

Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho

Willian Carvalho Ribeiro

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
FINOS FERROELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS DO
TIPO $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca},\text{Ba})_x\text{TiO}_3$**

Bauru

2009

Willian Carvalho Ribeiro

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
FINOS FERROELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS DO
TIPO $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca},\text{Ba})_x\text{TiO}_3$**

Monografia apresentada junto ao curso de
Licenciatura em Química da Universidade
Estadual Paulista na área de Ciência de Materiais,
como requisito parcial à conclusão da graduação.

Orientador: Prof. Dr. Fenelon Martino Lima Pontes

Bauru

2009

Willian Carvalho Ribeiro

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
FINOS FERROELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS DO
TIPO $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca},\text{Ba})_x\text{TiO}_3$**

Monografia apresentada junto ao curso de
Licenciatura em Química da Universidade
Estadual Paulista na área de Ciência de Materiais,
como requisito parcial à conclusão da graduação.

Orientador: Prof. Dr. Fenelon Martino Lima Pontes

Comissão Examinadora

Prof^a Dr^a Sandra Regina Rissato

Prof^a Dr^a Alejandra Hortencia Miranda González

Bauru, 08 de Dezembro de 2009

Agradecimentos

Agradeço ao professor e orientador Prof^o Dr. Fenelon Martino Lima Pontes, por seu apoio e inspiração no amadurecimento dos conhecimentos e conceitos, e para o encorajamento que me levaram a execução e conclusão desta monografia. Aos demais doutores da casa, pelos conhecimentos transmitidos, e à Diretoria do Curso de Graduação desta Universidade pelo apoio institucional durante todos esses anos.

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos aqueles que de alguma forma doaram um pouco de si para que sua conclusão se tornasse possível:

A Deus, pois sem Ele nada seria possível e não estaríamos aqui reunidos, desfrutando, juntos, destes momentos que nos são tão importantes.

Aos meus pais José e Maria de Lourdes, pelo esforço, exemplo, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

A minha esposa Camila, pelo amor, carinho e por acrescentar razão e beleza aos meus dias.

Aos meus irmãos Mike e Igor pelo incentivo, cooperação e apoio.

Às minhas avós Mariana e Joana, pelo afeto e amor transmitido, desde a minha infância.

Aos meus amigos Anderson, Lucas, Bruno e Cristina pelos momentos de aprendizagem constante e pela amizade solidificada, ao longo destes anos e que, certamente se eternizará.

"Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos." (*Albert Einstein*)

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS FERROELÉTRICOS NANOESTRUTURADOS DO TIPO $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_xTiO_3$

Resumo

O rápido crescimento do mercado de dispositivos eletrônicos portáteis, com aplicações em diferentes áreas (telecomunicações, medicina, engenharia), criou uma grande demanda por fontes de potência compactas leves e, sobretudo, de baixo custo. Essa demanda levou ao desenvolvimento de tecnologia de filmes finos nanoestruturados para a obtenção de componentes eletroeletrônicos, por exemplo, memórias de computador. Estes dispositivos são empregados em “notebooks”, circuitos integrados, telefones celulares. O estudo de cristalização de filmes finos ferroelétricos nanoestruturados será feito através da cristalização induzida por rotas convencionais tal como cristalização em forno mufla. A modulação entre os diferentes cátions (Pb, Ca e Ba) para formar o sistema $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_xTiO_3$ serão analisadas, visando obter filmes com propriedades compatíveis para uso em memórias ferroelétricas. Para isso, os filmes finos serão depositados em substratos adequados controlando-se a homogeneidade química, a microestrutura e a interação filme-substrato.

Listas

Figuras

- Figura 1** - Fluxograma do método dos precursores poliméricos para a obtenção de materiais nanoestruturados 7
- Figura 2** - Exemplificação representativa da modulação composicional para o sistema $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_xTiO_3$ 10
- Figura 3** - Exemplo representativo dos nano-filmes que se pretende obter com alto grau de orientação; a) filme ferroelétrico crescido sobre substratos monocristalinos 11
- Figura 4** - Fluxograma de preparação dos filmes finos do tipo $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_xTiO_3$ 11
- Figura 5** - Padrão de difração de raios-X para o sistema $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500 °C; (c) 600 °C e (d) 700°C por 4 horas 14
- Figura 6** - Padrão de difração de raios-X para o sistema $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500 °C; (c) 600 °C e (d) 700°C por 4 horas 15
- Figura 7** - Padrão de difração de raios-X para o sistema $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500 °C; (c) 600 °C e (d) 700°C por 4 horas 16
- Figura 8:** Padrão de difração de raios-X para os sistema (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$, (c) $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$ em temperatura de 700°C por 4 horas 17
- Figura 9** - Espectro Micro-Raman para o sistema $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500 °C; (c) 600 °C e (d) 700°C por 4 horas 20
- Figura 10** - Espectro Micro-Raman para o sistema $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500 °C; (c) 600 °C e (d) 700°C por 4 horas 21

- Figura 11** - Espectro Micro-Raman para o sistema $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500 °C; (c) 600 °C e (d) 700°C por 4 horas 22
- Figura 12** - Espectro Micro-Raman para o sistema (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0,90}Ca_{0,05}Ba_{0,05}TiO_3$, (c) $Pb_{0,80}Ca_{0,10}Ba_{0,10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,70}Ca_{0,15}Ba_{0,15}TiO_3$.. 23
- Figura 13:** Modos vibracionais no Micro-Raman variando com a substituição do chumbo pelo cálcio e bário 24
- Figura 14** - Padrão de difração de raios-X para o sistema PCBT na forma de filmes finos nanoestruturados em suas diferentes composições (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$, (c) $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$ 25
- Figura 15** - Espectro de FT-IR obtidos por reflectância com ângulo de 30° para os filmes finos preparados à 700°C: (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$, (c) $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$, depositados sobre o substrato de $Si/SiO_2/Ti/Pt$ 28
- Figura 16** - Espectro de Micro-Raman para os sistemas (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$, (c) $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$, tratados à 700°C por duas horas 30

Tabelas

Tabela 1 - <i>Proporções dos cátions utilizados para preparação da resina</i>	8
Tabela 2 - <i>Estudo da formação de fase com o aumento da temperatura</i>	9
Tabela 3 - <i>Parâmetros de rede para o sistema $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$</i>	14
Tabela 4 - <i>Parâmetros de rede para o sistema $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$</i>	15
Tabela 5 - <i>Parâmetros de rede para o sistema $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$</i>	16
Tabela 6 – <i>Parâmetros de rede para os sistemas $PbTiO_3$, $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$, $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ e $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$</i>	17
Tabela 7 - <i>Parâmetros de rede para os sistemas PBCT</i>	19
Tabela 8 - <i>Modos Raman para o sistema PCBT e $PbTiO_3$</i>	24
Tabela 9 – <i>Parâmetros de rede para os sistemas $PbTiO_3$, $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$, $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ e $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$, na forma de filmes finos nanoestruturados</i>	26
Tabela 10 - <i>Parâmetros de rede para os sistemas PCBT na forma de filmes finos nanoestruturados</i>	27
Tabela 11 - <i>Tamanho e densidade dos íons utilizados no estudo</i>	27

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	6
3. METODOLOGIA	7
3.1 Síntese química dos precursores poliméricos para a resina de $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_xTiO_3$	7
3.2 <i>Preparação do pó e caracterização para análise morfológica da resina.....</i>	8
3.3 <i>Preparação de Filmes Finos de $Pb_{1-x}(Ba,Ca)_x TiO_3$</i>	10
3.4 <i>Caracterização Estrutural dos filmes finos de $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_x TiO_3$..</i>	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1 <i>Caracterização estrutural pós de PCBT.....</i>	13
4.1.1 <i>Caracterização por Difração de Raios X (DRX)</i>	14
4.1.2 <i>Caracterização por Micro-Raman</i>	20
4.2 <i>Caracterização estrutural dos filmes de PCBT por difração de raios X (DRX)</i>	25
5. CONCLUSÃO	31
6. REFERÊNCIAS	32

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais nanoestruturados têm constituído um dos mais importantes e excitantes campos de investigação, tanto para a física como para a química e engenharia. As propriedades estruturais, elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas dos materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo entre 0,1 a 100 nm) são diferenciadas com relação aos demais materiais. Pode-se encontrar na literatura vários exemplos de como as propriedades químicas e físicas podem ser afetadas pelo tamanho das partículas (Lin, H. M- et al., 2003; Yu, H. et. al., 2003; Zhu, B. L. et. al., 2003; Starke, T. K. h. et. al., 2003; Koshizaki, N. et. al., 2002). Estes fatos conduziram a enormes expectativas sobre os nanomateriais, permitindo ser considerado um campo promissor de trabalho, que em curto ou médio prazo, mudará a direção dos avanços tecnológicos em um amplo campo de aplicações.

Entre os interesses tecnológicos neste início de século, relaciona-se o armazenamento e transmissão de informações além da necessidade de se utilizar, de forma mais eficiente, as fontes de energia limpa. Isto inclui o desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais eficazes, com menor perda de energia, que apresentem longa vida, baixo custo de produção e suportem temperaturas operacionais mais elevadas sem apresentar alterações em suas propriedades físicas e químicas. O volume de dados a ser armazenado e a demanda cresce vertiginosamente, sendo uma alternativa a utilização de dispositivos cada vez menores com preços acessíveis, para o transporte de sinais cada vez mais eficiente e rápido. Esta demanda inclui a necessidade de materiais nanoestruturados com a capacidade de operar a baixa voltagem operacional e possuam alta densidade de memória. Desta forma, os sistemas ferroelétricos nanoestruturados se apresentam como um forte candidato devido à combinação de numerosas funcionalidades em um único material.

Nos últimos anos, o desenvolvimento destes sistemas é empregado na forma de filmes finos nanoestruturados. Em particular as memórias

ferroelétricas têm-se expandido de modo crescente, sendo atualmente empregadas em: telefones celulares, câmeras digitais, veículos elétricos e computadores portáteis. Sistemas nanoestruturados mostram propriedades até então não comuns em sistemas macroscópicos. Dentre muitos trabalhos, filmes finos de $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ (PCT) que é um ferroelétrico clássico como material “bulk”, apresenta um comportamento relaxor induzido pelo tamanho de grão (nanocristalino). (D. Grosso, et. al., 2004)

Dentre os materiais ferroelétricos, por exemplo, PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb},\text{Ca})\text{TiO}_3$ e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ são intensivamente estudados por suas numerosas aplicações em microeletrônica, microondas e óptica.

Três grandes temas de pesquisa vêm dominando estudos científicos dedicados a esta classe de materiais. São eles:

- i) O desenvolvimento de métodos químicos para a síntese a baixa temperatura ($T < 600^\circ\text{C}$) de pós cerâmicos ferroelétricos nanométricos e nano-filmes, livres de heterogeneidades químicas (E.R. Leite, et.al., 2000; M.Kakihana, et. al., 1997);
- ii) A síntese por métodos químicos de filmes finos ferroelétricos com alta homogeneidade química e microestrutural (J.B. Blum and S.R. Gurkovich, 1985; H. B. Shama, et. al., 1999; S.-B. Xiong, et. al., 1999);
- iii) Rotas alternativas de tratamento térmico para a cristalização, visando uma melhor qualidade de cristalinidade associada a uma melhora acentuada nas propriedades físicas e químicas das cerâmicas ferroelétricas (F.M. Pontes, et. al., 2004; M.T. Escote, et. al. 2004).

Considerando os vários aspectos relacionados com o processamento dos nanomateriais funcionais, torna-se necessário analisar cada uma de suas etapas. Assim, o problema relacionado à síntese de materiais nanoestruturados tem recebido considerável atenção em função dos novos materiais que se poderiam obter e das propriedades únicas que eles podem apresentar. Nos materiais ferroelétricos a presença de heterogeneidade química pode acarretar uma série de problemas em suas propriedades como, por exemplo, baixa constante dielétrica, baixa polarização remanescente e baixa sinterabilidade.

Problemas deste tipo podem ser decorrentes da volatilização de certos componentes como o Pb, devido ao uso de altas temperaturas durante a formação da fase ferroelétrica ou devido a desvios na estequiometria provocado por fases intermediárias (E.R. Leite, et.al., 2000; M.Kakihana, et. al., 1997; B.A. Tuttle and R.W. Schwartz, 1996). Uma forma de evitar estes problemas é a utilização de métodos químicos de síntese que possibilite homogeneidade química a nível molecular, e baixa temperatura de formação de fase. No entanto, os métodos químicos em fase líquida têm recebido especial atenção por serem considerados como promissores para a obtenção de materiais nanoestruturados.

Dentre os métodos químicos em fase líquida os métodos sol-gel e o método dos precursores poliméricos (ou método Pechini) (PECHINI, M. P., 1967) são geralmente preferidos por serem mais fáceis para implementar. O método sol-gel propicia a formação de suspensões coloidais de partículas muito pequenas – entre 5 a 200 nm.

O método dos precursores poliméricos possui características muito próximas às do sol-gel. Neste método faz-se a mistura de ácido cítrico em um poli-álcool onde são adicionados os precursores dos cátions de interesse. Então, são formadas as soluções dos citratos dos cátions e com o aquecimento da solução promove-se a poliesterificação da solução, formando uma resina polimérica que mantém os cátions distribuídos uniformemente na rede. Por meio da queima dessa resina formam-se os pós cerâmicos correspondentes em escala nanométrica.

Um campo de particular importância da pesquisa fundamental é a ciência baseada em nanoestruturas de filmes do tipo perovisquita e sua integração com vários substratos, desde metais até isolantes. Há muito tempo os óxidos tipo perovisquita ABO_3 vêm sendo estudados extensivamente não somente para aplicações técnicas, mas também para a pesquisa fundamental. Sua estrutura de cristal simples, e a variedade das transições estruturais de fase são apropriadas para o estudo experimental e para testar modelos teóricos. Há um grande progresso, no que se diz respeito à compreensão da dinâmica do retículo, das propriedades dielétricas, e dos fenômenos da fase de

transição do óxido perovisquita. As seqüências relativamente simples de transições da fase em PbTiO_3 , em BaTiO_3 , em KNbO_3 , e em SrTiO_3 foram reproduzidas usando simulações de Monte Carlo, visto que as seqüências complexas em CaTiO_3 (CTO) não foram reproduzidas ainda com sucesso (E. Cockayne, et. al. 2000; S.-Y. Kuo, et. al., 2003).

O entendimento fundamental dos filmes com estrutura perovisquita e sua integração dentro das nanoestruturas podem dar a base para o desenvolvimento de uma nova geração de revolucionários nanodispositivos na microeletrônica (J. Mcdermott, et. al., 2003). Como exemplo, à próxima revolução na indústria de microeletrônica será a substituição do SiO_2 usado na fabricação dos transistores, por um filme fino de óxido complexo com alta constante dielétrica, com as perovisquitas sendo um dos mais fortes candidatos.

Neste campo muitos materiais ferroelétricos cerâmicos são preparados por diversas técnicas. Nanoestruturas epitaxiais de BaTiO_3 foram fabricadas sobre o substrato condutor de $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ usando a deposição a laser pulsado (PLD) (J. Kreisel, et. al., 2004). Na mesma tendência tecnológica Szafranik e colaboradores (E.R. Leite, et. al., 2002) preparam nanoilhas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) sobre o substrato de $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ usando a rota sol-gel. Os autores observaram por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) um relacionamento epitaxial entre o substrato e as nanoilhas.

Por exemplo, no que se refere ao crescimento de filmes orientados, observa-se que para obter-se alto grau de orientação com métodos químicos de síntese, é fundamental induzir a cristalização na interface filme/substrato e evitar cristalização superficial, para que ocorra o crescimento de estruturas colunares com alto grau de orientação (F.M. Pontes, et. al., 2004).

O interesse nos filmes finos, especialmente nos filmes finos a base de chumbo (Pb), como por exemplo, PbTiO_3 é motivado pelo seu potencial em aplicações como dispositivos em memórias ferroelétricos não voláteis sendo esta aplicação baseada no longo período de retenção da polarização e uma baixa fadiga da polarização. Ambos os parâmetros estão relacionados ao

fenômeno de degradação que fortemente depende do processo de preparação. O titanato de chumbo puro tem uma grande distorção tetragonal, $c/a \cong 1,06$, o qual causa trincas do material quando ele passa de uma fase de transição para outra, durante seu resfriamento da alta temperatura para a temperatura ambiente. Tal efeito é muitas vezes superado pela substituição parcial do Pb na estrutura perovskita por outros íons. A substituição de Pb por Ca ou Ba apresenta uma redução na temperatura de Curie, T_c , o qual implica numa diminuição do campo coercitivo, E_c , a temperatura ambiente. Ademais, os íons Ca ou Ba podem ser incorporados ao PbTiO_3 numa grande extensão de uma solução sólida resultando no $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$. A substituição do Pb pelo Ca ou Ba mantém o material com boas propriedades ferroelétricas. O PbTiO_3 é um dos materiais bem conhecido com estrutura tetragonal, enquanto o CaTiO_3 tem estrutura ortorômbica e o BaTiO_3 possui estrutura tetragonal. Estes filmes têm sido amplamente estudados e preparados por vários métodos tais como, sputtering, MOCVD, sol-gel, etc (N. Setter, et. al., 2006).

Visando então controlar as propriedades ferroelétricas o acoplamento entre as propriedades do PbTiO_3 , CaTiO_3 e BaTiO_3 abrem novas possibilidades de armazenamento de dados em elementos de memória ferroelétrica que podem ser desenvolvidas. Portanto, para atingir o grande potencial dos filmes finos do tipo $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca,Ba})_x\text{TiO}_3$, é necessário conhecer tanto a síntese destes materiais como o controle da estabilidade da fase perovskita durante o seu processamento. Pouco se conhece na literatura sobre a preparação e caracterização dos filmes finos com essa estrutura, tendo alta qualidade e mostrando boas propriedades ferroelétricas, principalmente utilizando métodos químicos.

2. OBJETIVO

O projeto de pesquisa visa investigar filmes finos de óxidos ferroelétricos complexos formados a partir de uma solução sólida entre o $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ e o $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$, construídos artificialmente com controle em nível molecular da solução precursora e com consequência um melhor controle a nível atômico do óxido ferroelétrico. Uma nova classe de materiais ferroelétricos pode ser desenvolvida, na qual a composição do óxido ferroelétrico é modulada a nível molecular a partir do **método dos precursores poliméricos**, estabelecendo assim um caminho para manipular suas simetrias e, portanto, suas propriedades físicas (por exemplo, propriedades dielétricas e ferroelétricas). Sendo assim, o objetivo principal é obter o conhecimento básico de síntese, processamento e propriedades visando o domínio de várias tecnologias importantes para o desenvolvimento de dispositivos eletroeletrônicos.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese química dos precursores poliméricos para a resina de $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_xTiO_3$.

A solução precursora foi preparada pelo **método dos precursores poliméricos** (PECHINI, M. P., 1967). As reações no processo ocorreram em meio aquoso, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo. O fluxograma mostrado na figura 1 ilustra bem o processo de preparação da solução precursora até a obtenção do filme fino.

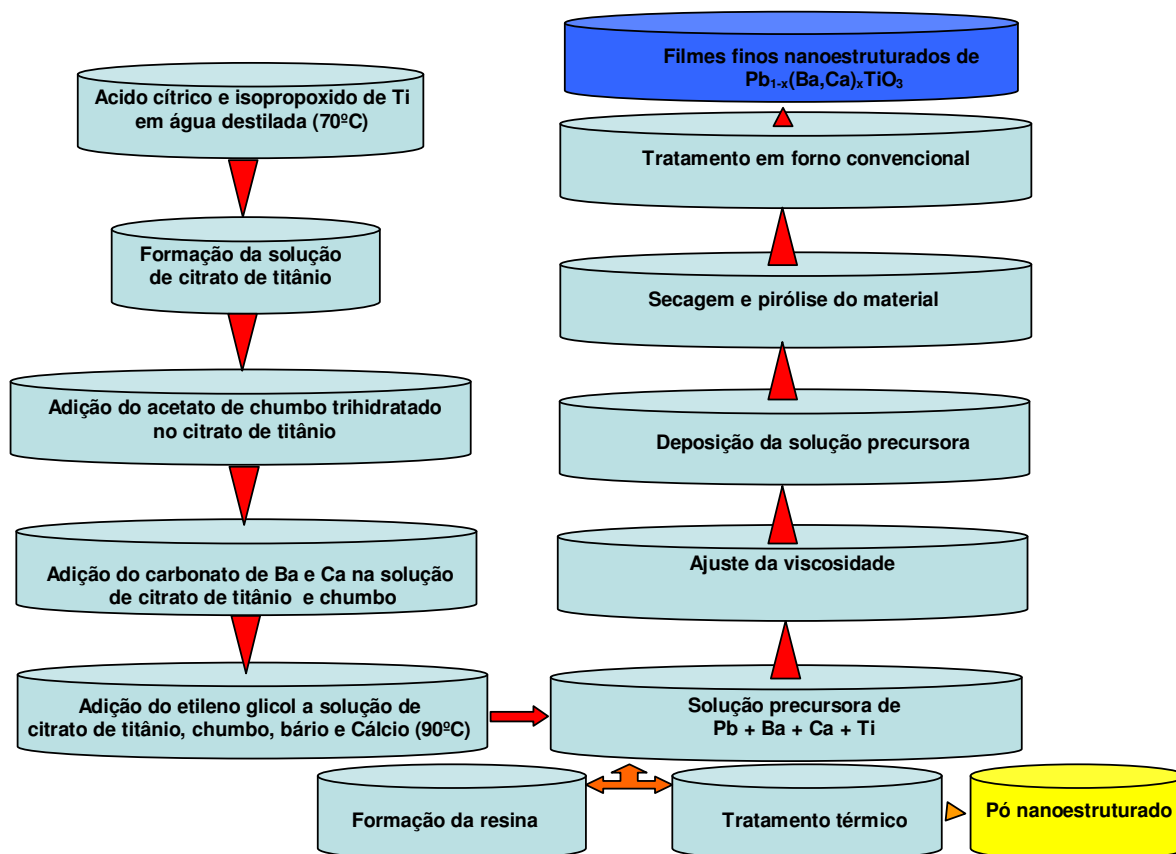


Figura 1: Fluxograma do método dos precursores poliméricos para a obtenção de materiais nanoestruturados.

Inicialmente foi preparado o citrato de titânio, utilizando isopropóxido de titânio (IV), dissolvido em uma solução aquosa de um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico), à quente (aproximadamente 70°C). A seguir foi feita a análise gravimétrica desta solução, a fim de se saber a concentração de óxido de titânio da referida solução. Feito isso, foram transferidos para um béquer, um determinado volume do citrato de titânio, e os sais dos cátions de interesse para este trabalho, já se sabendo o número de mols de cada participante da reação, e conseqüentemente as suas massas. Foram utilizados como reagentes de partida o carbonato de cálcio (CaCO₃), o carbonato de bário (BaCO₃), o acetato de chumbo trihidratado (Pb (CH₃COO)₂.3H₂O) e o citrato de titânio. A seqüência de adição dos sais na solução de citrato de titânio foi a seguinte: Pb(CH₃COO)₂. 3H₂O → BaCO₃ → CaCO₃, e a temperatura utilizada para a quelação dos cátions metálicos, de aproximadamente 80^o-90^oC. Ao final foi adicionado o etilenoglicol a fim de poliesterificar a reação. Foram preparadas resinas com composições de x = 0,1, 0,2 e 0,3. A tabela 1 resume bem as proporções de interesse preparadas.

Tabela 1: Proporções dos cátions utilizados para preparação da resina.

Resinas	Pb	Ca	Ba	(Ca,Ba) = x
Pb _{0,9} (Ca,Ba) _{0,1} TiO ₃	0,90	0,05	0,05	0,10
Pb _{0,8} (Ca,Ba) _{0,2} TiO ₃	0,80	0,10	0,10	0,20
Pb _{0,7} (Ca,Ba) _{0,3} TiO ₃	0,70	0,15	0,15	0,30

A viscosidade das soluções precursoras foram ajustadas para que posteriormente houvesse uma deposição satisfatória sobre os substratos. A figura 1 ilustra bem o processo de preparação das soluções precursoras e obtenção dos pós e filmes finos.

3.2 Preparação do pó e caracterização da resina.

Parte das resinas preparadas anteriormente foram transferidas para copos de béquer, e em seguida levadas a um forno mufla, a uma temperatura de aproximadamente 300°C por 4 horas, com taxa de aquecimento 5°C/min. Os produtos obtidos (PUF), ainda apresentando material orgânico, foram macerados, e em seguida, parte dos pós obtidos, transferidos para 4 diferentes “*barquinhas*” de alumina. Foram levados novamente ao forno mufla, para eliminação de material orgânico, e para se fazer um estudo da formação de fase com o aumento da temperatura. A evolução foi feita conforme demonstrado na tabela 2:

Tabela 2: Estudo da formação de fase com o aumento da temperatura

Barquinha	[Temperatura (°C)] [patamar (°C/min)] [tempo (h)]		
1	[300°C] [5°C/min] [4h]	[400°C] [5°C/min] [4h]	[30°C] [10°C/min]
2	[300°C] [5°C/min] [4h]	[500°C] [5°C/min] [4h]	[30°C] [10°C/min]
3	[300°C] [5°C/min] [4h]	[600°C] [5°C/min] [4h]	[30°C] [10°C/min]
4	[300°C] [5°C/min] [4h]	[700°C] [5°C/min] [4h]	[30°C] [10°C/min]

O estudo foi feito para as três composições obtidas ($x = 0,1, 0,2$ e $0,3$). A cristalinidade dos pós de PCBT foi analisada por difração de raios X (Rigaku), usando ângulo normal. Também foram caracterizados em função da variação estrutural a partir das mudanças dos modos vibracionais ativos no Micro-Raman, usando T-6400 Jobin-Yvon com monocromador triplo acoplado a um detector CCD usando potência 2 mW e $\lambda = 488$ nm.

3.3 Preparação de Filmes Finos de $Pb_{1-x}(Ba,Ca)_xTiO_3$

A solução precursora foi preparada pelo método dos precursores poliméricos, como descrito anteriormente.

Os filmes foram depositados pela técnica “spin-coating” sobre os substratos de Si/SiO₂/Ti/Pt, com a velocidade de rotação 6000 rpm e tempo de 20 segundos.

Antes das deposições, os substratos foram limpos por imersão em solução sulfocrômica, seguida por lavagem com água deionizada e secos com jato de ar quente. Após as deposições, os substratos foram colocados sobre uma placa aquecida a aproximadamente 120°C por 20 minutos, para a evaporação do solvente. Os filmes foram tratados termicamente em forno mufla a 400°C, por 4 horas, com taxas de aquecimento 5°C/min e 700°C, por 2 horas, com taxas de aquecimento 5°C/min

Os filmes finos foram crescidos sobre o substrato de Si/SiO₂/Ti/Pt para se estudar as propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes finos. A Figura 2 ilustra as composições de interesse deste projeto.

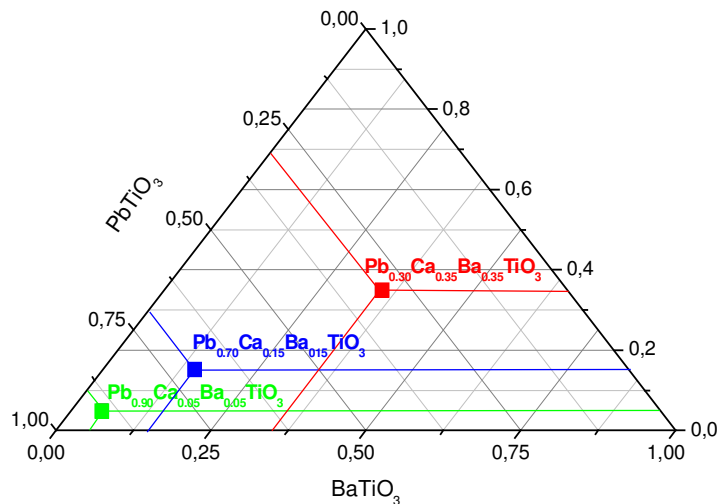
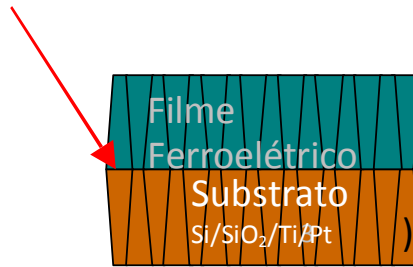


Figura 2: Exemplificação representativa da modulação composicional para o sistema $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_xTiO_3$.

Interface filme / substrato



(a)

Figura 3: Exemplo representativo dos nano-filmes que se pretende obter com alto grau de orientação; a) filme ferroelétrico crescido sobre substrato monocristalino.

Foram preparados filmes com estrutura do tipo PbTiO₃, Pb_{0,9}(Ca,Ba)_{0,1}TiO₃, Pb_{0,8}(Ca,Ba)_{0,2}TiO₃ e Pb_{0,7}(Ca,Ba)_{0,3}TiO₃. O fluxograma ilustrado na Figura 4 visualiza bem este procedimento.

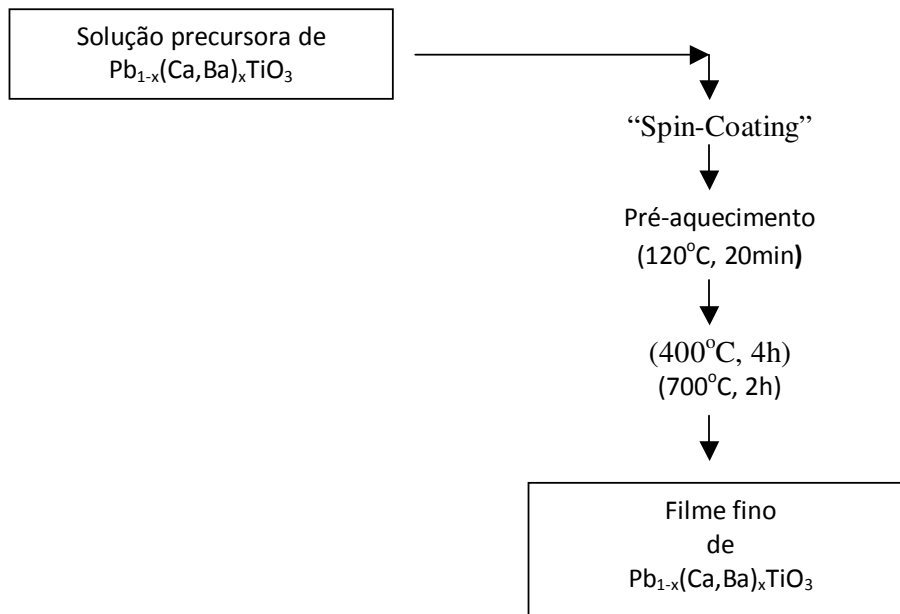


Figura 4: Fluxograma de preparação dos filmes finos do tipo Pb_{1-x}(Ca,Ba)_xTiO₃.

3.4 Caracterização Estrutural dos filmes finos de $Pb_{1-x}(Ca,Ba)_x TiO_3$

A cristalinidade dos filmes de PCBT, obtidos por “spin-coating” foi analisada por difração de raios X (Rigaku), usando ângulo rasante. Os filmes também foram caracterizados em função da variação estrutural a partir das mudanças dos modos vibracionais ativos no Micro-Raman e no infravermelho. Para estas caracterizações foi usada a *espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)* usando um equipamento Equinox/55 com a técnica de reflectância e a *espectroscopia Micro-Raman*, usando T-64000 Jobin-Yvon com monocromador triplo acoplado a um detector CCD usando potência 13mW de um laser de Argônio na linha 514,5 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural dos pós de PCBT

Primeiramente foram caracterizados na forma de pó os compostos PbTiO_3 , $\text{Pb}_{0,9}(\text{Ca},\text{Ba})_{0,1}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{0,8}(\text{Ca},\text{Ba})_{0,2}\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{0,7}(\text{Ca},\text{Ba})_{0,3}\text{TiO}_3$. Esta caracterização foi utilizada para verificar a formação da fase PCBT pura sem a presença de uma ou várias fases intermediárias, ou mesmo a separação de fases do tipo PbTiO_3 , CaTiO_3 ou BaTiO_3 . As Figuras 5, 6 e 7 ilustram os padrões de difração de raios-X para as diferentes composições entre Pb/Ba/Ca e as Tabelas 3, 4 e 5 indicam, respectivamente, os seus parâmetros de rede.

4.1.1 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

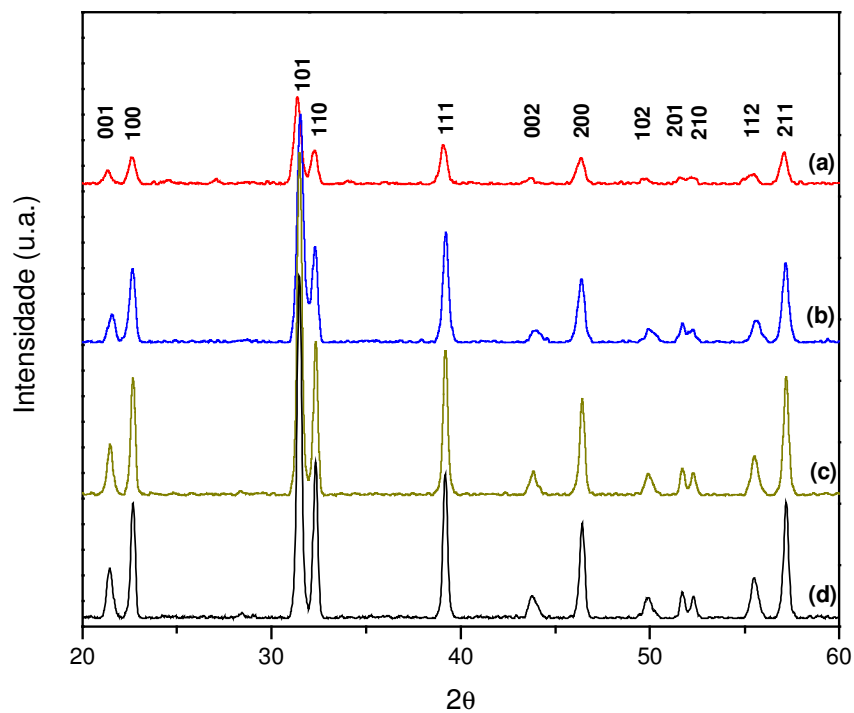


Figura 5: Padrão de difração de raios-X para o sistema $Pb_{0.90}Ba_{0.05}Ca_{0.05}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) $400^\circ C$; (b) $500^\circ C$; (c) $600^\circ C$ e (d) $700^\circ C$ por 4 horas.

Tabela 3: Parâmetros de rede para o sistema $Pb_{0.90}Ba_{0.05}Ca_{0.05}TiO_3$

DRX dos pós	Parâmetro a	Parâmetro c	c/a
A	3,93(0)	4,13(3)	1,05(1)
B	3,91(2)	4,11(5)	1,05(1)
C	3,90(8)	4,12(7)	1,05(5)
D	3,90(8)	4,12(9)	1,05(6)

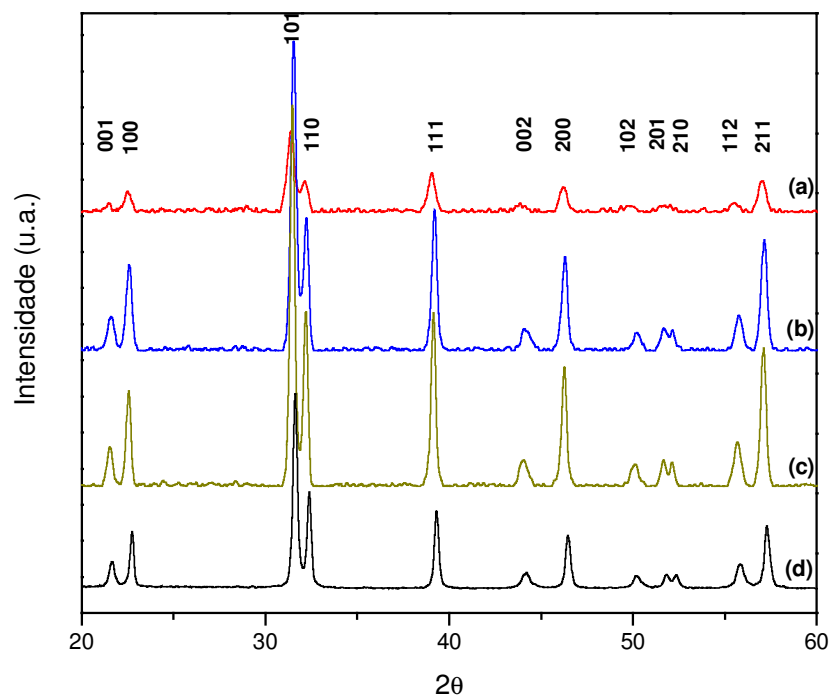


Figura 6: Padrão de difração de raios-X para o sistema $Pb_{0.80}Ba_{0.10}Ca_{0.10}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500°C; (c) 600°C e (d) 700°C por 4 horas.

Tabela 4: Parâmetros de rede para o sistema $Pb_{0.80}Ba_{0.10}Ca_{0.10}TiO_3$

DRX dos pós	Parâmetro a	Parâmetro c	c/a
A	3,91(7)	4,12(7)	1,05(3)
B	3,91(7)	4,09(6)	1,04(5)
C	3,91(9)	4,10(6)	1,04(7)
D	3,89(3)	4,10(3)	1,05(3)

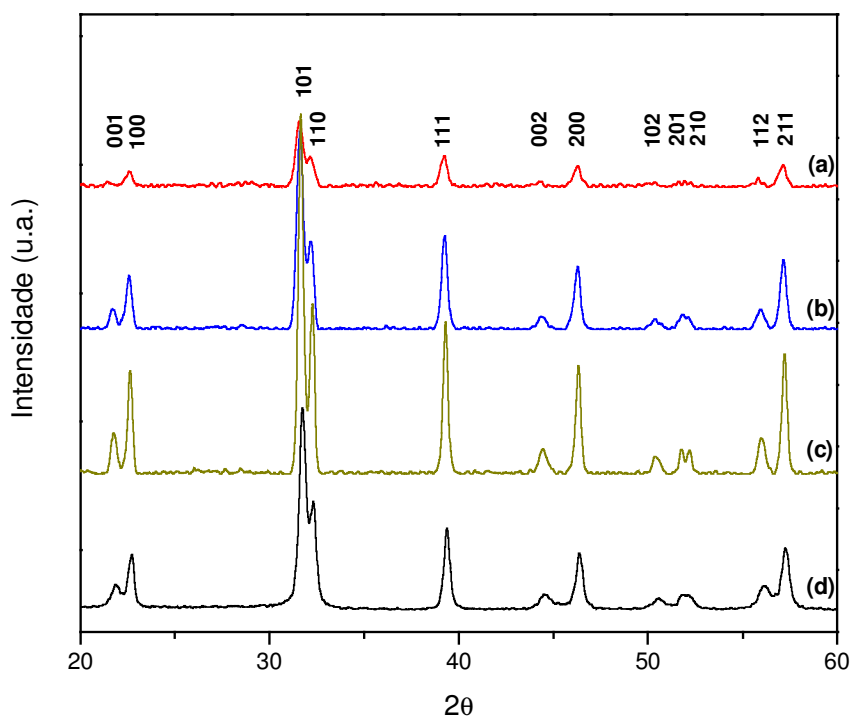


Figura 7: Padrão de difração de raios-X para o sistema $Pb_{0.70}Ba_{0.15}Ca_{0.15}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500°C; (c) 600°C e (d) 700°C por 4 horas.

Tabela 5: Parâmetros de rede para o sistema $Pb_{0.70}Ba_{0.15}Ca_{0.15}TiO_3$

DRX dos pós	Parâmetro a	Parâmetro c	c/a
A	3,91(6)	4,09(7)	1,04(6)
B	3,91(9)	4,07(7)	1,04(0)
C	3,91(6)	4,07(3)	1,04(0)
D	3,91(6)	4,05(7)	1,03(6)

A Figura 8 ilustra as diferentes composições dos pós obtidos através da calcinação à 700°C, para observação do comportamento estrutural dos compostos quando da adição de Ca e Ba na rede cristalina, e a tabela 6 resume os parâmetros de rede dos respectivos pós.

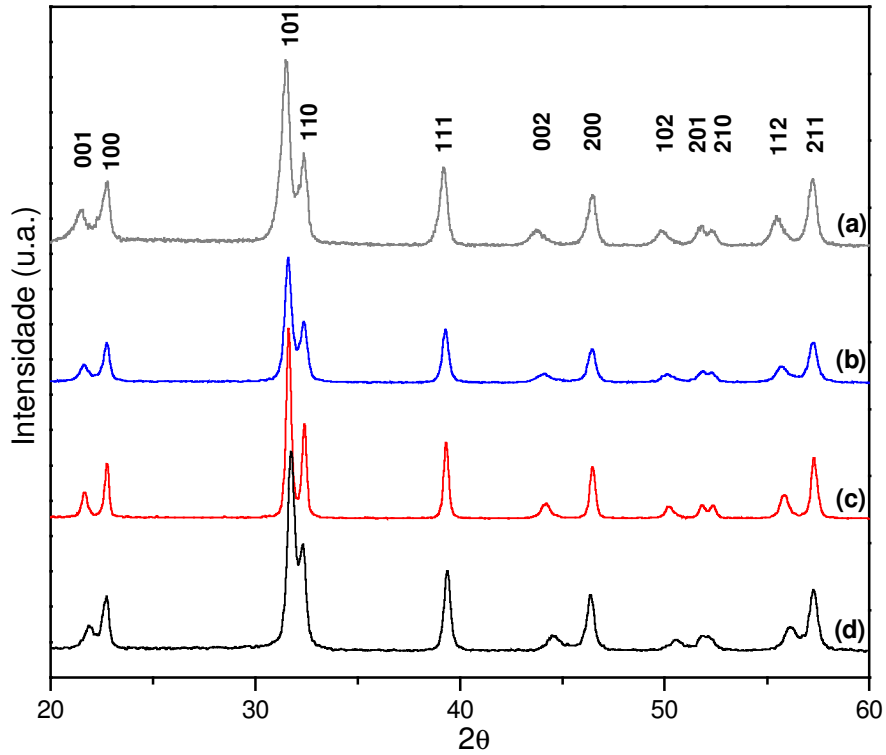


Figura 8: Padrão de difração de raios-X para os sistema (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0.90}Ba_{0.05}Ca_{0.05}TiO_3$, (c) $Pb_{0.80}Ba_{0.10}Ca_{0.10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0.70}Ba_{0.15}Ca_{0.15}TiO_3$ em temperatura de $700^\circ C$ por 4 horas.

Tabela 6: Parâmetros de rede para os sistemas $PbTiO_3$, $Pb_{0.90}Ba_{0.05}Ca_{0.05}TiO_3$, $Pb_{0.80}Ba_{0.10}Ca_{0.10}TiO_3$ e $Pb_{0.70}Ba_{0.15}Ca_{0.15}TiO_3$.

DRX dos pós	Parâmetro a	Parâmetro c	c/a
$PbTiO_3$	3,90(5)	4,13(1)	1,05(7)
$Pb_{0,9}(Ca,Ba)_{0,1}TiO_3$	3,90(8)	4,12(9)	1,05(6)
$Pb_{0,8}(Ca,Ba)_{0,2}TiO_3$	3,89(3)	4,10(3)	1,05(3)
$Pb_{0,7}(Ca,Ba)_{0,3}TiO_3$	3,91(6)	4,05(7)	1,03(6)

A primeira observação destes resultados é a obtenção de uma fase estequiométrica pura de PCBT nas temperaturas entre 600 e 700°C, mas pode-se observar a evolução dos picos a partir de 400°C. Também foi observado que a fase evoluiu de amorfa para uma fase PCBT sem a presença de intermediários como a fase pirocloro muito característica em sistema do tipo PbTiO_3 . Outra importante constatação dos resultados de DRX é que a temperatura de cristalização aumentou em função do aumento entre a razão estequiométrica Pb/Ca/Ba, principalmente para o sistema $(\text{Pb})_{0,70}/(\text{Ca,Ba})_{0,30}$ na qual para a temperatura de 500 °C pode-se observar picos com menor intensidade comparado com as demais composições. Por outro lado para o sistema $(\text{Pb})_{0,90}/(\text{Ca,Ba})_{0,10}$ pode ser observado uma menor temperatura de cristalização na qual intensos picos de cristalização já são notados nesta mesma temperatura. Este resultado é consistente com as temperaturas de cristalização para os óxidos *perovisquita* CaTiO_3 e BaTiO_3 puros, com temperaturas de cristalização por volta de 600 °C. O sistema $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca,Ba})_x\text{TiO}_3$, tende a evoluir em direção a um sistema complexo com características muito semelhante ao CaTiO_3 e BaTiO_3 puros. Pode-se constatar que o sistema $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca,Ba})_x\text{TiO}_3$, após a substituição do Pb, pelo Ca e Ba, tende a evoluir para uma nova simetria em vez de uma simetria tetragonal pura, característica do PbTiO_3 .

Com base nesses dados foram calculados os parâmetros de rede para os três sistemas estudados até o momento, e são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros de rede para os sistemas PBCT.

Sistema	Estrutura	Parâmetros (Å)	Grupo Espacial
*PbTiO ₃	Tetragonal	a = b = 3,89(0); c = 4,15(0)	P4mm
*CaTiO ₃	Ortorrômbic a	a = 5,37(1); b = 5,44(3); c = 7,64(5)	Pbnm
*BaTiO ₃	Tetragonal	a = b = 3,99; c = 4,03	P4mm
Pb _{0,9} (Ca,Ba) _{0,1} TiO ₃	Tetragonal	a = b = 3,90(6); c = 4,12(0)	P4mm
Pb _{0,8} (Ca,Ba) _{0,2} TiO ₃	Tetragonal	a = b = 3,89(8); c = 4,10(7)	P4mm
Pb _{0,7} (Ca,Ba) _{0,3} TiO ₃	Tetragonal	a = b = 3,91(0); c = 4,05(7)	P4mm

* dados extraídos das fichas JCPDS.

Para sustentar a hipótese que o sistema evolui para uma estrutura de nova simetria, análise por espectroscopia Micro-Raman foi realizada nas mesmas amostras apresentadas acima.

As Figuras 9, 10 e 11 ilustram os espectros Micro-Raman para os sistemas (Pb)_{0,90}/(Ca,Ba)_{0,10} e (Pb)_{0,80}/(Ca,Ba)_{0,20} e (Pb)_{0,70}/(Ca,Ba)_{0,30} em função da temperatura de tratamento térmico, respectivamente.

4.1.2 Caracterização estrutural por Micro-Raman

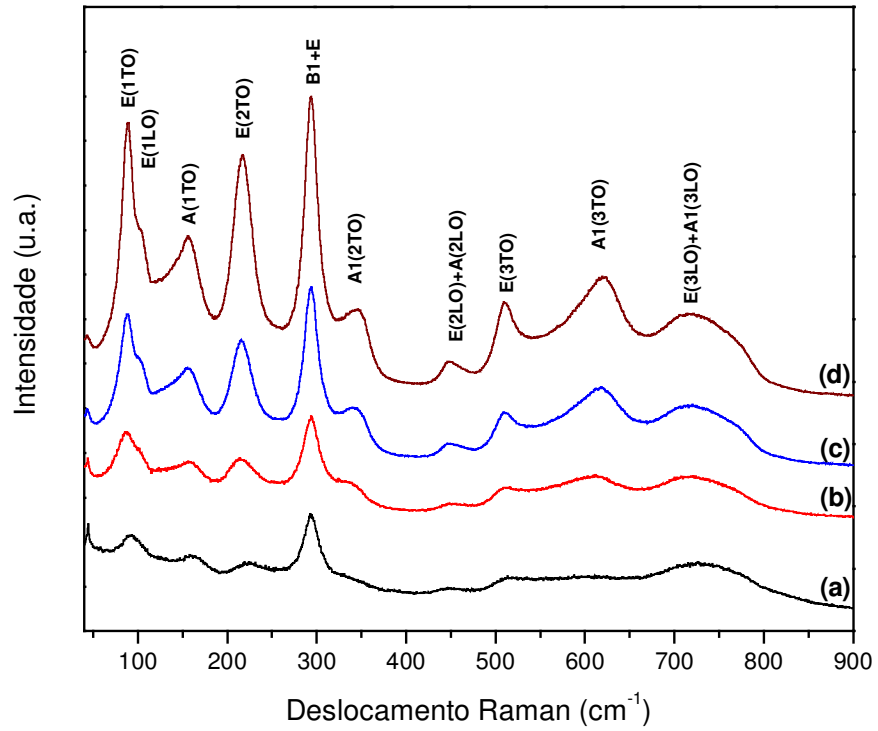


Figura 9: Espectro Micro-Raman para o sistema $Pb_{0.90}Ba_{0.05}Ca_{0.05}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500°C; (c) 600°C e (d) 700°C por 4 horas.

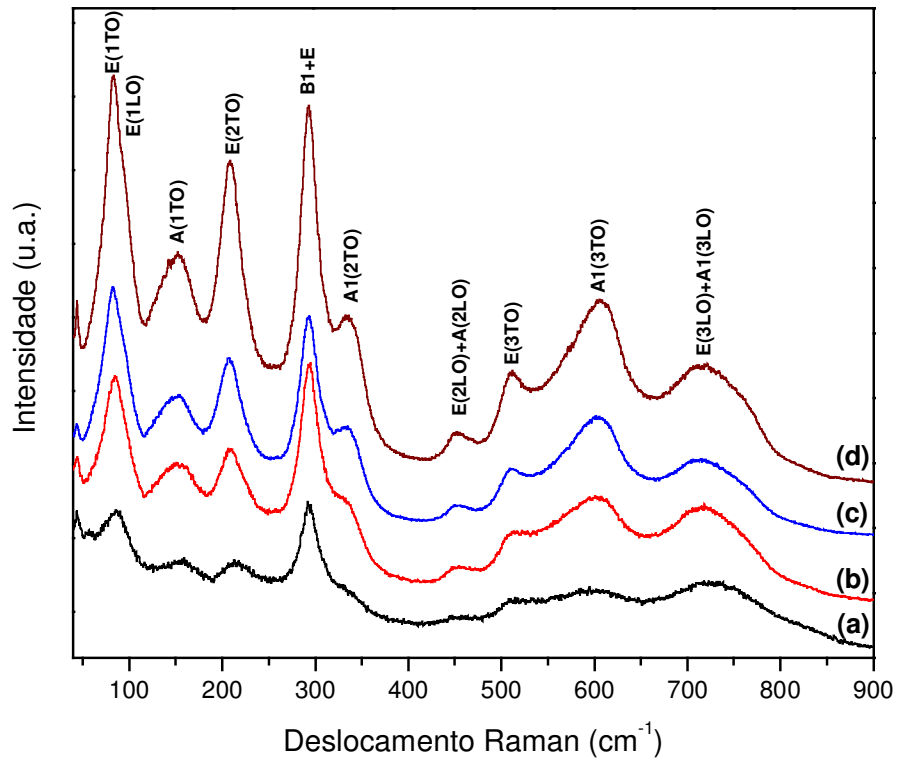


Figura 10: Espectro Micro-Raman para o sistema $Pb_{0.80}Ba_{0.10}Ca_{0.10}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500 °C; (c) 600 °C e (d) 700°C por 4 horas.

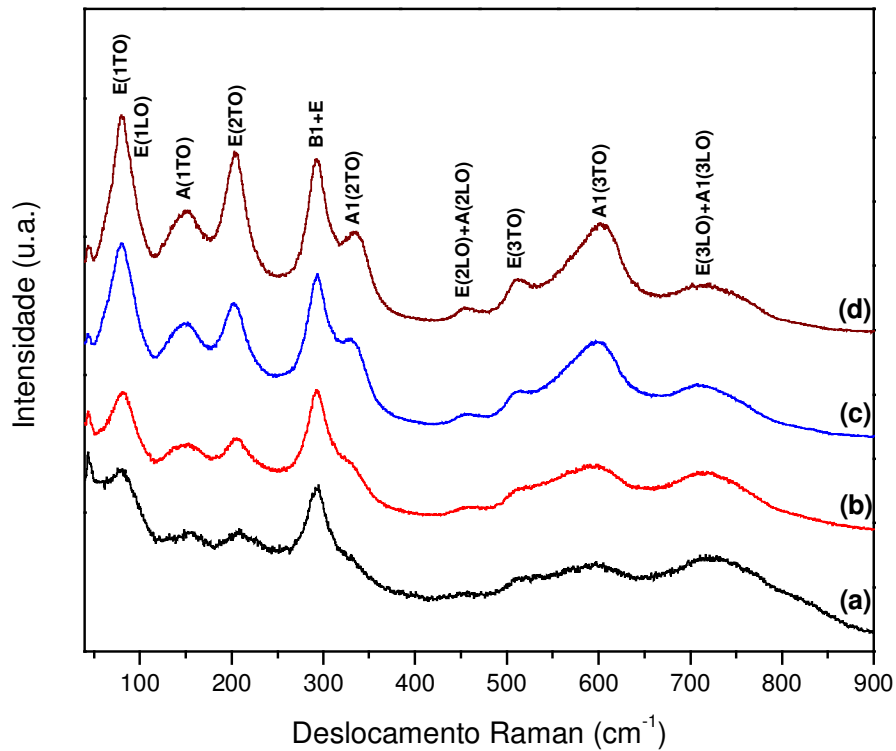


Figura 11: Espectro Micro-Raman para o sistema $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$ em diferentes temperaturas. (a) 400°C; (b) 500 °C; (c) 600 °C e (d) 700°C por 4 horas.

Pode-se observar uma gradual evolução para uma fase cristalina com o aumento da temperatura, resultados estes que corroboram com a análise realizada por DRX (ver Figuras 5, 6 e 7).

A Figura 12 ilustra os espectros de Micro-Raman comparativos para os três sistemas estudados e como referencia o padrão do sistema $PbTiO_3$.

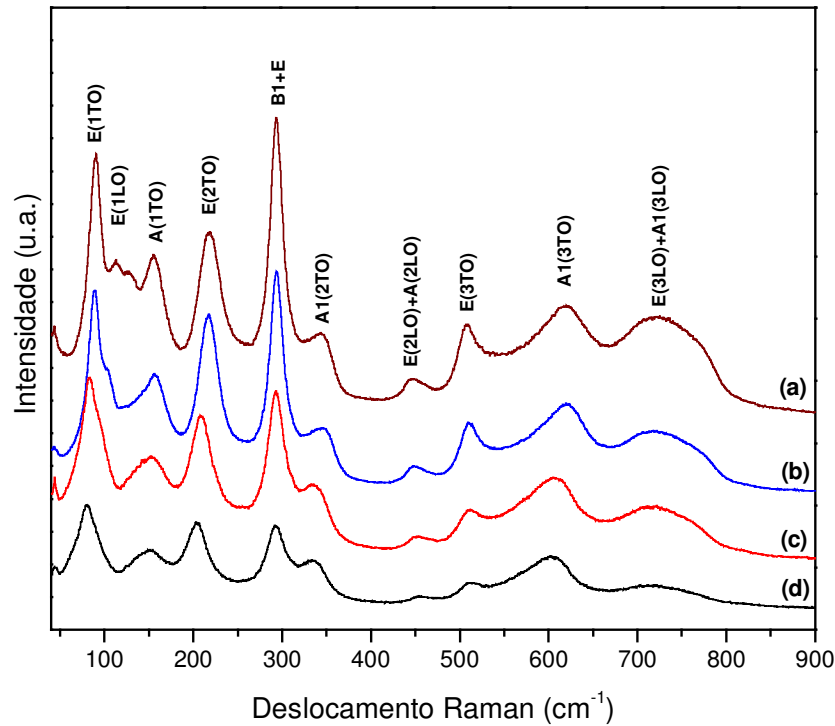


Figura 12: Espectro Micro-Raman para o sistema (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0,90}Ca_{0,05}Ba_{0,05}TiO_3$, (c) $Pb_{0,80}Ca_{0,10}Ba_{0,10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,70}Ca_{0,15}Ba_{0,15}TiO_3$

Por outro lado, uma diminuição da tetragonalidade é visivelmente observada principalmente pelo “overlap” dos modos Raman E(1LO)/A1(1TO) e B1+E/A1(2TO), à medida que vai incorporando os íons cálcio e bário ao sistema PCBT. Ainda foi observado que a diminuição para menores comprimento de onda para o “soft mode” E(1TO), tende para o seu completo desaparecimento, aumentando-se gradativamente a composição dos íons cálcio e bário, indicando assim uma mudança de simetria, como por exemplo, de um sistema tetragonal para ortorrômbico ($CaTiO_3$) ou mesmo mantendo a memória tetragonal ($BaTiO_3$). Isto será verificado em novos sistemas Pb/Ca/Ba. A Tabela 8 apresenta as variações dos modos Raman ativos comparativos com o sistema $PbTiO_3$ puro.

Tabela 8: Modos Raman para o sistema PCBT e PbTiO_3 .

Modos	Composição			
	PbTiO_3	$\text{Pb}_{0,9}(\text{Ca,Ba})_{0,1}\text{TiO}_3$	$\text{Pb}_{0,8}(\text{Ca,Ba})_{0,2}\text{TiO}_3$	$\text{Pb}_{0,7}(\text{Ca,Ba})_{0,3}\text{TiO}_3$
$E(1\text{TO})$	90,4	88,9	82,9	80,1
$E(1\text{LO})$	112,9	103,0	94,4	89,7
$A1(1\text{TO})$	155,1	156,5	152,2	151,2
$E(2\text{TO})$	217,9	217,8	208,4	202,9
$B1+E$	293,2	293,4	293,0	291,6
$A1(2\text{TO})$	346,2	347,8	338,5	335,6
$E(2\text{LO})+A(2\text{LO})$	445,7	446,3	451,4	452,1
$E(3\text{TO})$	507,2	509,5	509,4	508,1
$A1(3\text{TO})$	618,8	620,0	608,6	605,2
$E(3\text{LO})+A1(3\text{LO})$	724,9	721,6	721,4	719,7

A Figura 13 ilustra bem a variação dos modos vibracionais no Micro-Raman, através da substituição do cátion Pb^{2+} pelos dos cátions Ca^{2+} e Ba^{2+} .

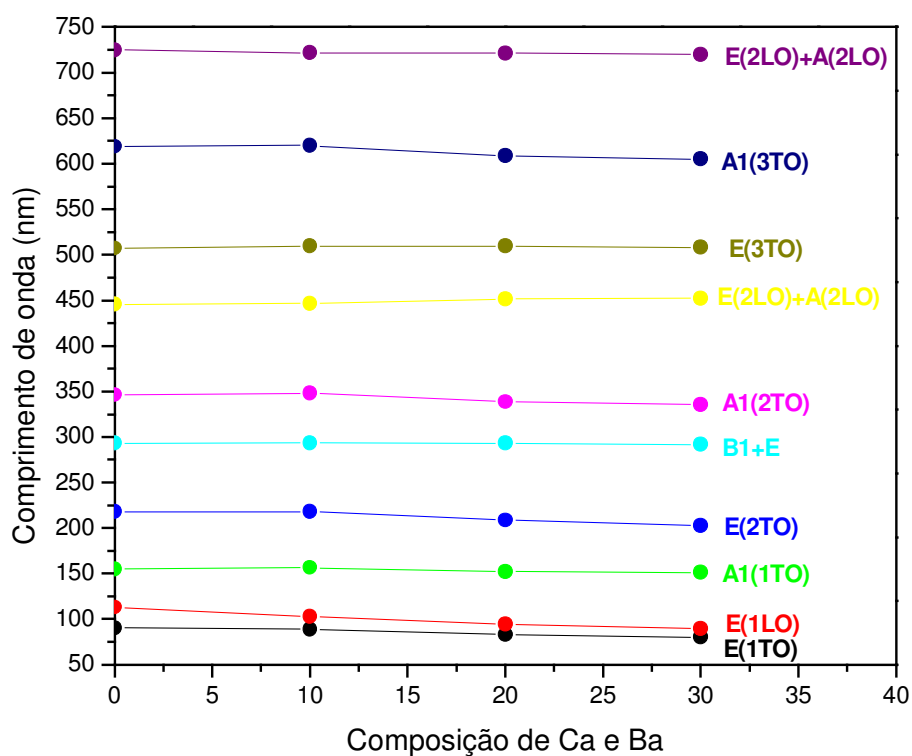


Figura 13: Modos vibracionais no Micro-Raman variando com a substituição do chumbo pelo cálcio e bário.

4.2 Caracterização estrutural dos filmes de PCBT por difração de raios X (DRX).

A partir da análise do óxido *perovisquita* PCBT na forma de pó e a confirmação da incorporação dos íons cálcio e bário no sistema de forma a não apresentar uma segunda fase, foram então preparados e caracterizados os filmes finos nanoestruturados.

A Figura 14 ilustra o padrão de difração de raios-X para os filmes finos nanoestruturados de PCBT, indicando, respectivamente, os seus parâmetros de rede (Tabela 9).

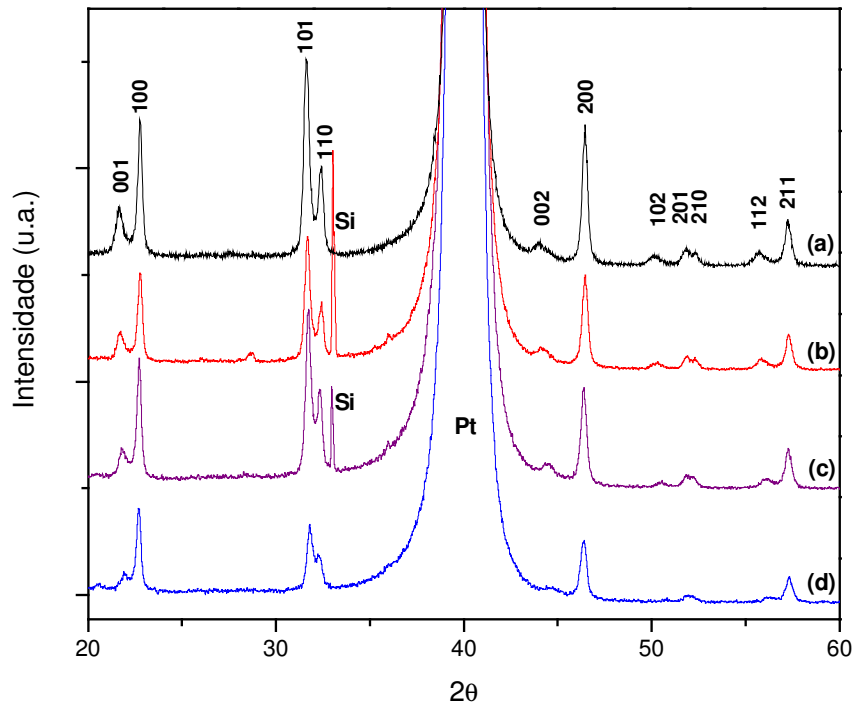


Figura 14: Padrão de difração de raios-X para o sistema PCBT na forma de filmes finos nanoestruturados em suas diferentes composições (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$, (c) $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$.

Tabela 9: Parâmetros de rede para os sistemas PbTiO_3 , $\text{Pb}_{0,90}\text{Ba}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{0,80}\text{Ba}_{0,10}\text{Ca}_{0,10}\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{0,70}\text{Ba}_{0,15}\text{Ca}_{0,15}\text{TiO}_3$, na forma de filmes finos nanoestruturados.

DRX dos pós	Parâmetro a	Parâmetro c	c/a
PbTiO_3	3,90(4)	4,10(5)	1,05(1)
$\text{Pb}_{0,9}(\text{Ca,Ba})_{0,1}\text{TiO}_3$	3,90(4)	4,09(3)	1,04(8)
$\text{Pb}_{0,8}(\text{Ca,Ba})_{0,2}\text{TiO}_3$	3,90(8)	4,06(1)	1,03(9)
$\text{Pb}_{0,7}(\text{Ca,Ba})_{0,3}\text{TiO}_3$	3,90(8)	4,06(1)	1,03(8)

Com a substituição do íon chumbo pelos íons cálcio e bário no sítio A do grupo da *perovisquita* (ABO_3) pode-se observar uma mudança nos padrões de DRX apresentados na Figura 14. Todos os filmes finos nanoestruturados foram de natureza policristalina. A característica tetragonal do filme fino vai diminuindo em função da entrada dos íons cálcio e bário no sitio A. Os parâmetros de rede calculados nas bases de uma simetria tetragonal são apresentados na Tabela 10. Os efeitos da tendência de mudanças geométricas nas estruturas dos compostos pode ser causado pela diferença dos raios iônicos e volume dos íons cálcio e bário, conforme demonstrado na Tabela 11.

Portanto pode-se ter um sistema tendo a estabilizar uma estrutura centro-simétrica, ou seja, a conduzir a um ambiente mais simétrico.

Tabela 10: Parâmetros de rede para os sistemas PCBT na forma de filmes finos nanoestruturados.

<i>Sistema</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Parâmetros (Å)</i>	<i>Grupo Espacial</i>	<i>Volume da célula (Å³)</i>
*PbTiO₃	Tetragonal	a = b = 3,89(0); c = 4,15(0)	P4mm	63,13(4)
*CaTiO₃	Ortorrômbica	a = 5,37(1); b = 5,44(3); c = 7,64(5)	Pbnm	223,68(2)
*BaTiO₃	Tetragonal	a = b = 3,99; c = 4,03	P4mm	64,41(4)
Pb_{0,9}(Ca,Ba)_{0,1}TiO₃	Tetragonal	a = b = 3,90; c = 4,10	P4mm	62,56(5)
Pb_{0,8}(Ca,Ba)_{0,2}TiO₃	Tetragonal	a = b = 3,90; c = 4,06 (8)	P4mm	62,02(1)
Pb_{0,7}(Ca,Ba)_{0,3}TiO₃	Tetragonal	a = b = 3,90; c = 4,06	P4mm	62,02(1)

* dados extraídos das fichas JCPDS.

Tabela 11: Tamanho e densidade dos íons utilizados no estudo.⁸

<i>Cátion</i>	<i>Raio iônico (Å)</i>	<i>Densidade (g.cm⁻¹)</i>
Pb	1,33 (M ²⁺)	11,34
Ca	1,00 (M ²⁺)	1,55
Ba	1,35 (M ²⁺)	3,62
Ti	0,605 (M ⁴⁺)	4,50

Para corroborar os dados de DRX foram realizadas análises de espectroscopia Micro-Raman e infravermelho com acessório de reflectância. A Figura 15 ilustra os espectros de reflectância para os filmes finos de PCBT, bem como os padrões para o sistema PbTiO₃.

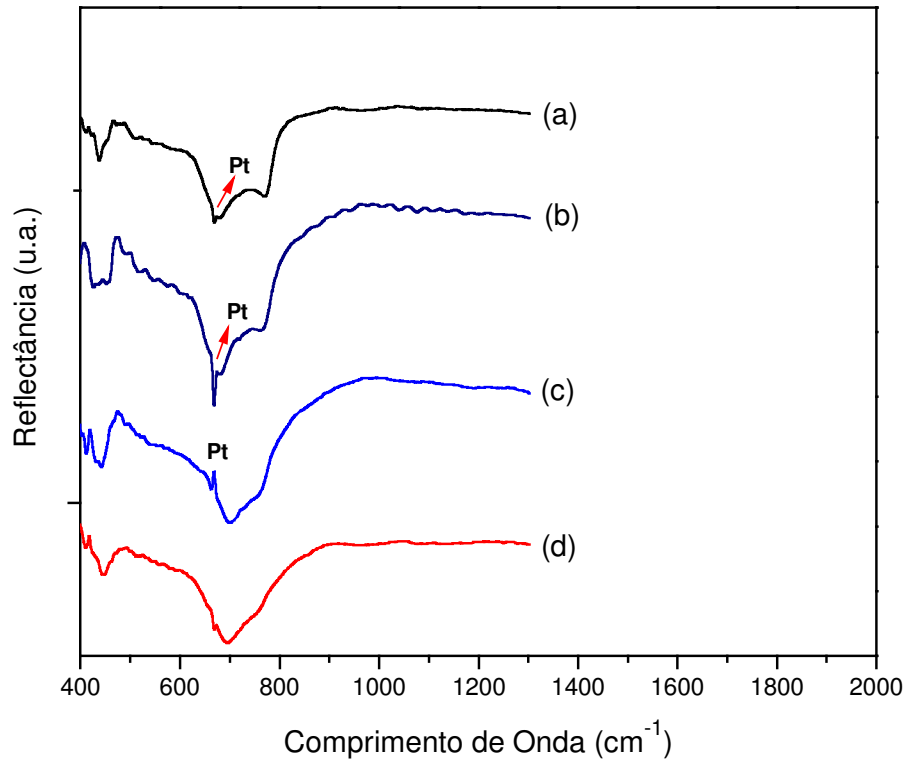


Figura 15: Espectro de FT-IR obtidos por reflectância com ângulo de 30° para os filmes finos preparados à 700°C: (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0.90}Ba_{0.05}Ca_{0.05}TiO_3$, (c) $Pb_{0.80}Ba_{0.10}Ca_{0.10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0.70}Ba_{0.15}Ca_{0.15}TiO_3$, depositados sobre o substrato de $Si/SiO_2/Ti/Pt$.

Os espectros apresentaram bandas bem definidas e características de material bem cristalino. As bandas na região entre $400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ são devido aos modos ópticos longitudinal (LO) e transversal (TO) os quais estão associados com a cristalinidade do material. Essas bandas de absorção no espectro de infravermelho obtidas pela técnica de reflectância são causadas pela excitação das vibrações opticamente ativas. A principal banda observada para os diferentes filmes localizada na região de $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$ pode ser caracterizada pela vibração de estiramento da ligação Ti-O (metal-oxigênio- TiO_6). As bandas na região de menor comprimento de onda podem ser atribuídas às vibrações de estiramento Pb-O, Ca-O ou Ba-O.

No espectro de FT-IR obtidos por reflectância, a mudança nos modos vibracionais e deslocamentos dos mesmos é uma indicação da evolução estrutural, ou seja, mudança de uma fase tetragonal para uma fase pseudocúbica, cúbica ou ortorrômbica.

Análise por espectroscopia de Micro-Raman também revelou resultados interessantes para os filmes PCBT, conforme mostrado na Figura 16.

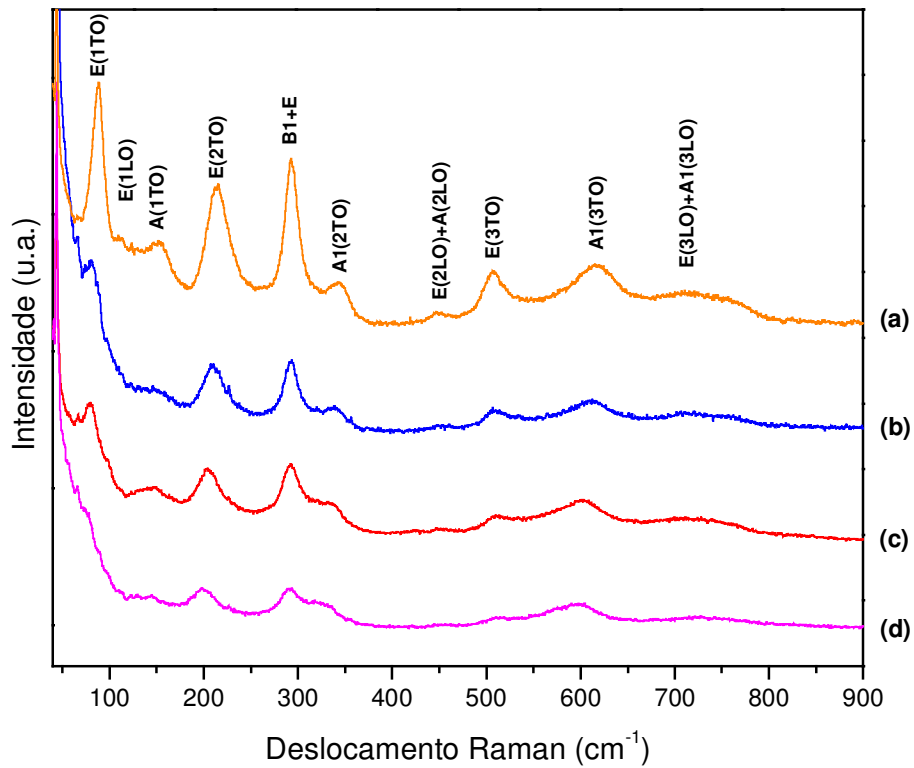


Figura 16: Espectro de Micro-Raman para os sistemas (a) $PbTiO_3$, (b) $Pb_{0,90}Ba_{0,05}Ca_{0,05}TiO_3$, (c) $Pb_{0,80}Ba_{0,10}Ca_{0,10}TiO_3$ e (d) $Pb_{0,70}Ba_{0,15}Ca_{0,15}TiO_3$, tratados à $700^\circ C$ por duas horas .

A diminuição da tetragonalidade é visivelmente observada pelo “overlap” dos modos Raman B1+E e A1(2TO), à medida que são incorporados cálcio e bário no sítio A do sistema PCBT. Outra observação é o deslocamento do “soft mode”, E(1TO) para menores comprimento de onda, indicando uma tendência a uma transição de fase.

5 CONCLUSÃO

Foi possível obter com sucesso um sistema complexo de incorporação de dois diferentes íons (Ca^{2+} e Ba^{2+}) no sítio A, em substituição aos íons Pb^{2+} para o sistema $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ca},\text{Ba})_x\text{TiO}_3$ na forma de filme fino e pó sem a separação de fases tais como PbTiO_3 , CaTiO_3 , BaTiO_3 , ou até mesmo fases complexas como $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ ou $(\text{Pb},\text{Ca})\text{TiO}_3$.

O sistema apresentou uma tendência de transição de fase tetragonal para uma nova simetria em função da incorporação simultânea dos íons Ca^{2+} e Ba^{2+} .

6 REFERÊNCIAS

- [1] Lin, H. M- et al. *Journal of Nanoparticle Research*, 5, (2003), 157.
- [2] Yu, H. et. al. *Review Advanced Materials*, 4, (2003), 55.
- [3] Zhu, B. L. et. al. *Journal of Materials Science: Materials in Eletronic*, 14, (2003),521.
- [4] Starke, T. K. h. et. al. *Sensors and Actuators B*, 88, (2003), 227.
- [5] Koshizaki, N. et. al. *Applied Surface Science*, 197-198, (2002), 624.
- [6] D. Grosso, C. Boissiere, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, A. P. Albouy, H. Amenitsch, M. Antonietti, C. Sanchez, *Nature Materials*, 3, (2004), 787.
- [7] E.R. Leite, E.C. Paris, E. Longo and J.A. Varela, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, (2000) 1539.
- [8] M.Kakihana, T. Okubo, M. Arima, O Uchiyama, M. Yashima, and M. Yoshimura, *Chem. Mater.*, 9, (1997), 451.
- [9] J.B. Blum and S.R. Gurkovich, *J. Mater. Sci.* 20,(1985), 4479.
- [10] H. Basantakumar Shama, H. N. K. Sama, Abhai Mansingh, *Journal of Applied Physics*, 85, (1999), 341.
- [11] S.-B. Xiong, S. Migita, H. Ota, S. Sakai, *Mater. Lett.* 38, (1999), 406.
- [12] F.M. Pontes, E.R. Leite, G.P. Mambrini, M.T. Escote, E. Longo, J.A. Varela, *Applied Physics Letters*, 84 (2), (2004), 248.
- [13] M.T. Escote, F.M. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, R.F. Jardim, P.S. Pizani, *Journal Of Applied Physics*, 96 (4), (2004), 2186.
- [14] B.A. Tuttle and R.W. Schwartz, *MRS Bulletin*, 21, (1996), 49.
- [15] PECHINI, M. P. U.S. Patent Nº 3.330.697, 1967
- [16] E. Cockayne, B.P. Burton, *Physical Review B*, 62, (2000), 3735.
- [17] S.-Y. Kuo, C.-T. Li, W.-F. Hsieh, *Physical Review B*, 69, (2004), 184104.

- [18] J. Mcdermott, A. M. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, *Nature Materials*, 2, (2003), 821.
- [19] J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, B. Chaabane, A. M. Glazer, P. A. Thomas, T. R. Welberry, *Ferroelectrics*, 302, (2004), 293.
- [20] E.R. Leite, E.C. Paris , E. Longo, F. Lanciotti Jr., C.E.M. Campos , P.S. Pizani, V. Mastellaro,C.A. Paskocimas and J.A. Varela. *J. Am. Ceram. Soc* (2002);
- [21] F.M. Pontes, D.S.L. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, A.J. Chiquito, , M.A.C. Machado, P.S. Pizani, J.A. Varela, *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 78 (3), (2004), 349.
- [22] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer, *Journal of Applied Physics*, 100, (2006), 51606.