



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos
Precursores Óxidos”**

Daniela Cristina Manfroi Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

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

R696s Rodrigues, Daniela Cristina Manfroi.
Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo método dos precursores óxidos /
Daniela Cristina Manfroi Rodrigues. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009.
85 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2009

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Bibliografia: p. 82-85

1. Materiais não metálicos. 2. Ferroeletricidade. 3. PMN-PT - Síntese. 4. Filmes
finos. 5. Método dos precursores óxidos.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO



TÍTULO: Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos

AUTORA: DANIELA CRISTINA MANFROI RODRIGUES
ORIENTADOR: Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS , Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. JEAN RICHARD DASNOY MARINHO
 Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES
 Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru

A meus pais João e Margarete.

A minha avó Helena.

Agradecimentos:

Agradecer a todos que participaram desta etapa é uma tarefa complicada, pois inúmeras pessoas, dia após dia se fizeram presente, nos mais inusitados momentos, auxiliando-me, incentivando-me e contribuindo, indiferente da forma, e tudo isso fez com que esta pesquisa pudesse se tornar realidade, diante de todas as suas dificuldades. Logo, agradeço sinceramente a todos que estiveram comigo (presencial ou espiritualmente) me dando forças nessa jornada.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, Quem me permitiu realizar este trabalho e Quem me deu forças diante das pedras que encontrei no caminho.

À minha família, pelo seu apoio, carinho e força durante esta jornada, meus pais João e Margarete, minha avó Helena pela ótima educação que me proporcionaram e a minha irmã Mariana pela amizade.

Ao meu orientador, Eudes Borges de Araújo, que sempre me incentivou na busca do conhecimento, perante aos desafios que as pesquisas apresentam.

A todos os professores do departamento de Física e Química (Ilha Solteira-SP), principalmente, Claudio, Darcy, Devaney, Ednilton, Gustavo, João Carlos, José Antonio Malmonge, Keizo, Laércio Caetano, Luiz Francisco Malmonge, Marcelo, Mariângela, Newton, Sakamoto, Vitor, que ajudaram, direta ou indiretamente na execução desta pesquisa, auxiliando na execução das medidas, na utilização do laboratório ou mesmo em discussões.

Ao professor Marco Antônio Martinez Utrera pela grande ajuda prestada, na banca de qualificação, e em inúmeras discussões ao longo da execução do projeto.

Ao professor Jean Richard Dasnoy Marinho pelo apoio desde a banca de qualificação até a defesa de mestrado.

Ao professor Fenelon Martinho Lima Pontes pelas considerações e contribuições pertinentes durante a defesa da dissertação.

Aos funcionários do Departamento de Física e Química, principalmente, Tarsília, Solange, Mary e Cleinha.

A todos os meus tios que sempre estiveram presentes Paulo, Mirian, Cris, Elisete, Evangelista, Edileusa, Enedir, Aparecido, Cleide. Aos primos Bruna, Lipe, Tiago, Ronei, Cintia, Josy, Cebola, Ana, Kelly, Cristian, João, Maycon, Digo, João

Renato, Camila. As crianças Neto, Pedro, Maria Luiza, Pedro Henrique, Bruna, Maria Eduarda, Amanda, Laura, Sofia e Luiz Felipe sempre fonte de diversão e alegria.

As queridas amigas que deixei em minha cidade e que, mesmo longe, sempre me incentivaram com palavras de força durante os momentos mais difíceis: Abisague, Adriana, Ana Maria, Ana Paula, Carol, Clesiane, Daniela, Fabiana, Gabriela, Mirian e Rafaela.

Aos amigos do mestrado e também aqueles que fiz durante essa etapa e se tornaram uma família para mim: Ângelo, Banarji, Bruno Teiga, Bruno, Daniel, Élio, Francine, Gilberto, João, Juliana, Lucas, Michael, Poliani, Reginaldo Naves, Reginaldo, Salmo e Carol, Vanessa. Andréia, Di, Fernanda, João, Keila, Livia, Palma, Wellington, Willian (cunhado). Bruno Salviano, Lázaro e Jalda, Elen e Flávio. Belchior, Celsinho, Dita, Joana, Joelma, Reginaldo e Analu.

A amizade sincera que cresceu muito, principalmente nas horas em que mais precisei: Acelino, Adriano (Guaíra), Aline, Anderson Félix, André, Cícero, Elton, Guilherme (Beavis), Guilherme (Floreal), Laura, Mari e Sandro. Seja em momentos de trabalho, na mesa da padaria, nos almoços ou em congressos, agradeço a todos, que mesmo invisivelmente, são partes importantes deste trabalho.

A uma família muito especial que me acolheu carinhosamente nesta cidade durante o curso: Luiza e Willian.

À Fapesp pela bolsa concedida. Ao Cnpq pelo apoio aos projetos financiados.

Resumo

O presente trabalho realizou uma investigação acerca da síntese de filmes finos do sistema PMN-PT utilizando o método dos precursores óxidos, associado a uma resina polimérica resultado de uma reação de condensação entre o ácido cítrico e o etileno glicol, e algumas de suas variações a fim de investigar o impacto da rota de síntese empregada sobre as fases formadas nos filmes finos. O estudo do comportamento desta resina submetida a diversas temperaturas, através do uso da técnica de espectroscopia no infravermelho, apontou que para a rota de síntese proposta os metais são incorporados à resina polimérica através de fortes ligações coordenadas com os grupos carboxilas do ácido cítrico (COO^-). Também mostrou que temperaturas acima de 400°C favorecem a decomposição da cadeia orgânica e a liberação destes metais, que podem reagir com o oxigênio formando uma fase cristalina. O uso da técnica de difratometria de raios-X para a investigação das fases formadas nos filmes finos produtos de diversas modificações na síntese, apontou principalmente a dificuldade em obter os filmes livres de fases secundárias, como pirocloro, $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$, $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ e Pb_3O_4 . Os principais fatores levantados para o aparecimento destas fases são: sublimação de metais como Pb e Mg levando a mudanças na estequiometria, excesso de matéria orgânica que acarreta numa pirólise descontrolada da cadeia polimérica levando à formação de aglomerados. A composição do polímero (razão ácido cítrico:etilenoglicol) pode favorecer a formação da fase desejada. Salientando ainda que os tratamentos térmicos tem importante colaboração na formação de fases, pois a diminuição do tempo durante o qual a amostra fica exposta a uma determinada temperatura pode ajudar na formação da fase desejada. O estudo desta rota de síntese forneceu filmes finos com a fase perovskita, porém a supressão de fases secundárias, inclusive pirocloro, ainda precisa ser investigada.

Abstract

This study conducted a research on the synthesis of PMN-PT thin films using the method of precursor oxides and some of its variants to investigate the impact of the route of synthesis employed on the phases formed in thin films. The behavior of the polymeric resin, subjected to different heat treatments, was investigated by infrared spectroscopy, showed that for the proposed route of synthesis the metals are incorporated into the polymeric resin through strong coordinated bonds with the hydroxyl group of citric acid (COO^-). Temperatures above 400°C promote the pyrolysis of polymer and the release of these metals, which react with oxygen and form a crystalline phase for investigation of phases formed in thin films from changes in the synthesis, the X-ray diffraction technique was used. Mainly pointed to the difficulty to get thin films free of secondary phases, as pyrochlore, $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$, $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ and Pb_3O_4 . The major factors for the appearance of these phases are: sublimation of metals such as Pb and Mg leading to losses in the composition, uncontrolled pyrolysis of a polymer chain caused by excess of the organic matter, that lead to form clusters. The composition of the polymer (ratio citric acid: ethylene glycol) may promote the perovskite phase formation. Emphasizing, the heat treatment has an important relationship on formation of phases, because the decrease of the time which the sample is exposed to heat can lead to form the desired phase, as could be observed. These route of synthesis lead to formation of perovskite phase in thin films, but the secondary phases elimination, including pirocloro, still need to be more investigated.

Sumário

1 Introdução	9
2 Revisão Bibliográfica	12
2.1 Propriedades gerais dos materiais ferroelétricos	12
2.2 Processos empregados na obtenção de filmes finos de PMN-PT	14
2.2.1 Método físico: rf-sputtering	15
2.2.2 Métodos químicos: Sol-Gel, Pechini e Precursores Óxidos	17
2.3 Desafios do Método dos Precursores Óxidos	21
2.4 Alternativas ao Método dos Precursores Óxidos	22
3 Objetivos	26
4 Procedimentos Experimentais	27
4.1 Materiais e Métodos	27
4.2 Rota I: Método dos Precursores Óxidos	28
4.3 Rota II: Modificação do Método dos Precursores Óxidos	29
4.3.1 Modificação do polímero.	29
4.3.2 Modificação da rota.	30
4.4 Rota III: Citratos Metálicos	31
4.5 Rota IV: Polietileno glicol (PEG200)	33
4.6 Deposição dos filmes finos	33
4.7 Caracterização das amostras	34
4.7.1 Espectroscopia no infravermelho	34
4.7.2 Difração de Raios-X	38
5 Resultados e Discussões	41
5.1 Estudo dos precursores	41
5.2 Estudo das resinas poliméricas	47
5.3 Estudo dos filmes finos	62
5.3.1 Rota I – Modificação do polímero	66
5.3.2 Rota II	74
5.3.3 Rota III – Citratos Metálicos	77
5.3.4 Rota IV: Polietilenoglicol (PEG200)	78
6 Conclusões	80
7 Referências	82

1 Introdução

O desenvolvimento do setor tecnológico e dos dispositivos eletrônicos movimenta uma constante procura por materiais que apresentem características adequadas a determinadas aplicações. Este movimento envolve centros de pesquisa sobre a obtenção e propriedades de novos materiais, do mesmo modo que o aprimoramento de técnicas de produção de materiais já conhecidos, com a finalidade de incorporar qualidade ao custo do produto final.

Desde a descoberta do fenômeno de ferroeletricidade, a polarização espontânea antes da temperatura de Curie, domínios ferroelétricos e histerese, no sal de Rochelle, os materiais ferroelétricos tem sido amplamente estudados devido a sua aplicabilidade principalmente como dispositivos eletrônicos ¹. O interesse nos materiais ferroelétricos surge, principalmente por suas propriedades, que podem ser utilizadas para as mais diversas aplicações. Muitas dessas aplicações não fazem uso de suas propriedades ferroelétricas, mas de suas propriedades piezoelétricas e piroelétricas.

Os ferroelétricos pertencentes à família das perovskitas são muito estudados. Possuem composição ABO_3 , onde A e B representam os cátions, ou uma mistura de cátions. As propriedades físicas desta família são muito diversas, dependendo de sua composição, podem ser condutores ou isolantes. A Figura 1 ilustra a estrutura perovskita cúbica (ideal) ². O átomo central (cátion B) está rodeado por seis oxigênios, um em cada centro de cada face, e nos vértices da estrutura está o cátion A.

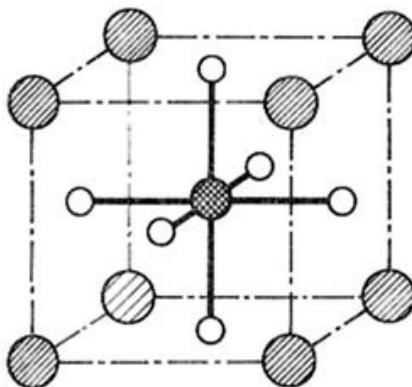


Figura 1: Representação da estrutura perovskita de composição ABO_3 .

O primeiro óxido ferroelétrico da família das perovskitas identificado foi o BaTiO_3 . O ferroelétrico $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ recebe grande atenção devido as suas propriedades piezolétricas, que assim como o PbTiO_3 , titanato de chumbo - PT, tem enorme importância no setor tecnológico para a confecção de dispositivos eletrônicos. O $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, niobato de magnésio e chumbo – PMN, surge com uma propriedade também interessante, o fenômeno relaxor (apresentar uma dispersão da máxima permissividade dielétrica com a frequência e a temperatura). Como estes óxidos podem formar soluções sólidas, uma combinação entre o PbTiO_3 e o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, produz o material $[(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3]$, PMN-PT, com características ferroelétricas muito promissoras para aplicações tecnológicas, principalmente na confecção de memórias não voláteis. Também, algumas composições de PMN-PT são importantes por suas propriedades eletro ópticas, o que possibilita sua incorporação a dispositivos como guias de onda ³. A existência de um contorno de fase morfotrópico* no material PMN-PT $[(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3]$, quando a proporção molar de PbTiO_3 está em torno de 31-37%, é evidenciado principalmente por apresentar elevados coeficientes piezolétricos para estas composições, isto faz com que este material seja um importante objeto de pesquisa e promissor para as mais diversas aplicações ⁴.

A tendência do setor tecnológico de miniaturizar os dispositivos faz com que as pesquisas em filmes finos ferroelétricos cresçam. E essa tendência impulsiona as pesquisas em filmes finos ferroelétricos, que atualmente representam cerca de 1/3 das publicações em ferroeletricidade. Porém este interesse pelo tema nem sempre foi evidente, como pode ser constatado pelo gráfico da Figura 2, e isto aconteceu principalmente porque até a década de 80 somente grandes grupos que empregavam técnicas caríssimas de deposição, por exemplo, utilizando vácuo, obtinham sucesso na produção de bons filmes finos ferroelétricos. Entretanto, com o advento do uso de métodos como o sol-gel, na fabricação dos filmes finos ferroelétricos foi possível mostrar que podiam ser produzidos filmes com qualidade e em qualquer laboratório com o mínimo de recursos ⁵.

* Em inglês: *Morphotropic Phase Boundary(MPB)*

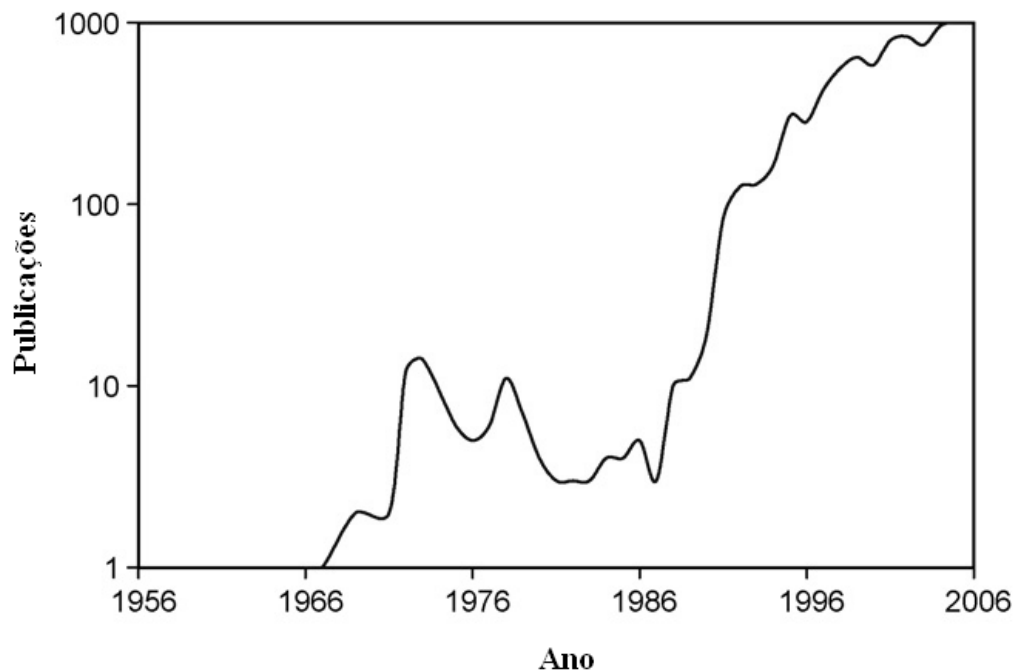


Figura 2: Número de publicações submetidas a revistas por ano sobre o tema “filmes finos ferroelétricos” (Fonte: ISI Web of Science) ⁵.

As eletrocerâmicas se revelam muito promissoras para o uso em dispositivos miniaturizados para aplicações industriais e comerciais, devido principalmente as suas propriedades, como altos coeficientes piezolétricos, altas permissividades dielétricas, piroeletricidade, propriedades relaxoras e também os coeficientes eletro-ópticos. Entre as diferentes categorias de materiais que podem ser utilizados para aplicações em sistemas micro-eleto-mecânicos (MEMS), os filmes finos ferroelétricos em composições que apresentem grandes coeficientes piezolétricos são importantes matérias primas para estes dispositivos. O uso de filmes finos ferroelétricos nestes estes sistemas traz diversas vantagens, de integração, de miniaturização e também em termos de economia de energia. Por isto, o desenvolvimento de técnicas de deposição de filmes finos de qualidade e com um rigoroso controle estequiométrico é de suma importância, pois possibilita uma melhor conexão entre estes dispositivos ⁶.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Propriedades gerais dos materiais ferroelétricos

A presença de uma polarização espontânea em materiais, mesmo na ausência de um campo elétrico externo, é o que caracteriza o fenômeno da Ferroeletricidade. Porém, a principal característica destes materiais é a possibilidade de esta polarização espontânea ser alterada na direção de um campo elétrico externo aplicado, o que confere a estes materiais mais uma propriedade importante do ponto de vista tecnológico: o fenômeno de Histerese ¹.

O fenômeno de histerese é caracterizado por uma curva, como pode ser observado na Figura 3, é o comportamento não linear da polarização dos dipolos perante a aplicação de um campo elétrico externo. Considera-se um material ferroelétrico de polarização inicial aleatória. A aplicação de um campo elétrico (E) a este sistema faz com que os dipolos se orientem nesta direção, até que, o aumento na intensidade do campo não afete mais a polarização do material, é então observada uma *polarização de saturação* (P_S). A retirada deste campo não faz com que os dipolos voltem a sua polarização original, mas estes assumem uma *polarização remanescente* (P_R). A aplicação de um campo elétrico na direção contrária age sobre os dipolos, que vão aos poucos se orientando novamente. Quando atingido certo valor de campo elétrico, o material apresenta uma polarização nula. Este valor é denominado *campo coercivo* (E_C). A continuidade da aplicação deste campo elétrico externo faz com que os dipolos assumam novamente a polarização de saturação na nova direção do campo.

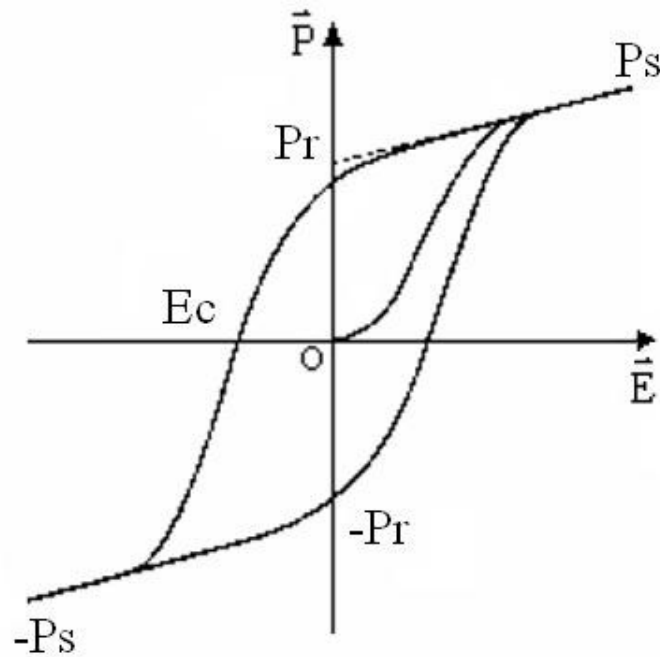


Figura 3: Demonstração da Histerese de um material ferroelétrico.

Esta característica do material ferroelétrico é importante do ponto de vista tecnológico. Materiais com altos valores de P_R e baixos valores de E_C são requeridos para aplicações, principalmente em dispositivos de memória. Este comportamento somente pode ocorrer abaixo da temperatura de Curie (T_c), acima da qual, os materiais assumem uma fase paraelétrica, tornando-se simétricos. Como já deve ser conhecido, os cristais podem ser divididos em trinta e duas classes de acordo com a sua simetria. Destas, onze são caracterizadas pela existência de um centro de simetria, por isto são conhecidos como *centrossimétricos*. As outras vinte e uma classes de cristais não apresentam simetria, conhecidas como *não centrossimétricos*, são polares, pois exibem uma polarização espontânea. Exceto por uma classe, todas estas assimétricas apresentam o *efeito piezolétrico*, que é a propriedade de apresentar uma polarização perante a uma deformação física. Quando o valor da polarização é dependente da temperatura (se a temperatura do cristal é alterada, o valor de sua polarização também se modifica) é chamado de *efeito piroelétrico*, que é apresentado por dez classes assimétricas, que tem um único eixo de polarização. Podemos também definir um cristal ferroelétrico como piroelétrico cuja polarização possa ser revertida ¹.

O uso de filmes finos ferroelétricos para aplicações como memórias não voláteis tem recebido atenção especial, pois apresentam uma maior economia de

energia e um *switching* mais rápido. Para que estes dispositivos possam ser integrados, e competitivos com as memórias DRAM (memórias de acesso dinâmico aleatório) disponíveis é indispensável que uma ampla exploração das propriedades e também do aprimoramento de técnicas de produção destes filmes seja realizada. Devido a esta necessidade tem se tornado cada vez mais freqüentes as propostas de pesquisas em filmes finos ferroelétricos ⁷.

2.2 Processos empregados na obtenção de filmes finos de PMN-PT

Os processos de produção empregados na produção de filmes finos ferroelétricos têm grande influência sobre a qualidade dos filmes obtidos. Ao longo do tempo diversos tipos de métodos foram desenvolvidos para a obtenção de filmes finos ferroelétricos, químicos ou físicos. Métodos físicos são responsáveis por possibilitar uma alta qualidade na produção dos filmes, porém, o desenvolvimento destes depende de equipamentos caros e de operação complicada, que muitas vezes pode impedir que sejam conseguidos produtos estequiométricos. Os principais processos físicos utilizados na produção de filmes finos ferroelétricos são: *rf-sputtering* e *laser ablation*.

A grande vantagem oferecida pelos métodos químicos é possibilitar um rigoroso controle estequiométrico nos filmes finos ferroelétricos produzidos a partir destes métodos. Aliado a um processo de síntese facilitado, ocorre em temperaturas mais baixas, o custo final do processo é menor e com isso o suporte para a síntese é acessível a qualquer laboratório. A deposição de filmes finos a partir de soluções químicas tem sido muito explorada devido a estas vantagens, porém quanto mais complexa é a solução (com maior quantidade de elementos) a formação da fase cristalina se torna mais difícil ^{3, 7, 8}. O método químico mais explorado é o sol-gel, mas métodos como Pechini, suas muitas variações, e o método do citrato metálico tem sido muito utilizados por promover facilidades maiores que as do sol-gel. O desenvolvimento dos métodos visa melhorar os processos de produção, obter filmes de qualidade, diminuir custos e ainda possibilitar a incorporação do método em linhas de produção.

2.2.1 Método físico: *rf-sputtering*

Os métodos físicos se destacam principalmente pela qualidade do filme final obtido. Porém seus processos são mais difíceis e seus custos são muito elevados. Dentre os métodos físicos o que recebe maior destaque, por se adequar aos padrões tecnológicos para a produção dos filmes finos, é o *rf-sputtering*. Apresenta diversas vantagens, envolve processos térmicos mais brandos do que outros métodos e produz filmes de qualidade. Ajustes nos parâmetros de deposição influenciam na composição da fase e no controle estequiométrico no produto final obtido. Porém a deposição de composições mais complexas de perovskitas é um processo mais complicado³.

O processo de deposição de filmes finos utilizando o método *rf-sputtering*, ilustrado na Figura 4, começa com a evacuação da câmara e a admissão de um gás inerte. Uma grande diferença de potencial é aplicada entre o cátodo (representado na figura como “canhão”, ou alvo com o material a ser depositado) e o ânodo (porta substrato). Essa diferença de potencial ioniza os átomos do gás inerte e os acelera em direção ao cátodo desbastando-o (“*sputtering*”= desbaste iônico). O material é ejetado em todas as direções e uma parte atinge o substrato onde o filme é formado, cuja espessura é controlada pelo ajuste da taxa de deposição e o tempo de exposição do substrato ao plasma. Para a deposição de materiais dielétricos é utilizada uma fonte de radiofrequência para possibilitar o processo em tempo hábil.

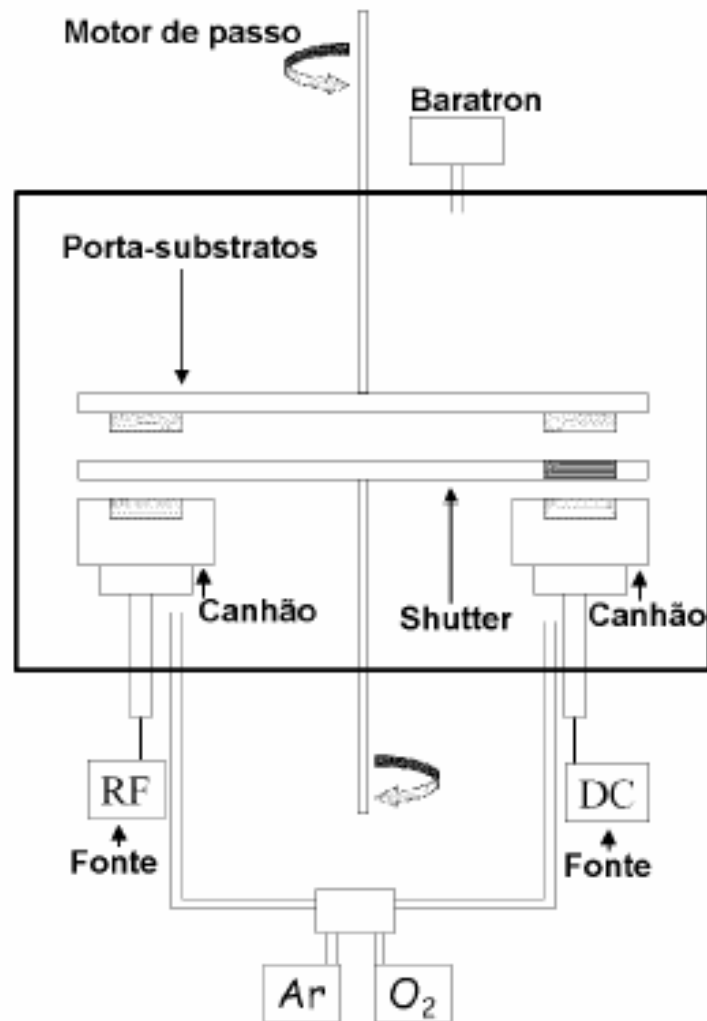


Figura 4: Esquema de um aparato rf-sputtering utilizado para deposições de filmes finos. A fonte “DC” é responsável pela deposição de filmes finos metálicos e a fonte “RF” utilizada para os dielétricos.

Poucos estudos têm sido realizados para a fabricação de filmes finos ferroelétricos pelo método “*rf-sputtering*”. A produção de filmes finos de PMN-PT por este método foi realizada por Li et al.⁹ constatando que a fase perovskita foi formada em temperaturas mais baixas (550 °C) que as de reação em estado sólido, por exemplo. Enquanto que os filmes cristalizados em temperaturas <650 °C exibiram a fase perovskita predominante, e tendo se formado a fase pirocloro quando as temperaturas foram superiores a 650 °C.

2.2.2 Métodos químicos: Sol-Gel, Pechini e Precursores Óxidos

Na tentativa de simplificar a produção de filmes finos ferroelétricos a deposição de filmes finos a partir de soluções químicas desponta como uma alternativa muito vantajosa que, como foi citado acima, garante homogeneidade e pureza nos filmes, possibilita a diminuição da temperatura de processamento e o mais importante, garante um rigoroso controle estequiométrico ⁷.

Dentre os métodos químicos o que mais recebe atenção devido a sua gama de aplicações é o Sol-Gel ¹⁰. Os precursores muito utilizados na preparação do “sol” são os alcóxidos metálicos. O método é baseado principalmente na química das reações de hidrólise e condensação dos precursores alcóxidos. Uma mistura de alcóxidos em um solvente anidro forma o Sol e através das reações de hidrólise controlada, ocorre a formação do gel, formando uma rede com os cátions metálicos presos, como pode ser observada na Figura 5.

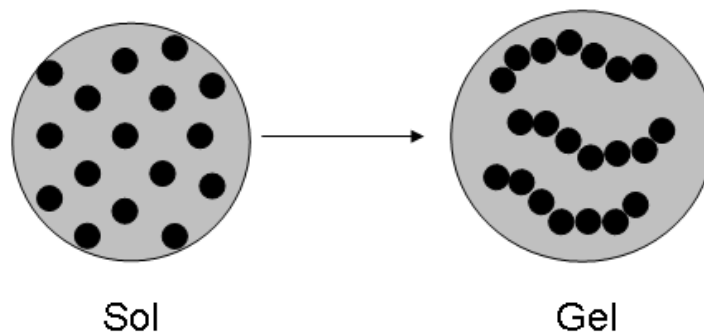


Figura 5: Esquema da conversão do Sol em Gel.

A ampla propagação do método Sol-Gel para a síntese de materiais ferroelétricos deve-se justamente às facilidades que possibilita, aliadas as suas vantagens, como por exemplo, homogeneidade química, controle de estequiometria, deposições de filmes finos em grandes áreas que podem possibilitar a integração do material com outros elementos em um dispositivo ¹¹.

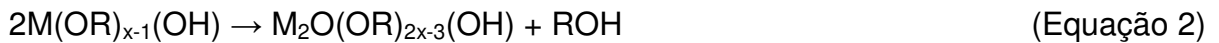
Sua principal característica é envolver a fixação de cátions em cadeias, o que garante a homogeneidade da distribuição destes. Através de reações químicas em solução, ocorre a formação de redes inorgânicas. E os tratamentos térmicos dados em atmosfera de oxigênio promovem as reações de oxidação dos cátions formando

assim a fase desejada, perovskita. As principais reações envolvidas são apresentadas nas equações 1, 2, 3 ¹².

Hidrólise:



Condensação (eliminação do álcool):



Condensação (eliminação da água):



A natureza da solução precursora pode ser controlada através de parâmetros como refluxo, catálise e condições de hidrólise, permitindo o controle sobre as propriedades do material. O método sol-gel apresenta alguns problemas relacionados principalmente à toxicidade da solução formada e à extrema sensibilidade dos precursores alcóxidos à presença de água, necessitando assim de um cuidado maior durante a síntese da solução precursora. O método, bem como diversas modificações, é amplamente utilizado para a síntese de filmes finos de perovskita, entre eles, PMN-PT. Entretanto, o principal problema enfrentado na síntese de filmes finos por este método está relacionado à formação da fase pirocloro.

Na tentativa de facilitar o processo de síntese, o método Sol-Gel sofreu algumas variações, resultando em métodos como Pechini, precursores poliméricos ou precursores óxidos. Estes processos visaram, principalmente, aumentar a estabilidade da solução precursora e diminuir a toxicidade (visto que as reações ocorrem em meio aquoso), aliado a produção de filmes com qualidade comparada a outros métodos químicos, e ainda uma redução no custo de produção dos filmes. A capacidade que alguns ácidos carboxílicos têm de formar quelatos com os íons metálicos em solução seguida da polimerização destes, principalmente através da adição de um poliálcool (formando então um poliéster) são a base fundamental destes métodos ¹².

O método Pechini foi inicialmente desenvolvido para a síntese de pós de perovskitas para a aplicação em capacitores. A resina polimérica formada entre

ácido cítrico e etilenoglicol tem o objetivo de distribuir atômicamente os cátions metálicos pela estrutura do polímero. A forte interação química que ocorre entre os metais e o polímero impede a segregação destes. No processo de obtenção dos pós-cerâmicos, ocorre o aumento da temperatura para cerca de 400°C, onde a parte orgânica da cadeia começa a se decompor ¹³. A decomposição da parte orgânica libera pequenos grupos, restando ao final do processo os cátions distribuídos pela superfície do filme. O aumento da temperatura (500-700°C) sob atmosfera de oxigênio promove a cristalização, como pode ser observado na Figura 6:

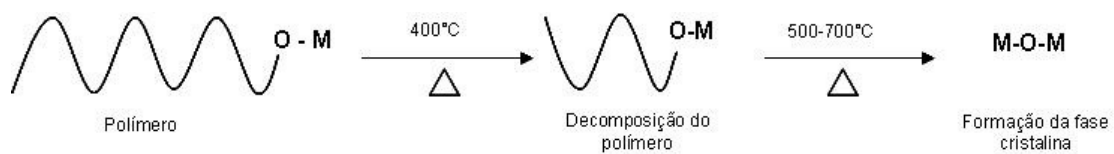


Figura 6: Esquema da decomposição da resina polimérica com os tratamentos térmicos, onde “M” significa “íon metálico” e “O” significa “oxigênio”.

Uma variação do método Pechini – método dos Precursores Óxidos (ou precursores poliméricos) descrito para a síntese de filmes finos de PZT ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) é um método híbrido baseado na pré-calcinação dos óxidos ou carbonatos, seguida da sua dissolução em meio ácido. Ácido cítrico é adicionado para formar quelatos com estes cátions. Essa solução é polimerizada com a adição de etilenoglicol em temperaturas que variam de 80-110°C. Após este processo os cátions estão distribuídos atômicamente e aleatoriamente pela resina. Com o aumento da temperatura procede-se então com a cristalização.

Este tipo de síntese ainda é pouco explorado para produção de filmes finos ferroelétricos. PZT e outros materiais foram produzidos utilizando-se este método que também se mostrou viável na adição de dopantes ^{14, 15, 16}. Através do emprego do método filmes finos de PMN e PMN-PT foram produzidos, e pelos resultados mostrados por estas pesquisas, observou-se a formação da fase perovskita. Entretanto o maior desafio encontrado na obtenção destes materiais, a supressão da fase piroclore, ainda é evidente nos resultados obtidos com o processo de síntese de filmes finos ferroelétricos de PMN e PMN-PT ^{17, 18} e isto evidencia a necessidade de uma exploração mais profunda destes métodos para viabilizar a supressão de fases indesejadas em filmes finos.

A fase pirocloro é descrita como “indesejada” para a utilização destes materiais em aplicações tecnológicas, pois possui valores de permissividade dielétrica inferiores se comparado à fase perovskita. As propriedades dielétricas de uma fase pirocloro cúbica de composição $\text{Pb}_{1,83}\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71}\text{O}_{6,39}$ foram investigadas e o valor da constante dielétrica (ϵ) a temperatura ambiente foi determinada em 130, baixíssima em comparação com o valor do PMN ($\epsilon=7400$), como pode ser observado na Figura 7 ¹⁹.

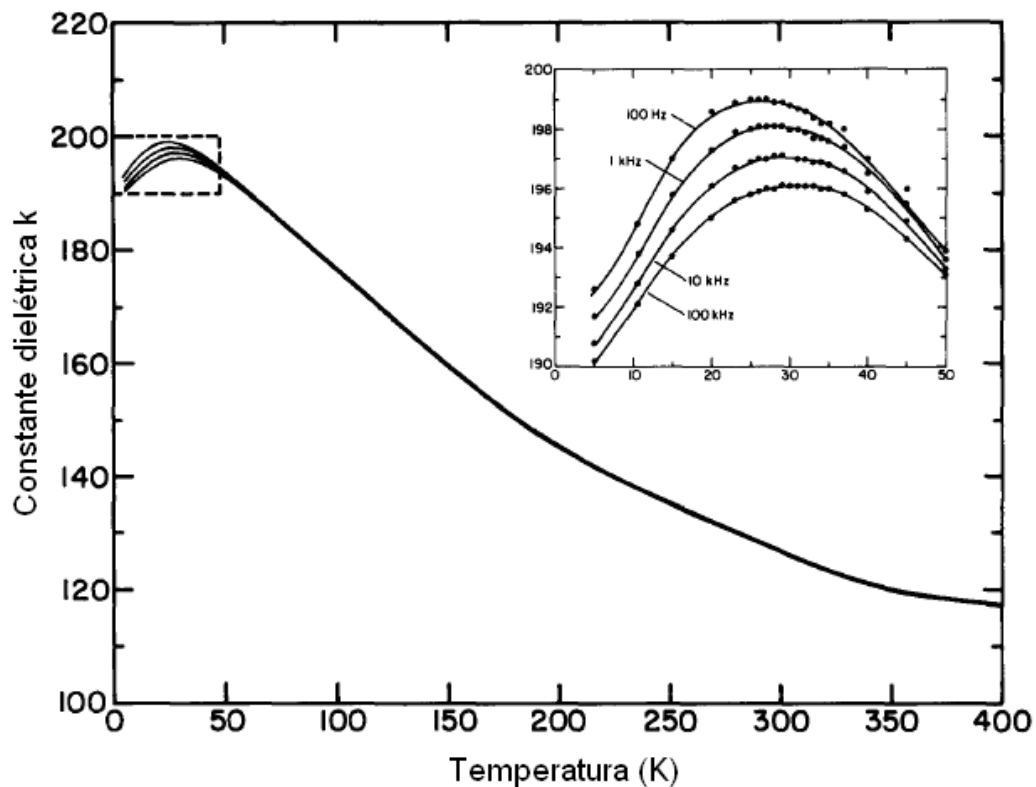


Figura 7: Gráfico da constante dielétrica em função da temperatura e da frequência para um pirocloro cúbico de composição: $\text{Pb}_{1,83}\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71}\text{O}_{6,39}$ ¹⁹.

As causas da formação da fase pirocloro têm sido exaustivamente estudadas no intuito de contornar seu aparecimento. Alguns estudos, tanto em reações de estado sólido, quanto com o uso de precursores orgânicos, propõem que a ausência de Pb na estequiometria pode levar ao aparecimento da fase pirocloro. Essa deficiência pode ser devida principalmente aos tratamentos térmicos que são dados as amostras que causam sua sublimação ^{17, 18, 20}. Estudos estereoquímicos da fase pirocloro também foram realizados concluindo que o par de elétrons livres “ $6s^2$ ” presentes na última camada do chumbo influenciam na distorção da estrutura ²¹.

Uma das estruturas propostas para a fase pirocloro pode ser visualizada na Figura 8.

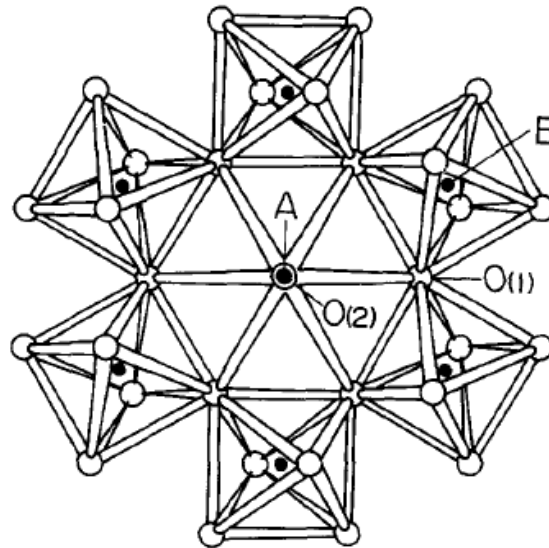


Figura 8: Esquema de estrutura proposta para a fase pirocloro. Cátion A: Pb^{2+} ; Cátion B: Mg^{2+} , Nb^{5+} , O(1) e O(2): oxigênios da estrutura ²¹.

2.3 Desafios do Método dos Precursores Óxidos

O Método dos Precursores Óxidos é promissor no cenário de síntese de filmes finos, pois, como foi mencionado anteriormente, visa principalmente facilitar o processo de síntese, aumentando a estabilidade da solução precursora e diminuindo a toxicidade (visto que as reações ocorrem em meio aquoso). A capacidade que alguns ácidos carboxílicos têm de formar quelatos com os íons metálicos em solução é o fundamento principal do método. Estes quelatos são submetidos a reações de polimerização, especialmente através da adição de um poliálcool, formando então um poliéster ^{7, 12, 13, 14, 15, 16}.

A escolha do Método dos Precursores Óxidos (MPO), porém, trouxe alguns desafios para adaptar a síntese, que já é conhecida na literatura do PZT ^{14, 15, 16}, para o PMN-PT nas condições disponíveis no grupo. O primeiro problema para a síntese é garantir a estabilidade da resina polimérica, para proporcionar a deposição de filmes homogêneos. A principal dificuldade na estabilização da resina é obter

uma solução única com todos os íons metálicos, pois os precursores disponíveis são solúveis em meios diferentes, por exemplo, o ortotitanato não é solúvel em água, e sim em solventes orgânicos, como álcool isopropílico, sendo necessária uma etapa de dissolução deste precursor à parte. Óxidos de chumbo e de magnésio são solúveis em meio aquoso com pH ácido, e se estão em uma única solução, não é observada nenhuma instabilidade. Enquanto que, como observado experimentalmente, a adição do complexo amoniacal de nióbio (que é solúvel em pH neutro e em ácidos dissolvidos) a este sistema causa uma instabilidade na solução. Estes fatores levaram a incansáveis testes na busca de uma resina estável.

Quando contornados os problemas com a estabilidade da resina, partiu-se para a deposição de filmes, utilizando-se a técnica de *spin-coating*. Parâmetros como velocidade de rotação, viscosidade da resina e tratamentos térmicos foram ajustados para proporcionar uma melhor deposição dos filmes em substratos de silício. Quando as condições foram estabelecidas houve o aparecimento de outro problema, muito relatado pela literatura, o aparecimento da fase pirocloro. Esta fase descrita como indesejada não contribui com as propriedades dielétricas do material sendo, portanto, necessário que seja suprimida das amostras ^{19, 21}.

Com os diversos obstáculos que o MPO apresentou experimentalmente, algumas alternativas para solucionar o problema da formação da fase indesejada foram encontradas na literatura em alguns estudos realizados. Como a formação dos quelatos entre o ácido cítrico e os íons metálicos é considerada uma etapa importante, pois pode impedir a segregação destes, a proposta inicial da formação destes quelatos foi mantida.

2.4 Alternativas ao Método dos Precursores Óxidos

A resina precursora sintetizada a partir do Método dos Precursores Óxidos contém uma grande quantidade de matéria orgânica, que durante os tratamentos térmicos pode sofrer uma decomposição intensa, incontrolável e levar a formação de aglomerados e também a evaporação de PbO ^{17, 18}. Para contornar este problema é recomendada a redução da quantidade de matéria orgânica durante a síntese.

Para a síntese do material $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ uma rota baseada em citratos metálicos foi proposta pela literatura, neste estudo foi realizada também uma investigação do ponto de vista químico, baseada principalmente nas constantes de solubilidade e no pH do meio reacional. O ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) é um ácido triprótico fraco, ele se dissocia na água em três etapas, e dependendo do valor do pH. Como pode ser observado a máxima dissociação do ácido cítrico ocorre em pH 6,4, como pode ser visto nas equações químicas que seguem, 4, 5, 6 ²².



Para que os metais formem os complexos com o ácido cítrico, estes necessitam estar em solução, em equilíbrio, no meio aquoso. A fase sólida mais provável no sistema ácido cítrico-chumbo (II)-água é o hidróxido de chumbo, e essa precipitação ocorre em valores de pH superiores a 8,4.



Este produto pode ser hidrolisado, devido à ação do ácido cítrico, levando a formação dos citratos de chumbo (II). A partir do momento em que estes ânions citratos formam os complexos, observa-se uma inibição da precipitação do hidróxido de chumbo até o pH 10.



No sistema ácido cítrico-titânio (IV)-água, ocorre que os íons Ti^{4+} podem, da mesma forma, precipitar em forma de hidróxido de titânio ($\text{TiO}(\text{OH})_{2(\text{s})}$). Além disso, podem ser hidrolisados em solução aquosa, e precipitar também como $\text{Ti}(\text{OH})_{4(\text{s})}$, e isto ocorre em $\text{pH} = 1$. Quando o ácido cítrico começa a competir com os ânions hidróxidos (OH^-), os citratos de titânio são formados em $\text{pH} < 7$, enquanto que a precipitação dos hidróxidos ocorre em $\text{pH} = 7$.



Também o estudo apontou que, quanto aos íons zircônio, estes estarão complexados com os citratos em pH = 7, predominantemente. Por fim, através destas análises, a condição ideal verificada para a formação de todos os complexos com os íons metálicos foi o pH ≈ 6,5. A síntese ocorreu sem a adição de um poliálcool, por exemplo, etilenoglicol, para a polimerização da solução. Nestas condições a fase de PZT em pós calcinados foi obtida a uma temperatura abaixo (800 °C) da utilizada normalmente para rota em estado sólido (1000 °C). Isto pode ser devido ao maior grau de homogeneidade e de a composição da superfície do pó ser mais reativa.

Outra alternativa encontrada para a síntese destes materiais é o uso de polímeros com um peso molecular relativamente alto, como o polietilenoglicol, com peso molecular 200 (PEG200) na síntese de cerâmicas e filmes finos de PZN²³, PZN-PMN-PT²⁴, PMN-PT^{25, 26} são encontradas na literatura. As investigações mostram que a inserção do polímero na síntese faz com que filmes livres da fase piroclore sejam produzidos, e a temperatura de obtenção do material diminua em relação a outros métodos. A estrutura do polímero pode ser observada na Figura 9.

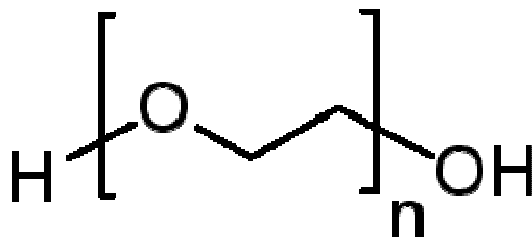


Figura 9: Estrutura do polímero Polietilenoglicol.

Algumas hipóteses são levantadas para explicar o fenômeno da supressão da fase piroclore nestas amostras, acerca da função química éter (-C-O-C-), pois esta é a diferença entre o PEG200 e o seu monômero, etilenoglicol. Nesta ligação, existe um par de elétrons livre dando ao PEG a habilidade de formar complexos ácido-base de Lewis com os íons metálicos²³. O PEG200 interage com os cátions do precursor formando um anel quelato através de seus oxigênios, e os cátions de Pb²⁺ são mais

susceptíveis a entrarem nessa conformação. E estes anéis aumentam os estados de oxidação do cátion, fazendo com que este fique muito mais próximo da fase perovskita, facilitando assim sua formação. Além disso, durante a etapa de pirólise as ligações O-Pb não são quebradas, e esses átomos são trazidos à estrutura perovskita, através de um rearranjo de si próprios. Assim a estrutura formada é resultado de um rearranjo dos átomos, e não de uma transformação da estrutura pirocloro ²⁴. E estes processos resultam na supressão eficaz da fase pirocloro nas amostras.

3 Objetivos

Para o desenvolvimento do presente trabalho a meta traçada inicialmente foi desenvolver o método químico dos Precusores Óxidos (MPO) para a síntese de uma resina polimérica de PMN-PT que possibilitasse a deposição de filmes finos ferroelétricos, livres da presença de fases pirocloro e fases secundárias.

Diversas rotas foram propostas para alcançar o objetivo traçado, com isto um estudo pormenorizado do impacto causado na mudança dos parâmetros de síntese, como composição polímero, influência da estequiometria dos metais, e alguns ensaios com tempo de tratamento térmico foi realizado. Também alternativas, como modificação da rota de síntese, adoção de outra rota (rota do Citrato metálico) e rota do PEG200, foram testadas.

4 Procedimentos Experimentais

4.1 Materiais e Métodos

Para esta etapa do trabalho, os seguintes reagentes foram utilizados:

- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, Dinâmica, pureza 91,43%)
- Ácido Nítrico (HNO_3 , Dinâmica, 65%)
- Acetato de chumbo II neutro hidratado (Dinâmica, 99%)
- Acetona (Synth, 99,5%)
- Acetil acetona (VETEC, 99,5%)
- Álcool isopropílico ($CH_3CHOHCH_3$, Mallinckrodt, 99,99%)
- Complexo amoniacoal de nióbio ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O$)
- Etileno glicol ($OHCH_2CH_2OH$, Synth, $\rho=1,11g/mL$)
- Hidróxido de amônio (NH_4OH , Chemco, 30%)
- Nitrato de magnésio hexahidratado (VETEC, 98%)
- Óxido de chumbo (PbO , Synth, pureza 98%)
- Óxido de magnésio (MgO , VETEC, pureza 95%)
- Polietilenoglicol 200 (Sigma Aldrich, $\rho=1,27$)
- Tetraisopropil ortotitanato ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Fluka, pureza de 99%)

Materiais utilizados para a síntese, e obtenção dos filmes finos de PMN-PT:

- Chapa de aquecimento e agitação Fisatom
- Spin-coating (fabricado nas dependências do grupo, com rotação máxima de 4000 rpm)
- Mufla EDG 1800

4.2 Rota I: Método dos Precursores Óxidos

A Figura 10 apresenta o fluxograma que esquematiza todas as etapas de preparação da resina polimérica de 0,65PMN-0,35PT usadas para a deposição dos filmes finos.

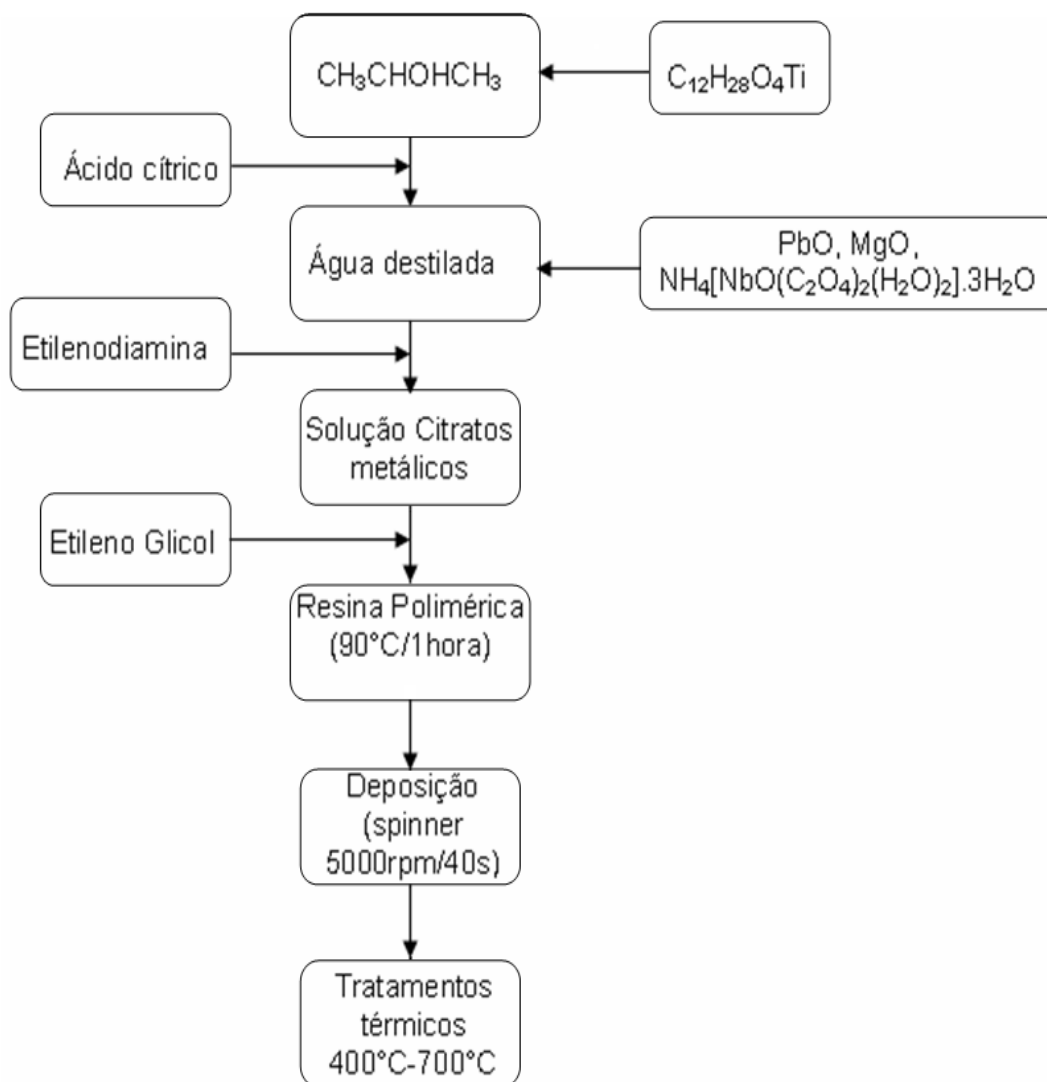


Figura 10: Fluxograma apresentando etapas da metodologia utilizada na síntese da resina polimérica de 0,65PMN-0,35PT.

A reação foi iniciada com a adição de tetraisopropil ortotitanato em álcool isopropílico, sob aquecimento (50°C) e agitação. Ácido cítrico foi adicionado a esta solução, formando quelatos com os íons Ti^{4+} conferindo maior estabilidade ao produto. O meio reacional (álcool isopropílico) foi trocado por água destilada para

proceder à dissolução dos outros óxidos (PbO e MgO). Após a adição do complexo amoniacal, foi procedida a correção do pH com etilenodiamina, para que ficasse próximo a 5,5. A adição de etilenoglicol e o aumento da temperatura do sistema (95 °C) promoveram a polimerização. Para os cálculos estequiométricos foi utilizada a seguinte reação:



Além das quantidades estequiométricas dos metais, foi adicionado um excesso de 15% de chumbo, para compensar possíveis perdas do metal durante os processos térmicos envolvidos na etapa de cristalização. A razão polímero:metal utilizada foi de 98:2. E a razão ácido cítrico:etilenoglicol foi de 20:80. A resina obtida a partir deste processo apresentava coloração marrom translúcido, livre de precipitados e estável.

Da mesma forma, exceto pela primeira etapa onde o Ti^{4+} é inserido na reação, foi realizada a síntese de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

4.3 Rota II: Modificação do Método dos Precursores Óxidos

4.3.1 Modificação do polímero.

A primeira modificação proposta para a rota MPO foi a razão ácido cítrico:etileno glicol, que era de 20:80, passa a ser 50:50. Essa modificação foi realizada com o objetivo de aumentar a possibilidade de os cátions formarem os complexos na resina. Por fim, o tempo de reação foi aumentado, sendo necessário cerca de 8-10 horas para que se obtivesse a resina estável. Também foi observado o que aconteceria com a adição de excessos (elevados) de magnésio e chumbo (100% e 200% em peso), R1, R2 e R3. E, para comparação, uma amostra foi feita com a proporção 20:80 de ácido cítrico:etileno glicol, e 200% de excesso de Mg e 200% de excesso de Pb, a R4. Entretanto, as etapas da reação continuaram as

mesmas, a dissolução de todos os cátions seguida da adição de ácido cítrico e de etilenoglicol era realizada em rota única de reação.

4.3.2 Modificação da rota.

A etapa inicial da reação foi então modificada. O fluxograma apresentado a seguir (Figura 11) descreve detalhadamente a nova rota empregada. Dessa forma, os cátions são dissolvidos e formam os citratos, separadamente. Por fim, essas soluções são agrupadas, de acordo com a estequiometria, o pH é corrigido (utilizando solução aquosa de NH_4OH 30%), e então se procede com a polimerização, utilizando etilenoglicol.

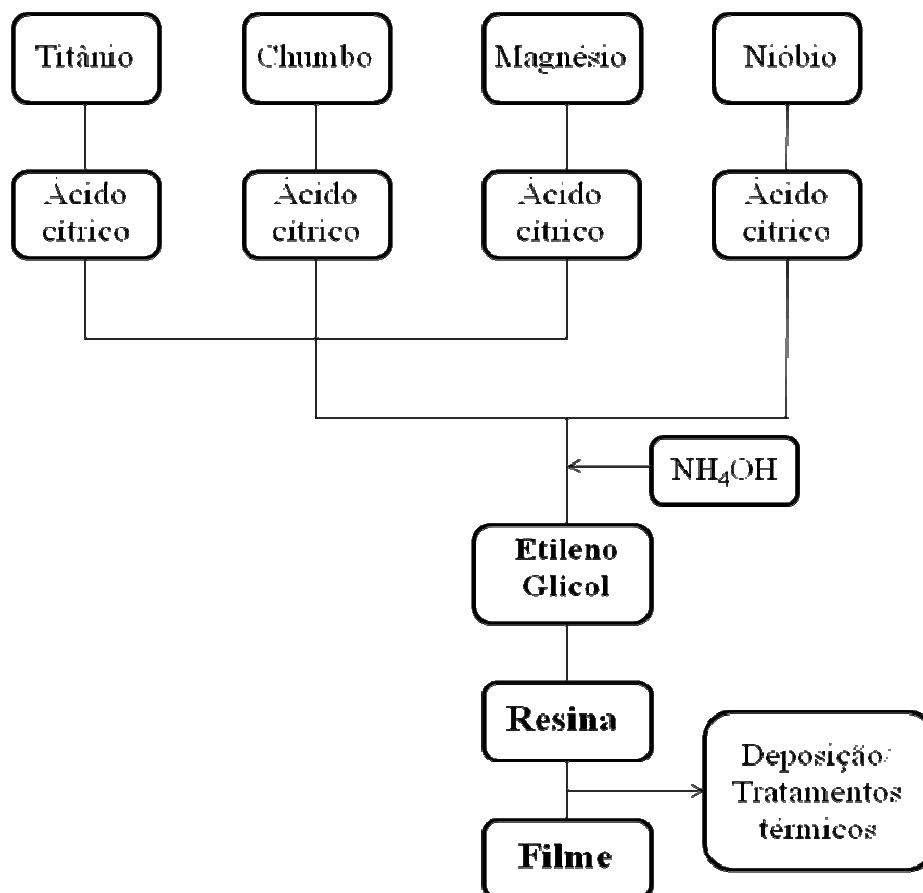


Figura 11: Fluxograma que descreve as modificações realizadas no MPO.

4.4 Rota III: Citratos Metálicos

Como descrito pela literatura, empregou-se a rota dos citratos, que pode ser observada na Figura 12. Nesta metodologia, a reação começa com a formação dos quelatos, entre os metais e o ácido cítrico, isto ocorre em água, exceto para o titânio (que hidrolisa em presença de água) para o qual se utiliza álcool isopropílico, esta etapa ocorre a temperatura de 60 °C. O pH de todas as soluções foi então corrigido com solução aquosa de NH_4OH 30%, até que se obtivesse o $\text{pH} \approx 6$. Após esta etapa, os citratos são misturados em temperatura ambiente, seguindo a estequiometria desejada. Então a temperatura é aumentada para 110 °C, para a evaporação de água, e ajuste da viscosidade.

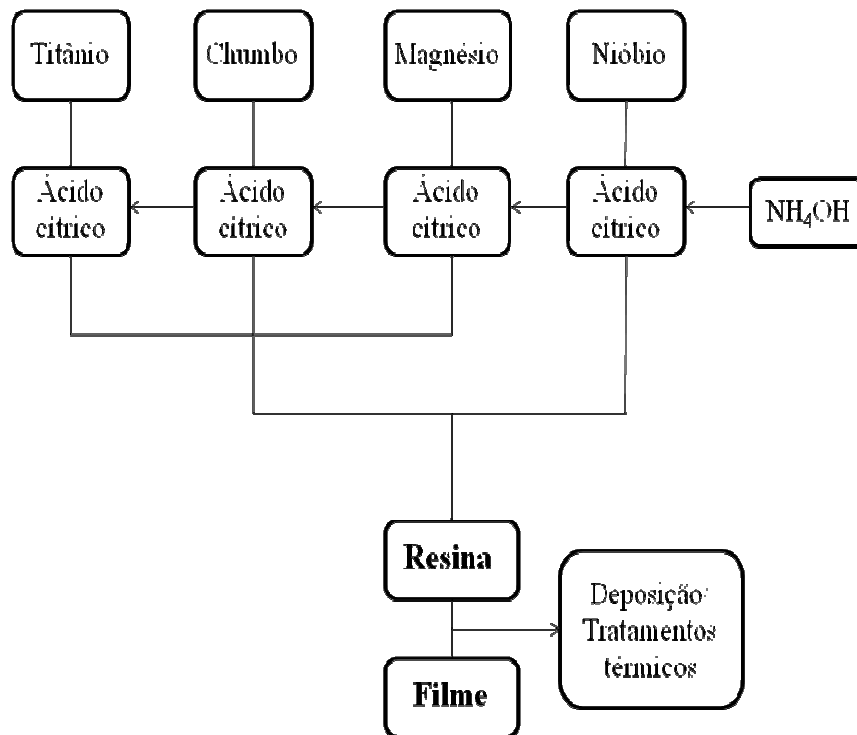


Figura 12: Fluxograma representando a nova metodologia empregada: rota dos citratos.

A tabela abaixo faz um resumo das amostras relacionando-as com a rota de síntese e o tipo de tratamento térmico recebido.

Tabela 1: Resumo das amostras produzidas a partir das modificações da rota única de reação.

Rotas	Amostra	Características	Tratamento térmico
Rota I	R1	Polímero modificado; Razão polímero:metal 98:2 Razão ácido cítrico:etilenoglicol 50:50 Correção do pH: etileno diamina; Estequiométrica.	700 °C/ 1 hora; Rampa 5 °C/ min
	R2	Polímero modificado; Razão polímero:metal 98:2 Razão ácido cítrico:etilenoglicol 50:50 Correção do pH: etileno diamina; 100% de excesso de MgO; 100% de excesso de PbO.	700 °C/ 1 hora; Rampa 5 °C/ min
	R3	Polímero modificado; Razão polímero:metal 98:2 Razão ácido cítrico:etilenoglicol 50:50 Correção do pH: etileno diamina; 200% de excesso de MgO; 200% de excesso de PbO.	700 °C/ 1 hora; Rampa 5 °C/ min
	R4	Razão polímero:metal 98:2 Razão ácido cítrico:etilenoglicol 20:80 Correção do pH: etileno diamina; 200% de MgO; 200% de PbO.	700 °C/ 1 hora; Rampa 5 °C/ min
Rota II	R5	Modificação da Rota; Razão polímero:metal 98:2 Razão ácido cítrico:etilenoglicol 50:50 Correção do pH: NH ₄ OH; Estequiométrica.	700 °C/ 1 hora; 700 °C/ 5 min; 700 °C/ 3 min 700 °C/ 1 min Rampa 5 °C/ min
	R6	Modificação da Rota; Razão polímero:metal 98:2 Razão ácido cítrico:etilenoglicol 50:50 Correção do pH: NH ₄ OH; Excesso de Nb (100%); Excesso de etilenoglicol (20%).	700 °C/ 1 hora; Rampa 5 °C/ min
Rota III	R7	Rota dos citratos; Razão polímero:metal 98:2 Razão ácido cítrico:etilenoglicol 50:50 Correção do pH: NH ₄ OH; Estequiométrica.	700 °C/ 1 hora; Rampa 5 °C/ min.

4.5 Rota IV: Polietileno glicol (PEG200)

Encontrada como uma rota alternativa algumas tentativas de implantação desta para a síntese de filmes de PMN-PT foram realizadas. A partir do procedimento relatado pela literatura, tentou-se realizar a síntese de filmes finos de PMN. Os seguintes passos de reação foram adotados:

Formação das soluções precursoras:

- Solução de Pb: 0,5832 g de acetato de chumbo foi dissolvido em 10 mL de metoxietanol, a 110°C por 3 horas.
- Solução de Mg: 1,3133 g de nitrato de magnésio foi dissolvido em 10 mL de metoxietanol, a 110°C por 3 horas.
- Solução de Nb: 0,253 g de complexo amoniacal de nióbio foi dissolvido no sistema:

- Metoxietanol, 110°C/ 3 horas
- Acetilacetona, 110°C/ 3 horas
- Acetona, 110°C/ 3 horas
- Álcool isopropílico, 110°C/ 3 horas
- Água, 110°C/ 3 horas

Após esta etapa de dissolução, as soluções de Pb, Mg e Nb foram misturadas, de acordo com a estequiometria. Então, a temperatura ambiente, alguns mL de acetilacetona foram adicionados ao sistema, sob agitação. Por último 0,5 mL PEG foi adicionado ao sistema, deixado por 3 horas sob agitação.

4.6 Deposição dos filmes finos

Os filmes finos a partir das resinas poliméricas foram obtidos através da deposição destas sobre substratos de Si(100), previamente livre de gorduras e impurezas quaisquer que possam contaminar o filme final. O procedimento adotado para a limpeza dos substratos foi o seguinte:

- Em um béquer foram colocados os substratos com uma solução de 1:1 de água deionizada e detergente neutro, e este béquer foi aquecido a 90°C por 40 minutos;
- Os substratos foram cuidadosamente lavados em água deionizada abundantemente, para retirar por completo os restos de detergente.
- Em um béquer com água deionizada foram colocados os substratos limpos que receberam um banho de ultra-som por 15 minutos. Todo este procedimento foi repetido por quatro vezes.

A resina foi depositada utilizando-se a técnica de *spin coating* (que consiste na deposição através de um aparato que tem uma rampa de rotação crescente linear, permanência de 40s na rotação máxima, 5000 rpm, e posterior queda na velocidade de rotação). Quando depositados os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em um aquecedor (150°C), e posteriormente foram colocados dentro do forno para o tratamento térmico para a retirada de material orgânico, a 400°C por 12 horas, com rampa de aquecimento de 5°C/ min. Foram feitas três deposições nos filmes, e a cada deposição foi realizado o mesmo procedimento descrito. Após o tratamento térmico da 3ª deposição, o processo de cristalização foi então realizado. Os filmes foram submetidos ao tratamento térmico que consistiu em uma rampa de aquecimento de 5°C/min, e permanência na temperatura de 700°C por 1 hora (para evitar uma grande volatilização dos metais).

4.7 Caracterização das amostras

4.7.1 Espectroscopia no infravermelho

A Radiação eletromagnética é uma combinação de um campo elétrico e de um campo magnético que se propagam através do espaço transportando energia. O **espectro eletromagnético** é o intervalo completo da radiação eletromagnética, que contém desde as ondas de rádio, as microondas, o infravermelho, a luz visível, os

raios ultravioleta, os raios X, até a radiação gama. E a radiação eletromagnética interage com a matéria de acordo com a sua frequência, por exemplo:

- Raios-X: transições eletrônicas interiores;
- Ultravioleta: transições eletrônicas externas;
- Infravermelha: vibrações e rotações moleculares:
 - Infravermelho próximo e médio: vibrações moleculares;
 - Infravermelho longínquo: rotações moleculares.

A **radiação infravermelha (IV)** é uma radiação não ionizante na porção invisível do espectro eletromagnético que está próxima ao comprimento de onda do vermelho na região visível do espectro eletromagnético.

Técnicas espectroscópicas são muito importantes na compreensão da estrutura da matéria. Pois fornecem informações sobre estrutura molecular e atômica, na forma de espectros, resultantes da interação da radiação com o material. A técnica de espectroscopia no infravermelho é baseada na vibração dos átomos de uma molécula. Um espectro de infravermelho é obtido pela passagem de radiação através de uma amostra, e determina qual a fração da radiação incidente é absorvida numa determinada frequência. Na fig... pode ser observado um esquema do aparato utilizado para realizar as análises de espectroscopia no infravermelho ²⁷,
28.

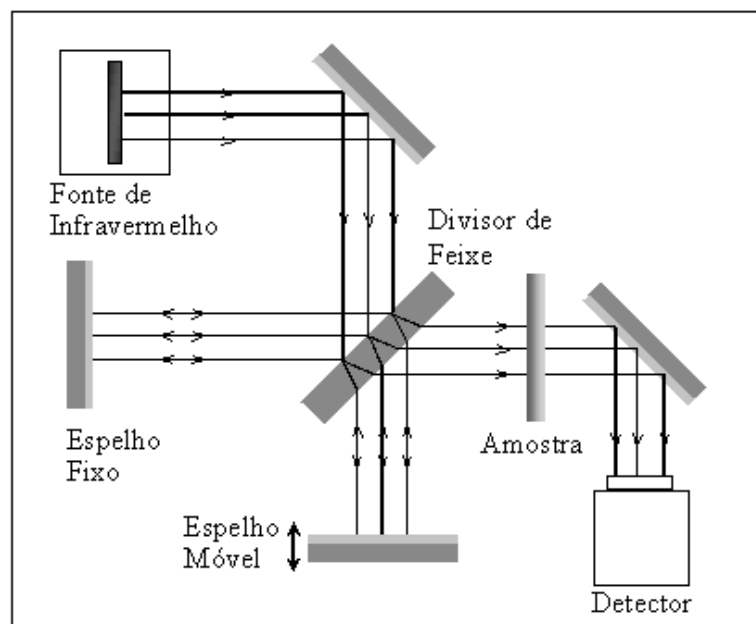


Figura 13 : Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho ²⁹.

Assume-se que a molécula esteja em seu estado fundamental de energia. E que quando é atingida por uma radiação, que esteja na mesma frequência de sua vibração, esta molécula absorva esta “energia quantizada”, e é excitada a um nível maior de energia. Assim como a molécula ganha esta energia, quando retorna ao seu estado fundamental, esta energia é liberada.

As moléculas podem ser consideradas como sistemas de massas unidas por ligações químicas. Os átomos de uma mesma molécula podem se mover um em relação ao outro, variando o comprimento de ligação que é o modo de vibração *stretching*, ou variando o ângulo, com um átomo se movendo em outro plano que é o modo de vibração *bending*.

Para moléculas diatômicas só é possível o modo de vibração *stretching* (variação no comprimento das ligações). Para moléculas poliatômicas são possíveis:

- $3N-5$ modos de vibração para moléculas lineares;
- $3N-6$ modos de vibração para moléculas não lineares.

(N= número de átomos da molécula)

A molécula somente absorverá radiação, se esta for igual a frequência de um dos modos normais de vibração da molécula, isto significa, que a uma determinada frequência o movimento vibracional de uma parte da molécula será alterado, enquanto que o resto da molécula não será afetado.

É uma técnica sensível a presença de grupos funcionais em uma amostra. O espectro gerado é uma medida da intensidade da radiação infravermelha transmitida *versus* o número de onda. Esta técnica apresenta diversas vantagens que fundamentam seu uso, como por exemplo, possibilitar análise de amostras sólidas, líquidas, gasosas, semi-sólidas e polímeros. As posições dos picos, as intensidades, larguras e a forma do espectro fornecem informações importantes na análise da amostra. Destaca-se por ser uma técnica fácil e suas análises tomarem pouco tempo, e mesmo assim ser uma técnica muito sensível. O espectro no infravermelho compreende três regiões:

- Infravermelho próximo: $1400-4000\text{ cm}^{-1}$
- Infravermelho médio: $4000-400\text{ cm}^{-1}$
- Infravermelho longínquo: $400-4\text{ cm}^{-1}$

A maioria das moléculas absorve na região do infravermelho médio. Quando a radiação infravermelha é incidida na matéria, e a frequência desta radiação é a mesma da vibração do composto, esta é absorvida causando a variação da vibração das ligações químicas nas moléculas. A presença de ligações químicas na amostra é a principal condição para que ocorra a absorção da radiação infravermelha. Enquanto que uma parte da molécula pode absorver esta radiação, outra parte continua intacta. Segundo este princípio, grupos funcionais absorvem a radiação na mesma região do espectro indiferente do restante da molécula, por exemplo, o estiramento do grupo carbonil C=O absorve sempre em torno de 1700 cm^{-1} em qualquer tipo de molécula qual esteja ligado ³⁰.

O espectro de infravermelho médio pode ser dividido em quatro regiões e a natureza do grupo funcional pode geralmente ser determinada pela região na qual está localizado:

- $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$: Região de estiramento X – H (O-H; N-H; C-H; etc)
- $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$: Região ligação tripla (C≡C; C≡N)
- $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$: Região de ligação dupla (C=C; C=O; C=N)
- $1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$: Região de impressão digital (região na qual acontecem

vibrações relacionadas ao esqueleto da molécula; stretching: C–C; bending: C–H).

A técnica de espectroscopia de infravermelho é muito utilizada na área de química orgânica, por auxiliar na identificação dos compostos orgânicos, através da identificação das vibrações correspondentes a cada grupo funcional.

O uso da espectroscopia de infravermelho como ferramenta para identificação de compostos inorgânicos somente se tornou viável com o desenvolvimento dos equipamentos que passaram a incluir as regiões abaixo de 600cm^{-1} , pois muitos compostos inorgânicos simples não absorvem na região de $4000\text{--}600\text{cm}^{-1}$, a maioria absorve abaixo disto. As vibrações de grupos poliatômicos inorgânicos (sólidos cristalinos) ocorrem na região de $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$. Vibrações estruturais podem ocorrer em cerca de 600cm^{-1} , porém são mais comuns abaixo de 300cm^{-1} . Estas vibrações são únicas para compostos cristalinos e são importantes impressões digitais na identificação destes compostos, podem ser correlacionadas com as estruturas cristalinas e suas séries isomorfas. Formas cristalinas diferentes do mesmo composto mostram diferentes vibrações estruturais, assim como diferenças espectrais para mais altas frequências na região onde as vibrações fundamentais ocorrem ³¹.

O objetivo do uso desta técnica para a análise foi observar a cinética de cristalização do pó formado a partir da resina polimérica. A resina polimérica foi dividida em diversas alíquotas e cada uma foi submetida a um tratamento térmico. As temperaturas variaram desde 25 °C até 700 °C, por 2 horas em forno, com rampa de aquecimento de 5 °C/min. Para a análise das amostras da resina por espectroscopia no infravermelho foi utilizado um espectrômetro Nicolet Nexus 670 FT-IR. Amostras de resina com cerca de 5 mg foram dispersas em 150 mg de KBr, homogeneizadas e prensadas na forma de discos. Foram analisadas na faixa espectral de 4000 - 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizado *beam splitter* de KBr, com velocidade de 0,6329 e 64 varreduras.

4.7.2 Difração de Raios-X

Descoberta em 1895 por Roetgen, os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética, da mesma natureza da luz, e de comprimento de onda muito curto (da ordem de 10^{-8}cm , ou angstrom, Å), que interagem com a matéria, e em 1912 foi utilizado ao fenômeno de difração de raios-x como importante ferramenta para a investigação da estrutura da matéria, principalmente de cristais.

Esse tipo de radiação eletromagnética é emitida por uma desaceleração brusca de uma partícula eletricamente carregada. Elétrons são utilizados com este propósito, a radiação produzida em um tubo de raios-x que contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. Uma alta voltagem é mantida de um eletrodo a outro, e rapidamente arremessam os elétrons em direção ao ânodo, ou alvo, no qual eles colidem com uma grande velocidade, os raios-x são produzidos neste ponto de impacto, e são irradiados em todas as direções.

O conhecimento referente aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos é resultado de investigações feitas através da Difração de Raios-x (DRX), que é muito eficiente e amplamente explorada na elucidação de estruturas cristalinas. Para a análise de cristais são utilizados feixes de raios-x, com comprimentos de onda bem determinados. Como este comprimento de onda é da ordem do espaçamento interatômico, os átomos numa amostra funcionam como obstáculos para a radiação.

Uma amostra cristalina tem em sua estrutura um arranjo atômico (celas unitárias) repetitivo ao longo da amostra. A interação da radiação com esta amostra causa o fenômeno de difração, então, a medida dos ângulos destes raios difratados pode ser utilizada para elucidar a distância dos átomos nos cristais, ou seja, sua estrutura.

A difração ocorre principalmente por causa da existência de interações entre as fases de duas ou mais ondas. Quando há essa interação, nota-se que diferenças nos passos das ondas, produzem mudanças na amplitude das mesmas, e diferenças no comprimento do passo levam a diferença na fase. Como pode ser observado na Figura 14, os raios-x incidentes, são difratados pelo cristal. Um raio difratado pode ser definido como um raio composto de uma variedade de raios espalhados que reforçam um ao outro.

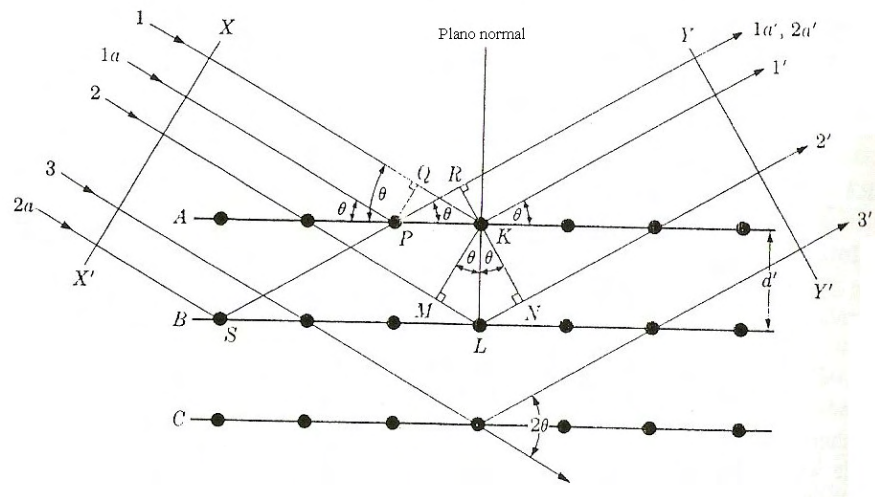


Figura 14: Esquema da difração de raios-x por um cristal ³².

É incidido um feixe de raios-X sobre um conjunto de planos atômicos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração, isto ocorrerá se, a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Equação 11})$$

Conhecida como Lei de Bragg, esta equação relaciona os ângulos de difração com as medidas interplanares e com os comprimentos de ondas de raios-x, onde λ é o comprimento de onda, e n é a ordem de reflexão, que pode ser qualquer inteiro

(1,2,3,...) consistente com $\sin\theta$ não excedendo a unidade. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência não será construtiva, fornecendo um feixe difratado de muito baixa intensidade. Pela incidência de um feixe de raios-x com comprimento de onda bem definido, λ , e através das medidas dos ângulos, θ , podem ser determinados os espaçamentos interplanares, d , de vários planos em um cristal: isto é a análise estrutural^{32, 33}.

Esta análise foi realizada com o intuito de verificar a formação da fase cristalina. As análises foram realizadas utilizando-se difratômetro de raios-X modelo Shimadzu, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e modo contínuo com velocidade de varredura de $0,5^\circ / \text{min}$ e com passos de $0,02^\circ$.

5 Resultados e Discussões

Como o objetivo traçado para o projeto era a síntese do material PMN-PT pelo método dos precursores óxidos, um estudo sistemático abordando diferentes caminhos foi realizado para que se pudesse compreender melhor a proposta do estudo. Primeiramente a dissolução da cerâmica de PMN-PT foi proposta. Também, a utilização de óxidos dos metais como precursores como alternativa para a síntese foi realizada. Por fim, modificações nas rotas de síntese das resinas poliméricas foram executadas. Neste Capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos com cada etapa do projeto.

5.1 Estudo dos precursores

O primeiro desafio encontrado para a síntese foi obter uma solução com todos os cátions, a partir da dissolução da cerâmica de PMN-PT em meio ácido, sob aquecimento e agitação. Com a utilização de solução aquosa de HNO_3 10% sob a temperatura de 60°C , não foi possível sua dissolução, tampouco com solução concentrada de HNO_3 . Posteriormente, foi implementado o uso de solução aquosa de HCl 50%, sob aquecimento de 100°C e agitação, contudo, sem sucesso na dissolução. Também com o uso de HCl concentrado e agitação, não foi possível. Porém, resultados mais positivos foram conseguidos com o emprego do sistema de refluxo na dissolução do pó da cerâmica com HCl concentrado a temperatura de 110°C . A partir desta solução estoque, diversas tentativas de síntese da resina polimérica foram realizadas, mas, a tarefa de alcançar a estabilidade desta não produziu o êxito previsto inicialmente.

Com isso, foi necessário que uma nova maneira de realizar a síntese fosse buscada. Nesta, os óxidos metálicos são utilizados como principais precursores na formação da resina polimérica. Um estudo sistemático de seu comportamento

perante algumas temperaturas foi realizado, com o objetivo de que estas informações pudessem auxiliar no desenvolvimento do projeto.

Como o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um composto insolúvel em meio ácido ou básico, para realizar a síntese da resina polimérica foi utilizado o complexo amoniacal ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como fonte de nióbio. Este composto é solúvel em água e também em todos os ácidos utilizados experimentalmente (HCl , HNO_3 e H_2SO_4). Para observar a influência do tratamento térmico neste composto, foram preparadas quatro amostras de complexo amoniacal para análise por espectroscopia no infravermelho:

- Amostra armazenada em estufa a 100°C / 12 horas;
- Amostra armazenada no frasco de reagente.
- Amostra do frasco de reagente calcinada a 700°C /12 horas;
- Amostra armazenada em estufa a 100°C /12 horas e posteriormente calcinada a 700°C / 12 horas;

Na Figura 15 observa-se o espectro no infravermelho obtido a partir da análise das amostras de complexo amoniacal coletadas: (a) diretamente do frasco de reagente e (b) tratada previamente a 100°C por 12 horas. Nesta figura estão identificadas as principais bandas de absorção do composto.

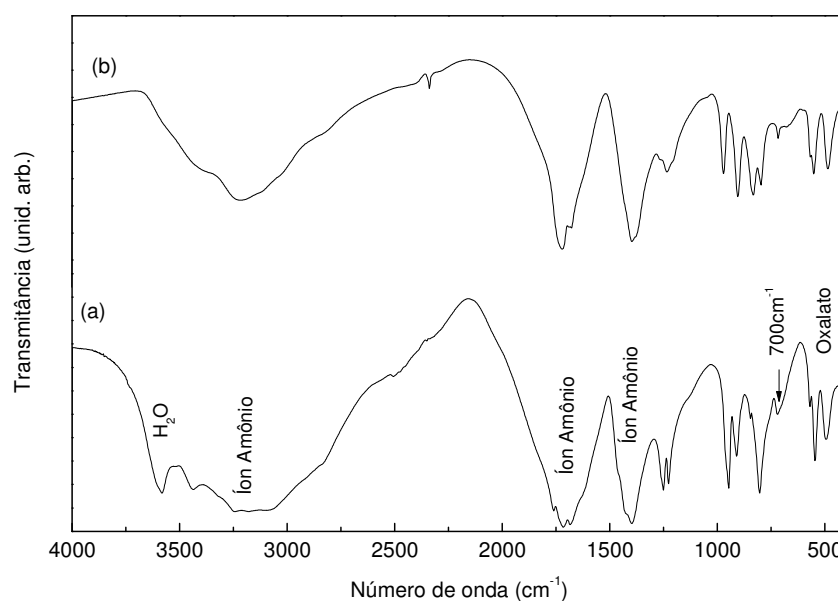


Figura 15: Espectro no infravermelho: (a) complexo amoniacal diretamente do frasco, (b) complexo amoniacal tratado termicamente a 100°C /12 horas.

Como pode ser observado na Figura 15 a existência de um ombro discreto em torno de 700 cm^{-1} , que pode estar associado às vibrações de Nb-O, no intervalo espectral de $500 - 900\text{ cm}^{-1}$ onde ocorrem as vibrações características do composto Nb_2O_5 .

Como pode ser observado na Figura 16, após receber o tratamento térmico a $700^\circ\text{C}/12$ horas, a parte orgânica do complexo amoniacal é degradada, restando apenas o óxido de nióbio, indiferente do tratamento térmico recebido antes do processo de calcinação. Como o metal tem uma valência que varia entre (+II), (+III) e (+V), forma óxidos de composições não estequiométricas, portanto as vibrações observadas nesta banda ($500-900\text{ cm}^{-1}$) podem estar associadas às vibrações das espécies: NbO , Nb_2O_3 e Nb_2O_5 .

Um rigoroso controle estequiométrico é requerido para a síntese da resina precursora. Para isto, é importante que a composição do reagente utilizado seja também criteriosa. Observa-se uma diferença entre a quantidade de Nb_2O_5 formada a partir das duas amostras (armazenada em estufa e a temperatura ambiente), obtendo-se respectivamente 37% e 28% em massa.

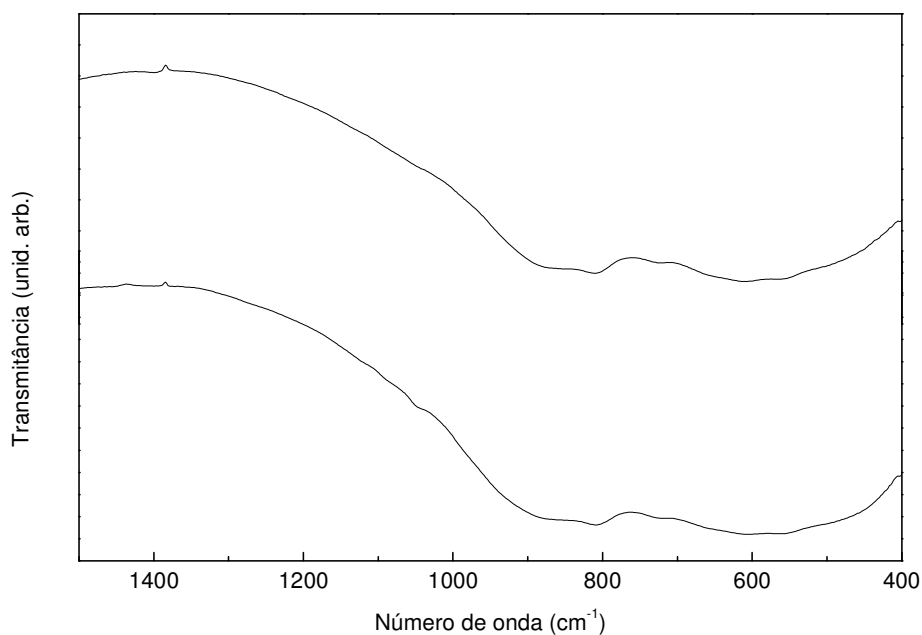


Figura 16: Espectro no infravermelho do precursor complexo amoniacal após o processo de tratamento térmico: (a) coletado diretamente do frasco de reagente, (b) tratado termicamente a $100^\circ\text{C}/12$ horas.

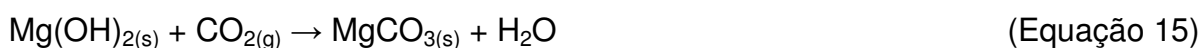
Uma análise similar foi realizada com o reagente MgO, para observar o comportamento do precursor mediante os tratamentos térmicos, foram preparadas as seguintes amostras:

- Amostra analisada do frasco de reagente;
- Amostra calcinada a 700 °C/12 horas.

Os espectros destas análises, bem como a indicação das principais bandas de absorção, são mostrados na Figura 17. Para a amostra de MgO obtida diretamente do frasco, observa-se uma banda de absorção bem definida em torno de 480 cm⁻¹, um ombro em torno de 600 cm⁻¹ que são absorções características estruturais do óxido. Também é observada uma banda com centro em 1500 cm⁻¹, e uma banda em 3680 cm⁻¹ devido à capacidade que o óxido de magnésio tem de absorver água tornando-se hidróxido de magnésio, através da reação:



Ainda pode reagir com água e com CO₂ formando carbonato de magnésio:



Após o período de calcinação, foi observada uma perda de cerca de 30% em massa da amostra, que pode indicar uma possível perda de água. Esta suposição corrobora a mudança significativa na intensidade da banda em torno de 3680 cm⁻¹. Este resultado reforça a necessidade de um rigoroso controle da umidade com o precursor MgO, em particular.

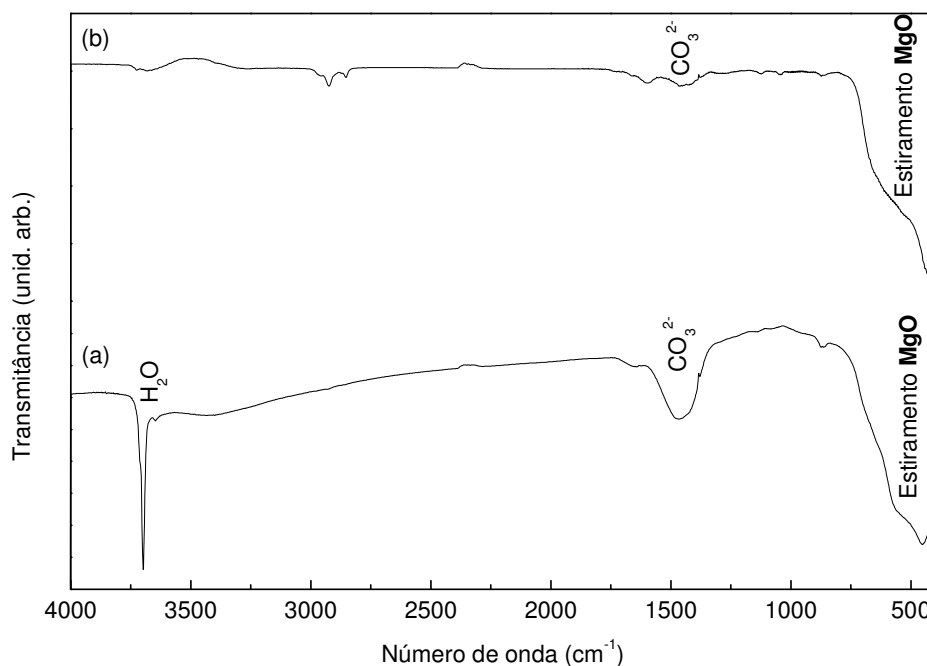


Figura 17: Espectro no infravermelho do precursor óxido de magnésio: (a) coletado do frasco e (b) calcinado a 700°C/12 horas.

As análises com o óxido de chumbo foram realizadas utilizando-se duas amostras, preparadas da seguinte forma:

- Amostra retirada do frasco de reagente;
- Amostra calcinada a 700°C/12 horas.

A Figura 18 ilustra os espectros no infravermelho para as amostras de PbO sem o tratamento térmico e a calcinada. Ambos os espectros são caracterizados por uma banda de absorção em torno de 550 cm^{-1} . Contudo, a mudança ocorrida com a largura das bandas de absorção de um espectro para o outro, somada ao fato de uma alteração na coloração do pó após a calcinação (de alaranjado para amarelado), pode indicar que ocorreu uma mudança na estrutura, de fase tetragonal para ortorrômbica ³⁶.

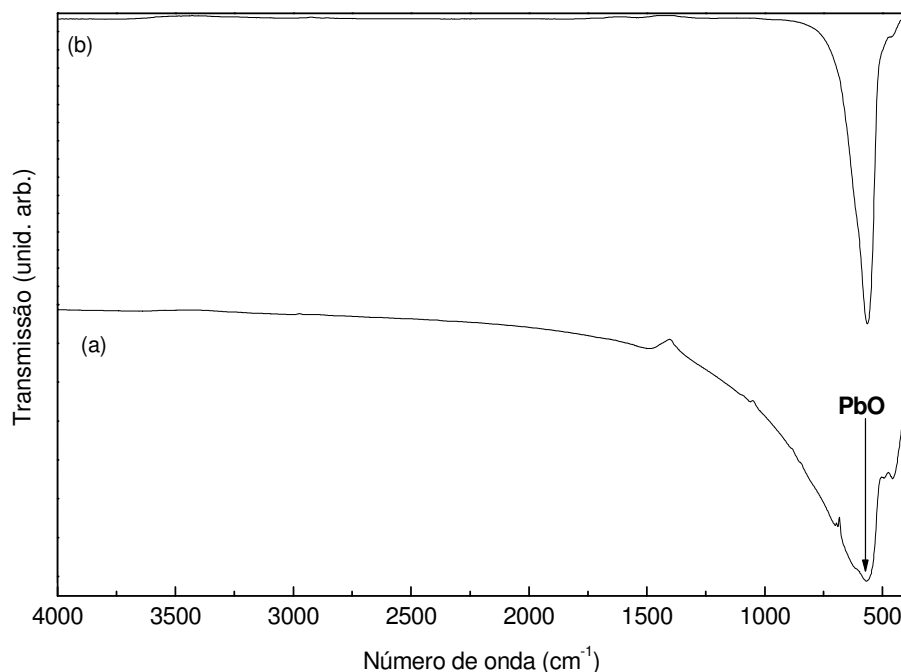


Figura 18: Espectro no infravermelho do precursor óxido de chumbo: (a) coletado do frasco do reagente e (b) calcinado a 700°C/12 horas.

A instabilidade do precursor tetraisopropilortotitanato é perceptível através da formação de cristais no frasco do reagente. Sua hidrólise, e sua sensibilidade à luz causam sua decomposição em condições ambiente. Duas amostras dos cristais que se formaram ao fundo do frasco de reagente foram preparadas:

- Cristais armazenados em estufa a 100°C/ 12 horas;
- Cristais calcinados a 700°C/ 12 horas.

Como pode ser observado na Figura 19, os espectros das duas amostras mostram o estiramento dos grupos hidroxilas (3400 cm^{-1}), a presença de grupos carbonatos (1600 cm^{-1}) e a presença do óxido de Titânio TiO_2 , pode ser indicada pela vibração correspondente a 700 cm^{-1} .

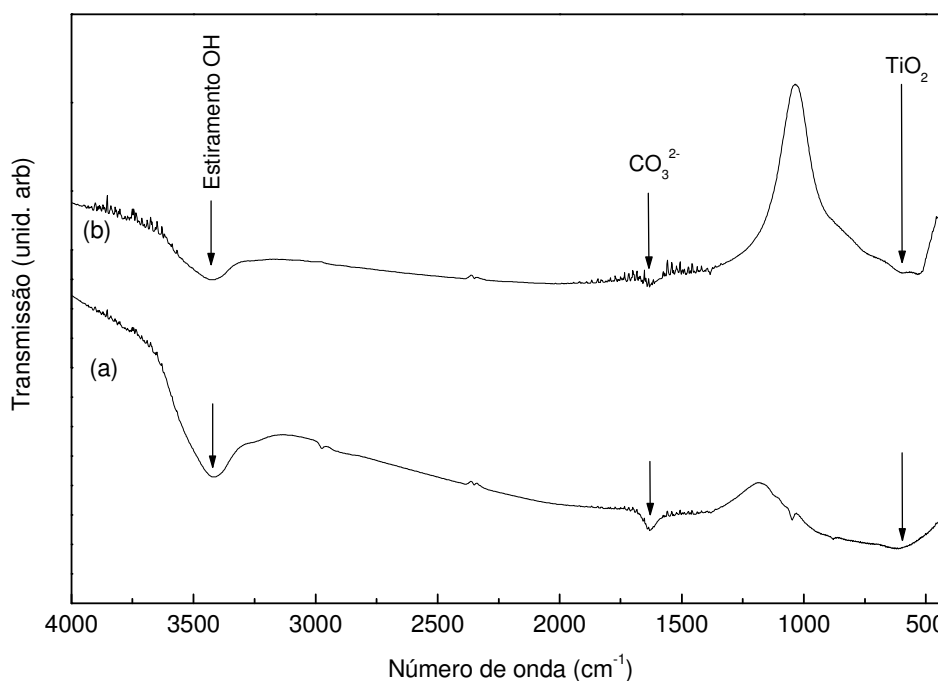


Figura 19: Espectro no infravermelho dos cristais formados pelo precursor tetraisopropil ortotitanato (a) tratados termicamente a 100 °C/ 12 horas e (b) calcinados a 700 °C/ 12 horas.

5.2 Estudo das resinas poliméricas

Da resina polimérica obtida através da Rota I de reação (utilizada para confecção da amostra de filme fino PMN-PT1) foram separadas diversas alíquotas, cada uma submetida a um tratamento térmico diferente. Cada uma dessas amostras foi analisada utilizando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho. Este estudo sistemático, de suma importância, foi realizado para compreender melhor os fenômenos envolvidos no processo de cristalização dos filmes, através de uma analogia com o que acontece no pó formado. Para a análise dos espectros obtidos foram utilizados como referências principais os Handbooks: “Handbook Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, 4-Volume Set, Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm⁻¹)”³¹ e “Handbook of Vibrational Spectroscopy, volume 3, Sample Characterization and Spectral Data Processing”³⁰, além de outros textos que serviram de apoio^{27, 28}.

A Figura 20 ilustra o espectro no infravermelho de uma resina polimérica (PMN-PT1) preparada com os seguintes parâmetros:

- Composição $0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,35\text{PbTiO}_3$
- Razão polímero:metal de 98:02, em percentual de massa
- Razão ácido cítrico:etilenoglicol 20:80, em percentual em massa
- Excesso de 15% em massa de chumbo

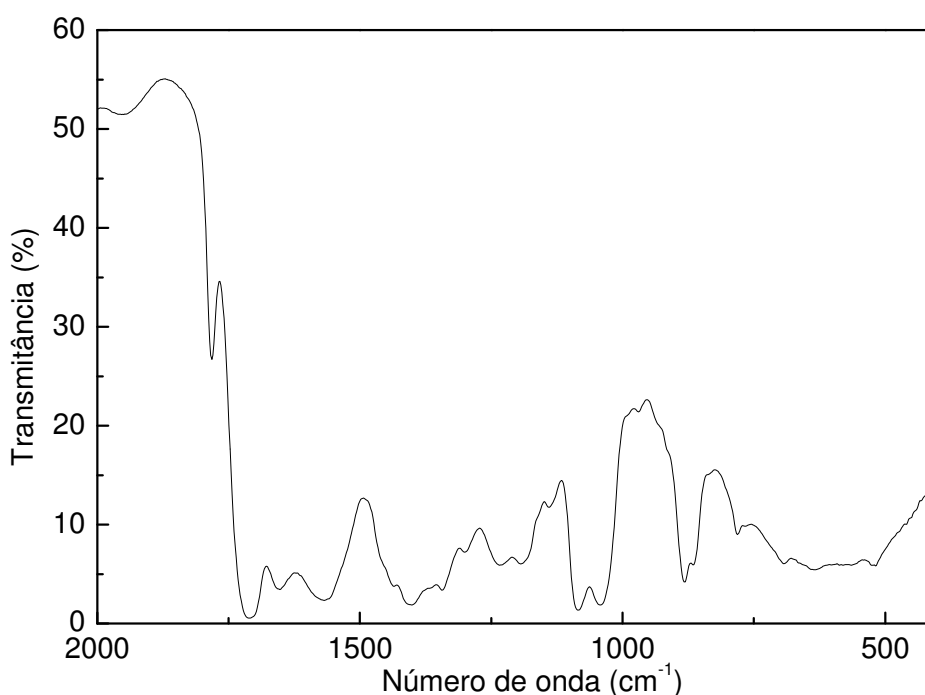


Figura 20: Espectro no infravermelho da resina polimérica a temperatura ambiente.

Através da análise das principais bandas do espectro apresentado na Figura 20, pode-se confirmar a presença de ácidos carboxílicos (vibrações referentes às bandas 1650 cm^{-1} , 1430 cm^{-1}), ésteres (1720 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1140 cm^{-1}), presença de alcoóis (1340 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 1050 cm^{-1}), amidas (1650 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1295 cm^{-1}), algumas bandas de absorção referentes ao etilenoglicol (880 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 520 cm^{-1}). A formação dos quelatos entre os íons metálicos ($\text{M}=\text{Pb}$, Mg , Nb e Ti) e o ácido cítrico dissociado foi confirmada através da presença da banda de absorção em 1560 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} . A

Tabela 2 discrimina as bandas de absorção com suas respectivas espécies, associando ao tipo de vibração ocorrido.

Tabela 2: Descrição das bandas de absorção presentes no espectro no infravermelho da resina polimérica PMN-PT1 não tratada termicamente.

Número de onda	Espécie	Tipo de vibração
1780cm ⁻¹	Lactonas	Estiramento C=O
1720 cm ⁻¹	Ésteres	Estiramento C=O
1650 cm ⁻¹	Ácido carboxílico ou amidas primárias	Estiramento C=O
1560 cm ⁻¹	Sais de ácidos carboxílicos	Estiramento assimétrico COO-
1430 cm ⁻¹	Ácido carboxílico, OH do etileno glicol ou amida	Estiramento OH
1400 cm ⁻¹	Sais de ácidos carboxílicos	Estiramento assimétrico COO-
1340 cm ⁻¹	Álcool terciário	Estiramento OH
1220 cm ⁻¹	Éster, lactonas	Estiramento assimétrico C-O-C
1185 cm ⁻¹	Álcoois terciários	Estiramento C-O
1140 cm ⁻¹	Éster, lactonas ou alcoóis terciários	Estiramento assimétrico C-O-C
1090 cm ⁻¹	Álcool ou anidrido	Estiramento OH
1050 cm ⁻¹	Álcool primário	Estiramento OH
880 cm ⁻¹ , 860 cm ⁻¹ , 690 cm ⁻¹ , 630 cm ⁻¹ , 520 cm ⁻¹	Etileno glicol	Deformação do H ligado a C-O

Fonte: *Handbook Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts Handbook of Vibrational Spectroscopy*

Como mencionado anteriormente, a resina polimérica fornada a partir do método Pechini é um poliéster, resultado das reações de condensação que ocorrem entre os quelatos formados (ácido cítrico e metal) e o poliálcool (etilenoglicol). Para a preparação da resina polimérica pela rota empregada, a adição de etilenodiamina ao sistema reacional foi necessária, afim de ajustar o pH da solução, e assim proporcionar uma maior estabilidade para a resina polimérica. Esta adição acarretou na introdução de grupos aminas (NH₂) no sistema, causando uma competição com os grupos hidroxilas (OH⁻) para a ligação com os grupos carboxílicos (COO⁻), devido principalmente às suas diferentes basicidades. O resultado disto é a formação de uma mistura de polímeros (poliéster e poliamida) conforme o esquema que está representado na Figura 21.

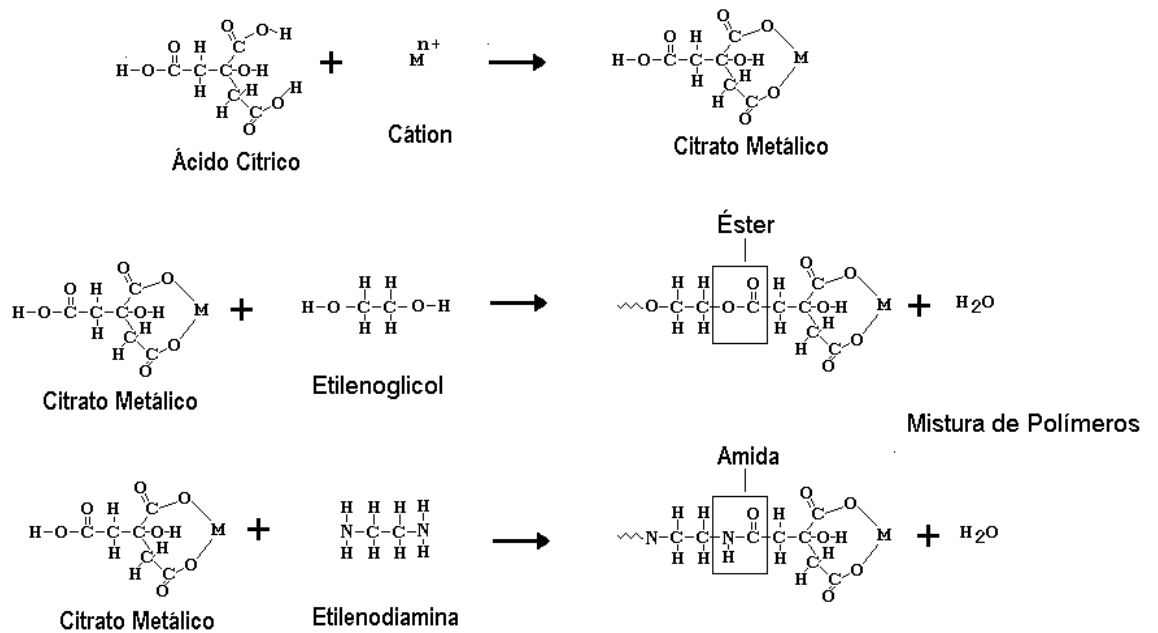


Figura 21: Proposta de reações que podem ocorrer durante o desenvolvimento do Método dos Precursores Óxidos³⁴ para a obtenção das resinas poliméricas.

Para fins de comparação, uma resina polimérica padrão foi sintetizada, sem a incorporação dos metais e de etilenodiamina, e submetida à análise por infravermelho, visando traçar as principais diferenças entre esta e a amostra PMN-PT1. Seu espectro no infravermelho obtido está ilustrado na Figura 22, acima, juntamente ao da PMN-PT1 facilitando assim sua comparação.

Primeiramente na Figura 22 (b) observa-se a ausência da banda de absorção em torno de 1560 cm^{-1} , indicando que não houve a formação dos quelatos entre os ácidos carboxílicos e os metais em solução. Também a ausência dos grupos amidas, caracterizados pela banda 1650 cm^{-1} , que era incorporado à resina através da ligação com o etilenodiamina. Pode ser observada na Tabela 3 a descrição das bandas presentes na resina sem íons metálicos.

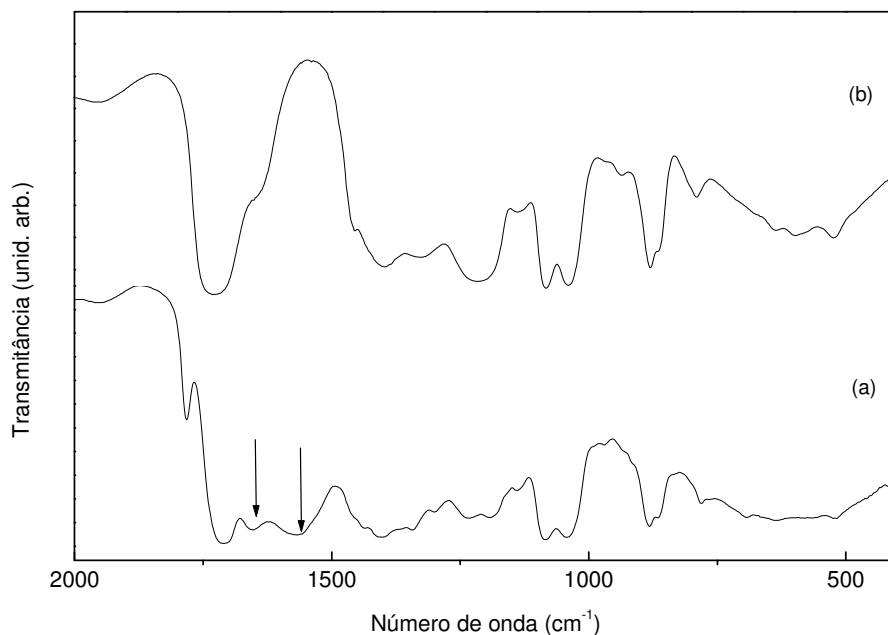


Figura 22: Comparação dos espectros no infravermelho da (a) PMN-PT1 e (b) resina polimérica de ácido cítrico e etilenoglicol (sem a adição de íons metálicos).

Tabela 3: Descrição das bandas de absorção presentes na resina polimérica de etileno glicol e ácido cítrico.

Número de onda	Espécie	Tipo de vibração
1730cm ⁻¹	Ésteres	Estiramento C=O
1402cm ⁻¹ , 880cm ⁻¹ , 860 cm ⁻¹ , 640 cm ⁻¹ , 600 cm ⁻¹ , 520 cm ⁻¹	Etilenoglicol	Estiramento OH
1330 cm ⁻¹ , 1210 cm ⁻¹ , 1080 cm ⁻¹	C-OH em álcoois secundários, terciários	Estiramento C-O
1040 cm ⁻¹	Alcoóis primários	Estiramento C-O
930 cm ⁻¹	Ácidos carboxílicos	Deformação do H ligado a C-O
790 cm ⁻¹	Alcoóis	Estiramento C-OH

Fonte: *Handbook Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts Handbook of Vibrational Spectroscopy*

A Figura 23 apresenta o espectro no infravermelho da resina polimérica PMN-PT1, tratada termicamente a 100°C/2 horas. As frequências de absorção entre 400 cm⁻¹ - 2000 cm⁻¹ são indicadas nesta figura e a Tabela 4 discrimina as espécies vibracionais relacionadas a cada uma, com os respectivos tipos de vibração.

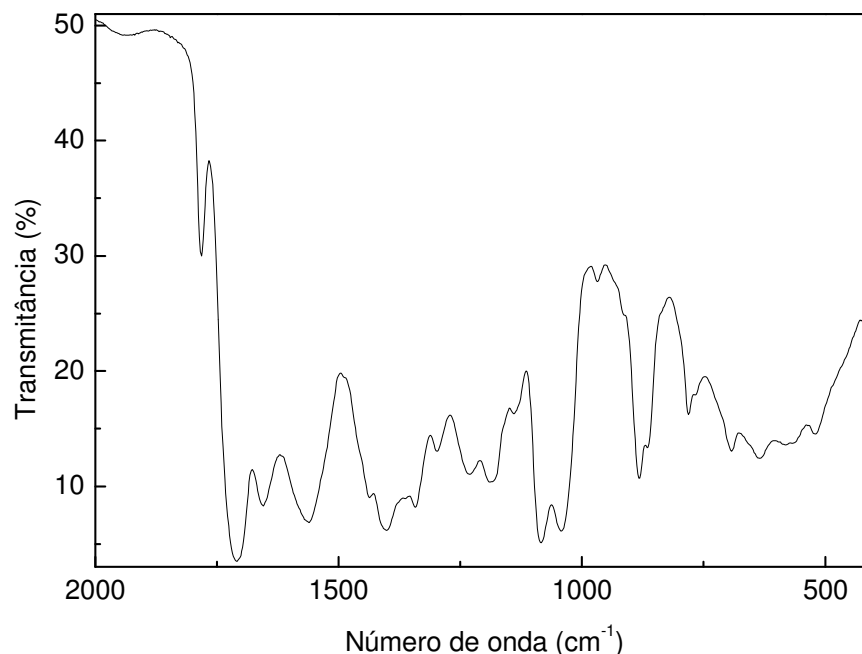


Figura 23: Espectro no infravermelho da resina polimérica submetida a tratamento térmico a 100°C/2 horas.

Tabela 4: Descrição das bandas de absorção correspondentes à análise da resina polimérica submetida a tratamento térmico a 100°C/2 horas.

Número de onda	Espécie	Tipo de vibração
1780cm ⁻¹	Lactonas	Estiramento C=O
1720 cm ⁻¹	Ésteres	Estiramento C=O
1650 cm ⁻¹	Ácido carboxílico ou amidas primárias	Estiramento C=O
1560 cm ⁻¹	Sais de ácidos carboxílicos	Estiramento assimétrico COO-
1430 cm ⁻¹	Ácido carboxílico, OH do etileno glicol ou amida	Estiramento C-O
1400 cm ⁻¹	Sais de ácidos carboxílicos	Estiramento assimétrico COO-
1340 cm ⁻¹	Álcool terciário	Estiramento OH
1220 cm ⁻¹	Éster, lactonas	Estiramento assimétrico C-O-C
1185 cm ⁻¹	Álcoois terciários	Estiramento C-O
1140 cm ⁻¹	Éster, lactonas ou alcoóis terciários	Estiramento assimétrico C-O-C
1090 cm ⁻¹	Álcool ou anidrido	Estiramento OH
1050 cm ⁻¹	Álcool primário	Estiramento OH
880 cm ⁻¹ , 860 cm ⁻¹ , 690 cm ⁻¹ , 630 cm ⁻¹ , 520 cm ⁻¹	Etilenoglicol	Deformação do H ligado a C-O

Fonte: Handbook Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts
Handbook of Vibrational Spectroscopy

A 100°C ocorre somente a eliminação de água da resina, por isto não foram observadas mudanças na sua composição em relação à amostra PMN-PT1-ambiente. Ao passo que na Figura 24 é observada uma mudança significativa das bandas de absorção da resina polimérica em relação às análises referentes às Figura 20 e Figura 23 (PMN-PT1-ambiente e PMN-PT1-100°C/2horas, respectivamente). As mudanças ocorridas nas bandas de absorção desta amostra (PMN-PT1-300°C/2 horas) são conseqüências, principalmente, das reações de decomposição do polímero que são favorecidas em temperaturas superiores a 300°C. A Tabela 5 faz um resumo das bandas de absorção observadas na Figura 24.

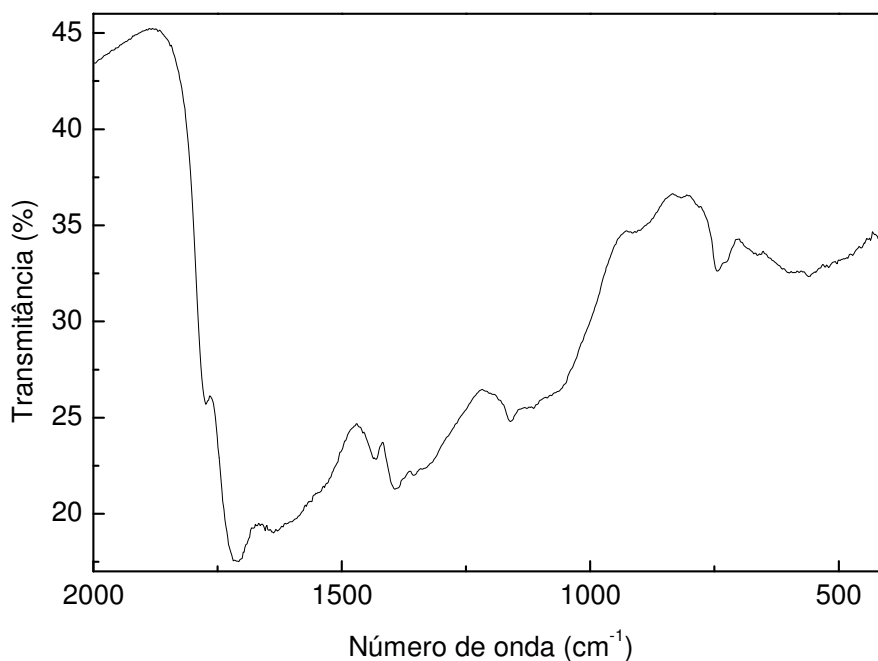


Figura 24: Espectro no infravermelho da resina polimérica submetida a tratamento térmico a 300°C/2 horas

Tabela 5: Descrição das bandas de absorção para a amostra de resina polimérica submetida a tratamento térmico a 300 °C/2 horas.

Número de onda	Espécies	Tipo de vibração
1780 cm ⁻¹	Lactonas	Estiramento C=O
1700 cm ⁻¹	Ácidos carboxílicos, cetonas	Estiramento C=O
1445 cm ⁻¹	Ácidos carboxílicos	Flexão no plano OH
1395 cm ⁻¹	Sais de ácidos carboxílicos	Estiramento simétrico COO-
1160 cm ⁻¹	Alcoóis	Estiramento C-O
740 cm ⁻¹	-(CH ₂) _n - em hidrocarbonetos	Rocking CH ₂

Fonte: *Handbook Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts Handbook of Vibrational Spectroscopy*

A Figura 25 ilustra o espectro no infravermelho da PMN-PT1-400 °C/2 horas. Duas mudanças principais ocorrem a esta temperatura. Primeiro o desaparecimento da banda de absorção referente aos quelatos (~1400 cm⁻¹) ao passo que a presença de uma banda de absorção bem definida em torno de 600 cm⁻¹ é notada. Isto pode indicar a que estes cátions foram liberados cadeia orgânica e formando uma fase cristalina, visto que nesta faixa ocorrem as vibrações estruturais M-O (M= Pb, Nb, Mg, Ti). Na Tabela 6 as descrições das bandas referentes às vibrações de alguns compostos que ainda não foram eliminados durante o tratamento térmico estão relacionadas.

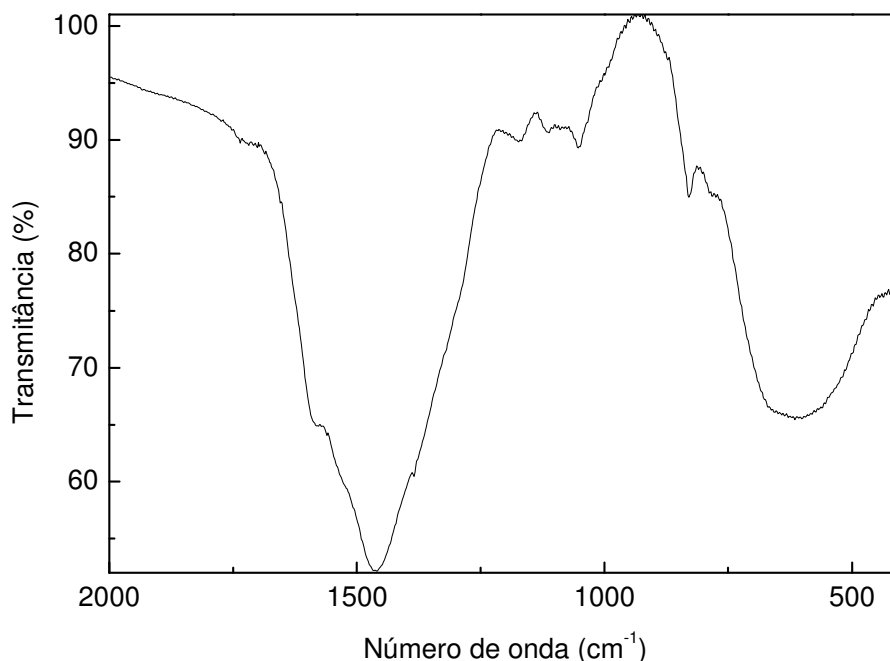


Figura 25: Espectro no infravermelho da resina polimérica submetida a tratamento térmico a 400 °C/ 2 horas.

Tabela 6: Descrição das bandas da análise da resina polimérica submetida a tratamento térmico a 400 °C.

Número de onda	Espécies	Tipo de vibração
1600 cm ⁻¹	COOH em ácidos carboxílicos	Estiramento simétrico COOH
1460 cm ⁻¹	Compostos alifáticos	Flexão tesoura CH ₂
1170 cm ⁻¹	Álcoois	Estiramento C-O
1110 cm ⁻¹	Alcoóis secundários, terciários	Estiramento C-O
1050 cm ⁻¹	CH ₂ OH em alcoóis primários	Estiramento C-O
~ 600 cm ⁻¹	Vibração M-O	Estiramento

Fonte: *Handbook Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*
Handbook of Vibrational Spectroscopy

Tratamentos térmicos acima de 400 °C acarretam em uma decomposição mais eficaz do polímero. A partir desta temperatura observa-se que a oxidação dos cátions resulta em uma fase cristalina, com vibração localizada abaixo de 700 cm⁻¹. A Figura 26 ilustra o espectro no infravermelho da resina polimérica PMN-PT1-

500°C/2 horas. Observa-se nesta figura a predominância de duas bandas de absorção em torno de 550 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , estas bandas são atribuídas as vibrações M-O e aos carbonatos, respectivamente. Estes grupos carbonatos são subprodutos do processo de pirólise dos grupos orgânicos. A Tabela 7 faz um resumo das bandas de absorção observadas na Figura 26.

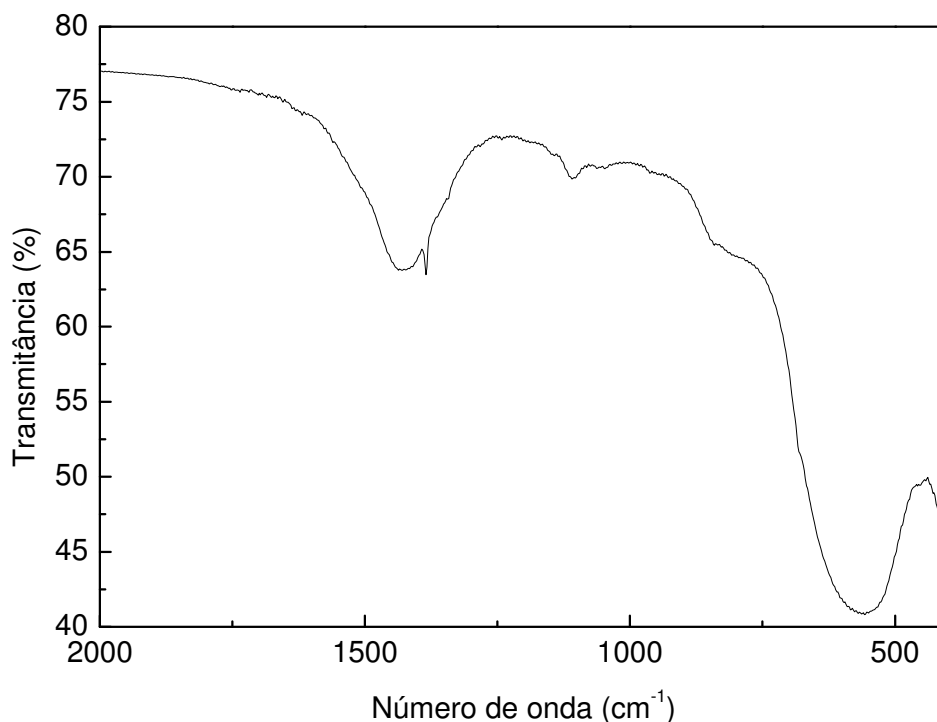


Figura 26: Espectro no infravermelho obtido da análise da resina polimérica submetida a tratamento térmico a 500°C/2 horas.

Tabela 7: Descrição das bandas da análise da resina polimérica submetida a tratamento térmico a 500°C/2 horas.

Número de onda	Espécie	Tipo de vibração
1421 cm^{-1}	CO_3^{2-} carbonatos	Estiramento C-O
1384 cm^{-1}	CO_3^{2-} carbonatos	Estiramento C-O
1105 cm^{-1}	CO_3^{2-} carbonatos	Estiramento C-O
555 cm^{-1}	Fase cristalina	Estiramento M-O

Fonte: *Handbook Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*
Handbook of Vibrational Spectroscopy

O espectro no infravermelho para a resina polimérica PMN-PT1-600°C/2 horas está ilustrado na Figura 27. Neste espectro é possível observar uma redução significativa na banda em torno de 1400 cm^{-1} referente à vibração dos carbonatos, e também a banda referente à vibração M-O se torna mais evidente em torno de 600 cm^{-1} . A Tabela 8 apresenta a descrição das bandas de absorção observadas na Figura 27.

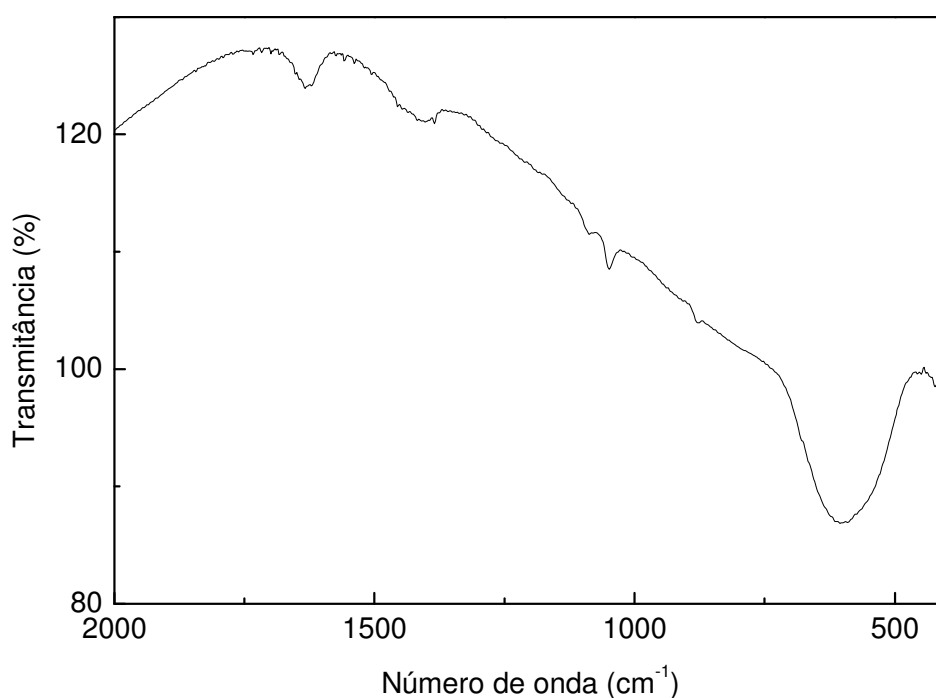


Figura 27: Espectro no infravermelho da amostra de resina polimérica submetida a tratamento térmico a 600°C/2 horas.

Tabela 8: Descrição das bandas da análise da resina polimérica submetida a tratamento térmico a 600°C.

Número de onda	Espécie	Tipo de vibração
1384 cm^{-1}	CO_3^{2-} carbonatos	Estiramento C-O
1085 cm^{-1}	CO_3^{2-} carbonatos	Estiramento C-O
1047 cm^{-1}	CO_3^{2-} carbonatos	Estiramento C-O
601 cm^{-1}	Fase cristalina	Estiramento M-O

Fonte: *Handbook Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*
Handbook of Vibrational Spectroscopy

A Figura 28 apresenta o espectro no infravermelho da resina polimérica PMN-PT1-700°C/2 horas. A análise do pó, formado a partir deste processo, mostrou que ocorre o aparecimento de uma intensa e definida banda de absorção em torno de 601 cm^{-1} referente a vibração M-O, ainda existem algumas bandas referentes as absorções de carbonatos (1100 cm^{-1} e 1400 cm^{-1}). Esta é a temperatura em que normalmente são dados os tratamentos térmicos em filmes finos. Nota-se que, para o pó formado, ela é eficiente na eliminação da matéria orgânica e também favorece a cinética de cristalização de uma fase cristalina.

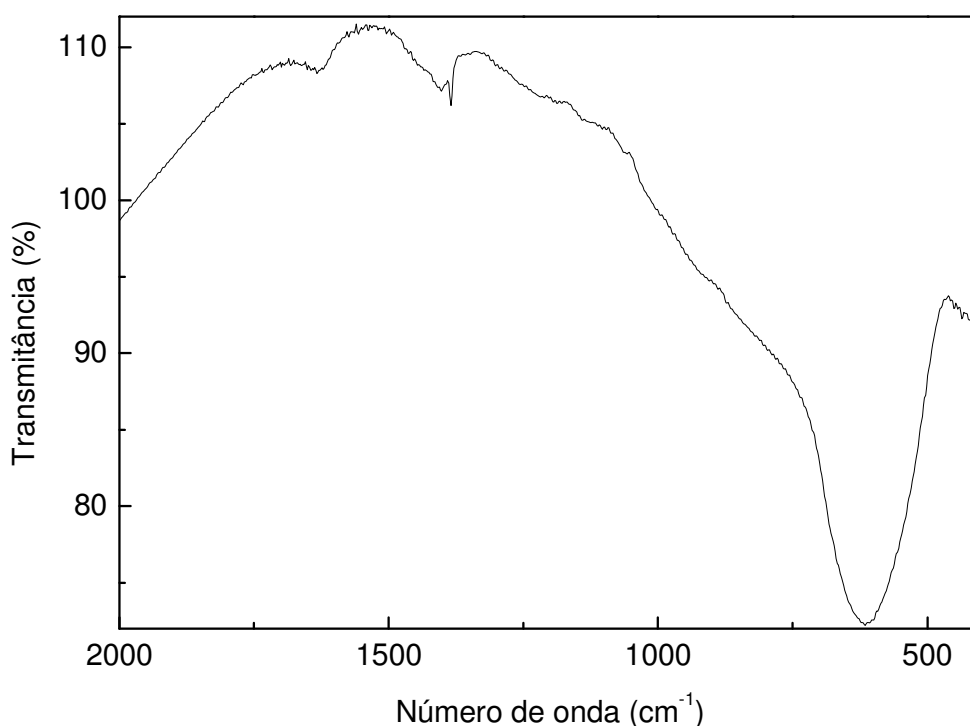


Figura 28: Espectro no infravermelho da resina polimérica submetida a tratamento térmico a $700\text{ }^{\circ}\text{C}/2$ horas.

Pode ser feita uma comparação entre os espectros formados pela resina polimérica precursora (com os metais, PMN-PT1) e a resina polimérica padrão (sem os metais) quando foram submetidas a temperaturas de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e esta comparação, mostrada na Figura 29, indica a formação de uma fase cristalina pela resina polimérica precursora, visto que a outra resina somente há a formação de carbonatos (bandas 1100 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 890 cm^{-1} e 730 cm^{-1}).

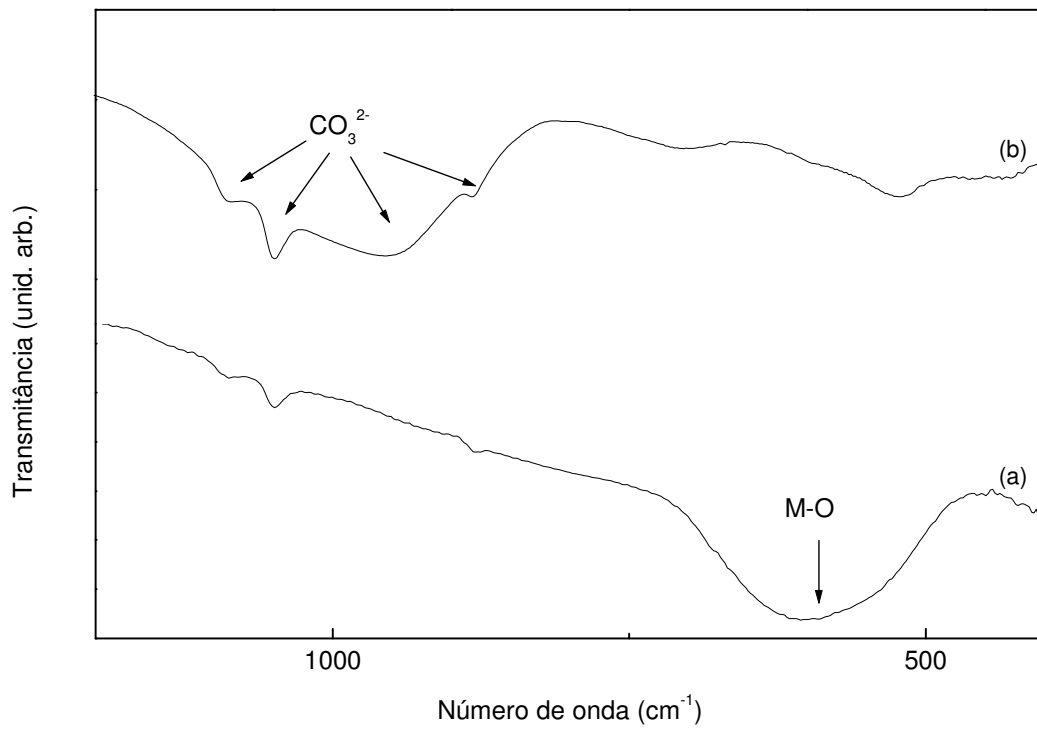


Figura 29: Comparação dos espectros (a) resina polimérica precursora PMN-PT1 (com a adição dos metais) calcinada a 600 °C e (b) resina polimérica de ácido cítrico e etilenoglicol calcinada a 600 °C.

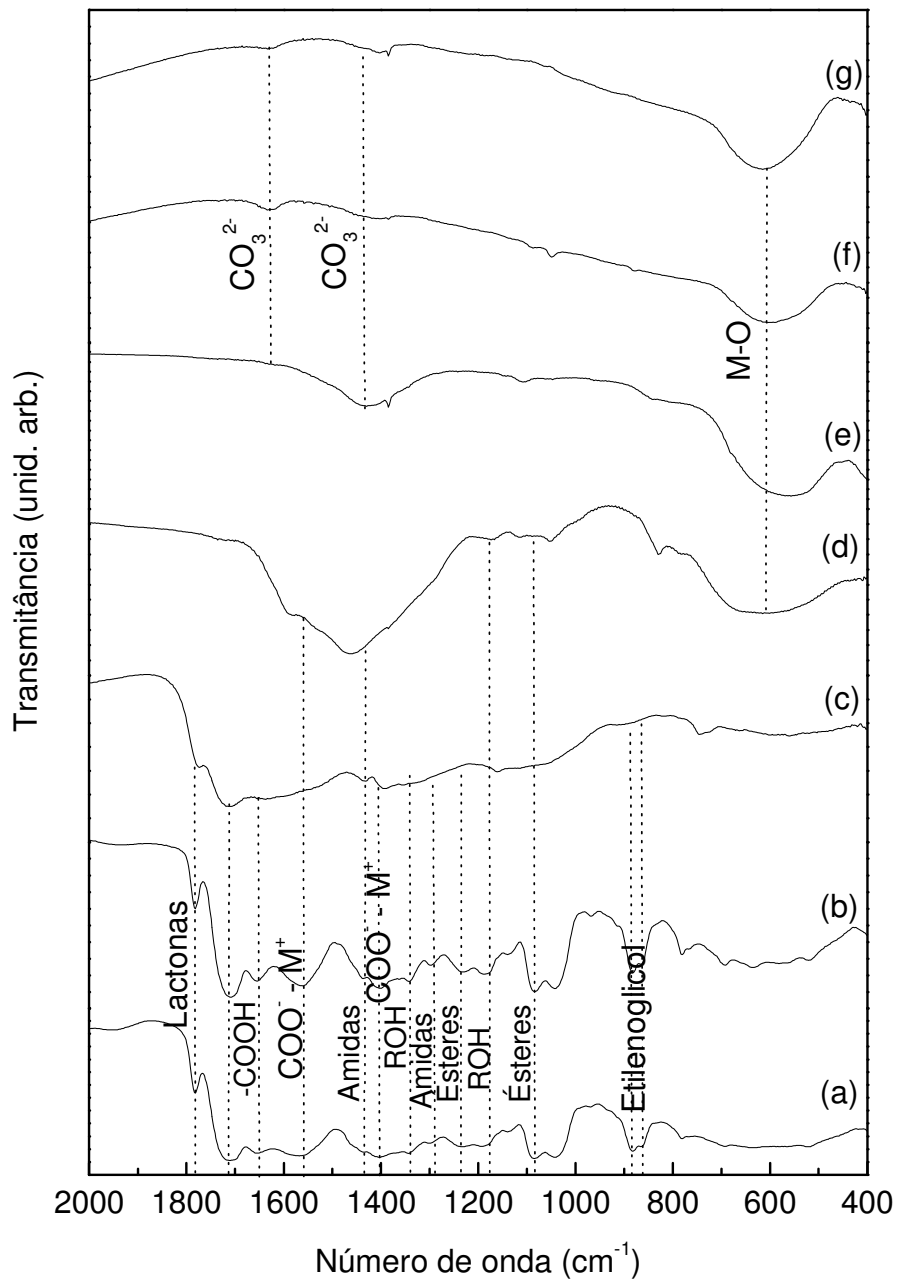


Figura 30: Espectro no infravermelho de todas as análises realizadas a partir da resina polimérica de PMN-PT1, as linhas tracejadas indicam a decomposição dos grupos funcionais.

Na Figura 30 podem ser observados todos os espectros no infravermelho, bem como a indicação dos principais grupos que são decompostos através das linhas tracejadas. Portanto, como discutido anteriormente, a resina polimérica é

composta por diversos grupos orgânicos e através das fortes ligações coordenadas entre os cátions e o ácido cítrico (COO^-M^+) estes ficam presos a esta cadeia. Quando é submetida aos tratamentos térmicos, uma série de reações podem ocorrer até que a fase cristalina seja formada. Dentre estas podem ser citadas a decomposição da cadeia polimérica (pirólise) e a oxidação dos cátions. O aumento da temperatura promove a quebra de ligações entre os grupos orgânicos.

Quando a resina polimérica é submetida a temperaturas em torno de 100°C , somente observa-se, através do aspecto da amostra e das bandas de absorção presentes no espectro no infravermelho, a desidratação da resina polimérica, por isto não foram notadas mudanças na sua composição em relação à amostra PMN-PT1-ambiente. Ao passo que, com o incremento da temperatura da amostra PMN-PT1- $300^\circ\text{C}/2$ horas, uma dinâmica das bandas de absorção da resina polimérica ocorre, na qual se percebe o desaparecimento de algumas bandas de absorção. Isto pode ser devido às reações de decomposição do polímero que são favorecidas em temperaturas superiores a 300°C . Dentre as principais mudanças perceptíveis pode-se destacar o desaparecimento de bandas referentes às vibrações dos grupos amidas, ésteres e alguns ácidos carboxílicos.

O espectro no infravermelho da PMN-PT1- $400^\circ\text{C}/2$ horas mostra que duas mudanças principais ocorrem a esta temperatura. Primeiro a banda de absorção referente às vibrações da ligação entre o ácido cítrico e o metal tende a desaparecer ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) ao passo que a presença de uma banda de absorção bem definida em torno de 600 cm^{-1} é notada. Com isso os metais ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Nb}, \text{Mg}, \text{Ti}$) aos poucos são liberados da cadeia, ficando livres para formarem ligações com os oxigênios do meio (M-O) e o aumento da temperatura do sistema promove o arranjo destes em uma estrutura cristalina. Isto é indicado pela presença de uma larga banda de absorção em torno de 500 cm^{-1} , relacionada com as vibrações estruturais do composto.

Tratamentos térmicos acima de 400°C acarretam em uma decomposição mais eficaz do polímero. Como pode ser observado para as amostras PMN-PT1- $500^\circ\text{C}/2$ horas, PMN-PT1- $600^\circ\text{C}/2$ horas e PMN-PT1- $700^\circ\text{C}/2$ horas que a partir desta temperatura observa-se que a oxidação dos cátions resulta em uma fase cristalina, com vibração localizada abaixo de 700 cm^{-1} , mesma região onde ocorrem as absorções referentes à vibração do octaedro formado pelos oxigênios da estrutura perovskita do material PbTiO_3 e também coincide com os materiais CaTiO_3 e BaTiO_3 que são isomorfos ao PMN-PT³¹. O comportamento apresentado por

estas amostras é a diminuição das bandas referentes aos grupos carbonatos, que são formados a partir das reações de pirólise dos grupos orgânicos, e um aumento nas bandas de absorção referente às vibrações estruturais. A cristalização dos filmes finos normalmente acontece em 700°C, temperatura que pode ser considerada eficiente na formação de uma fase cristalina.

5.3 Estudo dos filmes finos

O estudo de cinética de cristalização do pó, resultado do tratamento térmico dado às resinas preparadas pela rota dos precursores óxidos, contribui substancialmente para a definição dos parâmetros de cristalização dos filmes finos. A temperatura de tratamento térmico foi fixada, para a remoção dos grupos orgânicos em 400°C/12 horas e para a cristalização em 700°C. Enquanto que foram propostas variações na síntese, tais como composição e tempo de preparo. Também alguns ensaios envolvendo o tempo de cristalização foram realizados. Os difratogramas de raios-X obtidos a partir das análises das amostras de filmes finos foram comparados com os planos de difração de diversas fases encontrados nos dados fornecidos pelo programa JCPDS-ICDD³⁵.

A rota única de reação (Rota I) gerou as amostras PMN-PT1 e PMN, utilizando-se os seguintes parâmetros de síntese e de tratamentos térmicos:

- Razão polímero:metal de 98:2;
- Proporção 20:80 de ácido cítrico:etilenoglicol;
- Resina de PMN com composição dos metais estequiométrica;
- Resina de PMN0PT1 com adição de excesso de 15% de chumbo;
- Depositados sobre substratos de Si(100) por *spin coating*;
- Tratamentos térmicos de pirólise da matéria orgânica: 400°C/ 12 horas, com rampa de aquecimento de 5°C/ min;
- Tratamento térmico de cristalização: 700°C/1 hora, com rampa de aquecimento de 5°C/min.

Uma amostra de filme fino foi preparada a partir de uma resina polimérica de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ estequiométrica. A Figura 31 ilustra o difratograma desta amostra, também relaciona seus planos de difração com os de uma fase pirocloro,

$\text{Pb}_{1,83}\text{Nb}_{1,71}\text{Mg}_{0,29}\text{O}_{6,39}$ (carta # 37-0071), o que pode indicar que houve a formação desta ao invés da formação da fase perovskita

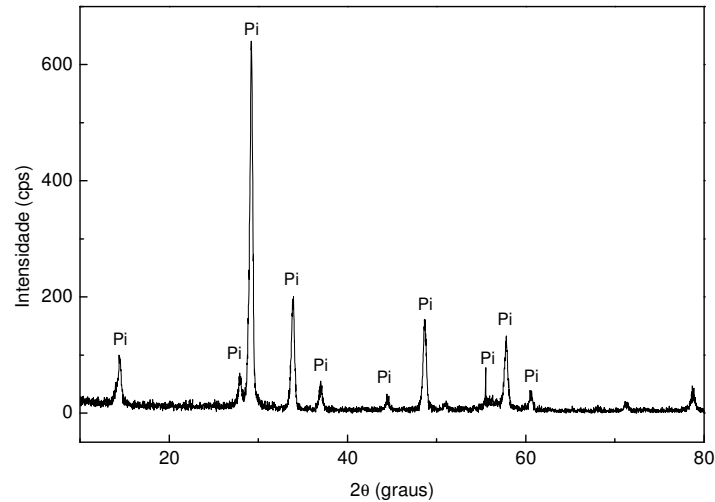


Figura 31: Comparação dos planos da fase pirocloro descrita por Shrout ¹⁹ com o difratograma de raios-X da amostra de filme fino, preparado pelo método dos precursores óxidos a partir da resina polimérica de PMN, e depositado sobre substrato de Si(100), tratado termicamente a 700°C/ 1 hora. Onde **Pi**: fase pirocloro.

Outra amostra de filme fino, preparada a partir da resina polimérica de composição 0,65PMN-0,35PT (PMN-PT1), utilizando-se 15% de excesso de PbO, foi analisada e o difratograma está expresso na Figura 32.

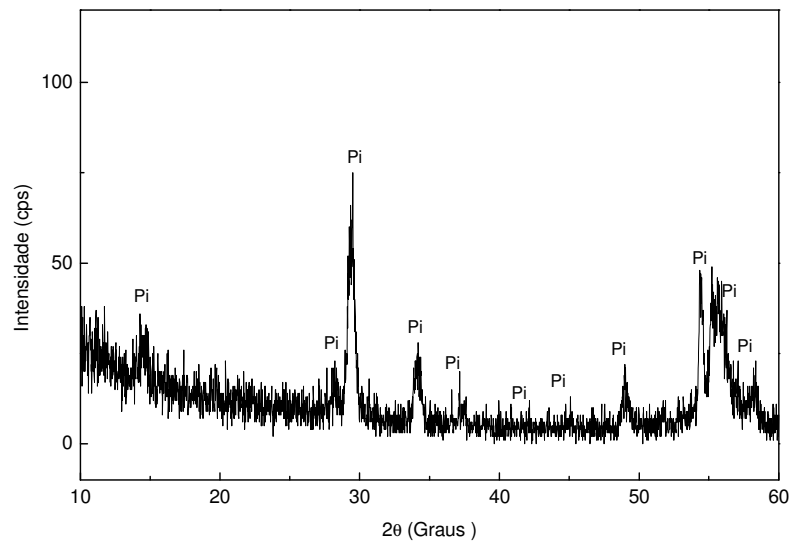


Figura 32: Comparação dos planos da fase pirocloro descrita por Shrout ¹⁹ com o difratograma de raios-X da amostra de filme fino, preparado pelo método dos precursores óxidos a partir da resina polimérica de composição 0,65PMN-0,35PT, e depositado sobre substrato de Si(100), tratado termicamente a 700°C/ 1 hora. Onde **Pi**: fase pirocloro.

Como pode ser observado, nos dois difratogramas anteriores, houve a formação de uma fase secundária (pirocloro) ao invés da fase perovskita. A formação desta fase pirocloro é o maior desafio no preparo dos filmes finos de PMN e de PMN-PT. Para estas amostras apresentadas, possivelmente, a formação da fase indesejada pode ser devido à deficiência estequiométrica de Pb e de Mg. Durante os tratamentos térmicos, pode ocorrer o processo de sublimação dos precursores, ocasionando então uma perda estequiométrica. A Tabela 9, abaixo, relaciona a pressão de vapor dos metais com as temperaturas.

Tabela 9: Relação da pressão de vapor dos metais com as temperaturas.

Composto	Temperatura (°C) para a pressão indicada		
	1Pa	10Pa	100Pa
Chumbo	705	815	698
Magnésio	428	500	588
Nióbio	2669	2934	3251
Titânio	1709	1898	2130

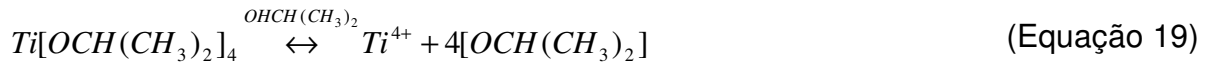
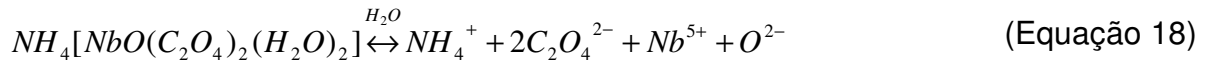
Fonte: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*³⁶.

Conforme a tabela apresentada as temperaturas de sublimação para o chumbo e magnésio são as mais baixas, o que pode acarretar que durante os tratamentos térmicos estes metais sejam os mais deficientes na estequiometria final.

Diversas modificações para a síntese foram propostas para tentar alcançar o objetivo de suprimir a fase pirocloro nos filmes finos. E estas sínteses trouxeram um novo desafio: dominar a estabilidade do polímero.

Primeiramente, um estudo do comportamento dos cátions em solução, da formação do polímero aliados a diversas tentativas experimentais foram realizadas. As reações de dissolução dos precursores são apresentadas nas equações 16,17, 18 e 19.





O ácido cítrico, em pH 6,4, está completamente dissociado, formando:



Então, é esperado que estes cátions metálicos se liguem ao ácido cítrico, formando então os citratos metálicos (M=íon metálico), como pode ser visualizado na Equação 6 e na Figura 33:

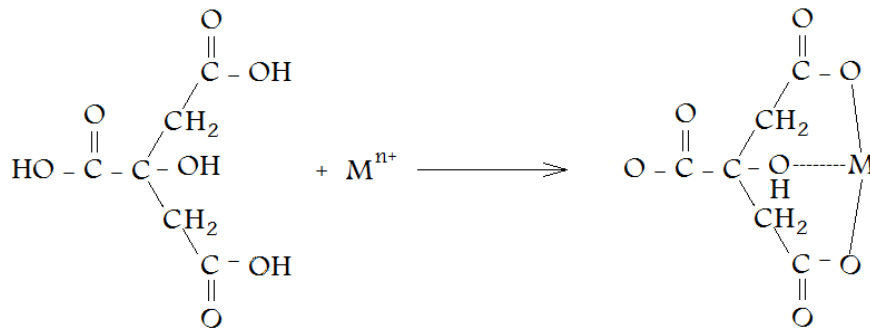


Figura 33: Esquema da ligação que ocorre entre o ácido cítrico (dissociado) e o íon metálico, formação do citrato metálico.

A partir destes citratos, com o aumento da temperatura e a adição de etilenoglicol, as reações de polimerização são favorecidas, formando-se então um poliéster, na Figura 34 está exemplificado o processo de esterificação (que ocorre para a formação do polímero):

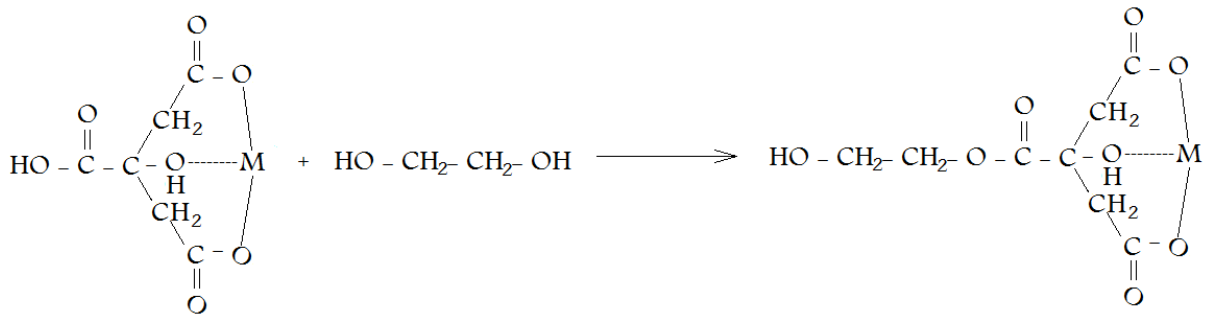


Figura 34: Esquema da reação de esterificação que ocorre entre o citrato metálico e o poliálcool (etilenoglicol).

A formação do polímero pode ser modificada, através da mudança das proporções de ácido cítrico e etilenoglicol durante a reação. Essa modificação pode alterar o comportamento da resina, e levar a formação de diferentes produtos finais

13.

Nos próximos itens serão apresentados os principais resultados obtidos com as modificações realizadas no polímero, os excessos de metais adicionados à resina e às mudanças propostas para a rota dos precursores óxidos.

5.3.1 Rota I – Modificação do polímero.

A primeira etapa de modificação do polímero ocorreu com a troca da proporção de ácido cítrico:etilenoglicol de 20:80 para 50:50, desta modificação foram sintetizadas as amostras R1, R2 e R3, assim, é possível que haja mais grupos carboxílicos (COO^-) disponíveis para a formação dos quelatos. Para a resina estequiométrica foi observada a formação de fases secundárias, MN: $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$ (carta # 25-0525), como está ilustrado na Figura 35, além da fase pirocloro (carta # 82-0338), ilustrada na Figura 36.

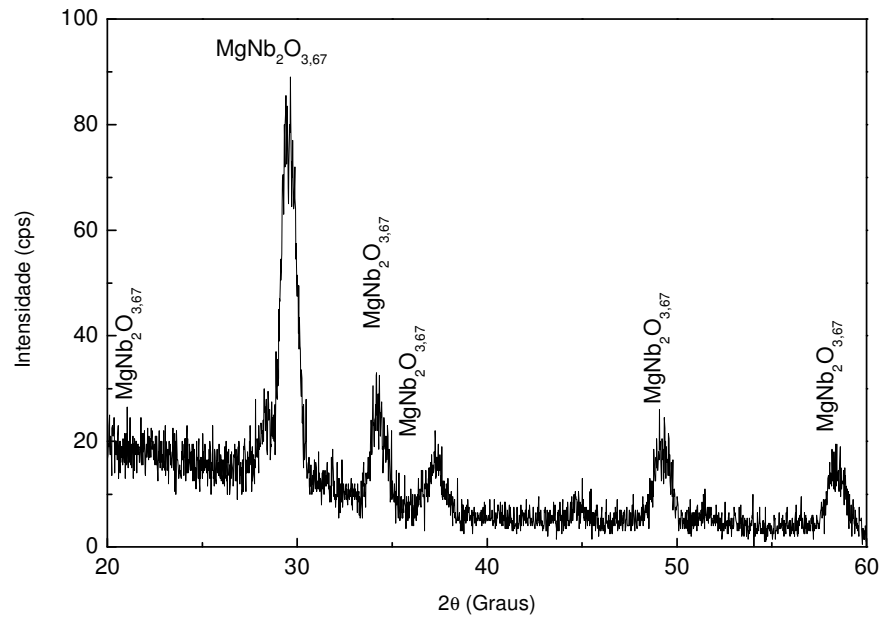


Figura 35: Difratoograma de raios-X da amostra R1 (de composição estequiométrica), depositada em substrato de Si(100) e cristalizada a 700°C/1 hora, interpolado com os planos de difração do MgNb₂O_{3,67}.

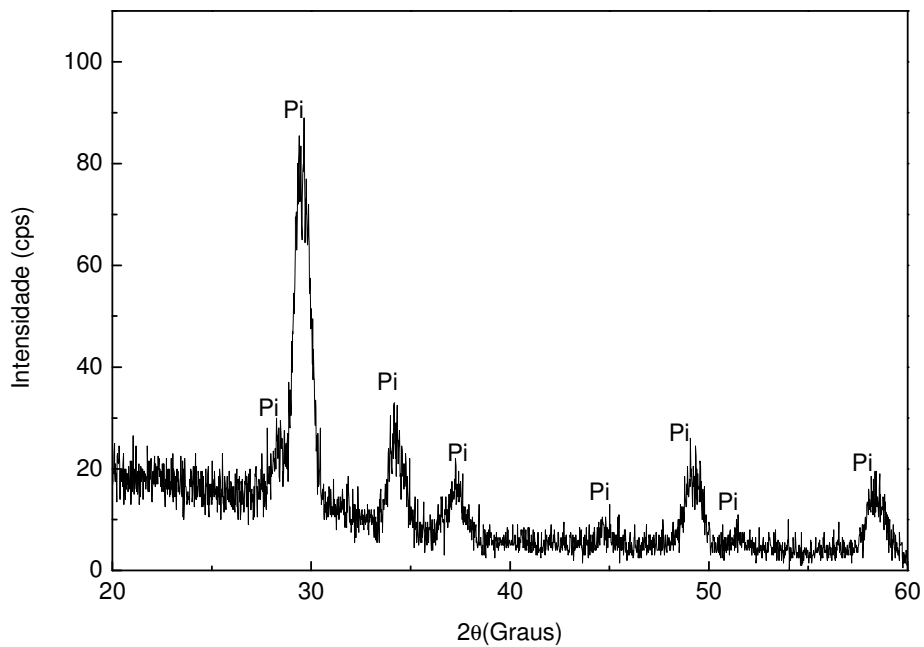


Figura 36: Difratoograma de raios-x da amostra R1, de composição estequiométrica, depositada em substrato de Si(100) e cristalizada a 700°C/ 1 hora, interpolado com os planos de difração da fase pirocloro, **Pi**: Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}.

Nas resinas que tiveram na sua composição a adição de grandes excessos de PbO e MgO (100 e 200% para ambos), R2 e R3, os picos característicos da fase perovskita de PMN-PT foram observados, principalmente na amostra R3. A Figura 37 ilustra a formação de fases secundárias, entre elas MN (carta # 25-0525).

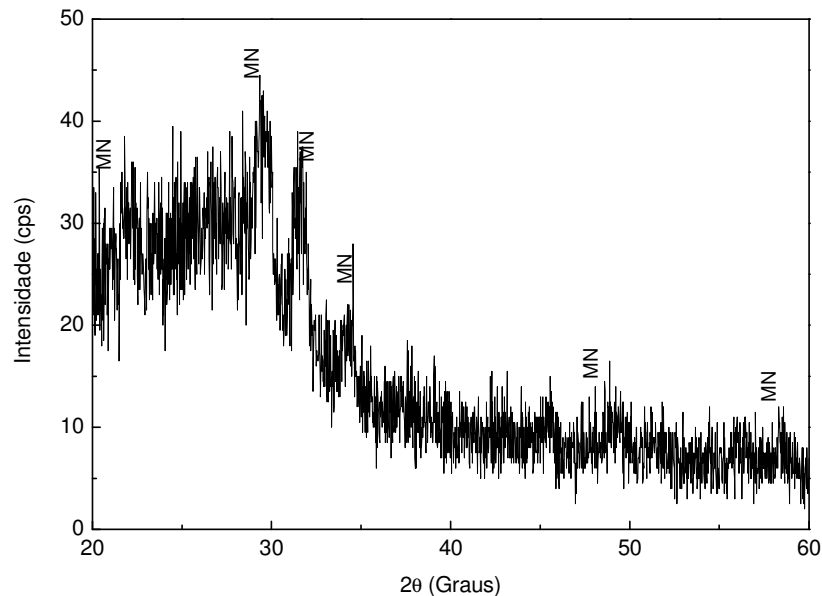


Figura 37: Difratograma de raios-X da amostra R2 (100% de excesso de MgO e 100% de excesso de PbO) depositada sobre substrato de Si(100) e cristalizada a 700 °C/ 1 hora, interpolado com os planos de difração da fase $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$.

A Figura 38 ilustra o difratograma da amostra R2, onde, apesar da baixa contagem e do aspecto do difratograma característico de fase amorfa, pode ser observada que também houve uma pequena formação da fase perovskita, coexistindo com a fase indesejada, pirocloro (carta # 33-0769), além de MN, como foi mostrado acima.

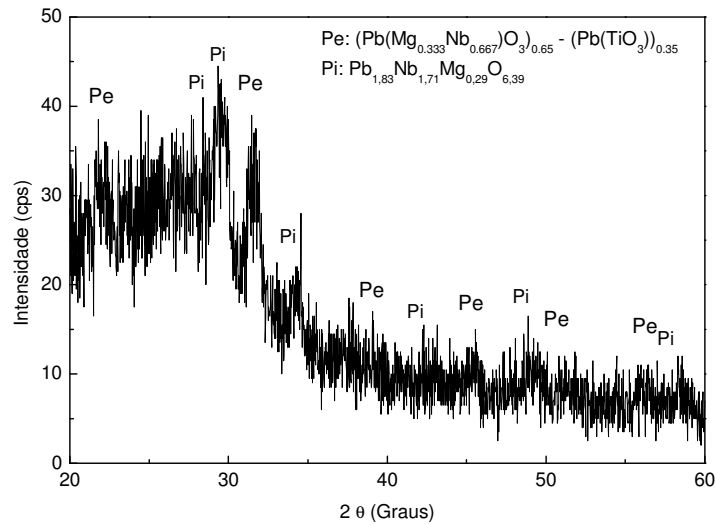


Figura 38: Difratoograma de raios-X da amostra R2 (100% de excesso de PbO e MgO) depositada sobre substrato de Si(100) e cristalizada a 700°C/ 1 hora, onde estão indicadas as formações das fases pirocloro, **Pi**, e perovskita, **Pe**.

Os resultados obtidos com a amostra R3 evidenciaram a formação da fase perovskita, como pode ser observado na Figura 39.

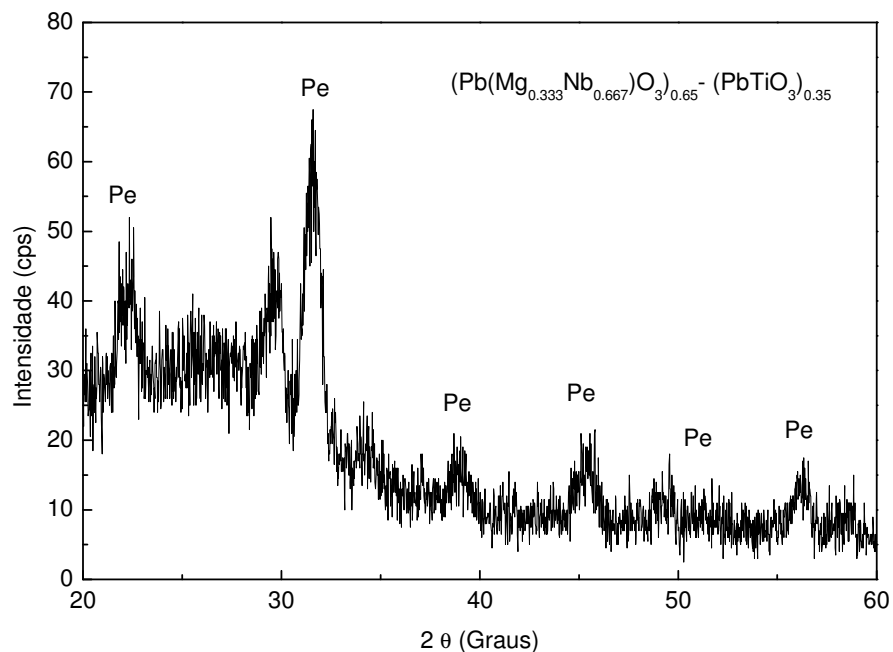


Figura 39: Difratoograma da amostra R3 (com a composição de 200% de excesso de PbO e MgO), depositada sobre substrato de Si(100) e cristalizada a 700°C/ 1 hora, a indicação Pe significa a formação da fase perovskita.

A Figura 40 ilustra as diferenças entre os difratogramas das amostras R2 e R3, com isto, observa-se a forte influência do aumento do excesso de chumbo e magnésio (de 100% para 200%) nas amostras favorece a melhor cristalização da fase perovskita. Visto que o ácido cítrico é um forte agente quelante, devido às fortes ligações de coordenação que faz com os cátions metálicos que envolvem um grupo hidroxila (OH⁻) e dois grupos carboxílicos (COO⁻), pode fazer com que os cátions estejam mais “presos” à cadeia polimérica, evitando sua sublimação. Este fator pode ter influenciado na formação da fase perovskita nestas amostras (R2 e R3).

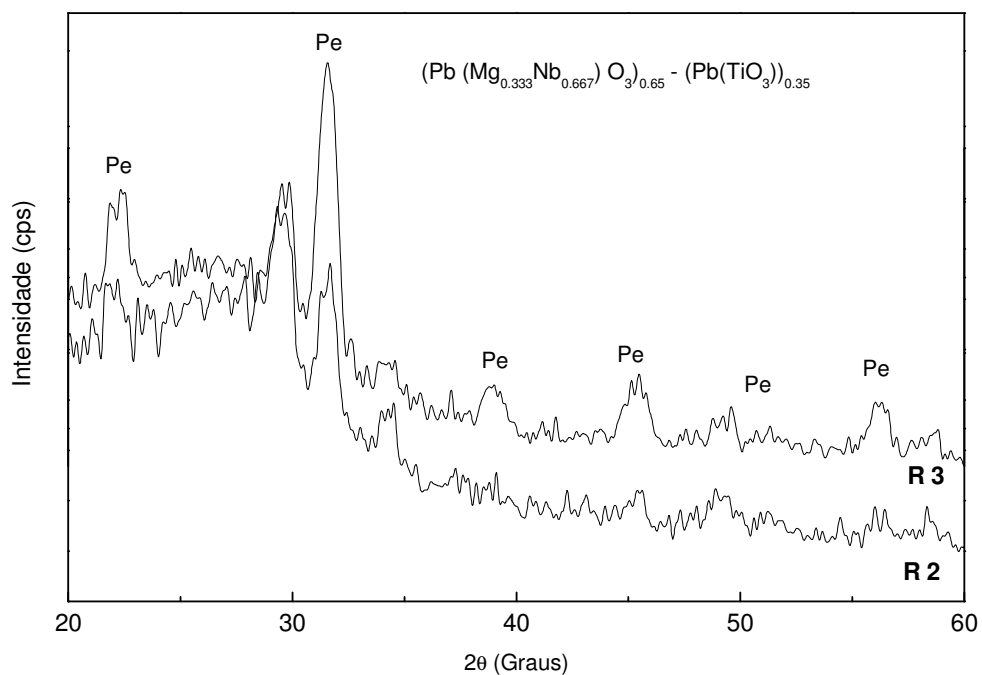


Figura 40: Difratogramas das amostras R2 (com a composição de 100% de excesso de MgO e PbO) e R3 (com a composição de 200% de excesso de MgO e PbO), ambas depositadas sobre substratos de Si(100) e cristalizadas a 700 °C/ 1 hora.

Para verificar este comportamento, a amostra R4 foi preparada, com a mesma composição dos metais da R3 (200% de excesso de PbO e de MgO), porém diminuindo a razão de ácido cítrico na resina (razão ácido cítrico:etilenoglicol 20:80). Na Figura 41 o difratograma de raios-X da amostra R4 pode ser observado. Ocorreu principalmente presença da fase secundária: $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$ (carta # 33-0769).

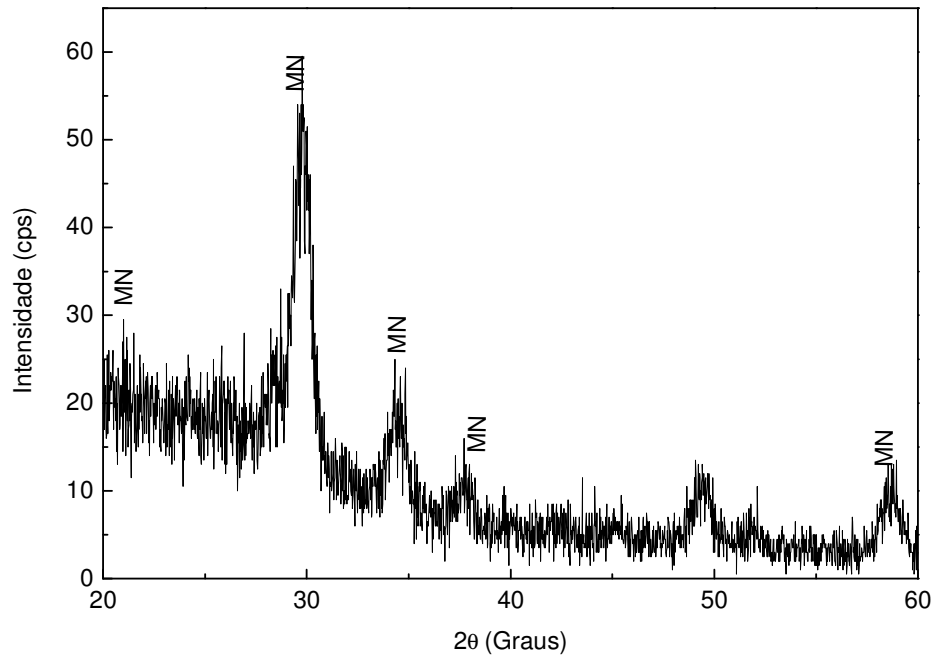


Figura 41: Difratoograma de raios-X da amostra R4, 65PMN-35PT com 200% de excesso de Mg e 200% de excesso de Pb, e com a composição do polímero de 20:80 de ácido cítrico:etilenoglicol, depositada sobre substrato de Si(100) e cristalizada a 700°C/ 1 hora, interpolado com os planos de difração da fase secundária $\text{MgNb}_2\text{O}_{6,37}$.

A comparação entre as duas amostras, R3 e R4, ilustrada na Figura 42, pode ajudar a compreender o que acontece com os íons metálicos durante os processos térmicos. Parâmetros como composição dos metais, temperatura e o tempo de tratamento foram os mesmos para ambas as amostras. Porém, para a amostra R4 não foi observada a presença de fase perovskita, mesmo com o grande excesso de metal que foi adicionado para suprir possíveis sublimações. A menor quantidade de ácido cítrico utilizada nesta amostra pode ser a causa deste resultado, pois pode ser possível que os metais não estivessem totalmente ligados à molécula polimérica, assim facilitando a sua sublimação, ou mesmo a não formação efetiva do polímero causada pela proporção (ácido cítrico:etilenoglicol).

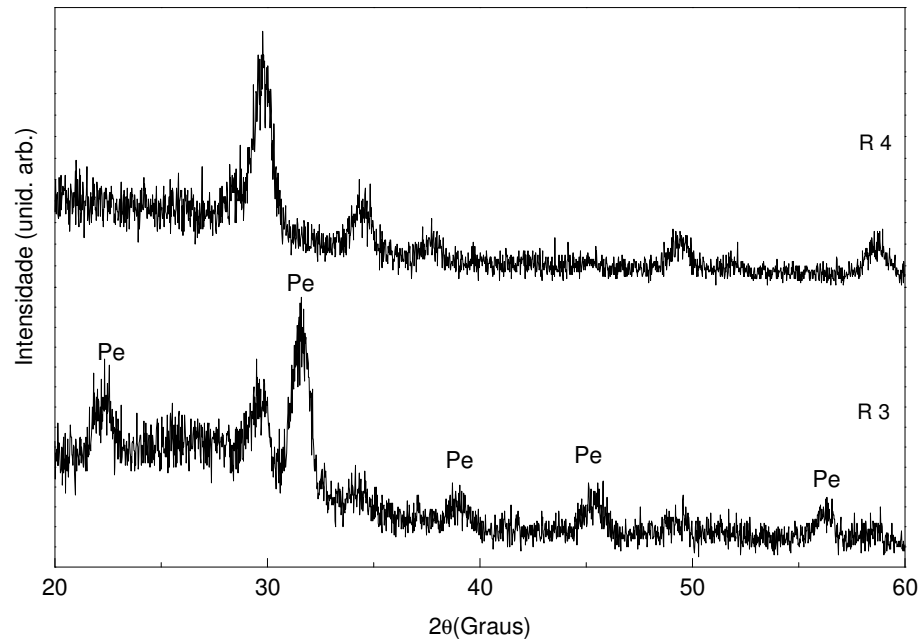


Figura 42: Comparação dos difratogramas de raios-X das amostras R3 e R4, ambas depositadas sobre substratos de Si(100) e cristalizadas a 700°C/ 1 hora.

Para ocorrer a formação de um polímero, é necessário que haja sítios de ligação disponíveis, como no caso do ácido cítrico os grupos (COO^-) e do etilenoglicol (OH). A proporção de ácido cítrico:etilenoglicol utilizada na síntese da amostra R4, 20:80, ou seja, um mol de ácido cítrico para quatro de etilenoglicol, pode fazer com que ocorra a seguinte reação representada na Figura 43:

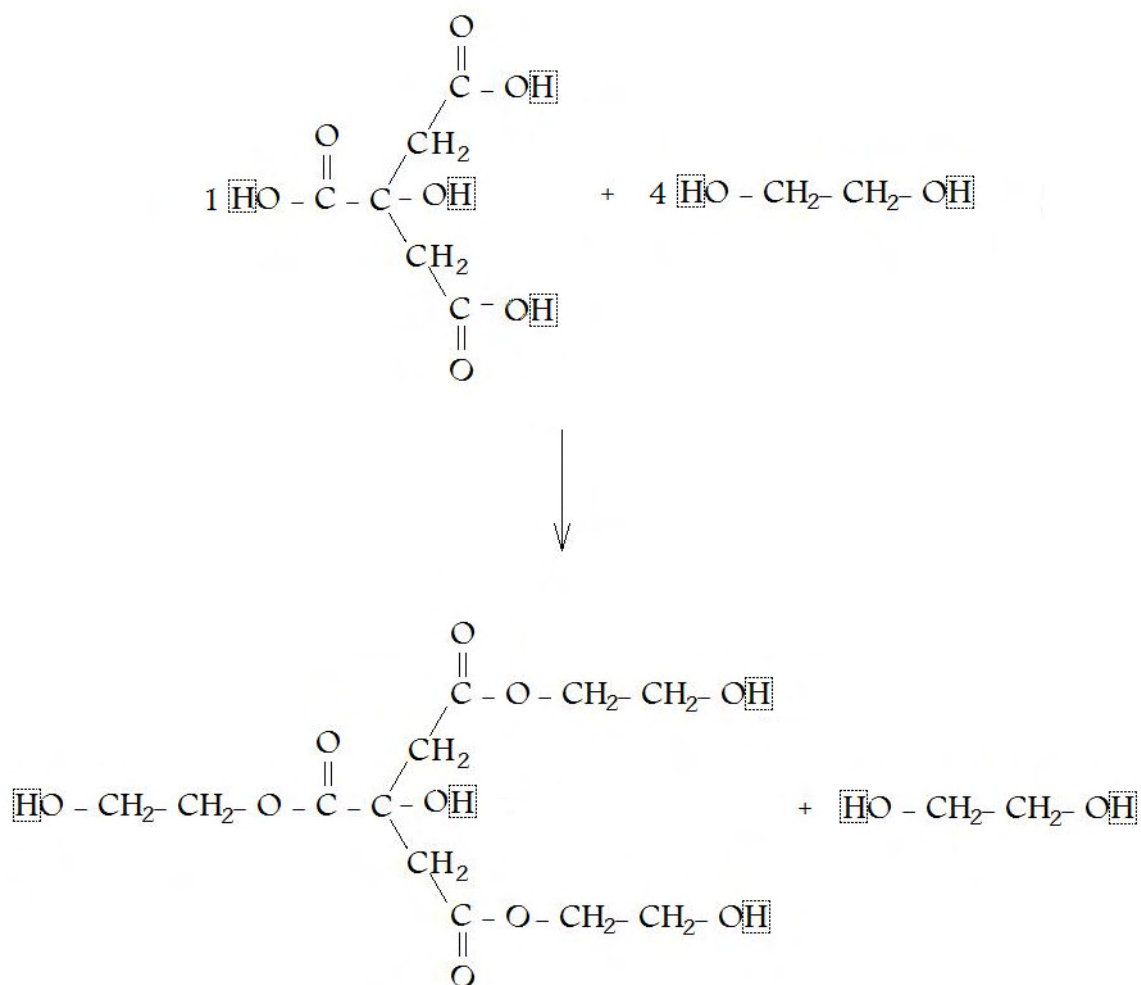


Figura 43: Reação de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol .

Com isto ocorre que os íons metálicos concorrem com os grupos hidroxilas (OH^-) do etilenoglicol para a formação dos quelatos. Esta concorrência pode fazer com que o produto observado na **Figura 43** seja formado e com isto, é possível que os metais não façam parte da cadeia, bem como, não ocorra a formação de um polímero como o desejado. Estes fatores podem levar a sublimação destes cátions e a mudanças na estequiometria, ocasionando a formação das fases secundárias ao invés da fase perovskita.

Os bons resultados obtidos com as amostras R2 e R3 puderam demonstrar o impacto direto no aumento da proporção de ácido cítrico no polímero. Após a verificação destes resultados, uma série de ensaios foi realizada com o intuito de reproduzir e aperfeiçoar essas amostras, porém sem sucesso. Dificuldades foram

encontradas durante o processo de síntese do polímero, e a sua estabilidade não foi conseguida, assim não sendo possível a confecção de novos filmes.

5.3.2 Rota II.

Nesta nova rota, os citratos metálicos são formados separadamente para depois reagirem entre si, e por fim formarem o polímero com o etilenoglicol. Observa-se, na Figura 44, que com este procedimento, numa resina de composição estequiométrica, ocorreu a formação da fase MN2: $Mg_3Nb_6O_{11}$, juntamente com fases secundárias.

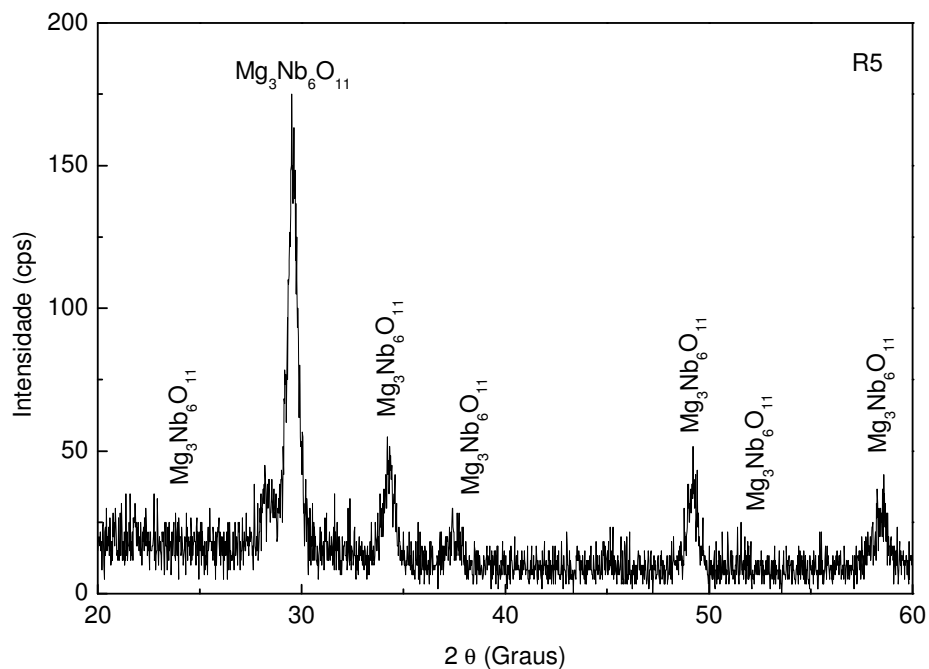


Figura 44: Difratograma de raios-X da amostra R5, depositada sobre substrato de Si(100) e cristalizada a 700 °C/ 1 hora.

Para avaliar o efeito do tempo de cristalização, no desenvolvimento das fases nos filmes finos, uma série de testes simulando o “Tratamento Térmico Rápido”, onde temperatura foi fixada em 700 °C enquanto que o tempo variou de 1 minuto à 1 hora. A principal vantagem em tratamentos térmicos rápidos é evitar grandes perdas

estequiométricas. A Figura 45 ilustra a seqüência das análises. Para estas amostras observou-se o desenvolvimento de fases como: $Mg_3Nb_6O_{11}$ e Pirocloro. Na amostra R5-5 min observa-se a formação de um discreto pico de difração (31,4) e isto pode indicar que a fase perovskita estaria se formando no filme.

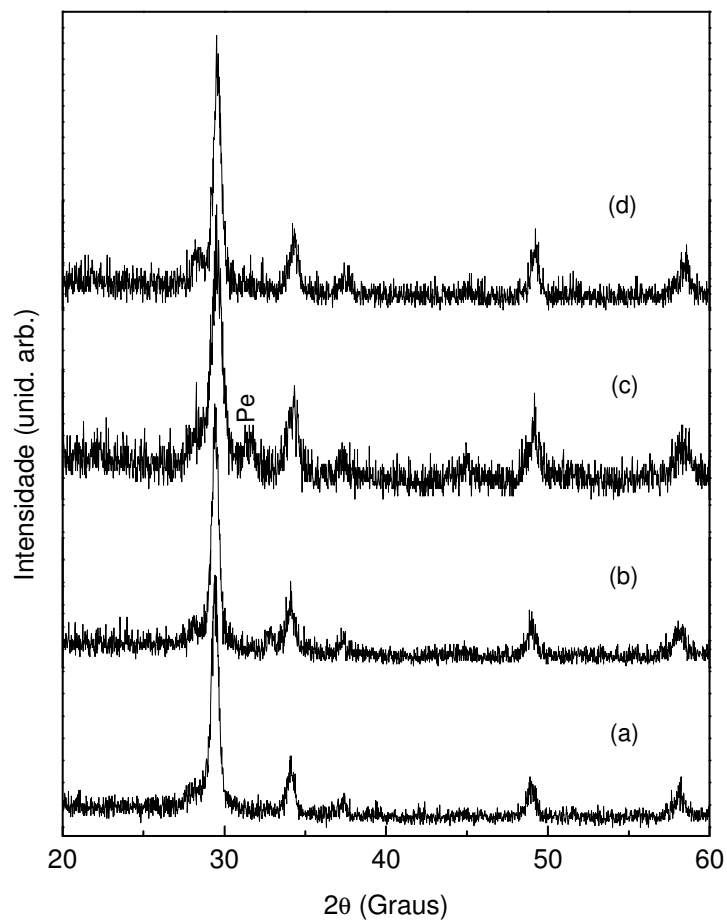


Figura 45: Comparação dos difratogramas obtidos com a seqüência de amostras, depositadas sobre substratos de Si(100) e tratadas termicamente a 700°C: (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 1 hora.

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 46 mostra os picos de difração da amostra R6. Esta amostra foi realizada pelo mesmo procedimento da amostra R5, porém, para esta foi adicionado a resina polimérica um excesso de

cerca de 20% na quantidade de etilenoglicol e de 100% da solução de citrato de Nb^{5+} . Observa-se com isto a formação de fases secundárias, e a não existência de picos de difração significativos para a fase perovskita.

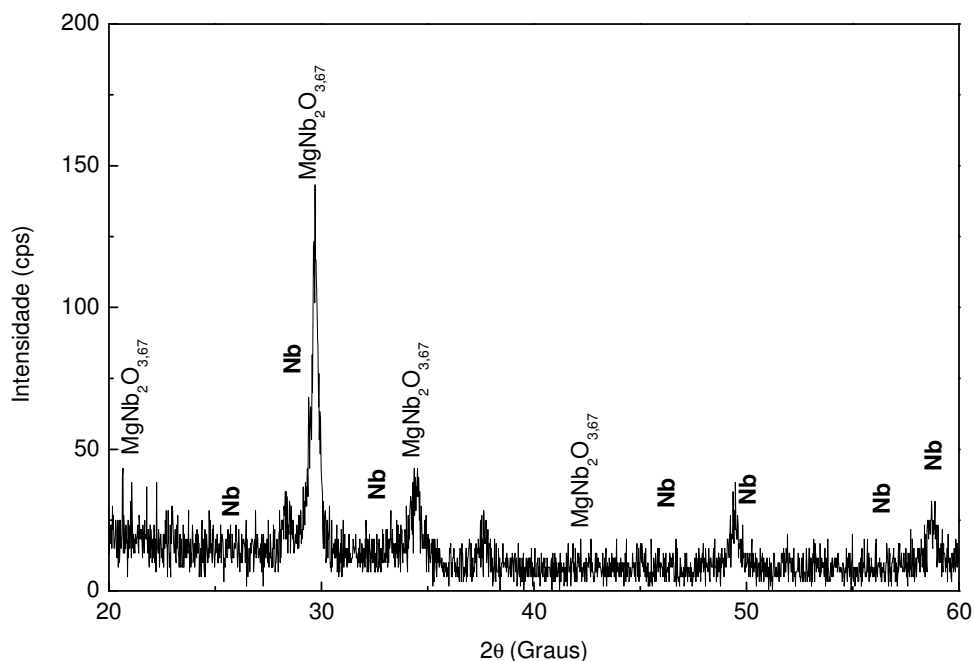


Figura 46: Difratoograma de raios-X da amostra R6, depositada sobre substrato de Si(100) e cristalizada a 700 °C/ 1 hora.

Em rotas de síntese compostas por precursores poliméricos a etapa dos tratamentos térmicos tem um papel crucial na formação das fases secundárias. A resina polimérica formada a partir do MPO contém uma grande quantidade de matéria orgânica (que provém do ácido cítrico e do etilenoglicol) e quando é submetida à etapa de tratamento térmico não é possível controlar sua pirólise, fazendo com que aglomerados sejam formados, ou até favorecendo a sublimação dos óxidos mais voláteis, PbO e MgO . Por isto a necessidade da diminuição da quantidade de matéria orgânica presente no polímero. Além disto, a temperatura e o tempo ao qual são submetidas às amostras têm influência direta no resultado final ^{17, 18, 22}.

5.3.3 Rota III – Citratos Metálicos

Nesta rota proposta a principal modificação é na quantidade de matéria orgânica. Como a solução precursora é composta somente dos citratos metálicos, existe uma redução brusca na quantidade de matéria orgânica. A amostra R7, que tem seu difratograma representado na Figura 47, apresenta a cristalização das fases: $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$ (carta # 25-0525) e Pb_3O_4 (carta # 85-0859).

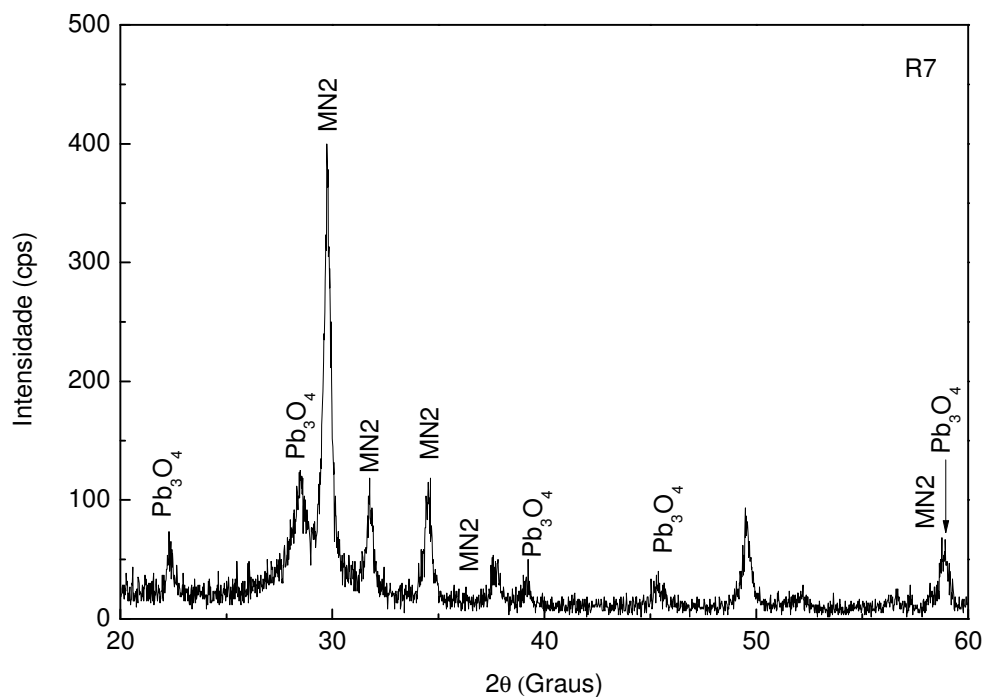


Figura 47: Difratograma de raios-X da amostra R7, depositada sobre substrato de Si(100) e cristalizada a 700°C/ 1 hora, interpolado com os planos de difração das fases: “MN2”, que significa $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$, e Pb_3O_4 .

Para esta amostra, ocorre a formação de uma fase secundária rica em Pb e outra de Mg. Isto pode indicar que não houve sua sublimação destes metais, porém os tratamentos térmicos podem não ter sido suficientes para promover a “reação” entre essas duas fases formando a fase perovskita.

As etapas de reação que levam à formação do material PMN-PT, para reações de estado sólido, incluem a formação de uma série de compostos

intermediários. Entre estes está a formação da fase pirocloro, que uma vez formada é difícil de ser eliminada. Rotas que incluem adições de excessos de PbO e/ou MgO, e as reações entre $MgNb_2O_6$ (columbita) e PbO, ou $PbNb_2O_8$ e MgO podem ser utilizadas para suprimir a fase pirocloro. A deficiência de PbO na estequiometria leva a composições na qual PMN coexiste com diversas outras fases, inclusive a pirocloro. Em temperaturas entre 700°-800°C fase perovskita e pirocloro aparecem juntas com PbO e MgO que não reagiram, porém nenhum traço de Nb_2O_5 é encontrado. Há que se relatar ainda a existência de compatibilidade entre as fases de PbO e MgO entre si e com a fase perovskita de PMN. Portanto a adição de excessos destes metais pode ajudar na formação da fase desejada. Porém qualquer excesso de Nb_2O_5 adicionado pode levar à fase pirocloro, devido a sua incompatibilidade com a fase perovskita ²⁰.

5.3.4 Rota IV: Polietilenoglicol (PEG200)

As dissoluções do acetato de chumbo e do nitrato de magnésio ocorreram sem mais problemas no sistema metoxietanol a 110°C/ 3 horas. Quando estas soluções alcançaram a temperatura ambiente, foram deixadas sob agitação por 30 minutos. Acetilacetona foi adicionada a este sistema, e logo em seguida PEG200. A agitação continuou por 3,5 horas até que se obtivesse uma solução amarelada, pouco viscosa e de pH ≈ 6.

Porém, o complexo amoniacal, utilizado nos procedimentos de síntese como fonte de nióbio, não foi solúvel no sistema de metoxietanol, então, diversas tentativas de solubilizar foram realizadas. Para todos os sistemas de solventes, foi realizada a tentativa de dissolução, e posteriormente a de miscibilidade com o sistema acetilacetona: PEG200. A Tabela 10 ilustra algumas tentativas que foram realizadas, todas com aquecimento a 110°C/ 3 horas.

Tabela 10: Descrição dos resultados obtidos com os testes de solubilidade.

<i>Solvente</i>	<i>Complexo amoniacal</i>	<i>Acetilacetona:PEG200</i>
Metoxietanol	Insolúvel	Solúvel
Acetilacetona	Insolúvel	Solúvel
Álcool isopropílico	Insolúvel	Solúvel
Acetona	Insolúvel	Solúvel
Água	Solúvel	Insolúvel

Apesar de sua solubilidade em água deionizada, esta não pode ser utilizada na reação, pois a segunda etapa da reação (adição de acetilacetona:PEG200) não se solubiliza neste solvente. Então, diversas tentativas de formar quelatos com o complexo amoniacal, em outro solvente, e assim propiciar a continuidade da reação, foi realizada.

Primeiramente ácido cítrico (na proporção de 70% de orgânico em peso) foi adicionado em acetona, após a sua dissolução o complexo amoniacal foi adicionado, porém não foi dissolvido.

Posteriormente, foi dissolvido complexo amoniacal em água deionizada a 70°C e adicionado ácido cítrico (para que se formassem os quelatos). Quando atingiu a temperatura ambiente, foi adicionado então PEG200 e deixado sob agitação por 3 horas, resultando numa solução branca de pH = 1. O pH foi então corrigido com NH₄OH, porém ocorreu sua precipitação.

O complexo amoniacal foi dissolvido em água deionizada a 70°C. Quando esta solução alcançou a temperatura ambiente 0,5 mL de PEG200 foi adicionado e deixado sob agitação por 4 horas, obtendo-se uma solução transparente. Então a esta solução foi adicionada a solução estoque de Pb-Mg precipitando em seguida.

A síntese da resina de PMN por esta rota, até o presente momento, não foi possível devido a limitações dos reagentes precursores. Porém, a realização de mais testes, pode viabilizar a síntese da resina precursora a partir deste método.

6 Conclusões

O estudo sistemático da síntese de PMN-PT pelo método dos precursores óxidos e algumas variações deste método foi realizado por este trabalho. Este estudo apontou a existência de muitas dificuldades para a síntese deste material livre de fase pirocloro.

A espectrometria no infravermelho ajudou a traçar um aspecto da resina polimérica precursora. A análise das bandas de absorção presente nos espectros no infravermelho mostrou a presença de ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, amidas e também a dissociação dos ácidos carboxílicos, que indica a incorporação dos metais na cadeia polimérica. A decomposição da matéria orgânica é iniciada a partir de 300°C e a partir de 400°C ocorre à formação de uma fase cristalina, constatado através da aparição de uma banda em torno de 550 – 600 cm^{-1} . Esta banda ainda é observada a 500°C, 600°C e 700°C, e nesta frequência de vibração estão as vibrações estruturais correspondentes à fase perovskita.

Os dados obtidos através da análise dos difratogramas de raios-X podem ajudar a traçar um perfil das metodologias empregadas. Este perfil pode auxiliar na continuidade de pesquisas nesta área. A síntese de PMN e 0,65PMN-0,35PT através do método dos precursores óxidos, utilizando a rota única de reação, não resultou em filmes finos de fase perovskita. Para a rota que gerou as amostras R1, R2, R3 e R4 é observado que o aumento da proporção de ácido cítrico no polímero teve extrema importância, auxiliando à formação da fase perovskita. Porém, ajustes na quantidade de matéria orgânica podem ser realizados, e podendo assim favorecer a supressão de fases secundárias. Para esta série de amostras, a principal fase secundária formada é a $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$, além de PbO e pirocloro.

A modificação na etapa inicial do MPO, que resultou nas amostras R5 (seqüência de amostras submetidas ao tratamento térmico de 700°C por 1, 3, 5 minutos e 1 hora) e R6, pode favorecer a formação da fase perovskita. Isto não foi observado para estas amostras, porém, a amostra R5 a qual foi submetida ao

tratamento térmico rápido a 700 °C/5 min foi notada a presença de um pico no difratograma que pode ser característico da fase perovskita. Para esta amostra, é possível que correções estequiométricas (adição de excessos de PbO e MgO) aliada ao tratamento térmico rápido possa fazer com que seja obtida uma maior proporção de fase perovskita. A amostra R6 vem fortalecer a idéia de que a adição de excessos de Nb não favorece a formação da fase perovskita.

Na última rota testada, a rota dos citratos, é observada uma boa cristalização do filme, porém somente a presença de fases secundárias. Visto que nesta amostra a redução na quantidade de matéria orgânica deve impedir que haja uma pirólise descontrolada durante os tratamentos térmicos, talvez um incremento na temperatura possa fazer com que estas fases ($\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$ e Pb_3O_4) reajam entre si formando a fase perovskita.

A nova alternativa para a síntese de filmes finos de PMN-PT, a rota do polietilenoglicol, foi submetida a poucos testes, obtendo-se assim, resultados preliminares, porém mais esforços serão necessários para que possam ser tiradas conclusões sobre a viabilidade da execução da rota.

7 Referências

- ¹ JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover Publications, 1993. 402p.
- ² RABE, K. M.; AHN, C. H.; TRISCONE, J.M. **Physics of Ferroelectrics: a modern Perspective**. Berlin: Springer, 2007. 123p.
- ³ SHEPPARD, L. M. Advances in processing of ferroelectric thin films. **Ceramic Bulletin**, Westerville, v. 71, n. 1, p. 85-95, 1992.
- ⁴ NOHEDA, B., COX, D. E.; SHIRANE, G.; GAO, J.; YE, Z. G. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$. **Physical Review B**, Amsterdam, v. 66, n. 5, p. 054104, 2002.
- ⁵ BELL, A. J. Ferroelectrics: the role of ceramic science and engineering. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 28, n. 7, p. 1307–1317, 2008.
- ⁶ GOEL, M. Recent developments in electroceramics: MEMS applications for energy and environment. **Ceramics International**, Italy, v. 30, n. 7, p. 1147–1154, 2004.
- ⁷ OKUYAMA, M.; ISHIBASHI, Y. **Topics in applied Physics: ferroelectric thin films**. Berlin: Springer. 2005. v. 98, p. 25–59,.
- ⁸ MURALT, P. Ferroelectric thin-films: the emancipation of ferroelectricity. **Nature Materials**, Lausanne, v. 6, n. 1, p. 8 – 9, 2007.
- ⁹ LI, W.Z.; XUE, J.M.; ZHOU, Z.H.; WANG, J.; ZHU, H.; MIAO, J.M. $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$ thin films derived from RF magnetron sputtering. **Ceramics International**, Italy, v. 30, n. 7, p. 1539–1542, 2004.

- ¹⁰ JOHNSON JUNIOR, D. W. Sol-Gel processing of ceramics and glass. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 64, n. 12, p. 1957-1602, 1985.
- ¹¹ REN, T. L.; ZHAO, H.J.; LIU, L. T.; LI, Z. J. Piezoelectric and ferroelectric films for microelectronic applications. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdam, v. 99, n. 1-3, p. 159-163, 2003.
- ¹² SCHWARTZ, R. W. Chemical solution deposition of perovskite thin films. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 9, n. 11, p. 2325-2340, 1997.
- ¹³ LESSING, P. A. Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceramic Bulletin**, Westerville, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- ¹⁴ ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J. A. PZT thin films obtained from oxide precursors. **Journal of Materials Science Letters**, Netherlands, v. 17, n. 10, p. 833-835, 1998.
- ¹⁵ ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J. A. Structural, electric and ferroelectric properties of PZT films obtained by oxide precursors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, United Kingdom, v. 11, n. 8, p. 1975-1978, 1999.
- ¹⁶ ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J. A. Ferroelectric thin films using oxides as raw materials. **Materials Research**, São Carlos, v. 2, n. 1, p. 17-21, 1999.
- ¹⁷ SPAGNOL, P.D.; VARELA, J.A.; BERTOCHI, M.A.Z.; STOJANOVIC, B.D.; TEBCHERANI, S.M. Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films. **Thin solid films**, Lausanne, v. 410, n. 1-2, p. 177-182, 2002.
- ¹⁸ SPAGNOL, P.D.; VALADARES, L.F.; VARELA, J.A.; BERTOCHI, M.A.Z. The influence of thermal treatment on the preparation of PMM and PMM-PT thin films. **Materials Characterization**, New York, v. 50, n. 2-3, p. 227-231, 2003.
- ¹⁹ SHROUT, T.R.; SWARTZ, S. L. Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate. **Materials Research Bulletin**, London, v. 18, [s.n.], p. 663-667, 1983.

- ²⁰ GUHA, J. P. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: Part I Formation and stability of the perovskite and pyrochlore compounds in the system PbO-MgO-Nb₂O₅. **Journal of Materials Science**, Dordrecht, v.34, n.20, p. 4985 – 4994, 1999.
- ²¹ WAKIYA, N.; SAIKI, A.; ISHIZAWA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Crystal growth, crystal structure and chemical composition of a pyrochlore type compound in Lead-Magnesium-Niobium oxygen system. **Materials Research Bulletin**, London, v. 28, n. 2, p. 137-143, 1993.
- ²² CHOY, J. H.; HAN, Y. S. Citrate route to the piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ oxide. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 7, n. 9, p. 1815-1820, 1997.
- ²³ YAO, K.; YU, S.; TAY, F. E. H. Preparation of perovskite Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based thin films from polymer-modified solution precursors. **Applied Physics Letters**, Argonne, v. 88, n. 5, p. 052904, 2006.
- ²⁴ YAO, K.; YU, S.; TAY, F. E. H. Structure and properties of (1-x)(0,6Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0,4Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃) thin films with perovskite phase promoted by polyethylene glycol. **Journal of Sol-Gel Technology**, Netherlands, v. 42, n. 3, p. 357-364, 2007.
- ²⁵ BABOORAM K.; YE, Z.G. Polyethylene glycol-based new solution route to relaxor ferroelectric 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃, **Chemistry of Materials**, Washington, v. 16, n. 25, p. 5365-5371, 2004.
- ²⁶ CALZADA, M.L.; ALGUERÓ, M.; RICOTE, J., SANTOS, A.; PARDO, L. Preliminary results on sol-gel processing of <100> oriented Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ thin films using diol-based solutions. **Journal of Sol-Gel Technology**, Netherlands, v. 42, n. 3, p. 331-336, 2007.
- ²⁷ SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: systematic approach**. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999. 265p.

- ²⁸ STUART, B.; GEORGE, B.; MCINTYRE, P. **Modern Infrared Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 180p.
- ²⁹ MONTEIRO, A. A. **Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$** . 2008. 69 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- ³⁰ CHALMERS, J.M.; GRIFFITHS, P.R. **Handbook of Vibrational Spectroscopy** Chincester: John Wiley & Sons, 2002. v.3, 4000p.
- ³¹ NYQUIST, R.A., KAGEL, R. O., **Handbook Infrared and Raman Spectra of inorganic compounds and organic salts, 4-Volume Set, Infrared Spectra of inorganic compounds ($3800\text{-}45\text{ cm}^{-1}$)**. San Diego: Academic Press, 1997. p.1-151.
- ³² CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 3.ed. Estados Unidos da América: Addison-Wesley Publishing, 1967. p. 1 -96.
- ³³ CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 1991. 871p.
- ³⁴ ZANETTI, S. M. **Preparação e caracterização de filmes finos ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ obtidos por método químico**. 2001. 101 f. Tese (Doutoramento)- Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- ³⁵ INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA – ICDD. **JCPDS PCPDFWIN**. [s.l.: s.n.] 2000.
- ³⁶ LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 87th ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2007. p. 6.55-6.83.