostra, que, no entanto, foge ao escopo desse trabalho, uma vez que não foram avaliados efeitos de superfície. Sendo assim, são deixadas referências como Li et al. [53], Cottam, Tilley e Zeks [54] e Tilley e Zeks [55], caso sintam-se a necessidade de um aprofundamento no assunto.

Figura 49 – (a) Comportamento da capacitância e fator de dissipação em função da frequência para medidas nas condições ambientes e no vácuo para o filme PLZT-51; (b) Histerese ferroelétrica obtida à temperatura ambiente para a frequência de 300Hz.

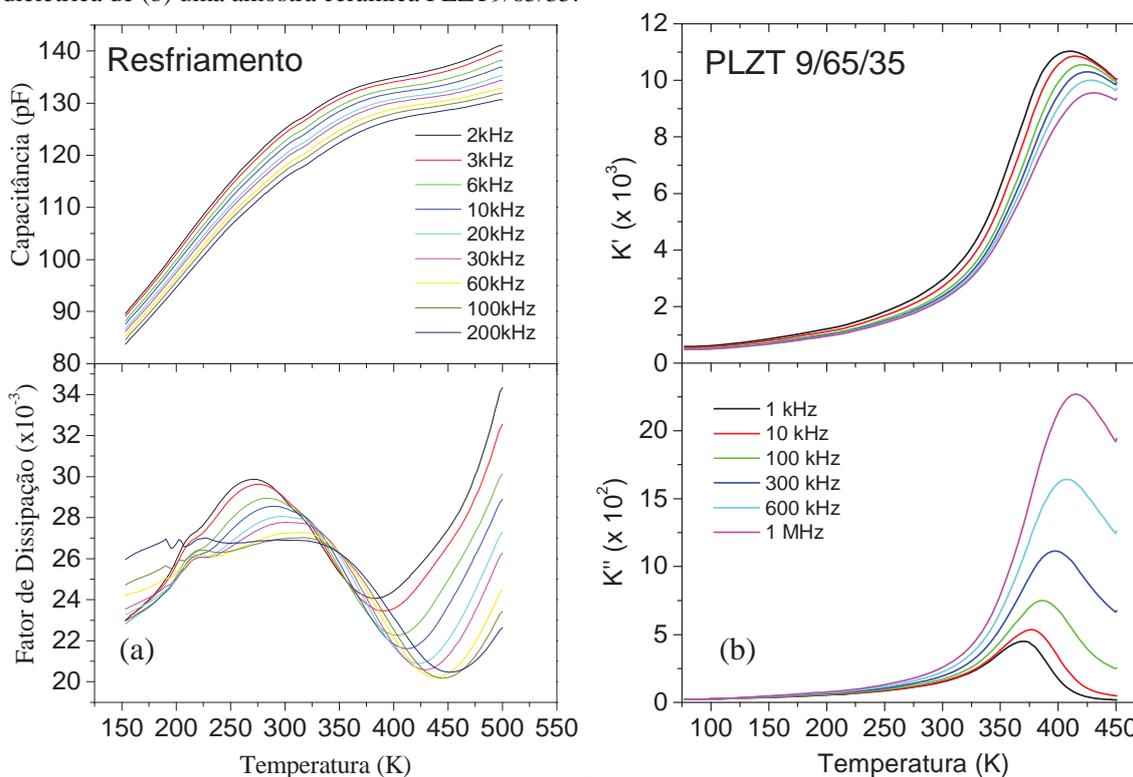


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Na Figura 50a, fica claro o comportamento relaxor do filme PLZT-51, por meio das medidas dielétricas. O comportamento relaxor concorda, ainda que qualitativamente, com a dispersão mostrada para a cerâmica na Figura 50b. Vê-se da Figura 50a, que os valores de máximas capacitâncias elétricas diminuem com o aumento da frequência, deslocando-se as temperaturas de máxima capacitância (T_m) para maiores valores de temperatura. O mesmo comportamento pode ser visto para o fator de dissipação. Contudo, não se pode ter certeza da temperatura de máxima capacitância elétrica, uma vez que esta continua aumentando, mesmo com o fator de dissipação mostrando já ter ocorrido uma transição de fase ferroelétrico-

paraelétrica na faixa de temperaturas de, aproximadamente, 275°C a 350°C. Isso se deve, em partes, à presença da fase pirocloro. Resultados semelhantes são apresentados por Tyunina et al. [52, 52] e também Khodorov, Pereira e Gomes [42], mas sem muitos esclarecimentos, exceto por Tyunina et al. [52], que pauta-se em modelos teóricos de *size effects*, os quais ainda são motivo de constantes estudos na literatura. Contudo, mais do que aproximações teóricas, aqui, acredita-se, haja forte influência da fase pirocloro presente no filme.

Figura 50 – Capacitância e fator de dissipação do (a) filme PLZT-51 e partes real e imaginária da constante dielétrica de (b) uma amostra cerâmica PLZT9/65/35.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Como já foi mencionado, o comportamento relaxor se assemelha aos resultados obtidos para amostras volumétricas ou cerâmicas [42, 52]. Contudo, há um pequeno deslocamento das temperaturas de máxima capacitância elétrica quando comparados às cerâmicas, como se pode notar na Figura 50b. Khodorov, Pereira e Gomes [42] e Tyunina et al. [52] também relataram tais deslocamentos para filmes finos de PLZT 9/65/35 produzidos pela técnica de sol-gel e laser pulsado, respectivamente. Os primeiros citam, ainda, que há a influência da condutividade na região de baixas frequências vistas, especialmente, em altas temperaturas e, ao deslocamento dos picos, apontam, como possível explicação, as quantidades de lantânio nos filmes com valores menores que o esperado, relatando, no entanto, que tal explicação não esclarece os menores valores de ϵ' quando comparados às cerâmicas PLZT 9/65/35 e 8/65/35 [42, 56].

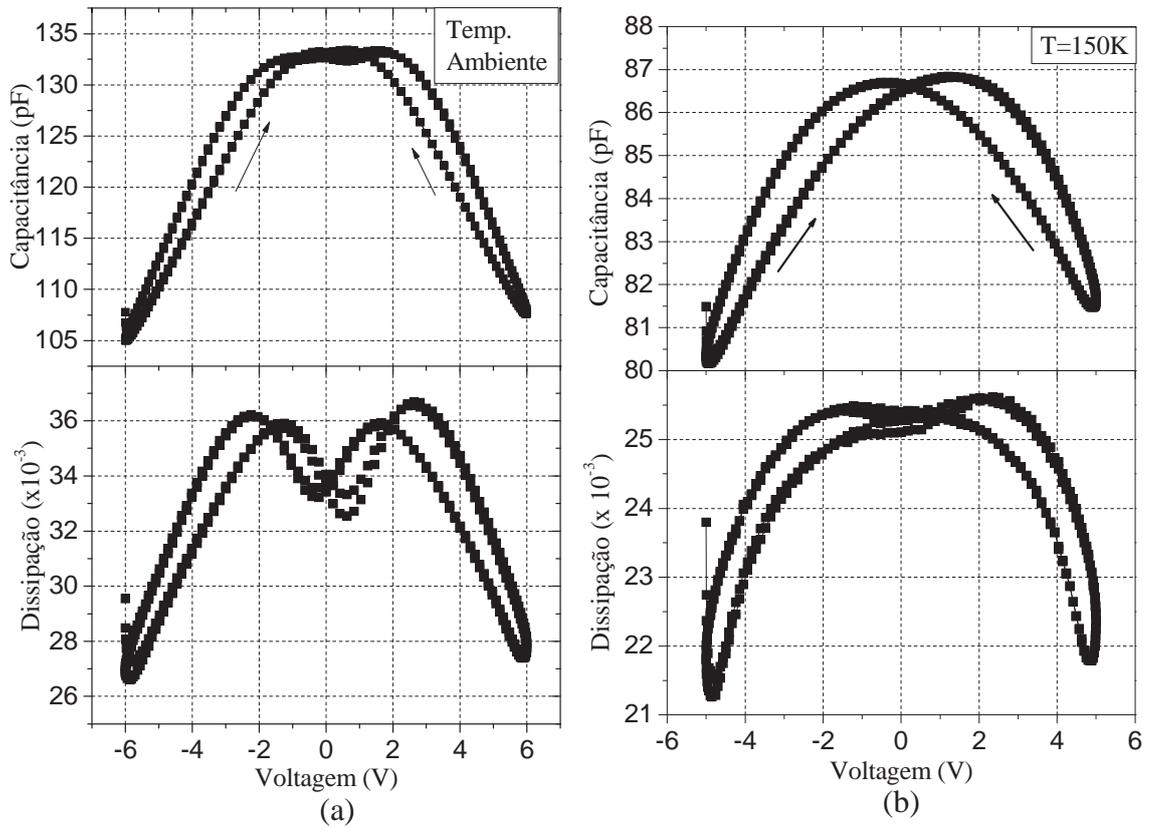
Khodorov, Pereira e Gomes relacionam, ainda, às propriedades dielétricas, o stress mecânico interno presente nos filmes, sendo efeito de métodos de preparação e, também duas outras questões já mencionadas, que são diferentes parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica, que impediriam a reorientação das nano regiões polares sob a ação de um campo elétrico externo alternado, reduzindo, assim, a principal contribuição para a polarização presente em ferroelétricos relaxores [42]. Esse stress mecânico interno pode ser um dos principais mecanismos de formação da fase pirocloro, uma vez que não há, em certo grau, uma compatibilidade entre os parâmetros de rede do substrato e do filme. Contudo, a fase pirocloro contribui para quedas nos valores da capacitância [56] e, conseqüentemente, da polarização elétrica do material por possuir uma estrutura cúbica simétrica com distribuição de cargas simétrica [16], não respondendo a estímulos elétricos externos.

Com a observação da histerese ferroelétrica, têm-se provas suficientes do comportamento ferroelétrico do filme, mesmo na presença de uma pequena fração da fase pirocloro. A fim de se confirmar esse resultado, na Figura 51, avaliou-se o comportamento da capacitância em função de uma tensão elétrica DC superposta a uma pequena tensão AC de 200 mV na temperatura ambiente e a 150 K, sendo esse tipo de análise conhecido por Diagrama C-V. No caso dos materiais ferroelétricos a capacitância apresenta um comportamento não linear em função tensão elétrica DC aplicada [29, 57, 58].

De modo simples, o diagrama C-V para materiais ferroelétricos apresenta duas curvas gaussianas que se entrecruzam simetricamente (sob certas condições), quando a tensão elétrica aplicada é nula. As curvas C-V podem apresentar 2 ou 4 máximos referentes à máxima capacitância, devido a existência de domínios de 180° e 90° , respectivamente [57, 58]. Esse valor de máxima capacitância implica em um maior número de domínios orientados segundo a tensão ou campo elétrico aplicado. Assim, esses máximos estão associados ao campo coercitivo (E_c) do filme [29, 57, 58].

Como se pode notar na Figura 51b, o filme apresenta o comportamento citado, sendo evidente a temperatura de 150 K, possuindo apenas domínios de 180° . Desta análise, pode-se afirmar, novamente, a natureza ferroelétrica do filme, sendo que as assimetrias podem estar relacionadas às condições de medidas, efeitos superficiais, bem como à presença da fase pirocloro.

Figura 51 – Capacitância e dissipação em função da tensão elétrica DC aplicada para o filme PLZT-51 nas temperaturas (a) ambiente e (b) 150 K.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Apresenta-se, também, na Figura 51a, o comportamento da curva C-V para o filme à temperatura ambiente, no qual não se nota um comportamento ferroelétrico pronunciado, uma vez que os picos quase se superpõem, apesar de manter certo grau de simetria.

Quando um campo elétrico AC suficientemente intenso, ou seja, de amplitude maior do que o campo coercitivo, é aplicado a uma amostra, induz um estado de saturação no qual todos os domínios ficam alinhados segundo a direção do campo elétrico aplicado [57]. No caso de uma amostra ferroelétrica, as mudanças na polarização elétrica são de natureza histerética [58]. Segundo Bolten, Böttger e Waser [58], a histerese surge de uma combinação complicada de processos de polarização reversíveis e irreversíveis, como resposta ao campo elétrico aplicado. As mudanças irreversíveis provêm, basicamente, de dois mecanismos. No primeiro, o material pode alternar entre configurações termodinamicamente estáveis de polarização elétrica ($(+P_{sat} \rightarrow -P_{sat})$). O segundo está relacionado ao movimento irreversível das paredes de domínios, pautado em um modelo simples em que as paredes de domínio permeiam uma região sob ação de um potencial gerado por sua interação com defeitos distribuídos aleatoriamente na rede. Tal interação se torna evidente, uma vez que se considera que a uma parede de

domínio está associado um campo de deformação local [29, 58]. Já os processos reversíveis estão relacionados aos movimentos reversíveis das paredes de domínio, que resulta do movimento destas em um mínimo local de potencial aleatório. As contribuições serão irreversíveis quando se aplicar um campo elétrico suficientemente intenso, levando a um máximo local do potencial, ou seja, uma saturação, de tal forma que as paredes de domínio não retornem à sua posição inicial, após a remoção do campo [58].

Existem três artifícios experimentais para se obter informações de processos reversíveis e irreversíveis: curvas (loops) Rayleigh, curvas de recuo (“recoil curves”) e a medida de um pequeno sinal de capacitância [58], sendo este último o método utilizado neste trabalho, como se pode notar da Figura 51. Como já citado, esse tipo de medida é conhecido por curvas ou digrama C-V, em que se obtêm a relação entre a capacitância e a voltagem elétrica DC por meio da superposição de um campo elétrico AC de pequena amplitude a um campo elétrico DC [29, 57, 58].

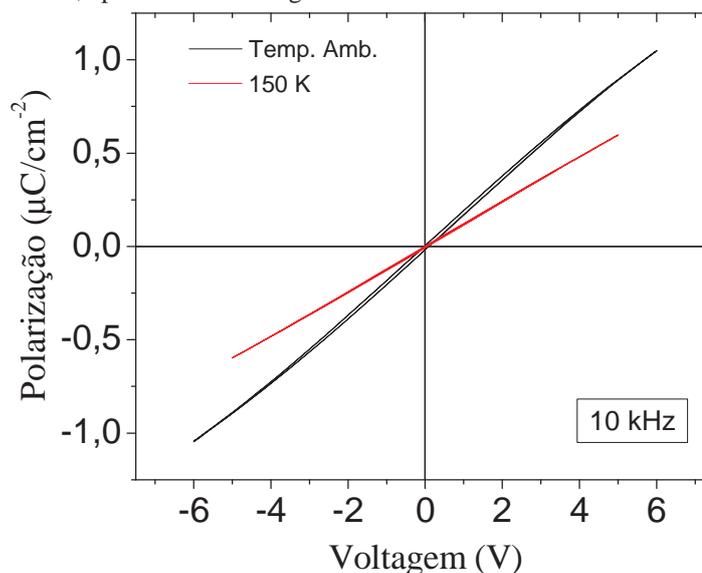
Quando se toma esse tipo de medida, não se está preocupado com a inversão de domínios, mas com pequenas mudanças na polarização elétrica do material, devido ao movimento das paredes de domínio. Assim, a um determinado valor de campo elétrico DC, suponha-se E_0 , os domínios que contribuem para a constante dielétrica são aqueles com campo coercitivo nas vizinhanças de E_0 , ou seja, E_0 é um mínimo local e o movimento das paredes de domínio são processos reversíveis [57, 58], os quais são fortemente influenciados pelo campo elétrico AC de pequena amplitude, uma vez que seus campos coercitivos encontram-se nas vizinhanças de E_0 . Assim, idealmente não há contribuições de processos irreversíveis [58]. A polarização reversível pode ser obtida de uma curva C-V por meio da equação:

$$P_{rev} = \frac{1}{A} \int C(V) dV \quad (5)$$

sendo que, A corresponde a área da região de medida, mais precisamente a área do eletrodo. P_{rev} pode ser compreendido como a contribuição reversível da polarização ao longo da curva de histerese [58].

Na Figura 52 apresentam-se os resultados da polarização reversível para as condições de temperatura ambiente e a 150 K, obtidas das curvas C-V da Figura 51.

Figura 52 – Histereses ferroelétricas reversíveis obtidas dos Diagramas C-V, ou seja, das curvas de capacitância em função da tensão elétrica DC, apresentados na Figura 51.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Na Figura 52, nota-se uma maior contribuição da polarização reversível para a medida à temperatura ambiente, quando comparada à temperatura de 150 K, apesar da amplitude dos campos DC aplicados serem diferentes. No caso, de 6 V para a temperatura ambiente e de 5 V para a temperatura de 150 K. A diferença, talvez, possa ser explicada pela diferença de temperaturas, sendo que os dipolos, ou mesmo as paredes de domínio, teriam uma maior mobilidade em temperaturas mais altas. Contudo, o comportamento da polarização reversível é histerético para ambas as temperaturas, o que indica o comportamento ferroelétrico do filme, o qual não se podia ver claramente na Figura 51b para a temperatura ambiente.

Caberia ainda, um estudo das polarizações reversíveis para as diferentes temperaturas de remoção de orgânicos e também para diferentes frequências do campo elétrico AC, como em alguns estudos na literatura [29, 57, 58]. De tal forma, que se poderia avaliar a influência dos tratamentos térmicos e também da fase pirocloro nos processos de polarização reversível, contudo, como não foram caracterizadas outras amostras, tais estudos não foram possíveis.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de síntese dos pós precursores, por meio do método químico dos precursores óxidos, está bem estabelecido, uma vez que se obtiveram muitos resultados interessantes nos experimentos, dentre eles: a necessidade de se ter reagentes confiáveis; a necessidade de um processo de calcinação capaz de quebrar as ligações OH, devidas ao reagente La_2O_3 , fato esse que se observa avaliando a alta temperatura de calcinação, 1100°C , a mesma de tratamento do La_2O_3 . Assim, foi possível a obtenção de um pó de alta reatividade, com o qual se obteve uma resina de alta estabilidade. Destaca-se, no entanto, a necessidade de uma análise do pH ideal da solução ácida, que não foi avaliado neste trabalho, para a dissolução dos pós precursores, aumentando, assim, a reprodutibilidade do processo. Aponta-se, também, a necessidade de estudos com a variação das porcentagens de excesso de PbO , uma vez que diferenças, ainda que pouco expressivas, foram observadas, por exemplo, entre os filmes finais obtidos a partir dos pós precursores P8 e P10, os quais possuíam diferentes intensidades nos picos de difração. Isso talvez pelo fato de terem estequiometrias diferentes, sendo que o pó precursor P8 tinha inicialmente um excesso de 10% mol de PbO e o P10 era estequiométrico.

Observou-se uma dependência de formação da fase pirocloro com o número de deposições e, conseqüentemente, com a espessura do filme e, também, a presença dessa fase ao longo da espessura do filme, mostrando uma formação preferencial na interface filme-substrato. Esses resultados podem, ainda, ser analisados mais a fundo, a fim de se avaliar se existe realmente uma supressão da fase pirocloro com o aumento do número de deposições, ou se há uma diminuição porcentual desta com relação à fase PLZT, uma vez que a mesma se formaria apenas na interface filme-substrato. Verificou-se também a influência do substrato sobre a estrutura final dos filmes, fato bem conhecido da literatura. Assim, fica evidente a grande incompatibilidade do substrato de silício com a estrutura PLZT, uma vez que se tem uma configuração amorfo-cristal. Já no caso do substrato de platina, tem-se uma configuração cristal-cristal, a qual favorece a formação da fase PLZT. Há, ainda, uma pequena influência da espessura do substrato, que foi observado para os substratos ditos Pt-I e Pt-II. Além dessas relações, há que se considerarem também os coeficientes de expansão térmica de todos os materiais envolvidos no processo. Assim, não se obtiveram filmes livres da fase pirocloro, mas sua presença aponta para uma dependência intrínseca do processo de obtenção dos mesmos, formando uma fina camada entre o filme e o substrato, como se promovesse um

ajuste do parâmetro de rede para o crescimento satisfatório da fase pirocloro, como discutido ao longo do texto. No entanto, em uma análise mais cautelosa, ver-se-á que o parâmetro de rede da fase pirocloro é muito maior que o da fase PLZT, surgindo, assim, a possibilidade de se utilizar outros substratos, levando em conta os parâmetros outrora citados.

Dos estudos de processos de remoção de orgânicos vê-se uma otimização do tempo, para temperaturas entre 350 e 400°C, e a produção de filmes com satisfatória qualidade, mas, ainda, não livres da fase pirocloro, ou seja, foi possível a obtenção de tais filmes com tratamentos de 10 minutos. Tempos prolongados de remoção de orgânicos, no caso, maiores que uma hora, e temperaturas acima de 450°C, mostraram-se insatisfatórias à formação da fase PLZT, uma vez que contribuíram para a formação da fase pirocloro. Ainda, para temperaturas abaixo de 300°C, tempos muito curtos não promovem uma secagem efetiva, comprometendo o resultado final. O processo de cristalização ficou bem estabelecido para a temperatura de 700°C, com tempo de tratamento de 1 hora.

Quanto às propriedades dielétricas e ferroelétricas, o filme estudado mostrou-se, em certa instância, bem comportado. À temperatura constante, a capacitância elétrica mostrou pouca variação com a frequência de medida e uma baixa perda, possibilitando as medidas dielétricas e ferroelétricas apontadas. Quanto às medidas dielétricas, o filme exibiu uma dispersão da capacitância elétrica em função da temperatura, ou seja, um comportamento relaxor, como esperado para a composição PLZT 9/65/35. Observa-se uma transição de fase ferroelétrico-paraelétrica no fator de dissipação, mas não se tem o mesmo resultado quanto à capacitância. Quanto às propriedades ferroelétricas, ou seja, o ciclo de histerese e as curvas C-V, apresentou valores marcadamente mais baixos que os apresentados na literatura. De fato, agregam-se a estes baixos valores não só a presença da fase pirocloro, mas também dificuldades experimentais, devido às dimensões da amostra. Por exemplo, devido à espessura muito reduzida, o filme torna-se bastante sensível à aplicação de campos elétricos, podendo haver a perda da região do eletrodo por perfurações, ou até mesmo do filme no todo.

Apesar dos entraves apresentados, a pesquisa se processou satisfatoriamente, quando se analisa o método de obtenção dos filmes, medidas das propriedades físicas e os resultados obtidos. Além disso, há uma grande quantidade de informações que podem auxiliar em trabalhos futuros e, conseqüentemente, na obtenção de “boas” amostras. Assim, os dados constantes desse trabalho vêm a colaborar com a literatura, no que se refere aos processos de obtenção de filmes de PLZT 9/65/35, bem como na melhoria das propriedades físicas dos mesmos, podendo ser aprimorados em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- 1 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. **Physical Review**, New York, v. 17, n. 4, p. 475-481, 1921.
- 2 LIMA, E. C. **Propriedades dielétricas de cerâmicas relaxoras PMN**. 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2008.
- 3 NAHIME, B. O. **Síntese e caracterização estrutural de filmes finos Bi₄Ti₃O₁₂**. 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2007.
- 4 HAERTLING, G. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- 5 FUJINO, R. T. **Transições de fases estruturais em cerâmicas ferroelétricas do sistema PMN-PT**. 2006. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2006.
- 6 IZYUMSKAYA, N. et al. Processing, structure, properties, and applications of PZT thin films. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, Cleveland, v. 32, n. 3-4, p. 111-202, 2007.
- 7 KAO, K. C. Ferroelectrics, piezoelectrics and pyroelectrics. In:_____. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. London: Academic Press, 2004. p. 214-226.
- 8 KITTEL, C. Dielectrics and ferroelectrics. In:_____. **Introduction to solid state physics**. 7. ed. New York: Wiley , 1996. p. 379-414.
- 9 CHANDRA, P.; LITTLEWOOD, P. B. A Landau primer for ferroelectrics. In: RABE, K.; AHN, C. H.; TRISCONE, J. M. **Physics of ferroelectrics: a modern perspective**. New York: Springer, 2007. p. 69-115. (Topics in applied physics, 105)
- 10 BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. **Journal of Materials Science**, Moscow, v. 41, n. 1, p. 31-52, 2006.
- 11 ISUPOV, V. A. Nature of physical phenomena in ferroelectric relaxors. **Physics of the Solid State**, Netherlands, v. 45, n. 6, p. 1107-1111, 2003.
- 12 HAERTLING, G. H. Ferroelectric thin-films for electronic applications. **Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films**, New York, v. 9, n. 3, p. 414-420, MAY-JUN 1991.
- 13 JIANG, H. et al. Transparent electro-optic ceramics and devices. **Optoelectronic Devices and Integration, Pts 1 and 2**, v. 5644, p. 380-394, 2005.
- 14 LEVESQUE, L.; SABAT, R. G. Thermal lensing investigation on bulk ceramics and thin-film PLZT using visible and far-infrared laser beams. **Optical Materials**, v. 33, n. 3, p. 460-

465, 2011.

15 QUEIROZ, T. B. **Caracterizações estruturais espectroscópicas de cerâmicas ferroelétricas de PLZT dopadas com íons terras raras trivalentes**. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.

16 SUBRAMANIAN, M. A.; ARAVAMUDAN, G.; RAO, G. V. S. Oxides pyrochlores: a review. **Progress in Solid State Chemistry**, Elmsford, v. 15, p. 55-143, 1983.

17 WAKIYA, N.; SAIKI, A.; ISHIZAWA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Crystal growth, crystal structure and chemical composition of a pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium oxygen system. **Materials Research Bulletin**, London, v. 28, n. 2, p. 137-143, 1993.

18 SPAGNOL, P. et al. Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of $\text{Pb}(\text{Mg-1/Nb-3(2/3)})\text{O-3}$ thin films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 410, n. 1-2, p. 177-182, 2002.

19 SPAGNOL, P. et al. The influence of thermal treatment on the preparation of PNM and PMN-PT thin films. **Materials Characterization**, New York, v. 50, n. 2-3, p. 227-231, 2003.

20 SHROUT, T.; SWARTZ, S. Dielectric properties of pyrochlore lead magnesium niobate. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 18, n. 6, p. 663-667, 1983.

21 JONA, F.; SHIRANE, G.; PEPINSKY, R. Dielectric, x-ray, and optical study of ferroelectric $\text{CD}_2\text{NB}_2\text{O}_7$ and related compounds. **Physical Review**, New York, v. 98, n. 4, p. 903-909, 1955.

22 KWOK, C.; DESU, S. Pyrochlore to perovskite phase-transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin-films. **Applied Physics Letters**, New York, v. 60, n. 12, p. 1430-1432, 1992.

23 ARAÚJO, E. B. **Produção e caracterização de filmes finos ferroelétricos**. 1999. 121 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1999.

24 TUNABOYLU, B.; HARVEY, P.; ESENER, S. C. Characterization of dielectric and electro-optic properties of PLZT 9/65/35 films on sapphire for electro-optic applications. **Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control**, New York, v. 45, n. 4, p. 1105-1112, 1998.

25 ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. Preparation of PZT, PLZT and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films from oxide precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 19, n. 6-7, p. 1453-1456, 1999.

26 ARAUJO, E. B. et al. Optimization of conditions to prepare PLZT thin films from oxide precursors. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 18, n. 23, p. 1961-1962, 1999.

27 GUHA, J. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: Part I - Formation and stability of the perovskite and pyrochlore compounds in the sys-

tem PbO-MgO-Nb₂O₅. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 34, n. 20, p. 4985-4994, 1999.

28 UNIVERSIDADE DE CAMPINAS - Unicamp. Centro de Componentes Semicondutores. **Limpeza padrão RCA completa**. Campinas. Disponível em: <http://wtprocess.ccs.unicamp.br/processos/pmos_v11/html/rca06.html>. Acesso em: 14 out. 2011.

29 LIMA, E. C. **Estrutura e propriedades dielétricas de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT**. 2011. 116 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2011.

30 EFIMOV, V. et al. Structure and lattice dynamics in PLZT 8/65/35 ceramics irradiated by high-current pulsed electron beam. **Ferroelectrics**, London, v. 302, p. 573-579, 2004.

31 KAY, M. A NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF ORTHORHOMBIC PBO. **Acta Crystallographica**, Copenhagen, v. 14, n. 1, p. 80-81, 1961.

32 WAGEMAKER, M. et al. Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO₂ anatase. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 125, n. 3, p. 840-848, 2003.

33 BOKHIMI, X. et al. Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 135, n. 1, p. 28-35, 1998.

34 MARSELLA, L.; FIORENTINI, V. Structure and stability of rare-earth and transition-metal oxides. **Physical Review B**, New York, v. 69, n. 17, p. 172103-1 - 172103-4, 2004.

35 ROCHA, C. V.; CAIRO, C. A. A. Obtenção de cromito de lantânio por reação no estado sólido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Resumos...**, Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2006. 7 f. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-111-013.pdf>>. Acesso em: 17 out 2011.

36 KHATTAK, C. P.; COX, D. E. Structural studies of (La,Sr)CrO₃ system. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 12, n. 5, p. 463-471, 1977.

37 DJERDJ, I. et al. Morphology-controlled nonaqueous synthesis of anisotropic lanthanum hydroxide nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 180, n. 7, p. 2154-2165, 2007.

38 NOWOTNY, H.; HEGER, G. Structure refinement of lead nitrate. **Acta Crystallographica Section C**, Copenhagen, v. 42, n. 2, p. 133-135, 1986.

39 OSTANOVA, S. et al. Solubility of lead nitrate in aqueous solutions of nitric acid and iron(III) nitrate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, New York, v. 74, n. 10, p. 1753-1755, 2001

40 OSTANOVA, S. et al. Solubility of lead nitrate in aqueous solutions of nitric acid and zinc nitrate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, New York, v. 75, n. 6, p. 1024-1025, 2002.

-
- 41 RANGEL, J. H. G. et al. Filmes finos de Titanato de Chumbo e Lantânio - PLT: influência do pH. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, p. 181-185, 2000.
- 42 KHODOROV, A.; PEREIRA, M.; GOMES, M. J. M. Structure and dielectric properties of sol-gel 9/65/35 PLZT thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 25, n. 12, p. 2285-2288, 2005.
- 43 OHRING, M. A review of materials science. In:_____. **Material Science of thin films: deposition and structure**. 2. ed. Burlington: Academic Press, 2001. p. 51-52.
- 44 OHRING, M. Mechanical properties of thin films. In:_____. **Material Science of thin films: deposition and structure**. 2. ed. Burlington: Academic Press, 2001. p. 723-733.
- 45 DAVEY, W. P. Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals. **Physical Review**, New York, v. 25, n. 6, p. 753-761, 1925.
- 46 LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. New York: Taylor and Francis, 2009.
- 47 SIMOES, A. et al. Preparation of 9/65/35 PLZT thin films deposited by a dip-coating process. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 21, n. 9, p. 1151-1157, 2001.
- 48 KHODOROV, A.; GOMES, M. Optical properties study of PLZT films deposited on sapphire Substrate. **Vacuum**, London, v. 82, n. 12, p. 1495-1498, 2008.
- 49 KWOK, C.; DESU, S. Pyrochlore to perovskite phase-transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin-films. **Applied Physics Letters**, New York, v. 60, n. 12, p. 1430-1432, 1992.
- 50 DAUSCH, D.; HAERTLING, G. **Bulk vs thin-film PLZT ferroelectrics**. 1992. p. 297-300, 1992. Disponível em:
<<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=00300691>>. Acesso em: 20 dez. 2011.
- 51 ZHANG, Y. et al. Effect of La content on characterization of PLZT ceramics. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology**, Lausanne, v. 99, n. 1-3, p. 360-362, 2003.
- 52 TYUNINA, M. et al. Relaxor behavior of pulsed laser deposited ferroelectric (Pb_{1-x}La_x)(Zr-0.65 Ti-0.35)O₃ films. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 84, n. 12, p. 6800-6810, 1998.
- 53 LI, S. et al. Size effects in nanostructured ferroelectrics. **Physics Letters**, Amsterdam, v. 212, n. 6, p. 341-346, 1996.
- 54 COTTAM, M.; TILLEY, D.; ZEKS, B. Theory of surface-modes in ferroelectrics. **Journal of Physics C-Solid State Physics**, London, v. 17, n. 10, p. 1793-1823, 1984.
- 55 TILLEY, D.; ZEKS, B. Landau theory of phase-transitions in thick-films. **Solid State Communications**, New York, v. 49, n. 8, p. 823-827, 1984.

56 VERARDI, P. et al. Synthesis and characterization of PLZT thin films obtained by pulsed laser deposition. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, Berlin, v. 79, n. 4-6, p. 1283-1285, 2004.

57 BARCHAIM, N. et al. Electric-field dependence of dielectric-constant of PZT ferroelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 45, n. 6, p. 2398-2405, 1974.

58 BOLTEN, D.; BOTTGER, U.; WASER, R. Reversible and irreversible polarization processes in ferroelectric ceramics and thin films. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 93, n. 3, p. 1735-1742, 2003.

APÊNDICE A – Espectroscopia de Impedância

As análises de espectroscopia de impedância, em geral, são realizadas em domínio de frequência, embora algumas vezes sejam feitas no domínio de tempo, sendo posteriormente convertidas em domínio de frequência por Transformada de Fourier. Ao aplicar-se uma diferença de potencial dada por $V(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$ a um eletrodo obtém-se uma corrente $I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$, sendo θ a diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente medida. Assim, uma forma de se representar a impedância elétrica é:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (\text{A.1})$$

A impedância é por definição uma grandeza complexa, podendo ser representada na forma $Z^* = Z' + jZ''$. O asterisco indica o caráter complexo da grandeza.

Segundo o diagrama de Argand ou plano complexo, temos:

$$\begin{cases} \text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \\ \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \text{sen}(\theta) \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

com ângulo de fase $\theta = \text{tg}^{-1}(Z''/Z')$ e módulo $|Z^*| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$.

A impedância Z pode, ainda, ser escrita na forma polar e convertida na forma retangular segundo as relações de Euler, ou seja,

$$Z^*(\omega) = |Z^*| e^{j\theta} = |Z^*| [\cos(\theta) + j \text{sen}(\theta)] \quad (\text{A.3})$$

Note-se, desta última equação, que as variações no tempo, originais da tensão aplicada e da corrente resultante, não aparecem, e a impedância é invariante no tempo, uma vez que, como dito anteriormente, em geral Z^* é dependente da frequência. Assim, medidas convencionais de impedância resumem-se a obter relações de Z^* em função da frequência, f , ou da frequência angular, ω (já que $\omega = 2\pi f$) em uma ampla faixa de frequência, obtendo informações sobre as propriedades elétricas do sistema em questão.

A impedância é tida como uma “resistência” para um circuito alternado, valendo reforçar que só pode ser medida em circuitos alternados. Contudo, em um circuito RLC, a impedância tem duas componentes: a parte real ou resistiva (R) e a parte imaginária ou reatância, sendo que esta envolve a reatância indutiva (X_L) e capacitiva (X_C). Assim, temos:

$$Z^* = R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) = R + j(X_L - X_C) \quad (\text{A.4})$$

Duas importantes propriedades relacionadas à impedância, sendo fundamentais na espectroscopia de impedância são a admitância Y^* e a constante dielétrica complexa K^* . A admitância é definida como a recíproca da impedância, sendo dada por:

$$Y^* \equiv 1/Z^* = Y' + jY'' \quad \text{ou ainda} \quad Y^* \equiv \frac{1}{Z^*} = G + jB \quad (\text{A.5})$$

sendo G é a condutância e B a susceptância. Podemos, então, obter tais parâmetros em função das componentes da impedância, Z' e Z'' . Assim,

$$\begin{cases} G = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \\ B = \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Temos que G está relacionado à “dissipação” de energia da amostra e B ao armazenamento desta. Tais fatos refletem na resposta elétrica do material, ou seja, podem ser medidos utilizando-se, dentre outras, as relações até aqui apresentadas. Logo, se pudermos medir G e B , obteremos facilmente Z' e Z'' . Assim, por outro lado, temos:

$$\begin{cases} Z' = \frac{G}{G^2 + B^2} \\ Z'' = \frac{B}{G^2 + B^2} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Para obtermos a constante dielétrica complexa, primeiramente nos atenhemos ao exemplo de um circuito RC paralelo, tendo um resistor de resistência R e um capacitor de placas planas e paralelas com área A e espessura d , o qual, a princípio, encontra-se vazio, ou seja, não há nenhum material entre suas placas. Então, simplificadaamente, sua capacitância é dada por:

$$C_o = \frac{\epsilon_o A}{d} \quad (\text{A.8})$$

sendo ϵ_o é a permissividade elétrica do vácuo, $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$. Já, agora, se pensarmos que um material dielétrico é colocado entre as placas deste capacitor, sua capacitância será dada por:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (\text{A.9})$$

sendo, ϵ a permissividade elétrica do material inserido entre as placas do capacitor.

Para correntes alternadas, no entanto, temos que definir uma permissividade elétrica complexa, ou seja, ε^* . A constante dielétrica complexa K^* , é dada pela razão entre a permissividade elétrica complexa ε^* do material e a permissividade elétrica do vácuo ε_0 .

Voltando ao caso do capacitor de placas planas paralelas, temos, como foi dito, que a capacitância de um capacitor preenchido com algum tipo de material é dada pela Equação A.9, logo, em termos de números complexos temos:

$$C = \frac{\varepsilon^* A}{d} \quad (\text{A.10})$$

sendo $\varepsilon^* \equiv \varepsilon' - j\varepsilon''$.

Lembrando-se do circuito RC paralelo, temos que a tensão aplicada é a mesma no resistor e no capacitor e, pela Lei dos nós, as correntes se somam, ou seja,

$$i^* = i_R + i_C \quad (\text{A.11})$$

sendo que i_R e i_C são as correntes que passam no resistor e no capacitor, respectivamente, e i^* é a corrente total do circuito. Logo, no resistor, sendo $V^*(\omega, t) = Ve^{j\omega t}$, teremos:

$$i_R = \frac{V^*(\omega, t)}{R} = \frac{Ve^{j\omega t}}{R} \quad (\text{A.12})$$

Analisando o capacitor temos que a carga armazenada é dada por $q = CV^*$. Assim, a corrente será:

$$i_C = \frac{dq}{dt} = j\omega CVe^{j\omega t} = j\omega CV^*(\omega, t) \Rightarrow i_C = j\omega CV^*(\omega, t) \quad (\text{A.13})$$

E a corrente total será:

$$i^* = \frac{V^*(\omega, t)}{Z^*} = \frac{Ve^{j\omega t}}{Z^*} \quad (\text{A.14})$$

Substituindo A12, A14, A15 em A11, chega-se, com um pouco de álgebra, que:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{R}{1 + j\omega RC} \Rightarrow Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{A.15})$$

Que é a impedância para um circuito RC paralelo. Assim, Y^* será dado por:

$$Y^* = G + jB = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (\text{A.16})$$

Como por definição, temos $G = 1/R$, o qual pode representar qualquer processo “dissipativo” que esteja presente. Sendo assim, costuma-se associar ao capacitor um fator perda (perda de corrente), que sugere o uso de uma permissividade elétrica complexa. Podemos reescrever Y^* considerando apenas um circuito capacitivo, ou seja,

$$G + jB = j\omega C = j\omega(\varepsilon' + j\varepsilon'') \frac{A}{d} = j\omega\varepsilon' \frac{A}{d} + \omega\varepsilon'' \frac{A}{d} \Rightarrow G + jB = \omega\varepsilon'' \frac{A}{d} + j\omega\varepsilon' \frac{A}{d}$$

e, portanto, lembrando que $\omega = 2\pi f$,

$$\begin{cases} G = 2\pi f \varepsilon'' \frac{A}{d} & \text{ou } \varepsilon'' = \frac{Gd}{2\pi f A} = \frac{G}{f} \frac{d}{2\pi A} \\ B = 2\pi f \varepsilon' \frac{A}{d} & \text{ou } \varepsilon' = \frac{Bd}{2\pi f A} = \frac{B}{f} \frac{d}{2\pi A} \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

Ou ainda, sendo constante dielétrica complexa K^* dada por:

$$K^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \frac{(\varepsilon' + j\varepsilon'')}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} = K' + jK'' \quad (\text{A.18})$$

temos

$$\begin{cases} G = 2\pi f K'' \varepsilon_0 \frac{A}{d} & \text{ou } K'' = \frac{Gd}{2\pi f \varepsilon_0 A} = \frac{G}{f} \frac{1}{2\pi C_0} \\ B = 2\pi f K' \varepsilon_0 \frac{A}{d} & \text{ou } K' = \frac{Bd}{2\pi f \varepsilon_0 A} = \frac{B}{f} \frac{1}{2\pi C_0} \end{cases} \quad (\text{A.19})$$

Em discussões anteriores foi dito que a condutância G estava relacionada à dissipação de energia da amostra e a susceptância, B , ao armazenamento. Então, vemos que ε' ou a permissividade real está relacionada ao armazenamento de energia enquanto que ε'' à dissipação ou, como frequentemente se diz, à perda ou fator de perda dielétrica, sendo que agora se representam todos os efeitos “dissipativos” presentes (movimento de portadores de carga e perdas de energia, devido a dependência de ε' com a frequência. Note-se que tanto para a constante dielétrica quanto para a permissividade elétrica a obtenção de dados resume-se a obter G e B em função da frequência, uma vez que os outros termos dependem apenas da geometria da amostra ou material inserido entre as placas do capacitor, que é exatamente o que pode ser feito na técnica de espectroscopia de impedância.

Ainda, quando não se conhece as dimensões da amostra, das Equações A.8 e A.9, temos as seguintes relações:

$$\begin{cases} G = 2\pi f \varepsilon'' \frac{A}{d} \\ B = 2\pi f \varepsilon' \frac{A}{d} = 2\pi f C \text{ ou } C = \frac{B}{2\pi f} \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

É comum apresentar-se os resultados em termos do fator de dissipação D ou tangente de perda $tg\delta$ dado por:

$$D \equiv tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{K''}{K'} \quad (\text{A.21})$$

Assim, de A.20 temos que:

$$D \equiv tg\delta = \frac{K''}{K'} = \frac{G}{B} \quad (\text{A.22})$$

Logo, resumindo teremos:

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \frac{B}{2\pi f} \end{array} \right. \quad (\text{A.23a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D \equiv tg\delta = \frac{G}{B} \end{array} \right. \quad (\text{A.23b})$$

Dependendo, agora, apenas dos valores de G , B e f .

Bibliografia Recomendada:

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications.** Wiley-Interscience, 2005.

HIPPEL, A. R. V. **Dielectric materials and applications: papers by twenty-two contributors.** published jointly by the Technology Press of M.I.T. and Wiley, 1954.

MACDONALD, J. IMPEDANCE SPECTROSCOPY. **Annals of Biomedical Engineering,** v. 20, n. 3, p. 289-305, 1992.