

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CAMPUS DE BAURU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

EM MATERIAIS- POSMAT

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DO
TIPO $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$

Aluna: Debora da Silva Lima Pontes

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

Bauru

2008

Debora da Silva Lima Pontes

Preparação e Caracterização de Filmes Finos do Tipo



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Título de MESTRE em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

* Bolsista da FAPESP (Proc. No

Bauru-SP

2008

*II Timóteo 4:7 Combati o bom combate,
acabei a carreira, guardei a fé.*

"A chave do sucesso é: se você começar uma coisa, complete-a" (Henry Ford).

AGRADECIMENTOS

À **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA (Unesp-Bauru)**, por ter me recebido como aluna do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, possibilitando minha titulação.

Ao **Prof. Dr. Elson Longo da Silva**, diretor do CMDMC, pela valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Ao **Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani**, do departamento de Física da UFSCar, pela disponibilidade e uso do Micro-Raman.

Ao **Prof. Dr. Adenilson José Chiquito**, do departamento de Física da UFSCar, pela disponibilidade e uso dos equipamentos de caracterização elétrica a baixa temperatura.

Ao **Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo** e a **Prof. Dra. Sonia Maria Zanetti** pelas sugestões dadas a este trabalho que foi de valiosa importância.

Aos colegas de laboratório (LIEC- São Carlos) e grandes amigos (Zizo, Daniel, Gustavo, André) e ao Rorivaldo (técnico do microscópio eletrônico de varredura) pela ajuda na obtenção das imagens de microscopia.

Ao **Prof. Dr. Fenelon Pontes** pela ajuda durante a execução deste projeto

A agência de financiamento FAPESP pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho de dissertação de mestrado foram preparadas amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ (PCST) com $x = 0,05, 0,15, 0,35$ e $y = 0,05, 0,15, 0,35$, utilizando-se o método dos precursores poliméricos e, a partir desse material, produzir amostras cerâmicas e filmes finos nanoestruturados e caracterizar suas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas. A caracterização estrutural foi realizada utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia na região do infravermelho. Os filmes finos foram preparados pela técnica “spin-coating” sobre substrato de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$. A temperatura de cristalização foi de 600°C . A cristalização de todos os filmes finos e pó apresentaram estrutura do tipo perovisquita sem a presença de uma segunda fase. Foi possível obter com sucesso um sistema complexo de incorporação de dois diferentes íons (Ca^{2+} e Sr^{2+}) no sítio A, em substituição aos íons Pb^{2+} para o sistema $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ na forma de filme fino e pó, sem a separação de fases tais como PbTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , ou até mesmo fase complexas como $(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3$ ou $(\text{Pb},\text{Ca})\text{TiO}_3$. Os sítios A localizam-se dentro de um dodecaedro (AO_{12}) de doze oxigênios enquanto o sítio B no interior de um octaedro regular (BO_6) constituído de oito oxigênios. Portanto, as distorções ocorridas nestas estruturas produzem importantes mudanças e surgimento de novas propriedades elétricas que encadeiam grande interesse tecnológico e científico. As propriedades ferroelétricas foram fortemente influenciadas pela presença desses dois íons (Ca^{2+} e Sr^{2+}) em substituição aos íons Pb^{2+} . Levando o sistema a uma completa ausência de natureza ferroelétrica a temperatura ambiente.

Abstract

On this master's degree dissertation samples of the system $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ (PCST) with $x = 0.05, 0.15, 0.35$ and $y = 0.05, 0.15, 0.35$ were prepared through the polymeric precursors method. From this material, ceramic samples and thin films were produced and their structure, microstructure and electrical properties were assessed. The structural characterization was done using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and spectroscopy techniques on the infrared region. The films were prepared through the spin-coating technique on $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$ substrate and its crystallization temperature was 600°C . All thin films and powder showed structure like perovskite without a second phase. A complex incorporation system of two different ions (Ca^{2+} and Sr^{2+}) at site A was successfully achieved, replacing the Pb^{2+} ions on the $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ system as thin film and powder with no partition of phases such as PbTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , or even more complex ones as $(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3$ or $(\text{Pb},\text{Ca})\text{TiO}_3$. The sites A were found in a (AO_{12}) dodecahedron of twelve oxygens, and the site B was discovered in a regular octahedron formed by eight oxygens. Therefore the distortions on these structures triggered relevant changes and new electrical properties which promote great technological and scientific interest. It is noteworthy that the ferroelectric properties were heavily influenced by the presence of these two ions (Ca^{2+} and Sr^{2+}) replacing the Pb^{2+} ions, leading the system to an absolute absence of ferroelectric nature at room temperature.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii

Capítulo 1

1. Introdução.....	10
---------------------------	-----------

Capítulo 2

2. Objetivo.....	25
-------------------------	-----------

Capítulo 3

3. Procedimento Experimental.....	26
--	-----------

3.1. Síntese química dos precursores poliméricos

para a resina de $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ (PCST)	26
---	-----------

3.2 Obtenção dos filmes finos

nanoestruturados $(\text{Pb},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$	29
--	-----------

3.3 Caracterização dos filmes finos de $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$.....	30
a) Caracterização estrutural.....	30
a.1) Por difração de raios X.....	30
a.2) Por espectroscopia Micro-Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	30
b) Caracterização microestrutural.....	31
c) Caracterização elétrica.....	32
c.1) A temperatura ambiente (300K).....	32
c.2) A altas temperaturas (300-723K).....	35
c.3) A baixa temperatura (50-300K).....	36

Capítulo 4

4. Resultados e discussões.....	37
4.1.Caracterização estrutural por difração de raios X para o sistema PCST na forma de pó.....	37
4.2.Caracterização estrutural por espectroscopia FT-Raman e micro- Raman para o sistema PCST na forma de pó.....	42
4.3.Estudo de transição de fase por espectroscopia micro-Raman para o sistema PCST na forma de pó.....	47
4.4.Caracterização estrutural por difração de raios X para o sistema PCST na forma de filmes finos.....	62

4.5.Caracterização estrutural por espectroscopia na região do infravermelho para o PCST na forma de filmes finos.....	65
4.6.Caracterização estrutural por espectroscopia micro-Raman para o PCST na forma de filmes finos.....	67
4.7.Estudo de transição de fase por espectroscopia micro-Raman para o sistema PCST na forma de filmes finos	68
4.8. Caracterização elétrica dos filmes finos de PCST.....	78
4.9. Caracterização microestrutural dos filmes finos de PCST.....	89

Capítulo 5

5. Conclusões.....	94
--------------------	----

Capítulo 6

6. Bibliografia.....	95
----------------------	----

Capítulo 7

7. Anexos.....	100
----------------	-----

Capítulo 1

1. Introdução

“... anúncio da empresa norte-americana Symetrix Corporation sobre a instalação da primeira fábrica de memórias semicondutoras ferroelétricas no Brasil...” Por Prof. Dr. Carlos Paz de Araújo.

No crescente campo para aplicações dos filmes finos ferroelétricos, esses materiais na concepção nanoestruturados têm constituído um dos mais importantes e excitantes campos de investigação, tanto para a física como para a química e engenharia. As propriedades estruturais, elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas dos materiais em escala nanométrica (normalmente definida no intervalo entre 0,1 a 100 nm) são diferenciadas com relação aos demais materiais. Pode-se encontrar na literatura vários exemplos de como as propriedades químicas e físicas podem ser afetadas pelo tamanho das partículas [1-5]. Estes fatos conduziram a enormes expectativas sobre os nanomateriais, permitindo ser considerado um campo promissor de trabalho, que em curto ou médio prazo, mudará a direção dos avanços tecnológicos em um amplo campo de aplicações.

Entre as necessidades tecnológicas que se apresentam neste início de século está o armazenamento e transmissão de informações além da necessidade do uso, de forma mais eficiente, de fontes de energia limpa, leve e compacta. Isto leva, necessariamente, ao desenvolvimento de sistemas de armazenamento mais eficazes, com menor perda de energia, que apresentem

vida operacional longa, baixo custo de produção e possam trabalhar em temperaturas operacionais mais elevadas sem apresentar alterações em suas propriedades físicas (estrutura, microestrutura) e químicas (variação composicional em nível molecular) bem como em ambientes que possam estar exposto a alguns tipos de radiações nocivas ao ser humano (o ambiente de radiação espacial possui certo risco para todos os componentes eletrônicos). O efeito acumulativo de danos causados por partículas carregadas presentes no ambiente espacial, tais como os elétrons e prótons sobre as memórias semicondutoras, pode ser significativo.

O volume de dados a serem armazenados e a demanda crescem vertiginosamente, sendo uma alternativa a utilização de dispositivos cada vez menores com preços acessíveis, para o transporte de sinais cada vez mais eficientes e rápidos. Esta demanda inclui a necessidade de materiais nanoestruturados com a capacidade de operar a baixa voltagem operacional e possuam alta densidade de memória. Desta forma, os sistemas ferroelétricos nanoestruturados se apresentam como um forte candidato devido à combinação de numerosas funcionalidades em um único material.

A limitação das atuais memórias (SRAM, EPROM, Flash, etc), tem demonstrado claramente a necessidade do desenvolvimento de novos dispositivos de memória. Vários candidatos têm surgido para este propósito, todos apresentando mecanismo de armazenamento de dados diferentes das atuais memórias semicondutoras como, por exemplo, uso do estado de polarização (FeRAM, FeFET, PFeRAM-“memórias poliméricas”), estado cristalográfico (PCM-“memórias de mudança de fase”), ou uso do spin

eletrônico (spin Electron) [6,7]. A Figura 1 ilustra a tendência mundial em direção às novas tecnologias de memórias semicondutoras.

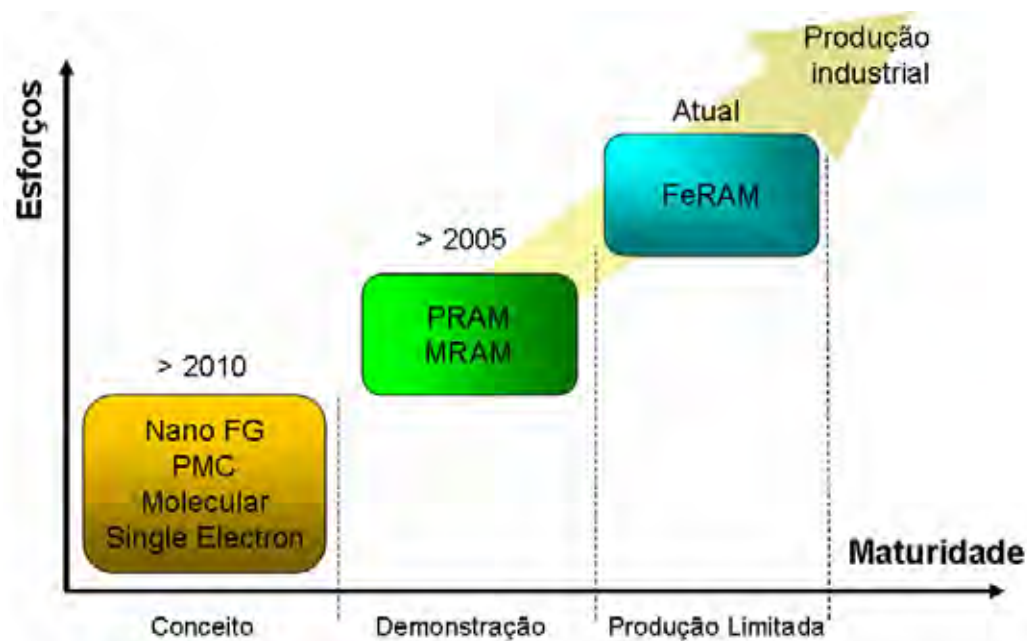


Figura 1: candidatos à próxima geração para dispositivos de memórias semicondutoras.

A grande gama de fenômenos físicos envolvidos na construção de memórias semicondutoras ferroelétricas a partir de filmes finos ferroelétricos abrem perspectivas, tanto para estudos fundamentais como também para o desenvolvimento de dispositivos baseados em propriedades anteriormente “acadêmicas” (por exemplo; manipulação da distribuição eletrônica, manipulação dos estados de polarização). Como ter acesso às propriedades apresentadas por estes dispositivos e possibilitar o seu controle é um dos

desafios que se apresentam atualmente para o futuro das *memórias semicondutoras ferroelétricas* na micro e nanoeletrônica. É fundamental que seja destacado que as *memórias semicondutoras ferroelétricas* apresentam uma importância enorme tanto na Física e Química fundamentais, quanto nas áreas aplicadas, pela possibilidade do controle efetivo das propriedades eletrônicas responsáveis pelo funcionamento dos dispositivos.

O mundo atua, onde o acesso às informações necessita de alta velocidade e de um número cada vez maior de dados armazenados, tem direcionado o foco aos consumidores em equipamentos do tipo “handheld e wireless” Nesta direção, as *memórias semicondutoras ferroelétricas* que possuem a capacidade de operar em baixas voltagens operacionais e que permitam alta densidade de armazenamento de informações (por exemplo, memórias DRAM ou FeRAM) [13,14] têm-se mostrado como uma solução inovadora caminhando na direção para a solução do problema do processamento/armazenamento de informações.

Sistemas de memórias ferroelétricos nanoestruturados são fortes candidatos a essa missão devido à combinação de várias e interessantes funcionalidades em um único material. Nos últimos anos, estes sistemas têm sido empregados na forma de filmes finos nanoestruturados; em particular, as memórias DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) na qual o material se encontra acima da temperatura de transição ferroelétrica ou FeRAM (*ferroelectric Random Access Memory*), onde no estado ferroelétrico, abaixo da temperatura de transição ferroelétrica, a capacidade para reorientar a polarização espontânea tem despertado o seu uso como elemento de memória não volátil. A idéia que a informação eletrônica pode ser armazenada nos

estados de polarização de um material ferroelétrico é conhecida há muito tempo [8,9]. Portanto, dada à necessidade de novas tecnologias de informações, é de conhecimento geral o pesado incentivo dado ao desenvolvimento de materiais e métodos relacionados a dispositivos de *memórias semicondutoras ferroelétricas* por muitos países e empresas de alta tecnologia (por exemplo; Seiko Epson Corporation, Symetrix Corporation, IBM, Matsushita Electric, Sharp, Fujitsu, Ramtron International Corporation e tantas outras) voltadas na busca de novos materiais que possibilitem a evolução dos atuais, ou preferencialmente, a criação de novas tecnologias [10-12]. Consequentemente, essas memórias têm-se expandido, sendo empregadas em telefones celulares, câmeras digitais, veículos elétricos, computadores (*notebooks* ou PCs), “smart cards”, etc. Neste mercado estratégico está ainda a possibilidade do uso em produtos como cartão do tipo “ID tags” onde as grandes empresas de informática e telecomunicações estão envolvidas. Estas empresas investem milhões de dólares por ano no desenvolvimento e aprimoramento das memórias DRAM e FeRAM.

Há dois tipos principais de arquitetura para uma célula de memória que pode operar como DRAM e FeRAM. A estrutura de célula do tipo capacitor ferroelétrico é essencialmente a mesma como a DRAM, exceto devido à presença da “plate line”. A Figura 2 ilustra as duas arquiteturas e suas diferenças. É apresentada na Figura 3 a seqüência de operações (princípios de operação) de carga e descarga no capacitor [14].

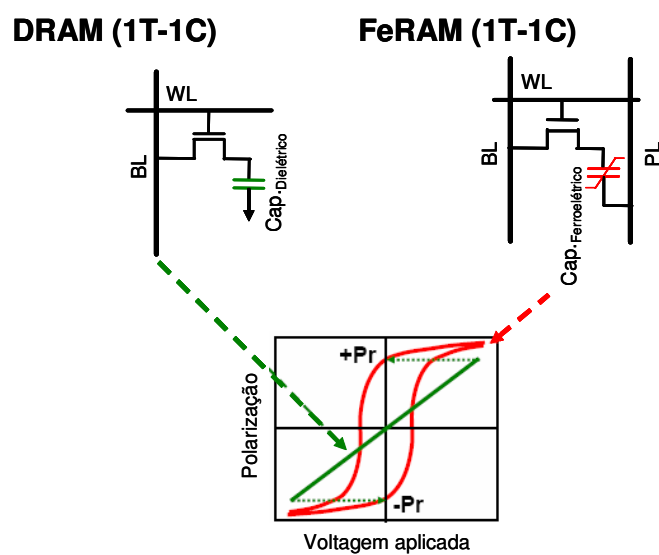


Figura 2: Arquitetura para uma célula de memória DRAM e FeRAM do tipo 1T-1C.

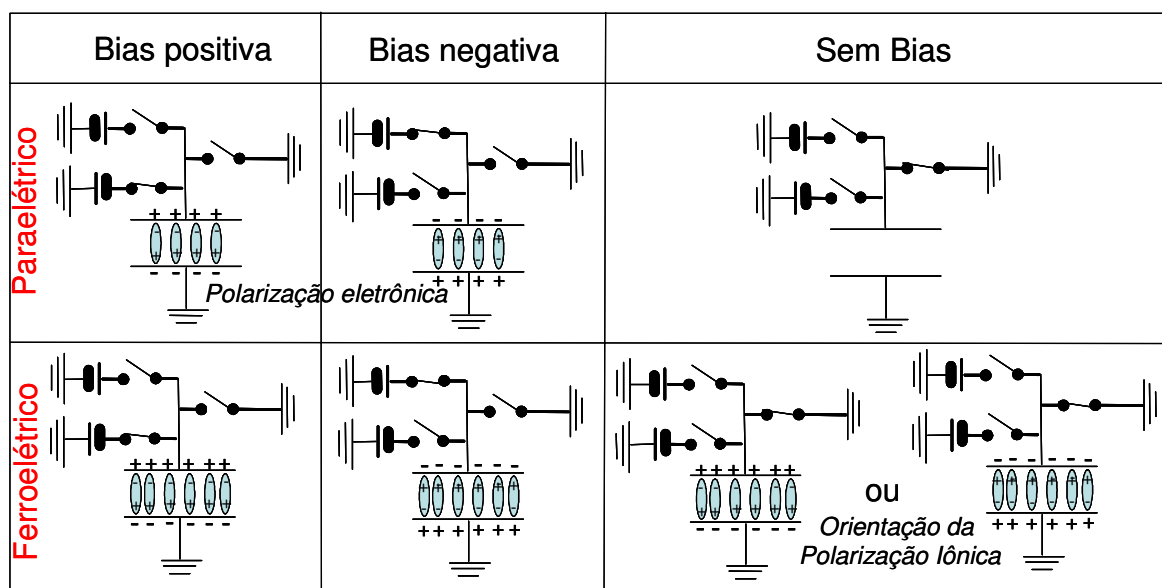


Figura 3: Princípios de operação de uma DRAM e FeRAM quando aplicada uma tensão (Bias) no capacitor.

A primeira geração de chips de memórias semicondutoras ferroelétricas já está sendo comercializada em pelo menos dois produtos: “ID tags” e os “contactless- smart cards”, usando memórias semicondutoras ferroelétricas de Tantalato de Bismuto Estrôncio (SBT) [13]. Um outro exemplo de memória disponível comercialmente é a memória ferroelétrica de PZT da Samsung feita com arquitetura de célula de memória do tipo 1T-1C (1Transistor-1Capacitor) de 4Mbit. Cada célula de memória consiste de um único transistor de acesso conectado em série com um capacitor ferroelétrico, como ilustrado esquematicamente na Figura 2. O transistor atua como um interruptor que permite que o circuito de controle leia ou altere (escrever) o valor armazenado no capacitor ferroelétrico ou dielétrico.

Ainda temos a Fujitsu que utiliza memórias FeRAM em conjunto com outros tipos de memórias (EEPROM, ROM) no dispositivo conhecido como “CMOS EEPROM” a qual é usada no Playstation-2 da Sony.

A Figura 4 ilustra a tendência mundial em direção ao tempo de acesso a tais dispositivos.

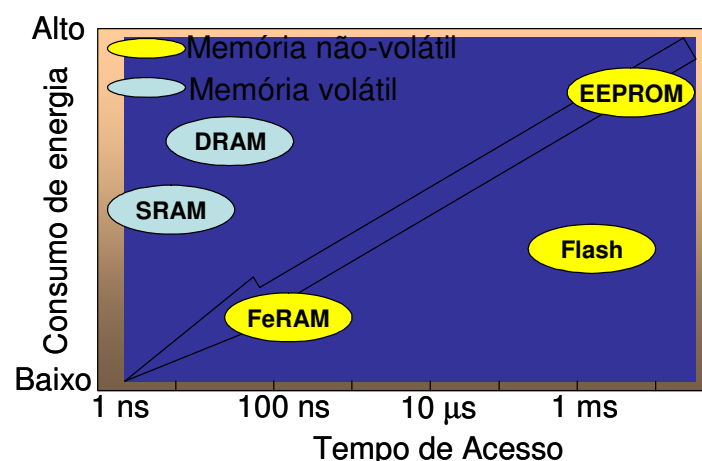


Figura 4: Tendência tecnológica das memórias semicondutoras.

A utilização de memórias ferroelétricas baseia-se na polarização remanescente da estrutura cristalina do ferroelétrico para campo elétrico nulo com a capacidade de reverter os domínios ferroelétricos na direção da polarização do campo aplicado. Em um campo nulo, existem dois estados de polarização, $+P_r$ ou $-P_r$, que viabiliza um dispositivo de estado binário na forma de um capacitor ferroelétrico e que pode ser revertido eletricamente. Sendo assim estes dois estados estáveis são a base da aplicação da memória FeRAM. A Figura 5 ilustra os estados de polarização de um material ferroelétrico candidato a memória semicondutora ferroelétrica [15,16].

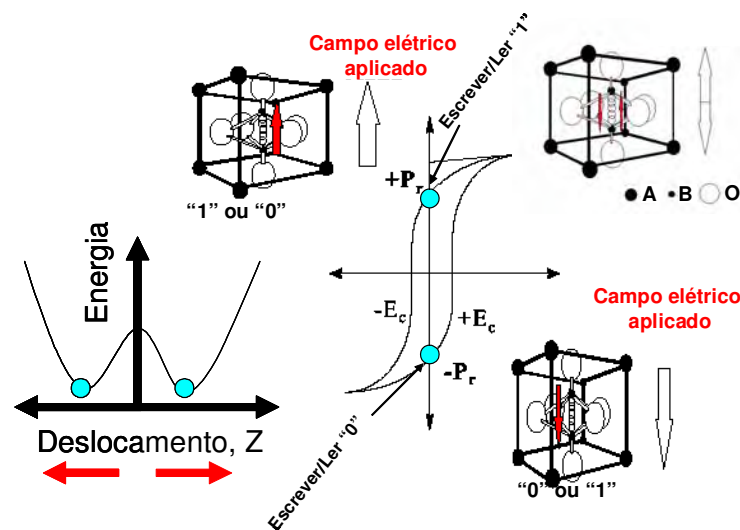


Figura 5: Mecanismo de polarização para um ferroelétrico apresentando dois estados estáveis o qual é à base da memória semicondutora.

Qualquer destes dois estados podem ser codificados como os binários 1 ou 0 na memória de um semiconductor ferroelétrico. Uma vez que a polarização deve ser revertida para ler ou escrever os dados na cela de memória, alguns problemas podem surgir, como por exemplo, a fadiga, a qual pode tornar-se um grande obstáculo para a utilização prática de filmes finos ferroelétricos. Uma outra propriedade muito importante para o desempenho de filmes ferroelétricos em memórias é a retenção (habilidade de um elemento de memória para manter um dado estado de “1” ou “0” com o passar do tempo). A perda de retenção é causada pela redução do valor entre as polarizações “switched” (P^*) e “nonswitched” ($P^\wedge$) conduzindo a uma dificuldade em distinguir entre os dois estados lógicos. Portanto, visando aumentar a aplicabilidade dos elementos de memória, é necessário minimizar a perda de retenção para tempos curtos. A Figura 6 ilustra alguns mecanismos de falha nas memórias semicondutoras ferroelétricas [17].

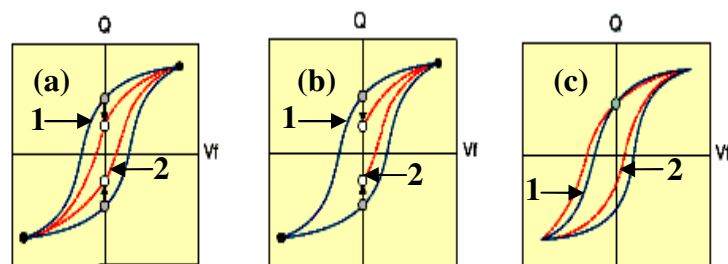


Figura 6: Alguns mecanismos de falha nas memórias semicondutoras ferroelétricas: (a) fadiga de polarização (depois de repetidos ciclos de ler-escrever); (b) perda de retenção (com o tempo) e (c) imprint (deslocamento da curva de histerese conduzindo a um estado de polarização preferencial ou a perda de polarização). A curva 1 é para um material ideal livre de qualquer mecanismo de degradação. A curva 2 representa os mecanismos de degradação (falha).

Alternativas ou soluções para diminuir o impacto dessas falhas pode ser a preparação de uma interface perfeita entre o capacitor e o substrato, substituição dos atuais eletrodos metálicos (platina, alumínio, ouro) por eletrodos óxidos cerâmicos (por exemplo, LaNiO_3 , SrRuO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$) que apresentem compatibilidade com a estrutura dos filmes finos (capacitores), e materiais alternativos (novas composições de filmes finos ferroeletricos com estrutura perovsqita) que minimizem o impacto dessas falhas.

Desta forma o entendimento das propriedades fundamentais de filmes finos do tipo perovsqita e suas propriedades derivadas da escala nanométrica pode ser considerado como a base essencial para o desenvolvimento de uma nova geração de revolucionários macro e nanodispositivos na eletrônica.

Devido à grande diferença da permissividade dielétrica entre um material ferroelétrico típico e o dióxido de silício (SiO_2) (da ordem de 300-1000 para um material ferroelétrico quando comparado a 3-4 para o SiO_2), a próxima revolução na indústria de microeletrônica será a substituição do SiO_2 , usado na fabricação dos transistores, por um filme fino de óxido complexo com alta constante dielétrica; e os óxidos do tipo “*perovisquita*” ABO_3 são os mais fortes candidatos [17,18].

Durante as últimas décadas, os esforços na área de nanoeletrônica foram dirigidos para tópicos como nanotubos de carbono, nanofitas, nanofios, nanodiodos e transistores de um elétron [19,20]. Entretanto, este é um campo de particular importância para o desenvolvimento de conhecimento e tecnologias relacionadas às propriedades e aplicações em escala macro e nanométrica de memórias semicondutoras ferroelétrica. Surpreendentemente,

a área de memórias semicondutoras ferroelétricas é relativamente pouco explorada. E entre estes materiais destaca-se o que apresenta estrutura do tipo perovskita (composição **ABO₃**) com sua alta integração com vários substratos desde metais, isolantes e com a indústria de semicondutores.

Em materiais óxidos ferroelétricos (dielétricos), o fenômeno da ferroeletricidade em óxidos complexos do tipo **ABO₃** pode ser controlado se o tamanho característico do cristal puder também ser controlado (em um determinado tamanho crítico [21,22], a ferroeletricidade pode até mesmo ser suprimida). O entendimento das propriedades dos filmes **ABO₃** e sua inter-relação em escala nanométrica poderá ser a base para o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos que permita a já esperada transição da microeletrônica para a nanoeletrônica.

Muitos dos filmes finos ferroelétricos têm sido preparados a partir de compostos com estrutura do tipo “perovskita”. As “perovskita” atualmente são importantes na ciência dos materiais [23,24]. Por outro lado, as propriedades dos filmes finos ferroelétricos geralmente integrados sobre um substrato semicondutor (por exemplo) são bem conhecidas por exibir desvios de suas propriedades comparadas com os mesmos materiais na forma cerâmica “bulk” ou cristal. Estes são dependentes da microestrutura, orientação e particularmente com respeito ao tamanho de grão.

Em particular, o efeito do tamanho de grão e as flutuações composicionais têm um papel fundamental nas mudanças das propriedades ferroelétricas e transição de fase em compostos do tipo perovskita de fórmula **ABO₃**. Uchino e colaboradores [25] reportaram um tamanho crítico de 120 nm para partículas de BaTiO₃, abaixo do qual a fase tetragonal não foi identificada,

conseqüentemente a ferroeletricidade desapareceu. Entretanto, Wang e Zhang [26] observaram um tamanho crítico de 55 nm em filmes finos de BaTiO_3 . Várias técnicas técnicas têm sido utilizadas na preparação de filmes finos. Nanoestruturas epitaxiais de BaTiO_3 foram fabricadas sobre o substrato condutor de $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ usando a deposição a laser pulsado (PLD) [27]. Na mesma tendência tecnológica Szafranik e colaboradores [28] preparam nanoilhas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) sobre o substrato de $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ usando a rota sol-gel. Os autores observaram por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) um relacionamento epitaxial entre o substrato e as nanoilhas. Por exemplo, no que se refere ao crescimento de filmes orientados, observa-se que para obter-se alto grau de orientação com métodos químicos de síntese, é fundamental induzir a cristalização na interface filme/substrato e evitar cristalização superficial, para que ocorra o crescimento de estruturas colunares com alto grau de orientação.

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

Recentemente, esforços têm sido direcionados para diminuir a temperatura de cristalização bem como melhorar as propriedades ferroelétricas de sistemas a base de PbTiO_3 e suas variações substitucional tanto no sítio do Pb como no sítio do Ti produzindo materiais tais como; $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT),

$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [29-32].

O titanato de chumbo puro tem uma grande distorção tetragonal, $c/a \cong 1,06$, a qual causa trincas no material quando este passa de uma fase de transição para outra, durante seu resfriamento de uma alta temperatura para a temperatura ambiente. Tal efeito é muitas vezes superado pela substituição parcial do Pb na estrutura perovskita por outros íons. A substituição de Pb^{2+} por Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Ba^{2+} , apresenta uma redução na temperatura de Curie, T_c , a qual implica numa diminuição do campo coercitivo, E_c , a temperatura ambiente. Ademais, os íons Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Ba^{2+} podem ser incorporados ao PbTiO_3 numa grande extensão de uma solução sólida resultando no $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$. A substituição do Pb^{2+} pelo Sr^{2+} , Ca^{2+} ou Ba^{2+} mantém o material com boas propriedades ferroelétricas.

O PbTiO_3 é um dos materiais mais conhecidos, com estrutura tetragonal (*grupo espacial* $P4/mmm$), enquanto o CaTiO_3 tem estrutura ortorrômbica (*grupo espacial* $Pnma$), BaTiO_3 possui estrutura tetragonal (*grupo espacial* $P4mm$) e o SrTiO_3 possui estrutura cúbica (*grupo espacial* $Pm3m$), ambos a temperatura ambiente. Estes filmes têm sido amplamente estudados e preparados por vários métodos tais como, sputtering, PLD, MOCVD, sol-gel, etc [33-36]. Por outro lado, devido a sua estrutura de cristal simples, e a variedade das transições estruturais de fase, o sistema PbTiO_3 e suas variações nos sítios *A* e *B* é apropriado para o estudo experimental e para testar modelos teóricos.

Visando, então, controlar as propriedades ferroelétricas, o acoplamento entre as propriedades do PbTiO_3 , CaTiO_3 e SrTiO_3 abre novas possibilidades

de armazenamento de dados em elementos de memória ferroelétrica podendo ser criadas de forma a maximizar a capacidade de memória em um pequeno volume. Portanto, para atingir o grande potencial dos filmes finos do tipo $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ (formados a partir da combinação das perovskitas PbTiO_3 , CaTiO_3 e SrTiO_3) para aplicações em memórias ferroelétricas, é necessário conhecer tanto a síntese destes materiais como o controle da estabilidade da fase durante o seu processamento. Mais que isso, pouco se conhece na literatura sobre a preparação e caracterização de filmes finos de $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ com boas propriedades ferroelétricas, especialmente sobre a sua síntese por métodos químicos

De forma geral, este trabalho propõe a investigação de estruturas do tipo Perovskite ABO_3 usando os sistemas $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ (PSCT) como possíveis candidatos a memórias semicondutoras ferroelétricas. Portanto esses candidatos deveram unificar algumas características presentes nas principais memórias (dispositivos), ou seja, ser não volátil como as memórias Flash, possuir alta densidade como as memórias DRAM e acessar as informações o mais rápido possível como às memórias SRAM. A Figura 7 unifica essas características em um único material ou dispositivo.

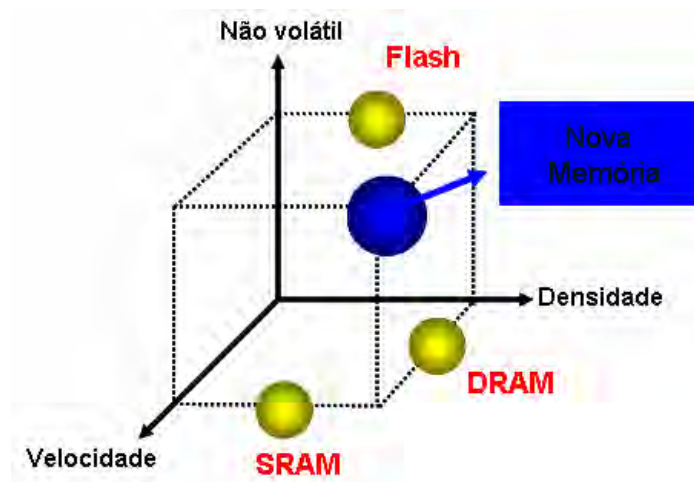


Figura 7: Memória ideal unificando as melhores propriedades das convencionais memórias.

Capítulo 2

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- a) Obter resinas do tipo $(\text{Pb,Ca,Sr})\text{TiO}_3$ com alta estabilidade química por longo período de estocagem.
- b) Preparar filmes finos complexos a partir de uma solução sólida entre o PbTiO_3 (tetragonal), CaTiO_3 (ortorrômbica) e o SrTiO_3 (cúbica) construídos artificialmente com controle em nível molecular da solução precursora.
- c) Apresentar uma classe de materiais ferroelétricos, na qual a composição do óxido ferroelétrico é modulada, estabelecendo assim um caminho para manipular suas simetrias e, portanto, suas propriedades físicas (por exemplo, propriedades dielétricas e ferroelétricas).

Capítulo 3

3. Procedimento Experimental

3.1. Síntese química dos precursores poliméricos para a resina de $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$ (PCST)

As soluções precursoras foram preparadas pelo **método dos precursores poliméricos**. A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados na síntese.

Tabela 1: Reagentes para a síntese das resinas de PCST.

Reagentes	Marca	Pureza (%)
$CaCO_3$	Vetec	99,98
$SrCO_3$	Vetec	99,98
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	Aldrich	99,98
$Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$	Aldrich	99,97
$C_6H_8O_7$	Merck	99,99

Este método foi desenvolvido originalmente por Pechini. As reações no processo ocorrem em meio aquoso, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo. Há duas reações básicas envolvidas no processo Pechini para a síntese dos precursores: (1) a quelação entre os cátions metálicos e um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) e (2) a poliesterificação do ácido hidroxicarboxílico com o etileno glicol em uma solução ligeiramente acidificada. Os íons metálicos são quelados pelos grupos carboxílicos e permanecem homogeneamente distribuídos em toda a rede polimérica. A solução é então depositada sobre um substrato e subsequentemente tratada termicamente para formar o óxido desejado. O processo Pechini oferece várias vantagens sobre outras técnicas para o processamento de filmes finos cerâmicos, incluindo baixo custo, boa homogeneidade composicional, e relativamente baixa temperatura de processamento. A solução preparada, via Pechini, tem alta estabilidade durante a estocagem, visto que o processo de polimerização ou gelificação depende primariamente da temperatura de tratamento. O fluxograma (Figura 8) abaixo ilustra bem o processo de preparação da solução precursora e obtenção do filme fino.

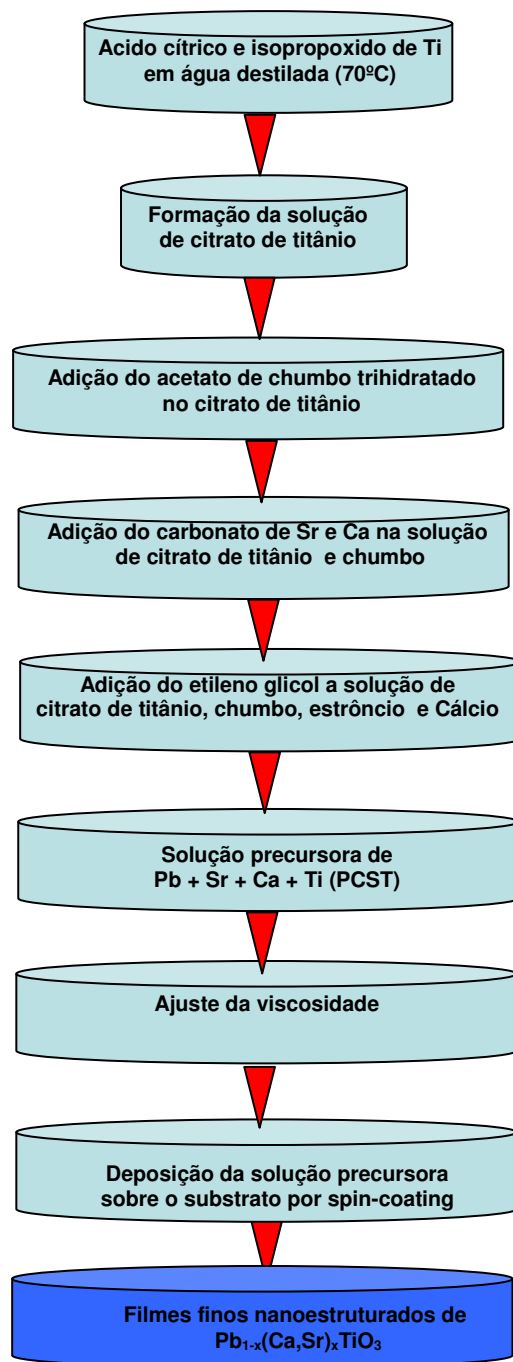


Figura 8: Fluxograma do método dos precursores poliméricos para a obtenção do sistema $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$ (PCST).

Neste trabalho foram preparadas resinas precursoras para a obtenção de filmes finos nanoestruturados com diferentes estequiometrias entre chumbo (Pb), cálcio (Ca) e estrôncio (Sr). A Figura 9 resume bem as proporções de interesse preparadas neste trabalho.

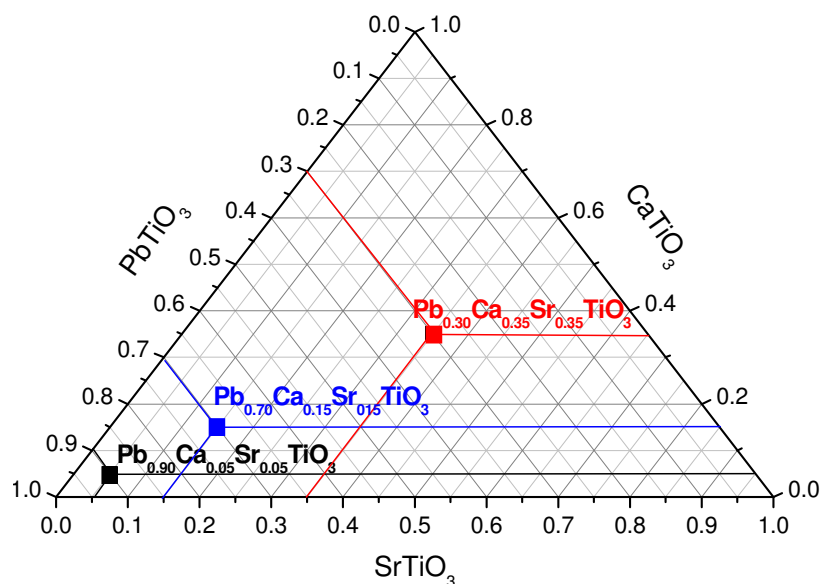


Figura 9: Exemplificação representativa da modulação composicional para o sistema $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$.

3.2 Obtenção dos filmes finos nanoestruturados $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$ (PCST)

Os filmes finos foram depositados pela técnica “spin-coating” sobre substratos de Si/SiO₂/Ti/Pt, com a velocidade de rotação 6500 rpm e tempo de 20 segundos.

Antes das deposições os substratos foram limpos por imersão em solução sulfocrômica, seguida por lavagem com água deionizada e secos com jato de ar quente. Após as deposições, os substratos foram colocados sobre uma placa aquecida a aproximadamente 150°C por 20 minutos para a evaporação do solvente. Os filmes foram tratados termicamente a 400°C, por 4 horas, para a eliminação da maior parte do material orgânico, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Na sequência os filmes foram submetidos a tratamento térmico em forno convencional a 600°C com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min por 4 horas.

3.3 Caracterização dos filmes finos de $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$

a) Caracterização estrutural

a.1) Por difração de raios X

A cristalinidade dos filmes finos nanoestruturados de PCST, obtidos por “spin-coating” foram analisadas por *difração de raios X* (com incidência rasante). Um baixo ângulo de incidência se fez necessário neste experimento, devido à necessidade de limitar a profundidade de penetração do feixe de raios X. Estes ensaios foram realizados usando um difratômetro da marca Rigaku modelo DMax 2500PC, utilizando uma radiação de $CuK\alpha$.

a.2) Por espectroscopia Micro-Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os filmes finos foram caracterizados também em função da variação estrutural a partir das mudanças dos modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho.

Para estas caracterizações foi usada a *espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)* usando um equipamento Equinox/55 com a técnica de reflectância a 30° e a *espectroscopia Micro-Raman*, usando T-64000 Jobin-Yvon com monocromador triplo acoplado a um detector CCD usando potência 15mW de um laser de Argônio na linha 514,5 nm.

A espectroscopia Micro-Raman também foi utilizada para estudar a transição de fase do sistema PCST a altas e baixas temperaturas. Portanto, para promover o abaixamento de temperatura da amostra foi utilizado um criostato de fluxo fechado de hélio marca APD, modelo DE-202A, acoplado a um controlador de temperatura LaKeshore 330. Os espectros de espalhamento Raman a baixas temperaturas foram obtidos mediante uma adaptação no equipamento, de modo a posicionar o criostato sob o microscópio. Para o estudo a temperaturas acima de 300K foi utilizado um micro forno marca Linkam Scientific Instruments Ltd, modelo TMS 93, acoplado a um controlador de temperatura. De igual modo aos experimentos Micro-Raman a baixas temperaturas, o micro forno foi posicionado sob o microscópio.

b) *Caracterização microestrutural*

A caracterização microestrutural foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss, DSM 940 A) e FEG-VP Zeiss Supra 35, operando em baixa voltagem (entre 3-5kV).

c) Caracterização elétrica

c.1) A temperatura ambiente (300K)

Foram preparados capacitores de placas paralelas para a caracterização elétrica dos filmes finos nanoestruturados. O eletrodo da base é a Platina (Pt), enquanto para os eletrodos do topo foi utilizado ouro (Au). Os eletrodos de Au foram depositados sobre os filmes finos pela técnica “vaporização” usando uma máscara de 10cm x 10cm com diâmetro entre 0,25 e 0,3mm para cada furo na máscara, tendo desta maneira uma configuração do tipo MFM (metal-ferroelétrico-metal). A Figura 10 ilustra o esquema do capacitor de placas paralelas utilizado para esta caracterização.

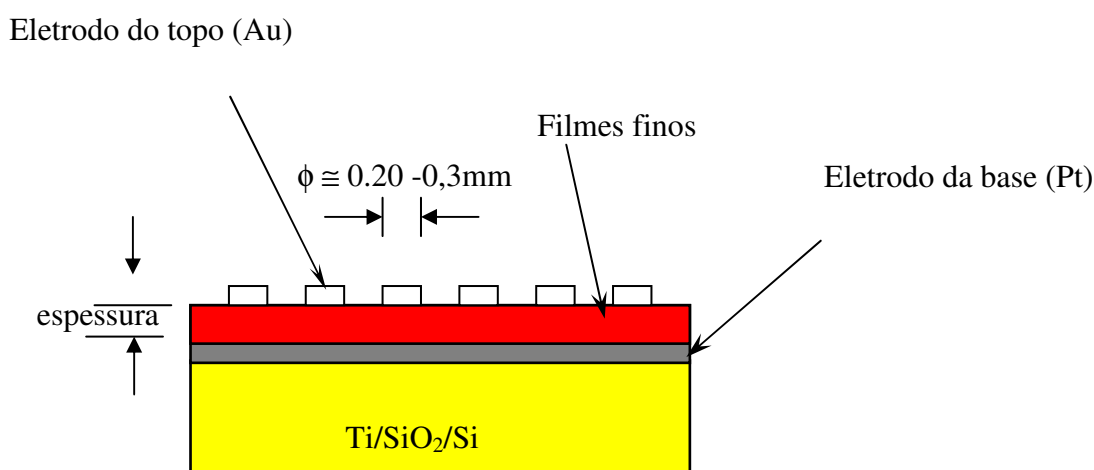


Figura 10: Configuração do tipo Metal-ferroelétrico-metal (MFM).

As propriedades dielétricas (permissividade dielétrica) dos filmes finos nanoestruturados foram caracterizadas à temperatura ambiente usando um

analisador de impedância (Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer), no intervalo de 100Hz a 10MHz.

Para a determinação das curvas C-V (capacitância versus voltagem aplicada), foi utilizada a mesma configuração MFM, usando para aquisição dos dados um pequeno sinal AC de 10 mV. As medidas foram realizadas usando um analisador de impedância da marca Agilent 4294A (Precision Impedance Analyzer).

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As figuras 11 e 12 ilustram o esquema de blocos utilizado para a aquisição dos dados.

**Microcomputador para aquisição
dos dados**



Figura 11: Esquema de blocos para a caracterização elétrica dos filmes finos.

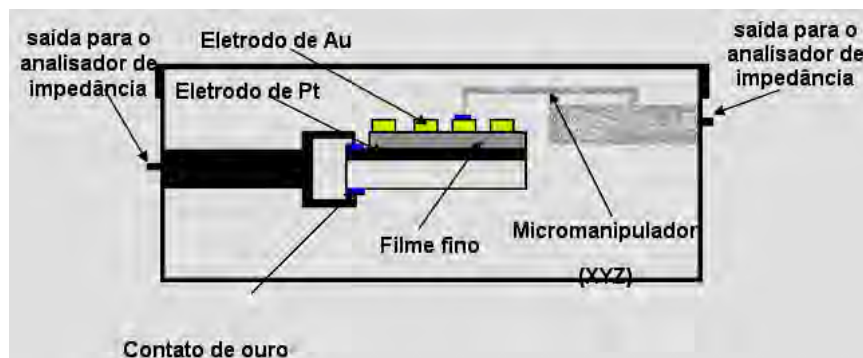


Figura 12: Esquema do suporte para as amostras (Filmes finos) utilizado para a aquisição das medidas elétricas

Para os testes ferroelétricos foram realizadas medidas de histerese, utilizando um equipamento da Radiant Technology modelo RT6000HVS, usando o programa “*Charge*” incluído no software do RT6000HVS operando no modo “virtual ground mode”, onde foram obtidos as medidas de polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c).

c.2) A altas temperaturas (300-723K)

Os estudos de transição de fase foram obtidos a partir dos dados da capacitância (depois convertida para permissividade dielétrica) em função da temperatura usando uma ponte LCZ meter 3330 da Keithley. O porta amostra para este tipo de estudo é ilustrado na Figura 13.

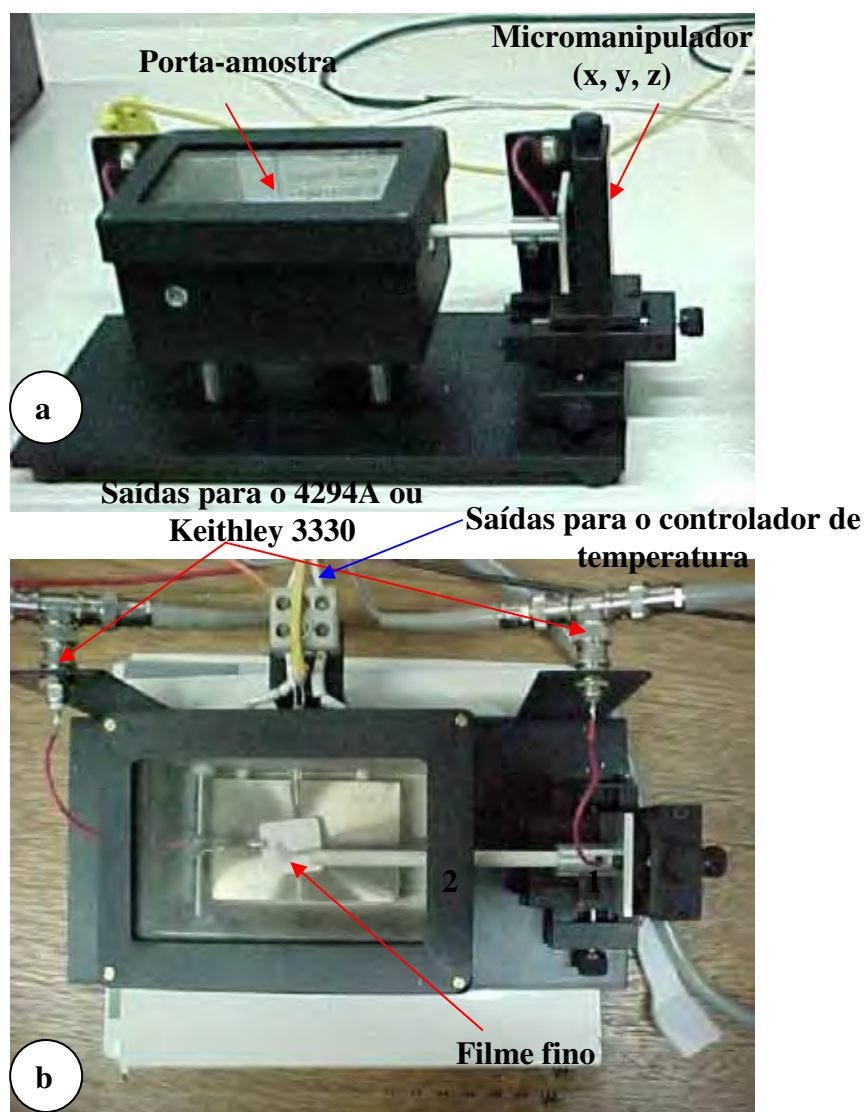


Figura 13: Esquema do porta-amostra para filmes finos, utilizado para as aquisições das medidas elétricas em função da temperatura: (a) vista lateral; (b) vista superior com detalhe do filme fino.

c.3) A baixa temperatura (50-300K)

Os experimentos a baixa temperatura foram realizados em um criostato de fluxo fechado de hélio. Os valores, capacitância em função da temperatura foram registrados em uma ponte LCZ da marca Keithley, onde os dados foram então armazenados em um computador.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização estrutural por difração de raios X para o sistema

PCST na forma de pó

Primeiramente os óxidos do tipo PCST foram caracterizados na forma de pó. Esta caracterização foi utilizada para verificar a formação da fase PCST pura sem a presença de uma ou várias fases intermediárias, ou mesmo a separação de fases do tipo PbTiO_3 , CaTiO_3 ou SrTiO_3 . As Figuras 14, 15 e 16 ilustram os padrões de difração de raios X para as diferentes composições entre Pb:Ca:Sr.

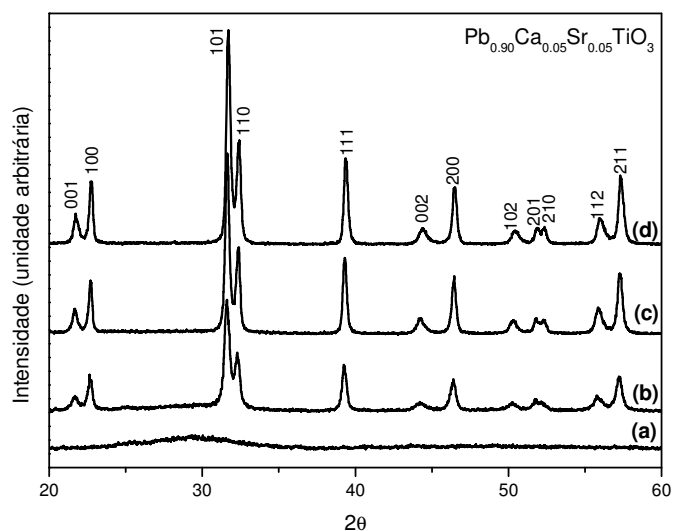


Figura 14: Padrão de difração de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0.90}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ em diferentes temperaturas. a) 400; b) 500; c) 600 e d) 700 °C por 2 horas.

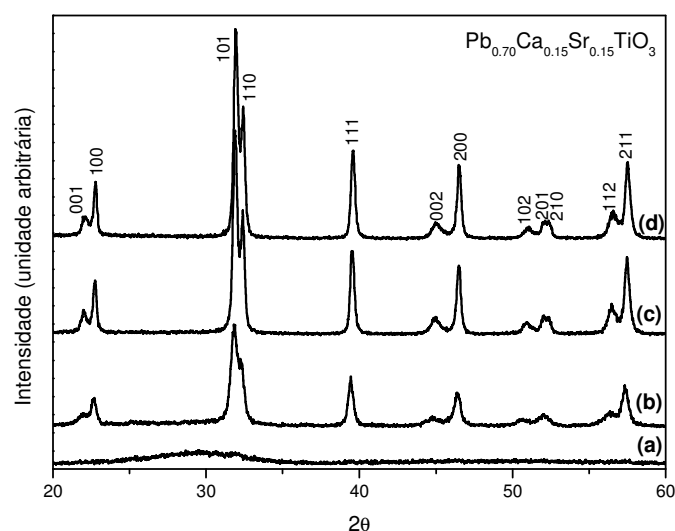


Figura 15: Padrão de difração de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$ em diferentes temperaturas. a) 400; b) 500; c) 600 e d) 700 °C por 2 horas.

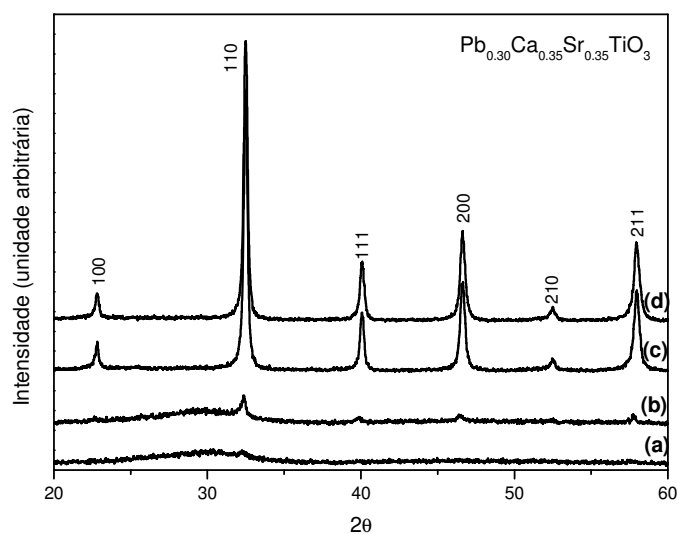


Figura 16: Padrão de difração de raios X para o sistema $\text{Pb}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ em diferentes temperaturas. a) 400; b) 500; c) 600 e d) 700 °C por 2 horas.

A primeira observação destes resultados é a obtenção de uma fase pura de PCST nas temperaturas entre 600 e 700 °C. Também observa-se que a fase evoluiu de uma fase amorfa para uma fase PCST sem a presença de

intermediários, como a fase pirocloro, muito característica em sistema do tipo PbTiO_3 . Outra importante constatação dos resultados de DRX é que a temperatura de cristalização aumentou em função do aumento entre a razão estequiométrica $\text{Pb}:\text{Ca}:\text{Sr}$, principalmente para o sistema PCST30 na qual para a temperatura de 500°C podemos observar apenas fracos picos do início de cristalização. Por outro lado para os sistemas PCST90 e PCST70, onde é maior a concentração de chumbo, pode ser observada menor temperatura de cristalização, para a qual, intensos picos de cristalização já são observados nesta mesma temperatura. Este resultado é consistente com as temperaturas de cristalização para os óxidos perovsqita CaTiO_3 e SrTiO_3 puros, com temperaturas de cristalização por volta de 600°C . Portanto, o sistema PCST30 evolui em direção a um sistema complexo com características muito próximas ao sistema cúbico SrTiO_3 do que o sistema ortorrômbico CaTiO_3 . São apresentados na Figura 17 os padrões de difração de raios X para os sistemas CaTiO_3 e SrTiO_3 puros.

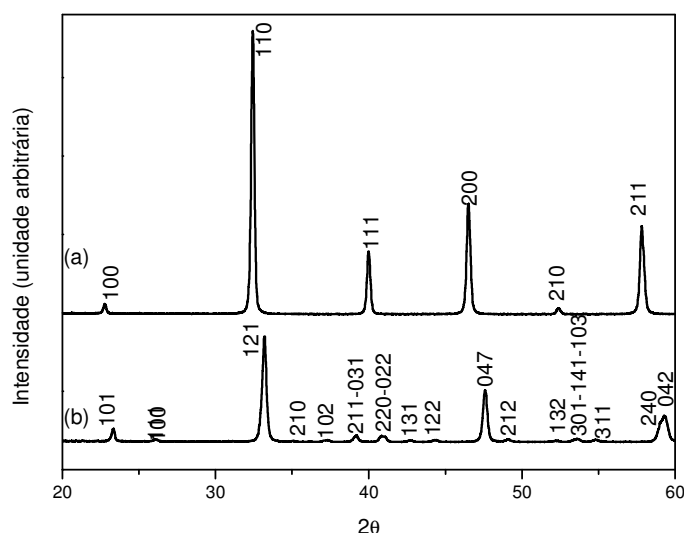


Figura 17: Padrão de difração de raios X para os sistemas (a) SrTiO_3 e (b) CaTiO_3 tratados termicamente a 700°C .

Desses padrões podemos constatar que o sistema PCST30 evolui para uma simetria cúbica em vez de uma simetria ortorrômbica. Podemos observar que o padrão do CaTiO_3 apresenta dois picos de difração próximo a 40° (2θ) os quais são ausentes no padrão do SrTiO_3 . Esta interpretação será confirmada adiante pela análise de espectroscopia FT-IR e micro-Raman. Com base nesses dados e assumindo uma simetria cúbica para o sistema PCST30 foram calculados os parâmetros de rede para os três sistemas estudados neste trabalho (ver Tabela 2).

Tabela 3: Parâmetros de rede para os sistemas PbTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 e PCST.

<i>Sistema</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Grupo Espacial</i>
* PbTiO_3	Tetragonal	$a=b= 3,899(0); c= 4,153(0)$	P4mm
* CaTiO_3	Ortorrômbica	$a=5,3796(1); b=5,4423(3); c= 7,6401(5)$	Pmna
* SrTiO_3	Cúbica	$a=b=c= 3,905$	Pm3m
PCST90	Tetragonal	$a=b=3,9041(7); c= 4,0766(8)$	P4mm
PCST70	Tetragonal	$a=b=3,9009(9); c= 4,0216(9)$	P4mm
PCST30	Cúbica	$a=b=c= 3,894(1)$	Pm3m

Obs.: A unidade dos parâmetros a;b;c estão em Å; * dados extraídos das fichas JCPDS.

A Figura 18 ilustra a mudança de simetria em função da composição Pb:Ca:Sr para o sistema PCST. Os parâmetros de rede para o PbTiO_3 , SrTiO_3 e CaTiO_3 foram adicionados como referência.

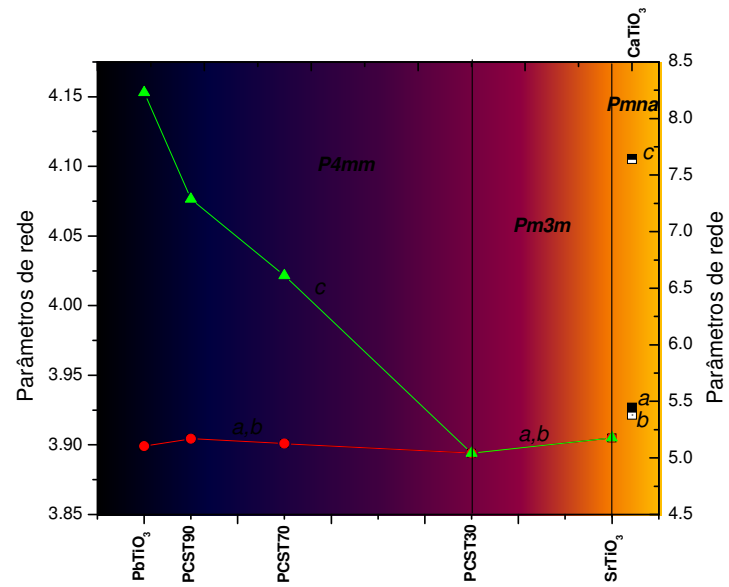


Figura 18: Parâmetros de rede para a solução sólida de PCST.

4.2. Caracterização estrutural por espectroscopia FT-Raman e micro-Raman para o sistema PCST na forma de pó

Para sustentar a hipótese que o sistema evolui para uma estrutura mais centrosimétrica, como por exemplo cúbica, foi realizada uma análise por espectroscopia FT-Raman nas mesmas amostras apresentadas acima.

As Figuras 19 e 20 ilustram os espectros FT-Raman para os sistemas PCST90 e PCST70 em função da temperatura de tratamento térmico, respectivamente. Todos os modos Raman estão de acordo com os resultados de Freire e colaboradores [37].

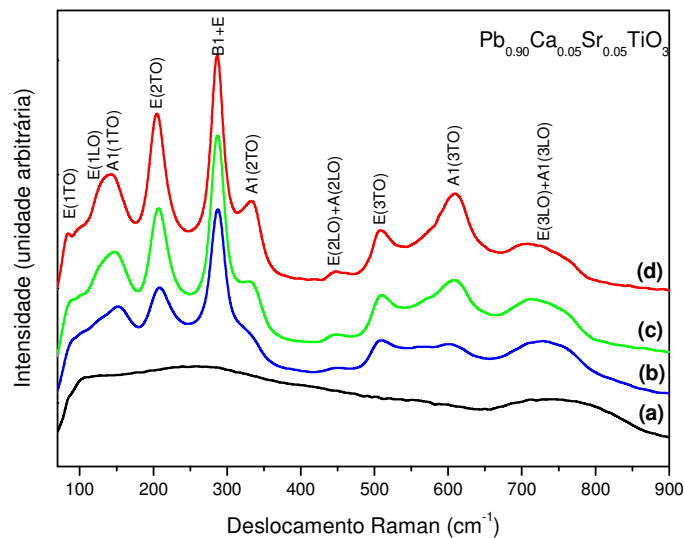


Figura 19: Espectro FT-Raman para o sistema $Pb_{0.90}Ca_{0.05}Sr_{0.05}TiO_3$ em função da temperatura. a) 400 °C; b) 500 °C; c) 600 °C e d) 700 °C por 2 horas.

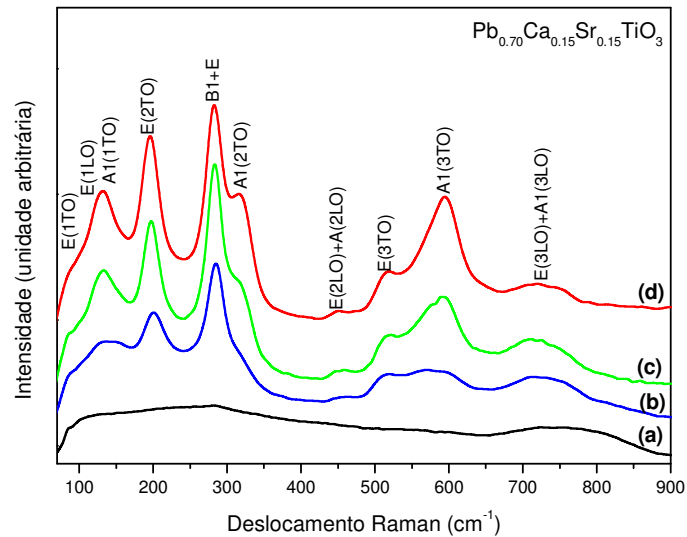


Figura 20: Espectro FT-Raman para o sistema $Pb_{0.70}Ca_{0.15}Sr_{0.15}TiO_3$ em função da temperatura. a) 400 °C; b) 500 °C; c) 600 °C e d) 700 °C por 2 horas.

Podemos observar uma gradual evolução de uma fase amorfa para uma fase cristalina. Resultados estes que corroboram a análise realizada por DRX. À primeira vista nenhuma atividade Raman foi observada para o sistema PCST30, ou seja, os modos poderão ser Raman inativo, devido à uma provável impossibilidade imposta pelo tipo de estrutura para este sistema, podendo ser uma estrutura cúbica ideal. No entanto, análise mais detalhada por espectroscopia micro-Raman revelou que o sistema PCST30 é completamente diferente do obtido anteriormente por FT-Raman. A Figura 21 ilustra o espectro micro-Raman para este sistema. São observados então para o sistema PCST30 Raman ativos caracterizados pela presença de bandas entre as regiões $200-300\text{ cm}^{-1}$ e $500-600\text{ cm}^{-1}$. Pode-se, então, concluir que o sistema PCST30 não se encontra em uma estrutura cúbica ideal e nem tão pouco numa estrutura ortorrômbica, como veremos adiante.

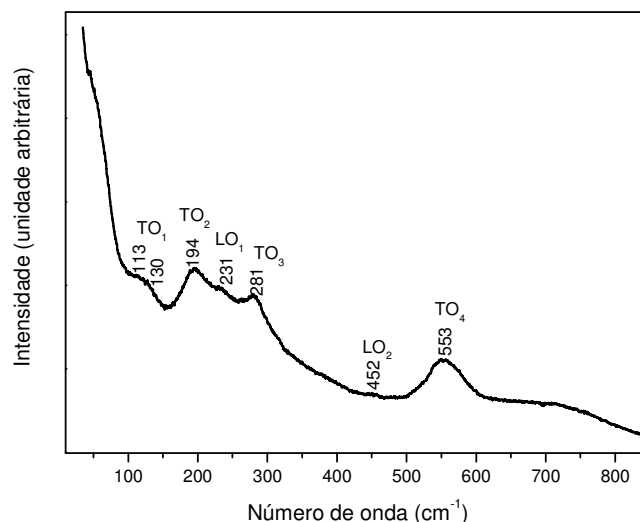


Figura 21: Espectro obtido a temperatura ambiente por espectroscopia micro-Raman para o PCST30.

Justificando a idéia que o sistema SrTiO_3 se encontra numa simetria cúbica ideal e que o sistema PCST30 tem alta concentração de estrôncio, foi preparada uma amostra de SrTiO_3 puro e realizada uma análise por espectroscopia micro-Raman. Como se espera para um sistema cúbico ideal, a regra de seleção proíbe atividade Raman à temperatura ambiente para o sistema. No entanto, observou-se a presença de modos Raman ativos de primeira e segunda ordem (ver Figura 22) [38,39]. Este resultado é similar aos apresentados na literatura. Por outro lado, forte atividade Raman é observada para o sistema CaTiO_3 (Ver Figura 22) com modos característicos para uma estrutura ortorrômbica [40].

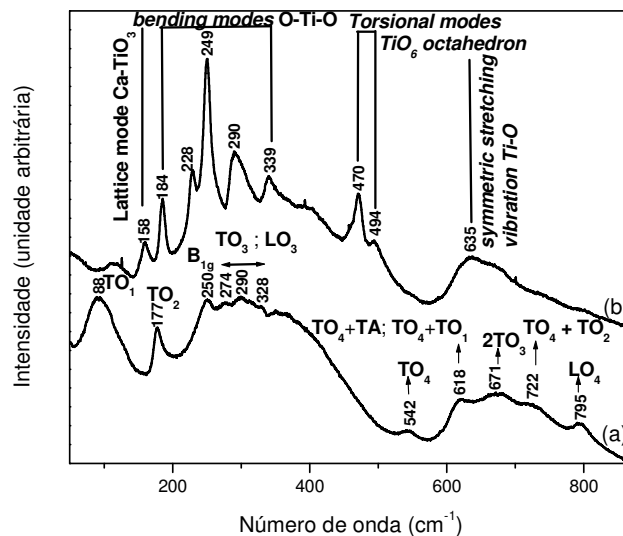


Figura 22: Espectro obtido a temperatura ambiente por espectroscopia micro-Raman para os sistemas (a) SrTiO_3 e (b) CaTiO_3 .

Então, comparando os espectros micro-Raman do PCST30 com os sistemas SrTiO_3 e CaTiO_3 , tem-se uma indicação de que o sistema PCST30 evolui para uma simetria no limiar de uma fase cúbica distorcida, em vez de propriamente a uma simetria de uma fase ortorrômbica.

A Figura 23 ilustra o espectro de micro-Raman comparativo para os três sistemas PCST estudados juntamente com o PbTiO_3 como padrão de referencia. Destes resultados pode-se observar que o sistema com composição PCST30 não mais se encontra na fase tetragonal, uma vez que não se pode observar mais nenhuma atividade Raman com características da fase tetragonal do PbTiO_3 . Por outro lado, uma diminuição da tetragonalidade é visivelmente observada principalmente pelo “overlap” dos modos Raman $E(1\text{LO})/A_1(1\text{TO})$ e $B_1+E/A_1(2\text{TO})$, à medida que os íons cálcio e estrôncio são incorporados ao sistema PbTiO_3 . Ainda foi observado o deslocamento do

“soft mode” E(1TO) para números de onda menores culminando com o seu completo desaparecimento. Este resultado é uma indicação de que ocorre uma transição de fase acompanhada por uma mudança de estrutura cristalina como, por exemplo, de um sistema tetragonal para cúbica. Ainda pode-se observar o alargamento de alguns picos Raman com o aumento da concentração dos íons cálcio e estrôncio na rede cristalina do PbTiO_3 . Em particular, foi calculada a largura a meia altura (FWHM) para o modo Raman E(1TO). Os valores calculados para FWHM foram 19,27, 17,71 e 28,41 cm^{-1} para o PbTiO_3 , PCST90 e PCST70, respectivamente. Este resultado indica que a incorporação simultânea de cálcio e estrôncio na rede cristalina do PbTiO_3 resulta numa desordem estrutural acompanhada por uma mudança na estrutura cristalina. A Tabela 3 apresenta as variações dos modos Raman ativos para o sistema PCST comparados com o sistema PbTiO_3 puro. As posições de cada pico foram ajustadas usando o programa PeakFit v4.

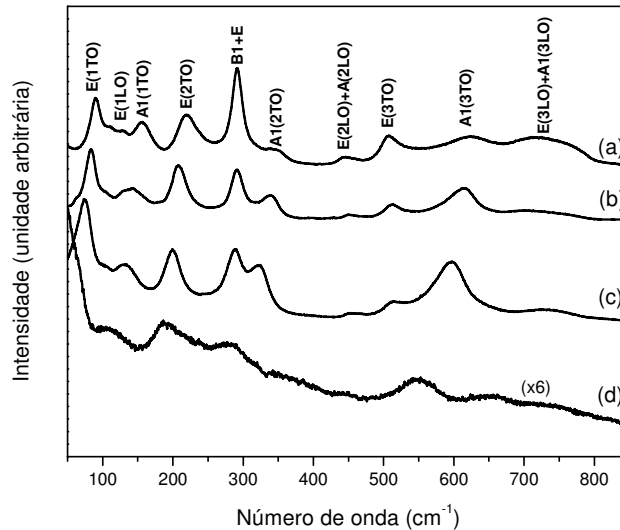


Figura 23: Espectro micro-Raman para os sistemas (a) PbTiO_3 , (b) $\text{Pb}_{0.90}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$, (c) $\text{Pb}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$ e (d) $\text{Pb}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$.

Tabela 3: Modos Raman para os sistemas PCST e PbTiO_3 . Unidades em cm^{-1} .

<i>Modos</i>	<i>PbTiO_3</i>	<i>$\text{Pb}_{0,90}\text{Ca}_{0,05}\text{Sr}_{0,05}\text{TiO}_3$</i>	<i>$\text{Pb}_{0,70}\text{Ca}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{TiO}_3$</i>
E(1TO)	89	84	73
E(1LO)	120	129	----
A1(1TO)	156	143	132
E(2TO)	220	208	199
B1+E	291	290	287
A1(2TO)	342	337	319
E(2LO)+A(2LO)	445	451	456
E(3TO)	507	511	519
A1(3TO)	623	613	596
E(3LO)+A1(3LO)	717/763	703/757	719/753

4.3. Estudo de transição de fase por espectroscopia micro-Raman para o sistema PCST na forma de pó

Nesta seção serão apresentados os espectros Raman para os sistemas PCST90, PCST70 e PCST30 para temperaturas variando entre 10 e 723 K. Este estudo teve como objetivo a observação do comportamento das bandas Raman com o abaixamento e elevação da temperatura, bem como a procura de indícios de mudanças estruturais.

A Figura 24 ilustra o espectro Raman para o sistema PCST90 obtido em uma ampla faixa de temperatura entre 10 e 723 K. A identificação dos modos Raman é dada no espectro Raman a 300 K.

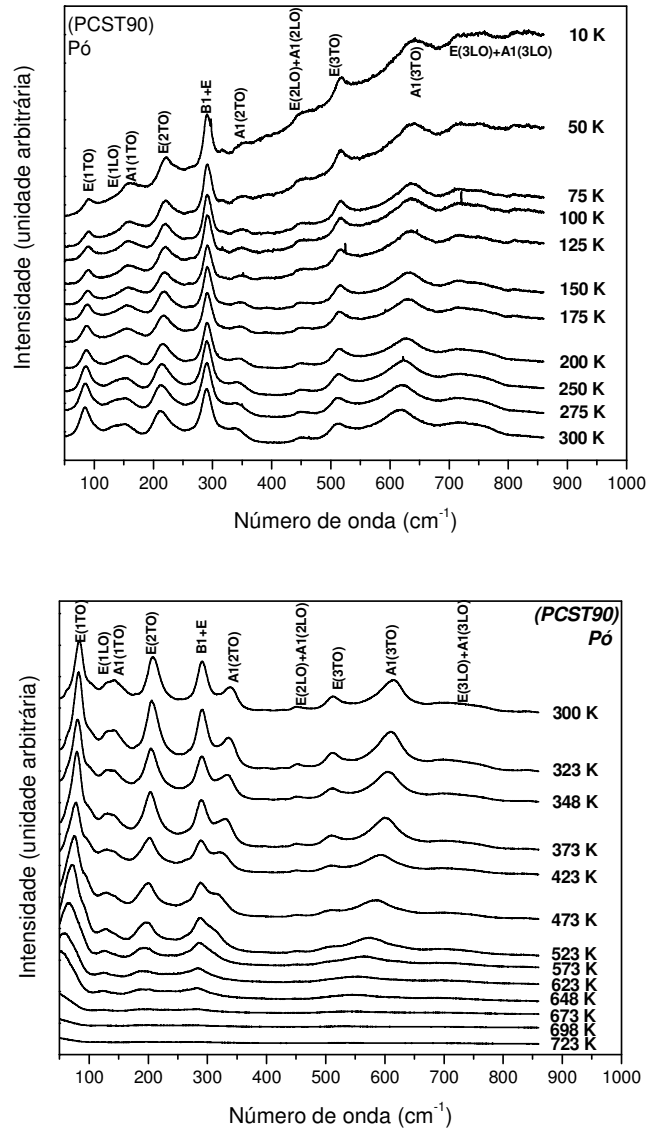


Figura 24: Espectro Raman para o sistema PCST90 em função da temperatura em direção a um ponto de uma transição tetragonal-cúbica.

É sabido da literatura que os modos Raman E(1TO) e A1(1TO) para o PbTiO_3 não modificado, e em particular o modo E(1TO), são conhecidos como “soft mode”, os quais são diretamente relacionados a uma transição do tipo deslocamento tetragonal para cúbica. Como apresentado na Figura 24, a frequência do modo A1(1TO) é maior do que o modo E(1LO) à temperatura ambiente (300 K). Visto que esse modo é também identificado

como o “soft mode”, esses dois modos deverão se cruzar a elevada temperatura. Portanto, é utilizado com propriedade o modo E(1TO) como sendo o mais adequado para determinar a temperatura de transição de fase.

Pode-se, então, observar com maior detalhes a partir da Figura 25 uma gradual evolução do “soft mode” E(1TO) em função da temperatura.

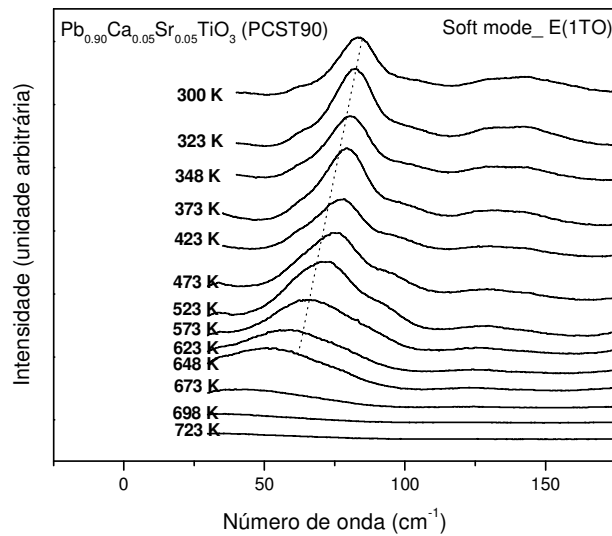


Figura 25: Detalhe do “soft mode” em função da temperatura para o sistema PCST90 na forma de pó.

A Figura 26 apresenta a mudança nas posições de todos os modos Raman ativos em função da temperatura.

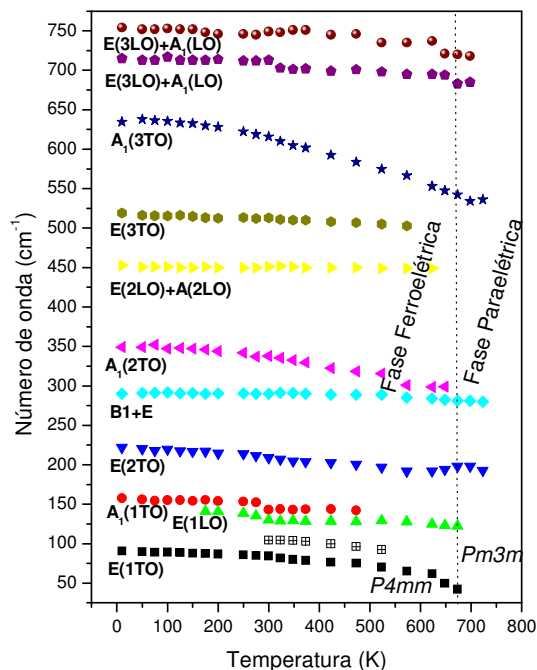


Figura 26: Mudança nas posições dos modos Raman ativos em função da temperatura para o sistema PCST90 na forma de pó.

A Figura 26 ilustra claramente que alguns modos permanecem praticamente inalterados enquanto outros modos apresentam significativo deslocamento em direção a menor número de onda quando a temperatura aumenta. No entanto, pode-se observar a presença de modos Raman ativos acima da temperatura de transição, os quais podem estar associados à presença de uma significativa desordem local oriunda da presença de diferentes cátions no sistema. Também não se pode descartar a possibilidade da influência da própria temperatura, que mantém o sistema em constante vibração, originar a presença dessas bandas mesmo em menor intensidade.

Uma análise quantitativa foi realizada para o modo de mais baixa frequência “soft mode”, o qual é o mais sensível aos efeitos de mudanças estruturais, além de estar intimamente associado à transição de fase. O soft mode E(1TO) na fase tetragonal para o PbTiO_3 corresponde às vibrações do íon Pb^{2+} com respeito ao octaedro TiO_6 ligeiramente distorcido. Assim, realizamos uma análise quantitativa para este modo, calculando a variação do quadrado de sua frequência em função da temperatura para o sistema PCST90, Figura 27.

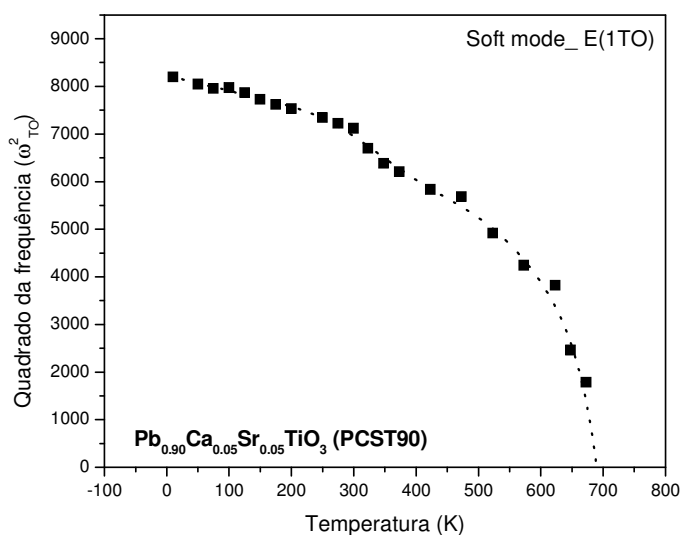


Figura 27: Quadrado da frequência do “soft mode” para o sistema PCST90 em função da temperatura.

A temperatura de transição de fase pode ser determinada por espectroscopia Raman observando-se a temperatura na qual o “soft mode” desaparece. Sendo assim, uma análise da Figura 27 revela que no intervalo de temperatura entre 10 e 400 K o deslocamento da frequência do “soft mode” é relativamente pequeno, quando o sistema se aproxima da temperatura de transição de fase uma abrupta queda em direção a uma frequência menor é

observado, culminando com o seu desaparecimento por volta de 673 K, ou seja, a temperatura de transição de fase tetragonal para cúbica.

A Figura 28 ilustra o espectro Raman para o sistema PCST70 obtido em uma ampla faixa de temperatura entre 10 e 723 K. A identificação dos modos Raman é dada no espectro Raman a 300 K.

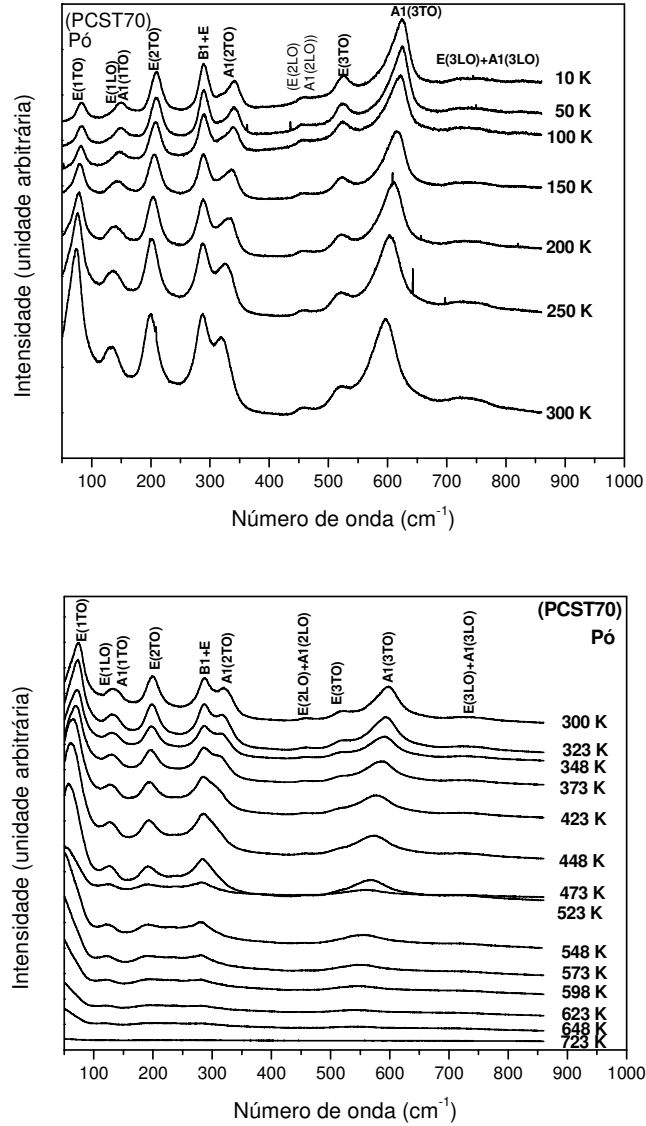


Figura 28: Espectro Raman para o sistema PCST70 em função da temperatura

Mais uma vez a interpretação é similar à do sistema PCST90. À baixa temperatura os espectros Raman são bem mais definidos devido a menor contribuição dos movimentos vibracionais na rede cristalina, as linhas Raman são bem mais estreitas. Também é observado que os modos Raman B1+E e A1(2TO) são bem mais definidos e com uma largura a meia altura (FWHM) bem mais estreita, e a intensidade de algumas linhas Raman aumenta com a diminuição da temperatura.

A Figura 29 ilustra com maior clareza a evolução do “soft mode” E(1TO) em função da temperatura em direção a uma transição de fase $P4mm$ para $Pm3m$.

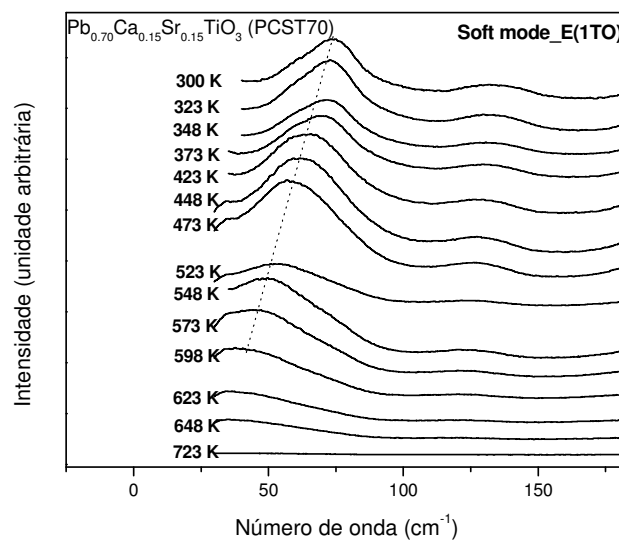


Figura 29: Detalhe do “soft mode” em função da temperatura para o sistema PCST70 na forma de pó.

A Figura 30 apresenta a mudança nas posições de todos os modos Raman ativos em função da temperatura.

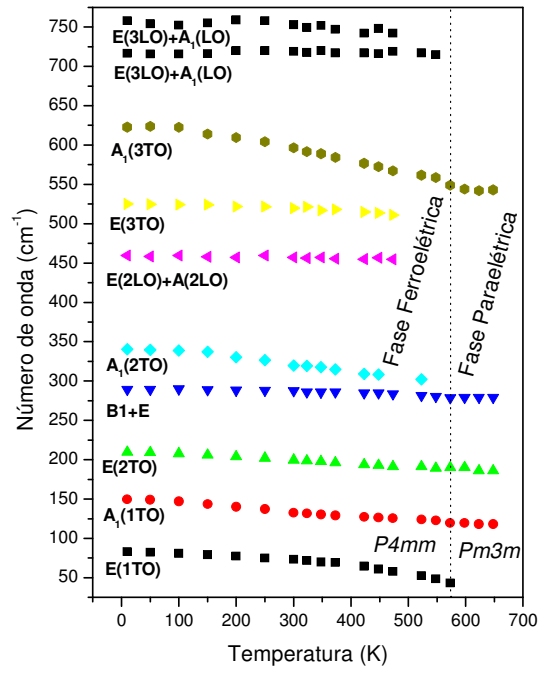


Figura 30: Mudança nas posições dos modos Raman ativos em função da temperatura para o sistema PCST70 na forma de pó.

De forma semelhante ao sistema PCST90, o “soft mode” foi ajustado para determinar a temperatura de transição de fase. E o gráfico abaixo ilustra a dependência do quadrado da frequência do “soft mode” em função da temperatura, Figura 31.

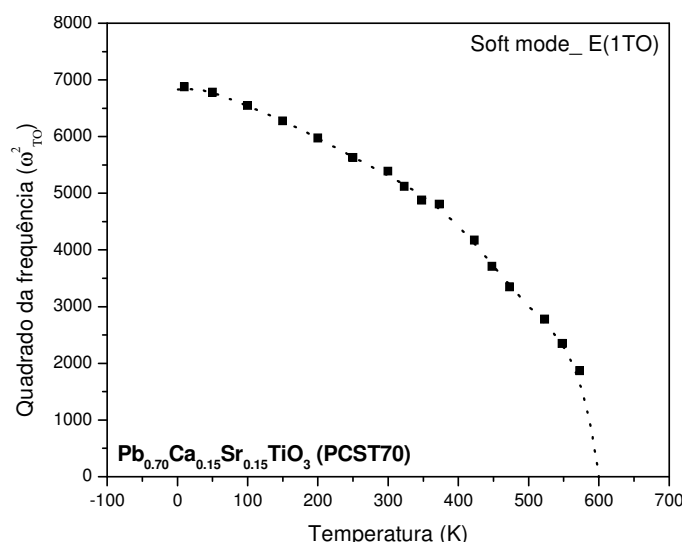


Figura 31: Quadrado da frequência do “soft mode” para o sistema PCST70 em função da temperatura.

Uma análise da Figura 31 revela que, neste intervalo de temperatura, o deslocamento da frequência do “soft mode” é bem maior do que para o sistema PCST90. Este comportamento é devido à presença de uma grande quantidade de cálcio e estrôncio na rede cristalina do PbTiO_3 , e como o “soft mode” $E(1TO)$ está relacionado diretamente à frequência de vibração entre o Pb-TiO_6 , para o sistema PCST70, mais do que uma espécie iônica compete para um dado sítio no PbTiO_3 , por exemplo, o “soft mode”. Desta maneira, haverá uma contribuição mais intensa das vibrações agora do tipo Ca-TiO_6 e Sr-TiO_6 competindo com as unidades Pb-TiO_6 , contribuindo mais intensamente para o deslocamento do “soft mode” em direção à menor frequência de vibração. A diminuição da frequência (menor número de onda) significa um considerável amortecimento da constante de força correspondente à vibração da rede cristalina, visto que átomos mais leves $\text{Ca}(40,08)$ e $\text{Sr}(87,62)$, quando comparado ao átomo de $\text{Pb}(207,4)$, têm uma tendência a aumentar a frequência de vibração.

Desta forma, quando o sistema se aproxima da temperatura de transição de fase, a abrupta queda é mais intensa em direção a uma menor frequência para o PCST70 do que o PCST90, culminando com o seu desaparecimento por volta de 573 K, ou seja, a temperatura de transição de fase tetragonal para cúbica.

Sabe-se que a frequência do modo ω esta relacionada à constante de força k do “soft mode” pela relação abaixo

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1),$$

onde ω é a frequência do modo, k constante de força e μ é a massa reduzida efetiva [41].

Portanto, o deslocamento observado de ω pode ser reflexo da diminuição em k ou devido ao aumento da massa reduzida efetiva à medida que ocorre a substituição simultânea pelas espécies iônicas Ca^{2+} e Sr^{2+} .

Para o sistema PCST30, inicialmente foi difícil distinguir uma temperatura de transição de fase pela evolução dos modos Raman em função da temperatura, Figura 32. Primeiro, devido à falta de visualização do modo de mais baixa frequência atribuído ao “soft mode” TO de simetria E presente na fase ferroelétrica. Segundo, por que o “soft mode” TO de simetria A, apesar da linha ser alargada, é claramente observado à baixa temperatura. Entretanto, há o problema de cruzamento com o modo E(1LO) à medida que a temperatura vai aumentando, e por essa circunstância fica difícil determinar a temperatura de transição de fase.

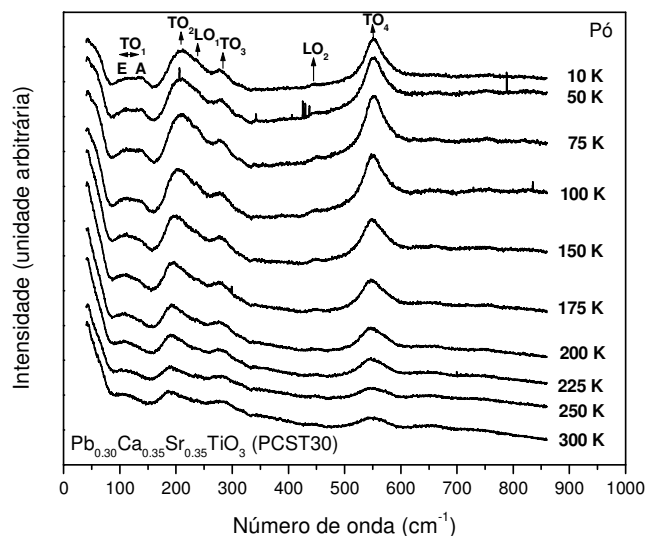


Figura 32: Espectro Raman para o sistema PCST30 em função da temperatura.

No entanto podemos fazer algumas considerações com relação ao sistema PCST30, que de longe é o mais complexo deste trabalho. Neste intervalo de temperatura todos os modos Raman estão presentes e, à medida que a temperatura é diminuída, as linhas Raman se tornam mais intensas e estreitas, o que sugere que pode estar ocorrendo um aumento no grau de organização, mesmo o sistema sendo bastante complexo. No entanto, à medida que a temperatura aumenta essas mesmas linhas Raman se tornam mais alargadas e a sua intensidade diminui. Entretanto, as mesmas bandas estão presentes em cada temperatura, mesmo depois do sistema atingir a temperatura de transição de fase. A observação dos modos Raman na fase cúbica, $Pm3m$ (fase paraelétrica) é uma evidência direta de uma desordem local devido a unidades polar local originadas do deslocamento “off-center” das espécies iônicas Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ti^{4+} na rede cristalina. A Figura 33

apresenta a mudança nas posições de todos os modos Raman ativos em função da temperatura.

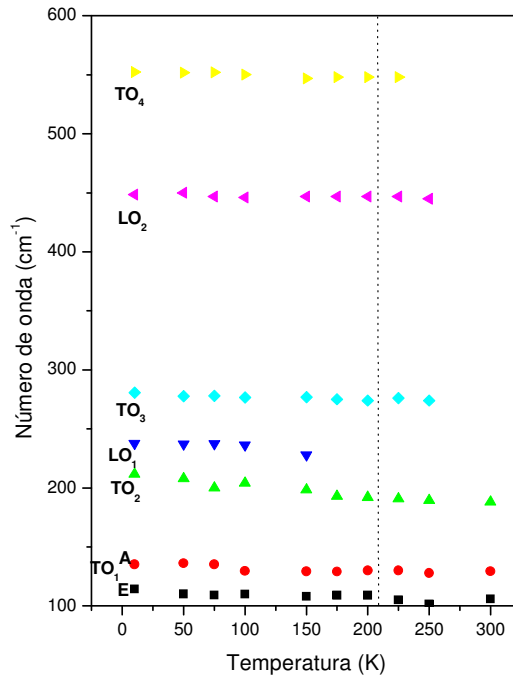


Figura 33: Mudança nas posições dos modos Raman ativos em função da temperatura para o sistema PCST30 na forma de pó.

Uma análise ainda mais detalhada foi realizada para o sistema PCST30. Nesta análise os espectros Raman obtidos a baixa e alta temperaturas para os sistemas CaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Pb}_{0.10}\text{Sr}_{0.90}\text{TiO}_3$ (PST10) e $\text{Pb}_{0.10}\text{Ca}_{0.90}\text{TiO}_3$ (PCT10) foram usados como referencia para tentar elucidar a que estrutura mais se assemelha o PCST30, e ainda qual tipo de transição ocorre em função da temperatura.

A Figura 34 ilustra os espectros Raman na temperatura de 10K para as amostras CaTiO_3 , SrTiO_3 , PST10, PCT10 e PCST30. A primeira observação é com relação aos sistemas PST10 e PCT10 os quais apresentam espectro Raman bastante semelhante ao sistema SrTiO_3 tetragonal com grupo espacial $I4/mcm$, e CaTiO_3 , ortorrômbico com grupo espacial $Pmna$, respectivamente.

Observando o espectro Raman para o sistema PCST30 podemos verificar certa semelhança entre algumas linhas Raman com o padrão de SrTiO_3 tetragonal, as quais estão indicadas pelas setas na Figura 33 abaixo. Por outro lado, a comparação com o espectro Raman padrão do CaTiO_3 ortorrômbico não foi bem sucedida. Podemos então inferir que o sistema PCST30 na temperatura de 10K apresenta uma estrutura tetragonal com grupo espacial $I4/mcm$.

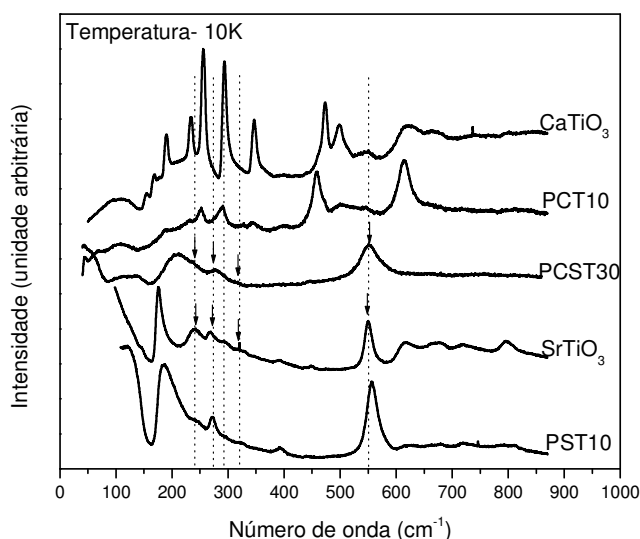


Figura 34: Comparação entre o espectro Raman para os sistemas CaTiO_3 , SrTiO_3 , PCT10, PST10 e PCST30 medidos na temperatura de 10K.

É conhecido da literatura que o SrTiO_3 sofre uma transição de fase tetragonal para cúbica acompanhada da mudança do grupo espacial $I4/mcm$ para $Pm3m$, respectivamente, num intervalo de temperatura entre 80-105K dependendo do tipo de amostra [38,39]. Pelo contrário, o CaTiO_3 sofre uma transição de fase ortorrômbica para cúbica acompanhada pela mudança do grupo espacial $Pnma$ para $Pm3m$, respectivamente, numa temperatura acima de 1580K [42]. Portanto, analisando o espectro Raman na Figura 35 para as amostras CaTiO_3 , SrTiO_3 , PST10, PCT10 e PCST30 na temperatura de 300K

podemos observar certa semelhança para os sistemas que se encontram na fase cúbica após sua transição de fase, isto é válido para o PSCT30, PST10 e SrTiO_3 . Desta maneira podemos inferir que o sistema PCST30 sofre uma transição de fase tetragonal para cúbica com mudança do grupo espacial $I4/mcm$ para $Pm3m$, respectivamente.

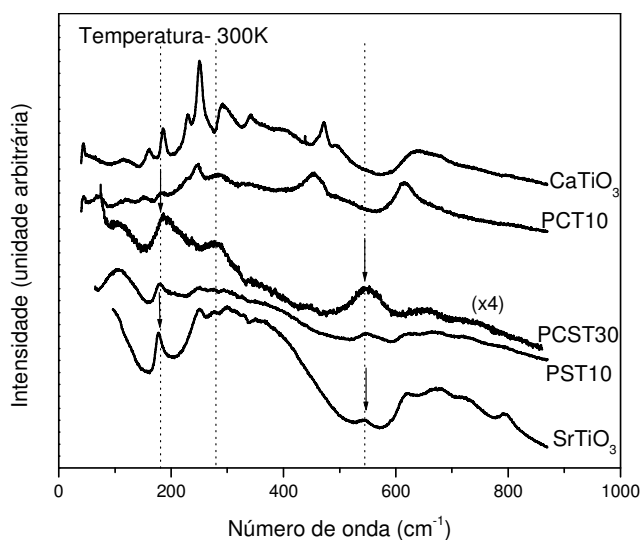


Figura 35: Comparação entre o espectro Raman para os sistemas CaTiO_3 , SrTiO_3 , PCT10, PST10 e PCST30 medidos na temperatura de 300K.

Portanto, neste capítulo foi revelado que a temperatura de transição de fase para o sistema PCST diminui com o aumento simultâneo da concentração de Ca e Sr. Esta transição é do tipo tetragonal $P4mm$ para cúbica $Pm3m$ ocorrendo a 673K, tetragonal $P4mm$ para cúbica $Pm3m$ a 573K e tetragonal $I4/mcm$ para cúbica $Pm3m$ a 225K para os sistemas PCST90, PCST70 e PCST30, respectivamente. Esta diminuição da temperatura de transição está relacionada com a mudança dos parâmetros de rede do sistema PCST analisados por DRX, uma vez que a diminuição dos parâmetros de rede leva a

uma diminuição do volume da célula unitária em função da composição Pb/Ca/Sr, esta contração no volume conduz a um menor deslocamento do íon Ti^{4+} do centro do octaedro (conhecido também como “off-center”), deste modo induzindo a diminuição da temperatura de transição de fase. Para o sistema PCST30 a temperatura de transição de fase foi determinada observando a instabilidade do modo $A_1(1\text{TO})$ presente na fase tetragonal e também corroborado pelas medidas elétricas que serão apresentadas ainda neste trabalho. Em função dos resultados obtidos até o presente momento, o diagrama de fase apresentado abaixo ilustra as possíveis transições de fase que ocorrem à baixa e alta temperaturas para o sistema PCST.

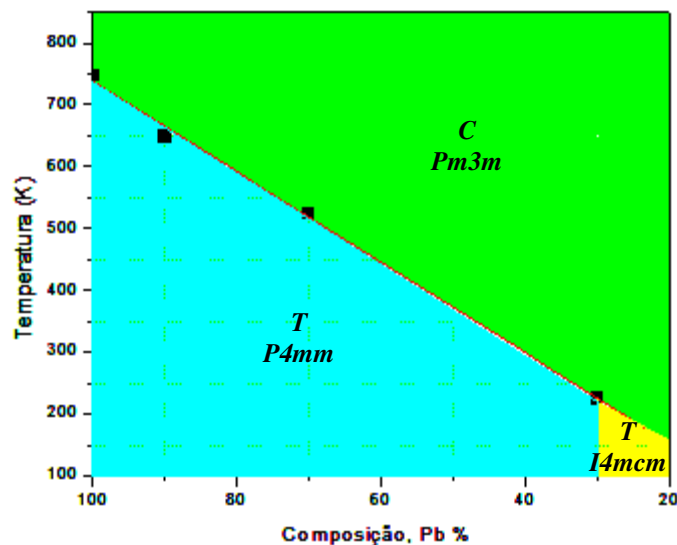


Figura 36: Diagrama de fase para o sistema PCST na forma de pó em função da temperatura de transição de fase obtida por espectroscopia micro-Raman.

T = tetragonal e C = cúbica.

A seguir serão apresentados os resultados do estudo de micro-Raman para o sistema PCST obtidos na forma de filmes finos nanoestruturados.

4.4. Caracterização estrutural por difração de raios X para o sistema PCST na forma de filmes finos

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

A Figura 37 ilustra o padrão de difração de raios X para os filmes finos nanoestruturados de PCST, bem como seus respectivos materiais de partida.

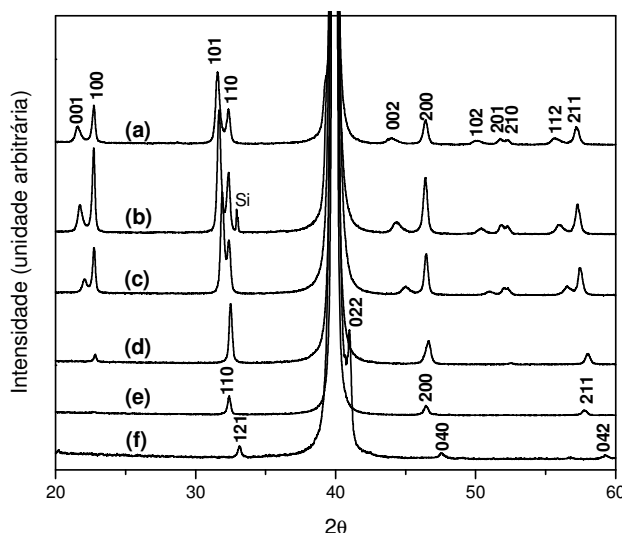


Figura 37: Padrão de difração de raios X para o sistema $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$ na forma de filmes finos nanoestruturados. (a) $PbTiO_3$, (b) PCST90, (c) PCST70, (d) PCST30, (e) $SrTiO_3$ e (f) $CaTiO_3$.

Com a substituição do íon chumbo pelos íons cálcio e estrôncio no sítio A do grupo da perovsquita (ABO_3) é possível observar uma drástica mudança nos padrões de DRX apresentados na Figura 37. Todos os filmes finos nanoestruturados foram de natureza policristalina e de única fase. A

característica tetragonal do filme fino vai diminuindo em função da entrada dos íons cálcio e estrôncio no sítio A, finalizando com a completa ausência da tetragonalidade a temperatura ambiente para o sistema $\text{Pb}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$.

Os parâmetros de rede calculados estão apresentados na Tabela 5. O padrão de difração de raios X da amostra Figura 37d é muito similar ao sistema SrTiO_3 puro comprovando a completa substituição dos íons cálcio e estrôncio no sítio do Pb, principalmente para os íons estrôncio. Deduz-se que ele seja o responsável pela transição de uma fase tetragonal para uma fase cúbica; caso não fosse, observar-se-ia uma fase ortorrômbica ou mesmo uma mistura de fases. Portanto, pode-se supor que o efeito da substituição por íons cálcio é menos pronunciado do que o efeito da substituição por íons estrôncio no sítio A, uma vez que se tem um padrão de DRX muitíssimo similar ao SrTiO_3 . Este efeito pode ser causado pela mudança do tipo de ligação envolvida, agora entre as espécies Sr^{2+} e Ca^{2+} , onde o Sr^{2+} formará uma ligação com caráter muito mais iônico (com característica radial) do que o Ca^{2+} . Esta diferença no tipo de ligação é um fator determinante para essas mudanças de estrutura. Portanto, pode-se ter um sistema tendendo a estabilizar uma estrutura mais simétrica. Outro ponto a destacar dos parâmetros de rede influenciados pela substituição química no sítio A, é a redução no volume da célula unitária o qual pode suprimir a polarização remanescente no sistema a temperatura ambiente, estes resultados serão apresentados mais adiante. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de rede para os filmes finos de PCST.

Tabela 4: Parâmetros de rede para os sistemas PCST na forma de filmes finos nanoestruturados.

<i>Sistema</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Grupo Espacial</i>	<i>Volume da célula ($\text{\AA}^3$)</i>
*PbTiO ₃	Tetragonal	a=b=3,899(0); c= 4,153(0)	P4mm	63,13(4)
*CaTiO ₃	Ortorrômbica	a=5,3796(1); b=5,4423(3);c=7,6401(5)	Pbnm	223,68(2)
*SrTiO ₃	Cúbica	a=b=c= 3,905	Pm3m	59,54(7)
PCST90	Tetragonal	a=b=3,9086(9);c= 4,0797(6)	P4mm	62,32(6)
PCST70	Tetragonal	a=b=3,9050(1);c= 4,0252(4)	P4mm	61,38(3)
PCST30	Cúbica	a=b=c= 3,8920(1)	Pm3m	58,95(4)

Obs.: A unidade dos parâmetros a;b;c estão em $\text{\AA}$; * dados extraídos das fichas JCPDS.

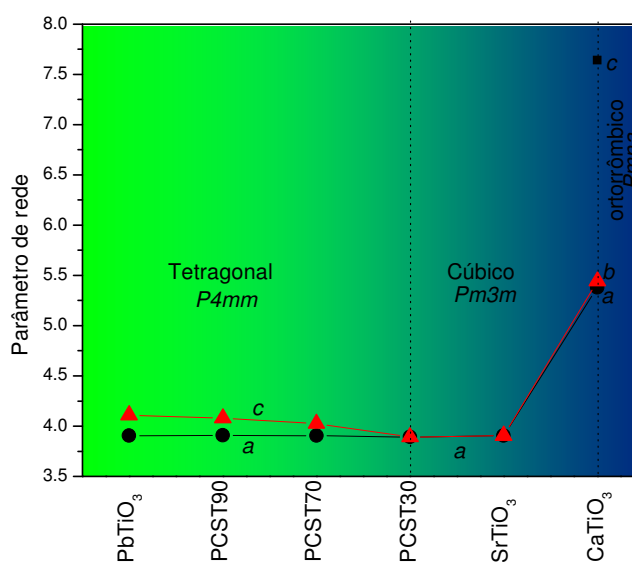


Figura 38: Diagrama de fase em função dos parâmetros de rede para os filmes finos de PCST determinados a temperatura ambiente.

Para corroborar os dados de DRX, foram realizadas análises de espectroscopia infravermelho com acessório de reflectância e micro-Raman.

4.5.Caracterização estrutural por espectroscopia na região do infravermelho para o PCST na forma de filmes finos

A Figura 39 ilustra os espectros de reflectância para os filmes finos de PCST, bem como os padrões para os sistemas PbTiO_3 , SrTiO_3 e CaTiO_3 . Estes padrões serão importantes para confirmar com melhor clareza a evolução para uma simetria (estrutura) com características muito próximas do SrTiO_3 , para o sistema PCST rico em cálcio e estrôncio.

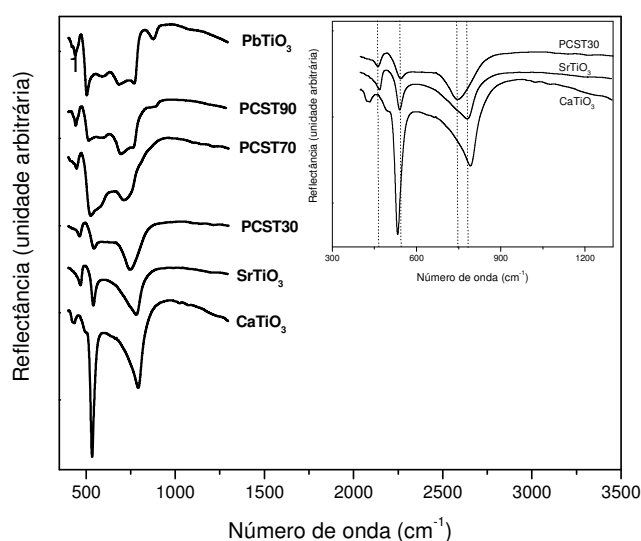


Figura 39: Espectro de infravermelho no modo reflectância com ângulo de 30° para os filmes finos de PbTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , PCST90, PCST70 e PCST30.

Como pode ser observado na Figura 39, o detalhe no “inset” ilustra bem a similaridade entre os espectros do PCST30 com o SrTiO_3 , assumindo três modos ativos no infravermelho para a estrutura cúbica.

Os espectros apresentaram bandas bem definidas e características de um material bem cristalino. As bandas na região entre $400\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ são devido aos modos ópticos longitudinal (LO) e transversal (TO), os quais estão associados com a cristalinidade do material [43-46]. Essas bandas de absorção obtidas pela técnica de reflectância no espectro de infravermelho são causadas pela excitação das vibrações opticamente ativas. A principal banda observada para os diferentes filmes localizada na região de $600\text{-}800\text{cm}^{-1}$ pode ser caracterizada pela vibração de estiramento da ligação Ti-O (metal-oxigênio- TiO_6). As bandas na região de menor comprimento de onda podem ser atribuídas às vibrações de estiramento Pb-O, Ca-O ou Sr-O.

No espectro de FT-IV obtidos por reflectância, as mudanças nos modos vibracionais e deslocamentos dos mesmos são indicações da evolução estrutural, ou seja, mudança de uma fase tetragonal para uma fase pseudocúbica, cúbica ou ortorrômbica.

Portanto, o tratamento vibracional desses materiais revelou diversas mudanças nos modos vibracionais. Essas mudanças ocorreram tanto em nível de deslocamento como na largura das bandas dos modos vibracionais. Desta forma, a substituição no sítio A no ABO_3 corresponde a uma alteração nas distâncias das ligações A-O e/ou B-O, sendo essa substituição a responsável pelo grande efeito de acoplamento nas bandas de maior energia.

A diferença entre os espectros de PbTiO_3 e CaTiO_3 para os três sistemas PCST e a semelhança de um dos sistemas com o SrTiO_3 sugere que as unidades $[\text{TiO}_6]$ apresentam maior simetria para o sistema PCST30. A simplicidade desta análise qualitativa sugere que o ambiente octaedral do sítio

B é altamente simétrico, não refletindo distorções para estruturas tetragonal ou ortorrômbica.

Outro interessante ponto a questionar é a presença de uma banda larga entre 507-596 cm^{-1} a qual muda completamente para uma única banda próxima a 539 cm^{-1} (Figura 39-PCST30).

4.6. Caracterização estrutural por espectroscopia micro-Raman para o PCST na forma de filmes finos

A análise por espectroscopia de micro-Raman também revelou resultados interessantes para os filmes finos de PCST, Figura 40. Uma observação interessante destes espectros revela a ausência do “soft mode” para os filmes finos de PCST30 corroborando a assinatura de uma mudança estrutural (simetria) para uma estrutura cúbica, por exemplo.

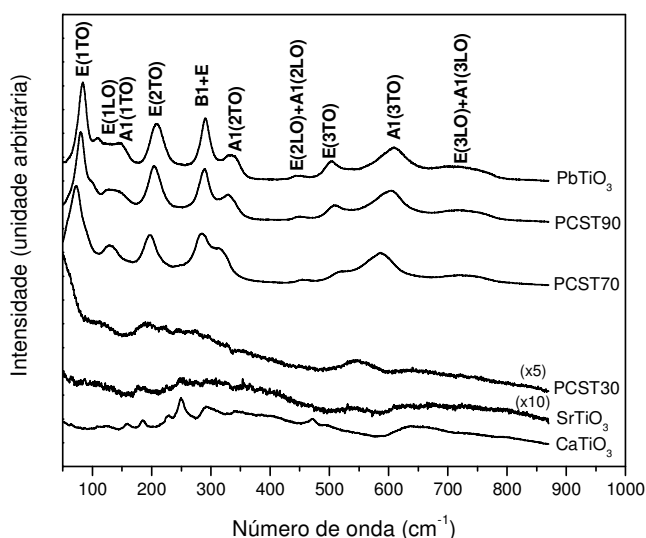


Figura 40: Espectro de micro-Raman para os filmes finos de PbTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , PCST90, PCST70 e PCST30.

A diminuição da tetragonalidade é visivelmente observada pelo “overlap” dos modos Raman B1+E e A1(2TO), à medida que vai incorporando cálcio e estrôncio vão sendo incorporados no sítio A do sistema PCST. Outra observação é o deslocamento do “soft mode”, E(1TO) para menores número de onda, indicando uma tendência a uma transição de fase. As mesmas conclusões mencionadas anteriormente para o PCST na forma de pó são válidas para os filmes finos. Mais uma vez foi observada uma forte similaridade entre o espectro micro-Raman do filme fino de PCST30 com o filme fino de SrTiO_3 à temperatura ambiente, Figura 40, confirmando, mais uma vez, que a simetria do PCST30 é do tipo Pm3m.

4.7. Estudo de transição de fase por espectroscopia micro-Raman para o sistema PCST na forma de filmes finos

Nesta seção serão apresentados os espectros Raman para os sistemas PCST90, PCST70 e PCST30 para temperaturas variando entre 10 e 773 K. Este estudo teve como objetivo observar o comportamento das bandas Raman com o abaixamento e elevação da temperatura, bem como procurar indícios de mudanças estruturais.

A Figura 41 ilustra o espectro Raman para o filme fino de PCST90 obtido em uma ampla faixa de temperatura entre 10 e 773 K. A identificação dos modos Raman já foi apresentada no espectro Raman a 300 K para o sistema na forma de pó, Figura 24. À medida que a temperatura diminui, as linhas Raman se tornam cada vez mais intensas e estreitas. Isto é justificado pelo maior grau de organização na rede cristalina.

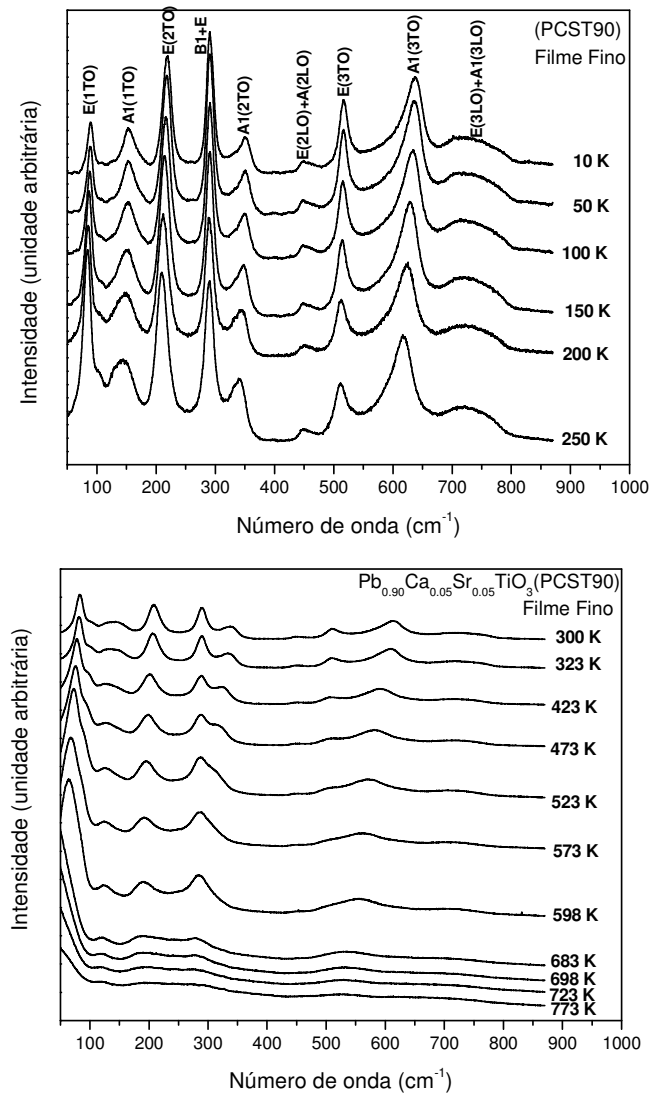


Figura 41: Espectro Raman para os filmes finos de PCST90 obtidos em diferentes temperaturas.

A região do “soft mode” foi detalhada para melhor visualização em função da temperatura. A Figura 42 ilustra esta evolução e o momento em que ocorre o desaparecimento do “soft mode”. Neste instante não mais se consegue ajustar uma curva para o modo E(1TO).

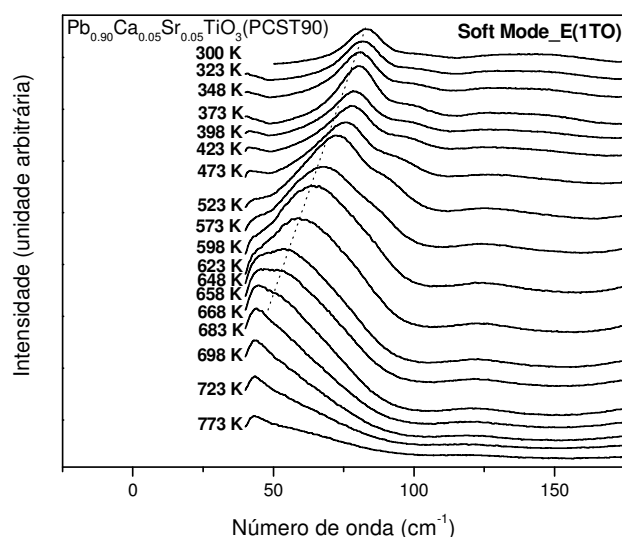


Figura 42: Evolução do “soft mode” em função da temperatura para os filmes finos de PCST90.

Analisando a Figura 41, as linhas Raman foram, então, ajustadas e plotadas em função da temperatura, ver Figura 43. Mais uma vez, alguns modos se tornaram bastantes sensíveis à presença do Ca^{2+} e Sr^{2+} em função da temperatura, enquanto outros modos apresentaram pouca variação com a temperatura.

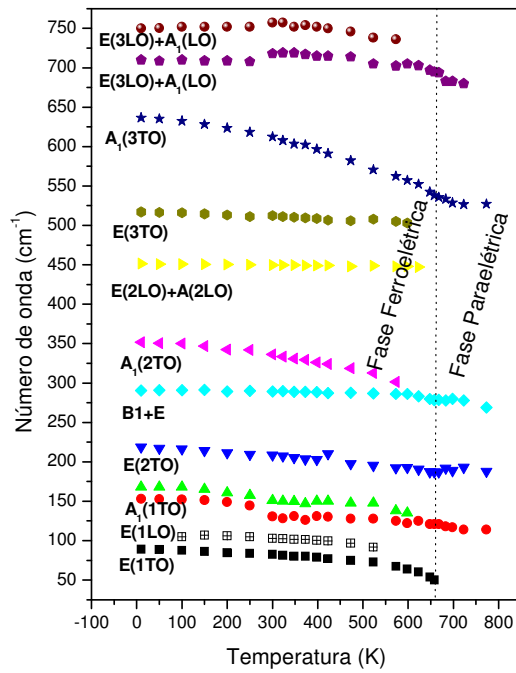


Figura 43: Mudança nas posições dos modos Raman ativos em função da temperatura para os filmes finos de PCST90.

Para se determinar a temperatura de transição de fase por espectroscopia micro-Raman foi utilizado o “soft mode” E(1TO). A Figura 43 apresenta a mudança do “soft mode” em função da temperatura, onde observa-se que seu completo desaparecimento ocorre por volta de 648-658K. A Figura 44 ilustra com clareza a evolução deste modo vibracional, o qual é usado como uma assinatura de uma transição de fase do tipo ferroelétrica para paraelétrica, ou seja, uma transição que acompanha uma mudança de estrutura, de tetragonal para cúbica.

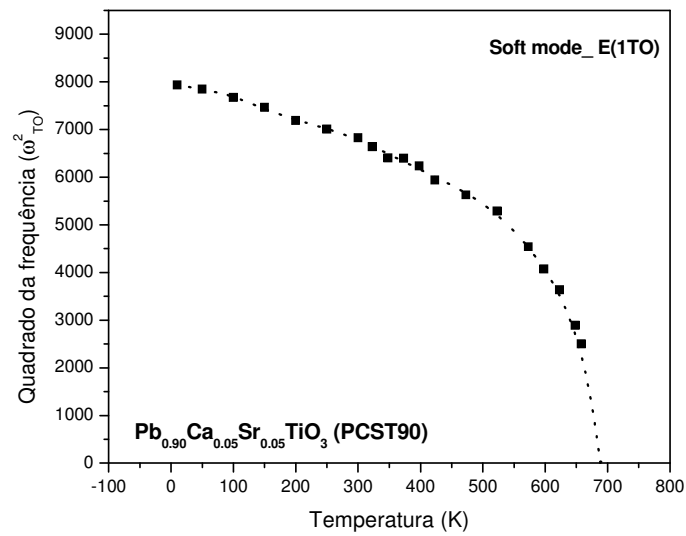


Figura 44: Quadrado da freqüência do “soft mode” para o filme fino PCST90 em função da temperatura.

Os resultados da análise por espectroscopia micro-Raman para o filme fino de PCST70 realizado no intervalo de 10 a 773K são apresentadas nas Figuras 45 a 48. A análise destes resultados seguem a mesma linha de raciocínio já apresentada anteriormente para o sistema PCST70 na forma de pó.

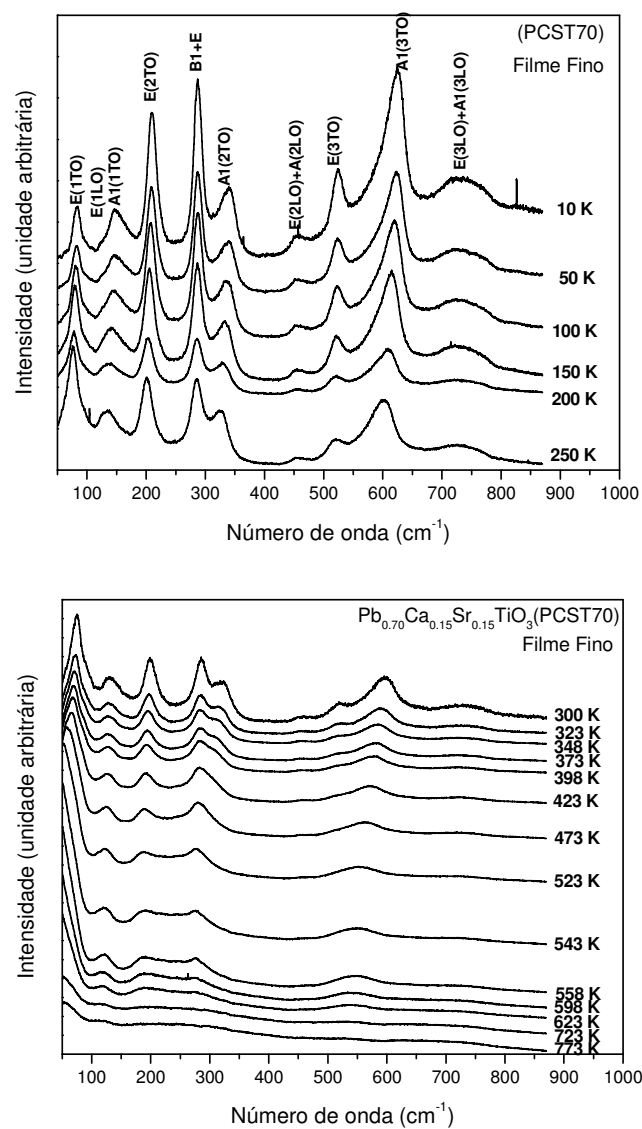


Figura 45: Espectro Raman para os filmes finos de PCST70 obtidos em diferentes temperaturas.

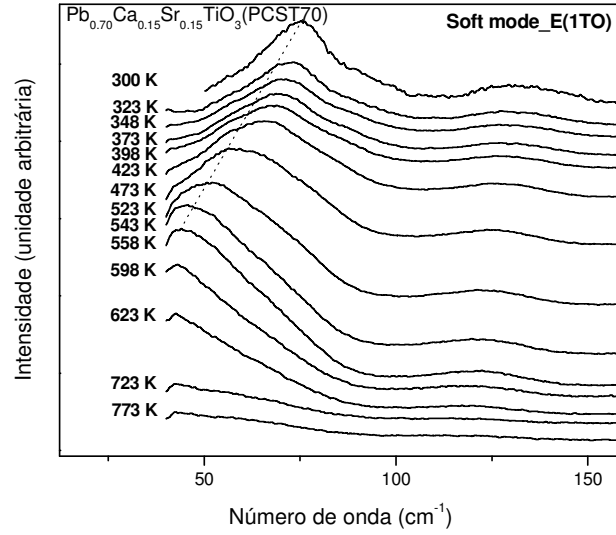


Figura 46: Evolução do “soft mode” em função da temperatura para os filmes finos de PCST70.

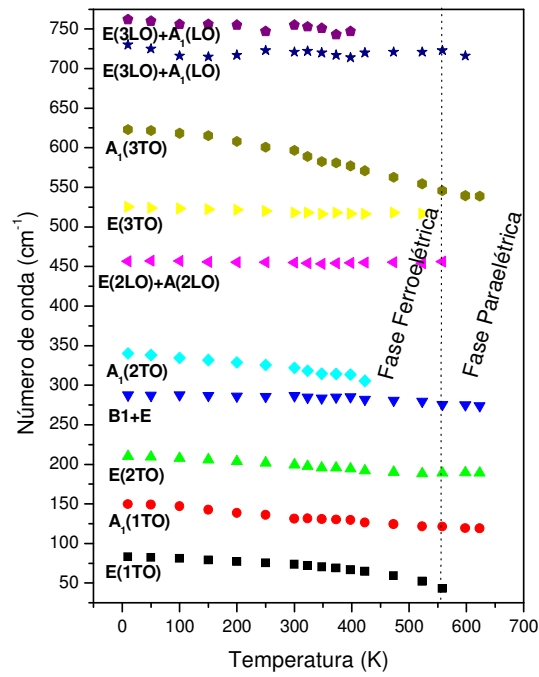


Figura 47: Mudança nas posições dos modos Raman ativos em função da temperatura para os filmes finos de PCST70.

A Figura 48 apresenta a mudança do “soft mode” em função da temperatura, onde observa-se que o seu completo desaparecimento ocorre por volta de 543-558K.

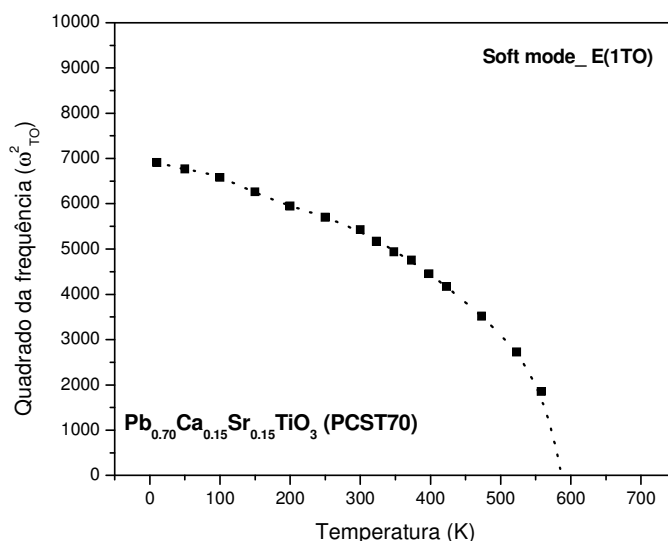


Figura 48: Quadrado da frequência do “soft mode” para o filme fino PCST70 em função da temperatura.

A Figura 49 apresenta a evolução do espectro micro-Raman em função da temperatura para o filme fino de PCST30 no intervalo de 10-523K. Mais uma vez a determinação da temperatura de transição de fase é de difícil visualização para este sistema PCST30. Todavia, a temperatura de transição de fase foi determinada por meio de medidas elétricas e o valor encontrado foi por volta de 210K. A Figura 50 apresenta as linhas Raman para o filme fino de PCST30 ajustadas em função da temperatura. Neste gráfico, a linha tracejada representa a temperatura de transição de fase que foi determinada por meio de medidas elétricas. Assim, podemos observar a existência de modos Raman ativos até em espectros obtidos a temperaturas acima da temperatura de

transição de fase. Este comportamento se deve ao fato da grande diversidade de espécies presentes no PCST gerando uma quebra da simetria cúbica a altas temperaturas possibilitando, desta maneira, a presença de linhas Raman.

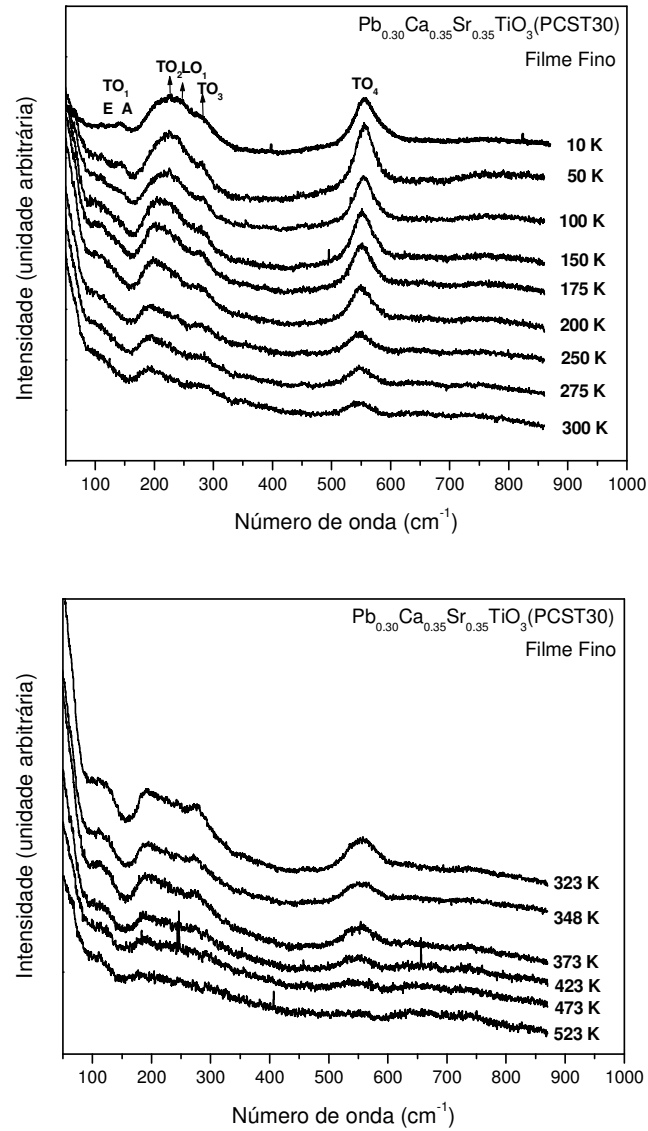


Figura 49: Espectro Raman para os filmes finos de PCST30 obtidos em diferentes temperaturas.

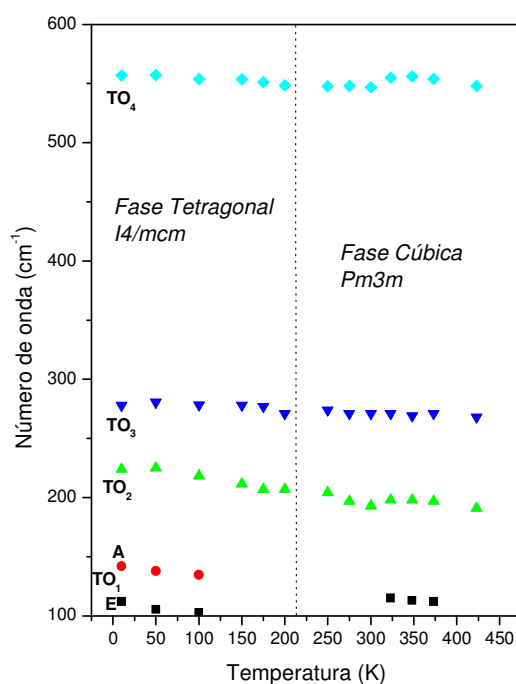


Figura 50: Mudança nas posições dos modos Raman ativos em função da temperatura para os filmes finos de PCST30.

A Figura 51 abaixo ilustra as possíveis transições de fase em função da temperatura para os filmes finos de PCST determinadas pela espectroscopia micro-Raman.

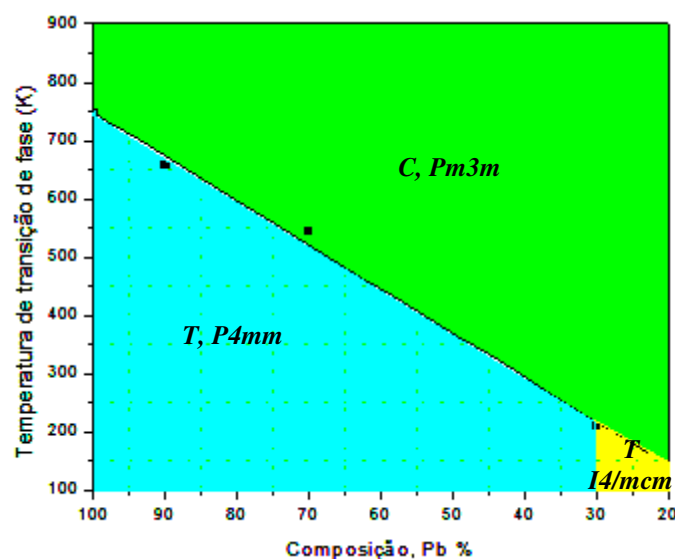


Figura 51: Diagrama de fase para os filmes finos de PCST em função da temperatura de transição de fase obtida por espectroscopia micro-Raman. T = tetragonal e C = cúbica.

4.8. Caracterização elétrica dos filmes finos de PCST

Após confirmação da efetiva incorporação dos íons cálcio e estrôncio no sítio A formando uma solução sólida do tipo $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$, os filmes finos nanoestruturados foram caracterizados quanto às suas propriedades dielétricas e ferroelétricas.

A Figura 52 ilustra as curvas de capacitância versus voltagem aplicada para os filmes finos nanoestruturados de PCST. Este gráfico apresenta duas medidas: uma varredura de um campo elétrico negativo para positivo (*sweep up*), e uma varredura do campo positivo para o negativo (*sweep down*). Para o sistema $\text{Pb}_{0.90}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ as curvas das medidas de “*sweep up*” e “*sweep down*” são simétricas e não sobrepostas devido à natureza ferroelétrica do filme fino apresentando, desta maneira, um comportamento típico de materiais

ferroelétricos. Com o aumento da incorporação dos íons cálcio e estrôncio, a separação entre as curvas “*sweep up*” e “*sweep down*” diminui (filme fino $\text{Pb}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$). Entretanto, pode-se observar ainda um forte efeito da polarização a longo alcance devido à atuação das forças coulombicas. Por outro lado, para o sistema $\text{Pb}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ ocorreu uma sobreposição das curvas “*sweep up*” e “*sweep down*”, característica devida à natureza não ferroelétrica, ou seja, uma tendência para uma fase paraelétrica manifestada pela falta de uma efetiva polarização local e de longo alcance. Sendo assim, esta análise confirma a possível natureza cúbica para este sistema a temperatura ambiente, a qual foi confirmada por análise de DRX, micro-Raman e FT-IR.

Podemos, então, interpretar de uma outra maneira tal comportamento: A ferroeletricidade é caracterizada pela presença de uma polarização macroscópica permanente devido à presença de momentos de dipolos dentro da rede cristalina do material. Esta presença é percebida nas curvas C-V do tipo “butterfly” (Figura 52). Entretanto, percebe-se que com o aumento da concentração de Ca^{2+} e Sr^{2+} a separação entre os máximos positivo e negativo diminui. Isto ocorre devido a um menor deslocamento do íon central Ti em relação ao seu eixo polar, induzido pela alta concentração dos íons Cálcio e Estrôncio, os quais provocam uma menor distorção dentro da rede cristalina (razão c/a) tentando estabilizar a ligação Ti-O no octaedro. Isto pode ser analisado do ponto de vista que os íons Ca^{2+} e Sr^{2+} , sendo um pouco menores do que o íon Pb^{2+} , podem provocar uma maior estabilização do íon Ti em sua posição central, resultando num menor octaedro e evitando o deslocamento “off-center” da estrutura octaédrica.

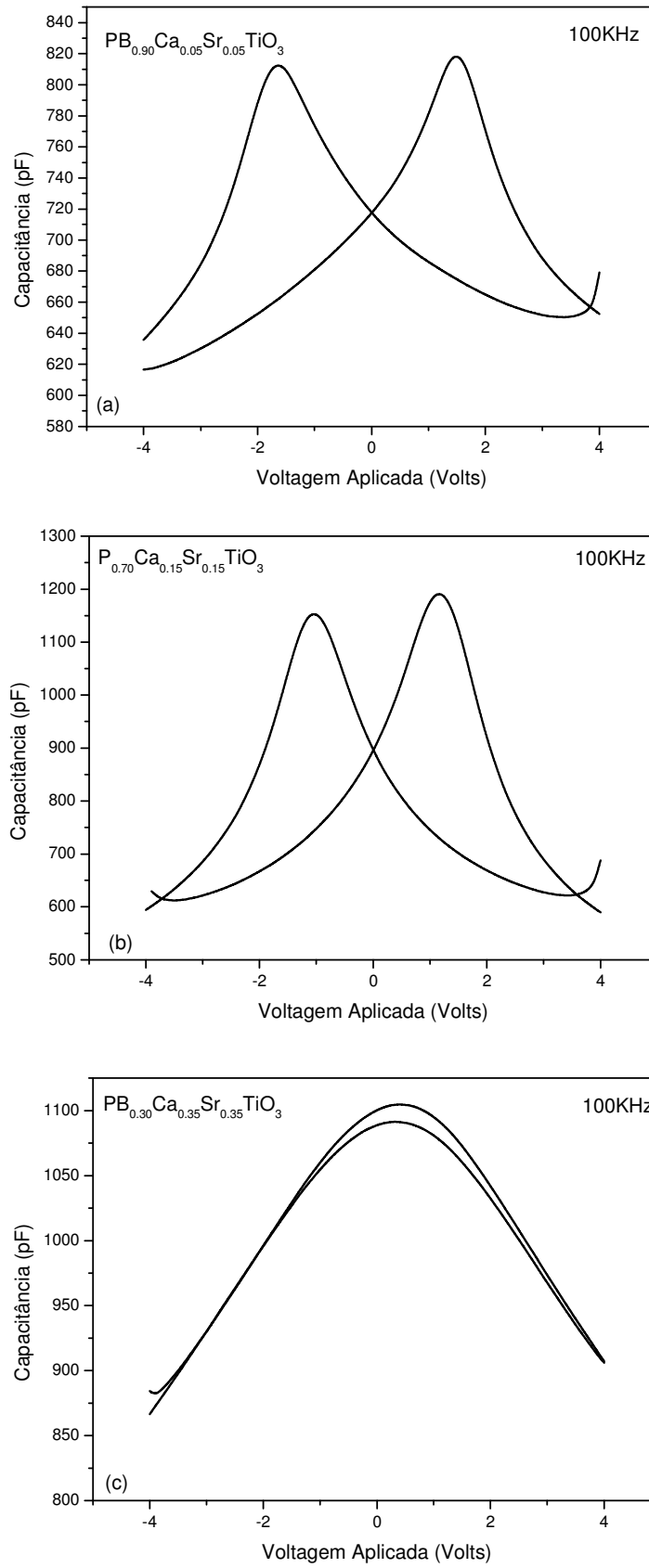


Figura 52: Curvas C-V para os filmes finos (a) $Pb_{0.90}Ca_{0.05}Sr_{0.05}TiO_3$; (b) $Pb_{0.70}Ca_{0.15}Sr_{0.15}TiO_3$ e (c) $Pb_{0.30}Ca_{0.35}Sr_{0.35}TiO_3$ realizadas a 300K.

Como tanto a fase ferroelétrica e o fenômeno de polarização estão relacionados ao deslocamento atômico dentro da estrutura cristalina do PbTiO_3 , é possível supor, então, que a presença dos íons Ca^{2+} e Sr^{2+} na rede cristalina diminua esse deslocamento atômico, responsável pelo surgimento da polarização. A Figura 53 ilustra um possível modelo para tal diminuição da polarização. À medida que aumenta a incorporação simultânea do Ca^{2+} e Sr^{2+} ocorre uma redução da distorção do octaedro.

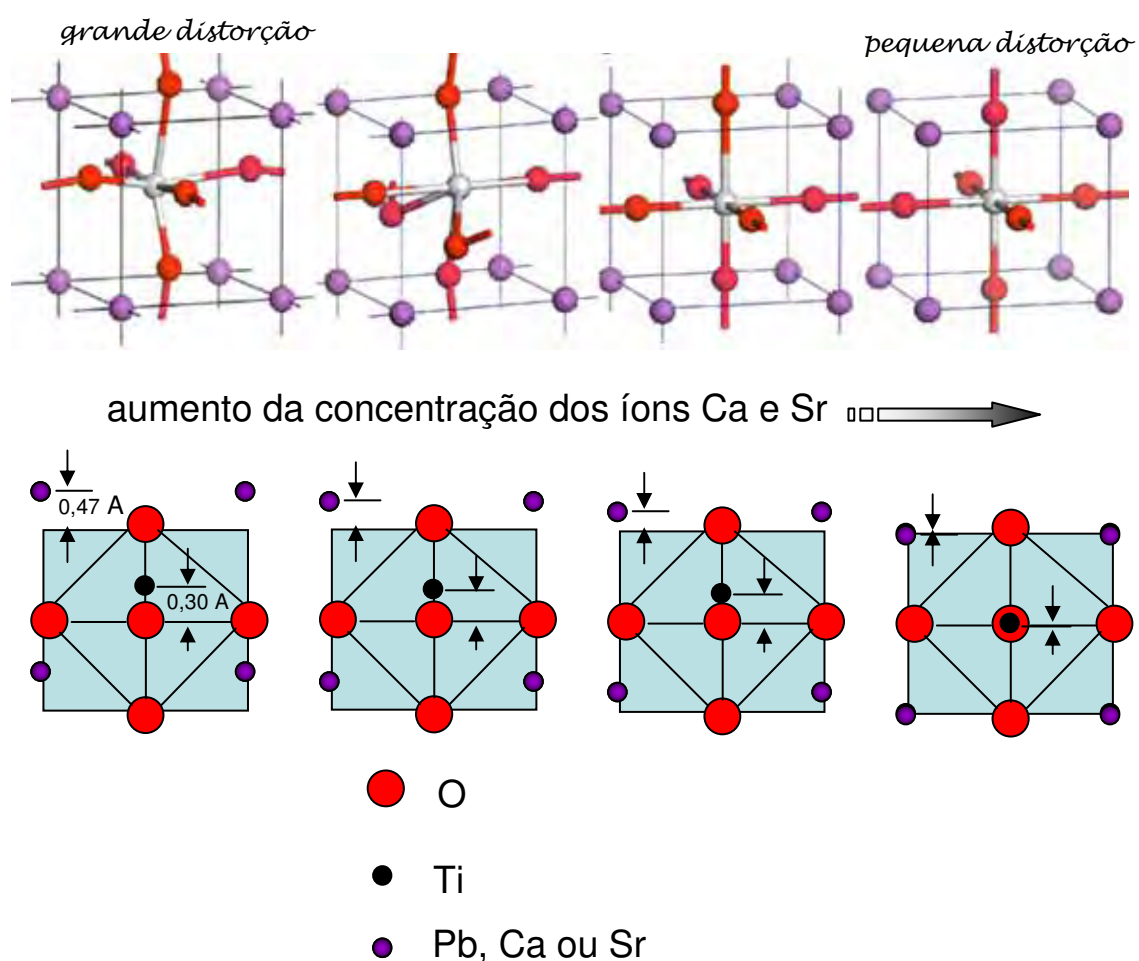


Figura 53: Efeito esquemático da substituição do íon Pb^{2+} pelos íons Ca^{2+} e Sr^{2+} sobre o ambiente das unidades TiO_6 . (a,b,c) ambiente não simétrico (d) conduzindo a um ambiente mais simétrico.

As medidas de polarização versus voltagem aplicada (curvas de histerese) também foram realizadas para confirmar a ferroeletricidade nos filmes finos, como verificado na Figura 54. A análise é a mesma discutida acima. Ou seja, a estabilização do íon Ti^{4+} leva a um menor deslocamento de sua posição com relação ao seu eixo polar diminuindo o momento de dipolo e, conseqüentemente, a polarização macroscópica permanente.

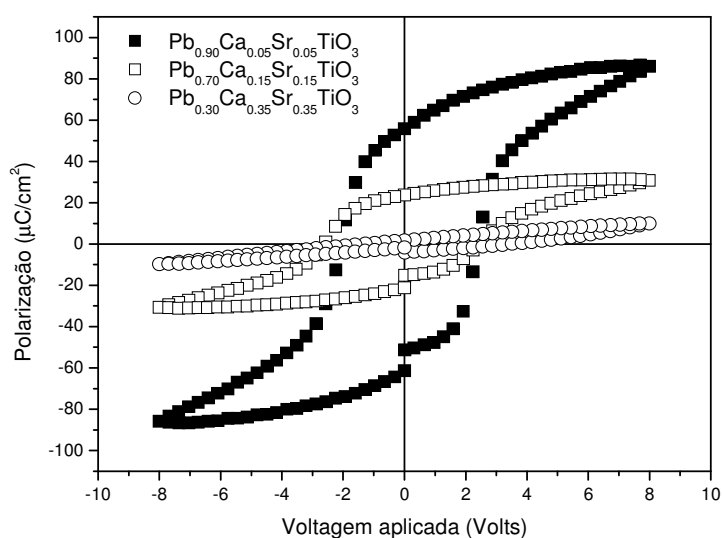


Figura 54: Curvas de histerese para os filmes finos nanoestruturados de PCST.

O esquema apresentado na Figura 53 ilustra o efeito da substituição no sítio A pelos íons Ca^{2+} e Sr^{2+} . Essa substituição deixa as unidades TiO_6 com um ambiente mais simétrico ocasionando a diminuição do momento de dipolo permanente.

Também foram determinados os valores da permissividade dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para os filmes finos de PCST, apresentados na Figura 55.

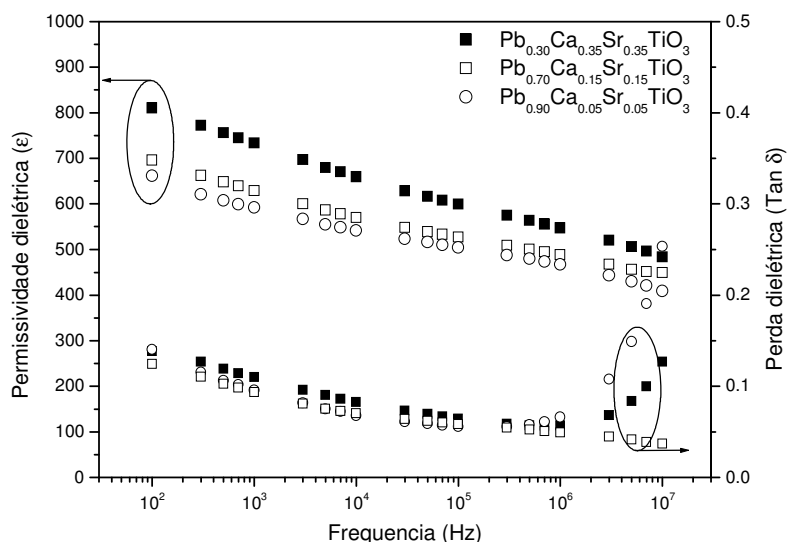


Figura 55: Permissividade dielétrica e perda dielétrica para os filmes finos de PCST medidos a 300K.

A transição de fase dos filmes finos de PCST também foi estudada por caracterização elétrica. Transição de fase estrutural são mudanças na estrutura do cristal provocadas por alterações de um parâmetro de ordem, que é definido como qualquer quantidade física descrevendo a transição de fase. Nos ferroelétricos, existe uma temperatura, chamada de temperatura de Curie, T_c , na qual se observa uma transição estrutural entre as fases paraelétrica e ferroelétrica, associada à mudança na estrutura cristalina do material para uma nova simetria. Uma característica importante da transição de fase ferroelétrica é que a permissividade dielétrica aumenta consideravelmente na temperatura de transição. As Figuras 56 a 58 ilustram a temperatura de

transição de fase para os filmes finos PCST90, PCT70 e PCST30, respectivamente.

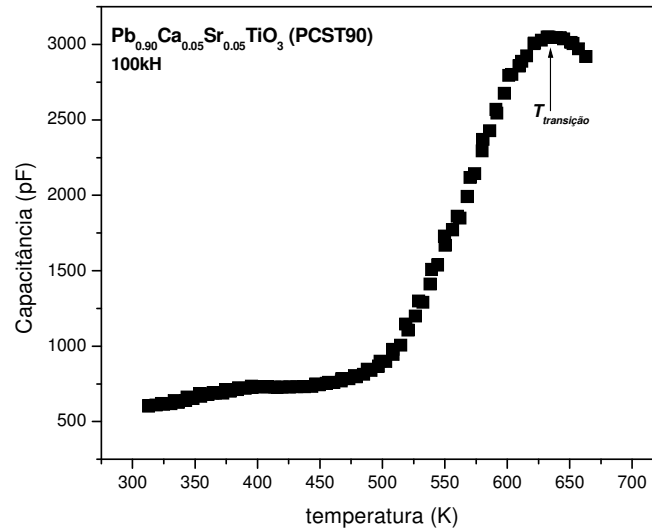


Figura 56: Dependência da capacitância em função da temperatura para o filme fino de PCST90.

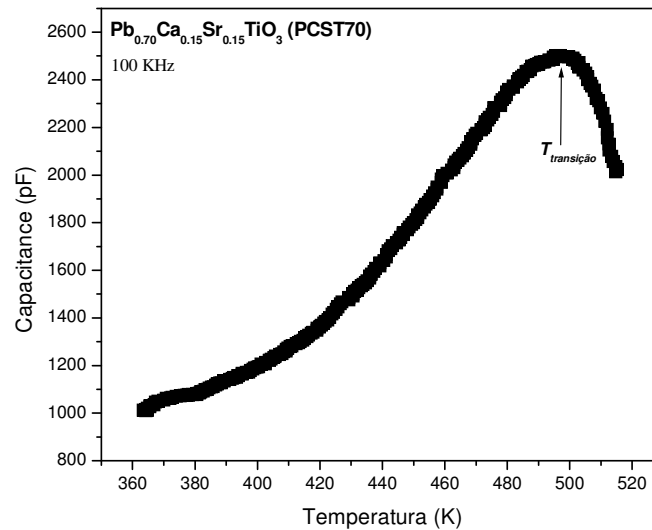


Figura 57: Dependência da capacitância em função da temperatura para o filme fino de PCST70.

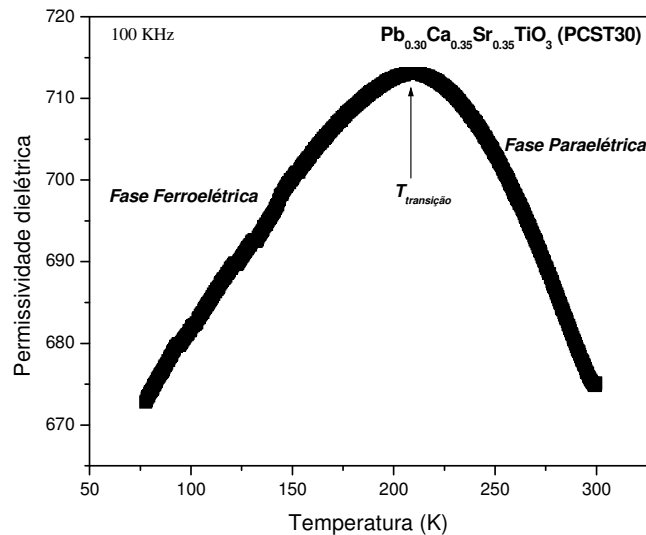


Figura 58: Dependência da capacitância em função da temperatura para o filme fino de PCST30.

Para o sistema PCST30 é determinada a curva C-V a baixa temperatura para verificar o caráter ferroelétrico deste sistema. Uma vez que as curvas C-V não são sobrepostas há um indicativo da presença de uma fase ferroelétrica no material e, com conseqüência, a presença de uma estrutura tetragonal. A Figura 59 revela um forte caráter ferroelétrico para os filmes finos de PCST30 a baixa temperatura e com conseqüência a confirmação de uma estrutura tetragonal. Este resultado auxilia a análise realizada por espectroscopia micro-Raman a baixa temperatura, em que o $SrTiO_3$ apresenta estrutura tetragonal com grupo espacial $I4/mcm$ abaixo de 105K e acima desta temperatura se encontra na fase paraelétrica, com estrutura cúbica e grupo espacial $Pm3m$.

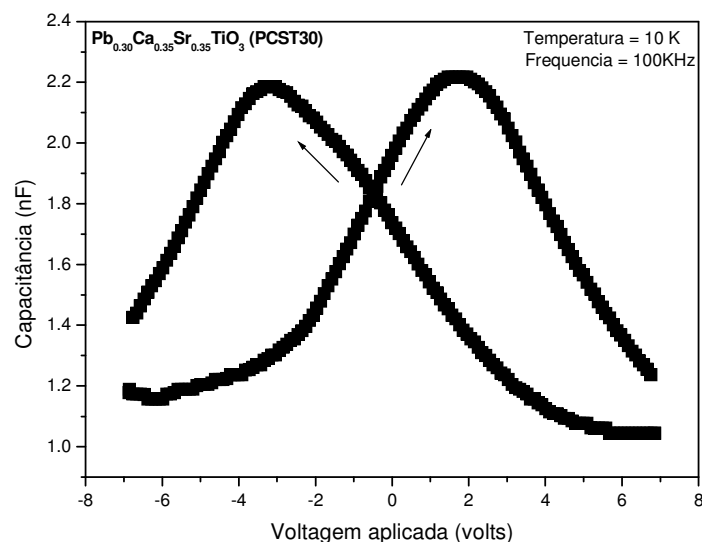


Figura 59: Curvas C-V para o filme fino de PCST30 realizadas a 10K.

A Figura 60 ilustra a variação da temperatura de Curie, T_c , em função da concentração de Ca^{2+} e Sr^{2+} . O comportamento da diminuição da T_c é esperado uma vez que um dos extremos da composição, o PbTiO_3 , apresenta uma $T_c \sim 763\text{K}$, enquanto o SrTiO_3 apresenta $T_c \sim 105\text{K}$ para uma transição ferroelétrica para paraelétrica acompanhada por uma mudança de estrutura tetragonal para cúbica, respectivamente. Ao contrário, o CaTiO_3 apresenta estrutura ortorrômbica à temperatura ambiente e tetragonal a 1500K e, finalmente, cúbica a $T_c \sim 1580\text{K}$. Portanto, nossos resultados confirmam mais uma vez a forte influência do Sr^{2+} sobre o Ca^{2+} em sua competição dentro da rede cristalina do PCST.

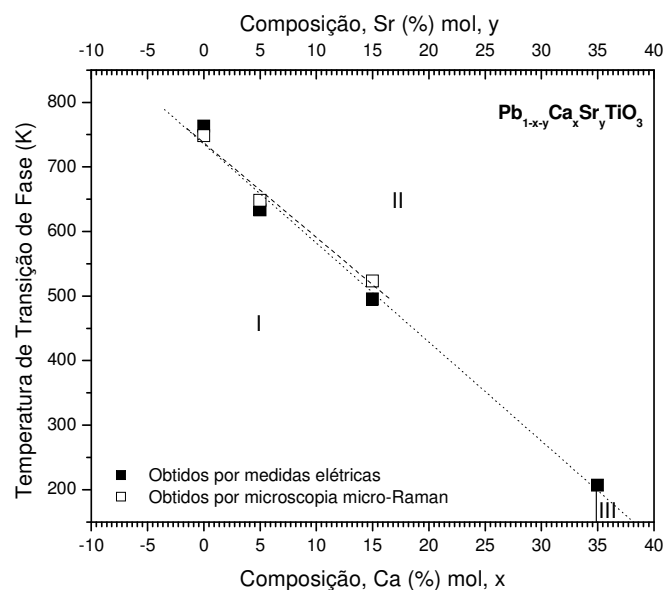


Figura 60: Dependência da temperatura de Curie para os filmes finos de $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$ em função da concentração do Ca e Sr, medidos a 100kHz. Região I = Fase ferroelétrica tetragonal, $P4mm$; Região II = Fase paraelétrica cúbica, $Pm3m$; Região III = Fase ferroelétrica, $I4/mcm$.

A Tabela 5 resume os valores das propriedades elétricas para os filmes finos de PCST comparados com outros filmes finos da literatura.

Tabela 5: Propriedades elétricas e temperatura de transição de fase para os filmes finos de PCST comparados com outros filmes finos da literatura.

Amostras	T_t^I (K)	ϵ	P_r ($\mu C/cm^2$)	T_t^{II} (K)
$Pb_{0.90}Ca_{0.05}Sr_{0.05}TiO_3$	633	504	55	648
$Pb_{0.70}Ca_{0.15}Sr_{0.15}TiO_3$	495	527	23	523
$Pb_{0.30}Ca_{0.35}Sr_{0.35}TiO_3$	206	599	1,7	---
$Pb_{0.90}Ca_{0.10}TiO_3$	688 ^{Ref. 48}	139 ^{Ref. 47} 270 ^{Ref. 50} 130 ^{Ref. 51} 103 ^{Ref. 52}	28 ^{Ref. 47} 17 ^{Ref. 52} 13,5 ^{Ref. 50}	673 ^{Ref. 48}
$Pb_{0.80}Ca_{0.20}TiO_3$	623 ^{Ref. 48}	175 ^{Ref. 47} 190 ^{Ref. 50} 187 ^{Ref. 52} 184 ^{Ref. 47} 308 ^{Ref. 54} 83 ^{Ref. 55}	8 ^{Ref. 52} 13 ^{Ref. 50} 21,3 ^{Ref. 47}	623 ^{Ref. 48}
$Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$	573 ^{Ref. 49}			523 ^{Ref. 49}
$Pb_{0.70}Ca_{0.30}TiO_3$	533 ^{Ref. 48}	302 ^{Ref. 47} 109 ^{Ref. 50} 230 ^{Ref. 51} 171 ^{Ref. 52} 225 ^{Ref. 53}	4,6 ^{Ref. 52} 7,5 ^{Ref. 50} 20 ^{Ref. 53} 15,6 ^{Ref. 47}	523 ^{Ref. 48}
$Pb_{0.60}Ca_{0.40}TiO_3$	463 ^{Ref. 48}	430 ^{Ref. 47}	5,3 ^{Ref. 47}	
$Pb_{0.90}Sr_{0.10}TiO_3$	663			
$Pb_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$	613			
$Pb_{0.70}Sr_{0.30}TiO_3$	573 ^{Ref. 59}	466 ^{Ref. 60} 425 ^{Ref. 61}	10 ^{Ref. 60}	548 ^{Ref. 59}
$Pb_{0.60}Sr_{0.40}TiO_3$	562 ^{Ref. 57}			498 ^{Ref. 57}
$Pb_{0.50}Sr_{0.50}TiO_3$	433 ^{Ref. 58} 413 ^{Ref. 56}			423 ^{Ref. 58}

T_t^I (temperatura de transição) = dados obtidos por medidas elétricas; T_t^{II} = (temperatura de transição) dados obtidos por micro-Raman; ϵ = Permissividade dielétrica; P_r = Polarização remanescente.

4.9. Caracterização microestrutural dos filmes finos de PCST

A Figura 61 ilustra a seção transversal para os filmes finos de PCST com espessuras de 180, 230 e 240 nm para $\text{Pb}_{0.90}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$, respectivamente. As Figuras 62, 63 e 64 apresentam as micrografias realizadas por FEG. A morfologia superficial revelou grãos da ordem de 50-100 nm para ambos os sistemas $\text{Pb}_{0.90}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{0.30}\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$. Enquanto para o sistema $\text{Pb}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{TiO}_3$ foi observada uma morfologia não tão bem definida de grãos. Mesmo assim este sistema apresentou boas propriedades dielétricas e ferroelétricas.

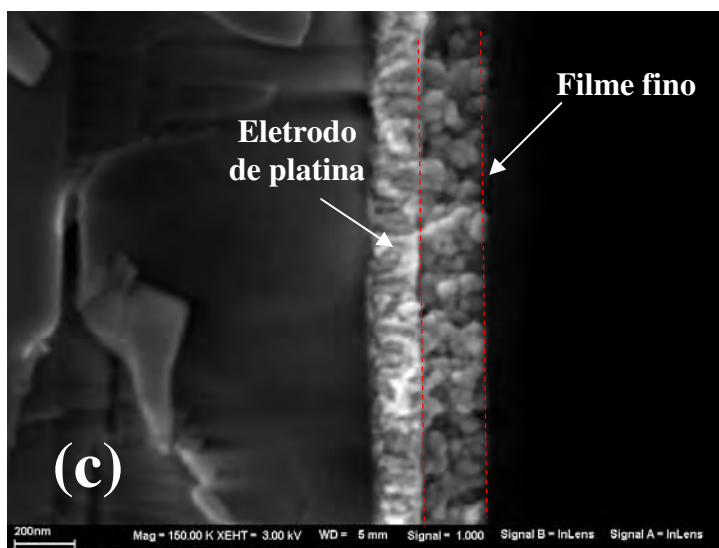
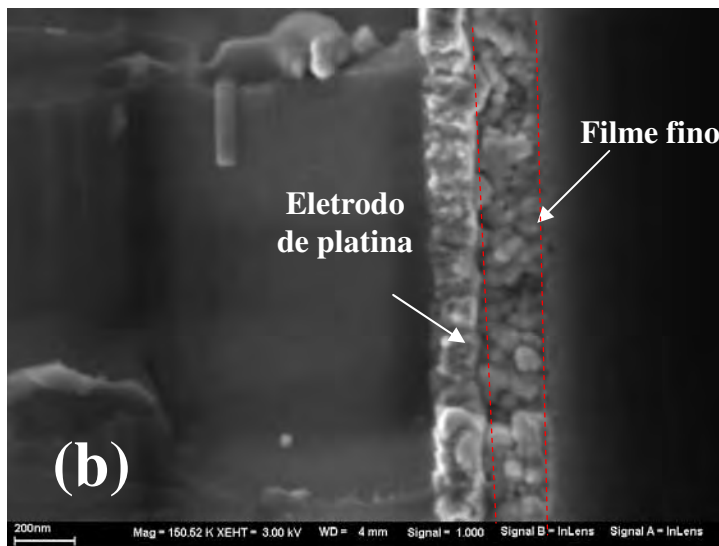
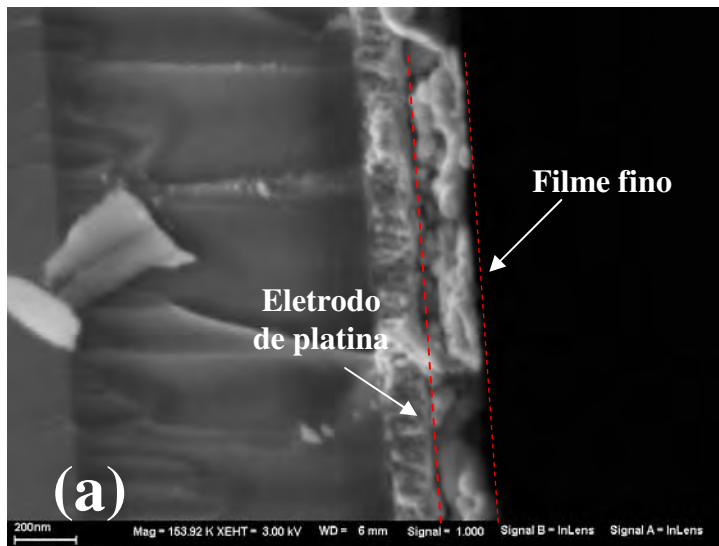
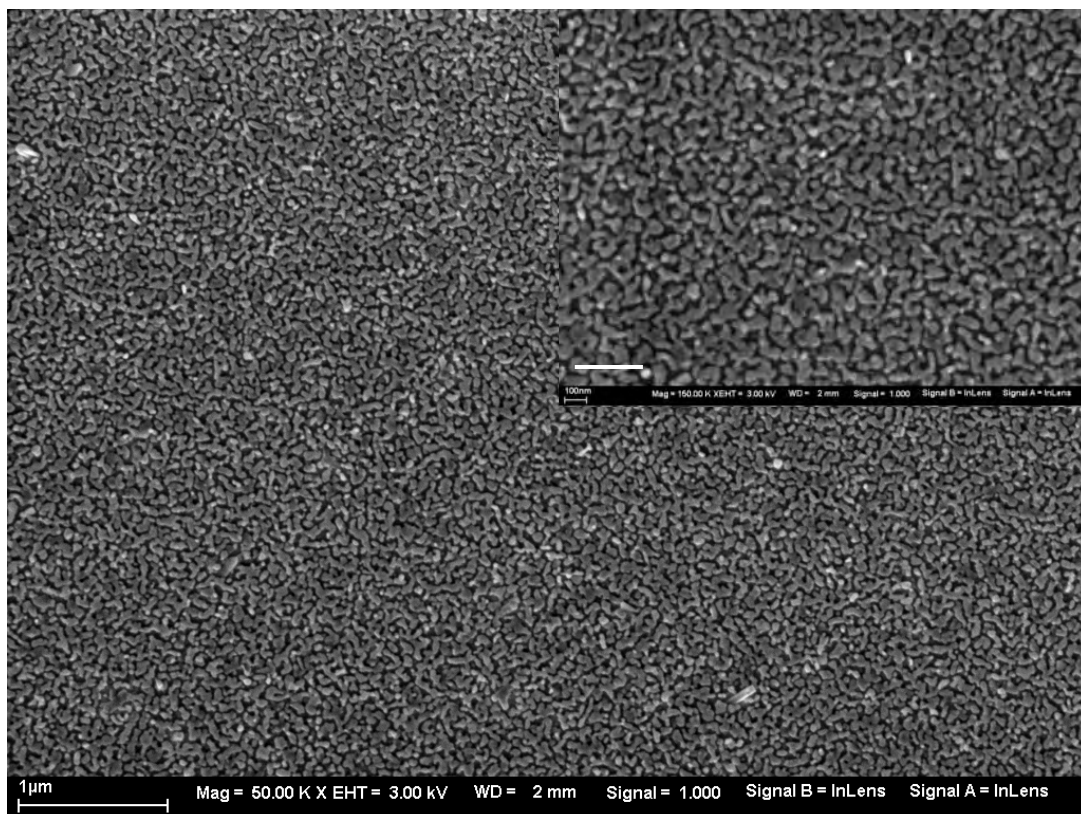


Figura 61: Seção transversal para os filmes finos de PCST obtidos por FEG.

(a) $Pb_{0.90}Ca_{0.05}Sr_{0.05}TiO_3$; (b) $Pb_{0.7}Ca_{0.15}Sr_{0.15}TiO_3$ e (c) $Pb_{0.30}Ca_{0.35}Sr_{0.35}TiO_3$.



*Figura 62: Micrografia realizada por FEG para o sistema $Pb_{0.90}Ca_{0.05}Sr_{0.05}TiO_3$.
A barra em branco na Figura (inset) equivale a 300 nm.*

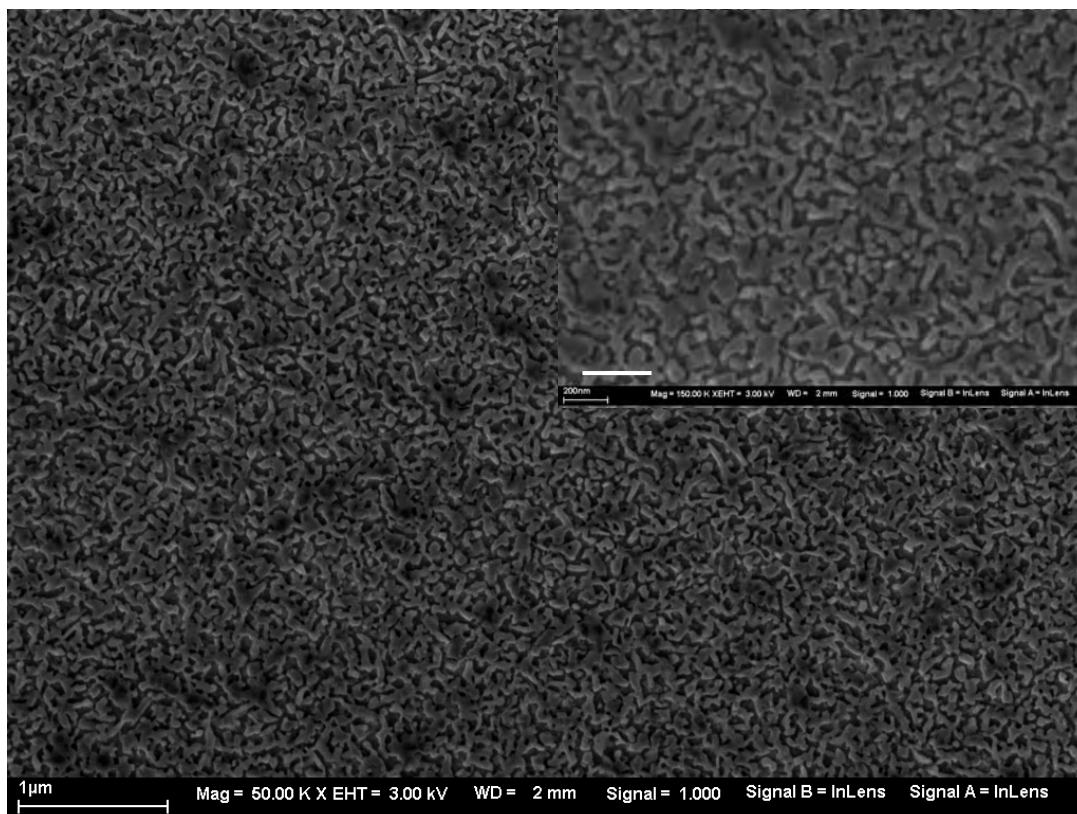


Figura 63: Micrografia realizada por FEG para o sistema $Pb_{0.70}Ca_{0.15}Sr_{0.15}TiO_3$. A barra em branco na Figura (inset) equivale a 300 nm.

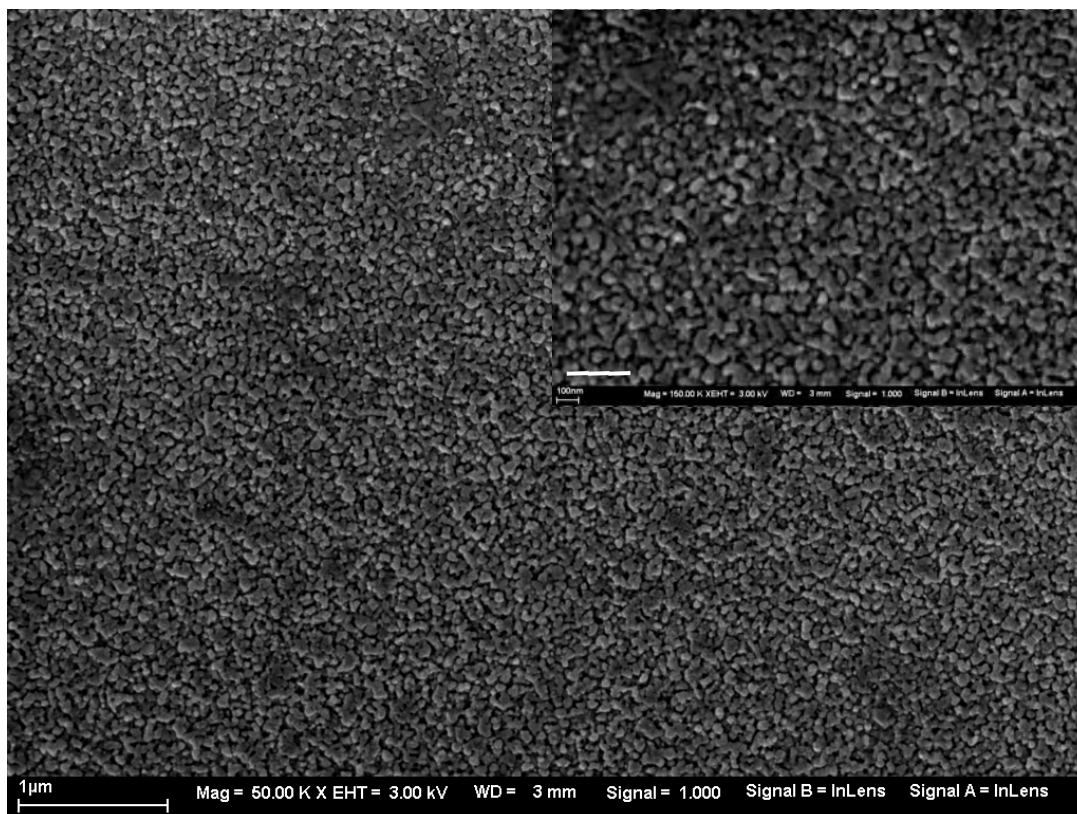


Figura 64: Micrografia realizada por FEG para o sistema $Pb_{0.30}Ca_{0.35}Sr_{0.35}TiO_3$. A barra em branco na Figura (inset) equivale a 300 nm.

Capítulo 5

5. Conclusões

- a) Foi possível obter com sucesso um sistema complexo de incorporação de dois diferentes íons (Ca^{2+} e Sr^{2+}) no sítio A, em substituição aos íons Pb^{2+} para o sistema $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ na forma de filmes finos e pó, sem a separação de fases tais como PbTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , ou mesmo fases complexas como $(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3$ ou $(\text{Pb},\text{Ca})\text{TiO}_3$.
- b) O sistema apresentou uma transição de fase tetragonal para cúbica em função da incorporação simultânea dos íons Ca^{2+} e Sr^{2+} com padrões de DRX, micro-Raman e principalmente FT-IR muito similar ao sistema SrTiO_3 puro.
- c) Este estudo mostrou a grande capacidade do íon Sr^{2+} induzir o sistema para uma fase cúbica (SrTiO_3) causando desta forma a ausência da natureza ferroelétrica.
- d) A temperatura de transição de fase diminui a medida que foi aumentado a incorporação simultânea dos íons Ca e Sr nas mesmas proporções em mol.
- e) As propriedades ferroelétricas foram fortemente influenciadas pela presença desses dois íons (Ca^{2+} e Sr^{2+}) em substituição aos íons Pb^{2+} . Levando o sistema a uma completa ausência de natureza ferroelétrica a temperatura ambiente.

Capítulo 6

6. Bibliografia

- [1] LIN, H. M- ET AL.; *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 157, **2003**.
- [2] YU, H. ET. AL.; *Review Advanced Materials*, 4, 55, **2003**.
- [3] ZHU, B. L. ET. AL.; *Journal of Materials Science: Materials in Eletronic*, 14, 521, **2003**.
- [4] STARKE, T. K. H. ET. AL.; *Sensors and Actuators B*, 88, 227, **2003**.
- [5] HONG, J.W.; FANG, D.N.; *Applied Physics Letters*, 92, 012906, **2008**.
- [6] KOMOTO G. An Introduction to emerging memory Technologies, Intel, **2007**.
- [7] JEONG H. Trends and Vision for the future memory, Samsung, **2007**.
- [8] MOLL T. L. ET AL.: A New Solid State Memory Resistor. *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol.ED-10, p.338, **1963**
- [9] EATON S. S. ET AL.: A Ferroelectric Nonvolatile Memory. *IEEE International Solid-State Circuits Conference*, p.130, **1988**.
- [10] DAGLISH M. AND KEMMITT T., *Ipenz Transactions*, 27, 21, **2000**.
- [11] CATALDO A., "Fujitsu sets production sked for 1-Mbit FRAM," *EE Times*, March 28, **2000**.
- [12] MULLER G., NAGEL N., PINNOW C. U AND ROHR T., *Emerging Non-Volatile Memory Technologies*, **2004**.
- [13] HO I.M. T., WEN C., HSIAO C., TANG W., PAZ DE ARAUJO C.A., MCMILLAN L. D., *IEEE*, **2005**.

- [14] DERBENWICK G. F. AND ISAACSON A. F., *Circuits & Devices*, 20, January **2001**.
- [15] SHEIKHOLESAMI A. and GULAK P. G., *Proceedings of the IEEE*, 88, 667 **2000**.
- [16] ISHIWARA H., *FED Journal* ,11, 27, **2000**.
- [17] DAWBER M., RABE K. M., AND SCOTT J. F., *Rev. Mod. Phys.* 77, 1083, **2005**.
- [18] BHALLA A.S., GUO R., AND ROY R., *Mat. Res. Innovat* 4, 3, **2000**.
- [19] KINGON A. I., AND SRINIVASAN S., *Nature Materials* 4, 233, **2005**.
- [20] WANG L., YU J., WANG Y., AND GAO J., *J. Mater. Sci: Mater. Electron* 17, 509, **2006**.
- [21] LEE J. C., PARK K. S., KIM T. G., CHOI H. J., AND SUNG Y. M., *Nanotechnology* 17, 4317, **2006**.
- [22] MCDERMOTT J., RODRIGUEZ A. M., KONISHI H., H. XU, *Nature Materials* 2, 821, **2003**.
- [23] GUO, Y.; AKAI, D.; SAWADA, K.; AND ISHIDA, M.; *Solid State Communications*, 145, 413, **2008**.
- [24] YANG, F.; TANG, M. H. , Y.; ZHOU, C.; LIU, F.; MA, Y.; ZHENG, X. J.; , TANG, J. X.; XU, H. Y.; ZHAO, W. F.; AND SUN, Z. H.; *Applied Physics Letters* 92, 022908, **2008**.
- [25] UCHINO, K.; SADANAGA, E.; AND HIROSE, T.; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72, 1555, **1989**.
- [26] WANG, B.; AND ZHANG, L.; *PHYS. Stat. Sol. (a)* 169, 57, **1998**.
- [27] MA, W.; AND HESSE, D.; *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2871, **2004**.

- [28] SZAFRANIAK, I.; HARNAGEA, C.; SCHOLZ, R.; BHATTACHARYYA, S.; HESSE, D.; AND ALEXE, M.; *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2211, **2003**.
- [29] WANG L. YU H., J., WEN X. Y., WANG Y. B., GAO J. X., LIU F., WEI C. G., REN T. L., *Int. Ferroelectric*, 89, 3, **2007**.
- [30] VENKATESWARLU P., VICTOR P., AND KRUPANIDHI S. B., *Int. Ferroelectric*, 46, 133, **2002**.
- [31] FUJII T., AND ADACHI M., *J. J. Appl. Phys Part 1*, 44, 692, **2005**.
- [32] NEGI N. S., SHARMA D. R., RASTOGI A. C., *J. Phys. Chem. Sol.* 69, 41, **2008**.
- [33] BRETOS I., JIMENEZ R., CALZADA M. L., VAN BAELE M. K., HARDY A., VAN GENECHTEN D., AND MULLENS J., *Chem. Materials*, 18, 6448, **2006**.
- [34] CHEN L., SHEN M.R., FANG L., AND XU Y., *Thin Solid Films*, 516, 1285, **2008**.
- [35] CHOUDHURY P. R. AND KRUPANIDHI S. B., *Appl. Phys. Lett.* 92, 102903, **2008**.
- [36] WU J. G., ZHU J. L., XIAO D. Q., ZHU J. G., TAN J. Z., ZHANG Q. L., *Ferroelectrics*, 357, 835, **2007**.
- [37] FREIRE J. D., KATIYAR R. S., *Phys. Rev. B*, 37, 2074, **1988**.
- [38] GUPTA S, KATIYAR R.S., *J. Raman Spectroscopy* 32, 885, **2001**.
- [39] DU Y.L, CHEN G. ZHANG M.S., *Solid State Communications* 130, 577, **2004**.
- [40] ZHENG H., BAGSHAW H., CSETE DE GYORGYFALVA G. D. C., AND REANEY I. M., UBIC R., YARWOOD J. J. *Appl. Phys.* 94, 2948, **2003**.
- [41] FERRARO J. R, NAKAMOTO K., *Introduction Raman Spectroscopy*, **1994**.

- [42] WONG T. K, Y, KENNEDY B. J, HOWARD C. J, HUNTER B. A., J. Sol. State Chem. 156, 255, **2001**.
- [43] BURNS, G.; AND SCOTT, B. A.; *Phys. Rev. Lett.*, 25, 1191, **1970**.
- [44] SIVASUBRAMANIAN, V.; MURTHY, V. R. K.; VISWANATHAN, B.; AND SIESKIND, M.; *J. Phys.: Condens. Matter.*, 8, 2447, **1996**.
- [45] ADAMS D. M., Metal-Ligand and Related Vibration, Edward Arnold, London, **1967**.
- [46] CHEN, H. Y.; LIN, J.; TAN, K. L.; AND FENG, Z. C.; *Thin Solid Films*, 289, 59, **1996**.
- [47] PONTES F. M., PONTES D. S. L., LEITE E. R., LONGO E., SANTOS E. M. S., MERGULHÃO S., CHIQUITO A., PIZANI P. S., LANCIOTTI, JR F, BOSCHI T. M., VARELA J. A. J. Appl. Phys., 91, 6650, **2002**.
- [48] PONTES, F.M.; PONTES D. S. L; LEITE, E.R.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; CHIQUITO, A.J.; MACHADO, M.A.C.; AND VARELA, J.A.; Applied Physics A- Materials Science & Processing 78, 349, **2004**.
- [49] PONTES, F.M.; PONTES D. S. L; LEITE, E.R.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; CHIQUITO, A.J.; AND VARELA, J.A.; J. Appl. Phys. 94, 7256, **2003**.
- [50] CHEWASATN S. AND MILNE S. J., J. Mater. Sci. 32, 575, **1997**.
- [51] SHYU J. J. AND MO K. L., J. Mater. Sci. Lett. 15, 620, **1996**.
- [52] TSUZUKI A., MURAKAMI H., KANI K., WATARI K., AND TORRI Y., J. Mater. Sci. Lett. 10, 125, **1991**.
- [53] MAIWA H. AND ICHINOSE N., Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 36, 5825, **1997**.
- [54] NEGI N.S., SHARMA D.R., RASTOGI A.C., J. Phys. Chem. Sol. 69, 41, **2008**.

- [55] CHOPRA S., SHARMA S., GOEL T.C., MENDIRATTA R.G., Solid State Commun. 127, 299, **2003**.
- [56] YANG J, CHU J, SHEN M. Appl. Phys. Lett. 90, 242908, **2007**.
- [57] LEAL SH, PONTES FM, LEITE ER, LONGO E, PIZANI PS, CHIQUITO AJ, MACHADO MAC, VARELA JA, Mat. Chem. Phys. 87, 353, **2004**.
- [58] PONTES, F.M.; LEAL, S.H.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; CHIQUITO, A.J.; MACHADO, M.A.C.; AND VARELA, J.A.; Applied Physics A-Materials Science & Processing 80 (4), 813, **2005**.
- [59] PONTES, F.M.; LEAL, S.H.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; CHIQUITO, A.J.; AND VARELA, J.A.; J. Appl. Phys. 96, 1192, **2004**.
- [60] PONTES, F.M.; LEAL, S.H.; SANTOS, M.R.M.C.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; SOLEDADE, L.E.B.; CHIQUITO, A.J.; MACHADO, M.A.C.; AND VARELA, J.A.; Applied Physics A-Materials Science & Processing 80 (4), 875, **2005**.
- [61] JAIN M., MAJUMDER S.B., GUO R., BHALLA A.S., KATIYAR R.S. Mater. Lett. 56, 692, **2002**.

Capítulo 7

ANEXO I

Artigo submetido (2007) na revista *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – **Aceito-2008**

Improvement of electrical properties of Sr-modified (Pb,Ca)TiO₃ thin films grown
by soft chemistry route

D. S. L. Pontes and E. Longo^{b)}

*Chemistry Institute, Universidade Estadual Paulista (UNESP), P.O. Box 355,
14801-970 Araraquara, São Paulo, Brazil*

F. M Pontes,^{a)} M. S. Galhiane and L. S. Santos

*Department of Chemistry, Universidade Estadual Paulista (UNESP), P.O.Box
473, 17033-360, Bauru, São Paulo, Brazil*

E. R Leite

*LIEC – CMDMC - Department of Chemistry – UFSCar, Via Washington Luiz ,
km 235, CP-676, CEP-13565-905, São Carlos, S. P. – Brazil*

ANEXO II

Artigo submetido (2007) na revista Materials Chemistry and Physics –

Aceito-2008

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ THIN FILMS PREPARED BY CHEMICAL ROUTE: AN INVESTIGATION OF PHASE TRANSITION

F. M. Pontes¹, M. S. Galhiane¹, L. S. Santos¹, **D. S. L. Pontes²**, E. Longo^{2*}, E.
R. Leite³, P. S. Pizani⁴, A. J. Chiquito⁴, M. A. C. Machado⁴

¹*Department of Chemistry, Universidade Estadual Paulista (UNESP), P.O.Box
473, 17033-360, Bauru, São Paulo, Brazil*

²*Chemistry Institute, Universidade Estadual Paulista (UNESP), P.O. Box 355,
14801-970 Araraquara, São Paulo, Brazil*

³*LIEC – CMDMC - Department of Chemistry – UFSCar, Via Washington Luiz ,
km 235, CP-676, CEP-13565-905, São Carlos, S. P. – Brazil*

⁴*Department of Physics, UFSCar - Via Washington Luiz , km 235,*

ANEXO III

Artigo aceito no Journal of Physics D: Applied Physics.(2008)

Pressure-induced electrical and structural anomalies in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ thin films grown at various oxygen pressures by chemical solution route

F. M. Pontes^{1*}, M. S. Galhiane¹, L. S. Santos¹, S. R. Rissato¹, **D. S. L. Pontes²**, E. Longo², E. R. Leite³, A. J. Chiquito⁴, P. S. Pizani⁴, R. F. Jardim⁵, M. T. Escote⁶

¹*Department of Chemistry, Universidade Estadual Paulista (UNESP), P.O.Box 473, 17033-360, Bauru, São Paulo, Brazil*

²*Chemistry Institute, Universidade Estadual Paulista (UNESP), P.O. Box 355, 14801-970 Araraquara, São Paulo, Brazil*

³*LIEC – CMDMC - Department of Chemistry – UFSCar, Via Washington Luiz, km 235, CP-676, CEP-13565-905, São Carlos, S. P. – Brazil*

⁴*Department of Physics, UFSCar - Via Washington Luiz, km 235, CEP-13565-905, São Carlos, S. P. – Brazil*

⁵*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, São Paulo, Brazil*

⁶*Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC, Rua Catequese, 242, CEP 09090-400, Santo André, SP, Brazil*