

unesp

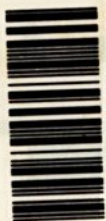


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

do

1210001377



Ilha Solteira - SP

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS DE
FILMES FINOS DE PbTiO_3

Célio Ignacio

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Proc. 053/2003 - NPD 048/03

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCN. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
04.04.03	30.04.03
REGISTRADO POR	TOMBO
Celso	Tc. 1377
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Univ. de São Paulo aut. 10.00	I247



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

Ilha Solteira - SP
2003

10507000
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA
Dep - 187675
Dep - 54827

BCpIS - FEIS - UNESP



FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Ignacio, Célio

124p Propriedades estruturais e microestruturais de filmes finos de PbTiO_3 / Célio Ignacio. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2003
xiii, 62 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2003.

Orientador: Eudes Borges de Araújo

Bibliografia: p. 61-62

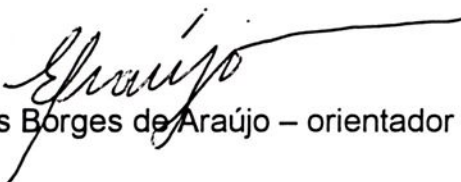
1. Filmes finos.
2. Ferroeletricidade.
3. Histerese.
4. Método dos precursores óxidos.
5. Microestrutura.

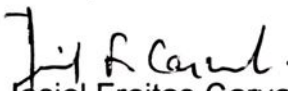
Propriedades Estruturais e Microestruturais de Filmes Finos de PbTiO₃

CÉLIO IGNÁCIO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA -
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo – orientador


Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho


Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Ilha Solteira-SP, fevereiro de 2003

BCpIS - FEIS - UNESP

Dedico este trabalho à minha esposa
Lesi e aos meus filhos Antônio
Eduardo, Ana Elisa e Luís Henrique
pelo apoio e compreensão.

BCpIS - FEIS - UNESP

AGRADEÇO,

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo por sua dedicação como orientador, pois se sabe que há pessoas que vêm e pouco somam, enquanto que outras, como você, somam e eternizam.

Aos professores Cláudio Luiz, Darcy, Edinilton, Eudes, Haroldo, Hermes, João Carlos, José Antônio, Keizo, Luiz Francisco, Victor Ciro, Walter, do Departamento de Física e Química, pelo apoio e amizade.

Existem pessoas que passam pela nossa vida e são relevadas à condição de mero conhecimento, existem pessoas que passam pela nossa vida e são relevadas à condição de amigos.

À Profa. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda por participar da comissão examinadora da monografia de qualificação.

Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu por compor as comissões examinadoras da monografia de qualificação e desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho por compor a comissão examinadora desta dissertação.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge e ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pelo acesso irrestrito do laboratório de polímeros.

Ao Prof Dr. José Antônio Eiras, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelas facilidades quanto à utilização da infra-estrutura laboratorial daquela universidade.

À Profa. Dra. Yvone Mascarenhas, ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro, ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez e ao técnico José Augusto Lopes da Rocha, do Instituto de Física da USP - São Carlos, pelo uso do Difratômetro de Raios-X.



À Profª. Dra. Suzana Isabel Zanette e a Ms. Valéria Batista Nunes, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF - RJ. (Grupo de Nanoscopia), pela realização das Microscopias de Força Atômica - AFM.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Vilela e Rosimary Gala Gerlin e à servidora Elza Coletti dos Santos pelo atendimento e amizade.

Às secretárias da Seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda Naves de Oliveira Akasaki, pela atenção.

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.

Ao colega e amigo André Ricardo pelo incondicional apoio e acima de tudo, pela grande amizade.

Existem aqueles que chegam e são bons e existem aqueles que, com o passar do tempo, se mostram melhores do que quando chegaram.

Aos colegas e amigos de curso André, Daniela, Luciene, Alailson e Gilson, pelo companheirismo nestes anos.

Aos colegas Alcione, Francisco, Maria do Carmo, Mônica Regina, e Norberto pelo apoio, em especial, no início do curso.

Aos colegas de curso Ana Paula, Cristiano, Élio, Erich, Giovana, Luiz Henrique, Michela, Patrícia, Reginaldo Mendonça, Reginaldo Naves, pela feliz convivência.

Aos ex-alunos da graduação Joelson, Moisés, Renato e Vabson e agora colegas de curso, por terem acreditado em minhas palavras de incentivo.

Aos amigos Moisés e Geane pela acolhida.



À Fundação do Ensino Superior de Rio Verde (FESURV) pela confiança e apoio financeiro.

Ao Centro Federal de Ensino Tecnológico de Rio Verde (CEFET) pelo incentivo e apoio financeiro.



PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

IGNACIO, C.; SOARES, A. R.; MALMONGE, J. A.; ARAÚJO, E. B.; NUNES, V. B.; ZANETTE, S. I.; ALBUQUERQUE, MÁRCIO-MARCELO P., Estrutura e morfologia de filmes finos ferroelétricos de PbTiO_3 , XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002.

ARTIGO PUBLICADO

IGNACIO, C.; SOARES, A. R.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; MALMONGE, J. A.; NUNES, V. B.; ZANETTE, S. I.; ARAÚJO, E. B. Structure and microstructure of PbTiO_3 thin films obtained from hybrid chemical method, Materials Science & Engineering A, v. 346, n. 1-2, p. 223-227, 2003.

ARTIGO SUBMETIDO À PUBLICAÇÃO

SOARES, A. R.; IGNACIO, C.; ARAÚJO, E. B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; MALMONGE, J. A.; NUNES, V. B.; ZANETTE, S. I., Effect of the Pb deficiency in structure and microstructure of PbTiO_3 thin films obtained from chemical method, Materials Research Bulletin, janeiro de 2003.



RESUMO

Filmes finos de Titanato de Chumbo (PbTiO_3) foram depositados sobre substratos de Si(100) pelo método dos precursores óxidos (MPO) e cristalizados a temperaturas que variam de 400°C e 700°C, para estudar o efeito da deficiência de PbO na cinética de cristalização dos filmes finos. Para esta proposta foram preparados dois grupos de filmes finos, um com deficiência de PbO e outro com a devida correção estequiométrica. A técnica de difração de raios-X foi usada para estudar a estrutura dos filmes cristalizados. Para o filme fino preparado com deficiência de PbO o fator de tetragonalidade variou de 1,060 a 1,056 apresentando um máximo por volta de 600°C. Por outro lado a razão c/a, para filmes com correção de PbO, decresceu linearmente de 1,060 para 1,037, quando a temperatura de cristalização aumentou de 400°C a 700°C. A microscopia de força atômica (AFM) foi usada para investigar a microestrutura dos filmes finos. Os tamanhos dos grãos dos filmes finos, com deficiência de PbO, variaram de 156,1nm a 213,6nm, onde foi observado maiores tamanhos de grãos nos filmes finos cristalizados a 600°C por 1 hora. Por outro lado, nos filmes finos com correção de PbO o tamanho dos grãos variou de 159,5nm para 132,7nm estes filmes apresentaram maior definição da microestrutura.



ABSTRACT

Lead titanate thin films (PbTiO_3) were deposited on Si(100) from oxide precursors method (MPO) and crystallized between 400-700°C to study the effect of the PbO deficiency in crystallization kinetics of the thin films. For this purpose were prepared a group of thin films with PbO deficiency and another with PbO correction. X-ray Diffraction (XRD) technique was used to study the structure of the crystallized thin films. For film prepared with PbO deficiency the tetragonality factor c/a ranged from 1.047 to 1.056 and presented a maximum around 600°C. On the other hand, the c/a ratio of the thin films with PbO correction decreases linearly from 1.060 to 1.037 when the crystallization temperature increasing from 400°C to 700°C. Atomic Force Microscopy (AFM) was used to investigate of the microstructure of the thin films. The grain sizes of the thin films with PbO deficiency ranged from 156.1 to 213.6 nm, where greater grain size was observed for film crystallized at 600°C for 1 h. On the other hand, in films with PbO correction the grain sizes ranged from 159.5 to 132.7 nm. These thin films presented better definition on microstructure.



SUMÁRIO

<u>RESUMO</u>	VI
<u>ABSTRACT</u>	VII
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	X
<u>LISTA DE TABELAS</u>	XIII
<u>1. INTRODUÇÃO</u>	14
<u>2. FERROELETRICIDADE E MATERIAIS FERROELÉTRICOS</u>	16
<u>2.1. HISTÓRICO</u>	16
<u>2.2. DIPOLOS E DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS</u>	16
<u>2.3. HISTERESE FERROELÉTRICA</u>	18
<u>2.4. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS FERROELÉTRICOS</u>	20
<u>3. A ESTRUTURA PEROVSKITA</u>	21
<u>4. FILMES FINOS FERROELÉTRICOS</u>	24
<u>4.1. MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE FILMES FINOS</u>	24
<u>4.1.1. O MÉTODO RF SPUTTERING</u>	25
<u>4.1.2. O MÉTODO SOL-GEL</u>	26
<u>4.1.3. O MÉTODO DOS PRECURSORES ÓXIDOS (MPO)</u>	27
<u>5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS</u>	29
<u>5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</u>	29
<u>5.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)</u>	31
<u>5.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)</u>	34
<u>6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u>	35
<u>6.1. PREPARAÇÃO DAS RESINAS POLIMÉRICAS PRECURSORAS</u>	35
<u>6.2. PROCEDIMENTOS PARA A SÍNTESE DOS FILMES FINOS</u>	37
<u>6.2.1. PROCEDIMENTOS PARA A LIMPEZA DOS SUBSTRATOS</u>	37
<u>6.2.2. DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE RESINA</u>	37
<u>6.2.3. CRISTALIZAÇÃO DOS FILMES FINOS</u>	38
<u>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	39
<u>7.1. ANÁLISE DA ESTEQUIOMETRIA</u>	39
<u>7.2. ESTUDO DAS RESINAS POLIMÉRICAS</u>	41
<u>7.3. ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DOS FILMES</u>	45
<u>7.4. ESTUDO DA MICROESTRUTURA DOS FILMES</u>	55



8. CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS	61



LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura hipotética de um cristal ferroelétrico de fórmula AB. (a) Representação da estrutura dos íons. (b) Dipolos associados e esta estrutura.....	17
Figura 2: Representação de domínios ferroelétricos.	18
Figura 3: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde $\vec{P}$ representa a polarização ferroelétrica e $\vec{E}$ representa o campo elétrico aplicado.....	19
Figura 4: Posição dos íons em uma estrutura <i>perovskita</i> cúbica ideal.	23
Figura 5: Posição dos íons na estrutura tetragonal do BaTiO ₃	23
Figura 6: Representação do alvo cerâmico para a deposição de filmes de PZT por RF Sputtering.	25
Figura 7: Ilustração do método de deposição do método RF Sputtering.	26
Figura 8: Ilustração esquemática da incorporação de íons metálicos na resina polimérica no processo MPO [14].	28
Figura 9: Fluxograma do processo MPO para a obtenção de filmes finos (veja detalhes no texto).	29
Figura 10: Difração de raios-X nos planos atômicos [17].	31
Figura 11: Ilustração do princípio de funcionamento de um microscopia de força atômica....	32
Figura 12: Representação esquemáticas do circuito elétrico.	32
Figura 13: Ilustração do contato dos átomos da ponta de prova com os átomos da superfície em estudo.	33
Figura 14: Típico ensaio de DSC ilustrando uma curva de um vidro fosfato Li ₂ O-P ₂ O ₅ (comunicação privada).	34
Figura 15: Curvas de DSC provenientes de ensaios realizados no material precipitado da Resina #1. O material precipitado foi previamente tratado em forno elétrico a 350°C por 8 horas para a remoção do material orgânico. O ensaio foi realizado a uma taxa de 10°C/min para o aquecimento e o resfriamento.....	42
Figura 16: Curvas de DSC da Resina #3 tratada a 300°C (A), 325°C (B) e 350°C (C) por 8 horas. Tanto no ciclo de aquecimento quanto no ciclo de resfriamento, a taxa empregada foi de 10°C/min.....	44
Figura 17: Difratoograma de raios-X do filme fino de PbTiO ₃ , depositados sobre substratos de Si(100). Este filme foi cristalizado a 700°C por 1 hora. O filme aqui estudado referem-se	

ao código PT1-1, (detalhes na Tabela 3). Nesta figura o símbolo (O) representa a provável presença de $\beta\text{-TiO}_2$ o símbolo (X) representa a provável presença de PbO 46

Figura 18: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de PbTiO_3 com deficiência de PbO , depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$. Estes filmes foram cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora e a 400°C por 4 horas. Os filmes aqui estudados referem-se aos códigos PT2-1, PT2-2, PT2-3 e PT2-4 respectivamente (detalhes na Tabela 3). Nesta figura o símbolo (O) representa a provável presença de $\beta\text{-TiO}_2$ e (x) representa a fase indefinida. Conforme artigo publicado e constante no apêndice deste trabalho..... 48

Figura 19: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de PbTiO_3 com a estequiometria corrigida. Estes filmes foram depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora e a 400°C por 4 horas. Nesta figura (O) representa a possível presença de $\beta\text{-TiO}_2$ 49

Figura 20: Relações entre a intensidade do pico (101) (A), sua meia-largura (B) e a razão c/a (C) em função da temperatura de cristalização para os filmes de PbTiO_3 cristalizados com deficiência de Pb sobre substratos de $\text{Si}(100)$. As linhas na figura são apenas guia para os olhos..... 51

Figura 21: Relações entre a intensidade do pico (101) (A), sua meia-largura (B) e a razão c/a (C) em função da temperatura de cristalização dos filmes de PbTiO_3 com a estequiometria corrigida. Os filmes foram cristalizados sobre substratos de $\text{Si}(100)$. As linhas na figura são apenas guia para os olhos..... 52

Figura 22: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de PbTiO_3 com a estequiometria corrigida. Estes filmes foram depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora e a 400°C (D) por 4 horas. Nesta figura (O) representa a possível presença de $\beta\text{-TiO}_2$ e (X) representa a fase de PbO 54

Figura 23: Imagens de AFM dos filmes finos cristalizados com deficiência de Pb . Os filmes foram depositados em substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a temperaturas de 700°C (A), 600°C (B), 500°C (C) por 1h e a 400°C (D) por 4h. Os códigos das amostras são respectivamente PT2-1, PT2-2, PT2-3 e PT2-4 (consultar a Tabela 3 para as condições de cristalização). Conforme artigo publicado e constante no apêndice deste trabalho. ... 56

Figura 24: Micrografias AFM dos filmes finos de PbTiO_3 depositados com correção estequiométrica de Pb . Os filmes foram depositados em substratos de $\text{Si}(100)$ e

cristalizados a temperaturas de 700°C (A), 600°C (B), 500°C (C) por 1h e a 400°C (D)
por 4h..... 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Compostos que apresentam estrutura do tipo <i>perovskita</i> , onde <i>C</i> = cúbico, <i>T</i> = tetragonal e <i>O</i> = ortorrômbico [8].	22
Tabela 2: Massas utilizadas na preparação das resinas precursoras para a síntese de filmes finos de PbTiO_3 .	36
Tabela 3: Resumo das condições empregadas para a cristalização de filmes finos de PbTiO_3 .	39
Tabela 4: Resultados de EDX dos filmes preparados a partir das Resinas #1, #2 e #3. A análise foi centrada nos filmes cristalizados a 700°C por 1 hora. Na tabela os percentuais dos elementos analisados referem-se a átomos%.	40
Tabela 5: Resumo dos parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> do PbTiO_3 calculados a partir dos difratogramas de raios-X dos filmes cristalizados com deficiência de Pb (Figura 18) e para os filmes com a estequiometria corrigida (Figura 19). Ambos os conjuntos de filmes foram depositados sobre Si(100).	50
Tabela 6: Resumo dos parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> do PbTiO_3 calculados a partir dos difratogramas de raios-X dos filmes cristalizados com a estequiometria corrigida (Figura 22).	55
Tabela 7: Resumo dos parâmetros microestruturais de filmes finos de PbTiO_3 cristalizados com deficiência e correção de Pb, obtidos pela técnica AFM.	58



1. INTRODUÇÃO

Didaticamente, filmes finos são definidos como películas depositadas sobre algum tipo de substrato, com espessuras menores que $1\ \mu\text{m}$ e são formados por diferentes materiais, entre os quais incluem semicondutores, ferroelétricos, polímeros ou metais.

Atualmente, é notória a atenção que tem sido dada ao estudo que envolve o desenvolvimento de novos materiais destinados a aplicações específicas dedicadas a suprir anseios do crescente avanço de determinadas áreas da tecnologia. Paralelamente, a tecnologia de filmes finos desenvolve-se simultaneamente com objetivos de resolver problemas específicos, especialmente na produção de dispositivos para a microeletrônica e nanotecnologia. Entre as principais aplicações destacam-se: a manufatura de circuitos de memórias não voláteis, amplamente empregados em computadores, o desenvolvimento de sensores piroelétricos, memórias óticas, guias de onda, dentre outros.

Várias das aplicações de filmes finos estão intimamente relacionadas com características específicas dos materiais. Entre os principais materiais explorados destacam-se os ferroelétricos que apresentam, em sua maioria, atrativas propriedades relacionadas com os efeitos piezoelétricos, piroelétricos e eletroópticos [1,2]. O interesse por filmes finos ferroelétricos para memórias semicondutoras não voláteis tem estabelecido um programa multicliente para atualizar informações sobre a tecnologia de filmes finos ferroelétricos. Memórias não voláteis têm o potencial vantajoso de acesso à alta velocidade, alta densidade, resistente à radiação e baixa voltagem operacional. Suas aplicações incluem microacionadores, aparelhos de guia de ondas ópticas, moduladores espaciais de luz DRAM's (dinâmica de acesso randômico), capacitores de filmes finos, detectores piroelétricos e dispositivos SAW (onda acústica de superfície).

A produção de filmes finos tem íntima relação com o método escolhido para a deposição, que em alguns casos pode ser decisivo na qualidade e custos do produto final. Os métodos pioneiros estiveram centrados em técnicas de evaporação, sendo que a primeira composição de material ferroelétrico depositado como filme fino foi o titanato de bário (BaTiO_3), depositado sobre um substrato vítreo por evaporação térmica. Com a grande variedade de trabalhos em filmes finos, surgiram diversos métodos de obtenção. Atualmente, dentre os vários métodos de deposição consolidados, destacam-se o *RF Sputtering* e o *Sol Gel*. O primeiro é um método físico responsável pela produção de filmes finos de alta qualidade e consiste na transferência de íons de um alvo para um substrato pela transferência de momento de dipolo aos íons, devido à diferença de potencial entre ambos [3]. O segundo é um método



químico e está baseado na obtenção de um gel a partir de uma solução de compostos organometálicos ou alcoóxidos em um solvente orgânico. Depositando-se o gel em um substrato, ocorre a formação do filme após um tratamento térmico adequado para a remoção de material orgânico e cristalização. Cada método possui vantagens e desvantagens frente aos demais. Portanto, a escolha de um determinado método depende desde a disponibilidade de infra-estrutura tecnológica até a redução de custos.

A busca constante de métodos alternativos para a deposição de filmes finos tem sido um desafio em vários setores do desenvolvimento tecnológico. Entre os desafios, tais métodos devem reproduzir a qualidade do produto obtido a partir dos métodos consolidados e adicionalmente avançar na solução de problemas específicos que os métodos anteriores não resolvem. Recentemente, foi desenvolvido um método químico alternativo, denominado em um primeiro momento por *Método dos Precursores Óxidos* (MPO) [4], que está baseado na incorporação de íons metálicos em uma resina polimérica e posterior deposição em um substrato. Os filmes obtidos pelo MPO têm qualidade comparável àqueles produzidos pelo método Sol-Gel, em termos de baixo custo, área depositada e controle estequiométrico. Entretanto, oferece vantagens significativas quanto à estabilidade da resina, que pode chegar a vários meses.

O presente trabalho teve por objetivo estudar a síntese de filmes finos ferroelétricos a partir de um método químico alternativo, o Método dos Precursores Óxidos (MPO), estudar a cinética de cristalização dos filmes e ainda avaliar o efeito de desvios na estequiometria dos filmes sobre os parâmetros estruturais e microestruturais. No trabalho foram ainda introduzidos rudimentos necessários para a caracterização da estrutura cristalográfica de filmes finos pela técnica de Difração de Raios-X como também da técnica de Microscopia de Força Atômica. Antes, porém, será feito um breve histórico das características gerais dos materiais ferroelétricos, dando ênfase a algumas definições, conceitos básicos e a características da estrutura cristalina desses materiais. Um tratamento pormenorizado de dois métodos comerciais, o *RF Sputtering* e *Sol Gel*, e ainda os princípios do método MPO, será dado.



2. FERROELETRICIDADE E MATERIAIS FERROELÉTRICOS

2.1. HISTÓRICO

A ferroeletricidade é o fenômeno exibido por certos materiais que apresentam, dentro de uma certa faixa de temperatura, uma polarização espontânea que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo [5,6], processo conhecido como catástrofe da polarização [7]. O comportamento ferroelétrico é observado em certos intervalos de temperatura, delimitados pela temperatura de *Curie* (T_c), acima da qual a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada denominada fase paraelétrica.

O termo ferroeletricidade é uma analogia ao termo ferromagnetismo. Embora tais fenômenos tenham origens distintas eles se assemelham em muitas características, pois enquanto o material ferromagnético exibe uma magnetização espontânea e um efeito de *histerese* entre a magnetização e o campo magnético, os cristais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea e um efeito de *histerese* que relaciona a polarização e o campo elétrico aplicado, sendo tal relação nem linear e nem única e depende do “passado magnético” ou “passado elétrico” da amostra [8].

Os primeiros estudos em materiais ferroelétricos datam de 1921 com o tartarato tetra hidratado de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como sal de Rochelle, em 1935 com o fosfato de potássio e di-hidrogênio (KH_2PO_4) e posteriormente em 1945 o titanato de bário (BaTiO_3), que talvez tenha sido o cristal ferroelétrico mais estudado em todas as suas características [5]. Com o passar dos anos, outros materiais também foram exaustivamente estudados, entre os quais destacaram pelas propriedades óticas o niobato de lítio (LiNbO_3), pelas excelentes propriedades dielétricas o titanato de chumbo (PbTiO_3), nas formas de cristais e cerâmicas. Na forma de solução sólida destacaram-se ainda o titanato zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ou simplesmente PZT, e o niobato de estrôncio e bário, $(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ ou simplesmente SBN, em várias áreas da tecnologia por apresentarem excelentes propriedades dielétricas, piezoelétricas, eletroópticas, entre outras [9].

2.2. DIPOLOS E DOMÍNIOS FERROELÉTRICOS

Uma instrutiva compreensão do fenômeno ferroelétrico pode ser realizada com base em um modelo bidimensional de um cristal ferroelétrico hipotético, com estrutura AB, como apresentado na Figura 1-A, e uma estrutura análoga (Figura 1-B) de dipolos elétricos associados. No geral tal modelo não tem validade, é bastante simplificado, mas é muito apropriado para o que aqui se propõe.



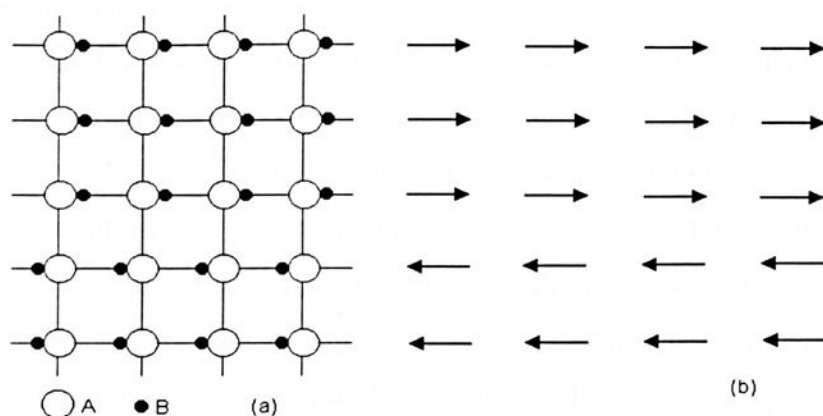


Figura 1: Estrutura hipotética de um cristal ferroelétrico de fórmula AB. (a) Representação da estrutura dos íons. (b) Dipolos associados e esta estrutura.

Considerando a Figura 1-A nota-se que os íons A, com carga negativa, são colocados nos pontos de cruzamento de uma rede quadrada simples, enquanto que os íons B, carregados positivamente, são mantidos unidos aos íons adjacentes A e localizam-se na horizontal à direita ou à esquerda deles em posição de equilíbrio. Na verdade, há duas posições de equilíbrio correspondendo a valores mínimos de energia para um íon B na linha de ligação de dois íons A. Os íons B podem saltar sequencialmente da posição de equilíbrio para outra e para que isto ocorra devem estar providos de energia necessária para vencer a barreira de potencial que separa as duas posições de equilíbrio estáveis.

Tomando como referência a primeira linha na Figura 1-A, para uma dada temperatura T tem-se todos os íons B posicionados a esquerda dos íons A. Posto isso, pode-se visualizar vários grupos AB como dipolos elétricos de tal forma que a estrutura da linha pode ser esquematicamente representada por um conjunto de dipolos alinhados na mesma direção, como representado na primeira linha da Figura 1-B. Tem-se que o cristal é polarizado espontaneamente e esta polarização é medida em termos do momento de dipolo, por unidade de volume, ou com referência às cargas induzidas nas superfícies perpendiculares da polarização, em termos das cargas por unidade de área. Os cristais que têm uma polarização espontânea são chamados piroelétricos e ferroelétricos e a direção desta polarização é denominada eixo polar.

Pode ocorrer que o alinhamento dos dipolos se estenda somente por uma região do cristal, e em outra região a direção da polarização espontânea pode ser oposta, como

apresentado na parte inferior da Figura 1-B. As regiões de polarização uniforme são chamadas *domínios*, termo também usado no ferromagnetismo.

Na formação dos domínios ferroelétricos é necessário o fornecimento de energia, que para compreendê-la supõe-se uma aplicação de um campo elétrico de corrente contínua na direção horizontal da Figura 1-B. Os dipolos que já estão orientados na direção do campo permanecerão assim alinhados. Por outro lado, os dipolos que estão orientados em sentido oposto ao campo, tenderão a reverter sua orientação e alinharem-se com o campo elétrico. Se o campo aplicado for suficientemente intenso, os íons B estarão aptos a vencer a barreira de potencial, originando uma movimentação dos dipolos na direção do campo. Este processo de polarização reversa ocorre por meio do processo de *nucleação* e movimentos da *barreira de domínio*, fronteira que separa as regiões de diferentes domínios. Uma outra representação dos domínios ferroelétricos pode ser visualizada na Figura 2.

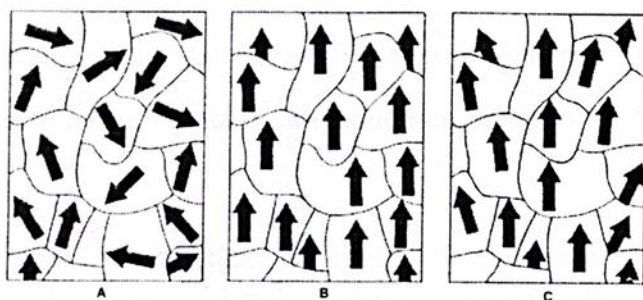


Figura 2: Representação de domínios ferroelétricos.

No material ferroelétrico inicialmente não polarizado os domínios ferroelétricos se orientam em diferentes direções, como indicado na Figura 2-A. Ao ser aplicado um campo elétrico externo os domínios se orientam na mesma direção, como mostrado na Figura 2-B e finalmente ao remover o campo elétrico, alguns domínios tenderão a se reorganizarem, entretanto grande parte deles permanecem com a mesma orientação que tinham durante a aplicação do campo, como indicado na figura 2C, retendo consigo um efeito de *memória*. O modo pelo qual a polarização reversa, citada anteriormente, é influenciada pela aplicação do campo elétrico externo ocorre de forma distinta e tal fenômeno é conhecido como *histerese ferroelétrica*, que será discutido na seção seguinte.

2.3. HISTERESE FERROELÉTRICA

Considerando o modelo hipotético descrito na seção anterior e ainda que o cristal esteja inicialmente com uma configuração de igual número de domínios positivos e negativos,

ou seja, domínios orientados para a direita e domínios orientados para a esquerda, pode-se afirmar que a polarização total do cristal seja, em média, igual a zero. A resposta dos domínios frente ao campo elétrico aplicado não é a mesma e pode ser representado como ilustrado na Figura 3. Essa figura é chamada ciclo de histerese ferroelétrica e constitui uma impressão característica de um material ferroelétrico.

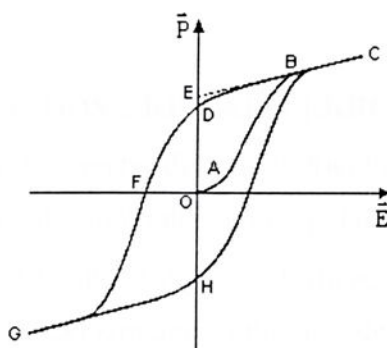


Figura 3: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde $\vec{P}$ representa a polarização ferroelétrica e $\vec{E}$ representa o campo elétrico aplicado.

O gráfico $\vec{P} \times \vec{E}$, apresentado na Figura 3, representa um ciclo da histerese ferroelétrica e o trecho OABC é a polarização inicial do material até a saturação. Se aplicarmos um campo elétrico pouco intenso, nota-se que não há desvio de domínios e existe uma relação linear entre a polarização $\vec{P}$ e o campo $\vec{E}$, sendo que o cristal age como um dielétrico normal, representada na figura pela porção OA. Aumentando-se a intensidade do campo, um número de domínios negativo altera para a direção positiva e a polarização aumentará rapidamente (trecho AB), até que se atinge o estado no qual todos os domínios são alinhados na direção positiva, isto é, o estado de saturação (trecho BC).

Se diminuirmos a intensidade do campo, a polarização geralmente não retornará a zero, como observado no trecho CD da Figura 3. Quando o campo é reduzido a zero, vários domínios permanecem alinhados na direção positiva e o cristal apresentará uma polarização remanescente P_r (OD). A extrapolação da porção linear BC da curva prolongada até o eixo de polarização representa o valor da polarização de saturação P_s (OE).

Para destruir completamente a polarização em toda parte do cristal aplica-se um campo elétrico na direção oposta (negativa). O valor do campo para anular a polarização (OF), é chamado campo coercitivo E_c . Outro aumento, na direção negativa tenderá a alinhar

os dipolos nesta direção (FG). Invertendo novamente a direção do campo completa-se o ciclo (GHC).

A relação entre a polarização ($\vec{P}$) e o campo elétrico ($\vec{E}$) é representada por um ciclo de histerese (CDGHC), que é uma característica fundamental de um cristal ferroelétrico. A característica essencial de um material ferroelétrico não é o fato de ele ter uma polarização espontânea, mas sim o fato de que esta polarização pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico.

2.4. CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS FERROELÉTRICOS

Durante algum tempo o fenômeno da ferroeletricidade foi conhecido para um número restrito de cristais, como o tartarato duplo de sódio e potássio tetrahidratado (sal de *Rochelle*) e titanato de bário (BaTiO_3). Nesta época várias classificações foram propostas para justificar as propriedades dos materiais. Recentemente, o número de cristais ferroelétricos conhecidos aumentou a ponto da ferroeletricidade aparentar como um fenômeno mais comum do que se pensava e tornou-se difícil uma classificação satisfatória de todos os materiais. Abaixo, segue um resumo dos critérios de acordo com as várias classificações dos materiais ferroelétricos [8]:

1. Classificação Química do Cristal:

Nesta classificação os compostos ferroelétricos são divididos em dois grupos:

1.1. Compreende os cristais de hidrogênio ligado, como o KH_2PO_4 , sal de *Rochelle*, sal triglicínio, etc...

1.2. Inclui os óxidos duplos, tal como: BaTiO_3 , KNbO_3 , $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, PbTa_2O_7 , etc...

2. Classificação de acordo com o número de direções permitidas para a polarização espontânea: pode ser usada no estudo dos domínios ferroelétricos. Os materiais ferroelétricos podem ser divididos em dois grupos:

2.1. Compreende os materiais onde a polarização espontânea ocorre envolvendo um único eixo, tal como: sal de *Rochelle*, KH_2PO_4 , colemanite, PbTa_2O_7 , etc...

2.2. Envolve cristais que podem polarizar ao longo de vários eixos, tal como BaTiO_3 , $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, os alumes ferroelétricos.

3. Classificação de acordo com a existência ou falta de um centro de simetria a respeito da fase não polar: pode ser usada para o tratamento térmico das transições ferroelétricas. Considera-se dois grupos para os compostos ferroelétricos:

- 3.1. O composto é caracterizado pela existência de uma fase não polar que é piezoelétrica (centro não simétrico), tal como sal de Rochelle, KH_2PO_4 e compostos isomorfos.
- 3.2. Os ferroelétricos são caracterizados pela existência de um centro simétrico da fase não polar, como o BaTiO_3 , $\text{Cd}_2\text{N}_2\text{O}_7$, o sal triglicínio, etc...
4. Classificação de acordo com a natureza da mudança de fase, ocorrida no ponto de Curie:
Divide-se os compostos ferroelétricos em dois grupos:
 - 4.1. Consideram-se os compostos ferroelétricos submetidos a uma transição do tipo ordem - desordem, como no KH_2PO_4 , sulfato triglicínio e provavelmente alguns dos sais da série dos alumes.
 - 4.2. Compreende os compostos submetidos a uma transição do tipo deslocado, tal como o titanato de bário e a maioria dos ferroelétricos óxidos duplos.

3. A ESTRUTURA PEROVSKITA

Alguns materiais ferroelétricos apresentam, sob a ótica estrutural, um arranjo relativamente simples, cuja família pode ser representada genericamente por ABO_3 , onde A é um metal monovalente, divalente ou trivalente e B é um metal pentavalente, tetravalente ou trivalente, respectivamente [8]. O mineral Titanato de Cálcio (CaTiO_3) é o membro origem dessa família. Este composto é denominado *perovskita*, originando assim a nomenclatura para tal família.

A estrutura *perovskita* está representada na Figura 4, tomando como exemplo e estrutura ideal do BaTiO_3 . Nessa estrutura o cátion A ocupa os vértices de um cubo enquanto o cátion B se localiza no centro de um octaedro de oxigênios [10]. Na família *perovskita* incluem-se não apenas os compostos que apresentam a estrutura ideal, mas também todos os compostos com estrutura derivada da ideal, por pequenas distorções da rede ou por omissão de alguns átomos.

Os compostos que se apresentam na forma ABO_3 são óxidos duplos, porém não são os únicos a apresentarem tal estrutura, pois certos fluorídricos duplos, como fluoreto de manganês e potássio (KMgF_3) e fluoreto de zinco e potássio (KZnF_3) apresentam também estrutura *perovskita*, mas não são materiais ferroelétricos, portanto não serão tratados neste trabalho. Aqui serão considerados somente aqueles que exibem comportamento ferroelétrico.

Após a descoberta da ferroeletricidade no BaTiO_3 , considerável esforço foi empregado na pesquisa de outros ferroelétricos pertencentes à mesma família, a qual foi muito proveitosa,

pois verificou-se a ação da ferroeletricidade no Titanato de Chumbo (PbTiO_3), no niobato de potássio (KNbO_3) e no tantalato de potássio (KTaO_3).

Na Tabela 1 estão representados alguns compostos com estrutura do tipo *perovskita*. Na tabela figuram ainda alguns dados dos materiais relativos aos parâmetros de rede e a Temperatura de *Curie* (T_c), temperatura na qual o material perde a polarização espontânea.

Tabela 1: Compostos que apresentam estrutura do tipo *perovskita*, onde C = cúbico, T = tetragonal e O = ortorrômbico [8].

Composto	Estrutura a 20° C				Temperatura de Transição para a Fase Cúbica (°C)
	Simetria	Parâmetro de Rede			
		a = b	c/a	γ	
BaTiO ₃	<i>T</i>	3.992	1.010		120
SrTiO ₃	<i>C</i>	3.905	----		-220
CaTiO ₃	<i>O</i>	3.827	0.999	90° 40'	1260
PbTiO ₃	<i>T</i>	3.905	1.063		490
PbZrO ₃	<i>O</i>	4.159	0.988	90°	230
KNbO ₃	<i>O</i>	4.038	0.983	90° 15'	435
NaNbO ₃	<i>O</i>	3.914	0.991	90° 41'	640
KaTaO ₃	<i>C</i>	3.989	-----		-260
NaTaO ₃	<i>O</i>	3.890	0.998	90° 29'	470

Muitos compostos *perovskita* cristalizam-se em diferentes formas de simetria, devido a elementares transformações de deslocamento, sendo que a transformação mais importante é a cúbica para tetragonal. Na presente discussão usaremos a forma cúbica a alta temperatura do clássico BaTiO_3 . Neste composto os íons bário (Ba) localizam-se nos vértices, formando a sub-rede cúbica primitiva Ba^{2+} [10]. O íon titânio (Ti^{4+}) situa-se na posição central da parte interna do cubo e os íons oxigênio localizam-se no centro das faces da célula.

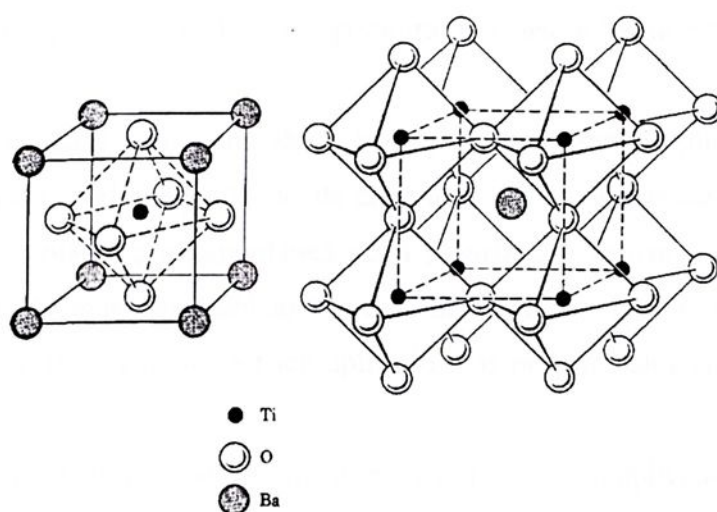


Figura 4: Posição dos íons em uma estrutura *perovskita* cúbica ideal.

À temperatura ambiente a estrutura do BaTiO_3 é tetragonal, com o Ti^{4+} no centro, ocupando a posição de mínima energia e quando deslocado, de aproximadamente $0,12\text{\AA}$ do centro, em direção a uma célula unitária, passa a ter uma estrutura que não é simétrica central (Figura 5) [10].

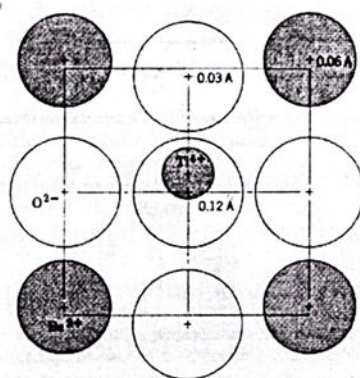


Figura 5: Posição dos íons na estrutura tetragonal do BaTiO_3 .

O aspecto mais importante desta transformação espontânea é que resulta num dipolo elétrico permanente. Um alinhamento de dipolos adjacentes provoca primeiro uma polarização da rede, que se estende por muitas células unitárias. As temperaturas de mudanças de fases nas *perovskitas* variam consideravelmente. No BaTiO_3 a temperatura de *Curie* é 130°C . No PbTiO_3 a T_c ocorre a 490°C , transformação da fase tetragonal para cúbica, ao passo

que no titanato de estrôncio (SrTiO_3) a temperatura de *Curie* é baixa, em torno de 55°C .

Compostos de base perovskita são a base para uma grande aplicação da eletrônica, eletro-ótica e aplicações eletromecânicas de cerâmicas. Em todos os casos a propriedade de maior interesse é a polarização espontânea ou a polarização provocada pela aplicação do campo elétrico, nas formas não cúbicas. A existência de um dipolo elétrico permanente possibilita a junção entre o campo elétrico aplicado e as propriedades dielétricas, mecânicas ou ópticas do cristal.

A ligação entre as dimensões do cristal e o campo elétrico aplicado origina o efeito da piezoelectricidade, utilizado em aplicações eletromecânicas onde a energia elétrica é transformada em energia mecânica ou vice-versa. Tem-se desenvolvido soluções sólidas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), como piezoelétricos em alto-falantes, microfones, tradutores sonoros, limpadores ultra-sônicos.

4. FILMES FINOS FERROELÉTRICOS

A geometria de filmes finos oferece muitas vantagens para a produção de dispositivos para a microeletrônica ou aplicações na ótica integrada, se comparado com o análogo corpo cerâmico ou cristal. A geometria de filmes finos proporciona ainda consideráveis vantagens quando a miniaturização se faz necessária. Para a produção de dispositivos de memórias ferroelétricas não voláteis a tecnologia de filmes finos tem sido amplamente utilizada. Tais dispositivos têm o potencial vantajoso de acesso a alta velocidade, alta densidade, resistente à radiação e baixa voltagem operacional. Outras aplicações incluem microacionadores, aparelhos de guia de ondas ópticas, moduladores espaciais de luz DRAM's (memória dinâmica de acesso randômico), capacitores de filmes finos, detectores piroelétricos, entre outros. Paralelamente às aplicações de filmes finos cresce também a diversidade de métodos para a deposição, na busca de alternativas que proporcionem baixo custo de produção aliado a melhores propriedades. Nas seções seguintes serão discutidos alguns dos principais métodos utilizados para a deposição de filmes finos.

4.1. MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE FILMES FINOS

Para a síntese de filmes finos ferroelétricos existem vários métodos de preparação estabelecidos e outros em desenvolvimento. Entre os métodos estabelecidos destacam-se o *RF Sputtering* [3] e o Sol-Gel [1], métodos físico e químico, respectivamente. Entretanto, devido



às necessidades específicas relativas à qualidade e baixo custo, a constante busca por métodos alternativos constitui um desafio atual. O presente trabalho reporta a síntese de filmes finos ferroelétricos a partir de um desses métodos alternativos, aqui denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO) [11]. Nas seções seguintes faremos uma rápida descrição dos citados métodos estabelecidos e mais detalhadamente do MPO.

4.1.1. O MÉTODO RF SPUTTERING

Neste processo ocorre a evaporação, a vácuo, que remove porções de um alvo, as quais são depositadas sobre um substrato, na forma de filme fino. O alvo pode ser composto de um único elemento químico ou de um conjunto de elementos, formando assim uma “bolacha”. Há, nesta configuração, uma certa dificuldade em determinar as áreas ocupadas pelos elementos, o que dificultará obter uma boa estequiometria para o filme. Na Figura 6 a seguir tem-se o exemplo de uma “bolacha” composta de Chumbo, Zircônio, Titânio para produção de filmes de PZT.

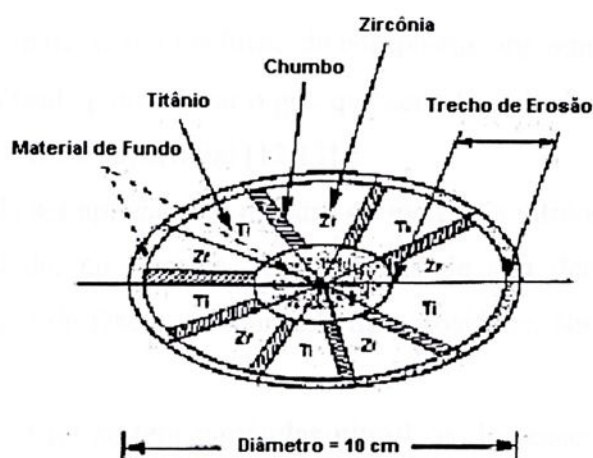


Figura 6: Representação do alvo cerâmico para a deposição de filmes de PZT por RF Sputtering.

O processo consiste num bombardeamento da superfície do alvo, com íons formados por um plasma de argônio. Estes íons são fortemente acelerados e colidem com o alvo, o que provoca o desprendimento de átomos ou até mesmo de moléculas inteiras do alvo, os quais são lançados sobre o substrato. Obtém-se assim uma camada fina e firmemente aderida ao substrato, por forças mecânicas.

O RF *Sputtering* é um método de sucesso por cobrir uma variedade de substratos, obtendo filmes finos de materiais eletricamente condutivos, onde se usa a corrente contínua,

ou materiais não condutivos, para os quais usa-se a rádio frequência. Na Figura 7 temos a representação do método de deposição por RF-Sputtering.

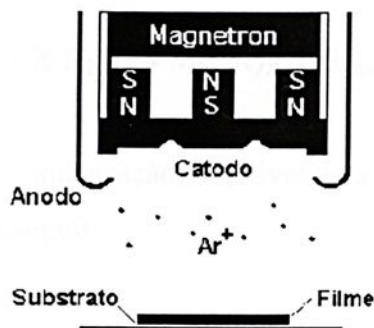


Figura 7: Ilustração do método de deposição do método RF Sputtering.

4.1.2. O MÉTODO SOL-GEL

Neste método prepara-se uma solução de compostos organometálicos em um solvente orgânico, a qual é hidrolisada para formar o gel, que será depositado sobre um substrato, após adequar a densidade e a tensão superficial [12,13].

Este método pode ser aplicado no preparo de materiais vítreos, na obtenção de sólidos amorfos de alta densidade, no preparo de cerâmicas de alta densidade, na obtenção de materiais com distribuição de fases e no controle da porosidade. Na obtenção do gel há dois processos:

1) Gel Coloidal: Aqui se tem partículas ultrafinas dispersas em líquido para formar uma solução estável. Geralmente são formados por soluções de sais metálicos (cloratos, nitratos, sulfatos, etc), certos óxidos ou hidróxidos dispersos em um líquido. No caso dos óxidos ou hidróxidos com baixos potenciais tem-se sois coloidais estáveis. A determinação do potencial se dá através do pH, sendo que o potencial pode diminuir a estabilidade do colóide. Pequenas concentrações iônicas podem ter grandes efeitos induzindo à floculação. A estabilidade depende da densidade de cargas. O material ao precipitar é neutralizado e forma um sólido gelatinoso amorfo.

2) Gel Polimérico: Sabe-se que géis poliméricos óxidos são obtidos exclusivamente de metais alcoóxidos. Estes componentes têm como fórmula geral $M(OR)_n$, onde M é o íon metálico e OR é o grupo álcool. Adicionando água ao alcoóxido metálico, este realiza a hidrólise e com o apropriado controle da hidrólise da reação de condensação pode ser formada

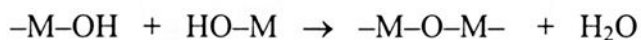
a rede óxido polimérico. Na produção de gel polimérico, os alcoóxidos metálicos são dissolvidos em um solvente orgânico anidro e parcialmente hidrolisado pela adição estequiométrica de água.

A hidrólise ocorre segundo a reação:

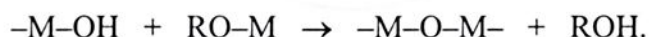


Após a hidrólise é realizada a condensação, objetivando a formação das ligações $-O-M-$, por uma das reações a seguir.

Condensação da água:



Condensação do álcool:



4.1.3. O MÉTODO DOS PRECURSORES ÓXIDOS (MPO)

O método dos precursores óxidos é um método químico derivado do método de Pechini [14], originalmente concebido para a fabricação de pós cerâmicos a partir de uma resina polimérica. Desde então, o método tem sido usado, com sucesso, para síntese de diferentes componentes óxidos, inclusive o titanato de bário ($BaTiO_3$). A diferença básica entre o método desenvolvido por Pechini e o MPO está no destino final da resina polimérica. No primeiro, a resina é calcinada até a obtenção do pó desejado. Por outro lado, no MPO a resina é depositada sobre um substrato e por meio de tratamentos térmicos adequados ocorre a remoção de material orgânico e o filme é formado.

O MPO envolve duas etapas distintas: a preparação da resina polimérica e a síntese dos filmes. Na preparação da resina polimérica, os materiais precursores, que podem ser óxidos, carbonatos, nitratos, álcool-óxidos, organometálicos, isopropóxidos, hidróxidos, entre outros, são inicialmente solubilizados em solução aquosa e neste estágio obtém-se uma solução de íons constituintes do material que se deseja preparar o filme. A essa solução adiciona-se ácido cítrico ($H_3C_6H_5O_7H_2O$), sob aquecimento moderado para homogeneização. Vencida essa etapa, adiciona-se à mistura etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) e eleva-se a temperatura da mistura para valores em torno de $100^\circ C$, mantendo o ensaio sob constante agitação. Neste

estágio ocorre a formação dos *quelatos* seguido de uma reação de polimerização. Ao final de alguns minutos obtém-se uma resina polimérica transparente, indicando que os íons metálicos foram agregados à cadeia polimérica. O processo de formação da resina pode ser ilustrado na Figura 8, onde M refere-se aos íons metálicos. No processo há ainda a formação de água, que servirá para o controle da viscosidade, que poderá ser removida por aquecimento.

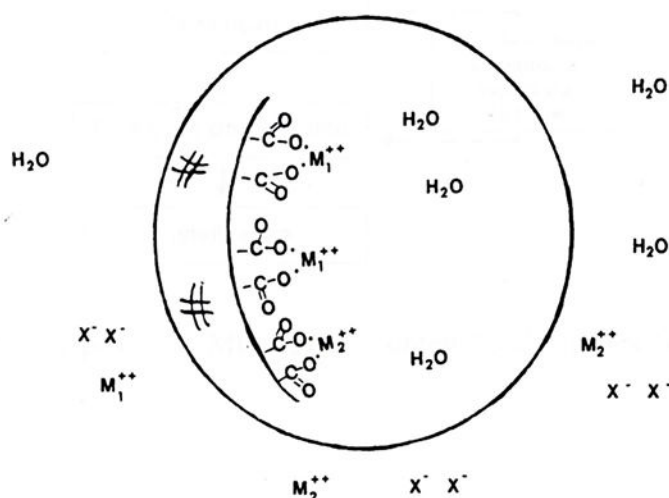


Figura 8: Ilustração esquemática da incorporação de íons metálicos na resina polimérica no processo MPO [14].

O objetivo da preparação da resina polimérica é distribuir os íons ao longo da estrutura polimérica. Essa resina pode ser depositada sobre substratos, que submetidos a tratamentos térmicos adequados provoca a ruptura do polímero, e sua conseqüente queima, seguida da liberação dos íons. O número de camadas a serem depositadas depende da espessura que se deseja para o filme, sendo que após a deposição de cada camada promove-se o tratamento térmico para a queima da resina. Concluído o processo de deposição, os filmes são aquecidos a temperaturas superiores àquela usada no tratamento térmico para a remoção do material orgânico, para permitir a formação da fase cristalina desejada.

A Figura 9 apresenta um fluxograma que ilustra o processo descrito [15]. Na seções 6.1 e 6.2 serão descritos em detalhes os procedimentos experimentais para a preparação das resinas utilizadas neste trabalho para a síntese de filmes finos de $PbTiO_3$. Nessa ocasião, será oportuno reportarmos novamente à Figura 9.

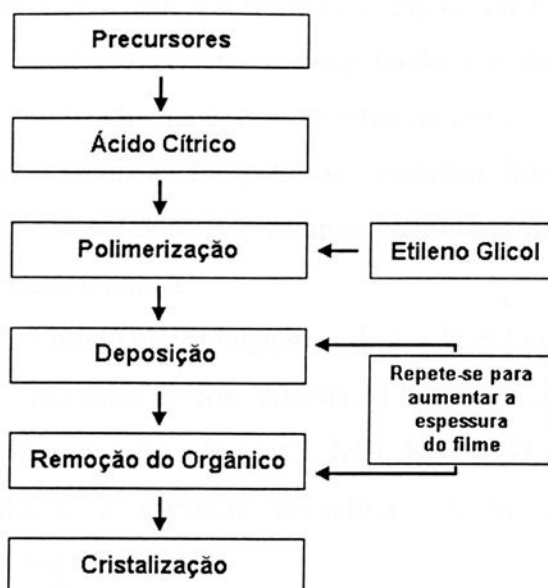


Figura 9: Fluxograma do processo MPO para a obtenção de filmes finos (veja detalhes no texto).

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

As diversas propriedades dos materiais têm íntima ligação com a sua estrutura e microestrutura. Para o estudo da estrutura e microestrutura são utilizadas várias técnicas, entre as quais vale fazer menção à Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), entre outras técnicas. A difração de raios-X tem grande importância na análise da estrutura cristalina do material, porque fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, bem como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais [16]. Por outro lado, técnicas como MEV e AFM fornece informações da microestrutura dos materiais, podendo-se conhecer o tamanho de grãos, a rugosidade e outros. Nas seções seguintes trataremos dos fundamentos das técnicas utilizadas na caracterização da estrutura e microestrutura dos filmes finos estudados neste trabalho, entre elas a DRX e a AFM. Também serão detalhados os fundamentos da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), técnica essa utilizada na caracterização da resina precursora utilizada na deposição dos filmes.

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Em 1985, na Universidade de Wurzburg, na Alemanha, Roentgen descobriu raios cuja natureza não era bem conhecida, motivo que o levou a denominá-los raios-X. Tais raios

apresentam uma alta penetração o que possibilitou o estudo da estrutura interna de objetos opacos, ou seja, tornou-se possível fazer uma radiografia do material.

Através de estudos realizados na época detectou-se que os raios-X [16]: propagam-se em linha reta; têm ação sobre emulsões fotográficas; produzem fluorescência e fosforescência em certas substâncias; não são afetados por campos elétricos e nem magnéticos e possuem velocidade de propagação característica.

Em 1912 utilizando a teoria eletromagnética da luz Von Laue previu teoricamente que os raios-X podiam ser difratados pelos cristais. Logo após, os Bragg determinaram experimentalmente o retículo cristalino do NaCl, KCl, KBr e KI, por meio de raios-X. Até esta época não se conhecia a estrutura cristalina dos metais, apesar de já serem extensivamente utilizados [16].

A técnica de difração de raios-X possibilita aos pesquisadores o estudo de detalhes do retículo cristalino, o qual tem dimensões de Ângstrons [22], bem como revelam a estrutura cristalina [17].

Se um feixe de raios-X, com uma dada frequência, incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Pela vibração eles emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente, ou seja, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios-X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerão interferências construtivas em certas direções e em outras, interferências destrutivas (não ocorre difração) [16].

As direções para as quais ocorre difração são determinadas pela geometria do reticulado.

Ao dirigir um feixe de raios-X através de um material cristalino, esses raios são difratados pelos planos dos átomos ou íons do cristal, onde o ângulo de difração depende do comprimento de onda dos raios-X e das distâncias entre planos adjacentes [23].



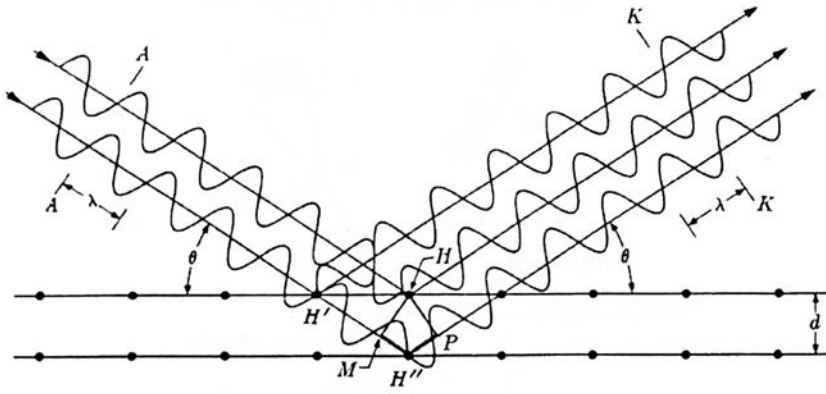


Figura 10: Difração de raios-X nos planos atômicos [17].

Consideremos os planos atômicos da Figura 10 através dos quais a onda é difratada. As ondas podem ser “refletidas” por um átomo em H ou em H’ e permanecem em fase no ponto K. Mas os raios-X não são refletidos apenas pelo plano da superfície, mas também pelos planos sub-superficiais. Para que estas reflexões permaneçam em fase a distância MH”P deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios-X [23]. Da geometria temos a equação: $n\lambda = 2d \sin \theta$, conhecida como lei de Bragg, onde λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência e n representa o número de ondas que cabem na distância MH”P, onde $n = 1, 2, 3, \dots$

5.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Nas décadas de 50 e 60 aconteceu, no estudo dos semicondutores, uma revolução científica a qual gerou uma revolução tecnológica iniciada pela invenção do transistor. Revoluções científicas aconteceram com a evolução da tecnologia de semicondutores, à medida que instrumentos novos e ou mais sensíveis puderam ser fabricados, como é o caso do fotodetector e o amplificador operacional.

Valendo-se da moderna tecnologia de semicondutores, uma das invenções que trouxe uma significativa contribuição para a nanotecnologia foi o microscópio de força atômica, cuja operação se baseia em leis elementares da Física. O microscópio de força atômica tem funcionamento muito simples e pode ser visualizado através da Figura 11.

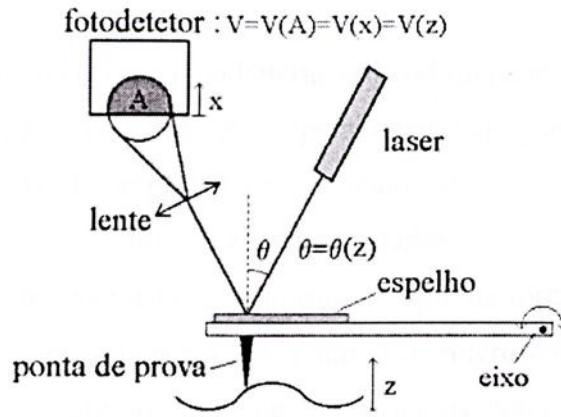


Figura 11: Ilustração do princípio de funcionamento de um microscopia de força atômica.

A ponta de prova, que mantém contato com a amostra é montada sobre uma haste que pode girar livremente. Na parte superior da haste é colocado um espelho que reflete de um feixe de laser. Após a reflexão a luz do laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector, o que provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) ou tensão em suas extremidades. A diferença de potencial depende da área iluminada pelo feixe de laser que por sua vez depende da altura da ponta de prova. A posição da ponta de prova varia conforme o relevo da superfície em estudo e com isso a diferença de potencial, gerada pelo fotodetector, traduz os deslocamentos da ponta de prova durante a varredura. Tais deslocamentos são medidos com a ampliação da tensão gerada no fotodetector.

O circuito elétrico esquematizado na Figura 12 representa o fotodetector conectado a um amplificador operacional.

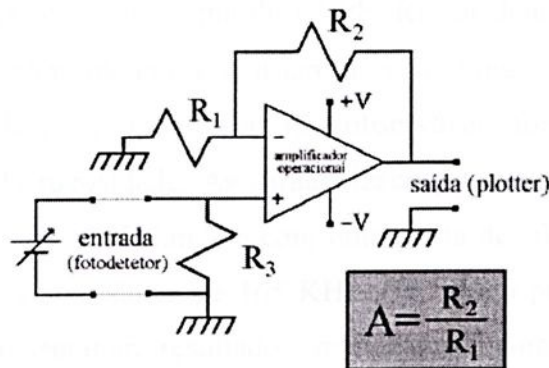


Figura 12: Representação esquemáticas do circuito elétrico.

O fotodetector funciona como uma bateria variável (dependendo da incidência de luz), seu sinal serve de entrada para o amplificador operacional, cujo ganho A é determinado pelas resistências R_1 e R_2 . A saída do amplificador operacional é conectada a um computador ou a um registrador gráfico (plotter), destinado à coleta de dados.

Como o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica é mecânico ele é capaz de medir deslocamentos menores que 1 nm. Tal microscópio mede também a força que vem da interação entre os átomos da ponta de prova e os átomos da superfície em estudo, conforme mostrado na Figura 13.

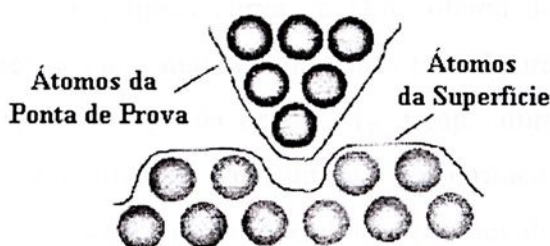


Figura 13: Ilustração do contato dos átomos da ponta de prova com os átomos da superfície em estudo.

Pela microscopia de força atômica pode-se estudar a topografia e as propriedades mecânicas de superfícies, tais como: rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência. O conhecimento de tais propriedades influencia o desenvolvimento tecnológico atual.

Neste trabalho, a morfologia da superfície dos filmes foi observada pela técnica da microscopia de força atômica (AFM), usando um aparelho Discover Metrix 2010, em cooperação com o Grupo de Nanoscopia do CBPF, Rio de Janeiro. Durante as medidas, as condições ambientes foram mantidas constantes, com uma umidade relativa de 48% e temperatura ambiente de 25°C. Diferenças não observáveis foram detectadas por imagens topográficas e análise da rugosidade. As caracterizações foram completadas com pontas de Ni_3S_4 no modo contato ($k = 0,32\text{N.m}^{-1}$) e com uma ponta de silício no não contato, onde k varia de 34 a 52 N.m^{-1} à frequência de 165 KHz. No estudo pela técnica AFM, diferentes regiões dos filmes apresentaram resultados semelhantes, comprovando a regularidade e homogeneidade da superfície. Os resultados dos estudos por AFM serão discutidos na seção 7.4.

5.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica útil na investigação de transições que envolvam troca de calor. Durante o aquecimento ou resfriamento de uma amostra em estudo ocorrem reações exotérmicas ou endotérmicas, resultado de mudanças na estrutura cristalina, fusão, vaporização, sublimação, reações de decomposição, oxidação ou redução, etc. Monitorando a temperatura da amostra estudada em comparação com a temperatura de um material inerte, pode-se associar descontinuidades ou picos observados na diferença de temperatura, entre a amostra e o material inerte com alguma das reações citadas acima. A técnica, por sua vez, pode ser aplicada a diferentes tipos de materiais como compostos orgânicos e inorgânicos, metais, minerais, polímeros, dentre outros.

A Figura 14 ilustra uma típica curva de DSC obtida de um vidro fosfato, como exemplo de aplicação da técnica no estudo de materiais. Essa figura esboça três tipos distintos de transições: uma transição de segunda ordem (T_g , temperatura de transição vítrea) que corresponde a uma mudança na linha de base, um pico exotérmico causado pela cristalização (T_c , temperatura de cristalização) e um pico endotérmico devido a fusão do material (T_f , temperatura de fusão).

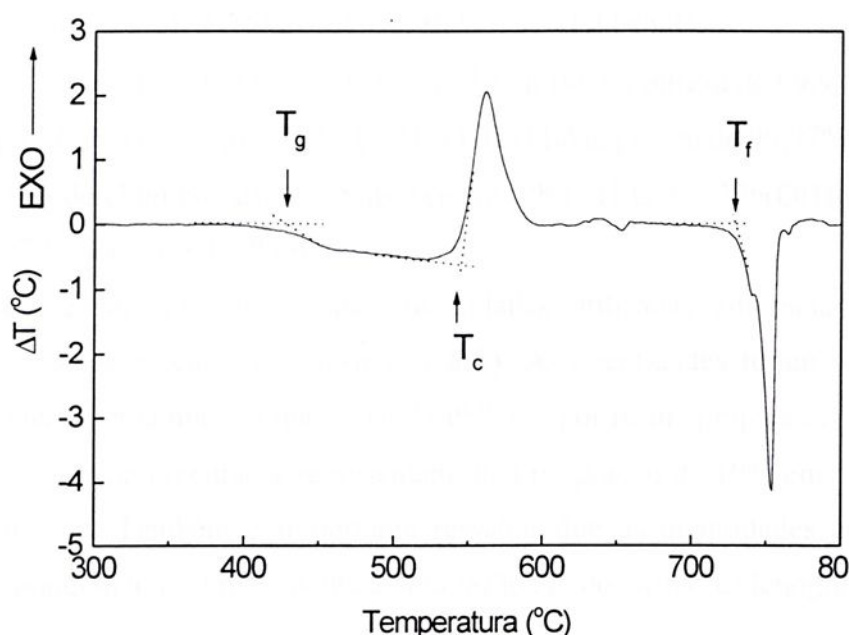


Figura 14: Típico ensaio de DSC ilustrando uma curva de um vidro fosfato $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ (comunicação privada).

Para a determinação de T_g extrapola-se um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva (veja a Figura 14). A

intersecção dos dois segmentos de reta determina a temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de cristalização (T_c) é determinada de forma análoga, porém para o pico correspondente à transição, conforme ilustrado na Figura 14. A temperatura de fusão (T_f) também pode ser determinada de forma análoga à temperatura de cristalização, porém desta vez para um pico endotérmico.

Neste trabalho o uso da técnica DSC foi limitado a estudar as transições envolvidas nas resinas precursoras para a determinação das condições ideais para remoção do material orgânico e da cristalização da fase desejada. Os resultados dessas análises serão discutidos na seção 7.2.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1. PREPARAÇÃO DAS RESINAS POLIMÉRICAS PRECURSORAS

Na obtenção das resinas poliméricas para a síntese de filmes finos de PbTiO_3 foram realizados diferentes ensaios com a finalidade de se corrigir a estequiometria final do filme. Na seção 7.1 serão dados os detalhes da estequiometria dos filmes preparados que levaram à preparação de diferentes ensaios. Na preparação das resinas foram utilizados os seguintes precursores:

- i. Etilenoglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Mallinckrodt Baker, $\rho = 1,11 \text{ g/ml}$);
- ii. Ácido cítrico, $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt Baker, pureza de 99,98%);
- iii. Isopropóxido de Titânio – IV, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (Fluka, pureza de 99,97%);
- iv. Acetato de chumbo básico – Sub-Acetato, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Synth, pureza de 97,17% e 33% de PbO).

A Tabela 2 faz um resumo das quantidades utilizadas em cada ensaio para a preparação das resinas precursoras (Resinas 1 a 3). As quantidades foram utilizadas de tal modo que se obtenha uma massa total de 1g de PbTiO_3 , por resina preparada. A presença dos metais Pb e Ti na resina precursora representam uma proporção de 10% em relação à massa da resina polimérica. Também é importante ressaltar que as quantidades apresentadas na Tabela 2 correspondem aproximadamente a uma razão Ácido cítrico/Etilenoglicol = 50/50.



Tabela 2: Massas utilizadas na preparação das resinas precursoras para a síntese de filmes finos de PbTiO_3 .

	Ácido cítrico (gramas)	Etilenoglicol (ml)	Acetato de chumbo (gramas)	Isopropóxido de titânio IV (ml)
Resina #1	4,9218 g	4,1 ml	0,8884 g	1,0 ml
Resina #2	4,9218 g	4,1 ml	1,0217 g	1,0 ml
Resina #3	4,9218 g	4,1 ml	1,1909 g	1,0 ml

Para a preparação das resinas precursoras foram empregadas as quantidades descritas na Tabela 2. Na preparação da Resina #1, inicialmente o isopropóxido de titânio e o ácido cítrico foram dissolvidos em 30 ml de álcool isopropílico a 50°C, sob constante agitação, por aproximadamente 10 minutos. A dissolução do isopropóxido em álcool se deve ao fato que em água destilada ocorre a precipitação de um pó branco, provavelmente TiO_2 , e nesse estágio é fundamental que o íon permaneça em solução. Por volta de 80°C, a solução se encontrava em ebulição e assim que o volume reduziu a 20 ml se acrescentou 10 ml de água destilada. Este passo foi repetido por três vezes, para que todo o álcool contido na solução fosse substituído pela água. A seguir mediu-se o pH da solução, que foi corrigido acrescentando-se gradativamente 11 ml de hidróxido de amônia (NH_4OH), para que o mesmo atingisse um valor entre 6 e 7. Logo após, acrescentou-se o acetato de chumbo e aguardou-se que a mistura entrasse em ebulição, onde ocorreu a formação de uma espuma e a conseqüente liberação da amônia.

Quando o volume da resina for reduzido a aproximadamente 10 ml acrescentou-se o etilenoglicol, promovendo a polimerização após 10 minutos sob aquecimento. Ao final desse tempo, o aquecimento foi então desligado e a viscosidade ajustada pela adição de água obtendo desta forma uma resina polimérica com um volume final de aproximadamente 10 ml. A resina final apresentou uma coloração levemente amarelada. A transparência das resinas é um indicativo que os íons metálicos foram incorporados com sucesso na cadeia polimérica.

Para a preparação das Resinas #2 e #3, as quantidades utilizadas foram recalculadas com base nas análises de EDX (veja seção 7.1). Uma discussão pormenorizada sobre os desvios na estequiometria dos filmes finos, que levaram à preparação de resinas com diferentes composições visando o controle na estequiometria, será dada na seção 7.1. Os

procedimentos adotados na preparação dessas resinas foram os mesmos descritos anteriormente.

6.2. PROCEDIMENTOS PARA SÍNTESE DOS FILMES FINOS

A síntese dos filmes compreende etapas de limpeza dos substratos, deposição das resinas nos substratos, remoção de material orgânico e finalmente tratamentos térmicos para a cristalização da fase desejada.

6.2.1. PROCEDIMENTOS PARA A LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Para que os substratos de silício(100) estejam livres de impurezas deve-se inicialmente deixá-los em ebulição numa solução de água e detergente, aproximadamente 50/50, por 30 min. Após este tempo os substratos são levados ao ultra-som por 12 min, retirados e enxaguados em água destilada. Para garantir uma limpeza efetiva este processo é repetido por três vezes. Ao final os substratos são lavados com água destilada no ultra-som e colocados em uma placa de petry mergulhados em água destilada. Para os substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si procedeu-se da mesma forma que para os substratos de Si(100), não utilizando a etapa de ultra-som, para preservar a qualidade dos substratos.

6.2.2. DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE RESINA

Neste trabalho, os filmes foram preparados utilizando-se as Resinas #1, #2 e #3, cuja preparação foi reportada na seção 6.1. Para as deposições das camadas de resina sobre o substrato foi utilizado um *Spinner Headway PWM 32*, com a seguinte programação: uma rampa de 0 rpm a 4000 rpm, com aceleração de 300 rpm/s; patamar de 4000 rpm, durante 40 s; rampa de 4000 rpm a 0 rpm, com desaceleração de 300 rpm/s.

Os substratos limpos são fixados, por vácuo, sobre o suporte do *spinner* e o programa descrito no parágrafo anterior é acionado. Goteja-se álcool isopropílico sobre o substrato para remover água residual. Após o *spinner* voltar ao repouso, espalha-se uma camada bem fina e uniforme da resina polimérica sobre o substrato e aciona-se novamente o aparelho. Após completar a programação, retira-se com uma pinça o substrato do suporte com o filme de resina depositado. O substrato é então colocado sobre uma chapa pré-aquecida a 300°C, deixando-o ali por aproximadamente 1 hora. Decorrido este tempo, o filme de resina é levado a um forno de resistência *EDG 1800*. A temperatura do forno é aumentada até 400°C a uma taxa de 10°C /min a partir da temperatura ambiente e mantido nesta temperatura por 4 horas. O resfriamento é feito desligando-se o forno até atingir temperatura ambiente. Essa etapa visa promover a máxima remoção de material orgânico. Após este tratamento repetem-se os

Tabela 3: Resumo das condições empregadas para a cristalização de filmes finos de PbTiO_3 .

Resina utilizada	Código da amostra	Condições de cristalização	Número de camadas	Substrato usado na deposição
Resina #1	PT1-1	700°C / 1 hora	6 camadas	Si(100)
Resina #2	PT2-1	700°C / 1 hora	5 camadas	Si(100)
	PT2-2	600°C / 1 hora	5 camadas	Si(100)
	PT2-3	500°C / 1 hora	5 camadas	Si(100)
	PT2-4	400°C / 4 horas	5 camadas	Si(100)
Resina #3	PT3-1	700°C / 1 hora	5 camadas	Si(100)
	PT3-2	600°C / 1 hora	5 camadas	Si(100)
	PT3-3	500°C / 1 hora	5 camadas	Si(100)
	PT3-4	400°C / 4 horas	5 camadas	Si(100)
Resina #3	PT4-1	700°C / 1 hora	5 camadas	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
	PT4-2	600°C / 1 hora	5 camadas	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
	PT4-3	500°C / 1 hora	5 camadas	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
	PT4-4	400°C / 4 horas	5 camadas	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. ANÁLISE DA ESTEQUIOMETRIA

Para análise da estequiometria foi preparado um filme a partir da Resina #1 (Filme PT1-1, veja a Tabela 3). A estequiometria do filme fino foi analisada pela técnica de Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), nos laboratórios do Instituto de Física, USP São Carlos. O erro estimado nessas análises é aproximadamente de 2 %. Embora a Resina #1, como também as demais, tenha sido preparada com base em cálculos estequiométricos precisos, os filmes resultantes apresentaram desvios na composição final. A análise EDX para o filme PT1-1 apresentou uma deficiência de aproximadamente 12 % (átomo %) na composição final do filme. Os resultados desta análise foram dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados de EDX dos filmes preparados a partir das Resinas #1, #2 e #3. A análise foi centrada nos filmes cristalizados a 700°C por 1 hora. Na tabela os percentuais dos elementos analisados referem-se a átomos%.

Elementos analisados	Filme PT1-1 (Resina #1)	Filme PT2-1 (Resina #2)	Filme PT3-1 (Resina #3)
Chumbo (Pb)	38,45 ± 2%	43,94 ± 2%	48,09 ± 2%
Titânio (Ti)	61,55 ± 2%	56,06 ± 2%	51,91 ± 2%

O desvio observado na estequiometria do Filme PT1-1, depositado sobre substrato de Si(100) e cristalizado a 700°C por 1 hora, pode ser atribuído a diversos fatores, especialmente à volatilização ou difusão do chumbo. Em reações do estado sólido, envolvendo compostos a base de chumbo, há perdas consideráveis de chumbo a altas temperaturas. Isso se deve particularmente a baixa pressão de vapor do chumbo, em torno de 890°C [18]. Nos filmes, as temperaturas consideradas, inferiores a 700°C, estão sensivelmente abaixo da pressão de vapor do chumbo, porém o tamanho de partículas envolvidas durante a formação é consideravelmente menor do que aquelas observadas nas reações de estado sólido a partir de óxidos. Provavelmente o tamanho de partícula desempenha um papel importante na perda de chumbo nesses filmes, mas ainda tais efeitos não foram adequadamente estudados. Um outro fator a considerar é a difusão dos constituintes através do substrato, mas neste trabalho não foram realizados estudos pormenorizados que corroborassem essa hipótese. Provavelmente, o desvio na estequiometria do chumbo aqui observado nos filmes PT1-1 pode ser uma combinação de ambos os fatores.

A correção de chumbo para a preparação da Resina #2 foi realizada com base nos dados EDX obtidos para o filme PT1-1, preparado com a Resina #1. Para tanto, uma nova resina (Resina #2) foi preparada introduzindo-se um acréscimo de 15% na massa de acetato de chumbo na composição inicial. O valor correspondente em massa foi disposto na Tabela 2.

A partir da Resina #2 foi inicialmente preparado o filme PT2-1 (Tabela 3), também preparado sob as mesmas condições do filme PT1-1. Esse filme também foi submetido a análises de EDX. O resultado obtido sugere ainda uma deficiência de chumbo em torno de 6%. Com esse resultado ficou demonstrado que a correção na composição do chumbo nas resinas para a deposição de filmes finos de PbTiO_3 não é linear. Assim sendo, foi montado um algoritmo para a correção de chumbo, considerando que colocando um excesso de 12% na composição há uma correção de 50% do esperado. Dessa forma, uma terceira resina (Resina

#3) foi preparada desta vez fazendo uma correção sobre a Resina #2. Finalmente, a Resina #3 foi preparada introduzindo-se uma correção de 15% de excesso sobre a massa de acetato de chumbo empregada na preparação da Resina #2, o que corresponde a 1,1909 g (veja a Tabela 2). Com base no algoritmo a composição esperada para o chumbo seria 49,43% para o filme final.

Com a Resina #3 foi preparado o filme PT3-1, depositado sob as mesmas condições dos anteriores, com o objetivo de estudar a correção estequiométrica do chumbo na composição final dos filmes de PbTiO_3 . O resultado EDX comprovou a correção estequiométrica esperada. O filme preparado com a Resina #3 apresentou uma estequiometria próxima da teórica, dentro do erro experimental, conforme pode ser comprovado pelos valores dispostos na Tabela 2. Com isso, o problema do controle do desvio na composição foi contornado e em consequência filmes estequiométricos de PbTiO_3 foram obtidos.

7.2. ESTUDO DAS RESINAS POLIMÉRICAS

Compreender o processo de cristalização dos filmes é importante e requer conhecer as reações de decomposição da resina usada na preparação dos filmes finos. O aquecimento da resina ao ar livre causa uma quebra no polímero. Subseqüentemente, os íons são oxidados para formar a fase cristalina desejada. Dessa forma, torna-se fundamental conhecer as temperaturas nas quais essas reações ocorrem.

As resinas preparadas pelo MPO, assim como o Sol-Gel, possuem uma estabilidade limitada. Após algum tempo as resinas tendem a precipitar os metais incorporados e nesse estágio não são úteis para a deposição de filmes finos. A experiência tem mostrado que as resinas baseadas em Pb são mais instáveis do que resinas baseadas em Nb, por exemplo [19]. Em alguns casos verificou-se que resinas baseadas em Pb têm estabilidade que varia de semanas a meses. Em outro extremo há comprovações que resinas baseadas em Nb, caso específico de resinas utilizadas na preparação de filmes finos de $(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ [19], apresentaram grande estabilidade após dois anos da sua preparação.

As resinas preparadas neste trabalho têm apresentado grande estabilidade, até quatro semanas após a preparação. Entretanto, as resinas iniciais precipitavam após alguns dias, em média três dias após a preparação.

A Resina #1 (veja a Tabela 2) é um caso típico de precipitação dos íons metálicos após uma semana da preparação. A Figura 15 apresenta curvas de DSC resultantes de ensaios realizados a partir de uma mistura de resina polimérica e material precipitado da Resina #1.



As curvas foram coletadas no aquecimento e resfriamento, a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, segundo os detalhes experimentais discutidos na seção 5.3.

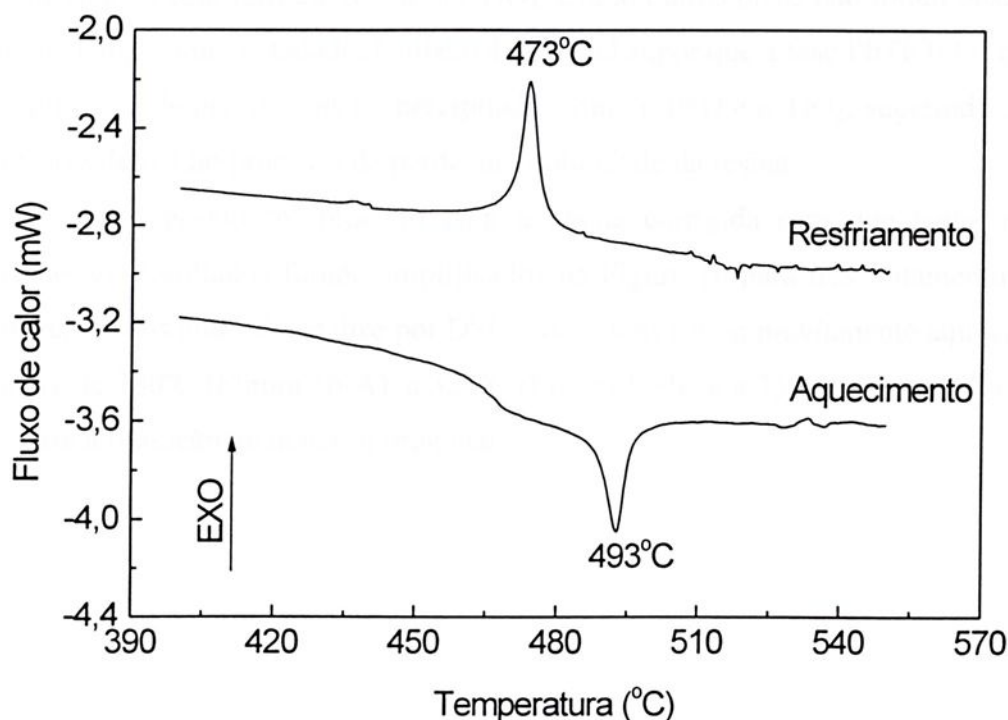


Figura 15: Curvas de DSC provenientes de ensaios realizados no material precipitado da Resina #1. O material precipitado foi previamente tratado em forno elétrico a 350°C por 8 horas para a remoção do material orgânico. O ensaio foi realizado a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para o aquecimento e o resfriamento.

Para o ensaio DSC uma quantidade de material precipitado da Resina #1 foi separada e em seguida levado a um forno elétrico para um tratamento térmico. A temperatura do forno aumentou a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 350°C , permanecendo nesta temperatura por 8 horas. Cerca de 40 mg do material resultante, um pó levemente amarelado, foi separado para análise por meio da técnica DSC. O objetivo deste ensaio no material precipitado na Resina #1 foi constatar que de fato não há precipitação seletiva na resina. Espera-se que o material precipitado o faça na forma de óxidos.

Com base na Figura 15 vê-se claramente um pico endotérmico em 493°C no aquecimento. No resfriamento observa-se um pico exotérmico em 473°C . Provavelmente os picos observados referem-se a transições de fases que ocorrem no PbTiO_3 . A temperatura de Curie (T_c) do PbTiO_3 está em torno de 490°C [8], ou seja, nessa temperatura ocorre a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Essa transição é um fenômeno

reversível, tal qual observado na Figura 15. Portanto, este resultado permite supor que o tratamento térmico dado ao pó precipitado, 350°C por 8 horas, foi suficiente para a nucleação ou cristalização da fase ferroelétrica do PbTiO_3 . Como outros picos não foram observados no intervalo de temperatura estudado, também é razoável supor que a fase PbTiO_3 foi cristalizada graças à presença de precursores no precipitado, como o PbO e o TiO_2 , sugerindo que não há precipitação seletiva no processo de perda da estabilidade da resina.

O mesmo ensaio foi repetido para a resina corrigida sem que tenha ocorrido a precipitação. Os resultados foram simplificados na Figura 16 para três tratamentos térmicos distintos, realizados antes da análise por DSC. As resinas foram previamente aquecidas a uma temperatura de 300°C (Figura 16-A), a 325°C (Figura 16-B) e a 350°C (Figura 16-C), durante 8 horas, para a remoção de material orgânico.

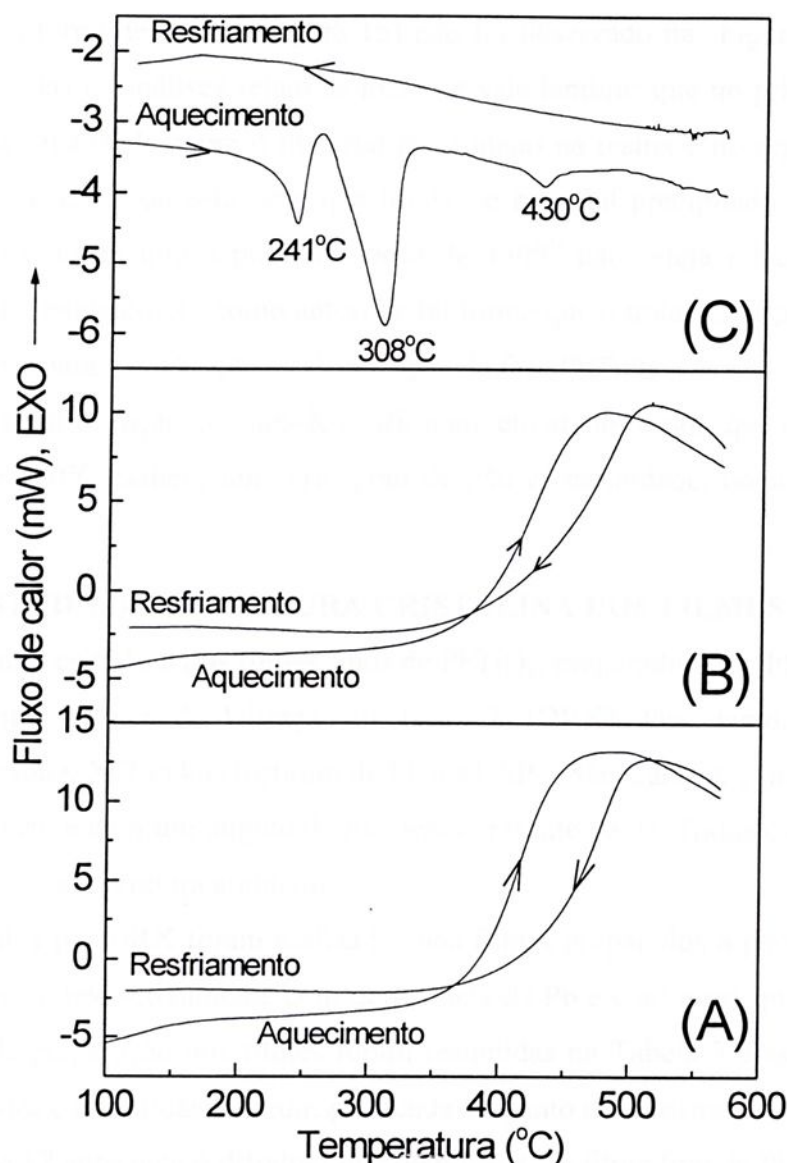


Figura 16: Curvas de DSC da Resina #3 tratada a 300°C (A), 325°C (B) e 350°C (C) por 8 horas. Tanto no ciclo de aquecimento quanto no ciclo de resfriamento, a taxa empregada foi de 10°C/min.

As Figura 16-A e B exibem largos picos de oxidação de orgânico em torno de 476°C, que não foi removido pelo tratamento prévio, durante a varredura DSC. Por outro lado, a resina aquecida a 350°C (Figura 16-C) apresenta um comportamento diferente. Nesta figura são visíveis três picos endotérmicos a 241°C, 308°C e 430°C, que podem ser atribuídos a reações de decomposição ou dissociação. O principal objetivo da análise DSC foi para entender a cinética da resina e determinar a temperatura ideal para remover orgânicos durante o aquecimento entre as sucessivas camadas de deposição e foi adotada a temperatura de 400°C

como a temperatura ideal para remover os orgânicos durante as sínteses. Note que o pico endotérmico em torno de 493°C (Figura 15) não foi observado na Figura 16-C. Embora as condições aplicadas às análises sejam as mesmas vale lembrar que no primeiro caso (Figura 15) a análise foi realizada sobre o material precipitado na resina e no segundo caso (Figura 16-C) na resina estável, ou seja, sem que houvesse material precipitado. Dessa forma, esse último resultado sugere que o pico em torno de 430°C não esteja relacionado à transição ferroelétrico para paraelétrico, como antes, de tal forma que o tratamento prévio dado à resina não foi suficiente para a nucleação e cristalização da fase PbTiO_3 .

Os estudos por difração de raios-X confirmam, em alguns casos, que os filmes tratados à temperatura de 400°C exibem um certo grau de não cristalinidade, como será discutido na seção seguinte.

7.3. ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DOS FILMES

A estrutura cristalina dos filmes finos de PbTiO_3 , preparados sob diferentes condições, foi analisada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). Para tanto, foi utilizado um difratômetro de raios-X Rigaku (Instituto de Física USP – São Carlos), com radiação CuK_α de um ânodo rotatório e com um ângulo de incidência rasante de 2°. Todos os ensaios por DRX foram realizados à temperatura ambiente.

Os estudos por DRX foram realizados nos filmes preparados a partir das Resinas #1, #2 e #3 (Tabela 2), respectivamente com deficiência de Pb e com a estequiometria corrigida. As condições de preparação dos filmes foram resumidas na Tabela 3 e as análises de DRX serão apresentadas e discutidas a seguir, para cada conjunto de amostra.

A Figura 17 apresenta o difratograma de raios-X do filme fino de PbTiO_3 , depositados sobre substratos de Si (100) e cristalizado a 700°C (PT1-1) por 1 hora, conforme mostrado na Tabela 3. Os picos indexados nesta figura, provavelmente, referem-se à fase tetragonal de PbTiO_3 , usando como referência o cartão de identificação JCPDS (6-452). Conforme o comentado na seção 7.1, este filme apresentou uma considerável deficiência de Pb, o que justifica a presença das fases pirocloro, provavelmente a fase $\beta\text{-TiO}_2$ e alguns traços de PbO .

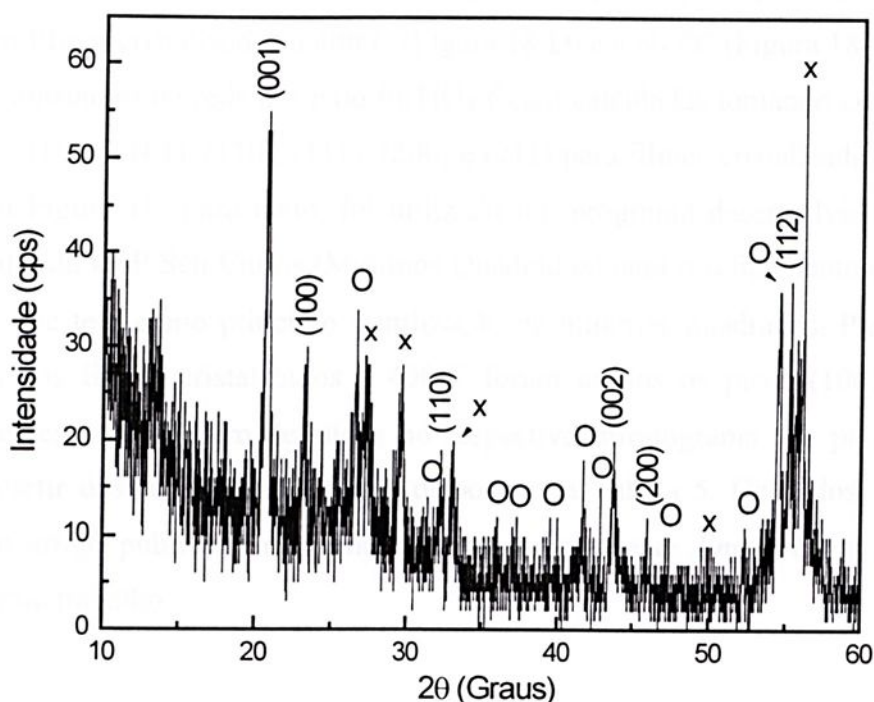


Figura 17: Difratoograma de raios-X do filme fino de PbTiO_3 , depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$. Este filme foi cristalizado a 700°C por 1 hora. O filme aqui estudado referem-se ao código PT1-1, (detalhes na Tabela 3). Nesta figura o símbolo (O) representa a provável presença de $\beta\text{-TiO}_2$ e o símbolo (X) representa a provável presença de PbO .

A Figura 18 resume os difratogramas de raios-X obtidos a partir dos filmes de PbTiO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C (PT2-1), 600°C (PT2-2), 500°C (PT2-3) por 1 hora e a 400°C (PT2-4) por 4 horas, como estabelecido na Tabela 3. Como discutido anteriormente, esse conjunto de amostras apresentou uma deficiência em torno de 6 mol% de Pb na sua composição final. Na Figura 18 os picos indexados referem-se a fase tetragonal do PbTiO_3 , considerando o cartão de identificação JCPDS (6-452). Com base nessa indexação, vê-se que os filmes são policristalinos e não apresentam nenhuma cristalização preferencial. Alguma cristalização incompleta pode ser observada nos filmes cristalizados a baixa temperatura, 400°C por 4 horas (Figura 18-D), caracterizado pela presença da banda em torno do ângulo θ de 30° , característica de um material amorfo. A indefinição na forma dos picos (100) e (101) também atesta a cristalização incompleta neste filme. À medida que a temperatura de cristalização aumenta de 500°C para 700°C , esses picos adquirem uma forma

mais bem definida, tornando-se mais estreitos e aumentando de intensidade, indicando melhor cristalização. Traços de fases baseadas em Ti, provável presença de β -TiO₂, foram observados somente em filmes cristalizados a 400°C (Figura 18-D) e a 600°C (Figura 18-B).

As constantes de rede a e c do PbTiO₃ foram calculadas tomando como referência os picos (001), (100), (101), (110), (111), (200) e (211) para filmes cristalizados a 500°C, 600°C e 700°C na Figura 18. Para tanto, foi utilizado um programa desenvolvido pelo Grupo de Cristalografia da USP São Carlos (Mínimos Quadrados) para o refinamento de difratogramas de raios-X que tem como princípio a utilização de mínimos quadrados. Para o cálculo dos parâmetros nos filmes cristalizados a 400°C foram usados os picos (100), (101) e (111) porque estes estão mais bem definidos no respectivo difratograma. Os parâmetros de rede obtidos a partir dos refinamentos foram dispostos na Tabela 5. Os dados, aqui discutidos, constam no artigo publicado no jornal *Materials Science & Engineering A*, constante no apêndice deste trabalho.

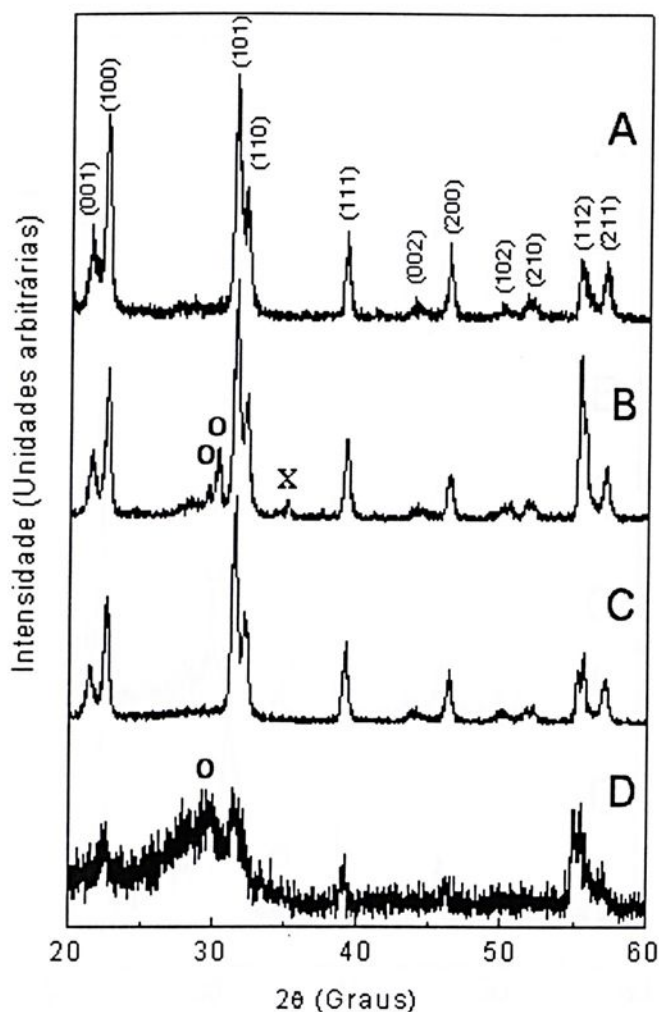


Figura 18: Difratoigramas de raios-X dos filmes finos de PbTiO_3 com deficiência de PbO , depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$. Estes filmes foram cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora e a 400°C por 4 horas. Os filmes aqui estudados referem-se aos códigos PT2-1, PT2-2, PT2-3 e PT2-4 respectivamente (detalhes na Tabela 3). Nesta figura o símbolo (O) representa a provável presença de $\beta\text{-TiO}_2$ e (x) representa a fase indefinida. Conforme artigo publicado e constante no apêndice deste trabalho.

Estudo similar foi realizado em filmes com a estequiometria corrigida (Resina #3). A Figura 19 apresenta os difratogramas dos filmes de PbTiO_3 , depositados sobre $\text{Si}(100)$, cristalizados a 700°C (PT3-1), 600°C (PT3-2) e 500°C (PT3-3) por 1 hora e a 400°C (PT3-4) por 4 horas. Os códigos das amostras foram estabelecidos na Tabela 3.

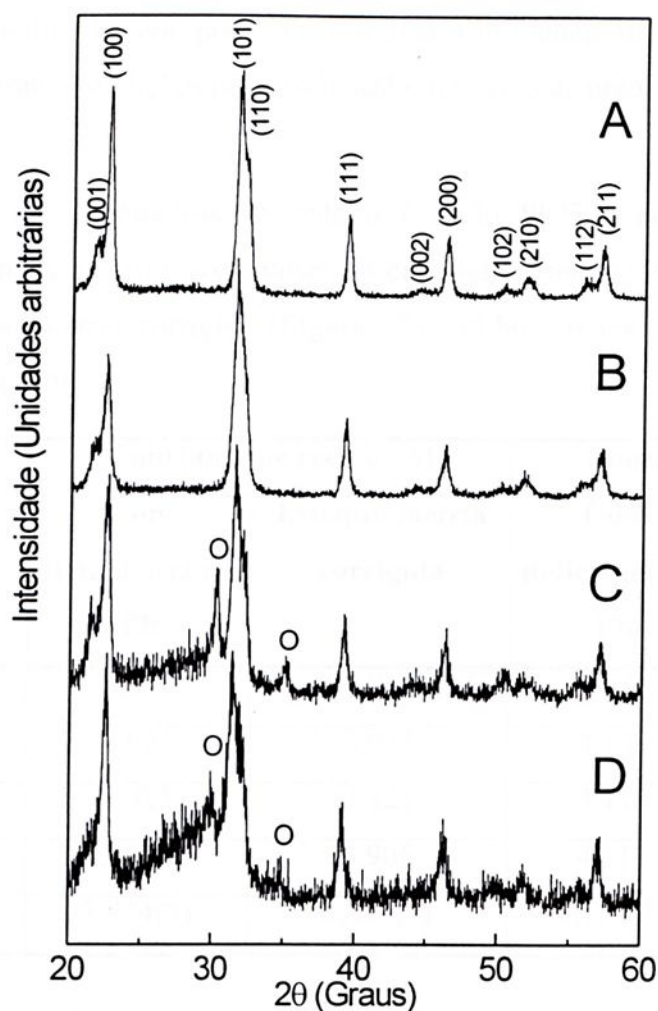


Figura 19: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de PbTiO_3 com a estequiometria corrigida. Estes filmes foram depositados sobre substratos de Si (100) e cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora e a 400°C por 4 horas. Nesta figura (O) representa a possível presença de $\beta\text{-TiO}_2$.

Com base no resultado da Figura 19, pode-se observar que, ao contrário do que foi observado na Figura 18, traços de fases baseadas em Ti foram observadas somente nos filmes cristalizados a 400°C e 500°C . Para temperaturas de cristalização mais elevadas, essas fases desaparecem e predomina somente a presença da fase cristalina do PbTiO_3 . Analogamente, os parâmetros de rede foram calculados e também ordenados na Tabela 5. Em ambos os grupos de amostras, com deficiência de Pb e com a estequiometria corrigida, os valores obtidos para os parâmetros de rede apresentam uma ligeira diferença daqueles fornecidos pelo cartão de dados JCPDS ($a = 3,899 \text{ \AA}$ e $c = 5,153 \text{ \AA}$), porém muito próximo aos valores obtidos em

filmes finos de PbTiO_3 preparados por outros processos químicos [20,21]. Esta pequena diferença dos parâmetros de rede pode ser atribuída à influência de vários parâmetros, tais como efeito do substrato, condições de cristalização, tamanho de grãos entre outros.

Tabela 5: Resumo dos parâmetros de rede a e c do PbTiO_3 calculados a partir dos difratogramas de raios-X dos filmes cristalizados com deficiência de Pb (Figura 18) e para os filmes com a estequiometria corrigida (Figura 19). Ambos os conjuntos de filmes foram depositados sobre Si(100).

Condições de cristalização	Constante de rede a (Å)		Constante de rede c (Å)	
	Com deficiência de Pb	Estequiometria corrigida	Com deficiência de Pb	Estequiometria corrigida
700°C / 1 h	3,924	3,928	4,136	4,075
600°C / 1 h	3,921	3,923	4,139	4,090
500°C / 1 h	3,921	3,922	4,119	4,109
400°C / 4 h	3,931	3,906	4,117	4,142
Média	3,924(2)	3,919(7)	4,127(7)	4,104

Comparando os difratogramas dos filmes cristalizados a 700°C, Figura 18-A e Figura 19-A, respectivamente com deficiência de Pb e com a estequiometria corrigida, foram estimados os parâmetros de orientação α para ambos os filmes. O parâmetro de orientação α é definido como $\alpha = \Sigma(I_{00n}+I_{n00})/\Sigma(I_{hkl})$, onde I_{hkl} é a intensidade dos picos (hkl) e n é o número de reflexões [22]. Para o filme com deficiência de Pb (PT2-1) o parâmetro obtido foi $\alpha = 0,39$ enquanto para o filme com a estequiometria corrigida (PT4-1) o valor obtido foi $\alpha = 0,38$. Comparando esses valores com valor tomado como padrão da ficha de dados JCPDS para o PbTiO_3 , para o qual $\alpha = 0,35$, vê-se que os filmes obtidos neste trabalho não apresentaram orientação preferencial.

Considerando-se os resultados de DRX obtidos para os filmes de PbTiO_3 foram ainda realizadas análises complementares no sentido de compreender a cinética de cristalização dos mesmos. Para tanto, levando-se em conta os difratogramas da Figura 18 e os dados dos refinamentos resumidos na Tabela 5, relativos aos filmes cristalizados com deficiência de Pb na estequiometria, foi construída a Figura 20. Esta figura ilustra o comportamento da

intensidade e meia-largura do pico (101) e ainda o fator de tetragonalidade, razão c/a , em função da temperatura de cristalização dos filmes. Mudanças na meia-largura de um pico de difração em função da temperatura de cristalização pode ser associado ao grau de cristalização do material. Como pode ser visto na Figura 20, quando a temperatura de cristalização aumenta a intensidade do pico (101) também aumenta e apresenta um máximo em torno de 500°C (Figura 20-A) enquanto a meia-largura associada ao pico diminui e assume um valor aproximadamente constante para os filmes cristalizados entre 500°C e 700°C (Figura 20-B).

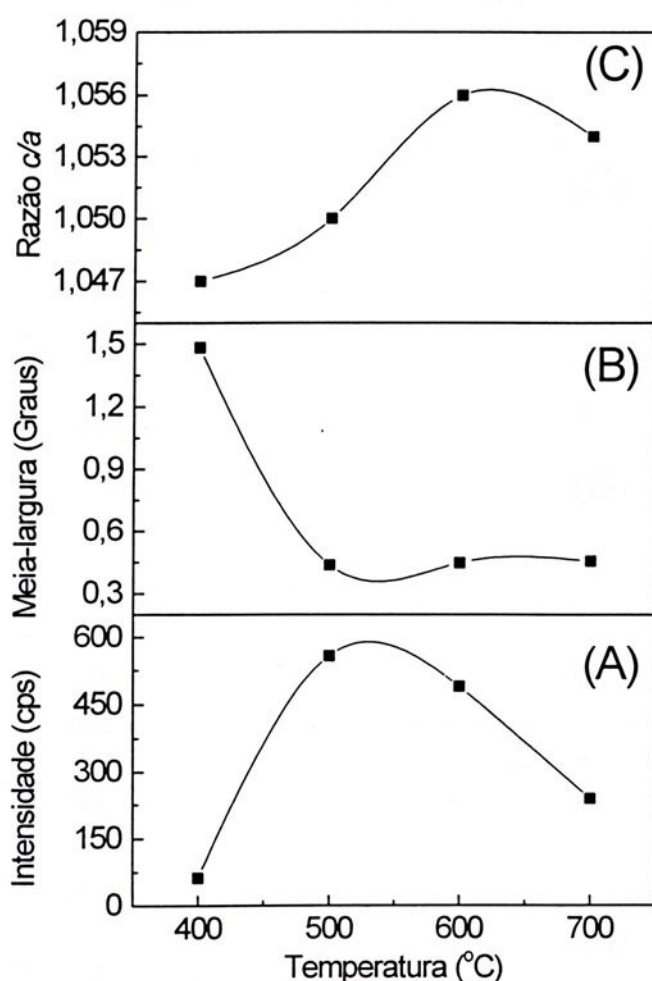


Figura 20: Relações entre a intensidade do pico (101) (A), sua meia-largura (B) e a razão c/a (C) em função da temperatura de cristalização para os filmes de PbTiO_3 cristalizados com deficiência de Pb sobre substratos de Si(100). As linhas na figura são apenas guia para os olhos.

Um procedimento análogo foi adotado para os filmes com a estequiometria corrigida. Com base nos difratogramas da Figura 19 e os dados dos refinamentos resumidos na Tabela 5, foi construída a Figura 21. Neste caso o comportamento observado foi consideravelmente diferente daqueles observados nos filmes cristalizados com deficiência de Pb. No caso dos filmes com a estequiometria corrigida, considerando o aumento da temperatura de cristalização de 400°C até 700°C, observou-se um aumento na intensidade do pico (101), tendendo a saturar-se por volta de 700°C. Por outro lado, a meia-largura associada ao pico decresce continuamente no intervalo de temperatura estudado. O comportamento desses dois parâmetros em função da temperatura de cristalização indica que os filmes de PbTiO_3 foram mais bem cristalizados nas temperaturas de 600°C e 700°C.

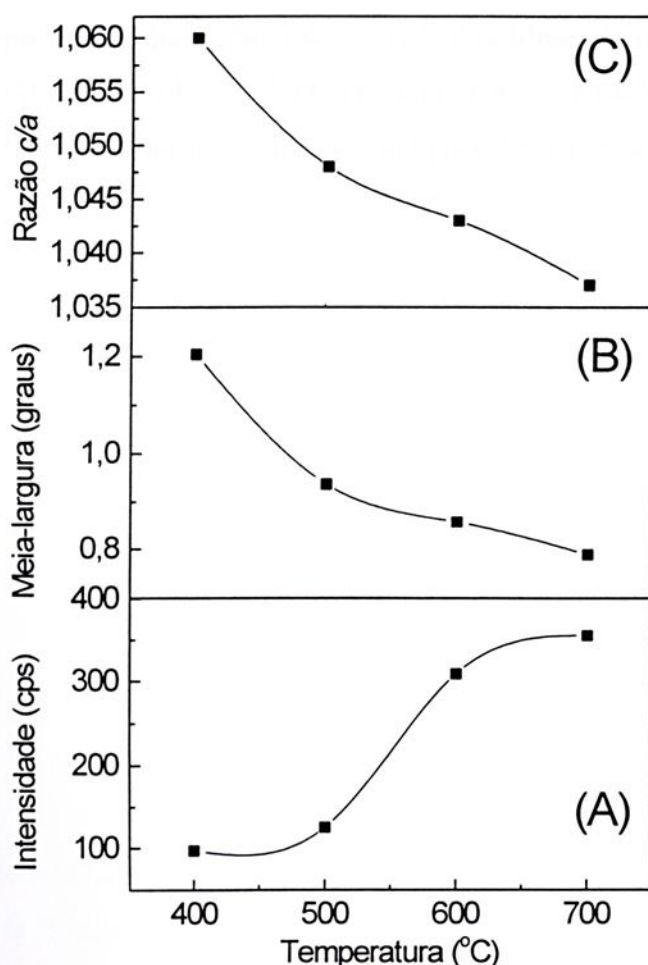


Figura 21: Relações entre a intensidade do pico (101) (A), sua meia-largura (B) e a razão c/a (C) em função da temperatura de cristalização dos filmes de PbTiO_3 com a estequiometria corrigida. Os filmes foram cristalizados sobre substratos de $\text{Si}(100)$. As linhas na figura são apenas guia para os olhos.

Levando-se em conta o fator de tetragonalidade c/a dos filmes finos de PbTiO_3 , nota-se que para os filmes com deficiência de Pb este fator varia entre 1,047 e 1,056, apresentando um máximo de 600°C (Figura 20). Esta não linearidade da razão c/a desaparece nos filmes onde houve a correção de Pb na estequiometria final. Em contraste, em filmes com correção de Pb a razão c/a decresce de 1,060 a 1,037 (Figura 21), quando a temperatura de cristalização aumenta 400°C a 700°C. Para ambos os conjuntos de amostras as razões c/a foram menores do que aquelas reportadas pela literatura ($c/a = 1,065$). Contudo, os valores obtidos estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores para filmes finos de PbTiO_3 obtidos por outros métodos químicos, tal como sol-gel [20]. Estes resultados mostram que, considerando os filmes estequiométricos, as temperaturas de 600°C e 700°C são mais favoráveis para uma melhor cristalização dos filmes finos de PbTiO_3 em substrato de Si (100).

A Figura 22 apresenta difratograma de raios-X dos filmes finos de PbTiO_3 depositados sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ cristalizados a 700°C (PT4-1), 600°C (PT4-3) e 500°C (PT4-3) por 1 hora e a 400°C (PT4-4) por 4 horas, conforme condições dispostas na Tabela 3.

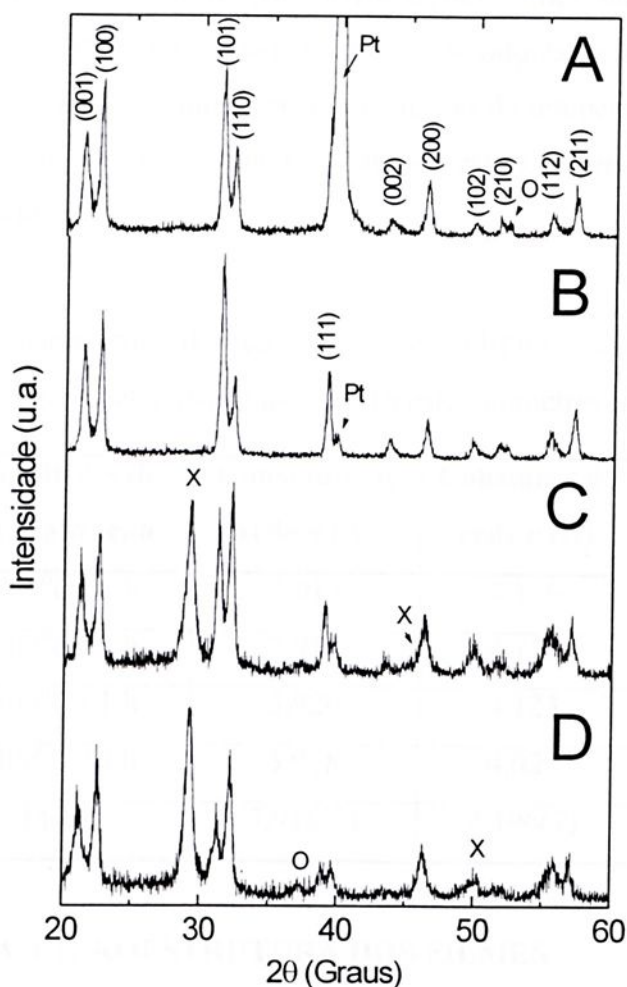


Figura 22: Difrátogramas de raios-X dos filmes finos de PbTiO_3 com a estequiometria corrigida. Estes filmes foram depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora e a 400°C (D) por 4 horas. Nesta figura (O) representa a possível presença de $\beta\text{-TiO}_2$ e (X) representa a fase de PbO .

Analisando os resultados da Figura 22 pode-se notar que, ao contrário do observado na Figura 19 traços de fases baseadas em Ti, mais especificadamente $\beta\text{-TiO}_2$, foram observadas em todos os filmes finos cristalizados, enquanto que traços de PbO aparecem apenas nos filmes cristalizados a 400°C e 500°C .

Considerando a Figura 22, os parâmetros de rede foram calculados com base nos picos (001), (100), (200), (112) e (211), cujos resultados foram colocados na Tabela 6. Esses parâmetros apresentam uma ligeira diferença em relação aos dados fornecidos pelo cartão

JCPDS ($a = 3,899\text{\AA}$ e $c = 5,153\text{\AA}$). Comparando estes parâmetros com aqueles depositados em substratos de Si(100), nota-se que os parâmetros destes filmes são mais próximos dos dados constantes no cartão JCPDS. Observa-se ainda que os valores de a e c obtidos para esse filme são muito próximos e variam muito pouco em função da temperatura de cristalização. Provavelmente esse resultado está associado ao menor estresse nesses filmes devido ao diferente substrato utilizado.

Tabela 6: Resumo dos parâmetros de rede a e c do PbTiO_3 calculados a partir dos difratogramas de raios-X dos filmes cristalizados com a estequiometria corrigida (Figura 22).

Condições de cristalização	Constante de rede a (Å)	Constante de rede c (Å)
700°C / 1 h	3,917	4,139
600°C / 1 h	3,918	4,136
500°C / 1 h	3,920	4,123
400°C / 4 h	3,918	4,029
Média	3,918(2)	4,106(7)

7.4. ESTUDO DA MICROESTRUTURA DOS FILMES

Neste trabalho o estudo da microestrutura foi reservado somente aos filmes preparados com deficiência de Pb e com a estequiometria corrigida, depositados sobre substratos de silício(100) cristalizados a diferentes temperaturas e foram realizados pela técnica AFM. Os resultados obtidos na análise dos filmes da resina com deficiência de Pb são apresentados na Figura 23 e os resultados para os filmes finos estequiométricos na Figura 24. Os estudos por AFM permitiram conhecer a microestrutura dos filmes, determinar a rugosidade e o tamanho de grãos dos diferentes filmes.

A Figura 23 apresenta micrografias AFM da superfície dos filmes de PbTiO_3 cristalizados com deficiência de Pb a 700°C (PT2-1), 600°C (PT2-2), 500°C (PT2-3) por 1h, e a 400°C (PT2-4) por 4h. Estas imagens exibem uma densa microestrutura para os filmes cristalizados a 700°C e 600°C (Figura 23-A e B). O filme cristalizado a 500°C (Figura 23-C) apresenta uma microestrutura indefinida com uma baixa densidade de grãos. Para o filme cristalizado a 400°C a formação de grãos é quase imperceptível, como indicado pela seta branca na Figura 23-D. O valor considerado da rugosidade foi calculado pelo desvio padrão

da média numa área superior a $4 \mu\text{m}^2$. A cobertura artificial da amostra foi removida passando-se um plano definido por três pontos não colineares da imagem. Os resultados obtidos pela microscopia de força atômica foram 9,04 nm, 6,62 nm, 2,77 nm e 1,25 nm para os filmes finos cristalizados a 700°C, 600°C, 500°C e 400°C, respectivamente. Por outro lado, o tamanho dos grãos, nos filmes finos, varia de 130,6nm a 213,6nm. Esses dados foram resumidos na Tabela 7. Os dados, aqui discutidos, constam no artigo publicado no jornal *Materials Science & Engineering A*, constante no apêndice deste trabalho.

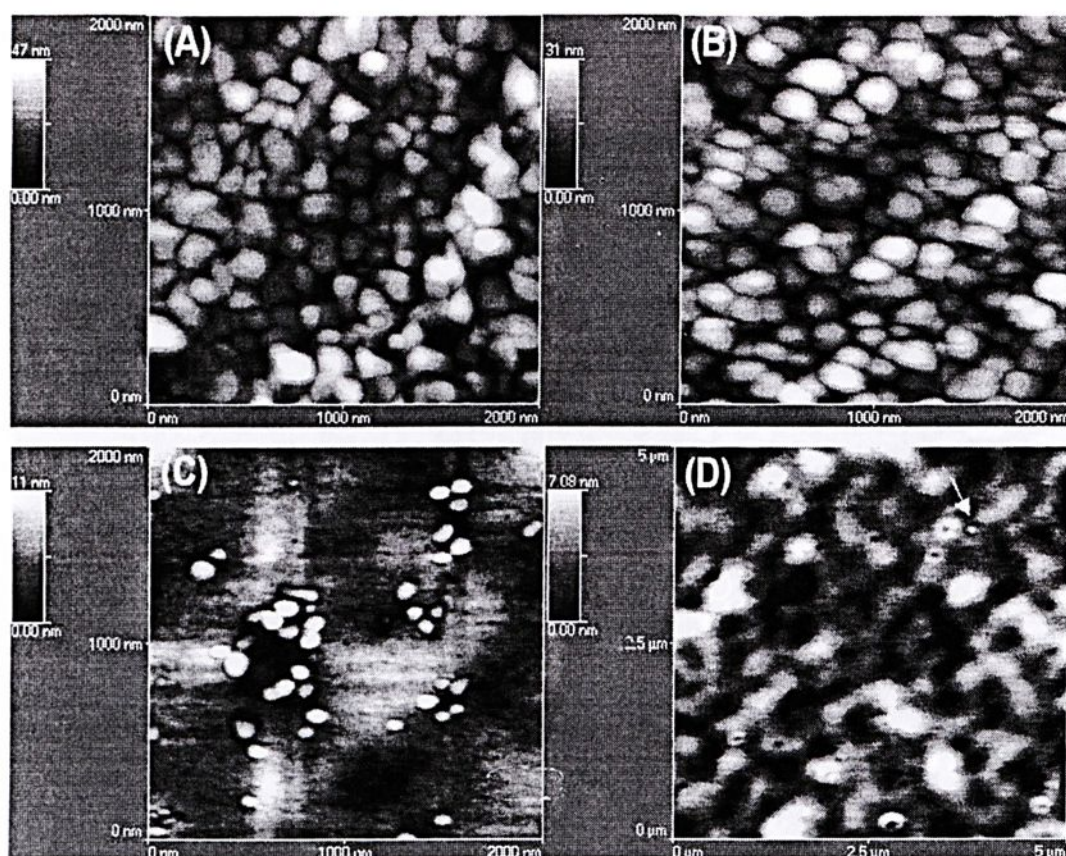


Figura 23: Imagens de AFM dos filmes finos cristalizados com deficiência de Pb. Os filmes foram depositados em substratos de Si (100) e cristalizados a temperaturas de 700°C (A), 600°C (B), 500°C (C) por 1h e a 400°C (D) por 4h. Os códigos das amostras são respectivamente PT2-1, PT2-2, PT2-3 e PT2-4 (consultar a Tabela 3 para as condições de cristalização). Conforme artigo publicado e constante no apêndice deste trabalho.

Observando-se a Figura 23, pode-se notar que o filme cristalizado a 600°C (Figura 23-B) apresenta maior tamanho de grãos que outros filmes, com uma densa microestrutura e um tamanho de grãos uniforme e em média comparado ao filme cristalizado a 700°C (Figura 23-

A). Altas temperaturas são favoráveis para o aumento do tamanho de grãos, como reportados por outros pesquisadores para filmes finos preparados por diferentes métodos químicos [23,24] e cristalizados no mesmo intervalo de temperatura. De modo geral, nestes trabalhos reportados na literatura foi observado um crescimento linear do tamanho de grãos em função da temperatura. Contudo, observa-se que no filme cristalizado a 700°C os grãos são menores do que aqueles observados no filme cristalizado a 600°C. Esta não linearidade observada em função da temperatura pode ser atribuída em particular à deficiência de Pb nos filmes.

A Figura 24 ilustra micrografias AFM para filmes finos de PbTiO_3 obtidos com correção de Pb a diferentes temperaturas.

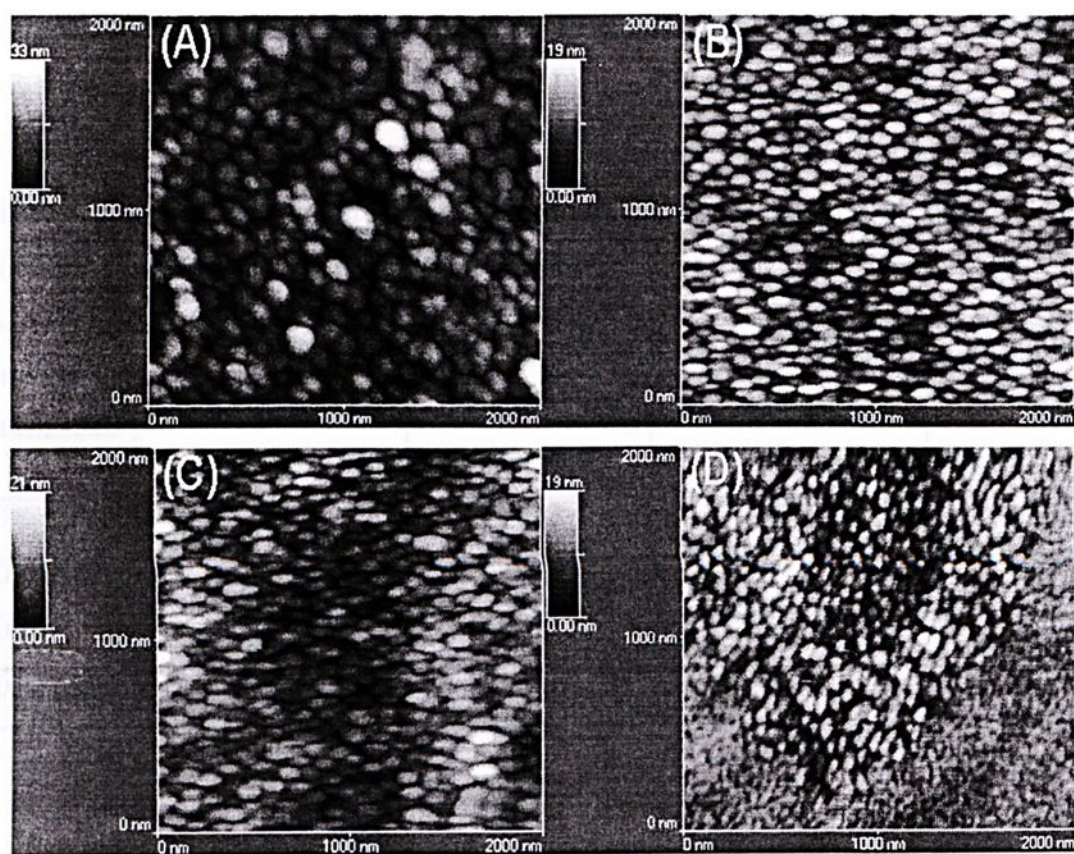


Figura 24: Micrografias AFM dos filmes finos de PbTiO_3 depositados com correção estequiométrica de Pb. Os filmes foram depositados em substratos de Si(100) e cristalizados a temperaturas de 700°C (A), 600°C (B), 500°C (C) por 1h e a 400°C (D) por 4h.

Nos filmes cristalizados com correção estequiométrica de Pb a rugosidade rms variou de 4,7 nm a 3,1 nm quando a temperatura de cristalização decresce, enquanto que o tamanho dos grãos, nos filmes cristalizados a 700°C, foi de 159,3nm e nos filmes cristalizados a 600°C

e a 500°C estes valores são próximos a 138,3nm e 132,7nm, respectivamente. Esses valores também foram acrescidos à Tabela 7. A rugosidade e o tamanho dos grãos não foram medidos para amostras cristalizadas a 400°C, porque o erro causado pela não homogeneidade foi muito alto.

Comparando as imagens AFM das Figura 23 e Figura 24, pode-se notar que a correção de Pb na estequiometria dos filmes tem profunda influência na microestrutura dos filmes. Filmes com correção de Pb apresentam tamanho de grãos menores em função da temperatura de cristalização e foi mais efetivo na cristalização de uma microestrutura densa a baixa temperatura, como observado na Figura 24-D quando comparado com a Figura 23-D. De modo geral, nos filmes com a estequiometria corrigida foi observado um crescimento no tamanho dos grãos em função do aumento da temperatura de cristalização, o que não ocorreu para os filmes cristalizados com deficiência de Pb.

Tabela 7: Resumo dos parâmetros microestruturais de filmes finos de PbTiO₃ cristalizados com deficiência e correção de Pb, obtidos pela técnica AFM.

Condições de cristalização	Filmes com deficiência de Pb		Estequiometria corrigida	
	Rugosidade rms (nm)	Tamanho de grãos (nm)	Rugosidade rms (nm)	Tamanho de grãos (nm)
700°C / 1 h	9,0	193,7	4,7	159,3
600°C / 1 h	6,6	213,6	3,5	138,3
500°C / 1 h	2,8	156,1	3,1	132,7
400°C / 1 h	1,2	130,6	-	-

Em filmes finos ferroelétricos, o tamanho dos grãos desempenha papel importante, sendo responsável pelo aumento do campo coercitivo, pelo decréscimo na temperatura de polarização remanescente, diminuição da constante dielétrica, entre outros [25]. Estes efeitos são percebidos em aparelhos de aplicação tais como: capacitores com filmes finos, transformadores e acionadores, mostradores transistorizados e outros. Portanto, o estudo anterior realizado em filmes finos de PbTiO₃ se justifica.

8. CONCLUSÕES

O enfoque principal deste trabalho foi estudar a estrutura cristalina e a microestrutura de filmes finos de PbTiO_3 preparados sob diferentes condições por meio de um método químico alternativo. As condições de preparação restringiram-se à cristalização a diferentes temperaturas de filmes com deficiência de Pb e com a estequiometria corrigida. Dessa forma, a cinética de cristalização em cada conjunto de amostras foi avaliada e ainda o efeito da deficiência de Pb nos parâmetros estruturais e microestruturais dos diferentes conjuntos de filmes.

A respeito do método químico utilizado para a síntese de filmes finos de PbTiO_3 , mostrou-se eficiente, de fácil manuseio, fácil controle estequiométrico e capaz de produzir filmes de boa qualidade. Os filmes finos obtidos apresentaram boa homogeneidade, grande área depositada sem trincas e qualidade similar à dos filmes preparados pelo processo sol-gel. O baixo custo e a alta estabilidade da solução no processo de preparação foram as principais vantagens, quando comparadas com outros métodos químicos.

Filmes finos com deficiência de Pb na estequiometria foram cristalizados em substrato de Si(100) entre 400°C e 700°C. A formação da fase PbTiO_3 nesses filmes inicia-se a 400°C e se consolida a 600°C. Esses filmes apresentam um bom grau de cristalização com parâmetros de rede cujos valores são comparáveis aos reportados pela literatura para filmes finos de PbTiO_3 depositados sobre os mesmos substratos e preparados por outros métodos químicos. A avaliação do comportamento do pico (101) nos difratogramas de raios-X, em função da temperatura de cristalização, permitiu observar que o fator de tetragonalidade c/a apresenta um máximo em torno de 600°C enquanto a intensidade do pico também passa por um máximo em torno de 500°C. A análise da microestrutura desse conjunto de amostras mostrou que em filmes cristalizados a 400°C e 500°C há uma tímida formação de grãos. Entretanto, a 600°C e 700°C os filmes apresentam uma densa microestrutura. Por um lado, os tamanhos de grãos aumentaram com a temperatura de cristalização de 156,1 nm a 213,6 nm, sendo que os maiores grãos foram observados para os filmes cristalizados a 600°C com deficiência de chumbo. Por outro lado, a rugosidade desses filmes apresentou um aumento linear de 2,8 nm a 9,0 nm em função do aumento da temperatura de cristalização.

A adoção do mesmo procedimento para estudar os filmes preparados com a estequiometria corrigida permitiu constatar que também os parâmetros de rede obtidos são comparadas àqueles reportados na literatura. A análise por difração de raios-X para esse conjunto de amostras mostrou a presença de picos bem definidos nos filmes cristalizados a

400°C, em contraste com o observado nos filmes preparados com deficiência de Pb. Observou-se também uma evolução diferente dos parâmetros de rede em função da temperatura de cristalização. Enquanto a intensidade do pico (101) aumenta de 400°C até a saturação em 700°C, a meia largura associada decresce continuamente e a razão c/a decresce linearmente no mesmo intervalo de temperatura. A microestrutura desses filmes também foi radicalmente diferente daquela obtida dos filmes com deficiência de Pb. O filme cristalizado a 400°C apresentou uma densa microestrutura, ligeiramente não homogênea, e com grãos bem definidos. A microestrutura torna-se mais densa, os grãos e a rugosidade aumentam linearmente com o aumento da temperatura de cristalização. Embora os tamanhos de grãos obtidos para os filmes finos preparados com a estequiometria corrigida (132,7nm a 159,3nm), sejam ligeiramente menores do que os grãos obtidos para os filmes preparados com deficiência de Pb (156,1nm a 213,6nm), a evolução destes em função da temperatura de cristalização teve um melhor e previsível comportamento no intervalo observado.

A não linearidade observada nos parâmetros estruturais e microestruturais dos filmes de PbTiO_3 preparados com deficiência de Pb, confrontando-se com os resultados obtidos para os filmes preparados com a estequiometria corrigida, ainda não é completamente compreendida. Contudo, com o estudo sistemático desenvolvido no presente trabalho foi possível estabelecer uma forte dependência em função do controle estequiométrico nos filmes. Assim, mesmo que qualitativamente, foi possível compreender melhor a cinética de cristalização de filmes finos de PbTiO_3 e estabelecer um controle estequiométrico a partir da análise da evolução dos parâmetros estruturais e microestruturais em função da temperatura de cristalização.

Filmes finos obtidos a partir da resina com a estequiometria corrigida e depositados sobre substratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizados a temperaturas que variam de 400°C a 700°C apresentam melhor cristalização da fase PbTiO_3 , quando comparado com os filmes finos obtidos da mesma resina depositados em $\text{Si}(100)$. Frente aos resultados, conclui-se que a fraca dependência dos parâmetros de rede do PbTiO_3 para os filmes obtidos sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pode ser uma clara evidência do menor stress entre substrato e filme.

REFERÊNCIAS

- 1 SHEPPARD, L. M. Advanced in Processing of Ferroelectric Thin Film, **Ceramic Bulletin**, v. 71, NO. 1, 85-95, (1992).
- 2 BHALLA A. S.; NAIR K. M. Ceramic Transactions. **The American Ceramic Society**, p.1-18 (1992).
- 3 SAYER, M. e SREENIVAS, K. Ceramic Thin Films: Fabrication and Applications, **Science**, Vol. 247, 1056-1060, (1990).
- 4 ARAÚJO E. B.; EIRAS J. A. **J. Matter Sci. Lett.** v. 17, p. 833 (1998).
- 5 LANG, S. B.; RICE L. H.; CHAU S. A. **J. Applied Physics**, v. 40, p. 4335 (1969).
- 6 VALASEK, J. **Phys. Rev.**, v. 15, p 537, 1920.
- 7 PURCELL, E. M. **Electricity and Magnetism**, New York: v.2, c. 9 (1965).
- 8 JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**, Pergamon Press, Oxford, New York:1962.
- 9 JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**, Academic Press, New York: 1971.
- 10 KINGERY W. D.; BIRNIE III, D.; CHIANG Y. **Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering**, New York: Ie-Wiley, 1 ed., (1996).
- 11 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A. PZT thin films obtained from oxide precursors, **J. Mat. Science Letters** ,v. 17, n. 10, p. 833, 1998.
- 12 ZELINSKI, B. J. J.; UHLMANN, D. R. Gel technology in ceramics, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 45, n. 10, p. 1069-1090, 1984.
- 13 BRINKER, C. J. SCHERER, G. W. **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego: Academic Press., 1990.
- 14 LESSING P. A. Mixed-Cation Oxide Pownders Via Polymeric Precursors, **Ceramic Bulletin**, v. 68, n. 5, p.1002-1007 (1989).
- 15 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A. Preparation of PZT, PLZT and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films from oxide precursors, **J. European Ceram. Society**, v. 19, n. 7, p. 1453, 1999.
- 16 PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Micro Estrutural**, São Paulo: Hemus, 1985.
- 17 VAN VLACK, L. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.
- 18 WEAST, R.C. edt, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Cleveland: ed. 58, p. D-185, 1977.



-
- 19 MENDES, R.G.; ARAÚJO, E.B.; KLEIN, H.; EIRAS, J.A. Synthesis and characterization of strontium barium niobate (SBN) ferroelectric thin films, **Boletín Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio**, v. 38, n. 5, p. 455-457, 1999.
- 20 MAEDA M., ISHIDA H., SOE K.K.K, SUZUKI I., **Jpn. J. Appl. Phys.** v. 32, p. 4136 1993.
- 21 LIU W.G., KONG L.B., ZHANG L.Y., Yao X. **Solid State Commun.**, v. 93, p.653 1995.
- 22 LU, C.J.; SHEN, H.M.; ZHU, Y.P.; REN, S.B.; WANG, Y.N. X-ray diffraction study on the grain-size-dependences of orientation and 90° - domain structure in oriented PbTiO_3 in films on (111) Pt, **Materials Letters**, v. 31, p. 189-193, 1997.
- 23 DAYALAN E., PENG C.H., DESU S.B., **Ceramic Transactions, Ferroelectric Films**, Edited by A.S. BHALLA and K.M. NAIR, v. 25, p. 279, 1992.
- 24 ARAÚJO E.B., NUNES V.B., ZANETTE S.I., EIRAS J.A., **Mater. Lett.**, v. 49, p. 108, 2001.
- 25 NEWNHAM R.E., UDAYKUMAR K.R., TROLIER-MCKINSTRY S., in: L.L. HENCH, J.K. West (Eds.), **Chemical Processing of Advanced Materials**, New York: John Wiley, pp. 379_ 393 1982.

APÊNDICE



Structure and microstructure of PbTiO_3 thin films obtained from hybrid chemical method[☆]

C. Ignácio^a, A.R. Soares^a, K. Yukimitu^a, J.C.S. Moraes^a, J.A. Malmonge^a,
V.B. Nunes^b, S.I. Zanette^b, E.B. Araújo^{a,*}

^a Universidade Estadual Paulista, UNESP, Departamento de Física e Química, Grupo de Vidros e Cerâmicas, Caixa Postal 31, 15385-000 Ilha Solteira, SP, Brazil

^b Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF, Rua Dr Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Received 8 May 2002; received in revised form 12 July 2002

Abstract

PbTiO_3 thin films were deposited on Si(100) via hybrid chemical method and crystallized between 400 and 700 °C to study the effect of the crystallization kinetics on structure and microstructure of these materials. X-ray diffraction (XRD) technique was used to study the structure of the crystallized films. In the temperature range investigated, the lattice strain (ϵ) presented a maximum value ($\epsilon = 1.056$) for film crystallized at 600 °C for 1 h. Atomic force microscopy (AFM) was used in investigation of the microstructure of the films. The rms roughness of the films linearly increases with temperature and ranged from 1.25 to 9.04 nm while the grain sizes ranged from 130.6 to 213.6 nm. Greater grain size was observed for film crystallized at 600 °C for 1 h.

© 2002 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Crystallization; Ferroelectric; Thin films

1. Introduction

In the last 10 years, several researchers have used physical or chemical deposition techniques to produce ferroelectric thin films. The titanate family, which includes $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) and PbTiO_3 (lead titanate), is one of several ferroelectric materials that have been explored with the objective of developing thin film processing strategies capable of realizing a viable solid-state devices destined to the microelectronic technology. The special interest in PbTiO_3 thin films is associated with high Curie temperature (T_c) at 490 °C and a high remnant polarization (P_r) around $30 \mu\text{C cm}^{-2}$ [1]. Prepared as thin films, the PbTiO_3 is a promising material for use in modern electroceramic devices,

especially if used as ferroelectric for nonvolatile memories [2].

Chemical deposition methods [3] are normally less expensive and enable better stoichiometric control of complex oxides than other physical techniques such as sputter deposition [4]. Frequently used chemical preparation approaches may be grouped into three categories: sol-gel process that uses alkoxide compounds as starting precursors [5], hybrid processes that use chelating agents such as citric acid [6] and metalorganic decomposition (MOD) that uses large water insensitive carboxylate compounds [7]. Metalorganic starting reagents such as alkoxide ($\text{M}(\text{OR})_n$ where M is a metal and R is an alkyl group) and carboxylate ($\text{M}(\text{OOCR})_n$) are employed to prepare the solution for film deposition. As limitations of these can be pointed out the difficulty to obtain the precursor reagents and sometimes the low stability of complex solution.

Large-scale processing of high-quality thin films requires low-temperature synthesis, high reproducibility, and simplicity in all processing steps with low cost. Due to this fact, the search for new routes for film preparation remains as an interesting and open subject in order

[☆] Authors E.B. Araújo, K. Yukimitu, J.C.S. Moraes and J.A. Malmonge are also members of the Centro Virtual de Pesquisa em Materiais (CVMat), UNESP center for Materials Science Research.

* Corresponding author. Tel.: +55-18-3743-1029; fax: +55-18-3742-4868

E-mail address: eudes@fqm.feis.unesp.br (E.B. Araújo).

to improve the stability of complex solutions, the control of the stoichiometry of the film composition or the reduction of the cost of the process.

This work describes the structural and microstructural analysis on PbTiO_3 thin films obtained by a chemical process based on modified *Pechini* polymeric method [8], named here as hybrid chemical method. For this purpose, techniques such as X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) were used to demonstrate the efficiency of the applied method to prepare these films.

2. Experimental

The film preparation process is described as follows. Initially, stoichiometric lead acetate and titanium isopropoxide were separately dissolved in distilled water to form a transparent solution, after which both solutions were mixed in a water solution of citric acid. This new solution was heated up to 80 °C and maintained for 20 min under constant agitation for homogenization. During the process, ammonium hydroxide was used to maintain the pH around 7. This point is important to avoid instability in solution and consequently the precipitation of the lead acetate. Finally, after homogenization, ethylene glycol was added to promote the polymerization reaction. The citric acid/ethylene glycol molar ratio 50/50 was used. The mixture was heated at 90 °C for 1 h, when a transparent polymeric resin was finally obtained. This polymeric resin is the starting point to prepare PbTiO_3 thin films. The procedure for this chemical method is described using flow chart in Fig. 1.

To study crystallization kinetics, films of resin were deposited at room temperature directly on Si(100) substrate by spin coating at 5000 rpm for 40 s. The films of resin were previously heated on a hot plate for 1 h (~ 280 °C), to remove solvent, and heat annealed on electric furnace at 400 °C for 4 h to remove organics. The process was repeated five times to obtain films with 500 nm thickness in average. Deposited films were crack-free, uniform and well adhered on the substrate. Finally, the films were crystallized at 500, 600 and 700 ° for 1 h (see crystallization step in Fig. 1). Obtained films were crack-free, uniform and well adhered on the substrate.

The structure of the crystallized film was examined by XRD, using a Rigaku X-ray diffractometer with CuK_α radiation from a rotating anode with an incident angle of 2°. The surface morphology of the films was observed by AFM using a TopoMetrix TMX 2010 Discoverer scanning probe microscope in an environment of controlled ambient conditions. The relative humidity (48%) and room temperature (25 °C) were kept constant during the measurements. The data acquisitions were

performed in constant force and in non-contact modes; however, no observable differences were detected for topography images and roughness analyses. All characterizations were done with a Ni_3Si_4 tip in contact mode ($k = 0.32 \text{ N m}^{-1}$) and with a Si tip in non-contact, with k varying from 34 to 52 N m^{-1} and a cantilever frequency of 165 KHz. Different regions of the films were studied with similar results.

3. Results and discussion

The structure of the PbTiO_3 films was studied in films annealed between 400 and 700 °C. Fig. 2 shows the XRD pattern of PbTiO_3 thin film deposited on silicon (100) as a function of crystallization temperatures. The XRD patterns revealed that crystalline PbTiO_3 films were already obtained with no preferred orientation. In Fig. 2 the indexed peaks refer to crystalline tetragonal phase of the PbTiO_3 considering the JCPDS (6-452) data card. In this figure some undefined crystallization can be observed for films annealed at 400 °C for 4 h (Fig. 2-D), as indicated by the (100), (101) and (006) peaks. As the annealing temperature was increased from 500 to 700 °C, these peaks in XRD patterns became sharper, indicating better crystallization. Traces of PbO were observed only in films crystallized at 400 and 600 °C. The lattice constants a and c of the PbTiO_3 were calculated based on the (001), (100), (101), (110), (111), (200) and (211) peaks for films crystallized at 500, 600 and 700 °C. For film crystallized at 400 °C, the (100), (101) and (111) peaks were used. All calculated lattice constants were summarized in Table 1. These parameters agree relatively well with values given in the JCPDS data card ($a = 3.899 \text{ Å}$ and $c = 4.153 \text{ Å}$). On the other hand, the intensity peaks of the XRD obtained in Fig. 2 are slightly different if compared with intensities in the JCPDS card. This small difference may be attributed to the influence of several parameters such as substrate, crystallization conditions, grain size, and others. The lattice strain (c/a) for each crystallized film was also included in Table 1. For all crystallized films the c/a ratios were smaller than bulk specimen reported in literature ($c/a = 1.065$). However, these values agree with those reported by others researchers for PbTiO_3 thin films obtained from chemical methods [9,10].

Fig. 3 shows AFM surface images of PbTiO_3 thin films crystallized at 700, 600 and 500 °C for 1 h and at 400 °C for 4 h. These images show a dense microstructure at films crystallized at 700 and 600 °C (Fig. 3-A and -B). Film crystallized at 500 °C (Fig. 3-C) presents an undefined microstructure with a low density of grains. For film crystallized at 400 °C the grain formation is almost imperceptible, as indicated by the white arrow in Fig. 3-D. The root-mean-square (rms) roughness R_{rms} was obtained over a $4 \mu\text{m}^2$ area. The sample tilt artifact

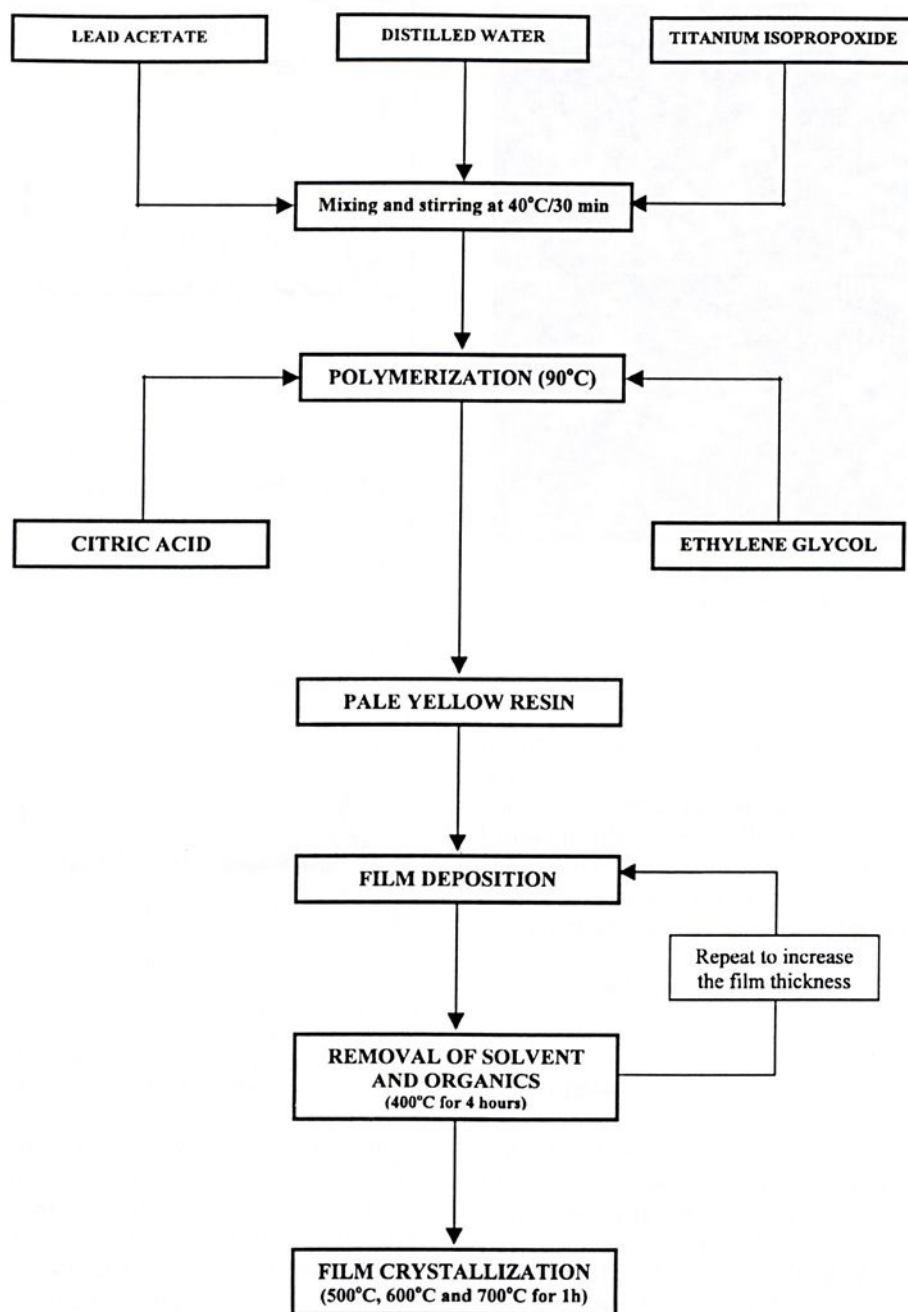


Fig. 1. Flow chart for preparing PbTiO₃ thin films by the polymerized complex method.

was removed by subtracting a plane defined by three non-collinear points from the image. The results from the AFM measurements were $R_{rms} = 9.04, 6.62, 2.77$ and 1.25 nm for the films at $700, 600, 500$ and 400 °C, respectively. On the other hand, the grain size ranged from 130.6 to 213.6 nm. These microstructural parameters were also summarized in Table 1. As we can see, based on Fig. 3-B, the film crystallized at 600 °C presented greater grain size than other films, with a

dense microstructure and a uniform grain size if compared with film crystallized at 700 °C (Fig. 3-A). Higher temperatures are favorable to grain size growing and in average grain size are greater than grain size at low temperatures, as reported for others thin films prepared by different chemical methods [11,12] and crystallized in the same temperature interval. Generally, in these films were observed a linear grain size increasing as a function of temperature. However, as observed in

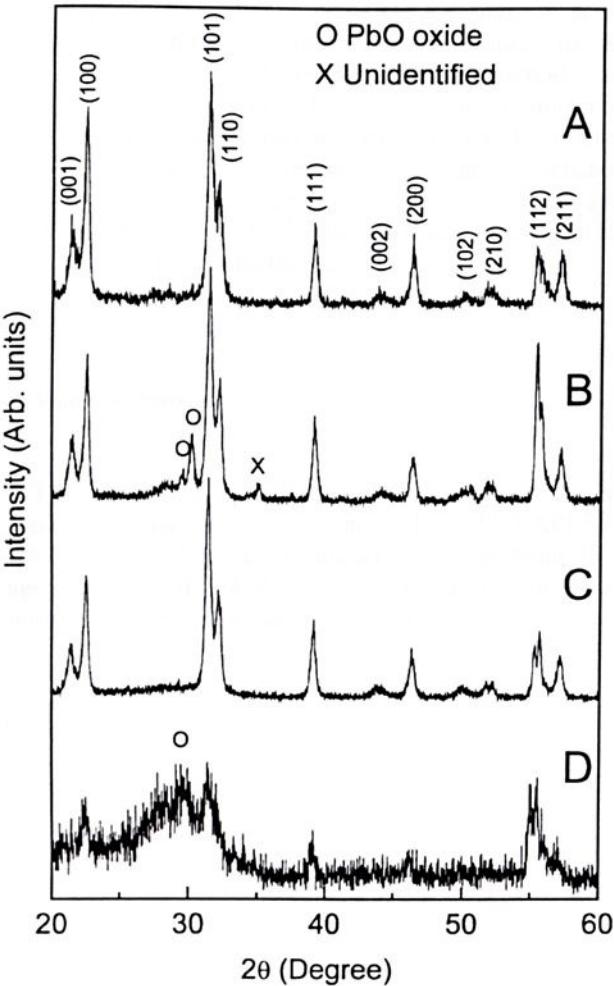


Fig. 2. XRD patterns of PbTiO₃ thin films deposited on Si(100) substrate. These films were crystallized at 700 °C (A), 600 °C (B), 500 °C (C) for 1 h and at 400 °C for 4 h (D). In this figure (x) represents unidentified phase and (O) the PbO oxide.

the present work, film crystallized at 700 °C presented grain size smaller than film crystallized at 600 °C. The non-linearity observed in grain size as a function of temperature probably is related to several parameters involving the crystallization kinetics, which in this case is favorable to appear the PbO phase in film crystallized at 600 °C (Fig. 2-B). Especially in ferroelectric thin films, size effects play an important role and are known to lead to an increase

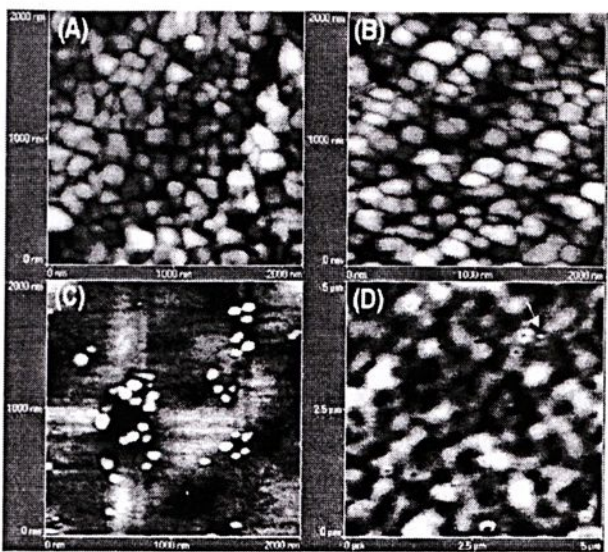


Fig. 3. AFM images of PbTiO₃ thin film deposited on Si(100) substrate and crystallized at 700 °C (A), 600 °C (B), 500 °C (C) for 1 h and at 400 °C for 4 h (D).

in the coercive field, a decrease in the remanent polarization, a depression in the dielectric constant, and a smearing of the ferroelectric transition [13]. Consequently, these effects must be considered in applications devices such as thin-film capacitors, transducers and actuators, solid-state displays and others. The complete comprehension of this effect in thin films and applications remains unclear. Thus, this point remains as interesting subject to study.

4. Conclusion

PbTiO₃ thin films were crystallized on Si(100) from 400 to 700 °C showing a good degree of crystallization with lattice parameters comparable to those reported values in the literature. Based on results of this work we observed that film crystallized at 600 °C for 1 h presented better structural and microstructural parameters if compared with films crystallized at different temperatures. The better parameter for this film could be attributed to crystallization kinetics of the PbTiO₃

Table 1
Summary of structural and microstructural parameters for PbTiO₃ thin films crystallized under different temperatures

Crystallization conditions	Lattice constant <i>a</i> (Å)	Lattice constant <i>c</i> (Å)	Lattice strain <i>c/a</i>	Roughness rms (nm)	Grain size (nm)
700 °C/1 h	3.924	4.136	1.054	9.0	193.7
600 °C/1 h	3.921	4.139	1.056	6.6	213.6
500 °C/1 h	3.921	4.119	1.050	2.8	156.1
400 °C/1 h	3.931	4.117	1.047	1.2	130.6

deposited on Si(100). The complete comprehension of this effect remains as an interesting subject to be explored. With respect to the synthesis method, the obtained films showed good microstructural homogeneity, the desired stoichiometric composition and a quality similar to those films prepared by sol gel processing. Low cost and high stability of the solution in the preparation process are the main advantages compared with other chemical methods.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian agencies FINEP, FAPESP, CAPES (A.R. Soares by financial support from this agency) and CNPq (E.B. Araújo by research grant from this agency—process number: 300367/01-5).

References

- [1] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover, New York, 1993, p. 235.
- [2] O. Auciello, R. Ramesh, *MRS Bull.* June (1996) 31.
- [3] B.A. Tuttle, R.W. Schwartz, *MRS Bull.* June (1996) 49.
- [4] O. Auciello, A.I. Kingon, S.B. Krupanidhi, *MRS Bull.* June (1996) 25.
- [5] D.W. Johnson, Jr., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 1597.
- [6] M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2847.
- [7] G.H. Haertling, *Ferroelectrics* 119 (1991) 51.
- [8] M. Pechini, US Pat. No. 3 330 697, July 11 (1967).
- [9] M. Maeda, H. Ishida, K.K.K. Soe, I. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4136.
- [10] W.G. Liu, L.B. Kong, L.Y. Zhang, X. Yao, *Solid State Commun.* 93 (1995) 653.
- [11] E. Dayalan, C.H. Peng, S.B. Desu, in: A.S. Bhalla, K.M. Nair (Eds.), *Ceramic Transactions, Ferroelectric Films*, vol. 25, 1992, p. 279.
- [12] E.B. Araújo, V.B. Nunes, S.I. Zanette, J.A. Eiras, *Mater. Lett.* 49 (2001) 108.
- [13] R.E. Newnham, K.R. Udaykumar, S. Trolier-McKinstry, in: L.L. Hench, J.K. West (Eds.), *Chemical Processing of Advanced Materials*, John Wiley, New York, 1982, pp. 379–393.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Av. Brasil, 56 Centro

15385-000 Ilha Solteira - SP

www.fqm.feis.unesp.br

