UNESP – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Campus de Ilha Solteira

Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos

Anderson André Felix

Orientador: Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira – SP

Anderson André Felix

Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

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

F316e
Felix, Anderson André. Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos / Anderson André Felix. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009. 126 f. : il.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2009
Orientador: Eudes Borges de Araújo Bibliografia: p. 121-126
1. Ciência dos materiais. 2. Materiais não metálicos. 3. Ferroeletricidade. 4. Material relaxor. 5. PMN - Síntese.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos

AUTOR: ANDERSON ANDRÉ FELIX ORIENTADOR: Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FISICA 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. JOÃO CARLOS SILOS MORAES Departamento de Fisica e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

SAPULLY

Prof. Dr. ADOLFO FRANCO JÚNIOR Instituto de Física / Universidade Federal de Goiás

Data da realização: 13 de março de 2009.

Dedico este trabalho a minha família que soube compreender a minha ausência, e principalmente pelo seu amor, que foi sem dúvida o suporte para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS pela saúde, pelo pão e paz concedida.

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo por sua dedicação como orientador e principalmente pela sua amizade, o qual não mediu esforços para me proporcionar à oportunidade de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa.

Aos Professores Doutores do Departamento de Física e Química pelas cooperações diretas no desenvolvimento desse trabalho, os quais, sempre que procurados não mediram esforços para me ajudar, e principalmente pela suas amizades.

Às secretárias do Departamento de Física e Química Rosemary Galana Gerlin e Tarsilia Maria de Souza pela atenção e amizade.

Às secretárias da seção de Pós-Graduação de Ilha Solteira: Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino, Onilda de Oliveira Akasaki pela atenção fornecida em todas as ocasiões necessárias.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Aos técnicos de laboratório Gilberto Antonio Brito, Mário Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior pela amizade e orientações prestadas.

Aos colegas e amigos: Reginaldo Naves, Lidiane Reis, Clara Reis, Banarji Behera, Michela, William, Cícero, Augusto, Paulo, Alailson, Giovana, Aline, Denise, Nair, Reginaldo Mendonça, Sílvia, Raphael, Eduardo Gonçalves, Salmo, Homero, Tiago, Maria Carolina, Elton, Elio Idalgo, Anderson Maurity, Ângelo, Bruno, Ellen, Gilberto, Fabrícia, Rudi, Fernando, Francine, Daniela, Acelino, Lucas, Guilherme Torsoni, Guilherme Ferreira, João Borges, Ricardo de Brito, Juliana, Julio, Niléia, Suelino, Valdecir, Vanessa Orsi, Ivan, Reginaldo Soares, Milena, Renata, Andréia, Adriano, Michael, Larissa, Juliana Jorge pela feliz convivência, pelo companheirismo no decorrer do curso e durante a conclusão das disciplinas.

Aos demais colegas e amigos de curso que muito me ajudaram, em todos os aspectos para que pudesse concluir o curso.

Aos companheiros de república Caio Antoniete, Ravi Albuquerque, Breno Moreira de Oliveira, Gilson Gregory, Fabio dos Santos, Rafael Delbone pela amizade oferecida durante os anos de convivência.

Agradeço a FAPESP pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto, especialmente pela concessão da bolsa a mim atribuída, a Capes e ao CNPq pelo apoio aos projetos financiados.

Aos meus avós maternos Alexandre Benedito Taliate, Maria Mazarro Garcia Taliate (*In memoriam*), juntamente com meus avós paternos, tios, tias, primos e primas, que sempre acreditaram em mim, e estiveram sempre a orar pelo meu sucesso.

Aos demais familiares e amigos, que mesmo a distância contribuíram para o sucesso aqui conquistado.

E especialmente a família Baldissera: Lineu Baldissera, Célia Aparecida Pesati Baldissera, Aline Franciele Baldissera, Cristiane Heloisa Baldissera, Lineu Baldissera Junior pelo carinho, amizade, compreensão e amor onde sempre estiveram ao meu lado me apoiando e incentivando, o muito obrigado.

RESUMO

O presente trabalho descreve os estudos realizados para a síntese de filmes ferroelétricos ultrafinos de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) e o estudo sistemático da cinética de cristalização deste material visando a obtenção de filmes monofásicos. Os filmes foram produzidos a partir da modificação de um método químico baseado em precursores óxidos. A obtenção dos filmes de PMN se deu através de uma técnica de duplo estágio, que possibilita maior controle na supressão de fases pirocloro, e da técnica via Método dos Precursores Óxidos (MPO), através da reação direta dos óxidos. Filmes de PMN foram preparados sobre substratos Si(100) com diferentes números de deposições. Esses filmes foram submetidos a tratamentos térmicos entre 400°C e 800°C, em forno convencional, sob diferentes condições de preparo. A estrutura dos filmes foi investigada pela técnica de difração de raios-X e refinamentos da estrutura pelo método de Rietveld. Os resultados apresentaram uma coexistência da fase pirocloro $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$ e da fase perovskita $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) nos filmes preparados via rota da Columbita e a supressão da fase prirocloro nos filmes preparados pelo método MPO. Um estudo da morfologia por MEV indicou a preparação de filmes com boa homogeinidade e espessura média de 150nm Os resultados obtidos neste projeto indicam que a estabilização da fase perovkita do PMN e a supressão da fase pirocloro está relacionada a uma combinação particular de parâmetros tais como tempo e temperatura de cristalização e a adição de excessos de MgO e PbO a estequiometria.

Palavras Chave: Ferroelétricos, síntese, PMN, filmes utrafinos.

ABSTRACT

The present work describes the studies for the synthesis of ultrathin ferroelectric films of Pb(Mg1_{/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) and the systematic study of the crystallization kinetics of this material aimed at obtaining singlephase films. The films were produced from the modification of a chemical method based on oxide precursors. The obtention of the PMN films made by a technique of double stage, that allows greater control in the suppression of pyrochlore phases, and by technique via Oxide Precursors Method(OPM), through a direct reaction of the oxides. PMN films were prepared on Si(100) substrates with different numbers of depositions. These films were subjected to thermal treatments between 400°C and 800°C, in conventional oven, under different preparation conditions. The structure of the films was investigated by the technique of X-ray diffraction and the structures refinements by the Rietveld method. The results showed a coexistence of pyrochlore phase Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5} and perovskite phase Pb(Mg1/3Nb2/3)O3(PMN) in the films prepared via Columbita route and suppression of pyrochlore phase in films prepared by the OPM method. A study of morphology by SEM indicated the preparation of films with good homogeneity and medium thickness of 150 nm. The results obtained in this project suggest that the stabilization of PMN phase perovkite and the suppression of the pyrochlore phase is related to a particular combination of parameters such as time and temperature of crystallization and the addition of excess of MgO and PbO in the stoichiometry.

Keyworks: Ferroelectrics, synthesis, PMN, ultrathin film.

SUMÁRIO

1	. IN	ITRODUÇÃO	11
2	. 0]	BJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	13
3	. Fl	JNDAMENTOS DA FERROELETRICIDADE	14
	3.1.	Histórico	14
	3.2.	Materiais ferroelétricos	15
	3.3.	Histerese ferroelétrica	16
	3.4.	Ferroelétricos relaxores	18
	3.5.	Supressão da ferroeletricidade	20
4	ES.	STRUTURA CRISTALINA	22
	4.1.	Estrutura Perovskita	22
	4.2.	Estrutura Pirocloro	25
5	. N]	IOBATO DE MAGNÉSIO E CHUMBO Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ (PMN).	27
	5.1.	Principais características	27
	5.2.	Cinética de cristalização da fase PMN	
	5.3.	Literatura de filmes finos e ultrafinos de PMN	32
6	. PF	ROCESSOS DE PRODUÇÃO DE FILMES FINOS	33
	6.1.	Métodos físicos	33
	6.2.	Métodos químicos	34
	6.3.	Método dos Precursores Óxidos	35
7.	. TÉ	ÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	37
	7.1.	Espectroscopia no Infravermelho (IR)	37
	7.2.	Difração de Raios-X (XRD) e Lei de Bragg	40
	7.3.	Método de Rietveld	41
	7.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
8	. PF	REPARAÇÃO DOS FILMES	47
	8.1.	OBTENÇÃO DAS RESINAS PRECURSORAS	47
	8.	1.1. Rota da <i>Columbita</i>	48

	8.1	.2. Método MPO 5	1
	8.1.2	.1. Resina de Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ (PMN)	2
	8.1.2	.2. Resina de PbTiO ₃ (PT)5	5
	8.2.	SÍNTESE DOS FILMES	7
	8.2.	.1. Limpeza dos substratos 5	7
	8.2.	.2. Processo de deposição dos filmes5	8
	8.2.	.3. Cristalização dos filmes5	9
9.	RE	SULTADOS E DISCUSSÕES 6	2
	9.1.	Estudo das resinas precursoras por Espectroscopia no Infravermelho. 6	3
	9.2.	Caracterização estrutural7	6
	9.2	.1. Rota da <i>Columbita</i> 7	6
	9.2.	.1. Método MPO9	5
	9.3.	Estudo da morfologia dos filmes de PMN10	8
	9.4.	Proposta de modelo para cinética de cristalização da fase PMN 11	5
1().	CONCLUSÃO11	9
11	1.	REFERÊNCIAS	1

1. INTRODUÇÃO

No início do século XX a descoberta de um fenômeno em materiais dielétricos, conhecido atualmente como ferroeletricidade, contribuiu de forma significativa para o avanço da tecnologia na época. Materiais ferroelétricos são aqueles que exibem uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo. No entanto, não é o fato de um material ferroelétrico ter uma polarização espontânea que o torna atraente para aplicações tecnológicas, mas sim o fato de que esta polarização pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo¹.

Nas décadas de 1960 e 1970, com o surgimento dos transistores e circuitos integrados, base dos modernos computadores, houve uma crescente demanda por uma geração de dispositivos de memórias de baixo custo e dimensões reduzidas. Assim, o desenvolvimento de pesquisas foi voltado para a produção de dispositivos à base de materiais ferroelétricos combinados com materiais semicondutores. Tais dispositivos eram capazes de reter informação na forma de um sinal "1" ou "0" na ausência de uma fonte externa. Mais recentemente pesquisas mostraram que a combinação de filmes finos ferroelétricos com substratos de silício é mais eficiente e atrativa para aplicações em dispositivos tais como circuitos integrados.

Nos últimos anos, devido os efeitos piezoelétricos, piroelétricos, e eletroóticos, intensas pesquisas têm sido devotadas ao estudo de filmes finos ferroelétricos, possibilitando aplicações em componentes eletrônicos da micro e nanotecnologia^{2,3,4}. Filmes finos são atrativos por possibilitar uma gama muito grande de aplicações, tais como em capacitores, atuadores, transdutores, circuitos de memória não volátil, sensores piroelétricos, memória ótica, guias de onda, dentre outros ^{5,6,7.}

Entretanto, o crescente avanço da nanotecnologia tem exigido um considerável envolvimento de diferentes grupos de pesquisa na produção de ferroelétricos com altos coeficientes piezoelétrico e contantes dielétricas. Neste contexto, atualmente está sob intensa consideração para aplicações em novos dispositivos o ferroelétrico Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN). Descoberto na década de 1950, o niobato de magnésio e chumbo Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)⁸, é um material ferroelétrico que exibe características dielétricas e uma estrutura perovskita. Este material preparado sob um rigoroso controle estequiométrico e sem a presença de fases secundárias apresenta altos valores de contante dielétric⁹, possibilitando aplicações em capacitores e dispositivos eletromecânicos¹⁰. No entanto, a grande dificuldade na produção de ferroelétricos da família PMN está intimamente associada ao controle da supressão de fases *pirocloro* que se formam durante o processo de síntese deste material ^{11,12,13,14}. A supressão de fases pirocloro em tais sistemas está profundamente vinculada ao conhecimento dos processos que levam à estabilização da fase perovskita e à cinética de cristalização. Sendo que o desafio torna-se ainda maior quando a síntese deste material na forma de filmes finos é almejada, pois fatores críticos tais como tamanho de grão ou o próprio método de síntese passam a desempenhar papel fundamental na síntese da fase PMN.

A produção de filmes finos esbarra ainda em um efeito reportado recentemente para materiais ferroelétricos. As propriedades destes materiais exibem uma dependência intrínseca em função da miniaturização das amostras, fato que afeta de maneira significativa a transição entre o estado *ferroelétrico* \rightarrow *paraelétrico* em filmes com baixas espessuras, os chamados filmes ultrafinos¹⁵, entre outras propriedades.

Neste contexto, o presente trabalho relata o desenvolvimento de um projeto de pesquisa destinado à viabilização da preparação de filmes ultrafinos de PMN, livres de fases pirocloro, a partir de um método químico alternativo, bem como a realização de

caracterizações estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas e um estudo da supressão da ferroeletricidade neste material.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Com o crescimento da nanotecnologia, o desenvolvimento de processos voltados para a produção de materiais de grande interesse tecnológico na forma de filmes finos e ultrafinos surge como uma linha de pesquisa atraente e de grande potencial tecnológico. Os processos de síntese de filmes finos e ultrafinos de diferentes materiais apresentam algumas dificuldades dependendo do método de produção, somado a este fator, para materiais ferroelétricos ainda há algumas características próprias deste material. Materiais ferroelétricos sofrem alterações dramáticas quando se almeja a produção de amostras em escalas da ordem de nanômetros, entre elas o próprio fenômeno da ferroeletricidade pode sofrer alterações. Compreender satisfatoriamente a fenomenologia relacionada à produção de filmes ferroelétricos com espessuras reduzidas poderá viabilizar a produção de novos dispositivos para aplicações na micro e nanotecnologia.

Portanto, o desenvolvimento de um trabalho de pesquisa para o domínio de processos de síntese de filmes finos e ultrafinos de PMN justifica-se por atacar um problema atual e de grande interesse estratégico sob o ponto de vista do domínio científico e tecnológico, além do fato de que até o momento não há na literatura estudos reportados no que se refere à produção e estudos do efeito de supressão da ferroeletricidade em filmes ultrafinos do material alvo de estudo deste trabalho.

Sendo assim um estudo sistemático para viabilização de um processo de síntese de filmes ferroelétricos ultrafinos de PMN e a otimização de parâmetros tais como a espessura, a morfologia e a estrutura dos filmes, constituem o principal objetivo deste trabalho. Tendo

como objetivos secundários a realização de um estudo das propriedades dielétricas, ferroelétricas e do efeito de supressão da ferroeletricidade neste material.

3. FUNDAMENTOS DA FERROELETRICIDADE

Nesta seção serão apresentados tópicos relacionados à história e alguns conceitos teóricos da ferroeletricidade.

3.1. Histórico

Cristais e cerâmicas ferroelétricas têm sido estudadas desde a primeira metade do século 20. O principal interesse reside no fato que tais matérias apresentam propriedades com grande potencial para aplicações tecnológicas.

No início de 1921, Joseph Seignette iniciou estudos que levou a identificar uma polarização espontânea no tartarato tetrahidratado de sódio e potássio (NaKC₄H₄O₆.4H₂O), também conhecido como sal de Rochelle, no qual tal polarização podia ser revertida com a aplicação de um campo externo¹⁶. Estes estudos conduziram ao que conhecemos hoje como ferroeletricidade.

Em 1945 ocorreram importantes avanços no estudo dos ferroelétricos, como a descoberta da ferroeletricidade no titanato de bário (BaTiO₃), sendo este material um dos ferroelétricos mais estudados de todos os tempos¹⁷, e do titanato de chumbo PbTiO₃ (PT), destacando-se por apresentar elevados valores de constante dielétrica. Com o passar do tempo novos ferroelétricos foram descobertos, entre eles a solução de titanato zirconato de chumbo PbZrTiO₃ (PZT)¹⁸, que destacava-se por exibir uma alta resposta piezoelétrica.

Em meados da década de 1950 é descoberta a piezoeletricidade em niobatos, como o niobato de magnésio e chumbo Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)⁸, que exibia propriedades

ferroelétricas muito interessantes. Anos depois é conhecido que a adição de PT na composição de PMN resultava no ferroelétrico titanato niobato de magnésio e chumbo $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 (PMN-PT)^{19}$, que apresentava os maiores valores de constante dielétrica e coeficiente piezelétrico até então reportados na literatura.

3.2. Materiais ferroelétricos

Materiais Piroelétricos são cristais polares que apresentam um determinado intervalo de temperatura no qual se tem uma polarização espontânea, ou seja, os momentos de dipolo alinham-se apenas quando aquecido, sem a necessidade da aplicação de um campo elétrico. Entretanto, existe um subgrupo de materiais piroelétricos que alteram a direção do momento de dipolo na presença de um campo elétrico externo, estes são definidos como materiais ferroelétricos. De forma geral, um cristal pode ser definido como ferroelétrico se exibir uma polarização espontânea e uma reversibilidade dos dipolos elétricos na presença de um campo elétrico externo.

O comportamento ferroelétrico é observado em intervalos de temperatura delimitados pela *Temperatura de Curie* (T_C), onde acima desta temperatura a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada, denominada *fase paraelétrica*²⁰. A propriedade ferroelétrica de um material surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria na fase ferroelétrica é menor que na fase paraelétrica. Por exemplo, um cristal possui uma dada estrutura cúbica em temperaturas acima da temperatura de Curie. Com o decréscimo da temperatura ocorre uma distorção dos átomos da cela unitária causando o deslocamento do centro de simetria da cela unitária. Tal fato provoca o surgimento de dipolos elétricos, os quais são responsáveis pela

ferroeletricidade dos materiais. Sendo assim, pode-se dizer que o ponto de Curie é a temperatura a partir da qual a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica.

Os ferroelétricos normais apresentam ainda uma transição de fase caracterizada por um máximo bem definido na permissividade dielétrica ε em função da temperatura. Esse máximo está associado à T_C e define uma transição de fase *ferro* \rightarrow *paraelétrica* governada pela lei de Curie-Weiss²¹.

3.3. Histerese ferroelétrica

O termo ferroeletricidade é uma analogia a terminologia ferromagnetismo. Esta similaridade é principalmente fenomenológica, pois enquanto os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização espontânea e um efeito de *histerese* entre a magnetização e o campo magnético externo, os ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea e, quando submetidos à aplicação de um campo elétrico externo alternado, exibem um efeito de *histerese* entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado.

A Figura 1 ilustra esta propriedade inerente dos materiais ferroelétricos, denominada ciclo de histerese ferroelétrica. Tal propriedade surge da dependência da polarização em função de um campo elétrico aplicado, isto é, fisicamente há um atraso do vetor campo elétrico em função do vetor polarização. Daí o nome *histerese* que significa "volta atrás".



Figura 1: Ciclo de histerese ferroelétrica e orientação dos domínios ferroelétricos para um cristal ferroelétrico.

Domínios ferroelétricos são múltiplas regiões nas quais vários dipolos elétricos estão orientados de forma uniforme. A aplicação de um campo elétrico externo orienta todos os domínios na mesma direção do campo aplicado gerando uma polarização no material. Com a remoção do campo aplicado parte dos domínios tendem a permanecerem orientados, sendo esta a principal característica do efeito de memória nos ferroelétricos. O gráfico \vec{P}_x \vec{E}

ilustrado na Figura 1 apresenta a orientação dos domínios em função do campo elétrico aplicado em um ciclo de *histerese*²², no qual se pode observar as configurações dos dipolos elétricos no interior dos domínios e o movimento dos mesmos quando submetidos e na ausência de um campo elétrico externo.

Nesta figura o ponto *O* representa a configuração original dos domínios ferroelétricos orientados aleatoriamente no material. Com a aplicação de um campo elétrico ocorre uma movimentação dos dipolos elétricos dentro dos domínios. De forma que o aumento do módulo

deste campo induz a uma saturação da orientação dos domínios ferroelétricos na direção do campo aplicado, onde todos os dipolos elétricos tendem a alinhar-se paralelamente ao eixo deste campo. Os valores para os quais a polarização na direção negativa ou positiva atinge um valor máximo são denominados de *polarização de saturação* (P_s). Quando o campo elétrico externo é reduzido à zero, alguns dos domínios ferroelétricos permanecem alinhados na direção positiva ou negativa e o cristal exibe uma *polarização remanescente* (P_r), representados na figura pelos segmentos *Oa* e *Oc*. A polarização do cristal será nula quando for aplicado um campo elétrico externo na direção oposta à polarização exibida pelo cristal. O valor do campo elétrico externo necessário para que a polarização seja reduzida a zero chamase *campo Coercitivo ou Coercivo* (E_c), representados na figura pelos segmentos *Ob* e *Od*. De forma geral, o ciclo de histerese caracteriza-se pela reversibilidade da polarização na presença de um campo elétrico externo e por uma polarização espontânea na ausência deste campo.

3.4. Ferroelétricos relaxores

Dentro da classe dos materiais ferroelétricos existe um grupo que apresenta um comportamento de transição de fase difusa em função da temperatura e freqüência, estes são denominados ferroelétricos relaxores. Diferentemente dos materiais ferroelétricos normais, nos quais se observa uma temperatura de transição ferro-paraelétrico bem definida (Temperatura de Curie (T_C)), os relaxores exibem uma larga faixa de temperatura para a transição ferro-paraelétrica, não havendo exatamente uma temperatura de transição ferro-paraelétrica, mas uma temperatura de transição caracterizada por um máximo na constante dielétrica (T_m), muitas vezes chamado de intervalo de Curie. Este tipo de transição é denominado na literatura como transição de fase difusa.

Outra característica importante observada nesse tipo de material ferroelétrico é a dependência da temperatura de máxima constante dielétrica com relação à freqüência do campo elétrico aplicado. De forma geral, os materiais relaxores são caracterizados por uma *transição de fase difusa* e uma dispersão na constante dielétrica (ϵ ') em função da freqüência e temperatura. A Figura 2 ilustra o comportamento da constante dielétrica em função da temperatura e freqüência para ferroelétricos relaxores (a) e normais (b).



Figura 2: Constante dielétrica em função da temperatura e frequência para típicos ferroelétricos relaxores (a) e normais (b)

Além de apresentarem um comportamento difuso da constante dilétrica e uma dependência da temperatura de máximo com a frequência, os ferroelétricos relaxores exibem ainda uma transição de fase *ferro* \rightarrow *paraelétrica* que obedece ao quadrado da lei de Curie-Weiss, devido à característica difusa da transição de fase destes materiais.

3.5. Supressão da ferroeletricidade

O fenômeno da ferroeletricidade exibe uma dependência intrínseca com relação à dimensão das amostras devido ao diferente grau de ordenamento que se estabelece em superfícies ou nas interfaces. Por esta razão, as propriedades mecânicas, elétricas, dielétricas e ferroelétricas em filmes finos são fortemente influenciadas por fatores tais como espessura dos filmes, tamanho de grãos, microestrutura, efeitos interfaciais, o *stress* devido aos substratos, entre outros. Este efeito denominado supressão da ferroeletricidade, tornou-se uma prioridade na compreensão da física envolvida em filmes ultrafinos. De forma que nos últimos anos vários pesquisas vêm sendo desenvolvidas para investigação da supressão da ferroeletricidade em filmes ultrafinos de ferroelétricos clássicos como o PbTiO₃, BaTiO₃^{23,24,25}, entre outros.

Recentemente, Junqueira e Ghosez²³, pioneiros nessa linha de pesquisa, reportaram estudos da dependência intrínseca da ferroeletricidade em função da miniaturização das amostras, ou seja, estudos da existência de uma relação entre a espessura das amostras e o fenômeno da ferroeletricidade. Os resultados reportados sugerem a existência de um limite crítico para o tamanho das amostras, abaixo do qual o fenômeno da ferroeletricidade é suprimido. Sugere também a existência de uma espessura limite abaixo da qual o efeito de polarização não é observado.

Suportado por estas evidências, estudos sistemáticos foram realizados buscando a compreensão dos efeitos do tamanho das amostras sobre a ferroeletricidade em diferentes sistemas. Estes resultados experimentais foram tratados em termos da teoria fenomenológica de Landau²⁴. Esta teoria leva em consideração efeitos superficiais intrínsecos ou a formação de domínios para elaboração de um modelo que descreva a supressão dos efeitos ferroelétricos em filmes ultrafinos. Este modelo baseia-se na dependência de T_C com o

inverso da espessura das amostras, no qual a relação $T_{\infty} - T_C = (T_{\infty}\xi)/t$ é obtida, sendo t a espessura e ξ o comprimento. Porém, essa expressão não descreve adequadamente os resultados experimentais, que por sua vez são mais bem representados por uma relação empírica $T_{\infty} - T_C \propto \exp(-t/\xi)^{1/2}$ reportada por Fong²⁴ *et al.*. Os estudos realizados por Fong buscavam investigar a fenomenologia que afetava a transição entre o estado *ferroelétrico* \rightarrow *paraelétrico* em filmes ultrafinos. Para isto, Fong realizou experimentos de monitoramento da temperatura de transição ferroelétrica T_C em função da espessura dos filmes. Neste estudo Fong observou um decréscimo abrupto em T_C quando a espessura dos filmes alcança a ordem de três células unitárias, sugerindo que além dos efeitos intrínseco da espessura há outros mecanismos que podem ser responsáveis pela supressão da ferroeletricidade em filmes ultrafinos. A Figura 3 ilustra o monitoramento de T_C realizado por Fong, no qual se apresenta uma comparação entre os resultados experimentais obtidos por Fong e a relação teórica de Landau e a relação empírica proposta por Fong.



Figura 3: Monitoramento da temperatura de transição ferroelétrica T_C em função da espessura dos filmes, no qual se apresenta uma comparação entre os resultados experimentais (•) e as relações de Landau (—) e Fong (…). Figura adaptada de Fong, D.D. *et al.*; *Science*, v. 304, p. 1650, 2004²⁴.

De forma geral, os estudos reportados sobre a supressão da ferroeletricidade em determinados materiais ferroelétricos contribuíram para um avanço significativo para a compreensão deste fenômeno e para o avanço no desenvolvimento de dispositivos para aplicações tecnológicas. Entretanto, este fenômeno ainda exige uma maior investigação e formulação teórica além daquelas existentes atualmente.

4. ESTRUTURA CRISTALINA

Nesta seção serão apresentados tópicos relacionados às configurações estruturais exibidas por materiais ferroelétricos.

4.1. Estrutura Perovskita

Perovskita é o nome originalmente designado à estrutura do titanato de cálcio $(CaTiO_3)$. A maioria dos materiais cerâmicos piezoelétricos e ferroelétricos apresentam a estrutura perovskita. Estudos em cerâmicas da família das perovskitas têm sido centrados essencialmente em algumas composições base como o titanato de bário (BaTiO₃), soluções sólidas de titanato zirconato de chumbo (Pb(Zr,Ti)O₃ - PZT), (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PMN) e perovskitas complexas Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - PbTiO₃ (PMN-PT), entre outras.

Na classe de materiais de estrutura *perovskita*, representada genericamente por ABO_3 , os sítios A podem ser ocupados por cátions divalentes (Pb²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺...), enquanto os sítios B, no centro do octaedro de oxigênio, podem ser ocupados por cátions divalentes, trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes (Nb⁵⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, La³⁺), como ilustra a Figura 4(a).

Esta estrutura pode ser descrita como uma célula unitária cúbica com os cátions maiores (A) nos vértices da estrutura, cátions menores no centro da estrutura e oxigênios (O)

ocupando o centro das faces. A estrutura é uma rede ligada pelos vértices, com os oxigênios formando um octaedro e os átomos maiores formando um dodecaedro. Na Figura 4(b) a mesma estrutura pode ser visualizada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO₆. Nesta configuração a célula unitária é representada com os cátions menores nos vértices de um cubo, os cátions maiores no centro da estrutura e os íons de oxigênio nas extremidades (Figura 4b)²².



Figura 4: (a) típica estrutura perovskita ABO_3 e (b) estrutura perovskita do ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6^{26} .

A propriedade ferroelétrica em materiais de estrutura perovskita surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria na fase ferroelétrica é menor que na fase paraelétrica. A maioria dos materiais ferroelétricos apresenta uma estrutura cúbica quando observados em sua fase paraelétrica. Após a transição ferro-paraelétrica, em temperaturas inferiores a temperatura de Curie (T_C), materiais de estrutura perovskita sofrem uma redução em sua estrutura cúbica podendo assumir estruturas em sua fase ferroelétrica que apresentam configurações passiveis de polarização, tais como uma estrutura tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica. A Figura 5

ilustra a configuração das celas unitárias e direções de polarização das diferentes estruturas devido à transição ferro-paraelétrica.



Transição ferroelétrico → Paraelétrica

Figura 5: Configuração das celas unitárias e direções de polarização das possíveis estruturas ferroelétricas tetragonais (a), ortorrômbicas (b) e romboédricas (c) e da estrutura paraelétrica cúbica (d).

Tais tipos de configurações estruturais apresentam uma redução na simetria das celas unitárias possibilitando um deslocamento dos cátions do sítio B em relação ao eixo do octaedro de oxigênio. Assim, a distorção dos átomos das celas unitárias causa o deslocamento do centro de simetria da cela unitária provocando o surgimento de dipolos elétricos, sendo estes responsáveis pela ferroeletricidade dos materiais com estrutura do tipo perovskita. A Figura 6 ilustra a configuração das polarizações possíveis na estrutura perovskita devido à transição ferro-paraelétrica.



Transição ferroelétrico → Paraelétrica

Figura 6: Configuração da polarização em um material de estrutura perovskita devido o deslocamento dos cátions do sítio B para baixo (A), para cima (B) e centro simétrico (C).

4.2. Estrutura Pirocloro

O grupo de materiais denominados Pirocloros é formado por compostos isoestruturais ao mineral deste nome o (NaCa)(NbTa)O₆F(F pode ser substituído OH_i). Este mineral foi descoberto por Woehler em 1826 e seu nome é derivado do grego pyros, que significa fogo, e khloros, que significa verde, já que o mineral adquire esta coloração quando é aquecido²⁷.

Devido ao grande número de espécies atômicas que podem ocupar os diferentes sítios da estrutura dos pirocloros, mais de 150 compostos possuem esta estrutura, permitindo que diversas propriedades físicas sejam observadas nesta família. Assim, do ponto de vista das propriedades elétricas é possível encontrar pirocloros metálicos, semicondutores, isolantes e condutores iônicos. Entretanto, compostos de estrutura pirocloro apresentam baixos valores de constante dielétrica e uma resposta ferroelétrica e piezoelétrica de baixo interesse para aplicações tecnológicas, fato que torna inviável a coexistência desta fase com a fase PMN, ou seja, nas amostras preparadas neste trabalho.

A fórmula estequiométrica mais geral para descrever os compostos deste grupo é A_2B_2XX' , sendo que os mais comuns são os chamados pirocloro II-V. Em geral, essa classe de pirocloro apresenta o sítio *A* ocupado por cátions de raio iônico grande e divalentes, tais como Y, Bi, Pb, Ca, Sr, etc. Por outro lado, o sítio *B* é ocupado por cátions que podem ter coordenação octaédrica (em geral metais de transição), tais como Ru, Sn, Cr, Mg, Zr, Nb, entre outros, e geralmente com oxigênios ocupando os sítios *X* e X'^{28} .

Alguns compostos pertencentes ao grupo de materiais com estrutura pirocloro II-V podem ser representados genericamente pela fórmula química $A_2B_2O_7$, no qual se tem quatro sítios cristalográficos não equivalentes. O sistema cristalino é cúbico de faces centradas com parâmetro de rede $a\approx 10$ Å. Esta estrutura é composta por dois tipos de poliedros de coordenação. O cátion A possui coordenação oito e está dentro de um escalenoedro (cubo distorcido) formado por oito átomos de oxigênio, ilustrado Figura 7(a). Por outro lado, a Figura 7(b) ilustra os cátions no sítio B, que ficam localizados no centro de um octaedro distorcido formado por átomos de oxigênio.



Figura 7: (a) típica estrutura pirocloro $A_2B_2O_7$ e (b) estrutura pirocloro do ponto de vista dos octaedros distorcidos.

A fase pirocloro $Pb_{1.86} Mg_{0.24} Nb_{1.76} O_{6.5}$ identificada neste trabalho pertence ao grupo de materiais com estrutura pirocloro II-V, representada genericamente pela fórmula química $A_2B_2O_7$. Nesta fase pirocloro o sítio *A* é ocupado pelo cátion Pb^{2+} , de maior raio iônico e divalente. Por outro lado, o sítio *B* é ocupado por ambos cátions Mg^{2+} e Nb^{5+} , que apresentam coordenação octaédrica^{33,34}. A composição química e as propriedades estruturais desta fase foram reportadas pela primeira vez por Wakiya *et.al.* em 1992³¹.

5. NIOBATO DE MAGNÉSIO E CHUMBO Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)

5.1. Principais características

Entre os diversos ferroelétricos relaxores com estreito interesse tecnológico, destaca-se o Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) por apresentar elevada constante dielétrica e elevada resposta piezoelétrica, propriedades excelentes para aplicações em sensores, por exemplo. Entretanto, a baixa temperatura de Curie para o PMN ($T_C = -17^{\circ}C$) inviabiliza a produção de dispositivos que façam uso das propriedades ferroelétricas deste material. As aplicações que envolvem o PMN na forma de corpos cerâmicos ou filmes finos são diversificadas e estão intimamente relacionadas com o desenvolvimento de tecnologia que permite a manufatura de dispositivos baseados nas excelentes propriedades dielétricas deste material.

Recentemente, intensos estudos estão voltados ao ferroelétrico PMN devido suas excelentes propriedades dielétricas, o que torna este material um promissor candidato para aplicações como capacitores, sensores, entre outros. Vários trabalhos reportados na literatura apresentaram constantes dielétricas da ordem de 12000 e um dispersão da permissividade para freqüências entre 0.1 e 1000KHz^{14,29,30}.

Entretanto, obter os elevados valores de contante dielétrica e coeficiente piezoelétrico deste material só é possível se durante o processo de síntese desses ferroelétricos não houver o aparecimento de uma fase pirocloro (paraelétrica), como por exemplo, a fase Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}³¹, de baixa constante dielétrica, da ordem de 130. Em coexistência com a fase perovskita PMN, as fases pirocloro degradam as propriedades dielétricas e ferroelétricas desse material.

A síntese do ferroelétrico PMN é extremamente difícil e está intimamente associada ao controle da supressão das *fases pirocloro* que se formam indistintamente em cerâmicas ou

monocristais ^{11,32,33}. A supressão de fases pirocloro em tais sistemas está profundamente vinculada ao conhecimento dos processos que levam à estabilização da fase *perovskita* e à cinética de cristalização.

5.2. Cinética de cristalização da fase PMN

O PMN apresenta-se como um promissor candidato para aplicações tecnológicas, devido o crescente avanço das pesquisas deste ferroelétrico na forma de filmes finos. No entanto, a alta qualidade e a procura por este material esbarram na supressão de fases pirocloro, que quando presentes afetam as propriedades dielétricas do mesmo²⁹. Aliado a este fato, as propriedades elétricas de filmes finos de PMN são fortemente dependentes da técnica de síntese empregada, da relação entre os parâmetros de rede do substrato escolhido, entre outros fatores.

Sabe-se também que a produção de amostras de PMN na forma de pós-calcinados, ou a síntese de cerâmicas de PMN com alto grau de pureza não ocorre diretamente através da mistura dos óxidos, mas sim da formação de uma fase precursora ao PMN^{37,38}. Swartz *et al.*³⁴ reporta que a produção pós de PMN via mistura direta dos óxidos dependem de alguns parâmetros que influenciam na obtenção monofásica deste material. A temperatura de preparação, o tempo de calcinação e os excessos de PbO e MgO influenciam diretamente na produção da fase perovskita PMN. Swartz reporta ainda que nenhuma reação é observada da simples mistura dos óxidos para temperaturas inferiores à 650°C, apenas com o inicio do aparecimento de fases pirocloro em torno de 700°C. Aumentando a temperatura para 800°C, a quantidade de pirocloro aumentou correspondendo ao decréscimo de óxido de chumbo. A primeira fase PMN apareceu em torno de 850°C, com o aumento da temperatura até 950°C houve um aumento na formação de fase PMN, estabilizando logo em seguida. A volatilização

28

do chumbo pode ter causado o fim da reação, conseqüência da baixa pressão de vapor, em torno de 890°C³⁵. Os resultados dos autores indicam que é duvidoso acreditar que a reação seria completa, isto é, a total conversão de pirocloro em perovskita, pois além da volatilização do chumbo, observa-se uma pequena quantia de óxido de magnésio após as reações estarem completas. Assim, Swartz e colaboradores concluíram que as fases PMN formadas não ocorreram da mistura direta dos óxidos, mas através da repetição das seguintes reações:

$$3PbO + 2Nb_2O_5 \rightarrow 3PbO \cdot 2 Nb_2O_5$$
 (Equação 1)

$$3PbO \cdot 2 Nb_2O_5 + PbO \rightarrow 2(2PbO \cdot Nb_2O_5)$$
 (Equação 2)

Na Equação 1, a reação inicial de PbO e Nb₂O₅ ocorre entre 530° a 650°C formando a fase cúbica pirocloro Pb₂Nb2O₁₃, seguida de posterior reação com PbO entre 600° a 700°C (Equação 2), formando a fase romboédrica Pb₂Nb₂O₇. Por fim, a fase pirocloro romboédrica reage com MgO entre 700° a 800°C resultando na fase cúbica perovskita Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ mais a fase pirocloro (Equação 3). Dos resultados obtidos, Swartz e colaboradores concluíram que a natureza do problema perovskita-pirocloro estava relacionado com a cinética de reação, envolvendo a reatividade do chumbo e especialmente a do MgO, concluindo também que a quantidade de perovskita está intimamente ligada ao excesso de MgO. Resultados de Raios-X indicam mudanças nos parâmetros de rede da fase pirocloro niobato de chumbo ocasionado por uma possível incorporação do MgO na estrutura.

Anos mais tarde, baseados em estudos de difração de raio-X, Sreedhar e Mitra³⁶ propuseram as seguintes reações:

$PbO + Nb_2O_5 + MgO \rightarrow sem reação \qquad (Equação 4)$ $PbO + Nb_2O_5 + MgO \rightarrow fase cúbica pirocloro \qquad (Equação 5)$

25-650°C

Pirocloro + PbO + MgO
$$\xrightarrow{850-900^{\circ}C}$$
 PMN + pirocloro (Equação 6)

Sreedhar e Mitra³⁶ e Guha^{37,38} sugerem que a fase pirocloro é o maior produto do estágio inicial das reações entre os óxidos constituintes, ou seja, as fases pirocloro fazem parte da cinética de reação da formação da fase perovskita PMN. De forma que o aumento do tempo e da temperatura de reação favorecem a combinação de partes de PbO e MgO, que ainda não fizeram parte da reação, com a fase pirocloro promovendo a formação do PMN. A fase perovskita, acompanhada da fase pirocloro ainda restante, é conseqüência da baixa reatividade do MgO e da não homogeneidade dos óxidos constituintes. Além do mais, tratamento térmico acima de 800°C pode levar a formação de fases indesejadas como conseqüência da perda de PbO por evaporação.

Para contornar o problema da presença de fases pirocloro, Reis²⁶ estudou a cinética de preparação de pós calcinados e cerâmicas de PMN e PMN-PT, investigando a relação entre os excessos de PbO e MgO e as respectivas fases perovskita. Tal trabalho baseou-se em um método de duplo estágio via PbO e MgNb₂O₆ (Rota da *Columbita*), utilizando-se um método químico alternativo. Tal rota consiste na formação prévia da fase ortorrômbica MgNb₂O₆, também referida no meio científico apenas como MN, precursora ao PMN. Na formação da fase MgNb₂O₆ deve-se levar em conta a seguinte reação estequiométrica e temperaturas de cristalização:

$$MgO + Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6 (500^{\circ}C - 600^{\circ}C)$$
 (Equação 7)

30

Em um segundo estágio da síntese, há uma reação do óxido de chumbo (PbO) com a fase MgNb₂O₆ na proporção 1:1/3, respectivamente.

$$1 \text{ PbO} + 1/3 (MgNb_2O_6) \rightarrow Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 (700^{\circ}\text{C})$$
 (Equação 8)

A fase perovskita PMN foi formada por meio da reação do PbO com a fase precursora MgNb₂O₆ nas condições de 700°C por 3 horas, coexistindo com a fase pirocloro Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}, fato associado ao baixo tempo e/ou a baixa temperatura de calcinação. Com a correção de parâmetros tais como o tempo e a temperatura de calcinação e o excesso de MgO e PbO nas composições, a quantidade relativa da fase pirocloro foi suprimida totalmente em pós e cerâmicas de PMN e PMN-PT. Reis concluiu que o processo de produção de PMN via rota da *Columbita*, proposta por Swartz *et al.*³⁴, é uma técnica efetiva no controle da supressão de fases pirocloro, possibilitando a produção de cerâmicas e pós finos de PMN com elevado grau de pureza.

Diante destes resultados, o presente trabalho de pesquisa, em sua primeira fase, objetiva a produção de filmes de PMN, através de um estudo sistemático da cinética de reação entre os excessos de PbO e MgO na produção de fase perovskita em questão. Para tanto, será utilizado o método de mistura direta de óxidos e o processo de duplo estágio via PbO e MgNb₂O₆ (rota da *Columbita*). Os filmes serão preparados a partir de um método químico denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO), cujos detalhes serão expostos na proxima seção.

5.3. Literatura de filmes finos e ultrafinos de PMN

A produção de materiais com alto desempenho vem sendo muito explorado devido o avanço da tecnologia de desenvolvidos de novos materiais e métodos. O ferroelétrico relaxor PMN é um promissor candidato em uma vasta região de aplicações, tanto no ramo da microtecnologia como no crescente ramo da nanotecnologia. No entanto, necessita-se de amostras de alta qualidade, ou seja, a supressão de fases pirocloro, que quando presentes afetam as propriedades dielétricas deste material²⁹. Nos trabalhos relatados na literatura, a supressão da fase pirocloro ocorre levando-se em conta características específicas de cada método como a temperatura de deposição³⁹, o controle da estequiometria do chumbo²⁶ ou ainda a deposição sobre uma fina camada de BaTiO₃, os chamados *buffers¹⁴*.

Os primeiros estudos de síntese de filmes finos de PMN foram reportados por Kakuno³⁹ *et al.* em 1989. Kakuno reporta a preparação, pelo método *sol-gel*, de filmes de PMN livre de fases pirocloro. Este trabalho relata ainda a relação entre a formação da fase PMN e as condições de preparação, tais como o substrato utilizado, a taxa de aquecimento e temperatura de sinterização.

A literatura reporta a obtenção de filmes finos de PMN obtidos por diferentes métodos de deposição. Setter³⁰ *et al.* e Parola⁴⁰ *et al.* obtiveram este material a partir do método químico *sol-gel*, enquanto Verardi¹³ *et al.* e Gao⁴¹ *et al.* reportam a obtenção de filmes de PMN pelo método de deposição por laser pulsado (PLD). Vários trabalhos publicados reportam ainda estudos dos efeitos relaxores em filmes de PMN. Estes filmes apresentaram constantes dielétricas da ordem de 3000 e um dispersão da permissividade para freqüências entre 0.1 e 1000KHz^{12,40,42}. Entretanto, os trabalhos reportados na literatura não apresentam os detalhes pormenorizados dos problemas enfrentados, por ambas as técnicas utilizadas, na produção de filmes de PMN.

No intuito de realizar uma revisão bibliográfica de trabalhos reportados para filmes de PMN de espessura da ordem de 100nm, os assim denominados filmes ultrafinos, detectou-se um importante fato. Na literatura até o momento não há estudos reportados no que se refere à síntese e supressão da ferroeletricidade em filmes ultrafinos deste material. Este fato é de grande motivação para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

6. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE FILMES FINOS

Os processos para a fabricação de filmes finos podem ser enquadrados em dois grupos de métodos: (i) métodos físicos, que incluem métodos como o *Sputtering* e *Laser ablation*, e (ii) métodos químicos, que incluem métodos com a *Deposição por vapor químico* (CVD) e *Sol-gel*.

6.1. Métodos físicos

O método de produção de filmes finos por *Sputtering*⁴³ é um processo pelo qual átomos são removidos de um alvo sólido devido ao bombardeamento por íons de alta energia. A transferência física de átomos do alvo para o substrato ocorre devido à transferência de momento entre os íons que interagem com a superfície do alvo e os átomos do alvo.

Normalmente os íons são criados em um plasma excitado no espaço entre o alvo e o substrato ou ainda por uma fonte externa. O alvo é bombardeado por íons devido a diferença de potencial entre o plasma e o catodo, gerando assim o processo de *sputtering*. Para a deposição de filmes finos por este método, geralmente se utiliza um gás nobre para a geração do plasma, devido este ser inerte e apresentar baixa interferência química durante a deposição. O método *Sputtering* está bem estabelecido para a fabricação de filmes finos metálicos, além disso, filmes de multicomponentes também têm sido produzidos com sucesso.

A deposição de filmes finos pelo método de "*Laser Ablation*"¹³ é mais recente, tornando-se possível com a criação de lasers pulsados de alta potência. Basicamente, esta técnica consiste na evaporação de material de um alvo, normalmente corpos cerâmicos, devido à incidência de um feixe de laser pulsado de alta energia. O feixe de laser é focalizado em um ponto da superfície do alvo e evapora o material, na forma de átomos, moléculas e até mesmo aglomerados, para o substrato onde o filme é crescido.

Uma desvantagem encontrada neste método está associada ao controle da temperatura do substrato ou na volatilização de componentes do filme após a condensação, conduzindo à formação de uma fase amorfa ou em uma fase diferente da esperada, devido um desvio na estequiometria.

6.2. Métodos químicos

O método de deposição por vapor químico (CVD)⁴⁴ é basicamente um método devido reações químicas. O processo CVD consiste em depositar material sólido a partir de uma fase gasosa. Neste processo o substrato é colocado em uma câmara que recebe alimentação de gases do material desejado. O princípio do processo é uma reação química entre os gases gerando um material sólido que condensa formando o filme do material sobre o substrato.

A principal vantagem apresentada pelo CVD reside no fato de permitir crescer cristais com boa textura durante o processo de deposição. Por outro lado, uma desvantagem desse método está associada à relativa alta temperatura de processamento, o que restringe o uso de determinados tipos de substratos ou introduz problemas de difusão ou distúrbios na interface filme/substrato.

O processo químico *Sol-gel*⁴⁵ baseia-se na transformação de uma solução de agentes químicos, em geral alcóxidos e água, em gel. A solução sofre uma reação de polimerização

adquirindo uma consistência gelatinosa, processo conhecido como *gelação*. Na produção de filmes finos o método envolve a preparação de soluções de compostos organometálicos, e muitas vezes alcoóxidos-metálicos, em um determinado solvente. A solução obtida é depositada, por *Spin* ou *Dip-Coating*, sobre um substrato e tratada termicamente para remoção de material orgânico e cristalização da estrutura cristalina desejada.

Uma vantagem encontrada neste método está relaciona ao controle de uma série de variáveis que influenciam no processo de síntese, tais como a composição química, a homogeneidade, a viscosidade, dentre outras variáveis.

6.3. Método dos Precursores Óxidos

O método denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO)^{46,47,48}, desenvolvido recentemente para a síntese de diferentes filmes finos ferroelétricos, é um método químico de baixo custo que envolve em uma das etapas a modificação do método *Pechint*^{49,50} para a produção de resinas poliméricas. A diferença entre o MPO e o método Pechini, consiste no destino final da resina polimérica. No método Pechini a resina destina-se ao estudo com as amostras na forma de pós-calcinados. Enquanto no MPO as resinas portadoras dos íons metálicos são depositadas sobre a superfície de um substrato, onde após tratamentos térmicos para remoção da parte orgânica, resultando em um filme com excelente homogeneidade. O MPO consiste na obtenção de uma resina polimérica que tenha agregado ao longo da sua estrutura os íons metálicos utilizados na síntese final do material desejado. Desta forma, a resina polimérica atua como um veículo portador dos íons e tem por finalidade a distribuição uniforme destes íons na estrutura polimérica.

Esta técnica apresenta vantagens similares a outros métodos químicos consolidados, como o *sol-gel*^{40,45}. As principais vantagens incluem a deposição uniforme sobre grandes
áreas, controle da espessura dos filmes pelo número de deposições realizadas, controle da estequiometria, homogeneidade, densa microestrutura, entre outros. Porém como desvantagem o MPO, apresenta menor densificação em relação aos filmes produzidos por métodos físicos como o *Rf-Sputtering*⁴³.

O método MPO consiste inicialmente na dissolução em meio aquoso dos materiais precursores, sejam óxidos, carbonatos, hidróxidos ou nitratos, obtendo com isso uma solução de íons. Após a completa dissolução e homogeneização dos precursores, adiciona-se ácido cítrico para a formação dos quelatos, sobre aquecimento moderado a 80°C e constante agitação. A polimerização só ocorre com a adição à mistura, de etilenoglicol a uma temperatura entre 85°C e 95°C. Neste estágio o controle da viscosidade é feito através da evaporação ou adição de água destilada. Finalmente, à temperatura ambiente obtêm-se a resina polimérica que será utilizada na deposição dos filmes.

A obtenção da resina polimérica consiste apenas na etapa inicial do método MPO. A etapa seguinte consiste em depositar a resina por *spin coating* sobre um substrato por meio de uma rotação controlada para o espalhamento uniforme da resina em toda a superfície do filme. A facilidade na deposição de multicamadas é uma das características deste método. Na próxima etapa o filme de resina é tratado termicamente a uma temperatura adequada para a remoção de compostos orgânicos (400°C por doze horas), mas que evita a cristalização da fase desejada.

Após a etapa de remoção de orgânicos, uma nova deposição pode ser realizada e novamente o processo se repete, incrementando o número de deposições desejadas ao filme. Ao final das deposições, um tratamento térmico final é aplicado ao filme para a cristalização da fase desejada. A Figura 8 ilustra um fluxograma completo do processo de obtenção dos filmes obtidos a partir do MPO.



Figura 8: Fluxograma representativo do processo de obtenção de filmes finos a partir do método MPO.

7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

7.1. Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A espectrofotometria FTIR é uma técnica que permite analisar diferentes ligações químicas existentes em diferentes compostos. No espectrômetro FT-IR (Fourier Transform Infra-Red), que utiliza-se de um interferômetro de Michelson (Figura 9), a radiação de uma fonte monocromática é dividida em dois feixes, cada um correspondendo igualmente a 50% do original, no "beamsplitter" (divisor de feixe). Um dos feixes segue em direção ao espelho de posição fixa no qual reflete de volta para o "beamsplitter", onde parte deste feixe reflete de volta para a fonte e parte vai para o detector. O outro feixe parte do "beamsplitter" em direção ao espelho móvel. O espelho móvel também reflete o feixe de volta para a fonte e parte para o

detector. A recombinação da radiação realizada pela reflexão do espelho móvel e pelo posicionamento do espelho móvel, que realiza movimento com uma velocidade constante, produz um padrão de interferência, com sucessivas interferências construtivas e destrutivas, que em seguida passa pela amostra antes de chegar ao detector. De forma que para cada comprimento de onda, a interferência construtiva e destrutiva, devido à diferença de caminho óptico introduzida pelo movimento do espelho móvel, gera um sinal senoidal. Assim o sinal gerado pelo detector é a soma das diferentes senoidais, devido os diferentes comprimentos de ondas provenientes da fonte de IR, gerando um difratograma. Este difratograma é analisado por um programa do computador acoplado ao equipamento, que estabelece automaticamente a transformada de Fourier fornecendo assim o espectro da amostra⁵¹.





A espectroscopia FT-IR estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a análise química de diferentes compostos. A condição

para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como conseqüência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico oscilante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente é absorvida pelo composto, correspondendo a uma transição entre dois níveis vibracionais.

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia de mesma intensidade que a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000cm⁻¹). A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de deste comprimento de onda de aproximadamente 0,75µm até quase 1mm, mas o segmento mais freqüentemente utilizado para análises químicas está situado entre 2,5 e 25µm (4000 a 400cm⁻¹), conhecido como infravermelho médio. A região de mais baixa freqüência (600 a 25cm⁻¹) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta freqüência (4000cm⁻¹ até a região do visível) como infravermelho próximo⁵².

Assim a identificação dos grupos funcionais em uma molécula é possível, pois tanto os tipos de vibrações quanto as moléculas envolvidas possuem absorção seletiva nessa faixa de radiação, no qual através da identificação das bandas de absorção de um espectro uma substância pode ser identificada. De forma geral, o espectro no infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características, uma "impressão digital" do composto, e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na análise de moléculas.

7.2. Difração de Raios-X (XRD) e Lei de Bragg

Se um feixe de luz incide sobre um anteparo com um orifício, pode-se afirmar que o que irá ocorrer com a luz depende exclusivamente do tamanho do orifício. No caso de um orifício extremamente grande, o efeito será igual ao que ocorreria na ausência de um anteparo. No caso de um orifício cujo tamanho é menor ou da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda do feixe que o atravessa, ele pode ser considerado como um anteparo e funcionará como uma fonte de ondas, sendo esta uma condição para que ocorra o fenômeno conhecido como difração.

Em 1895, em uma série de experimentos, Wilhelm Konrad Roentgen descobriu raios cuja natureza era desconhecida, aos quais ele chamou de raios-X. A força penetrante destes raios, que excedeu a de todos os outros raios até então conhecidos, se tornou uma notável habilidade. Esta característica mais marcante da radiação proveu às ciências físicas e médicas uma ferramenta muitíssimo importante e poderosa.

Raios-X são produzidos devido a desaceleração de elétrons de alta velocidade quando incididos sobre um alvo. Tais raios são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de 1 \mathring{A} , onde este comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina. Este é um aspecto muito importante, pois torna possível a observação do fenômeno da difração e a obtenção de informação sobre a estrutura cristalina dos materiais⁵³. A concepção da possibilidade de realizar difração de raios-x utilizando estruturas cristalinas como rede de difração foi proposta por Max von Laue em 1912.

No mesmo ano, Sir William Henry Bragg demonstrou uma relação, que passou a ser conhecida como Lei de Bragg, considerando a difração como conseqüência da reflexão de feixes de raios-X por planos de uma rede cristalina. Se a diferença de caminho entre dois feixes difratados por diferentes planos cristalinos (Figura 10) for um múltiplo inteiro de comprimento de onda ocorrerá uma interferência construtiva de ondas, produzindo um máximo de feixes difratados, fato que conduz a Lei de Bragg²⁰.



Figura 10: Esquema da difração de raio-X em um cristal

A equação de Bragg é dada pela seguinte expressão:

$$n\lambda = 2d \, sen\theta$$
 (Equação 9)

onde θ é o ângulo para os quais ocorre difração, chamados ângulos de Bragg, *n* é um múltiplo inteiro, λ é o comprimento de onda do feixe de radiação e *d* é a distância interplanar.

7.3. Método de Rietveld

O Método de Rietveld⁵⁴ têm demonstrado ser um método versátil para a quantificação das fases cristalinas em misturas de multicomponentes. O emprego de um padrão interno amplia a aplicação deste método para sistemas contendo mais de uma fase cristalina ou uma fase amorfa.

O método de Rietveld é baseado na construção de um perfil de difração calculado em função de um modelo estrutural padrão⁵⁵. O perfil calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos da estrutura padrão, tais como simetria do grupo espacial, posições

atômicas, posições de ocupação, parâmetros de rede, entre outros. O perfil calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração.

O termo refinamento pelo método de Rietveld refere-se a um processo de ajustes de parâmetros que fornece um perfil de difração que seja o mais próximo da estrutura observada experimentalmente. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do perfil de difração experimental. O ajuste do perfil de difração calculado ao observado experimentalmente é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados, que apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação das variáveis envolvidas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento. Os parâmetros específicos de cada fase, que podem variar durante o refinamento, são de duas naturezas distintas:

a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral.

b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais⁵⁶ tais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação, entre outros.

As quantidades utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado são os chamados Resíduos. Tais parâmetros são obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas. Para avaliar a qualidade do ajuste realizado compara-se o valor final dos resíduos R_{WP} , que representa quantitativamente a qualidade do refinamento realizado,

$$R_{wp} = \left\{ \sum_{i} w_{i} [y_{i}(obs) - y_{i}(calc))]^{2} / \sum_{i} w_{i} [y_{i}(obs)]^{2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

(Equação 10)

e o resíduo R_{exp} , que representa quantitativamente o máximo de qualidade esperado para o refinamento.

$$R_{\exp} = \left[\left(N - P \right) / \sum_{i}^{N} w_{i} y_{i} (obs)^{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

(Equação 11)

onde :

 $y_i(obs)$ = intensidade observada no i-ésimo passo

 $y_i(calc)$ = intensidade calculada no i-ésimo passo

 $w_i = 1/y_i$ (y_i = intensidade observada em cada ponto)

N = número de observações

P = número de parâmetros variáveis

Os valores para R_{WP} e R_{exp} para bons resultados é de 2-10%, embora os valores aceitos variam de 10-20%. O índice do padrão da qualidade do refinamento, chamado "Goodness of

fit"- χ^2 , é dado pela razão entre os resíduos R_{WP} e R_{exp} . Os valores para χ^2 próximos de 1 indicam bons refinamento, entretanto os valores aceitos variam de 1-3.

$$\chi^{2} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left\{ \sum_{i} w_{i} \left[y_{i} (obs) - y_{i} (calc) \right]^{2} / (N - P) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

(Equação 12)

7.4. Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)

As propriedades eletricas e dielétricas de filmes finos estão intimamente relacionadas com a morfologia destas amostras. De forma que a análise morfológica e topográfica é muito importante, pois permite conhecer o aspecto da superfície da amostra, seus defeitos e a correlação destes com suas diferentes propriedades. Uma das técnicas comumente utilizada e muito eficaz para esse tipo de análise é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). De maneira geral, utilizando o MEV pode-se obter imagens da amostra com alta resolução, de microns até dimensões entre 1 a 5 nm (20 - 50Å), identificar elementos presentes na amostra, determinar localizações precisas das estruturas e seus defeitos, proporcionado assim uma correlação desta medida com as propriedades inerentes da amostra, entre outras aplicações.

O principio de funcionamento de um MEV baseia-se na emissão de um feixe de elétrons produzido e acelerado no canhão eletrônico, sofrendo uma primeira focalização na sua saída, denominada "crossover" do canhão. A seguir, o feixe passa por duas lentes magnéticas que são ajustadas para focalizar o feixe de elétrons, geralmente paralelos e com uma secção de alguns micrometros, na amostra. Ainda neste trecho existe uma abertura (diafragma) que controla a coerência, intensidade e paralelismo do feixe. Como resultado da

interação do feixe de elétrons com a amostra, uma série de radiações é emitida, tais como elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Essas radiações, quando corretamente captadas, irão fornecer as mais difersas e específicas informações sobre a amostra, tais como topografia, composição, etc. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com a superfície. Os elétrons secundários fornecem a imagem da topografia da amostra e são os responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados fornecem dados sobre a variação da composição⁵⁷.

O MEV basicamente consiste em uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de redução do diâmetro do feixe eletrônico, também conhecido como sistema de desmagnificação), da unidade de varredura, câmara da amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem, conforme ilustra a Figura 11. Na geração de elétrons são empregados usualmente dois processos: a fonte termo-iônica e fonte de emissão por efeito de campo (FEG). A fonte termo-iônica baseia-se na propriedade de que alguns materiais quando aquecidos, a uma temperatura significativamente alta, fornecem energia para que elétrons vençam a barreira natural e sejam emitidos do material, esta barreira denomina-se função trabalho (Φ) e geralmente tem o valor de poucos eVs. Por serem de menor custo e de maior estabilidade, as fontes termo-iônicas são as mais comumente utilizadas em microscópios eletrônicos, entretanto tais fontes apresentar o problema de fundirem ou vaporizarem quando submetidos a altas temperaturas por longos tempos. As fontes de emissão por efeito de campo (FEGs - field emission guns) são em muitos aspectos bem mais simples do que as termoiônicas. Seu princípio básico de funcionamento é a criação de campos elétricos intensos em formas pontiagudas, ou seja, a produção de elétrons ocorre quando um alto campo elétrico é aplicado a um material com forma e dimensões reduzidas. Por exemplo, uma ponta de tungstênio, melhor material para se obter pontas finas, com raio menor do que 0,1 microm,

pode gerar sob um potencial de 1keV um campo elétrico de 1010V/m, baixando asssim significativamente a barreira de potencial (função trabalho) e permitindo o tunelamento dos elétrons para fora do tungstênio. Sua utilização é requisitada quando deseja-se altos brilhos (densidade de corrente por unidade de ângulo sólido), coerência (mesma fase entre os elétrons) e monocromaticidade do feixe de elétrons. Em contrapartida, tal fonte necessecita de alto vácuo, ou seja, um ambiente extremamente limpo e a quantidade de elétrons emitidos é reduzida.

Além de uma fonte emissora de elétrons, se requer o controle do feixe de elétrons emitido. Esse controle é alcançado colocando a fonte em um sistema chamado canhão de elétrons, que na prática funciona como a primeira lente de um MEV. O canhão de elétrons é dividido em catodo, Wehnelt e anodo. O papel desempenhado pelo Wehnelt é o de uma simples lente eletrostática, sendo esta reponsavél pelo foco dos elétrons ocorrer no "crossover",ou seja, este sistema atua focalizando o feixe de elétrons. Em seguida, o feixe emitido passa pelo sistema de desmagnificação, composto por lentes eletromagnéticas, ou lentes condensadoras, e diafragma, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons paralelo em um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, e ocorre a interação destes com os átomos do material, há a emissão de elétrons secundários (sinal de interesse trabalho). O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Um detector coleta os elétrons secundários, produzindo a imagem da topografia da superfície da amostra.



Figura 11: Representação esquemática de um Microscópio Eletrônico de Varredura(MEV)²⁶.

8. PREPARAÇÃO DOS FILMES

8.1. OBTENÇÃO DAS RESINAS PRECURSORAS

Visando controlar a formação de fases pirocloro durante a síntese, optou-se, para fins de comparação, por utilizar-se duas rotas diferentes para obtenção dos filmes de PMN. A técnica de duplo estágio reportada por Swartz³⁴ foi uma das técnicas adotada neste projeto. Essa técnica, também conhecida com rota da *Columbita*, consiste naformação prévia de filmes da fase MgNb₂O₆ (MN), e posterior deposição de um filme de PbO para a formação da fase PMN. Segundo Swartz³⁴, esta técnica possibilita um maior controle na supressão de fases pirocloro. A outra técnica adotada, denominada neste trabalho como método MPO, foi através

da preparação de uma resina polimérica que agrega em sua estrutura todos os íons metálicos precursores. Essa técnica apresenta dificuldades intrínsecas relacionadas à cinética de reação para formação da fase PMN. Segundo Guha^{37,38}, a reação direta dos óxidos precursores favorecem a formação de fases pirocloro. Entretanto alguns pesquisadores^{12,30,40} reportam a obtenção de filmes de PMN livres de fases indesejadas utilizando esta rota de preparação. Os métodos químicos para preparação de filmes finos em geral apresentam dificuldades na obtenção de soluções estáveis para deposição dos filmes. Uma das vantagens do método MPO é o fato de tal método proporcionar a obtenção de resinas que apresentam uma estabilidade de longa duração, proporcionando a obtenção de filmes da mesma solução ao longo do desenvolvimento do trabalho, ou seja, proporciona a reprodutibilidade dos resultados.

8.1.1. Rota da Columbita

Assim como na forma de corpos cerâmicos, os filmes finos seguem a mesma cinética de reação para formação da fase PMN. O método via rota da *Columbita* consiste na formação da fase precursora MgNb₂O₆ (MN), para com posterior reação com o PbO formar o PMN. Para tanto, foram preparadas inicialmente duas resinas distintas: uma contendo os precursores para formação da fase MN e outra contendo o precursor PbO.

Os cálculos estequiométricos foram realizados para obtenção de 0,5 grama de PMN. A resina polimérica de MN foi preparada na proporção polímero/metal de 98/2 (em mol%), mais excessos de MgO, que variaram desde a preparação de uma resina estequiometria até uma resina com 20 mol% de excesso. A razão ácido cítrico/etilenoglicol utilizada foi de 20/80 (em número de mol%). Os precursores utilizados foram:

- Óxido de Magnésio (MgO, Vetec, pureza de 95,0%);
- Oxalato de Nióbio (NH₄H₂NbOC₂O₄.3(H₂O), CBMM, com 28% de Nb₂O₅ em sua composição);
- Etilenoglicol (C₂H₆O₂, Merck, pureza de 99,5%);
- Ácido cítrico (H₃C₆H₅O₇, Vetec, pureza de 99,5%);

A Tabela 1 resume as quantidades dos precursores utilizados para a obtenção das resinas de MN.

Tabela 1: Quantidades dos precursores utilizados na preparação da resina polimérica utilizada para a obtenção de filmes finos de MgNb₂O₆ (MN).

Percentual de excesso	Dados da Resina	Precursores utilizados na preparação das re						
de MgO	Código	MgO	Oxalato de Nióbio	Ác. cítrico	Etilenoglicol			
	resina	(gramas)	(gramas)	(gramas)	(ml)			
0%	A1	0,0208	0,3681	3,5269	3,800			
20%	A2	0,0248	0,3681	3,5269	3,800			
40%	A3	0,0288	0,3681	3,5269	3,800			

Inicialmente, as quantidades de óxido de magnésio foram previamente dissolvidas em solução aquosa de acido nítrico (HNO₃, Dinâmica, pureza de 65%), à aproximadamente 50°C e sobre constante agitação. Após a homogeneização, adicionou-se ácido cítrico à solução aquosa, para formação dos quelatos metálicos. Em seguida, com a adição de oxalato de nióbio à solução fez-se necessário a introdução de etileno de diamina ($C_2H_8N_2$, Vetec, pureza de 98,0%) para neutralizar o pH da solução, uma vez que o oxalato de nióbio se dissolve em pH neutro (\approx 7.0). Após a homogeneização, a temperatura foi elevada à 95°C e adicionou-se

etilenoglicol para a reação de polimerização da resina. O aquecimento foi mantido por 10 minutos e controlou-se a viscosidade da resina com adição de água deionizada.

Com a estabilização da resina precursora MN, a próxima etapa foi a preparação da resina de óxido de chumbo (PbO), para deposição sobre o filme de MN, visando a formação da fase de PMN. A resina polimérica foi preparada na proporção polímero/metal de 98/2 (em mol%), mais um excesso de 10mol%. Além desta resina, também foi preparada outra resina estequiométrica. As quantidades dos precursores utilizados para a obtenção das resinas de PbO estão apresentados na Tabela 2. A razão ácido cítrico/etilenoglicol foi de 20/80 (em número de mol%), onde os seguintes precursores foram utilizados:

- Óxido de Chumbo (PbO, CAAL, pureza de 99%);
- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$. H_2O , Synth, pureza de 99%);
- Etilenoglicol (C₂H₆O₂, Merck, pureza de 99,5%);

Tabela 2: Quantidades dos precursores utilizados na preparação da resina polimérica utilizada para a obtenção de filmes finos de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN).

Percentual de excesso	Dados da Resina	Precursores resinas	utilizados na	preparação das
de MgO	Código	PbO	Ác. cítrico	Etilenoglicol
	resina	(gramas)	(gramas)	(ml)
0%	P1	0,3431	1,6789	1,800
10%	P2	0,3774	1,6789	1,800

Inicialmente, as quantidades de óxido de chumbo foram previamente dissolvidas em solução aquosa de acido nítrico à aproximadamente 50°C, sobre constante agitação, durante

30 minutos. Após a homogeneização, adicionou-se ácido cítrico a solução aquosa, para formação dos quelatos metálicos. A seguir a temperatura foi elevada a 95°C e mantida neste patamar por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol a solução para a reação de polimerização da resina. O aquecimento foi mantido por 10 minutos e neste período controlou-se a viscosidade da resina com adição de água deionizada.

A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físicas e químicas das resinas precursoras de MN e PbO preparadas via rota da *Columbita*. Estas resinas mantiveram-se estáveis durante todo o desenvolvimento dessa fase do projeto.

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas das resinas precursoras de MN e PbO preparadas vida rota da Columbita.

Tipo de	Dados da Resina		as		
resina	Código resina	pН	Viscosidade à temp. Ambiente (cP)	Concentração (g/ml)	Cor/Aspecto
	A1	6.8	690.0	0.011	Amarelo Transparente
MN	A2	7.1	711.0	0.012	Amarelo Transparente
	A3	6.5	670.0	0.012	Amarelo Transparente
PhO	P1	3.2	350.5	0,034	Cinza Transparente
PDO	P2	2.9	357.0	0,037	Cinza Transparente

8.1.2. Método MPO

O Método MPO consiste em obter uma resina única que tenha agregado a sua estrutura todos os íons metálicos precursores necessários para formação da fase desejada. Para tanto, foram preparadas inicialmente duas resinas distintas: uma contendo os precursores para formação da fase PbTiO₃ (PT) e outra contendo os precursores para formação da fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN).

8.1.2.1. Resina de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)

A resina polimérica para obtenção dos filmes de PMN foi preparada na proporção polímero/metal de 98/2 (em mol%), sem adição de excessos de MgO a estequiometria. Os cálculos estequiométricos foram realizados para obtenção de 0.5 gramas do material. A razão ácido cítrico/etilenoglicol foi de 20/80 (em número de mol), respectivamente, e os precursores utilizados foram:

- Óxido de magnésio (MgO, Vetec, pureza de 95,0%);
- Óxido de Chumbo (PbO, CAAL, pureza de 99%);
- Complexo Amoniacal (NH₄H₂NbOC₂O₄.3(H₂O), CBMM, com 28,8 de Nb₂O₅ em sua composição);
- Etilenoglicol (C₂H₆O₂, Merck, pureza de 99,5%);
- Ácido cítrico (H₃C₆H₅O₇, Vetec, pureza de 99,5%);

A Tabela 4 resume as quantidades dos precursores utilizados na preparação das resinas para obtenção dos filmes de PMN. Nesta tabela vê-se que foram preparadas diversas resinas poliméricas, deste estequiométrica até elevadas quantidades de excessos de PbO e MgO.

Dados da Resina	Precursores utilizados na preparação das resinas							
Código	MgO	C.A.	PbO	Ác. cítrico	Etilenoglicol			
resina	(gramas)	(gramas)	(gramas)	(gramas)	(ml)			
R1	0,0208	0.3681	0,3431	5,2058	5,6			
R2	0,0248	0.3681	0,3774	5,2058	5,6			
R3	0,0208	0.3681	0,3774	5,2058	5,6			
R4	0,0208	0.3681	0,3774	5,2058	5,6			
R5	0,0208	0.3681	0,6861	5,2058	5,6			
R6	0,0208	0.3681	1,0293	5,2058	5,6			
R7	0,0208	0.3681	1,3724	5,2058	5,6			
R8	0,0416	0.3681	0,6861	5,2058	5,6			
R9	0,0416	0.3681	1,0293	5,2058	5,6			
R10	0,0416	0.3681	1,3724	5,2058	5,6			
R11	0,0624	0.3681	0,6861	5,2058	5,6			
R12	0,0624	0.3681	1,0293	5,2058	5,6			
R13	0,0624	0.3681	1,3724	5,2058	5,6			

Tabela 4: Quantidades dos precursores utilizados na preparação da resina polimérica utilizada para a obtenção de filmes finos de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN).

Т

Inicialmente, as quantidades estequiométricas de óxido de magnésio e óxido de chumbo foram previamente dissolvidas em solução aquosa de acido nítrico (HNO₃, Dinâmica, pureza de 65%), a aproximadamente 50°C, sobre constante agitação, durante 30 minutos. Após a homogeneização, adicionou-se ácido cítrico à solução aquosa, para formação dos quelatos metálicos. Em seguida, com a adição de oxalato de nióbio à solução fez-se necessário a introdução de uma base (para neutralizar o pH da solução, uma vez que o oxalato de nióbio se dissolve em pH neutro). A temperatura foi elevada à 95°C e adicionou-se

etilenoglicol para a reação de polimerização da resina. O aquecimento foi mantido por 30 minutos e neste período controlou-se a viscosidade da resina com adição de água deionizada.

A obtenção de uma resina sem adição de bases a solução precursora foi realizada conforme procedimento descrito acima. Entretanto, após a formação dos quelatos metálicos não adicionou-se à solução as bases para elevação do pH.

As resinas nas quais foi corrigido o pH mantiveram-se estáveis durante todo o desenvolvimento do projeto. Por outro lado, a resina sem adição de bases manteve-se estável por um curto período, impossibilitando a reprodutibilidade da preparação de filmes de PMN utilizando-se desta resina. Algumas propriedades físicas e químicas destas resinas estão apresentadas na Tabela 5.

Tipo	Dados da Resina	Propriedades das resinas						
de resina	Código resinas	pН	Base utilizada	Viscosidade à temp. ambiente (cP)	Concentração (g/ml)	Cor/Aspecto		
	R1,2,5,6,7,8,	72	Etileno*	670.0	0.025	Marron		
	9,10,11,12,13	1.2	diamina	070.0	0.025	Transparente		
DMN	R4	7.0	Hidróxido de	672 5	0.025	Marron		
PIVIN		7.0	amônio**	072.5	0.023	Transparente		
	R3	22		675.0	0.025	Incolor		
		2.3	-	075.0	0.023	Transparente		

Tabela 5: Propriedades físicas e químicas das resinas precursoras de PMN preparadas através do método MPO.

* $C_2H_8N_2$, Vetec, pureza de 98,0%.

**NH₄OH, Vetec, pureza de 98,0%

8.1.2.2. Resina de PbTiO₃ (PT)

A síntese da fase precursora PbTiO₃ (PT) foi realizada considerando o procedimento MPO para a produção das resinas precursoras. Os cálculos estequiométricos foram realizados para obtenção de 1 grama do material, sendo que 2% da resina representam à parte metálica e 90% de polímero. A razão ácido cítrico/etilenoglicol foi de 50/50 (em número de mol), e os precursores utilizados foram:

- Etilenoglicol (C₂H₆O₂, Merck, pureza de 99,5%);
- Ácido cítrico ($H_3C_6H_5O_7$ H_2O , Vetec, pureza de 99,5%);
- Isopropóxido de Titânio IV (C₁₂H₂₈O₄Ti, Fluka, pureza de 99,97%);
- Óxido de Chumbo (PbO, CAAL, pureza de 99%);

A Tabela 6 resume as quantidades dos precursores utilizados na preparação das resinas para obtenção dos filmes de PT. Nesta tabela vê-se que foram preparadas três resinas poliméricas com 10 mol% de excesso de PbO.

Tabela 6: Quantidades dos precursores utilizados na preparação da resina polimérica utilizada para a obtenção de filmes finos de PbTiO₃ (PT).

Dados da Resina	Precursores utilizados na preparação das resinas							
Código resina	Isopropóxido de Titânio – IV (ml)	PbO (gramas)	Ác. cítrico (gramas)	Etilenoglicol (ml)				
PT1	0,5	0,3774	18,9080	5,1				
PT2	0,5	0,3774	18,9080	5,1				
PT3	0,5	0,3774	18,9080	5,1				

Inicialmente, isopropóxido de Titânio IV foi dissolvido em uma solução contendo álcool isopropílico (C₃H₈O, Vetec) e acido cítrico, a aproximadamente 50°C, sobre constante agitação. Após a dissolulção e homogeinização do isopropóxido de Titânio IV, a temperatura da solução foi elevada à 80°C para troca de álcool por água deionizada. A seguir foi adicionado óxido de chumbo a solução aquosa à aproximadamente 50°C, mantendo a solução por 30 minutos sobre constante agitação. A seguir, a temperatura foi elevada a 95°C, para formação dos quelatos metálicos, e mantida neste patamar por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol a solução para a reação de polimerização da resina. O aquecimento foi mantido por 10 minutos e, neste período, controlou-se a viscosidade da resina com adição de água deionizada.

A obtenção das resinas para estudo da influência da adição de bases ao polimero precursos dos ions metálicos foi realizada conforme procedimento descrito acima. Entretanto, após a formação dos quelatos metalicos adicionou-se a solução as bases etileno diamina $(C_2H_8N_2, VETEC, pureza de 98,0\%)$ e hidróxido de amônio (NH₄OH, Vetec, pureza de 98,0%).

Estas resinas mantiveram-se estáveis durante todo o desenvolvimento dessa fase do projeto. Algumas propriedades físicas e químicas destas resinas estão apresentadas na Tabela 7.

Tipo de	Dados da Resina	Propriedades das resinas							
resina	Código resina	pН	Base utilizada	Viscosidade à temp. ambiente (cP)	Concentração (g/ml)	Cor/Aspecto			
	PT1	1.9	-	669.0	0.025	Marron Transparente			
РТ	PT2	7.5	Etileno diamina	670.5	0.025	Marron Transparente			
Ť	PT3	6.8	Hidróxido de amônio	672.0	0.025	Incolor Transparente			

8.2. SÍNTESE DOS FILMES

A síntese dos filmes consiste nas etapas de limpeza dos substratos, deposição das resinas nos substratos, remoção de material orgânico e finalmente tratamentos térmicos para a cristalização da fase desejada. Os filmes finos foram depositados sobre os substratos de Si(100).

8.2.1. Limpeza dos substratos

Sem dúvida, um dos processos mais importantes na obtenção de filmes finos é a limpeza dos substratos. Se o substrato não estiver devidamente livre de sujeiras e impurezas o filme não terá boa qualidade. A seguir são apresentadas as etapas para a limpeza dos substratos.

Primeira etapa: Este processo tem por objetivo remover os resíduos indesejáveis devido ao seu manuseio. Inicialmente os substratos foram colocados em um becker em uma proporção 50/50 de água deionizada e detergente neutro e aquecidos durante 30 minutos à uma temperatura de aproximadamente 90°C.

Segunda etapa: O becker com os substratos foi colocado em um aparelho de ultrasom (ODONTOBRAS, modelo Ultrasonic Cleaner T-14) por aproximadamente 12 minutos, para uma melhor otimização na limpeza dos substratos.

<u>Terceira etapa</u>: Os substratos foram retirados do ultrasom e enxaguados com água deionizada. Repetiu-se a primeira e segunda etapa três vezes, para que o substrato tenha uma boa aderência da resina polimérica. Em seguida foram guardados em uma placa de petry com água deionizada, para que ficassem protegidas das impurezas do ar. Assim, os substratos estão prontos para deposição.

8.2.2. Processo de deposição dos filmes

Neste trabalho, os filmes finos foram obtidos através da técnica de deposição por *spin-coating* (rotação). Tal técnica consiste na deposição de filmes através de uma rotação controlada, garantindo assim um espalhamento uniforme da solução precursora sobre toda a superfície do substrato. O método MPO aliado a esta técnica viabiliza multideposições das resinas precursoras, possibilitando um maior controle da espessura dos filmes. Os detalhes da deposição são os seguintes:

Primeiro passo: Após a limpeza da superfície, o substrato está pronto para a deposição. Inicialmente, para remoção de resíduos de água gotejou-se álcool isopropílico (C_3H_8O , Vetec) e acionou-se o *spinner* (Headway PWM 32) para evaporação do mesmo. Em seguida, espalhou-se uma fina camada da resina sobre o substrato e acionou-se o *spinner*. O filme foi submetido a uma rotação de 4000 rpm por 30 segundos, no qual enpregou-se uma aceleração e desaceleração uniforme do *spinner*. Em seguida, retirou-se o substrato da base e o colocou sob uma chapa quente a 300°C por uma hora, para remoção prévia de compostos orgânicos e água.

Segundo passo: O filme foi levado a um forno de resistência (EDG 1800), com rampa de 5°C por minuto e um patamar de 400°C por 12 horas, garantindo assim a remoção da parte orgânica e a obtenção de um filme amorfo.

Terceiro passo: Para se obter filmes com multicamadas repetiu-se o primeiro e o segundo passo.

Quarto passo: Este passo consiste na cristalização da fase desejada. Neste trabalho, os filmes foram cristalizados a diferentes temperaturas, como descrito a seguir.

8.2.3. Cristalização dos filmes

Os filmes foram depositados a partir das resinas precursoras, descritas na seção 6, e foram cristalizados em diferentes condições. As tabelas 8 e 9 apresentam um resumo das condições de preparação dos filmes que foram estudados deste trabalho. Os filmes foram depositados sobre substratos de Si(100) e os processos de cristalização e tratamento térmico para remoção de material orgânico foram realizados em um forno de resistência EDG 1800 com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Material	Código amostra	Código resina	Número de deposições	Tratamento Térmico (remoção de orgânico)	Condições de cristalização
	MN1	A1	3	400°C/12 hs	500°C/1h
	MN2	A1	3	400°C/12 hs	600°C/1h
	MN3	A1	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	MN4	A2	3	400°C/12 hs	500°C/1h
$MgNb_2O_6(MN)$	MN5	A2	3	400°C/12 hs	600°C/1h
	MN6	A2	3	400°C/12 hs	700°C/1h

Tabela 8: Resumo das condições empregadas para a cristalização dos filmes preparados via rota da Columbita.

	MN7	A3	3	400°C/12 hs	500°C/1h
	MN8	A3	3	400°C/12 hs	600°C/1h
	MN9	A3	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	PMN1	A1	3 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
	-	P1	3 – PbO	400°C/12 hs	700°C/1h
	PMN2	A2	3 – MN	400°C/12 hs	700°C/11
	-	P1	3 – PbO	400°C/12 hs	700°C/1ł
	PMN3	A3	3 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
	-	P2	3 – PbO	400°C/12 hs	500°C/11
	PMN4	A2	3 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
	-	P2	3 – PbO	400°C/12 hs	600°C/1h
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	PMN5	A2	3 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
(PMN)	-	P2	3 – PbO	400°C/12 hs	700°C/1ł
	PMN6	A2	2 – MN	400°C/4 hs	700°C/11
	-	P2	4 – PbO	400°C/4 hs	700°C/11
	PMN7	A2	2 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
	-	P2	4 – PbO	400°C/12 hs	700°C/11
	PMN8	A2	2 – MN	400°C/12 hs	700°C/11
	-	P2	4 – PbO	400°C/12 hs	700°C/11
	PMN11	A2	1 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
		P2	1 – PbO	400°C/12 hs	700°C/1h
	PMN12	A2	1 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
	-	P2	2 – PbO	400°C/12 hs	700°C/11
	PMN13	A2	1 – MN	400°C/12 hs	700°C/11
		P2	3 – PbO	400°C/12 hs	700°C/1h
	PMN14	A2	1 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
		P2	4 – PbO	400°C/12 hs	700°C/1h
	PMN15	A2	1 – MN	400°C/12 hs	700°C/1h
		P2	5 – PbO	400°C/12 hs	700°C/1h
				1	

Material	Código	Código	Número	Tratamento	Condições de
	amostra	resina	de	Térmico	cristalização
			Deposições	(remoção de	
				orgânico)	
	CPT1	PT1	3	400°C/12hs	700°C/1h
$PbTiO_3(PT)$	CPT2	PT2	3	400°C/12hs	700°C/1h
	CPT3	PT3	3	400°C/12hs	700°C/1h
	CPMN1	R1	3	400°C/12 hs	400°C/1h
	CPMN2	R1	3	400°C/12 hs	500°C/1h
	CPMN3	R1	3	400°C/12 hs	600°C/1h
	CPMN4	R1	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN5	R1	1	400°C/12 hs	700°C/1h
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	CPMN6	R1	2	400°C/12 hs	700°C/1h
(PMN)	CPMN7	R1	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN8	R2	3	400°C/12 hs	700°C/30min
	CPMN9	R2	3	400°C/12 hs	700°C/10min
	CPMN10	R2	3	400°C/12 hs	700°C/5min
	CPMN11	R5	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN12	R6	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN13	R7	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN14	R8	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN15	R9	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN16	R10	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN17	R11	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN18	R12	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN19	R13	3	400°C/12 hs	700°C/1h
	CPMN20	R13	3	400°C/12 hs	800°C/30s
	CPMN21	R13	3	400°C/12 hs	800°C/3h
	CPMN22	R13	3	400°C/12 hs	800°C/6h
	CPMN23	R13	3	400°C/12 hs	800°C/12h

Tabela 9: Resumo das condições empregadas para a cristalização dos filmes preparados pelo método MPO.

CPMN24	R13	3	400°C/12 hs	800°C/24h
CPMN25	R3	3	400°C/12 hs	700°C/1h
CPMN26	R1	3	400°C/12 hs	700°C/1h
CPMN27	R4	3	400°C/12 hs	700°C/1h

9. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste projeto, para as duas diferentes rotas de síntese utilizados na preparação dos filmes de PMN. Os difratogramas das amostras foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um difratômetro de raios-X modelo Rigaku DMAXB, com radiação CuKa e modo contínuo com velocidade de varredura de 0,5° /min e com passos de 0,02°. As análises qualitativas das fases foram estudadas utilizando-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). O estudo quantitativo de fases, bem como o refinamento dos parâmetros de cela unitária, posições atômicas, entre outros parâmetros, foram obtidos utilizando-se o método de refinamentos Rietveld⁵⁴, através do pacote de programas GSAS/EXPGUI⁵⁵ desenvolvido por Brian Tobby. Os parâmetros de qualidade dos refinamentos estão um pouco acima do aceitável (Rwp<20%), como será apresentado adiante, praticamente em todos os difratogramas deste trabalho. Isto se deve ao fato de que a contagem obtida nos difratogramas está muito baixa, devido à espessura reduzida dos filmes, gerando uma quantidade de ruído muito alta, fato que influência na qualidade dos refinamentos. Os difratogramas ilustrados apresentam os resultados experimentais (pontilhados), o ajuste realizado (linha continua sobre a pontilhada) e o resíduo, ou seja, a diferença entre experimental e ajuste (linha continua na parte de baixo de cada figura). As análises por Espectroscopia no Infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrômetro FT-IR "NICOLET" NEXUS 670, na faixa espectral de 4000-400cm⁻¹, resolução de 4cm⁻¹, com velocidade de 0,6329 e 64 varreduras. As imagnes topográficas dos filmes foram obtidas utilizando-se um FEG-MEV – Zeiss, modelo Supra 35, com resolução de até 200nm e potencial de 1.93KV. Neste trabalho empregou-se a detecção de elétrons secundários para o estudo da morfologia das amostras.

9.1. Estudo das resinas precursoras por Espectroscopia no Infravermelho

A estabilização da fase PMN está intimamente associada ao processo de síntese utilizado na preparação dos filmes. O método químico MPO, desenvolvido recentemente para a síntese filmes finos ferroelétricos, mostrou-se eficaz na produção de materiais tais como Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) e Titanato de Chumbo (PT). Entretanto, a literatura não reporta nenhum estudo sobre o processo de síntese de filmes de PMN por tal método. Dessa forma, frente à dificuldade enfrentada na fase inicial do projeto para a estabilização da fase PMN fez-se necessário um estudo mais detalhado do processo de decomposição da resina polimérica, uma vez que tal processo é fundamental na preparação dos filmes. Outro motivo é o fato de que as resinas poliméricas preparadas neste projeto apresentam uma modificação, a introdução de bases a solução, se comparada ao processo de decomposição das resinas poliméricas precursoras, podendo contribuir assim para uma melhor compreensão da cinética de cristalização dos filmes finos.

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas em filmes das resinas poliméricas submetidas a diferentes tratamentos térmicos e preparadas sem e com a adição de bases. Para fins de comparação, resinas de PMN e PT foram preparadas sem adição de bases (PTA e PMNA), com adição da base etileno diamina (PTE e PMNE) e hidróxido de amônio (PTH e PMNH) e uma solução padrão (resina de ácido cítrico e etilenoglicol) . Os espectros de infravermelho dos filmes de resina a temperatura ambiente (Figura 12) e tratados termicamente a 100 (Figura 13), 200 (Figura 14), 300 (Figura 15), 350 (Figura 16) e 400°C (Figura 17) por doze horas são ilustrados a seguir. Tais filmes foram preparados sobre substrato Si(100) com 3 deposições de das resinas com 10mol% de excesso de PbO.



Figura 12: Espectros no infravermelho dos filmes das resinas poliméricas padrão, PMN e PT a temperatura ambiente. As resinas foram preparadas sem adição de bases (PTA e PMNA), com adição da base etileno diamina (PTE e PMNE) e hidróxido de amônio (PTH e PMNH) e uma solução padrão (resina de ácido cítrico e etilenoglicol).



Figura 13: Espectros no infravermelho dos filmes das resinas poliméricas de PMN e PT após tratamento térmico a 100°C/12horas para remoção de material orgânico. As resinas foram preparadas sem adição de bases (PTA e PMNA), com adição da base etileno diamina (PTE e PMNE) e hidróxido de amônio (PTH e PMNH).



Figura 14: Espectros no infravermelho dos filmes das resinas poliméricas de PMN e PT após tratamento térmico a 200°C/12horas para remoção de material orgânico. As resinas foram preparadas sem adição de bases (PTA e PMNA), com adição da base etileno diamina (PTE e PMNE) e hidróxido de amônio (PTH e PMNH).



Figura 15: Espectros no infravermelho dos filmes das resinas poliméricas de PMN e PT após tratamento térmico a 300°C/12horas para remoção de material orgânico. As resinas foram preparadas sem adição de bases (PTA e PMNA), com adição da base etileno diamina (PTE e PMNE) e hidróxido de amônio (PTH e PMNH).



Figura 16: Espectros no infravermelho dos filmes das resinas poliméricas de PMN e PT após tratamento térmico a 350°C/12horas para remoção de material orgânico. As resinas foram preparadas sem adição de bases (PTA e PMNA), com adição da base etileno diamina (PTE e PMNE) e hidróxido de amônio (PTH e PMNH).



Figura 17: Espectros no infravermelho dos filmes das resinas poliméricas de PMN e PT após tratamento térmico a 400°C/12horas para remoção de material orgânico. As resinas foram preparadas sem adição de bases (PTA e PMNA), com adição da base etileno diamina (PTE e PMNE) e hidróxido de amônio (PTH e PMNH).

Analisando os espectros pode-se dizer que as resinas de PMN e PT apresentam composições químicas semelhantes. Entretanto quando comparam-se os espectros das resinas com adição das bases e sem adição das bases nota-se um nítida diferença. Nas resinas no qual foram feitas adições de bases se nota claramente bandas de absorção, entre 3600 e 2500cm⁻¹, de grupos NH, NH₂, NH₃ e NH₄ provenientes das bases introduzidas a solução e do oxalato de nióbio, no caso das resinas de PMN. As demais bandas de absorção de ambas as resinas são bem semelhantes, fato que indica que tais polímeros tiveram sua composição alterada, mas manteve-se parte da sua estrutura original (Figura 18). O método MPO é baseado principalmente na formação de quelatos metálicos, proveniente da reação entre o ácido cítrico e um metal em solução, e na posterior reação de poliesterificação deste quelato com etilenoglicol originando assim um polímero. Entretanto, na preparação das resinas poliméricas com adição das bases hidróxido de amônio e etileno diamina, para que se obtivesse uma solução mais estável, há a introdução de grupos aminas e amidas a reação. Logo, quando ocorre a reação de polimerização tem-se a concorrência entre os grupos hidroxilas provenientes do etilenoglicol e grupos aminas e amidas provenientes das bases, para ligação com o grupo carboxila do ácido cítrico, devido a suas diferentes basicidades, formando assim o polímero final. Assim pode-se propor uma reação de formação de polímero baseado na mistura de poliésteres e poliamidas⁵⁸, conforme apresentado na Figura 18:


Figura 18: Proposta de reações e composições químicas dos polímeros formados no processo de obtenção das resinas poliméricas pelo Método dos Precursores Óxidos desenvolvidas neste projeto.

Nestes resultados nota-se ainda que a resina ácida de PMN apresenta as mesmas bandas de absorção que aparece nas resinas no qual foram introduzidas bases. Entretanto, estas são menos intensas que as bandas observadas nas resinas básicas. Isso se deve ao precursor oxalato de nióbio, que tem em sua composição grupos aminas, de forma que se comparado os espectros das resinas acidas de PT e PMN não nota-se a presença de tais bandas nas resinas de PT, fato que reforça tal hipótese. De forma geral, as principais diferenças na composição química das resinas poliméricas estão associadas a presença de grupos amina e amida, provenientes na sua maior parte das bases adicionadas a solução, ao longo de todo a estrutura do polímero. A Tabela 10 apresenta algumas bandas de absorção presentes nos espectros no infravermelho dos filmes das resinas de PMN e PT.

Tabela	10: Descrição	das bandas de	absorção j	presentes nos	s espectros	no infravermelh	o dos filmes	das	resina	de
PMN e	PT ^{59,60} .									

Número de onda	Espécie	Tipo de vibração
3580 cm^{-1}	NH ₂ aminas/amidas	Estiramento N-H
3500 cm ⁻¹	Não identificada	Não identificada
3380 cm^{-1}	NH amida secundária	Estiramento N-H
$3050 - 2850 \text{ cm}^{-1}$	NH ₃ aminas/amidas	Estiramento N-H
2480 cm^{-1}	Não identificada	Não identificada
2350 cm^{-1}	CO ₂	C-O-C
2150 cm^{-1}	Não identificada	Não identificada
1950 cm ⁻¹	Não identificada	Não identificada
1780 cm^{-1}	Lactonas	Estiramento C=O
1720 cm ⁻¹	Ácidos carboxílicos	Estiramento C=O
1650 cm ⁻¹	Amidas primárias	Estiramento C=O
1580 cm ⁻¹	Sais de ácidos carboxílicos	Estiramento assimétrico
		COO
1450 cm^{-1}	CH ₂ em compostos	Deformação assimétrica
	alifáticos	CH ₂
1210 cm^{-1}	Éster, lactonas	Estiramento assimétrico C-
		O-C
1090 - 1040 cm ⁻¹	Aminas primárias alifáticas	Estiramento C-N
	$(C-NH_2)$	
950 - 860 cm ⁻¹	Ácidos carboxílicos	Deformação do H ligado a
		C-0
$790 - 640 \text{cm}^{-1}$	Álcoois	Estiramento C-OH
500cm ⁻¹	Ligação Metal/Oxigênio	Estiramento M-O

Na decomposição das diferentes resinas nota-se que para temperaturas inferiores a 300°C não se vê alterações na estrutura do polímero, ou seja, a decomposição de ambas resinas é bem semelhante. Entretanto a 300°C inicia-se a decomposição das resinas ácida e com adição de hidróxido, mas não se nota nenhuma alteração na estrutura da resina com adição de etileno diamina. A decomposição mais efetiva das resinas ácida e com adição de hidróxido se dá a 350°C, enquanto a decomposição da resina com adição de etileno diamina se dá a 400°C, fato que pode influenciar na cristalização dos filmes uma vez que a temperatura inicial para reação e cristalização da fase desejada esta intimamente relacionada com a decomposição efetiva do polímero. A diferença na decomposição de ambas resinas pode ser atribuda a diferença na estrutura do polímero e na composição química de ambos, ou seja, pode-se dizer que as resinas com adição de bases, constituídas de um polímero baseado na mistura de poliésteres e poliamidas, apresentam uma decomposição diferente da apresentada pelas resinas àcidas, constituída basicamente de poliésteres. Entretanto, a própria resina no qual foi adicionado hidróxido de amônio se decompõe diferente da resina preparada com etileno diamina, fato que pode estar relacionado à diferença na quantidade de poliésteres, presente em maior quantidade na resina no qual foi adicionado hidróxido de amônio, e poliamidas, presente em maior quantidade na resina no qual foi adicionado etileno diamina, que compõem a estrutura do polímero final.

A fim de se avaliar tal influência na formação das diferentes estruturas perovskitas PMN e PT, os filmes foram cristalizados a 700°C por uma hora. Os difratogramas estão ilustrados na Figura 19.



Figura 19: Difratogramas de raios-X dos filmes de PMN e PT, com excesso de 10 mol% de PbO. Esses filmes foram obtidos pelo método MPO com 3 deposições sobre Si(100) e cristalizados a 700°C por uma hora. Os filmes foram depositados sem adição de base (CPMN25 e CPT1) e com adição das bases etileno diamina (CPMN26 e CPT2) e hidróxido de amonio (CPMN27 e CPT3). Nesta figura os índices (hkl) representam a fase PbTiO₃, e os símbolos (θ) e (ϕ) representam as fases PbO e Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}, respectivamente.

Se comparar os resultados para os filmes de PMN preparados pelas resina com e sem a adição de bases ao polímero não nota-se nenhuma diferença na estrutura cristalina formada, fato que pode sugerir que para o caso de filmes de PMN a adição de bases ao polimero não altera em nada a cinética de cristalização desta fase, uma vez que resultados, apresentados na seção 9.3., indicam o início da cristalização da fase PMN a 400°C. Entretanto, os resultados para os filmes de PT mostram que a adição de etileno diamina a esta resina pode influenciar na formação desta fase, fato que pode ser atribuido a mudança na temperatura final de decomposição desta resina, uma vez que a literatura reporta que o início da cristalização da fase PT se dá a 400°C^{61,62}. Vale destacar que os resultados para os filmes de PT, preparados com resina sem adição de bases e com adição de hidroxido de amonio, mostram que o método MPO é eficaz na preparação de filmes ultrafinos monofásicos de PbTiO₃. De forma geral, estes resultados sugerem que o processo de decomposição e as diferentes composições químicas para as resinas de PMN não influenciam na formação da fase PMN, sugerindo assim que a dificuldade na obtenção de filmes livre de fases pirocloro deve estar diretamente relacionado a outros parâmetros da cinética de cristalização deste material.

9.2. Caracterização estrutural

9.2.1. Rota da Columbita

A síntese de materiais com estrutura perovskita tem sido intensamente estudada por vários métodos, dentre os quais se destaca o método Pechini^{49,50,}. Porém, a síntese da fase MgNb₂O₆ até o momento não tem sido alvo de estudos na forma de filmes finos. Dada as circunstâncias, este trabalho teve a função de verificar a evolução desta fase em função do excesso de MgO, como preparação para contribuição na formação da fase perovskita PMN, e a evolução da fase PMN em função da deposição dos filmes de PbO.

A síntese na fase $MgNb_2O_6$ (MN), livre de fases secundárias, consiste na primeira etapa a ser vencida na tentativa de se obter filmes de PMN, via rota da *Columbita*, livre de fases pirocloro. Estudos sugerem que a cristalização monofásica de MN influência diretamente na cristalização monofásica de PMN. Neste trabalho o estudo por Difração de Raio-X (DRX) foi realizado para permitir um maior conhecimento da estrutura cristalina dos filmes. Os filmes foram preparados sobre substratos Si(100) com três deposições das resinas precursoras e cristalizados a diferentes temperaturas. Com base em trabalhos reportados na literatura, que sugerem que a formação da fase MgNb₂O₆ depende da adição de MgO à estequiometria, um estudo sistemático em função da adição de excesso de MgO à estequiometria e da temperatura de cristalização foi realizado para verificar a influência de ambos parâmetros na cristalização de filmes de MN. Os filmes foram preparados via rota da *Columbita* estequiométricamente (MN1, 2 e 3) e com a adição de 20 mol% e 40 mol% de excessos de MgO à estequiometria. Os filmes foram depositados sob substratos Si(100) e cristalizados a 500°C (MN1, 4 e 7), 600°C (MN2, 5 e 8), 700°C (MN3, 6 e 9) por 1 hora. A Figura 20 ilustra o estudo realizado em função da temperatura de cristalização para estabilização da fase MgNb₂O₆. Os difratogramas de raios-X ilustraram os filmes finos de MgNb₂O₆ preparados com a adição 40 mol% de excesso de MgO à estequiometria e cristalizados a 500°C (MN7), 600°C (MN8), 700°C (MN9) por 1 hora.



Figura 20: Difratogramas de raios-X dos filmes de MgNb₂O₆ com 40 mol% de excessos de MgO. Esses filmes foram obtidos via rota da *Columbita* com 3 deposições sobre Si(100) e cristalizados a 500°C (MN7), 600°C (MN8), 700°C (MN9) por uma hora. Nesta figura os índices (hkl) representam a fase MgNb₂O₆ e o símbolo (ψ) representa um pico de Silício, relativo ao substrato.

No conjunto de filmes cristalizado a 500°C/1h é observada a presença de uma banda larga em $20^{\circ} \le 2\theta \le 30^{\circ}$, característica de um material amorfo. A medida que a temperatura de cristalização é elevada para 600°C e 700°C, há a formação da fase esperada, como ilustra a Figura 20. Com base nos picos indexados essa fase refere-se a fase $MgNb_2O_6$ (MN), considerando o cartão de identificação JCPDS (33-0875). Entretanto, no conjunto de filmes no qual a estequiometria não foi corrigida ou foi adicionado apenas 20 mol% de MgO nota-se a formação de uma fase secundária incompleta de Nb₂O₅ (JCPDS 27-1003). Ou seja, o aumento da temperatura de cristalização dos filmes, para 600°C e 700°C, contribui para um aumento na quantidade de fase Nb2O5 formada, mesmo com a correção de 20 mol% de MgO na estequiometria. Entretanto, para os filmes corrigidos com 40 mol% de MgO não se nota o aparecimento desta fase secundária. Logo, o aumento da temperatura de cristalização dos filmes esta relacionado à presença fase Nb2O5 nos filmes, pois contribui para a deficiência de MgO na estequiometria devido à sublimação do mesmo. Tais resultados indicam ainda que a cristalização da fase MN inicia-se a temperaturas superiores a 500°C e se torna mais efetiva a temperaturas superiores a 600°C. A Figura 21 ilustra os resultados dos refinamentos da estrutura cristalina dos filmes de MN realizados utilizando-se o método Rietveld. Os filmes foram preparados estequiométricamente e com a adição de 20 e 40 mol% de excessos de MgO à estequiometria e a estabilização da fase cristalina $MgNb_2O_6$ se deu a 600°C e 700°C por 1 hora.



Figura 21: Percentual de fases cristalizadas nos filmes de MN, obtidos por refinamentos pelo método Rietveld. Os filmes foram preparados estequiométricamente e com a adição de 20 e 40 mol% de excessos de MgO a estequiometria. A estabilização da fase cristalina MgNb₂O₆ se deu a 600°C e 700°C por 1 hora.

Os resultados obtidos pelo método de refinamento Rietveld apontam para a presença de até 13% de fase Nb₂O₅ nos filmes no qual a estequiometria não foi corrigida. As quantidades de Nb₂O₅ encontradas nestes filmes são relativamente altas e podem influenciar na formação da fase PMN. Os resultados das amostras preparadas com 40 mol% de excesso de MgO indicam que a fase Nb₂O₅ foi suprimida nestes filmes, ou seja, esses resultados indicam que a adição de 40 mol% de MgO a estequiometria é suficiente para a obtenção de filmes monofásicos de MN. Além disso, os resultados dos parâmetros de rede (Tabela 11) estão muito próximos dos reportados na literatura⁶³ (a = 14,1871(Å), b = 5,6996 (Å) e c = 5,0334(Å)). Portanto, a adição de excessos de MgO está diretamente relacionado, ou melhor, é o principal parâmetro a ser considerado na cristalização monofásica de filmes de MN.

	А	valiação c	lo	Da	ados	Parâmetros de rede		
Amos	R	efinament	0	Cristal	ográficos	(Å)		
-tras				Den	sidade			
	R _{wp}	Rexp	χ^2	(g/	cm^3)	MN	Nb_2O_5	
		· 1		MN	Nb_2O_5	(a≠b≠c)	(a≠b≠c)	
						a=14.130841	a=13.341863	
MN2	39.88	26.48	1.506	5.022	4.730	b=5.670407	b=5.467468	
						c= 5.053696	c= 5.418838	
						a=14.175221	a=12.683399	
MN3	45.03	28.37	1.587	5.000	5.313	b=5.704044	b=5.524693	
						c= 5.030720	c= 4.864274	
						a=14.149076	a=12.077215	
MN5	31.94	23.23	1.375	5.017	5.542	b=5.665771	b=5.396563	
						c= 5.054982	c= 4.819284	
						a=14.147779	a=13.052732	
MN6	35.32	22.09	1.599	4.996	5.018	b=5.684855	b=5.611767	
						c= 5.060279	c= 4.972719	
						a=14.187749		
MN8	27.28	18.56	1.470	4.997	-	b=5.697215	-	
						c= 5.038766		
						a=14.179452		
MN9	32.86	.86 19.74	1.665	4.992	-	b=5.701396	-	
						c= 5.032296		

Tabela 11: Parâmetros estruturais e de qualidade refinados considerando as fases ortorrômbica do MgNb₂O₆ (MN) e monoclínica do Nb₂O₅.

Dessa forma pode-se propor uma adaptação do modelo de reação de Swartz para explicar a obtenção destes filmes monofásicos de MN:

25 50000

$$MgO + Nb_2O_5 \rightarrow sem reação (Equação 13)$$

$$550-700^{\circ}C$$

$$MgO + Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6 + Nb_2O_5 (Equação 14)$$

$$Modelo de Swartz \qquad 550-700^{\circ}C$$

$$MgNb_2O_6 + Nb_2O_5 + MgO \rightarrow MgNb_2O_6 (Equação 15)$$

$$Excessos$$

A reação inicial nestes filmes ocorre de acordo com o modelo de reação proposto por Swartz^{34,34}, ou seja, a fase MN é o principal produto do estágio inicial das reações entre os óxidos precusores, isso devido à reação direta entre o Nb₂O₅ e o MgO. Entretanto, para este caso ocorre a formação indesejável da fase secundária Nb₂O₅ em coexistência com a fase MN, que supõe-se estar relacionada à sublimação de MgO. Assim, a adição de excessos de MgO a estequiometria compensa a sublimação do mesmo, fazendo com que a reação entre a fase Nb₂O₅, que anteriormente aparecia como subproduto da reação, com os excessos de MgO adicionados a reação promova a supressão desta fase secundária e a estabilização da fase MN. De forma geral, os resultados indicam que a estabilização da fase MN segue o modelo de reação de Swartz e está intimamente relacionada à falta de MgO na estequiometria, devido a sublimação do mesmo durante o processo de cristalização do filmes. A Figura 22 ilustra a evolução da cinética de cristalização da fase MN frente à adição de excessos de MgO a estequiometria.

82



Figura 22: Evolução dos filmes de MN preparados sobre Si(100) com 3 deposições de MN. Os filmes foram preparados estequiométricamente (MN3) e com um excesso de 20 mol% (MN6) e 40 mol% (MN9) de MgO e cristalizados a 700°C por uma hora. Nesta figura os índices (hkl) representa a fase MgNb₂O₆ e os símbolos (*) e (ψ) representam as fases Nb₂O₅ e um pico de Silício relativo ao substrato, respectivamente.

Após a estabilização da fase MN foram realizados os primeiros ensaios na tentativa de se obter filmes finos de PMN. Os primeiros filmes foram depositados sobre substrato Si(100) por *spin coating* a 4000 rpm por 30s, com posterior tratamento térmico de 400°C por 12 horas, para remoção da material orgânico. Os filmes foram preparados com 3 deposições de MN, e cristalizados a 700°C por 1 hora. Em seguida, após cristalização da fase MN, na tentativa de se obter a fase PMN foram feitas 3 deposições de filmes da resina de PbO. Finalmente os filmes foram cristalizados a 700°C por 1 hora.

Com o procedimento descrito acima, esperava-se a cristalização da fase perovskita verificou-se $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3.$ No entanto, formação da fase pirocloro а Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5} [JCPDS (82-0338)] e da fase MgNb₂O₆ (MN) [JCPDS (33-0875)]. A Figura 23 ilustra os resultados de percentual de fases obtidas pelo método Rietveld dos filmes preparados visando à cristalização da fase PMN. Os resultados de DRX dos filmes não deram os resultados que se esperava, ou seja, não foram obtidos filmes de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Alguns trabalhos reportados na literatura mostram que a formação da fase PMN depende da síntese prévia da fase MN livre de fases secundárias. Entretanto, nesse ensaio os filmes PMN1 e PMN2 apresentaram fases secundárias Nb₂O₅ na cristalização inicial da fase MN, fato que pode ter influenciado na formação da PMN. Entretanto o filme PMN3 preparado com 40mol% de excesso de MgO, que inicialmente apresentava apenas a fase MN, também apresentou a cristalização de uma fase pirocloro e da fase MN. Fato que sugere que além da cristalização prévia da fase MN, livre de fases secundárias, outros fatores também influenciam na cristalização de filmes de PMN. De forma geral, tais resultados indicam que com o aumento do excesso de MgO na estequiometria há uma maior formação da fase pirocloro e não da fase PMN, fato inicialmente atribuído a deficiência de PbO, devido sublimação do mesmo.



Figura 23: Percentual de fases cristalizadas nas amostras obtidas via rota da *Coluimbita* preparados sobre Si(100) com 3 deposições de MN, estequiométrico (PMN1) e com 20 (PMN2) e 40 (PMN3) mol% de excesso de MgO e 3 deposições de PbO estequiométrico, cristalizados a 700°C por uma hora.

Os resultados dos parâmetros estruturais refinados, considerando as fases cúbica do pirocloro Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5} e ortorrômbica do MgNb₂O₆ (MN), estão apresentados na Tabela 12.

Amos	A Re	valiação efinamen	do to	Dao Cristalo	los gráficos	Parâmetros de rede (Å)		
-tras	R _{wp}	R	χ^2	Densi (g/c	idade m ³)	MN	Pir.	
		Kexp		MN	Pir.	(a≠b≠c)	(a=b=c)	
PMN1	26.54	18.98	1.398	5.641	7.341	a=13.410938 b=5.688570 c=4.715528	a=10.602913	
PMN2	25.42	17.71	1.435	4.969	7.381	a=14.135028 b=5.688607 c=5.055184	a=10.583772	
PMN3	23.68	15.42	1.534	4.674 7.352		a=14.128520 b=5.687159 c=5.051204	a=10.597162	

Tabela 12: Parâmetros estruturais e de qualidade refinado considerando a fase cúbica pirocloro $Pb_{1.86} Mg_{0.24}$ $Nb_{1.76} O_{6.5}$ e a fase ortorrômbica $MgNb_2O_6$ (MN).

A literatura reporta que o êxito na produção do ferroelétrico PMN, tanto na forma de cerâmicas como de filmes finos, está diretamente relacionada ao excesso do precursor PbO na estequiometria, no qual a temperatura de preparação também desempenha um papel importante na síntese desse material. Considerando essas mudanças nos parâmetros estequiométricos e nas temperaturas de síntese dos filmes, como um caminho a seguir para impedir a cristalização da fase pirocloro, foram feitos novos ensaios para obtenção de filmes finos de PMN. A Figura 24 ilustra os difratogramas de raios-X dos filmes finos de PMN preparados via rota da *Columbita*, com 20mol% de MgO e cristalizados a 500°C (PMN4), 600°C (PMN5), 700°C (PMN6) por 1 hora.



Figura 24: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas via rota da *Columbita* preparados sobre Si(100) com 3 deposições de MN, com 20 mol% de excesso de MgO, e 3 deposições de PbO, com 10 mol% de excesso de PbO, finalmente cristalizados a 500°C (PMN4), 600°C (PMN5) e 700°C (PMN6) por uma hora. Nesta figura os símbolos (ϕ) e (o) representam as fases Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5} e MgNb₂O₆ (MN), respectivamente .

A partir desses resultados nota-se que o aumento na temperatura de cristalização contribui para uma cristalização mais efetiva da fase pirocloro $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$, devido uma maior definição dos picos associados a presença desta fase. Esses resultados mostram que a cristalização da fase pirocloro, e possivelmente da fase PMN, se torna a temperaturas mais elevadas. Os resultados dos refinamentos (Tabela 13) realizados nesses difratogramas indicam que com o aumento da temperatura de cristalização os filmes apresentam um pequeno aumento na formação da fase MN, fato que acredita-se estar relacionado a sublimação de PbO.

Tabela 13: Parâmetros estruturais e de qualidade refinados considerando a fase cúbica do pirocloro $Pb_{1.86}Mg_{0.24}$ Nb_{1.76} O_{6.5} e a fase ortorrômbica do MgNb₂O₆ (MN).

	A	Avaliação do			Dados		le de fases	Parâmetros de rede		
Amos	R	efinamen	to	Cristalo	gráficos			(A	A)	
-tras				Densi	dade					
	R	R	χ^2	(g/c	m ³)	MN	Pir.	MN	Pir.	
	Twp	Texp		MN	Pir.	(%)	(%)	(a≠b≠c)	(a=b=c)	
								a=14.502237		
PMN4	29.73	21.31	1.395	5.064	7.365	0.309	99.691	b=5.491191	a=10.591563	
								c=5.039876		
								a=14.313970		
PMN5	30.58	23.10	1.324	5.035	7.309	1.305	98.695	b=5.602353	a=10.618782	
								c=5.039876		
								a=14.134401		
PMN6	27.88	22.34	1.248	5.047	7.356	4.921	95.079	b=5.644171	a=10.595997	
								c= 5.045364		

Afim de verificar a influência da remoção de material orgânico na formação de fases e do desvio na estequiometria, um ensaio foi feito variando o tempo de tratamento térmico dado as amostras. Estes filmes foram depositados sobre substratos Si(100), submetidos a um tratamento térmico de 400°C por quatro (PMN7) e doze (PMN8) horas, e cristalizados a 700°C por uma hora. A Figura 25 ilustra os difratogramas de raios-X dos filmes finos de PMN preparados via rota da *Columbita*, com excessos de 20 mol% de MgO e 10 mol% de PbO.



Figura 25: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas via rota da *Columbita* preparados sobre Si(100) com 2 deposição de MN, com 20 mol% de excesso de MgO, e 4 deposição de PbO, com 10 mol% de excesso de PbO. Tais filmes foram submetidos a tratamento térmico de 400°C por quatro (PMN7) e doze (PMN8) horas, e cristalizados a 700°C por uma hora. Nesta figura os simbolos (ϕ) e (o) representam as fases Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5} e MgNb₂O₆ (MN), respectivamente, e o símbolo (ψ) representa um pico de Silício, relativo ao substrato.

Esses resultados sugerem que o tratamento térmico para remoção de material orgânico parece não ter influência considerável na formação da fase pirocloro, e possivelmente da fase PMN. Tais resultados estão em acordo com os resultados obtidos nos estudos por Espectroscopia de Infravermelho, que indicaram que o processo de decomposição, independente das composições químicas para as resinas de PMN, não influenciam na formação da fase PMN. Os resultados sugerem ainda que a correção no número de deposições de PbO, na razão 1MN/2PbO, contribuiu para que a fase MN fosse suprimida nesses filmes, entretanto não houve a formação da fase PMN. Este fato possivelmente esta relacionado a um desequilibrio na estequiometria causado pela sublimação do PbO. A Tabela 14 apresenta os resultados dos parâmetros estruturais refinados, considerando as fases cúbica do pirocloro Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5} e ortorrômbica do MgNb₂O₆ (MN).

Tabela 14: Parâmetros estruturais e de qualidade refinados considerando a fase cúbica pirocloro $Pb_{1.86} Mg_{0.24}$ $Nb_{1.76} O_{6.5}$ e a fase ortorrômbica do $MgNb_2O_6$ (MN).

Amos	Avaliação do Dad Refinamento Cristalog		los gráficos	Quantidad	le de fases	Parâmetros de rede (Å)			
-tras	R _{wp}	R _{exp}	χ^2	Densidade (g/cm ³) MN Pir.		MN (%)	Pir. (%)	MN (a≠b≠c)	Pir. (a=b=c)
PMN7	29.89	21.04	1.616	-	7.362	<0.001	99.999	-	a= 10.591006
PMN8	32.29	23.72	1.361	- 7.356		<0.001	99.999	-	a=10.596056

Frente a dificuldade em controlar a estequiometria durante a formação da fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, foi suposto, devido os resultados obtidos nos filmes PMN7 e PMN8, que o problema pode estar relacionado com a falta de PbO na estequiometria. Para se verificar tal hipótese optou-se por fazer uma correção no numero de deposições do precursor PbO. A Figura 26 ilustra os difratogramas de raios-X dos filmes de PMN preparados via rota da *Columbita*, com uma deposição de MN, com excesso de 20 mol% de MgO, e com uma (PMN11), duas (PMN12), três (PMN13), quatro (PMN14) e cinco (PMN15) deposições de PbO, com excesso de 10 mol% de PbO.



Figura 26: Difratogramas de raios-X dos filmes de PMN obtidos via rota da *Columbita*. Estes filmes foram preparados sobre Si(100) com uma deposição de MN, com excesso de 20 mol% de MgO e uma (PMN11), duas (PMN12), três (PMN13), quatro (PMN14) e cinco (PMN15) deposições de PbO, com 10 mol% de excesso de PbO, e finalmente cristalizados a 700°C por uma hora. Nesta figura os índices (hkl) representam a fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN), e os símbolos (ϕ), (o) representam as fases Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}, MgNb₂O₆ (MN), respectivamente.

Nos filmes ilustrados na Figura 26 (PMN14, PMN15 e PMN16) nota-se uma coexistência da fase pirocloro Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5} e Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN). Os picos foram indexados respectivamente, com base nos cartões JCPDS (82-0338) e (33-0769). Os resultados para esses filmes mostram a formação de picos correspondentes a fase pirocloro (Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}) em todos os filmes, mas nota-se que a medida que aumenta-se o número de deposições de camadas de PbO há um aparecimento de picos associados a fase PMN. Os resultados do refinamento, apresentados na Tabela 15, mostram que houve uma formação de até 10% de fase PMN (PMN16), entretanto os filmes ficaram com uma espessura superior, da ordem de 500nm, a almejada para filmes ultrafinos. Fato que compromete a versatilidade da rota da *Columbita* na preparação de filmes ultrafinos de PMN. Sendo que o desenvolver do projeto, como será apresentado nas seções 9.1. e 9.3., mostrou que o método é o mais indicado para preparação de filmes ultrafinos de diferentes materiais.

	A	valiação	do	Da	ados	Quanti	dade de	Parâmetro	os de rede
Amos	R	efinamen	ito	Cristalográficos		fases		(Å)	
-tras				Den	sidade				
	R _{wp} R _{exp}	D	γ^2	(g/	(cm^3)	MN	Pir.	MN	Pir.
		Rexp	~	MN	Pir.	(%)	(%)	(a≠b≠c)	(a=b=c)
PMN11	25.06	18.33	1.367	6.289	7.337	2.333	97.667	a=10.681619 b=5.624140 c=5.381297	a=10.604924
PMN12	36.99	19.58	1.889	-	7.304	<0.001	99.999	-	a=10.618782
				PMN	Pir.	PMN	Pir.	PMN	Pir.
PMN13	29.98	21.05	1.424			(%)	(%)	(a=b=c)	(a=b=c)
				8.167	7.299	1.576	98.424	a=4.042490	a=10.623326
PMN14	25.92	22.46	1.154	7.755	7.344	3.189	96.811	a=4.044262	a=10.601597
PMN15	32.01	31.29	1.023	8.138	7.339	9.8307	90.169	a=4.048610	a=10.604179

Tabela 15: Parâmetros estruturais e de qualidade refinados considerando a fase cúbica do pirocloro $Pb_{1.86}Mg_{0.24}$ Nb_{1.76}O_{6.5}, a fase cúbica da perovskita Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN) e a fase ortorrômbica do MgNb₂O₆ (MN).

Com base nos resultados deste ensaio nota-se que houve a cristalização incompleta da fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN), devido o aumento do número de deposições de PbO. Isso sugere que a formação da fase PMN esta intimamente relacionada a adição de excessos de PbO a estequiometria, comprovando assim a hipótese levantada anteriormente. Entretanto, esse resultado pode indicar ainda um possível problema relacionado a reatividade dos precursores devido a fatores tais como a baixa espessura, tamanhos de grão reduzido, entre outros, uma vez que a cristalização da fase PMN se torna mais efetiva nos filmes mais espessos. A Figura 27 ilustra a evolução dos filmes preparados via rota da *Columbita*, desde a formação da fase MN, como preparação para formação da fase PMN e pirocloro.



Figura 27: Evolução dos filmes de PMN preparados via rota da *Columbita*. Estes filmes foram preparados sobre Si(100) com uma (PMN12, PMN15) e três (MN9, PMN2) deposições de MN, com um excesso de 20 mol% de MgO, e com duas (PMN12), três (PMN2) e cinco (PMN15) deposições de PbO, com 10 mol% de excesso de PbO, e finalmente cristalizados a 700°C por uma hora. Nesta figura os índices (hkl) representam as fases MgNb₂O₆ (MN9 e PMN2) e Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN15), e os símbolos (ϕ) e (ψ) representam as fases Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}, Nb₂O₅ e um pico de Silício relativo ao substrato, respectivamente.

9.2.1. Método MPO

Inicialmente, dois ensaios via método MPO foram realizados visando se obter filmes finos de PMN. Os filmes foram depositados sobre substrato Si(100) por *spin coating* a 4000 rpm por 30s, com posterior tratamento térmico de 400°C por 12 horas, para remoção da parte orgânica. Os filmes foram preparados com diferentes deposições de PMN, e cristalizados a diferentes tempos e temperaturas

As figuras 28 e 29 ilustram os difratogramas de raios-X para os filmes preparados visando à cristalização da fase PMN. Neste primeiro ensaio foram preparados dois conjuntos de filmes. No primeiro conjunto, os filmes foram preparados com 3 deposições de PMN e, para realização de um estudo da cinética de cristalização da fase almejada, os filmes foram cristalizados em função da temperatura de cristalização, 400°C (CPMN1), 500°C (CPMN2), 600°C (CPMN3) e 700°C (CPMN4) por uma hora (Figura 28). O segundo conjunto foi feito em função do número de deposições, com uma (CPMN5), duas (CPMN6) e três (CPMN7) deposições de PMN, para investigação da influêmcia da espessura na formação da fase PMN. Este conjunto de filmes foi cristalizado a 700°C por 1 hora (Figura 29). Com os procedimento descritos acima esperava-se a cristalização da fase perovskita Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. No entanto, verificou-se a formação da fase pirocloro Pb_{1,83}Nb_{1,71}Mg_{0,29}O_{6,39}, segundo cartão de identificação JCPDS(82-0338).



Figura 28: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir do método MPO preparados sobre Si(100) com 3 deposições de PMN estequiométrico Tais filmes foram cristalizados a 400°C (CPMN1), 500°C (CPMN2), 600°C (CPMN3) e 700°C (CPMN4) por uma hora. Nesta figura os símbolos (ϕ) e (ψ) representam a fase Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5} e um pico de Silício, relativo ao substrato, respectivamente.



Figura 29: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir do método MPO preparados sobre Si(100) com uma (CPMN5), duas (CPMN6) e três (CPMN7) deposições de PMN estequiométrico, cristalizados a 700°C. Nesta figura o símbolos (φ) representa a fase Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}.

Os resultados de DRX indicaram que não houve a cristalização de filmes Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. Guha^{37,38} reporta que as fases pirocloro fazem parte da cinética de reação da formação da fase perovskita PMN e que a reação direta dos óxidos, para o caso de cerâmicas, favorece a formação de fases pirocloro. Tal hipótese pode ser uma das possíveis para explicar os resultados obtidos neste ensaio. Isso devido ao fato de que a cinética de cristalização dos filmes em questão baseou-se na reação direta dos íons metálicos necessários para formação da fase PMN.

Nos resultados ilustrados na Figura 28 nota-se que a medida que a temperatura de cristalização é elevada há uma formação mais efetiva de picos relacionado a fase pirocloro Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}. Esse resultado indica uma melhor cristalização da fase pirocloro, e possivelmente da fase PMN, em temperaturas mais elevadas. Ao passo que os resultados ilustrados na Figura 29 indicam uma melhor definição na formação de picos, ainda que relativo a fase pirocloro, para filmes com 3 deposições. Este fato pode estar relacionado e/ou influeciando na reatividade dos precursores, devido a fatores tais como a baixa espessura, tamanhos de grão reduzido, entre outros, e conseqüentemente na formação da fase PMN.

A Tabela 16 apresenta os resultados dos parâmetros estruturais refinados, considerando a fase cúbica do pirocloro $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$ e a fase cúbica da perovskita $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), para os filmes preparados via método MPO.

Amos	A R	Avaliação do Refinamento			Dados Cristalográficos		Quantidade de fases		Parâmetros de rede (Å)		
-tras	R _{wp}	R _{exp}	χ^2	Densidade (g/cm ³) PMN Pir.		PMN (%)	Pir. (%)	PMN (a=b=c)	Pir. (a=b=c)		
CPMN1	28.75	18.84	1.526	-	7.568	<0.001	99.999	-	a=10.613541		
CPMN2	30.85	22.99	1.342	-	7.237	<0.001	99.999	-	a=10.613314		
CPMN3	26.60	19.55	1.365	-	7.288	<0.001	99.999	-	a=10.629018		
CPMN4	27.16	19.09	1.423	-	7.341	<0.001	99.999	-	a=10.602913		
CPMN5	28.45	20.98	1.356	-	7.158	<0.001	99.999	-	a=10.591635		
CPMN6	23.10	18.72	1.234	-	7.207	<0.001	99.999	-	a=10.601882		
CPMN7	19.98	15.05	1.328	-	7.365	<0.001	99.999	-	a=10.605997		

Tabela 16: Parâmetros estruturais e de qualidade refinados considerando a fase cúbica pirocloro $Pb_{1.86} Mg_{0.24}$ Nb_{1.76} O_{6.5} e a fase cúbica perovskita Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN).

Alguns trabalhos da literatura reportam que a produção de cerâmicas e filmes finos de PMN está diretamente relacionada ao excesso do precursor PbO na estequiometria, no qual o tempo e a temperatura de preparação desempenham um papel importante na síntese desse material. Frente a dificuldade em controlar a estequiometria durante a formação da fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, foi suposto que o problema estava relacionado com o excesso de PbO na estequiometria. Para verificação de tal hipótese, optou-se por fazer uma correção no excesso do precursor PbO e a realização de processos de cristalização em tempos menores.

A Figura 30 ilustra os difratogramas de raios-X dos filmes finos de PMN preparados via método MPO, com 10mol% de excesso de PbO, depositados em substrato Si(100) e cristalizados a 700°C por 30min (CPMN8), 10min (CPMN9) e 5min (CPMN10).



Figura 30: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir do método MPO preparados sobre Si(100) com três deposições de PMN, com 10mol% de excesso de PbO. Tais filmes foram cristalizados a 700°C por 30min (CPMN8), 10min (CPMN9) e 5min (CPMN10). Nesta figura os índices (hkl) representam a fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ e os símbolos (ϕ) e (ψ) representam a fase Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5} e um pico de Silício, relativo ao substrato, respectivamente.

Nos filmes ilustrados na Figura 30 nota-se uma coexistência da fase pirocloro Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5} e Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN). Os picos foram indexados respectivamente, com base nos cartões JCPDS (82-0338) e (33-0769). Os resultados desses filmes mostram a formação de picos correspondentes a fase pirocloro (Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}) em todos os filmes, mas nota-se que a medida que o tempo de crsitalização decresce há um aparecimento de picos associados a fase PMN. Os resultados do refinamento (Tabela 17) mostram que houve uma formação de 5% de fase PMN para o filme cristalização aliado ao excesso de PbO na estequiometria evita a sublimação deste precursor, favorecendo assim a formação da fase PMN.

Tabela 17: Parâmetros estruturais e de qualidade refinados considerando a fase cúbica pirocloro $Pb_{1.86} Mg_{0.24}$ Nb_{1.76} O_{6.5} e a fase cúbica perovskita Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN).

Amos -tras	Avaliação do Refinamento			Dados Cristalográfico s		Quantidade de fases		Parâmetros de rede (Å)	
	R_{wp}	R _{exp}	χ^2	Dens (g/c PMN	idade m ³) Pir.	PMN (%)	Pir. (%)	PMN (a=b=c)	Pir. (a=b=c)
CPMN8	27.45	23.05	1.191	-	7.282	<0.001	99.999	-	a=10.611578
CPMN9	31.61	25.39	1.245	8.109	7.418	1.015	98.985	a=4.043970	a=10.598639
CPMN10	31.88	25.73	1.239	7.944	7.092	5.425	94.575	a=4.046910	a=10.615904

Kighelman⁶ reporta que tratamentos térmicos rápidos e a incorporação de excessos de PbO conduzem a obtenção de filmes de PMN livre de fases pirocloro. Entretanto, Kighelman reporta ainda que a formação da fase PMN se dê a temperaturas superiores a 800°C e tempos de cristalização inferiores a 1 minuto. Dessa forma, optou-se pela preparação de dois conjuntos de novos filmes levando em consideração mudanças nos parâmetros usados durante o processo de síntese. O primeiro conjunto de filmes levou em consideração a adição de grandes quantidades de excessos de PbO e MgO a estequiometria e o segundo a mudança do tempo e da temperatura de cristalização. A Figura 31 apresenta os resultados de percentual de fases cristralizadas, obtidas por refinamento Reitveld, do conjunto de filmes preparados com 3 deposições de PMN para realização de um estudo da influência da adição de excessos de MgO e PbO a estequiometria. Os filmes foram cristalizados a 700°C com as seguintes adições de excessos: estequiometricamente (CPMN 11, 12 e 13), 100 mol% (CPMN 14, 15 e 16) e 200 mol% (CPMN 17, 18 e 19) de excesso de MgO e com excessos de 100 mol% (CPMN 11, 14 e 17), 200 mol% (CPMN 12, 15 e 18) e 300 mol% (CPMN 13, 16 e 19) de PbO. A Figura 32 ilustra os difratogramas de raios-X dos filmes preparados com 3 deposições de PMN para realização de um estudo da influência do tempo e da temperatura na cristalização da fase almejada. Os filmes foram cristalizados em função do tempo de cristalização, 30 segundos (CPMN20), 3 (CPMN21), 6 (CPMN22), 12 (CPMN23), e 24horas (CPMN24), fixando a temperatura de cristalização em 800°C. Tais filmes foram preparados contendo excessos de 200 mol% de PbO.



Figura 31: Percentual de fases das amostras obtidas a partir do método MPO preparados sobre Si(100) com 3 deposições de PMN. Os filmes foram cristalizados a 700°C com as seguintes adições de excessos: estequiometricamente (CPMN 11, 12 e 13), 100 mol% (CPMN 14, 15 e 16) e 200 mol% (CPMN 17, 18 e 19) de excesso de MgO e com excessos de 100 mol% (CPMN 11, 14 e 17), 200 mol% (CPMN 12, 15 e 18) e 300 mol% (CPMN 13, 16 e 19) de PbO. Neste conjunto de filmes houve apenas a cristalização da fase pirocloro Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}.



Figura 32: Difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir do método MPO preparados sobre Si(100) com três deposições de PMN, contendo excessos de 200 mol% de MgO e 300 mol% de PbO. Tais filmes foram cristalizados a 800°C por 30seg. (CPMN20), 3 (CPMN21), 6 (CPMN22), 12 (CPMN23) e 24 horas (CPMN24). Nesta figura os índices (hkl) representam a fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ e os símbolos (ϕ) e (*) representa as fases Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5} e Nb₂O₅.

Os resultados de percentual de fases obtidos pelo método de refinamento Rietvelt (Figura 31), indicam que a adição de excessos a estequiometria não influenciou na cristalização da fase PMN. Pelo contrário, os resultados indicam que a cristalização da fase Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5} foi uma constante em todos os filmes cristalizados a 700°C. Entretanto quanto analiza-se os resultados dos filmes ilustrados na Figura 32, cristalizados a 800°C, nota-se uma coexistência da fase pirocloro Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5} e Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN). Verifica-se também que com o aumento do tempo de cristalização há uma formação mais efetiva da fase PMN e a supressão, segundo resultados de refinamento Rietveld (Tabela 18), da fase pirocloro.

Tabela 18: Parâmetros estruturais e de qualidade refinados considerando a fase cúbica do pirocloro $Pb_{1.86}Mg_{0.24}$ Nb_{1.76} O_{6.5}, a fase cúbica da perovskita Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN) e a fase monoclínica do Nb₂O₅.

Amos -tras	A R	Avaliação do Refinamento			Quantidade de fases			Parâmetros de rede (Å)			
	R_{wp}	R _{exp}	χ^2	PMN (%)	Pir. (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	PMN (a=b=c)	Pir. (a=b=c)	Nb ₂ O ₅ (a≠b≠c)		
CPMN 20	21.06	13.43	1.568	<0.001	99.999	-	-	a=10.612490	-		
CPMN 21	26.99	19.43	1.389	30.568	69.432	-	a=4.042536	a=10.613558	-		
CPMN 22	19.98	17.77	1.124	72.231	25.424	2.345	a=4.049857	a=10.615781	a=13.345663 b=5.459368 c= 5.417768		
CPMN 23	21.92	11.82	1.854	93.234	-	6.766	a=4.042341	-	a=13.346352 b=5.461823 c= 5.413841		
CPMN 24	22.01	21.51	1.023	85.719	-	14.821	a=4.042108	-	a=13.343399 b=5.464693 c= 5.414274		

Entretanto, os resultados apontam para o fato de há a formação de uma fase secundária Nb₂O₅ a medida que a cristalização da fase PMN se torna mais efetiva, fato que a literatura sugere não influenciar nas propriedades dielétricas do material²⁶. A coexistência destas fases, que acredita-se estar intimamente relacionada a sublimação dos precursores MgO e PbO como será discutido na seção 9.4., indica que a cinética de reação nestes filmes apresenta similaridades com um modelo de reação proposto por Sreedhar³⁶, que sugere que a formação monofásica de PMN se dá pela reação da fase pirocloro com os excessos de PbO e MgO adicionados a estequiometria. Avaliando esse conjunto de resultados pode-se afirmar que a adição de excessos de MgO e PbO aliada ao aumento no tempo e na temperatura de cristalização dos filmes indicam os parâmetros a serem controlados para a supressão de fases pirocloro e obtenção de filmes ultrafinos monofásicos de PMN pelo método MPO. A Figura 33 ilutra a evolução da cristalização das fases formadas para o conjunto de filmes ilustrado na Figura 32.



Figura 33: Percentual de fases formada em função do tempo de cristalização para os filmes preparados com 200 mol% de excesso de MgO e 300 mol% de PbO (CPMN 20, 21, 22, 23 e 24) e cristalizados a 800°C.

Os resultados mostram ainda que há apenas a formação da fase pirocloro $(Pb_{1,83}Nb_{1,71}Mg_{0,29}O_{6,39})$ no filme cristalizado a 800°C por 30 segundos, ao contrário do que que esperava, resultado que pode estar relacionado ao fato de que o forno utilizado não é apropriado para realização de tratamentos térmicos rápidos, devido aos intervalos pequenos de tempo não serem suficientes para elevar a temperatura do filme, fato que pode ser comprovado se compararmos o resultados deste filme com os resultados dos filmes cristalizados por longos tempos. Outro fato importante que pode-se destacar é a formação mais efetiva da fase PMN em filmes ultrafinos a temperatura elevadas, fato que pode estar relacionado a fatores tais como a baixa espessura, tamanhos de grão reduzido, entre outros.

Nota-se ainda um crescimento diferenciado do conjunto de planos (100) da fase PMN, indicando um crescimento orientado desse conjunto de planos. Tal resultado esta em acordo com trabalho reportado na literatura por Kighelman (Figura 34), no qual se reporta a obtenção de filmes de PMN orientados na direção cristalográfica (100). Segundo Kighelman⁶ há um crescimento orientado desse conjunto de planos como conseqüência da direção cristalográfica do substrato (Si(100)), ou seja, há um processo de crescimento heteroepitaxial nestes filmes, processo pelo qual o filme cresce seguindo a mesma orientação cristalográfica do substrato, entretanto o substrato e filme são compostos de diferentes materiais.


Figura 34: Difratograma de raios-X de um filme de PMN orientado na direção (100). Figura adaptada de Kighelman, Z.; Damjanovic, D.; Setter, N.; *Journal of Applied physics*, v.89, p.1393, 2001.

De forma geral, os resultados obtidos neste projeto estão em acordo com literatura, uma vez que tais resultados também apontam para o fato de que altas temperatuas de cristalização³⁶ e a adição de excessos de PbO e MgO favorecem a formação da fase PMN^{6,30} em filmes finos. Por outro lado, fornece novas informações, tais como a indicação do "Método dos Precursores Óxidos", como um método eficiente e versátil para a cristalização de filmes ultrafinos de PMN e a influência do tempo e temperatura de cristalização na obtenção destes filmes. O conjunto de dados obtidos neste projeto será submetido para publicação em revista indexada, para uma melhor avaliação dos resultados deste projeto pelo meio científico.

9.3. Estudo da morfologia dos filmes de PMN

Neste trabalho o estudo da morfologia dos filmes depositados sobre substratos Si(100) com diferentes número de deposições e cristalizados a diferentes temperaturas foi analisado pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estas micrografias ilustram a morfologia dos filmes preparados por diferentes tratamentos térmicos via MPO e rota da *Columbita*. Estão apresentadas neste trabalho apenas as figuras com melhor definição de detalhes e informações pertinentes ao trabalho.



Figura 35: Micrografia do filme (CPMN4) obtido a partir do método MPO preparado sobre Si(100) com três deposições de PMN, com 10mol% de excesso de PbO, e finalmente cristalizado a 700°C por uma hora. Imagens com resoluções de 2µm(a) e 200nm(b).



Figura 36: Micrografia do filme (PMN12) obtido via rota da Columbita preparado sobre Si(100) com três deposições de MN, com 20mol% de excesso de MgO, e duas deposições de PbO, com 10mol% de PbO, e finalmente cristalizado a 700°C por uma hora. Imagens com resoluções de 2µm(a) e 200nm(b).



Figura 37: Micrografia do filme (CPMN20) obtido a partir do método MPO preparado sobre Si(100) com três deposições de PMN. Os filmes foram preparados com excessos de 200mol% de MgO e 300mol% de PbO, e finalmente cristalizado a 800°C por 30 segundos. Imagens com resoluções de 2µm(a) e 200nm(b).



Figura 38: Micrografia do filme (CPMN23) obtido a partir do método MPO preparado sobre Si(100) com três deposições de PMN. Os filmes foram preparados com excessos de 200mol% de MgO e 300mol% de PbO, e finalmente cristalizado a 800°C por doze horas. Imagens com resoluções de 2µm(a) e 200nm(b).



Figura 39: Micrografia do filme (CPMN24) obtido a partir do método MPO preparado sobre Si(100) com três deposições de PMN. Os filmes foram preparados com excessos de 200mol% de MgO e 300mol% de PbO, e finalmente cristalizado a 800°C por vinte e quatro horas. Imagens com resoluções de 2μ m(a) e 1μ m (b).

De forma geral, as morfologias dos filmes apresentam longas áreas depositadas sem trincas, densa microestrutura e uma boa homogeniedade na deposição dos filmes. Os filmes preparados a 700°C via método MPO (Figura 35) e rota da *Columbita* (Figura 36) apresentam uma morfologia muito semelhante, fato esperado uma vez que em ambos os filmes houve apenas a formação da fase pirocloro. Estas micrografias sugerem ainda que a morfologia dos filmes independe da rota utilizada na preparação dos filmes. Entretanto, quanto compara-se as micrografias destes filmes com a do filme preparado a 800°C por 30 segundos (Figura 37) nota-se uma nítida diferença na morfologia. A morfologia do filme submetido a tratamento térmico rápido também apresenta uma boa homogeinidade na deposição do filme e apenas a formação da fase pirocloro, entretanto apresenta uma morfologia totalmente diferente da apresentada pelo filmes cristalizados a 700°C por uma hora. Este resultado sugere que o tempo e a temperatura de cristalização têm influência direta na morfogia do filmes. Tal hipótese por ser reforçada ao se comparar tais resultados com as micrografias dos filmes apresenta 38) e vinte e quatro horas (Figura 39). A morfologia

destes últimos filmes é muito diferente da apresentada pelos filmes preparados a 700°C por uma hora e 800°C por 30 segundos, fato que pode estar relacionado a cristalização da fase PMN e também a hipótese de que o tratamento térmico de cristalização influência diretamente na morfologia dos filmes. A mudança na morfologia de filmes ferroelétricos pode ocacionar mudanças nas propriedades destes filmes, uma vez que as propriedades mecânicas, elétricas, dielétricas e ferroelétricas em filmes são fortemente influenciadas por fatores tais como espessura dos filmes, tamanho de grãos, microestrutura, entre outros⁴².

Analisando este conjunto de micrografias é possivél notar ainda que no filme cristalizado a 800°C por vinte e quatro horas há a formação nítida de uma fase secundária, identificada, por difração de raio-X, como sendo a fase monoclínica Nb₂O₅. Na Figura 38b, com resolução de 1µm, já nota-se a formação desta fase, como demarcado na figura pelos quadrados em preto. A presença desta fase fica mais nítida ao se analisar a micrografia da Figura 40, com resolução de 200nm. Nesta figura nota-se claramente a formação da fase secundária Nb₂O₅ com estrutura monoclínica, tal hipótese é reforçada pelos estudos de difração de raio-X realizados nesta amostra (Figura 32). Por outro lado, nas micrografias que ilutram a morfologia do filme cristalizado a 800°C por doze horas não é possivél notar a presença desta segunda fase, devido a quantidade de formação de fase secundária Nb₂O₅ neste filme ser pequena, como indicado na Tabela 18.



Figura 40: Micrografia do filme obtido a partir do método MPO preparado sobre Si(100) com três deposições de PMN. Os filmes foram preparados com excessos de 200mol% de MgO e 300mol%(CPMN24) de PbO, e finalmente cristalizado a 800°C por vinte e quatro horas.

O estudo da morfologia dos filmes forneceu ainda informações sobre a formação de defeitos e espessura das amostras. A Figura 40 ilustra a formação de um tipo de defeito que pode ocorrer na morfologia dos filmes, como conseqüência do processo de preparação dos mesmos. Durante a queima inicial do filmes, sobre a chapa quente, pode ocorrer a formação de "bolhas" no filme de resina depositado, ocasionando assim a formação de defeitos devido à aglomeração de material. A formação deste tipo de defeito pode influenciar nas propriedades dielétricas dos filmes. Por outro lado, a espessura dos filmes alcançou dimensões de até 150nm para filmes com três deposições (Figura 41), espessura bem próxima da reportada na literatura para filmes ultrafinos¹⁵. Este resultado sugere que o método MPO é uma técnica

eficaz e promissora para a preparação de filmes ultrafinos, uma vez que a espessura dos mesmos pode ser controlada pelo número de deposições no momento de preparação das amostras. Este resutado indica ainda que o objetivo principal, de preparar filmes ultrafinos de PMN, proposto neste trabalho foi alcançado com êxito.



Figura 41: Micrografia do filme obtido a partir do método MPO preparado sobre Si(100) com três deposições de PMN, com 10mol% de excesso de PbO, e finalmente cristalizado a 700°C por uma hora. Imagens com resolução de 1µm.



Figura 42: Micrografia da seção transversal de um filme obtido a partir do método MPO preparado sobre Si(100) com três deposições de PMN, com 10mol% de excesso de PbO, e finalmente cristalizado a 700°C por uma hora. Imagens com resolução de 1µm.

9.4. Proposta de modelo para cinética de cristalização da fase PMN

O PMN apresenta-se como um promissor candidato para aplicação na micro e nanotecnologia, devido suas excelentes propriedades dielétricas. Entretanto, a obtenção de amostras de alta qualidade esbarra na supressão de fases pirocloro que quando presentes afetam as propriedades dielétricas do mesmo. A cinética de cristalização da fase PMN é de difícil controle durante o processo de síntese pois depende de diversos parâmetros, tais como tempo e temperatura de cristilização, sublimação dos precursores, entre outros.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a cristalização efetiva da fase PMN livre de fases pirocloro, principal objetivo do trabalho, foi alcançada com êxito. Entretanto houve a formação de uma fase secundária Nb₂O₅ a medida que ocorre a estabilização da fase PMN, fato que a literatura sugere não influenciar nas propriedades dielétricas do material²⁶. A coexistência da fase PMN e pirocloro indica que a cinética de reação nestes filmes apresenta similaridades com um modelo de reação proposto por Sreedhar³⁶, que sugere que a formação monofásica de PMN se dá pela reação da fase pirocloro com os excessos de PbO e MgO. Entretanto, nestes resultados nota-se que além da reação proposta por Sreedhar há a formação de uma fase secundária Nb₂O₅. Os resutados sugerem ainda que o inicio da reação entre os óxido precursores se dá a temperaturas superiores a 400°C e a cristalização da fase PMN inicia-se a 700°C e torna-se mais efetiva a 800°C. Aliado a este fator tem-se o tempo de cristalização da fase PMN. De forma que para se explicar a cinética de cristalização da fase PMN nestestrabalho propõe-se o seguinte modelo de reação:

$$PbO + Nb_2O_5 + MgO \xrightarrow{25-400^{\circ}C} sem reação$$
(Equação 16)

$$\begin{array}{ccc} & & 400\text{-}700^{\circ}\text{C} \\ \text{PbO} + \text{Nb}_{2}\text{O}_{5} + \text{MgO} & \rightarrow & \text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5} & (\text{Equação 17}) \end{array}$$

 $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5} + PMN + PbO + MgO \rightarrow PMN + Nb_2O_5$ (Equação 19) Excessos Tal modelo de reação baseia-se fundamentamente no fato de que a temperaturas elevadas há a sublimação dos precursos MgO e PbO, ou seja, na baixa pressão de vapor destes precursores. Os resultados sugerem que a fase pirocloro é o maior produto do estágio inicial das reações entre os óxidos constituintes (Equação 16 e 17). Isso devido à reação preferencial entre o Nb₂O₅, a elevada quantia de PbO e uma pequena quantia de MgO. Com o aumento do tempo de reação, a fase pirocloro combinada com os excessos de PbO e MgO adicionados a estequiometria, e que ainda não fizeram parte da reação, promovem a formação do PMN (Equação 18), ou seja, pode-se afirmar que a fase pirocloro faz parte da cinética de reação da formação da fase PMN. A posterior cristalização da fase perovskita acompanhada de uma fase secundária Nb₂O₅ (Equação 19) é conseqüência da baixa pressão de vapor do MgO e PbO, devido ao fato de que ao mesmo tempo em que ocorre a estabilização da fase PMN, através da reação entre a fase pirocloro e os excessos de PbO e MgO, ocorre também a sublimação deste precursores. Assim a formação da fase Nb₂O₅ surge como um subproduto da reação para estabilização da fase PMN devido a sublimação dos presursores MgO e PbO, uma vez que a alta pressão de vapor deste material impede a sublimação do mesmo.

Tal modelo pode explicar, por exemplo, os resultados dos filmes cristalizados à 700°C por 5, 10 e 30min. que apresentaram a cristalização da fase PMN. Como o maior produto da reação inicial é a fase pirocloro e tomando a temperatura de 700°C com a temperatura inicial da formação da fase PMN, pode-se explicar tais resultados com base no fato de que estes filmes foram preparados com pequenas quantidades de excessos de PbO e MgO. Em um primeiro momento tais excessos reagem com a fase pirocloro já cristalização favorece a sublimação dos precursores MgO e PbO, favorecendo assim apenas a cristalização da fase pirocloro. No caso dos filmes preparados com quantidades significativas de excessos de PbO e MgO, a explicação baseia-se no fato de que a temperatura de 700°C aliada ao curto tempo

de cristalização favoreceram apenas a cristalização da fase pirocloro, fato que pode ser comprovado ao se analisar os resultados dos filmes preparados com uma resina com excessos de 300 mol% de PbO e 200 mol% de MgO. Um conjunto de filmes preparados com esta resina foi cristalizado a 700°C e outro a 800°C, e notou-se a cristalização da fase PMN apenas neste segundo conjunto de filmes, ou seja, a cristalização da fase PMN pode iniciar-se a 700°C mas torna-se mais efetiva a temperaturas superiores a esta.

Este modelo pode explicar, por exemplo, resultados reportados na literatura, tais como os resultados obtidos por Kighelman^{6,12}. Tais trabalhos reportam a obtenção de filmes de PMN pelo método sol-gel por meio de tratamentos térmicos a 810°C/30seg. aliado a adição de 10 mol% de excesso de PbO à estequiometria. Entretanto, os filmes apresentaram a cristalização de uma pequena quantidade de fases pirocloro, fato que Kighelman associa a sublimação de PbO a altas temperaturas. Isto sugere que a estalização da fase PMN se torna mais efetiva devido ao fato das amostras serem submetidas a altas temperaturas por um curto intervalo de tempo, ou seja, tratamentos térmicos rápidos, em forno adequado, viabilizam a cristalização da fase PMN, pois compensa a sublimação dos precursores MgO e PbO. Entretanto, a reação para a cristalização da fase pirocloro nestes filmes pode ser explicada com base na reação inicial entre os óxidos constituintes, que segue a mesma reação inicial do modelo proposto neste trabalho. Esta reação favorece a formação da fase pirocloro, que com posterior reação com os excessos de PbO, adicionado à estequiometria, favorece inicialmente a estabilização da fase PMN. Entretanto, ao mesmo tempo em que acontece a reação para estabilização da fase PMN ocorre a sublimação dos precursores MgO e PbO, devido as amostras estarem submetidas a alta temperatura, influênciando assim na estabilização da fase PMN, ou seja, a reação para formação monofásica de PMN é interrompida pelo desvio na estequiometria, devido a falta de MgO e PbO na estequiometria, que favorece então a cristalização da fase pirocloro. No entanto, a reação não atinge uma formação de grande quantidade de fase pirocloro e nem o estágio de cristalização da fase secundária Nb_2O_5 , devido o curto tempo de cristalização.

Este modelo pode explicar ainda os resultados obtidos para os filmes preparados via rota da *Columbita*, diferenciando-se apenas pela reação inicial da fase MN com o precursor PbO. Esta reação inicial favorece a estabilização da fase pirocloro, no qual a formação da fase PMN surge como consequência do aumento de deposições de filmes de PbO, ou seja, o grande volume de PbO presente na estequiometria, superior ao volume de PbO encontrado nos filmes preparados pelo método MPO, favorecem a formação da fase PMN. Entretanto, a temperatura de cristalização de 700°C influenciou e contribui diretamente para a incompleta cristalização da fase PMN neste filmes. De forma geral, o modelo proposto neste trabalho explica satisfatóriamente os resultados deste e de outros trabalhos reportados na literatura.

10. CONCLUSÃO

O enfoque principal desta fase do projeto foi estudar o efeito da cinética de cristalização de filmes de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN) e MgNb₂O₆(MN), através da análise da estrutura cristalina dos filmes. Os filmes foram preparados sob diferentes condições, por um método químico alternativo, no qual as condições de preparação retringiram-se a cristalização a diferentes temperaturas, diferentes tempo de tratamento térmico e diferentes números de deposições. Os resultados de MEV mostraram que os filmes apresentam uma excelente morfologia, com boa homogeneidade e grande área depositada sem trincas, fato que indica que o método MPO é um promissor candidato para obtenção de filmes ultrafinos. Os estudos por Espectroscopia no Infravermelho sugerem que a introdução de bases ao polimero pode não influenciar na formação de fase PMN, entretanto pode influenciar na formação de outras

fase tais como a fase PbTiO₃. Os resultados da decomposição dos polímeros indicam um dependência da introdução ou não de bases ao polímero, que influência diretamente no aumento da temperatura de decomposição efetiva dos polímeros.

Na tentativa de se evitar a presença de fases pirocloro nos filmes de PMN foi utilizado o método da *columbita*, que consistiu na preparação prévia da fase MgNb₂O₆. Esses filmes apresentaram a cristalização da fase MgNb₂O₆, livre de fases secundárias. Isso se deu após a correção do excesso de MgO na estequiometria, fazendo com que a cristalização da fase secundária Nb₂O₅ decrescesse em função do aumento de MgO na estequiometria. Esses resultados indicaram que a formação de filmes de MN monofásicos está diretamente relacionado a adição de excessos de MgO a estequiometria. A tentativa na obtenção de filmes de PMN se deu pela posterior deposição de filmes da resina de PbO sobre os filmes de MN. Os resultados para estas amostras revelaram que os filmes obtidos apresentaram um baixo grau de cristalização da fase Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN), apenas cerca de 10% no total. Os resultados da preparação de filmes via método MPO indicam que filmes ultrafinos de PMN foram obtidos, livre de fases pirocloro, porém a cinética de cristalização destes filmes indicam a formação de uma fase secundária como subproduto da reação para estabilização da fase perovskita.

Verificou-se neste trabalho que a formação da fase pirocloro $Pb_{1.86} Mg_{0.24}Nb_{1.76} O_{6.5}$ inicia-se a 400°C e se torna-se mais efetiva a 700°C, que com posterior reação com excessos de MgO e PbO, formam a fase $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3(PMN)$ a 800°C, ou seja, a fase pirocloro é parte da cinética de cristalização da fase PMN. Um modelo de reação foi proposto para explicar a cristalização dos filmes obtidos neste projeto. Tal modelo baseia-se fundamentemente na sublimação dos precursores MgO e PbO e explica satisfatoriamente os resultados obtidos para ambos métodos, rota da *Columbita* e MPO. De forma geral, os resultados obtidos neste projeto sugerem que a obtenção de filmes de PMN, livre de fases pirocloro, esta intimamente relacionado a adição de excessos dos precursores MgO e PbO à estequiometria e ao tempo e temperatura de cristalização dos filmes. O estudo sistemático da cinética de cristalização realizado neste trabalho indicou que tais parâmetros devem ser controlados para que se possa obter a estabilização da fase perovskita PMN e a supressão de fases pirocloro. Portanto, o principal objetivo proposto para este trabalho foi alcançado com êxito, restando apenas às caracterizações dielétricas para atender aos objetivos fixados inicialmente. Tais caracterizações serão oportunamente realizadas, com a continuidade do projeto em doutorado a ser desenvolvido no grupo Ferroelétricos e Novos Materiais.

11. REFERÊNCIAS

1 JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric crystals*. New York: Pergamon Press, 1962. p.1-402.

2 JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academics, 1971. p.1-317.

3 NYE, J.F. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1985. p.1-329.

4 TAKENAKA, T.; BHALLA, A.S.; CROSS, L.E.; SAKATA, K. Dielectric, Piezoelectric, and Pyroelectric properties of lead zirconate-lead zinc niobate ceramics. *Journal American Ceramic Society*, Westerville, v.72, n.6, p.1016-1023, 1989.

5 SHEPPARD, L.M. Advances in processing of ferroelectric thin-film. *American Ceramic Society Bulletin*, Westerville, v.71, n.1, p.85-95, 1992.

6 KIGHELMAN, Z.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Dielectric and electromechanical properties of ferroelectric-relaxor 0.9Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-0.1PbTiO3 thin films. *Journal of Applied Physics*, New York, v.90, n.9, p.4682-4689, 2001.

7 FUNDORA, A.; SIQUEIROS, J.M. Deposition and characterization of PMNT thin films. *Thin Solid Films*, Lausanne, v.373, n.1-2, p.60-63, 2000.

8 SMOLENSKII, G.; AGRANVSKAYA, A. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. *Soviet Physics-Technical Physics*, New York, v.3, p.1380-1382, 1958.

9 NOHEDA, B.; COX, B.E.; SHIRANE, G.; GAO, J.; YE, Z.G. Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-xPbTiO3. *Physical Review B*, Maryland, v.66, n.5, p. 054104-1- 054104-10, 2002.

10 KONG, L.B.; MA, J.; ZHU, W.; TAN, O.K. Translucent PMN and PMN-PT ceramics from high-energy ball milling derived powders. *Materials Research bulletin*, Oxford, v.37, n.1, p.23-32, 2002.

11 CHEN, J.; GORTON, A.; CHAN, H.M.; HARMER, M.P. Effect of powder purity and 2nd phases on the dielectric-properties of lead magnesium niobate ceramics. *Journal American Ceramic Society*, Westerville, v.69, n.12, p.C303-C305, 1986.

12 KIGHELMAN, Z.; DAMJANOVIC, D.; SEIFERT, A.; SAGALOWICZ, L.; SETTER, N. Relaxor behavior and electromechanical properties of Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 thin films. *Applied Physics Letter*, New York, v.73, n.16, p.2281-2283, 1998.

13 CRACIUN, F.; VERARDI, P.; BRODOCEANU, D.; MORAR, M.; GALASSI, C.; GRIGORIU, C.; DINESCU, M. Pulsed laser deposition of PMN thin film. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Oxford, v.5, n.5, p.227-232, 2002.

14 WAKIYA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Stabilization of perovskite Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 thin films by a thin BaTiO3 buffer layer on Pt/Ti/SiO2/ Si. *Thin Solid Films*, Lausanne, v.409, n.2, p.248-253, 2002.

15 RICOTE, J.; HOLGADO, S.; RAMOS, P.; CALZADA, M.L. Piezoelectric ultrathin lead titanate film prepared by deposition of aquo-diol solutions. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, New Jersey, v. 53, n.53, p. 2299-2304, 2006.

16 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical Review*, New York, v.17, n.4, p.475-481, 1921.

17 LANG, S.B.; RICE, L.H.; CHAU, S.A. Pyroelectric effect in barium titanate ceramic. *Journal of Applied Physics*, New York, v.40, n.11, p. 4335-4340, 1969.

18NOHEDA, B.; GONZALO, J.A.; CROSS, L.E.; GUO, R.; PARK, S.E.; COX, D.E.; SHIRANE, G. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of PbZr0,52Ti0,48O3. *Physical Review B*, Maryland, v.61, n.13, p.8687-8685, 2000.

19 OUCHI, H.; NAGANO, K.; HAYAKAWA, S. Piezoelectric properties of Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-PbTiO3-PbZrO3 solid solution ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Westerville, v.48, n.12, p.630-&, 1965.

20 CALLISTER, W.D.J. *Ciência e engenharia de materiais*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p.1-871.

21 UCHINO, K. Ferroelectric devices. New York: Marcel Dekker, 2000. p.1-308.

22 KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 2.ed. New York: Wiley, 1996. p.1-617.

23 JUNQUERA, J.; GHOSEZ, P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature*, London, v.422., n.6931, p.506-509, 2003.

24 FONG, D.D.; STEPHERSON, G.B.; STREIFFER, S.K.; EASTMAN, J.A.; AUCIELLO, O.; FUOSS, P.H.; THOMPSON, C. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films. *Science*, Washington, v. 304, n.5677, p.1650-1653, 2004.

25 DREZNER, Y.; BERGER, S. Nanoferroelectric domains in ultrathin BaTiO3 films. *Journal of Applied Physics*. New York, v. 94, n.10, p.6774-6778, 2003.

26 REIS, R.N. *Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PMN e PMN-PT livres de fases pirocloro.* 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

27 JONA, F.; SHIRANE, G.; PEPINSKY, R. Dielectric, x-ray, and optical study of ferroelectric Cd2Nb2O7 and related compounds. *Physical Review*, Maryland, v.98, n.4, p.903-909, 1955.

28 ZACHARIASEN, W.H. *Theory of x-ray diffraction in crystals*. New York: Dover, 1967. p.1-276.

29 LU, C.H.; FU, C.H. Preparation of pyroclore-free lead magnesium niobato via adding excess constituent compounds. *Materials Letters*, Amsterdam, v.27, n.3, p.71-75, 1996.

30 KIGHELMAN, Z.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Electromechanical properties and self-polarization in relaxor Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 thin films. *Journal of Applied Physics*, New York, v.89, n.2, p.1393-1401, 2001.

31 WAKIYA, N.; SAIKI, A.; ISHIZAWA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI N. Crystalgrowth, crystal-structure and chemical-composition of a pyrochlore type compound in leadmagnesium-niobium-oxigen system. *Materials Research Bulletin*, Oxford, v.28, n.2, p.137-143, 1993. 32 VERARDI, P.; DINESCU, M.; CRACIUM, F.; DINU, R.; VREJOIU, I. Influence of PZT template layer on pulsed laser deposited Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 thin films. *Applied Surface Science*, Amsterdam, v.168, n.1-4, p.340-344, 2000.

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

34 SWARTZ, S.L.; SHROUT, T.R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Materials Research Bulletin*, New Jersey, v.17, n.10, p.1245-1250, 1982.

35 WEAST, R.C. CRC Handbook of chemistry and physics. Cleveland: CRC, 1997. p.2640.

36 SREEDHAR, K.; MITRA, A. Formation of lead magnesium niobate perovskite from MgNb2O6 and Pb3Nb2O8 precursors. *Materials Research Bulletin*, New Jersey, v.32, n.12, p.1643-1649, 1997.

37 GUHA, J.P. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: part I. *Journal of Materials Science*, Dordrecht, v.34, n.20, p.4985, 1999.

38 GUHA, J.P. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: part II. *Journal of Materials Science*, Dordrecht, v.36, n.21, p.5219, 2001.

39 KAKUNO, K.; IMAI, M.; OKUWADA, K. Preparation of Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 thin film by sol-gel method. *Japanese Journal of Applied Phisycs*, Tokyo, v.28, n.28, p.1271-1273, 1989.

40 PAROLA, S.; KHEM, R.; CORNU, D.; KIGHELMAN, Z.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, S. New sol-gel route for processing of PMN thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Dordrecht, v.26, n.1-3, p.1109-1112, 2003.

41 GAO, X.S.; XUE, J.M.; LI, J.; ONG, C.K.; WANG, J. Ferroelectric Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 thin films by PLD at varying oxygen pressures. *Microelectronic Engineering*, Amsterdam, v.66, n.1-4, p.926-932, 2003.

42 UDAYAKUMAR, K.R.; CHEN, J.; SCHUELE, P.J.; CROSS, L.E.; KUMAR, V.; KRUPANIDHI, S.B. Polarization reversal and high dielectric permittivity in lead magnesium niobate titanate thin films. *Applied Physics Letters*, New York, v.60, n.10, p.1187-1189, 1992. 43 SAYER, M.; SREENIVAS, K. Ceramic thin-film - fabrication and applications. *Science*, Washington, v.247, n.4946, p.1056-1060, 1990.

44 STEPHEN A. CAMPBELL. *The Science and engineering of microeletronic fabrication*. 2.ed. Oxford:University Press, 2001. p.1-603.

45 BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. 5.ed. San Diego: Academic Press, 1990. p.1-908.

46 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A. Synthesis and characterization of thin films of Bi4Ti3O12 from oxide precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bristol, v.32, n.9, p.957-960, 1999.

47 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A. Structural, electric and ferroelectric properties of PZT films obtained using oxide precursors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v.11, n.8, p.1975-1978, 1999.

48 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A. PZT thin films obtained from oxide precursors. *Journal of Materials Science Letters*, Dordrecht, v.17, n.10, p.833-835, 1998.

49 Lessing, P.A. Mixed-cation oxide powerds via polymeric precursors. *Ceramic Bulletin*, Westerville, v.68, n.5, p.1002-1007, 1989.

50 PECHINI, M.P. *Method of preparing lead and alkaline erth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.* US Patent no 3330697, 1967.

51 SMITH, B. C. *Infrared espectral interpretation:* a systematic approach. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999. p.1-265.

52 STUART, B.; ANDO, D.J., GEORGE, W.O.; MCINTYRE, P.S. *Modern infrared spectroscopy*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p.180.

53 VLACK, L.H.V. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. p.1-318.

54 RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. Copenhagen, v.2, n.2, p.65-&, 1969.

55 MCCUSKER, L.B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUER D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v.32, n.1, p.36-50, 1999.

56 KUROIWA, Y.; AOYAGI, S.; SAWADA,A.; HARADA, J.; NISHIBORI, E.; TAKATA, M.; SAKATA, M. Evidence for Pb-O covalency in tetragonal PbTiO3. *Phisical Review Letters*, Maryland, v.87, n.21, p.601-604, 2001.

57 LAWES, G. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. London: John Wiley & Sons, 1987. p.1-103.

58 ZANETI, S.M. Preparação e caracterização de filmes finos ferroelétricos de SrBi2Nb2O9 e SrBi2Ta2O9 obtidos por método químico. 2001. Tese (Doutoramento)-Centro de Ciências

Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

59 NYQUIST, R.A.; PUTZIG, C.L.; LEUGERS, M.A.; KAGEL, R.O. *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: Infrared and Raman spectral atlas of inorganic compounds and organic salts.* San Diego: Academic Press, 1997. p.1-151.

60 CHALMERS, J.M.; GRIFFITHS, P.R. Handbook of Vibrational Spectroscopy, Volume 3: Sample Characterization and Spectral Data Processing. New York: John Wiley & Sons LTD, 2002. p.1-4000.

61 IGNÁCIO, C. *Propriedades estruturais e microestruturais de filmes finos de PbTiO3*. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2003.

62 PONTES, F.M.; RANGEL, J.H.G.; LEITE E.R.; LONGO E.; VARELA J.A.; ARAUJO E.B.; EIRAS J.A. Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO3 thin films prepared by the polymeric precursor method. *Thin Solid Films*, Lausanne, v.366, n.1-2, p.232-236, 2000.

63 SANTOS, L.P.S.; CAMARGO, E.R.; FABBRO, M.T.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Wet-chemical synthesis of magnesium niobate nanoparticles powders. *Ceramics International*, Oxford, v.33, n.7, p.1205-1209, 2007.