



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos
do sistema PZT”**

ELTON CARVALHO DE LIMA

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira – SP
dezembro/2011

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos
do sistema PZT”**

ELTON CARVALHO DE LIMA

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia - UNESP – Campus de Ilha
Solteira, para obtenção do título de Doutor
em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Ciência dos
Materiais e Metalúrgica

Ilha Solteira – SP
dezembro/2011

FICHA CATALOGRÁFICA

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

L732e	Lima, Elton Carvalho de. Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT / Elton Carvalho de Lima. – Ilha Solteira: [s.n.], 2011. 116 f. : il. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais e Metalúrgica, 2011 Orientador: Eudes Borges de Araújo Inclui bibliografia 1. Filmes finos ferroelétricos. 2. PZT. 3. Auto-polarização.
-------	--



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



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT

AUTOR: ELTON CARVALHO DE LIMA

ORIENTADOR: Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. JOSÉ DE LOS SANTOS GUERRA
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA
Departamento de Física / Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO EIRAS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos

Data da realização: 05 de dezembro de 2011.

*Dedico este trabalho à minha esposa
Camila e ao nosso filho D iogo*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao prof. Eudes Borges de Araújo pela oportunidade de desenvolver este trabalho, e também pela orientação ao longo da minha carreira científica.

Aos professores Dr. José Marcos Sasaki e Dr. Antonio Gomes de Souza Filho, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelas discussões e auxílio com as análises Rietveld e com as medidas de espalhamento Raman, respectivamente.

Ao professor Dr. José Antônio Eiras, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pela disponibilidade da infraestrutura laboratorial.

Ao professor Dr. Paulo Sérgio Pizani do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos pela complementação das medidas de espalhamento Raman.

Ao professor Dr. Andrei Kholkin e Dr. Igor Bdikin pela oportunidade de analisar a resposta eletromecânica em filmes ferroelétricos obtida neste trabalho, e ainda com respeito à discussão dos principais resultados obtidos neste trabalho.

Ao Laboratório Microscopia Eletrônica localizado no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, em particular ao Sidnei, Paulo e Jeferson pelo apoio e treinamento em microscopia.

A todos os professores do Departamento de Física e Química de Ilha Solteira. Aos companheiros de pós graduação em especial aos amigos Gilberto, Gustavo, Guilherme Botega, Elton Souza, Gisele e João; aos amigos do grupo Ferroelétricos Cícero, Rafael Heleno e Edivan, pela ajuda no laboratório nas horas mais difíceis.

A todos os funcionários da seção de pós-graduação e da biblioteca da UNESP de Ilha Solteira pelo auxílio durante o trabalho acadêmico.

Aos meus pais, Francisco e Joracina, meu exemplo de uma vida e perseverança nas horas difíceis. Meus irmãos Evaldo e Rosemary pela presença indispensável. Ao Sr. Ailton e Sr^a. Fátima pela força e incentivo para a realização deste doutorado.

Principalmente a minha esposa Camila pelo companheirismo, incentivo e paciência durante meu doutorado, ao meu filho Diogo fonte de energia e alegria na minha vida.

Meus sinceros agradecimentos à agência de fomento FAPESP pelo apoio financeiro.

Resumo

O sistema ferroelétrico $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) vem sendo amplamente estudado devido às interessantes propriedades físicas para composições próximas ao Contorno de Fases Morfotrópico (CFM). A compreensão da fenomenologia de filmes ferroelétricos está atualmente sob intensa investigação, pois o fenômeno da ferroeletricidade exibe uma dependência intrínseca com relação à dimensão das amostras. O processamento de filmes é muito importante para o desenvolvimento da miniaturização de dispositivos eletrônicos com baixo consumo de energia e baixa tensão de operação. Desta forma, os métodos químicos tem tido grande evolução com respeito à obtenção de filmes com boa homogeneidade e cristalinidade. As temperaturas de pirólise e de cristalização desempenham um papel fundamental na cristalinidade dos filmes. Devido às altas temperaturas de obtenção dos filmes produzidos com os métodos químicos, a volatilidade do óxido de chumbo no sistema PZT torna-se um problema fundamental para discussão. Esta observação evidenciou a presença de uma fase indesejada intitulada pirocloro. A resposta dielétrica e ferroelétrica dos filmes obtidos com a fase pirocloro revela uma degradação destas propriedades. Para contornar o problema várias hipóteses foram testadas a fim de encontrar um meio para supressão da fase pirocloro. Desta forma, a síntese dos filmes foi empregada de forma a estudar o desempenho do excesso de óxido de chumbo em função da temperatura de pirólise para diferentes substratos. A transformação da fase pirocloro para perovskita foi reportada em função da temperatura de pirólise. Diferentes técnicas experimentais foram utilizadas neste estudo visando mapear a estrutura cristalina de longo e curto alcance ao longo da espessura dos filmes, o *stress/strain* residual em torno da interface filme/substrato, a morfologia, as propriedades elétricas, ferroelétricas e piezoelétricas dos filmes. A análise integrada dos resultados tem por objetivo compreender a fenomenologia associada às origens da auto-polarização em filmes finos ferroelétricos.

Palavras chaves: Filmes finos ferroelétricos. PZT. Auto-polarização.

Abstract

The system ferroelectric $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) has been widely studied due to interesting physical properties for compositions near the Morphotropic Phase Boundary (MPB). The understanding of the phenomenology of ferroelectric films is currently under intense investigation, because the phenomenon of ferroelectricity shows an intrinsic dependence with respect to sample size. The film processing is very important for the development of miniaturization of electronic devices with low power consumption and low voltage operation. Therefore, chemical methods have had great progress with respect to obtaining films with good homogeneity and crystallinity. The pyrolysis temperature and crystallization play a key role in the crystallinity of the films. Due to high temperatures for obtaining films with chemical methods, the volatility of lead oxide in the PZT system becomes a fundamental problem for discussion. This observation revealed the presence of an unwanted entitled pyrochlore phase. The ferroelectric and dielectric response of the films obtained with the pyrochlore phase shows a degradation of these properties. To overcome this problem several hypotheses were tested in order to find a way to suppress the pyrochlore phase. Thus, the synthesis of the films was employed in order to study the performance of the excess lead oxide as a function of pyrolysis temperature for different substrates. The transformation of pyrochlore to perovskite phase was reported as a function of pyrolysis temperature. Different experimental techniques were used in this study to map the crystal structure of long and short range along the different thicknesses of the films, the stress/strain residual around the interface film/substrate, morphology, electrical properties, piezoelectric and ferroelectric films. The integrated analysis of the results aims to understand the phenomenology associated with the origins of self-polarization in ferroelectric thin films.

Keywords: Ferroelectrics thin films. PZT. Self-polarization.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	PEROVSKITAS FERROELÉTRICAS – TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO.....	10
2	OBJETIVOS E METAS	18
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1	PREPARAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES DE PZT	20
3.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE PZT	22
3.3	DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
3.3.1	Difração de raios-X e o método de Rietveld	25
3.3.2	Análise da morfologia e da microestrutura	27
3.3.3	Espalhamento Raman	29
3.3.4	Caracterização elétrica	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	ANÁLISE ESTRUTURAL DOS PÓS DE PZT	32
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DOS FILMES DE PZT.....	34
4.2.1	Estudos por difração de raios-X	35
4.2.2	Resultados de espectroscopia Raman	61
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS FILMES DE PZT	68
4.4	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES DE PZT	85
5	CONCLUSÕES	103
	Referências	104
	Apêndice A – Produção científica relacionada ao trabalho	115

1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da ferroeletricidade em 1920 por Valasek¹, o estudo do fenômeno manteve-se como curiosidade acadêmica e pouco interesse prático ou teórico até 1943. Durante os anos que permearam a segunda guerra mundial o interesse pela exploração do fenômeno mudou a partir da descoberta da ferroeletricidade em óxidos de titanato de bário (BaTiO_3), cuja simplicidade estrutural encorajou a realização de inúmeros trabalhos teóricos. O uso prático das propriedades físicas de cerâmicas de BaTiO_3 estimulou o desenvolvimento e a produção de dispositivos eletrônicos, favorecendo inevitavelmente ao aparecimento de novas indústrias de cerâmicas eletrônicas.

Na década de 1970, grandes desafios foram vencidos na compreensão da fenomenologia responsável pela ferroeletricidade, especialmente em decorrência de estudos visando à compreensão de transições de fases em ferroelétricos. Neste período, grande parte destes estudos, teóricos ou experimentais, foi motivada pela descoberta de diferentes materiais que exibem o fenômeno da ferroeletricidade. Todavia, o foco das pesquisas mudou a partir de 1984, quando a tecnologia para a produção de filmes finos ferroelétricos atingiu um estágio de desenvolvimento que proporcionou a fabricação efetiva de dispositivos de memória ferroelétrica que resultou na consolidação de inúmeras indústrias em países do leste asiático^{2,3}.

A tendência de investigar materiais ferroelétricos com fins práticos para a produção de dispositivos da microeletrônica, em especial para a produção de Memórias Ferroelétricas de Acesso Aleatório (FeRAMs) e Memórias Dinâmicas de Acesso Aleatório (DRAMs), se estabeleceu ao longo da última década e se mantém até a atualidade. Neste sentido, a produção dos modernos processadores e dispositivos de memória requer um incremento significativo da performance associado à progressiva redução das dimensões dos dispositivos. A redução das dimensões dos constituintes ferroelétricos de alguns dispositivos chega, em alguns casos, à ordem de átomos. Em tais casos, a física responsável pelo fenômeno da ferroeletricidade sofre uma profunda influência do processo de miniaturização e não pode ser adequadamente descrita pelo formalismo estruturado para explicar o fenômeno na escala usual investigado até o final do século XX.

Face ao exposto acima, sabe-se nos dias atuais que o fenômeno da ferroeletricidade exibe uma dependência intrínseca com relação às dimensões dos materiais, particularmente

devido ao diferente grau de ordenamento que se estabelece em superfícies ou nas interfaces. Por esta razão, as propriedades mecânicas, elétricas, dielétricas e ferroelétricas em filmes finos são fortemente influenciadas por fatores como espessura, tamanho de grãos, microestrutura, efeitos interfaciais, stress devido aos substratos, entre outros. A compreensão de tais efeitos é complicada porque a polarização interage mais fortemente do que outros parâmetros de ordem como a composição ou o “*strain*”. Desta forma, o controle de tais variáveis pode-se conduzir ao máximo desempenho de determinados dispositivos baseados na tecnologia de filmes finos, quando processos de miniaturização são requeridos. Todavia, geralmente verifica-se um comprometimento destas propriedades em filmes finos se comparadas ao análogo monocristal ou corpo cerâmico^{4,5}.

A dependência intrínseca da ferroeletricidade em função da miniaturização das amostras afeta profundamente o estado ferroelétrico em filmes ultrafinos com espessura da ordem de 10 nm (~ 100 Å) – por definição, filmes ultrafinos possuem espessura menor do que 100 nm. Os resultados sugerem a existência de um limite crítico para o tamanho das amostras abaixo do qual a ferroeletricidade é suprimida. Suportado por estas evidências, estudos sistemáticos foram realizados recentemente em pós cerâmicos com partículas muito pequenas – grande parte destes estudos foram centrados na investigação das clássicas perovskitas BaTiO_3 ⁶ e PbTiO_3 ^{7,8} – como também em filmes finos^{9,10} buscando a compreensão adequada dos efeitos do tamanho sobre a supressão da ferroeletricidade em diferentes sistemas. Estes resultados têm sido discutidos em termos de uma espessura crítica nos filmes e escolhendo valores adequados dentro da fenomenologia de Landau¹¹. Porém, para os resultados mais recentes a teoria de Landau é inadequada para descrever a dependência da temperatura de Curie (T_C) em função da espessura dos filmes. Isto é um claro indicativo que a fenomenologia para filmes ferroelétricos ultrafinos deve considerar paradigmas alternativos.

O ferroelétrico $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) é um potencial candidato para a produção dos anunciados novos dispositivos integrados. O PZT tem sido uma das cerâmicas ferroelétricas mais estudadas nos últimos quarenta anos, particularmente pelo interesse em suas excelentes propriedades piezoelétricas, dielétricas e piroelétricas¹². A recente literatura para filmes ultrafinos reporta alguns trabalhos para as seguintes composições: $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ e $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$. Contudo, nestes trabalhos o foco das investigações foi centrado no estudo da configuração de domínios ferroelétricos e no estudo da síntese de anéis nanométricos de PZT^{13,14}. A carência na literatura de investigações de cunho experimental/fenomenológico em filmes ultrafinos de PZT, para composições dentro do chamado contorno de fases

morfotrópico (CFM), onde as características de maior interesse para aplicações se verificam, é uma das justificativas centrais que motivam este trabalho.

1.1 PEROVSKITAS FERROELÉTRICAS – TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO

De forma mais generalizada os materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo. O fenômeno ocorre devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria de cargas. Com a assimetria gerada pelo deslocamento de cargas uma polarização espontânea é observada nestes materiais, em certos intervalos de temperatura, que pode ser modificada pela ação de um campo elétrico externo. O estado ferroelétrico é observado somente abaixo da denominada temperatura de Curie (T_C), acima desta temperatura o material possui um centro de simetria e passa a apresentar um estado paraelétrico.

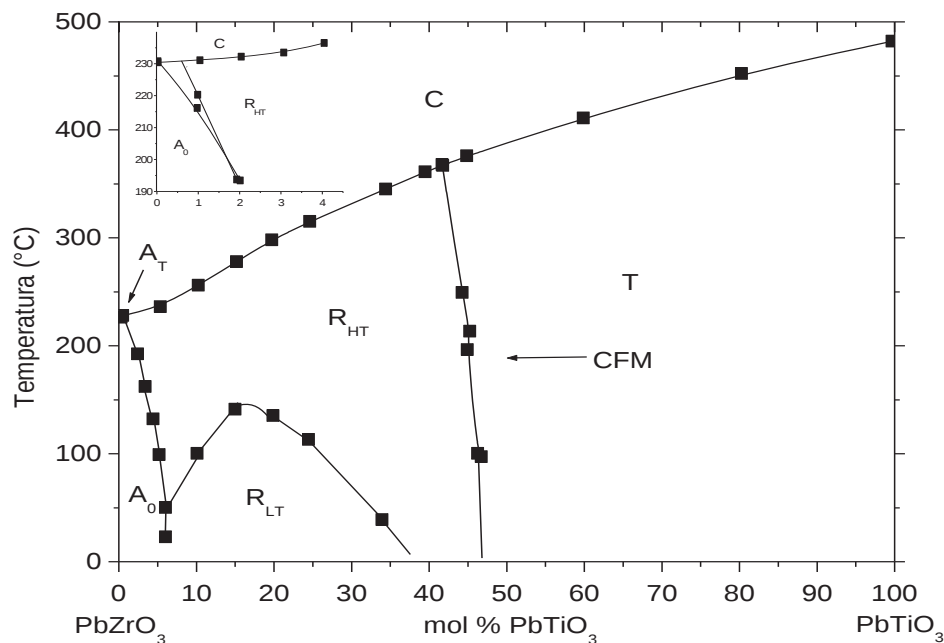
Os ferroelétricos são materiais dielétricos que exibem efeitos piezoelétricos, no entanto, nem todo material piezoelétrico é um ferroelétrico como é o caso do cristal de quartzo. A piezoeletricidade diz respeito ao material que responde com uma carga elétrica proporcional a tensão mecânica ao qual foi submetido. Dielétricos ordinários não possuem portadores de carga capazes de se deslocarem sob a ação de um campo elétrico externo. Em outras palavras, estes dielétricos são isolantes elétricos e só permitem a passagem de carga elétrica sobre a forma de descarga quando superada sua rigidez dielétrica. A constante dielétrica é um importante parâmetro associado aos dielétricos, que depende da natureza e capacidade do material armazenar energia em um campo elétrico. Os ferroelétricos geralmente apresentam elevados valores de permissividade, além da vantagem de uma grande rigidez dielétrica, se comparados aos dielétricos ordinários.

O titanato de chumbo PbTiO_3 (PT) é um dos clássicos materiais ferroelétricos conhecido por exibir alta temperatura de Curie. O PT apresenta uma fase cúbica e paraelétrica acima de 763 K, abaixo desta temperatura, o material exibe uma estrutura tetragonal ferroelétrica. Uma característica tecnologicamente importante do diagrama de fases da solução sólida entre um ferroelétrico PbTiO_3 e um antiferroelétrico PbZrO_3 , é a existência de um Contorno de Fases Morfotrópico, onde apresentam excelentes propriedades dielétricas e piezoelétricas¹².

A linha quase vertical que separa a fase tetragonal da romboédrica foi denominada Contorno de Fases Morfotrópico (CFM) e é justamente no entorno desta linha que são observados os maiores valores para os coeficientes dielétricos, piezoelétricos e eletromecânicos

da solução sólida PZT. Até o momento, não existem explicações satisfatórias para explicar estas extremas respostas destes materiais, embora existam na literatura três diferentes modelos que se baseiam na coexistência de fases¹⁵, na instabilidade próxima a temperatura ambiente¹⁶ e na rotação da polarização^{17,18,19}. A Figura 1 faz um resumo do diagrama de fases experimental reportado por Jaffe e colaboradores¹² para o $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Para altas temperaturas o PZT apresenta uma fase cúbica paraelétrica (C), com grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Na fase ferroelétrica o PZT apresenta uma estrutura tetragonal (T) estável, grupo espacial P4mm , para composições ricas em titânio. Por outro lado, as composições ricas em zircônio pode se observar no diagrama de fases proposto a existência de duas distintas fases romboédricas: romboédrica de baixa temperatura (R_{LT}) pertencente ao grupo espacial R3c , e romboédrica de alta temperatura (R_{HT}), grupo espacial R3m . Ainda existem duas fases antiferroelétricas com estrutura ortorrômbica (A_O), grupo espacial Pbam , e outra com estrutura tetragonal (A_T), ilustrado no detalhe da Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de fases do $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ adaptado da referência 12.



Fonte: Adaptado de Jaffe e colaboradores¹².

Acreditava-se até 1990, que o Contorno de Fases Morfotrópico era a separação entre as fases ferroelétrica tetragonal e romboédrica com a coexistência destas fases na região do contorno^{12,20}. Recentemente, algumas modificações foram propostas no diagrama com a proposição de novas fases monoclinicas, com grupos espaciais $\text{Cm}^{21,22,23}$, $\text{Cc}^{24,25}$ e $\text{Pm}^{26,27,28}$.

A teoria de Landau com uma expansão de sexta ordem, foi capaz de explicar a estabilidade das fases ferroelétricas tetragonal, ortorrômbica e romboédrica para o titanato de bário (BaTiO_3) e outras perovskitas ABO_3 ; a mesma teoria tem sido estendida para oitava ordem por levar em conta as diferentes fases monoclinicas até então reportadas¹⁹. A oitava ordem da teoria de Landau tem revelado as três diferentes fases monoclinicas, conhecidas como M_A , M_B e M_C com grupos espaciais Cm , Cm e Pm , respectivamente¹⁹. As fases do tipo M_A e M_B possuem o mesmo grupo espacial Cm , porém, diferenciando-se apenas nas componentes da polarização (P_x, P_y, P_z) , de forma que M_A possui $P_x = P_y > P_z$ enquanto M_B , $P_x = P_y < P_z$. Cálculos teóricos para o PZT, não somente confirmaram a presença da fase monoclinica, mas também mostrou que ela é a responsável pela máxima resposta eletromecânica^{17,18}. A única característica da estrutura das fases monoclinicas é que o vetor polarização delas podem estar em um plano de simetria em contraste com as fases tetragonal e romboédrica onde o vetor está em uma direção cristalográfica específica (001) e (111) respectivamente^{22,23,27}.

Em geral, as investigações em materiais ferroelétricos na forma de corpos cerâmicos têm demonstrado boa homogeneidade macroscópica quanto as suas propriedades e um evidente comportamento ferroelétrico. No entanto, existe pouco conhecimento sobre o comportamento ferroelétrico em dimensões microscópicas. De forma geral, o empobrecimento dos coeficientes piezoelétricos e dielétricos nos filmes finos (comparadas à cerâmica) têm sido associados com a presença de impurezas, defeitos, stress, distribuição do tamanho de grão, orientação do filme e vacâncias de oxigênio dependendo das condições de crescimento e tratamentos térmicos após o crescimento do filme. A reprodutibilidade dos coeficientes desses materiais depende principalmente dos fatores estruturais e químicos como o tamanho de partícula ou de grão, stress ou tensão e homogeneidade composicional e de fase^{29,30,31}. Todos estes fatores podem influenciar na reprodutibilidade e a confiabilidade das propriedades resultantes nestes materiais. Entretanto, a volatilidade de óxido de chumbo (PbO) durante a síntese pode favorecer o surgimento de uma fase pirocloro, que tem demonstrado um empobrecimento das propriedades dielétricas dos filmes. Vários autores têm reportado a fase pirocloro como uma fase metaestável^{32,33,34}. Entender a cinética desta fase é um grande desafio na obtenção de boas amostras. A transição de fases pirocloro $\rightarrow$ perovskita foi reportada a baixas temperaturas ($400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$) de modo que, a fase pirocloro forma-se inicialmente para depois formar a fase perovskita. Alguns autores^{32,34} afirmam que a estabilidade da fase pirocloro surge pela mobilidade de vacâncias de oxigênio, que por sua

vez, estão ligadas a energia do sistema através da temperatura. Neste trabalho será ilustrada a dependência da formação da fase pirocloro com as temperaturas de tratamento para remoção de orgânicos ou como conhecidas na literatura como temperatura de pirólise. Deste modo, a espectroscopia Raman têm sido um importante meio para obtenção de informações sobre a vibração da rede cristalina.

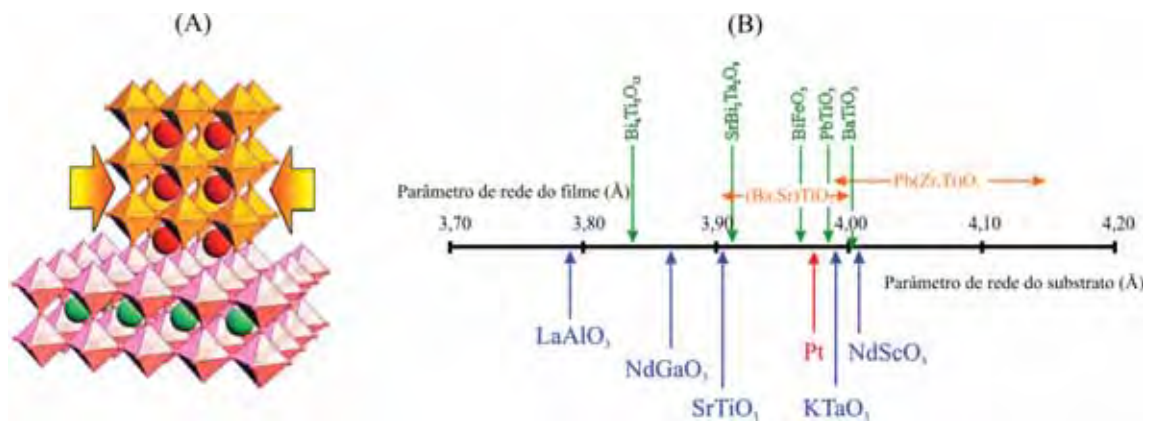
O comportamento dinâmico do menor número de onda óptico do modo transversal (modo "soft") tem sido de grande interesse em materiais ferroelétricos³⁵. As mudanças estruturais que alteram a simetria cristalina possuem um efeito significativo no espectro Raman. Além disso, o espalhamento Raman pode detectar impurezas de fases com baixa concentração em comparação com os métodos de difração, que são mais sensíveis as fases não-cristalinas. A espectroscopia Raman pode ser usada para avaliar a homogeneidade química em nível microscópico. Com a miniaturização dos materiais, estes estão sujeitos a presença do stress que podem ser quantificados em termos da espectroscopia Raman, uma vez que, as frequências dos fônons são fortemente influenciadas pela presença de stress.

A estrutura do titanato de chumbo foi estudada amplamente na literatura. A simetria desta estrutura é puramente tetragonal pertencente ao grupo espacial $P4mm$. Os modos ativos no Raman são preditos pela teoria de grupo; o grupo $P4mm$ é representado como $3A_1 + B_1 + 4E$. Devido a forças eletrostáticas de longo alcance ambos os modos polares A_1 e E exibem componentes transversais (TO) e longitudinais (LO). Burns e Scott³⁶ propuseram um esquema para representar os vários modos observados no titanato de chumbo. Os modos Raman observados experimentalmente com o aumento do número de onda são: $E(1TO)$, $E(1LO)$, $A_1(1TO)$, $E(2TO)$, $B_1 + E$, $A_1(2TO)$, $E(2LO)$, $E(3TO)$, $A_1(3TO)$ e $E(3LO)$. De modo similar, os modos que devem surgir para o PZT são similares aos observados no titanato de chumbo. Os espectros Raman para cerâmicas de PZT com composições em torno do Contorno de Fases Morfotrópico foram reportados recentemente por Filho e colaboradores³⁷. Os autores estudaram o Contorno de Fases Morfotrópico do PZT para cerâmicas nas diferentes composições entre as diferentes transições de fases *romboédrica* para coexistência entre *monoclínica* e *tetragonal* para somente a fase *tetragonal* utilizando a espectroscopia Raman. Entretanto, pouco se conhece sobre a estrutura do PZT quando estes materiais são submetidos a uma miniaturização, como é o caso dos filmes finos. Neste contexto o presente estudo visa contribuir com os fenômenos envolvidos com a miniaturização destes materiais. Um dos principais fatores para a avaliação de materiais ferroelétricos é a resposta dielétrica, fornecida através de uma característica intrínseca da

amostra conhecida como a capacitância. De forma genérica, a permissividade pode ser representada na forma complexa $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$.

Filmes finos ferroelétricos possuem dois tipos de contribuições para a permissividade: são fatores intrínsecos e extrínsecos. Os fatores intrínsecos mais importantes são: orientação do filmes, tamanho de grãos e stress mecânico submetido pelo substrato. Já os fatores extrínsecos estão sob intensa investigação, e não estão bem consolidados na literatura. Apesar do avanço nas ultimas décadas em trabalhos com cerâmicas de PZT, pouco se conhece deste sistema quando sintetizado sobre a forma de filmes finos. A primeira etapa para a preparação de filmes finos é uma avaliação rigorosa entre os parâmetros estruturais do substrato e filme. A Figura 2-B ilustra em uma escala linear a proximidade entre os parâmetros de rede de materiais ferroelétricos e alguns substratos.

Figura 2 – (A) Esquema de um filme ferroelétrico biaxialmente tensionado para haver correspondência entre filme e substrato. Neste exemplo tanto o filme quanto o substrato possuem estrutura perovskita ABO_3 , com íon A em destaque (verde ou vermelho) centrada em uma estrutura octaédrica com íons B centrados no interior dos octaedros, e oxigênio nos vértices dos octaedros. (B) Escala para o parâmetro de rede no plano de algumas perovskitas ferroelétricas de interesse atual (acima da linha) e alguns parâmetros de rede de substratos (abaixo da linha).



Fonte: Adaptado de Schlom e colaboradores³⁸.

O desejável para obtenção de filmes epitaxiais é um casamento perfeito entre o parâmetro de rede do substrato e do filme. No entanto, nem sempre é possível haver esta correspondência entre estes parâmetros, uma vez que há uma diferença entre a rede cristalina do substrato e do filme, há uma compressão ou expansão da rede dependendo do tipo de substrato escolhido, conforme se observa na Figura 2-A para uma correspondência entre duas estruturas perovskitas.

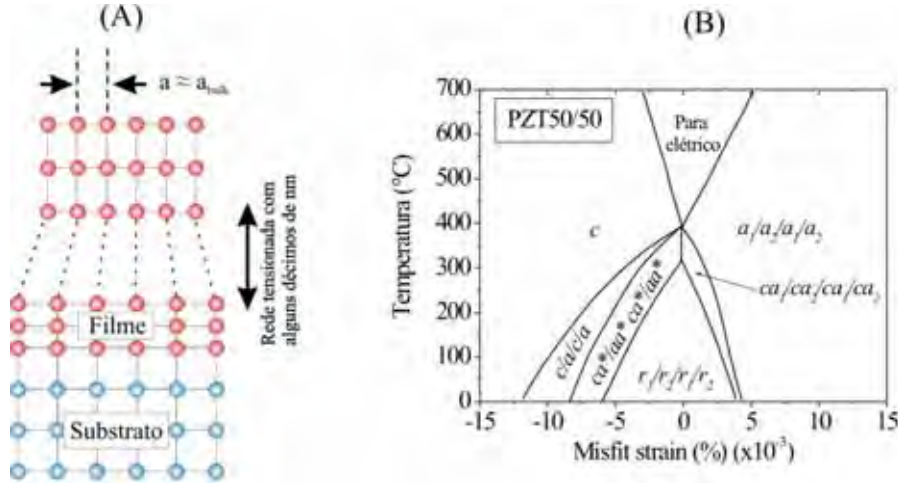
Frequentemente, filmes finos ferroelétricos preparados por diferentes técnicas exibem uma auto-polarização de magnitude semelhante aos filmes polarizados intencionalmente por um campo elétrico externo³⁹. Este efeito se manifesta por uma assimetria nos ciclos de histerese ferroelétrica, caracterizado por um deslocamento da polarização remanescente (P_r) e do campo coercitivo (E_c) ao longo das abscissas no diagrama $P(E)$. A auto-polarização foi explicada inicialmente usando argumentos qualitativos em termos da presença de cargas espaciais associadas a barreiras Schottky localizadas na interface filme-eletrodo^{40,41} ou em termos do acoplamento mecânico entre o filme e o substrato⁴². As barreiras Schottky aparecem quando os eletrodos inferiores e superiores são feitos de diferentes materiais⁴³. Por outro lado, tensões de compressão/tração devido à diferença entre os coeficientes de expansão do filme e do substrato são efeitos mecânicos que também podem ser responsáveis pelo aparecimento da auto-polarização em filmes finos⁴⁴. Outra possibilidade para explicar a origem da auto-polarização em filmes ferroelétricos se deve ao gradiente de *strain* decorrente do acoplamento mecânico entre o filme e o substrato. Um acoplamento perfeito entre os parâmetros de rede do ferroelétrico e do substrato ocorre geralmente em filmes epitaxiais levando a uma tensão na interface substrato-filme que decai quando a distância aumenta a partir da interface. Consequentemente, uma resposta linear da polarização dielétrica em função do gradiente de *strain* aparece ao longo da espessura do filme. Esta relação entre campo elétrico e gradiente de *strain* é um efeito conhecido como efeito flexoelétrico. Embora seja um fenômeno conhecido há algum tempo, as possíveis origens e influências deste efeito sobre as propriedades de filmes finos ferroelétricos passaram a ser estudados com afinco recentemente, devido a uma evolução natural dos estudos em materiais ferroelétricos e também ao avanço de técnicas experimentais que permitiram explorar com maior acurácia propriedades antes não acessíveis.

A literatura contemporânea assume que cargas espaciais relacionadas com as barreiras Schottky e interações mecânicas entre o material ferroelétrico e o substrato são os principais mecanismos possíveis para explicar a origem do fenômeno da auto-polarização em filmes finos ferroelétricos. Considerando a existência de barreiras Schottky, as cargas espaciais de origem iônica e eletrônica são responsáveis pelo campo elétrico que surge entre o filme e o eletrodo metálico⁴³. Este campo elétrico interno é uma das principais características do efeito da auto-polarização em filmes finos ferroelétricos. No entanto, as origens do campo elétrico de polarização interna são incertas ou discutidas em termos de tratamentos qualitativos. Há algumas suposições de que este campo elétrico seja o responsável pela polarização do filme durante a fase final do processo de síntese, ou seja, durante o resfriamento a partir da

temperatura de cristalização através da transição de fase paraelétrica-ferroelétrica. Este campo elétrico pode ser expresso como $E_{bi} = eN_d W / \varepsilon$ (para $h > 2W$) e $E_{bi} = eN_d h / 2\varepsilon$ (para $h < 2W$), onde e e N_d são respectivamente a carga elementar e a concentração de portadores de carga, W é a largura da região de equilíbrio devido a recombinação de cargas positivas e negativas (camada de depleção) e h a espessura do filme⁴³. Para $h > 2W$ há uma carência parcial de cargas e o filme contém uma região neutra no centro, enquanto que para $h < 2W$ uma depleção total ocorre e consequentemente a região central é preenchida com cargas espaciais. Assumindo que a polarização induzida seja proporcional ao campo elétrico interno médio, espera-se uma redução linear da polarização em função da espessura h , para $h \leq W$. Para $h > W$ presume-se que $P \propto h^{-1}$, conforme observado para filmes de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) preparados pelo método sol-gel⁴⁰.

O desacoplamento entre os parâmetros de rede do substrato e do filme pode gerar uma região tensionada em que há o surgimento de um gradiente de strain não uniforme para esta região. Este efeito que surge devido à diferença entre os parâmetros de rede pode ser visualizado na Figura 3-A. O desvio entre os parâmetro de rede do substrato e do filme dão origem a uma coeficiente de tensões induzidas conhecido como *misfit strain* (S_m) que pode ser calculado como $S_m = (b - a_0)/a_0$, onde b é o parâmetro de rede do substrato e a_0 é parâmetro de rede do *bulk*. De acordo com a literatura este *misfit strain* pode induzir a formação de domínios monocristalinos e policristalinos, em filmes epitaxiais de PZT, uma previsão teórica da dependência entre o *misfit strain* e a temperatura pode ser observada na Figura 3-B, com os diferentes domínios presentes. Este gradiente de tensões pode gerar uma polarização induzida via efeito flexoelétrico. Recentemente foi proposto uma função distribuição que descreve o perfil de strain ao longo da espessura de filmes epitaxiais de HoMnO_3 sendo $\mu(z) = \mu_0 + \mu_1 e^{-\alpha(t-z)}$, com μ_0 e μ_1 constantes, t a espessura do filme, z a distancia da superfície do filme para a interface filme-substrato⁴⁵.

Figura 3 – (A) Esquema da tensão imposta pelo substrato na interface filme/ substrato. (B) Diagrama de fases para filmes de PZT com orientação na direção 001 sobre substratos cúbicos.



Fonte: Esquema adaptado de Lee e colaboradores⁴⁵, e diagrama de fases de Kukhar e outros⁴⁶.

Outra possibilidade para explicar a origem do campo elétrico entre o filme e o eletrodo metálico é o acoplamento mecânico entre o material ferroelétrico e o substrato. A maioria dos estudos sobre a auto-polarização se referem a filmes ferroelétricos epitaxiais depositados sobre substratos Pt/Si. Nestes casos há um casamento perfeito entre os parâmetros de rede do ferroelétrico e do substrato de tal forma que este acoplamento produz uma tensão na interface filme-substrato que diminui com o aumento da distância a partir desta na direção da superfície do filme. Consequentemente, uma resposta linear da polarização dielétrica em função do gradiente de *strain* surge ao longo da espessura do filme. Esta relação entre campo elétrico e o gradiente de *strain* é um fenômeno conhecido como efeito flexoelétrico^{47,48}. Este efeito pode ser descrito pelo segundo termo do lado direito da polarização elétrica escrita como $P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} + \mu_{ijkl} (\partial \varepsilon_{jk} / \partial x_l)$, onde d_{ijk} é o tensor coeficiente piezoelétrico de *rank*-3, σ_{jk} é o componente de estresse, μ_{ijkl} é o tensor coeficiente flexoelétrico de *rank*-4 e $\partial \varepsilon_{jk} / \partial x_l$ é o gradiente de *strain*^{47,48}. Naturalmente, na presente forma P_i inclui os efeitos da tensão e deformação mecânica de tal modo que para sistemas centrossimétricos $d_{ijk} \equiv 0$ enquanto μ_{11} , μ_{12} e μ_{44} são as componentes diferentes de zero.

2 OBJETIVOS E METAS

Desde a recente descoberta de uma nova fase monoclínica no sistema PZT vários trabalhos foram publicados visando à compreensão da elevada resposta piezoelétrica deste material. A fase monoclínica foi observada para composições em torno do CFM, inicialmente interpretada como a coexistência entre as fases romboédrica (R) e tetragonal (T) no diagrama de fases composição-temperatura do PZT. A partir de estudos subseqüentes, a fase monoclínica foi considerada como uma conexão natural entre as fases romboédrica e tetragonal do PZT. Interessantes trabalhos de revisão sobre os avanços na compreensão do papel da fase monoclínica sobre a estrutura e a elevada resposta piezoelétrica em soluções sólidas como o PZT foram publicados recentemente.

Em contraste com o contexto exposto no parágrafo anterior há uma carência de trabalhos em filmes finos de PZT, com foco no efeito da espessura sobre a estrutura de filmes de PZT para composições em torno do CFM. Estudos desta natureza são restritos a poucos grupos de pesquisa pelo mundo e ocasionalmente se toma conhecimento da sua existência por comunicações informais. Acrescente-se a este cenário que estudos das propriedades dielétricas, em especial as propriedades não-lineares devidas ao efeito da aplicação de um campo elétrico E_{DC} e E_{AC} .

Baseado no exposto acima este trabalho está fundamentado nos seguintes objetivos:

- a) Estabelecer as origens da auto-polarização em filmes finos de PZT sem orientação preferencial;
- b) Determinar os efeitos da interface filme-substrato sobre a estrutura dos filmes finos de PZT ao longo da espessura;
- c) Determinar a contribuição da composição sobre o efeito da auto-polarização de filmes finos de PZT para $0,46 \leq x \leq 0,50$ (x = mol% de Ti);
- d) Induzir a formação de um gradiente de *strain* em filmes finos de PZT e avaliar o efeito deste sobre as propriedades estruturais, dielétricas e ferroelétricas destes filmes;

Para que os objetivos sejam alcançados as seguintes ações serão executadas:

- i) Preparação dos filmes finos de PZT livres de fases pirocloro sob condições específicas em diferentes composições em torno de contorno de fases;

- ii) Caracterização da estrutura dos filmes usando difração de raios-X convencionais a baixo ângulo e o espalhamento Raman;
- iii) Mapeamento da interface filme-substrato com diferentes ângulos de incidência de raios-X e estabelecer um perfil da estrutura cristalina como também determinar as tendências de textura ao longo da espessura dos filmes. Corroborar estas interpretações com as análises do espalhamento Raman a serem realizados ao longo da espessura dos filmes;
- iv) Caracterizações da estrutura de domínios através da piezoreposta em escala microscópica para os filmes obtidos em diferentes composições e espessuras.
- v) Caracterizações elétricas para os diferentes conjuntos de filmes corroborando as diferentes observações realizadas com técnicas estruturais, microestruturais e elétricas.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção, os procedimentos experimentais para a preparação dos pós precursores e dos filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (abreviado como PZT ao longo do texto), bem como um resumo das técnicas usadas para a caracterização da estrutura e microestrutura dos filmes estudados serão descritos.

3.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS PRECURSORES DE PZT

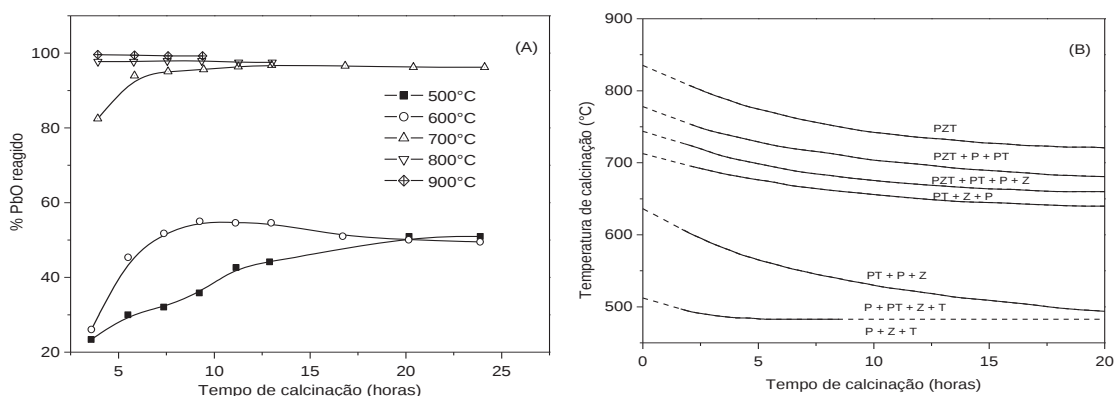
Uma das etapas mais importantes para a síntese dos filmes finos a partir do método químico denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO) é a preparação dos pós precursores de PZT, pois neste método os óxidos são usados como fonte de íons Pb^{2+} , Zr^{4+} e Ti^{4+} . Os óxidos de PZT foram produzidos por reação de estado sólido, que oferece um bom controle da estequiometria e boa estabilidade química. O processo é baseado na homogeneização dos óxidos PbO , ZrO_2 e TiO_2 com posterior reação a temperaturas e tempos pré-definidos.

As seqüências de reações na formação de soluções sólidas em cerâmicas no sistema $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ tem sido estudado por muitos autores^{49,50,51,52,53}. Várias fases intermediárias estáveis foram encontradas e como o produto de sinterização, estas reagem para formar uma solução sólida de PZT. Embora existam diferenças entre os vários relatos sobre a seqüência de reações, é consensual que a formação de titanato de chumbo é o primeiro passo da reação de estado sólido. Há opiniões divergentes sobre a formação do zirconato de chumbo como outro produto intermediário. Segundo Matsuo e Sasaki⁴⁹, PbO e TiO_2 reagem para formar PbTiO_3 , com o qual o PbO residual e ZrO_2 reagem para formar o PZT rico em zircônio, o qual reage posteriormente com PbTiO_3 levando ao produto final, a solução sólida de PZT. A formação de PbO como uma solução sólida intermediária tem sido relatada por Hankey e Biggers⁵⁰. Entretanto, o PbO ao qual os autores se referem é um PbO tetragonal mais uma pequena quantidade de TiO_2 com traços de ZrO_2 . A solução sólida de PbO reage com PbTiO_3 para formar PZT. A seqüência de reações proposta por Hiremath e colaboradores⁵² indicam a formação de PbTiO_3 e PbZrO_3 ou um produto intermediário rico em PbZrO_3 . O PbTiO_3 reage com ZrO_2 para formar um PZT rico em PbTiO_3 , que reage com o PZT rico em PbZrO_3 para formar o PZT livres de fases intermediárias. Chandratreya e colaboradores⁵¹ relataram reações de difusão de cátions na formação de soluções sólidas de PZT. Em todos os casos, a seqüência de reação e as fases intermediárias são independentes do tamanho de partículas, estrutura e

reatividade das substâncias químicas utilizadas. Em especial, a formação de PbZrO_3 como um dos produtos intermediários foi relatado somente quando pós ultrafinos quimicamente preparados foram utilizados⁵³. Em filmes finos de PZT, no entanto, não houve relatos claros sobre as sequências de reação e os produtos intermediários que se formam, embora a natureza de tais produtos deva ser um fator chave que influencia na cristalização dos filmes. Assim, seria possível a identificação dos mecanismos envolvidos que devem levar a um melhor controle sobre a reprodutibilidade.

A Figura 4-A ilustra a quantidade de chumbo a partir de uma reação isotérmica entre 500°C e 900°C , para a composição $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$. A porcentagem de chumbo reagido isotermicamente aumenta em função do tempo de calcinação. Por outro lado, a quantidade de PbO reagido aumenta significativamente para temperaturas maiores que 700°C . A anomalia detectada nestes resultados a 600°C , para pequenos tempos de calcinação, pode ser explicada pela oxidação de alguma quantidade de chumbo entre 300° e 600°C . A porcentagem de PbO reagido a 600°C diminui para longos tempos de reação, pois o composto Pb_3O_4 , resultado da oxidação do chumbo, decompõe-se em PbO novamente. Assim, os pesquisadores puderam estabelecer um diagrama representativo das reações envolvidas para a composição $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$, conforme apresentado na Figura 4-B.

Figura 4 – (A) Quantidade de chumbo reagido em função do tempo de reação para a composição $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$. (B) Diagrama das reações para $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$.



Fonte: Resultados adaptados de HANKEY e colaboradores⁵⁰.

As reações apresentadas na Figura 4-B para a composição $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})\text{O}_3$ são igualmente válidas para outras composições do sistema PZT. Entretanto, espera-se um ligeiro aumento da temperatura de calcinação, para composições ricas em Ti^{4+} , e um decréscimo desta temperatura para composições ricas em Zr^{4+} , tomando-se como referência as

temperaturas de calcinação observadas da Figura 4-B. Chandratreya e colaboradores⁵¹ também investigaram a sequência de reação para a formação do PZT. Baseando-se nas informações de análise térmica diferencial realizada por estes pesquisadores foi possível estabelecer que a formação do PbTiO_3 possui natureza exotérmica, inicia-se a 450°C e está completa a 600°C . Também se estabeleceu que a formação do PbZrO_3 é endotérmica e inicia-se aproximadamente em 700°C . Assim, em concordância com os resultados apresentados na Figura 4-B, para a preparação de composições do PZT em torno do MPB espera-se que uma calcinação a 850°C por 3,5 horas conduza a formação da fase desejada.

Os resultados e informações dos trabalhos acima citados foram usados como referência para a produção dos pós precursores de PZT usados neste trabalho para a produção dos filmes finos. Os óxidos comerciais PbO (Sigma Aldrich), ZrO_2 (Sigma Aldrich) e TiO_2 (Sigma Aldrich), todos com grau de pureza de 99%, foram usados como reagentes para a preparação de pós de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ com as seguintes composições nominais $x = 0,46; 0,47; 0,48; 0,49$ e $0,50$ mol% de Ti. Após a mistura com a estequiometria desejada, os óxidos comerciais foram homogeneizados em um almofariz por 1 hora e dispostos em cadinho de alumina com posterior calcinação em forno elétrico convencional a 850°C por 3,5 horas. Visando estudar a perda de chumbo por volatilização durante o processo de calcinação e posterior síntese dos filmes, pós estequiométricos e com excessos de 2, 10 e 20 mol% de PbO foram adicionados a composição $x = 0,50$ mol% para investigar o efeito do excesso de chumbo na síntese final dos filmes. As demais composições tiveram um excesso fixo de 2 mol% e 10 mol% de PbO para o estudo preliminar realizado com filmes a partir dos pós de PZT.

3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE PZT

Os filmes estudados neste trabalho foram preparados a partir do método MPO, que consiste na obtenção de uma resina polimérica contendo os íons metálicos de interesse. As generalidades do método foram descritas em trabalhos anteriores⁵⁴. Para a preparação das resinas poliméricas foram separadas inicialmente quotas de 500 mg das diferentes composições e excessos de PbO dos pós de PZT. A seguir, as quotas foram dissolvidas em um béquer contendo 30 mL de uma solução ácida (10% HNO_3 e 90% água destilada) a 80°C sob constante agitação durante 2 horas. Decorrido este tempo verifica-se a completa dissolução dos pós, pois as soluções finais são transparentes e límpidas. Os volumes das soluções estoques foram ajustados para uma concentração final de 12,5 g/L de pó de PZT por solução.

As resinas poliméricas, para as diferentes composições de PZT e em função dos excessos de PbO, foram preparadas a partir destas soluções estoque. A preparação das resinas poliméricas foi realizada para as deposições dos filmes de PZT com as diferentes composições considerando o excesso de 2 mol% de PbO. Para simplificar, os filmes com as composições $x = 0,46; 0,47; 0,48; 0,49$ e $0,50$ mol% de Ti serão referidos ao longo do texto como PZT46, PZT47, PZT48, PZT49 e PZT50 respectivamente. No estágio atual do trabalho as atenções foram voltadas para os filmes com a composição $x = 0,50$ mol% de Ti que foram preparadas em função dos excessos de PbO, obtendo assim, filmes estequiométricos, 2 mol%, 10 mol% e 20 mol% para esta composição. Posteriormente um excesso de 10 mol% de PbO foi fixado para a obtenção dos filmes em diferentes composições.

Visando a preparação da resina polimérica para a deposição de filmes de PZT50 com 2 mol% de excesso de PbO utilizou-se uma quota de 40 mL da solução estoque correspondente. A este volume adicionou-se ácido cítrico e etilenoglicol na proporção de 49/51 mol%, respectivamente, aquecendo-se a seguir a mistura até 95°C para promover a polimerização. A mistura permaneceu nesta temperatura por 1 hora, quando o aquecimento foi suspenso. Ao atingir a temperatura ambiente a resina transparente apresentou coloração levemente amarelada e uma viscosidade moderada. O ajuste da viscosidade da resina foi possível com a adição de álcool etílico. Filmes desta resina polimérica foram depositados por “*spin coating*” sobre substratos de Si(100) e Pt/Ti/SiO₂/Si(100), até se obter a condição ideal de deposição de 6000 rpm por 30 segundos, estabelecida após inúmeros ensaios. O mesmo procedimento para síntese das resinas foi repetido para as outras composições PZT49, PZT48 e PZT47; como estudo paralelo de resinas com diferentes excessos de PbO (0, 2, 10 e 20 mol%) também foram preparadas.

Múltiplas deposições de filmes de resina polimérica nas diferentes composições foram realizadas sobre substratos de Si(100) visando obter um conjunto de filmes com diferentes espessuras e composições. Considerando que as espessuras de todos os filmes não foram medidas, ao longo do texto as discussões serão centradas em termos do número de deposições. Os filmes de resina foram tratados termicamente em um forno elétrico convencional a 400°C por 6 horas para a queima e remoção de material orgânico. A preparação de filmes com diferentes espessuras foi possível a partir da deposição de um novo filme de resina polimérica, nas mesmas condições da primeira deposição, sobre o filme obtido imediatamente após o tratamento térmico para a remoção de material orgânico. As deposições variaram entre 1 e 12 deposições para os filmes de PZT50 com excesso de 2 mol% de PbO.

Todos os filmes foram submetidos a um tratamento térmico final a 700°C por 1 hora, para a cristalização das fases desejadas.

De acordo com os resultados obtidos nesta fase do trabalho observou-se a presença de uma fase pirocloro presente nos filmes. Algumas suposições foram levantadas, uma delas é estudar qual seria o desempenho do excesso de chumbo no final da síntese. Alguns ensaios foram realizados nesta etapa do trabalho para amostras com espessuras próximas, porém, com diferentes excessos de PbO. Filmes na composição PZT50 com 0, 2, 10 e 20 mol% de excesso de PbO foram depositados sobre o Si(100). O mesmo procedimento adotado para os filmes produzidos com 2 mol% de excesso de PbO foi repetido para tal ensaio, ou seja, o mesmo tratamento térmico de 400°C/6h entre as deposições com cristalização de 700°C/1h ao final da preparação. Os dados obtidos com estes ensaios, com os diferentes excessos de PbO, indicam que para um excesso de 10 mol% de PbO o pico referente a fase pirocloro tende a diminuir de intensidade, este indicativo levou a crer que o excesso de 10 mol% de PbO seria o melhor para as sínteses dos filmes. Outra suposição levantada é com respeito a temperatura de cristalização. A temperatura de cristalização adotada neste trabalho foi compreendida em trabalhos da literatura que utilizavam o mesmo método ou similares. Entretanto, o estudo criterioso da temperatura de cristalização foi realizado em diferentes substratos Si(100) e Pt/Ti/SiO₂/Si(100) utilizando os mesmos procedimentos de preparação dos filmes já citados, com diferentes temperaturas de cristalização entre 500°C/1h e 800°C/1h considerando um excesso de 10 mol% de PbO. Os resultados em função da temperatura de cristalização para ambos os substratos não foram suficientes para remoção completa da fase pirocloro.

Com base nos trabalhos de Chen e Chen^{55,56} uma nova suposição foi levantada em relação à síntese dos filmes quando produzidos através do método sol-gel. Segundo os autores, existe uma intrínseca dependência entre o tratamento térmico utilizado para remoção do conteúdo orgânico e a cristalização dos filmes. O foco da discussão do trabalho é a orientação dos filmes induzida por tratamentos térmicos intermediários seguidos de cristalizações rápidas, entretanto, também há uma discussão a respeito da fase pirocloro. Os autores relatam que segundo os dados de difração de raios-X a fase pirocloro não surge quando a temperatura de remoção de orgânicos é realizada a 150°C com posterior cristalização em 700°C/30min. Neste contexto a síntese dos filmes deste trabalho foi reavaliada e exaustivos testes foram conduzidos, considerando diferentes temperaturas de remoção de orgânicos. Para tanto, foram produzidos filmes de PZT50 depositados sobre o Si(100) com 6 deposições e temperaturas de remoção de orgânicos entre as temperaturas de 150°C/30min e 450°C/30min realizadas em forno pré aquecido, com posterior cristalização a

uma rampa de 5°C/minuto a 700°C/1h. Três conjuntos de filmes foram preparados, cada sequência contempla diferentes excessos de PbO com 2, 10 e 20 mol% cada qual com as respectivas temperaturas de remoção de orgânicos. A cinética da fase pirocloro foi avaliada para o PZT50, com 10 mol% de excesso de PbO, depositados sobre o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100), considerando as diferentes temperaturas de remoção de orgânicos. Assim, do ponto de vista estrutural considerando os resultados obtidos sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100), a melhor temperatura para se obter filmes livres de fase pirocloro foi para as amostras produzidas com tratamentos térmicos em 300°C/30min. Então, conhecendo as condições ideais da preparação de filmes sobre Pt/Ti/SiO₂/Si(100) procedeu-se a síntese de filmes de PZT nas diferentes composições, com 10 mol% de excesso de PbO, em função do número de deposições que contempla um dos principais focos deste trabalho. Os resultados serão discutidos nas seções posteriores.

3.3 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

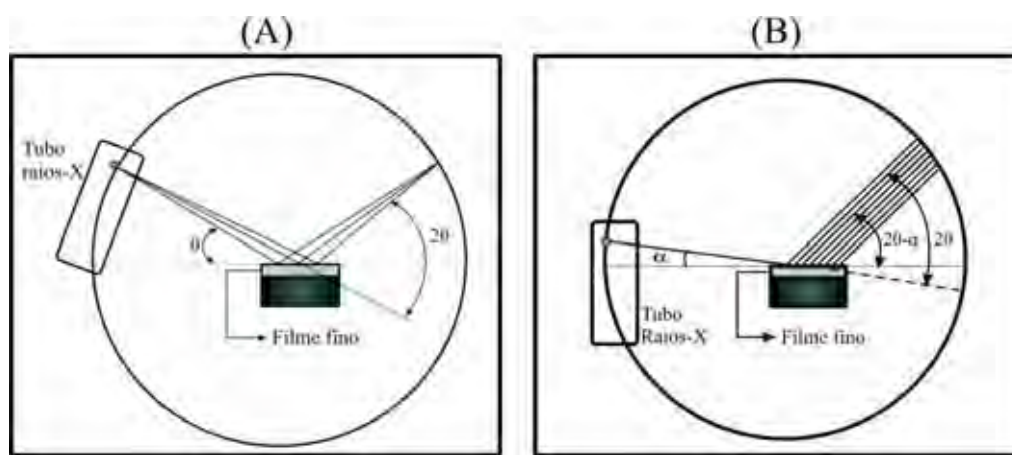
Nas seções seguintes serão apresentados detalhes a respeito das técnicas de caracterização utilizadas ao longo do trabalho e também de alguns procedimentos adotados para a compreensão dos resultados.

3.3.1 Difração de raios-X e o método de Rietveld

As caracterizações por DRX foram realizadas a temperatura ambiente em um difratômetro Rigaku Ultima IV e permitiu avaliar a estrutura cristalina dos filmes sob diferentes condições de síntese. Com base nos difratogramas de raios-X coletados a baixo ângulo serão realizados estudos de refinamento da estrutura pelo método de Rietveld^{57,58} para a determinação dos parâmetros de rede, do tamanho dos cristalitos, do *microstrain* e do grau de orientação ao longo da espessura dos filmes. A determinação do tamanho de cristalito e do *strain* nos filmes será realizada com base na análise de Williamson-Hall⁵⁹, considerando a dependência da largura de linha (Γ) com o $\sin\theta$ no padrão de difração tal que $(\beta \cos \theta) / \lambda = (1/D) + [(4\Delta d / d) / \lambda] \sin \theta$, onde β é largura de linha corrigida de acordo com um padrão de LaB₆ comercial, d o espaçamento da rede, λ o comprimento de onda, θ o ângulo de Bragg, D o tamanho médio do cristalito e $\Delta d/d$ o *microstrain*. Os difratogramas foram coletados em duas configurações diferentes, em primeiro momento o modo usual de difração para pós na configuração $\theta/2\theta$ foi utilizado. Posteriormente foi realizada a coleta de padrões

de difração a baixo ângulo para os filmes de PZT obtidos sobre as diversas condições de preparação, com a finalidade de obter padrões de difração sobre diferentes ângulos de incidência e fomentar discussões acerca do perfil da estrutura cristalina ao longo da espessura para os filmes de PZT. Um esquema para as medidas de difração nas diferentes configurações pode ser observada na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama para as diferentes configurações utilizadas neste trabalho para as medidas de difração de pó (A) e a baixo ângulo com tubo de raios-X fixo em uma posição α (B).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os difratogramas obtidos foram utilizados para fundamentar o estudo das estruturas cristalinas dos materiais investigados com base no refinamento pelo método de Rietveld^{57,58}. Diversos programas foram desenvolvidos ao longo dos anos para o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld. Para os refinamentos pelo método de Rietveld deste trabalho utilizou-se o programa GSAS⁶⁰ com a interface EXPGUI⁶¹.

No método de Rietveld o refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais é obtido a partir da minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a observada para cada ponto do padrão de difração do pó. A quantidade S a ser minimizada é dada por:

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Equação 1}$$

Onde y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $w_i = 1/y_i$. Ao longo de um refinamento a quantidade S atinge um valor mínimo, e para acompanhar este procedimento alguns parâmetros de confiabilidade são definidos. O fator de confiança R_{wp} é o mais usado e pode ser considerado um bom fator de

confiança durante o refinamento quando este reduz a cada passo. Ou seja, se esse fator está convergindo para valores percentuais pequenos é uma boa indicação de que o refinamento está sendo bem sucedido. Sua expressão é a seguinte:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i [y_i(obs)]^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Outro fator bastante usado como parâmetro de confiabilidade é o de fator de confiança esperado R_{exp} . Este indica, através do perfil do padrão, o limite mínimo que a simulação pode atingir, ou seja, o limite mínimo em que o R_{wp} pode atingir. O R_{exp} é utilizado para extrair o fator de confiança⁶⁰ mais utilizado que é o “*goodness-of-fit*”, representado geralmente por χ^2 , fator esse que relaciona o quociente entre R_{wp}^2 e R_{exp}^2 tal que:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_i(obs)} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

onde N é o número de observações, e P é o número de parâmetros refinados.

Os perfis dos picos de difração foram refinados considerando uma função pseudo Voigt⁶², enquanto para o refinamento do “*background*” uma função polinomial de sexta ordem foi utilizada. Também foram ajustados os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra, tais como posições atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico) e fator de ocupação do átomo. Os resultados destes refinamentos serão apresentados adiante.

3.3.2 Análise da morfologia e da microestrutura

A morfologia dos filmes foi estudada por Microscopia de Força Atômica (MFA) em modo dinâmico usando um equipamento SPM - 9600. Em um primeiro momento as medidas apresentadas foram realizadas em cooperação com o Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. Atualmente, as medidas de MFA dos filmes livres de fases pirocloro foram realizadas em cooperação com o Centro para Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro em Portugal. A finalidade da cooperação foi de avaliar a morfologia dos filmes e estudar a reposta piezoelétrica a partir da MFA dos filmes obtidos neste trabalho.

A Microscopia de Força de Piezoresposta (MFP), uma das configurações da técnica Microscopia de Força Atômica (MFA) no modo contato, oferece a possibilidade de medir a resposta mecânica do material quando um campo elétrico é aplicado sobre a amostra com uma ponta condutora de um microscópio de força atômica⁶³. A deformação mecânica (*strain*) em um cristal ferroelétrico provocada pela aplicação de um campo elétrico é descrita como efeito piezoelétrico inverso. Neste efeito a relação entre o *strain* (ϵ_j) e o campo elétrico aplicado (E_i) é descrita por um tensor piezoelétrico d_{ij} tal que $\epsilon_j = d_{ij}E_i$. A componente d_{33} é a mais importante do tensor piezoelétrico⁶⁴, pois está relacionada com a aplicação do campo elétrico na mesma direção da resposta eletromecânica do material. Considerando que a voltagem aplicada à ponta do microscópio seja $V_p = V_{dc} + V_{ac}\cos(\omega t + \varphi)$, devido ao efeito piezoelétrico a amostra deforma em resposta ao campo elétrico aplicado causando um deslocamento da ponta⁶⁵. Assumindo que d_{33} depende do estado da polarização do material, o deslocamento da ponta pode ser descrito como $z = d_{33}V_{dc} + d_{33}V_{ac}\cos(\omega t + \varphi)$ e assim a magnitude desta resposta é a medida da magnitude da componente d_{33} efetiva do *strain*. Expressando-se convenientemente⁶³ o coeficiente piezoelétrico como $d_{33} = 2Q\epsilon_{33}P_3$, onde Q é o coeficiente de electrostricção longitudinal e ϵ_{33} e P_3 os correspondentes valores de constante dielétrica e polarização espontânea, vê-se que a variação de d_{33} reflete a polarização do material e, portanto, um ciclo de histerese ferroelétrica local pode ser construído em um gráfico d_{33} versus V_{ac} . A partir destes ciclos de histerese, informações como a impressão ferroelétrica em escala nanométrica e as tensões de chaveamento dos domínios ferroelétricos são obtidas. Neste trabalho os coeficientes piezoelétricos d_{33} e as tensões de chaveamento de domínios ferroelétricos de filmes de PZT serão estudados para os diferentes conjuntos de amostras. A perspectiva com este estudo é estabelecer um conjunto de dados que permita correlacionar polarização dos filmes com a estrutura, a microestrutura e as alterações na textura próximo da interface filme-substrato.

A microestrutura dos filmes foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por emissão de campo, em um equipamento JSM6330F, utilizando elétrons secundários detectados através de um cintilador. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, situado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas. A seção transversal foi analisada através da clivagem do substrato para a avaliação da espessura do filme. Para tal, os filmes foram recobertos com um filme da ordem de 10 nm de carbono depositados por “*dc-sputtering*”.

3.3.3 Espalhamento Raman

A técnica ofereceu um estudo complementar da estrutura dos filmes finos de PZT50. Em um primeiro momento as medidas com o espalhamento Raman dos filmes de PZT50 com diferentes espessuras foram realizadas com um laser de $\lambda=514,5$ nm. Os espectros de Raman foram excitados por laser de Argônio (Ar), com resolução de linha de excitação de 514,5 nm e densidade do feixe 1 mW.cm^{-2} na superfície da amostra. A densidade do feixe foi determinada para maximizar a relação sinal-ruído sem superaquecer a amostra. A luz espalhada foi analisada por espectrômetro triplo Jobin Yvon modelo T64000, um detector CCD (*charge-coupled device*) resfriado a nitrogênio líquido. Para os filmes e pós calcinados nas diferentes composições foram realizadas as medidas de espalhamento Raman de acordo com a disponibilidade local com um laser de $\lambda=785$ nm. Nesta etapa os filmes e pós calcinados nas diferentes composições foram avaliados com um microscópio Raman confocal BWtek com resolução espectral de 3 cm^{-1} . Os espectros Raman dos materiais analisados neste trabalho exibem picos característicos na região entre 50 e 1000 cm^{-1} .

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi empregada, combinada com a técnica de difração de raios-X, no estudo da estrutura dos filmes. Alguns modos Raman sofrem apreciável influência do stress residual presente nos filmes finos. Estes modos são usados como marcadores e como consequência o stress pode ser quantificado avaliando os espectros Raman obtidos para filmes com diferentes espessuras. Este estudo foi conduzido para a análise da superfície dos filmes. Porém, variando-se a distância focal do laser foi possível mapear o comportamento dos modos vibracionais também ao longo da espessura dos filmes, com particular interesse em explorar a região próxima à interface filme-substrato. Este estudo será confrontado com as análises de difração de raios-X a baixo ângulo buscando uma correlação com os efeitos da textura ao longo da espessura dos filmes, além de fomentar a discussão sobre a possível influência desta sobre as propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes.

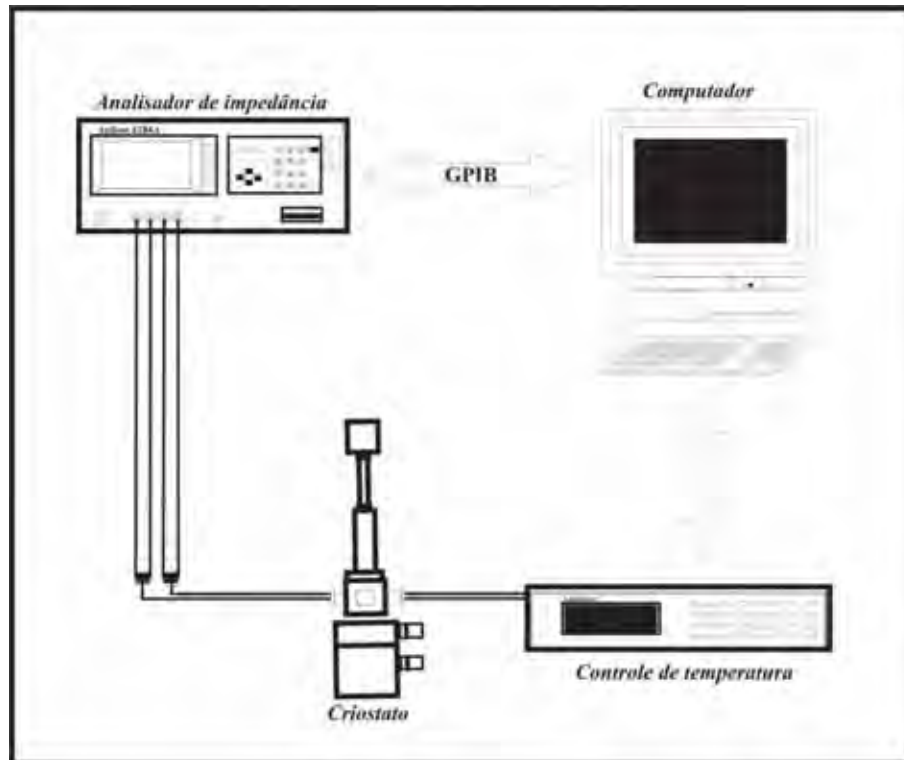
3.3.4 Caracterização elétrica

As medidas elétricas compreendem as propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes. As caracterizações dielétricas serão conduzidas na configuração Metal/Ferroelétrico/Metal utilizando-se uma ponte Agilent LCR 4284A que constituem em medições da permissividade dielétrica $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Com a finalidade de realizar as medidas

dielétricas para os filmes depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) uma matriz de 10×10 eletrodos de ouro (0,3 mm de diâmetro) foram depositados sobre uma área de 1×1 cm² no filme obtendo a configuração metal/ferroelétrico/metal. Um estudo em um filme de PZT50 foi realizado através da permissividade dielétrica em função da temperatura com a finalidade de estudar as transições de fases em torno do CFM. O controle de temperatura foi realizado em um criostato da ARS, modelo DE202Al-800K, com um controlador da Lakeshore modelo 340 com precisão de 0,1K em um intervalo de temperatura de 80 a 450K. A Figura 6 ilustra uma representação esquemática para a realização de medidas dielétricas.

A constante dielétrica pode ser representada na forma complexa $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ e considerando-se o circuito RC equivalente obtêm-se $\varepsilon' = Bt / (A\omega\varepsilon_0)$ e $\varepsilon'' = Gt / (A\omega\varepsilon_0)$, sendo ε_0 a permissividade elétrica do vácuo, t a espessura do filme, A área do eletrodo, $\omega = 2\pi f$ sendo f a frequência do campo elétrico aplicado, B susceptância e G a condutância associada. Define-se também o fator de dissipação como $\tan\delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$. As medidas de Capacitância-Voltagem (C-V) foram realizadas superpondo-se um campo elétrico DC ao campo de medida (AC) usando os recursos da ponte LCR 4284A.

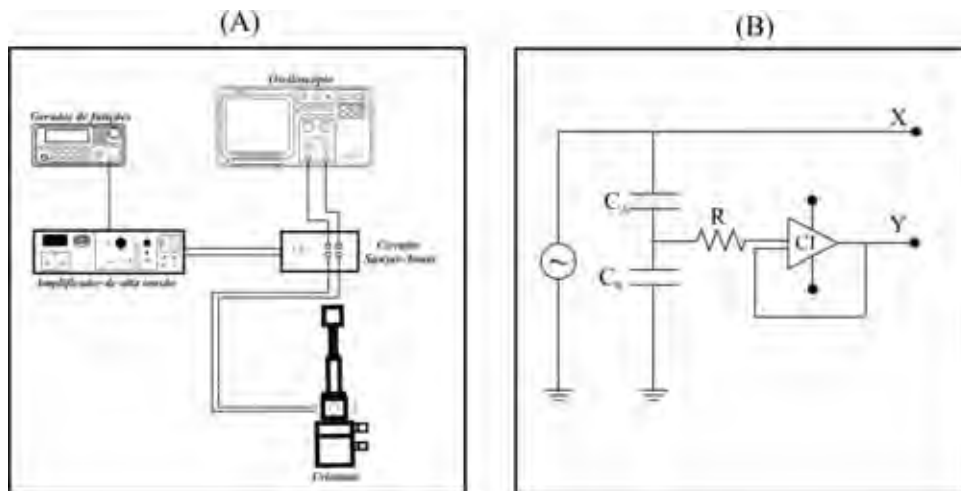
Figura 6 – Representação esquemática para as medidas dielétricas realizadas em função da temperatura e para as medidas a temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As caracterizações ferroelétricas foram realizadas com base nos ciclos de histerese ferroelétrica dos filmes coletadas em um circuito Sawyer-Tower modificado. Este circuito é composto por um osciloscópio digital Agilent modelo 54622A, acoplado a um gerador de funções Agilent 33220A e um amplificador de alta tensão Trek 610E. Os ciclos de histerese são visualizados diretamente no monitor do osciloscópio e permitiu avaliar a polarização de saturação (P_s), a polarização remanescente (P_r) e o campo coercitivo (E_c) das amostras a estudar. A Figura 7 ilustra o esquema representativo para as medidas ferroelétricas realizadas neste trabalho. Nesta configuração o capacitor de referência pode ser utilizado para a determinação da carga sobre os capacitores, uma vez que os capacitores C_A (amostra) e C_R (referência) estão em série, e, portanto, armazenam a mesma carga. A polarização (P) e campo elétrico (E) plicado podem ser calculados com base nas equações $P = C_R V_y / A$ e $E = V_x / d$, onde V_x e V_y são as tensões medidas nos terminais X e Y da Figura 7-B e d é a espessura do filme.

Figura 7 – Representação esquemática para medidas ferroelétricas (A). Circuito Sawyer-Tower utilizado para as caracterizações (B).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A seguir será apresentada a seção dos resultados e discussões com as diversas análises estruturais, microestruturais e elétricas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção os resultados obtidos compreendem os estudos estruturais realizados nos pós precursores de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ para $0,46 \leq x \leq 0,50$ e os ensaios realizados nos filmes de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT). As análises relativas à caracterização estrutural até as caracterizações microestruturais e elétricas, são discutidas com as técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (MFA) e caracterização elétrica como ferramentas de investigação.

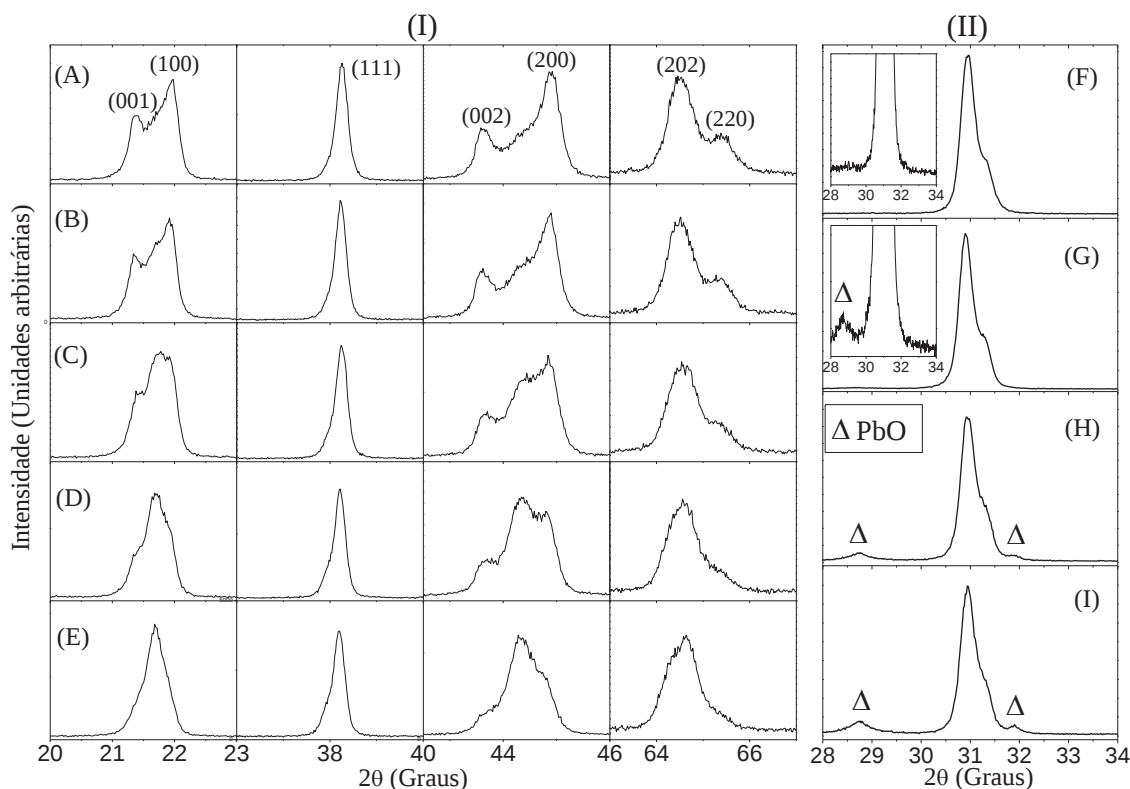
4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS PÓS DE PZT

O método químico utilizado neste trabalho para a preparação dos filmes finos baseia-se na abertura de pós calcinados de PZT, a formação de quelatos com os íons metálicos e posterior polimerização. Inicialmente, estudos de preparação e caracterização dos pós precursores de diferentes composições de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ para $0,46 \leq x \leq 0,50$ foram realizados. Os detalhes da preparação dos pós precursores foram descritos na seção 3.1.

Os resultados de difração de raios-X de diferentes composições de pós precursores de PZT, preparados com um excesso de 2 mol% de PbO e calcinados a 850°C por 3 horas, são apresentados para as amostras PZT50 (Figura 8-A), PZT49 (Figura 8-B), PZT48 (Figura 8-C), PZT47 (Figura 8-D) e PZT46 (Figura 8-E). Nestas figuras são apresentadas apenas algumas reflexões (hkl) selecionadas da figura de difração coletada no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. A figura ilustra claramente uma transição de fases com o aumento de Ti na composição do PZT. Enquanto os picos (111), em torno de $2\theta \cong 38^\circ$, permanecem praticamente inalterados com a mudança de composição, observam-se claramente alterações significativas nas reflexões (001), (002), (100), (200) e (220) em função da composição. Para o sistema PZT, a fase romboédrica (grupo espacial R3m) apresenta um único pico para os planos (100), (111), (200) e (220). Por outro lado, a fase tetragonal (grupo espacial P4mm) é caracterizada por reflexões duplas para (001) e (100), (002) e (200), e (202) e (220), conforme observado na Figura 8-A. O duplo pico observado para as reflexões (002) e (200) é um marcador que assegura a fase tetragonal para o PZT50 (Figura 8-A). Para as composições intermediárias PZT49 (Figura 8-B), PZT48 (Figura 8-C) e PZT47 (Figura 8-D) observa-se uma mistura dos picos em torno das reflexões (002) e (200), sugerindo a presença de um terceiro pico. Suportado por resultados da literatura^{66,67,68}, pode-se inferir que as alterações observadas nestes picos para as composições PZT49, PZT48 e PZT47 são decorrentes da coexistência das fases monoclinica (grupo

espacial Cm) e tetragonal (M+T) dentro do contorno de fases morfotrópico (CFM), no diagrama de fases composição-temperatura do PZT. A pequena assimetria observada nos perfis dos picos (100) e (200) para o PZT46 (Figura 8-E) sugere uma fase romboédrica, com prováveis traços da fase monoclinica. Entretanto, a suposição de coexistência das fases romboédrica e monoclinica (R+M) ainda precisa ser verificada com a evolução do trabalho.

Figura 8 – Evolução dos picos (*hkl*) de difração de raios-X dos pós de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ preparados com excesso de 2 mol% de Ti e calcinados a 850°C por 3,5 horas, para as composições $x=0,50$ (A), $x=0,49$ (B), $x=0,48$ (C), $x=0,47$ (D) e $x=0,46$ (E). A figura a direita ilustra a evolução dos picos (110) de difração de raios-X dos pós de PZT50, calcinados a 850°C por 3 horas, estequiométrico (F) e com os excessos de 2 mol% (G), 10 mol% (H) e 20 mol% (I) de PbO. Os detalhes em torno de $28^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ em (F) e (G) ilustram a evolução do pico (Δ) com o aumento do excesso de PbO. Todas as caracterizações foram realizadas a temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Com base em experiências anteriores, sabe-se que o excesso de PbO desempenha um fator crucial sobre a estrutura dos filmes de PZT, pois um determinado excesso no pó precursor pode não ser adequado para a formação da estrutura desejada na forma de filmes, considerando que a cinética de volatilização do chumbo, com uma pressão de vapor em torno de 810°C, altera significativamente. Pensando nisso, pós de PZT50, foram preparados com

diferentes excessos de PbO e a evolução da estrutura avaliada. A preparação de pós precursores com excessos de PbO justifica-se pela compensação do chumbo que volatiliza-se durante a cristalização dos filmes, geralmente promovida em torno de 700°C.

A Figura 8-F apresenta detalhes da figura de difração de raios-X em torno do pico (110), para $28^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$, do pó PZT50 estequiométrico, calcinado a 850°C por 3 horas. Não há mudanças significativas na forma do pico (110) do pó PZT50 estequiométrico (Figura 8-F) em função dos excessos de PbO, exceto pelo aparecimento de dois picos extras atribuídos ao óxido de chumbo (PbO), em torno de $2\theta = 29^\circ$ e 32° , nos difratogramas dos pós de PZT50 preparados excessos de 2 mol% (Figura 8-G), 10 mol% (Figura 8-H) e 20 mol% (Figura 8-I). O ponto de partida para a síntese dos filmes foram os pós de PZT50, cuja caracterização estrutural foi apresentada nesta seção. Tomando como referência os trabalhos obtidos com o PZT50, também foram processados pós de PZT49, PZT48, PZT47 e PZT46 com excesso de 10 mol% de PbO. A fixação do excesso de PbO foi tomado com base nos estudos obtidos para o PZT50 conforme será discutido ao longo do texto. A análise estrutural dos pós nas diferentes composições com excesso de 10 mol% de PbO mostram uma evolução estrutural similar a encontrada na Figura 8-I, por este motivo não foram apresentados.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DOS FILMES DE PZT

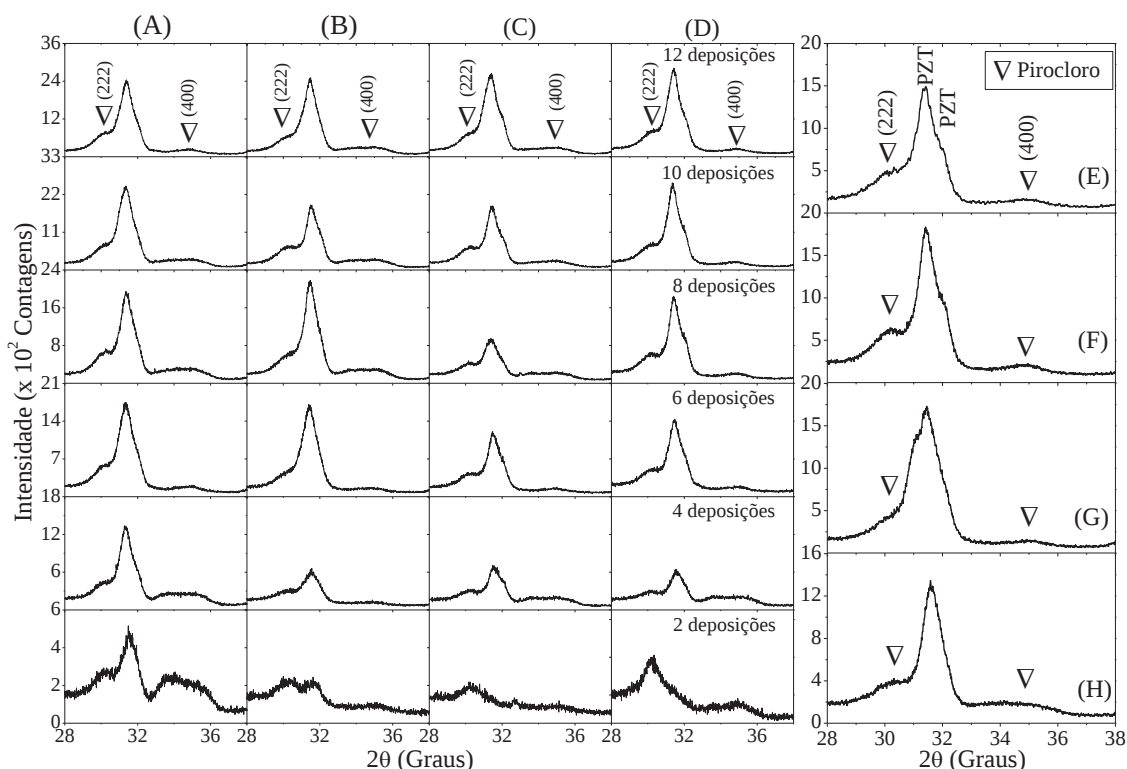
Nesta seção os resultados das caracterizações estruturais pelas técnicas de difração de raios-X e espalhamento Raman serão apresentados para os filmes de PZT estudados neste trabalho. Em um primeiro momento serão preparados e estudados filmes com diferentes composições. A observação de uma fase pirocloro nos filmes de PZT motivou o estudo da cinética de formação desta fase e a busca de uma solução para a supressão desta fase indesejada nos filmes. Por fim, uma condição ideal para a preparação de filmes de PZT livres da fase pirocloro foi estabelecida, permitindo a síntese de filmes com qualidade para o estudo das propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas em termos de fatores extrínsecos, tais como efeitos de interface filme/substrato e espessura.

4.2.1 Estudos por difração de raios-X

O estudo da estrutura dos filmes de PZT em função das diferentes composições ($x=0,47$; $0,48$; $0,49$ e $0,50$) e da espessura foi realizado inicialmente para os filmes depositados sobre substratos Si(100). Visando a compreensão dos fenômenos de transição de fases que ocorrem em torno do MPB os filmes foram preparados a partir do pó precursor com 2 mol% de excesso de PbO. Para cada composição foram preparados filmes finos em função do número de deposições, com a expectativa de produzi-los com diferentes espessuras e avaliar o efeito desta sobre as propriedades estruturais dos mesmos. Para os filmes estudados neste estágio fixou-se a remoção de material orgânico a partir de um tratamento térmico a 400°C por 6 horas, entre as múltiplas deposições, e para a cristalização um tratamento térmico final a 700°C por 1 hora. Esses parâmetros foram estipulados com base em resultados da literatura para filmes finos de PZT obtidos anteriormente⁶⁹.

A Figura 9 apresenta os padrões de difração de raios-X em torno do pico (110) para os filmes PZT47 (Figura 9-A), PZT 48 (Figura 9-B), PZT49 (Figura 9-C) e PZT50 (Figura 9-D), com diferentes números de deposições e preparados a partir dos pós precursores de PZT com 2 mol% de excesso de PbO. Conforme mencionado anteriormente, as espessuras dos filmes não foram determinadas neste estágio e, portanto, a discussão sobre a espessura segue em termos do número de deposições, embora a espessura de alguns filmes de PZT50 (8, 10 e 12 deposições) foram medidas, conforme será apresentado adiante.

Figura 9 – A figura à esquerda ilustra os perfis de difração de raios-X em torno do pico (110) para os filmes de PZT47 (A), PZT48 (B), PZT49 (C) e PZT50 (D), preparados a partir dos pós precursores com 2 mol% de PbO em excesso, com diferentes números de deposições sobre substrato de Si(100) e cristalizados a 700°C por 1 hora. A figura à direita ilustra a evolução do padrão de difração de raios-X em torno do pico (110) para os filmes de PZT50 estequiométrico (E), e com 2 mol% (F), 10 mol% (G) e 20 mol% (H) em excesso de PbO, filmes esses também depositados sobre substratos de Si(100) e cristalizados a 700°C por 1 hora. O símbolo ∇ indicado na figura refere-se à fase pirocloro.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Algumas informações importantes podem ser tiradas a partir dos resultados de difração de raios-X apresentados na Figura 9, além da redução proporcional da intensidade dos picos com o decréscimo do número de deposições (espessura). Esse comportamento é compreensível, uma vez que há uma redução proporcional de material depositado com o decréscimo da espessura. Entretanto, o resultado mais importante, neste momento, deve-se a observação de dois picos em torno de $2\theta \approx 30,2^\circ$ e $34,9^\circ$. Neste estágio, duas hipóteses podem ser formuladas visando explicar a presença desses picos nos difratogramas de raios-X dos filmes de PZT. A primeira sugere uma correlação entre os picos mencionados e uma possível transição estrutural de fases induzida pelo stress imposto pelo substrato, posto que os picos atribuídos à fase PZT tendem a desaparecer para filmes mais finos e evidenciar os picos da fase desconhecida. Essa tendência é claramente observada em todas as composições, especialmente no filme PZT50 (Figura 9-D). A segunda hipótese baseia-se no fato que os picos desconhecidos sejam atribuídos a uma fase não identificada que compõe o filme, talvez

PbO não reagido, ou ao próprio substrato. A possibilidade de veracidade de ambas as hipóteses foram examinadas e a proposição destas fomentou um estudo sistemático da estrutura e das condições de processamento dos filmes de PZT.

Contrariando as hipóteses levantadas acerca dos picos extras observados nos difratogramas dos filmes estudados, ganhou sustentabilidade a proposição que estes picos fossem associados à fase pirocloro do PZT. A presença da fase pirocloro é geralmente observada quando filmes amorfos de PZT são tratados termicamente para formar a fase perovskita^{70,71,72}. A observação na literatura de picos similares da fase pirocloro em figuras de difração de raios-x sugere que a fase provável seja do tipo $\text{Pb}_2(\text{Zr}_{0,50}\text{Ti}_{0,50})_2\text{O}_6$, uma variante metaestável da estrutura perovskita convencional. Vários estudos da literatura^{73,74,75} indicam que a fase pirocloro do PZT é causada pela deficiência de chumbo e possui composição similar ao titanato de chumbo (PbTi_3O_7) caracterizada por uma estrutura monoclinica. Outros estudos^{76,77} relatam uma fase cúbica com formula geral do tipo $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}$ e quimicamente estável na composição $\text{Pb}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_6$. Em geral as duas estruturas citadas possuem picos no padrão de difração de raios-X muito próximos aos observados no presente estudo, o que poderia causar uma dificuldade adicional na identificação das fases PbTi_3O_7 ou $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ como pirocloro de fato. Entretanto, a reflexão (222) da fase $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ encontra-se em $2\theta = 29,55^\circ$, enquanto a reflexão (111) do PbTi_3O_7 esta em $2\theta = 28,96^\circ$. A reflexão (400) da fase $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ esta centrada em $2\theta = 34,3^\circ$ e a reflexão (004) da fase PbTi_3O_7 para $2\theta = 33,7^\circ$. Buscando elementos que pudessem corroborar as duas hipóteses volta-se às origens do termo pirocloro⁷⁸, derivado do mineral $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ que possui uma estrutura cúbica e pode ser representada por uma rede tridimensional de octaedros B_2O_6 de oxigênio. Ao contrário da fase AB_3O_7 , que possui estrutura monoclinica, portanto, a fase PbTi_3O_7 , amplamente citada na literatura como fase pirocloro do PZT, não deve ser referenciada como pirocloro. Assim, os picos centrados em torno de $2\theta \approx 30,2^\circ$ e $34,9^\circ$, associados aos planos (222) e (400) na Figura 9, seriam mais adequadamente representados por uma fase pirocloro $\text{Pb}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_6$.

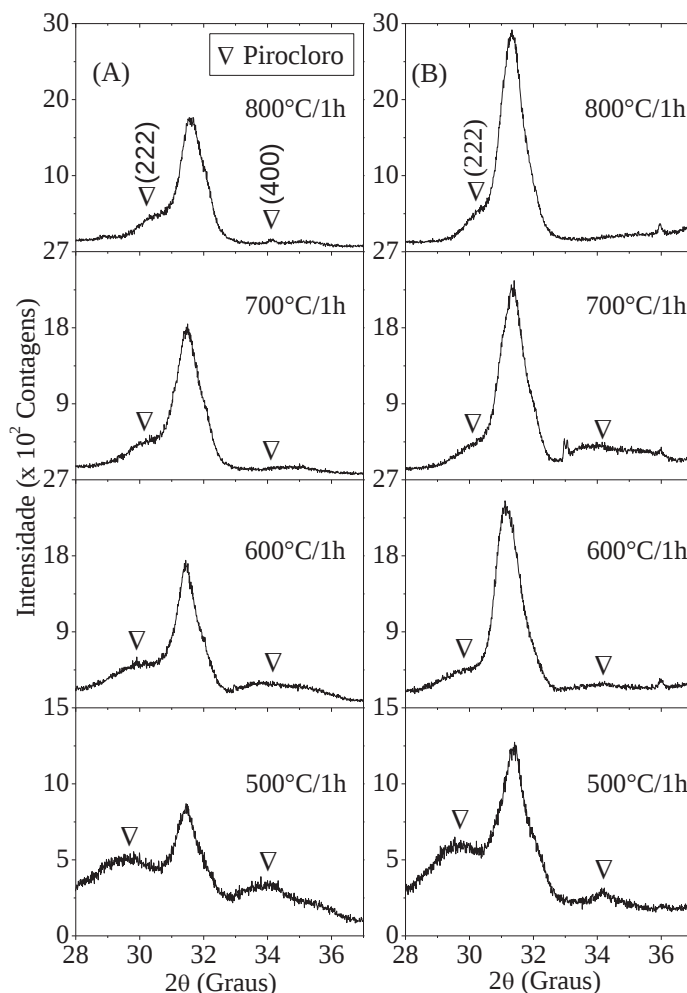
A evidência da fase pirocloro nos filmes estudados é indiscutível. Entretanto, é necessário entender quais são os parâmetros que levam a estabilização desta fase pelo método químico utilizado na síntese dos filmes. A dependência da fase pirocloro com a espessura dos filmes também está evidente nas diferentes composições dos filmes na Figura 9. Entretanto, a relação funcional envolvendo espessura e composição ainda não está clara. O fato é que há um consenso na literatura que a formação da fase pirocloro seja favorecida pelos excessos de PbO na composição dos filmes. Buscando elucidar este ponto, uma sequência de filmes de

PZT50, com 8 deposições sobre substratos de Si(100) e cristalizados a 700°C por 1 hora, foi preparada em função dos diferentes excessos de chumbo.

A Figura 9 ilustra também a evolução do padrão de difração de raios-X em torno do pico (110) para os filmes de PZT50 estequiométrico (Figura 9-E), e com excessos de PbO de 2 mol% (Figura 9-F), 10 mol% (Figura 9-G) e 20 mol% (Figura 9-H). Com base nesses resultados é possível concluir que mesmo com os diferentes excessos de PbO a fase pirocloro permanece presente em todos os filmes. Todavia, para um excesso de 10 mol% de PbO (Figura 9-G) o ombro em torno de $2\theta = 30,2^\circ$ sugere um decréscimo de intensidade, sugerindo a interpretação que a fase pirocloro tende a formar em menor percentual nos filmes com um excesso de 10 mol% de PbO. Assim, como próximo passo, fixou-se a condição de 10 mol% de excesso de PbO e preparou-se um conjunto de filmes de PZT50 sobre substratos de Si(100) e Pt/Ti/SiO₂/Si(100), com diferentes temperaturas de cristalização, dando continuidade ao estudo para elucidar a cinética da supressão fase pirocloro. A introdução de um novo substrato deveu-se ao fato de também investigar o possível efeito do substrato na cinética de formação da fase piroclo.

A Figura 10-A apresenta os difratogramas de raios-X dos filmes de PZT50 preparados com um excesso de 10 mol% de PbO, sobre substratos de Si(100) e cristalizados a diferentes temperaturas. A Figura 10-B apresenta resultados similares para os filmes de PZT50, preparados nas mesmas condições, sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100).

Figura 10 – Difração de raios-X para os filmes de PZT50 depositados sobre substratos de Si(100) (A) e Pt/Ti/SiO₂/Si(100) (B). Os filmes foram preparados com um excesso de 10 mol% de PbO, tratados termicamente para remoção de orgânicos a 400°C por 6 horas e posteriormente cristalizados a 500°C, 600°C, 700°C e 800°C por 1 hora.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

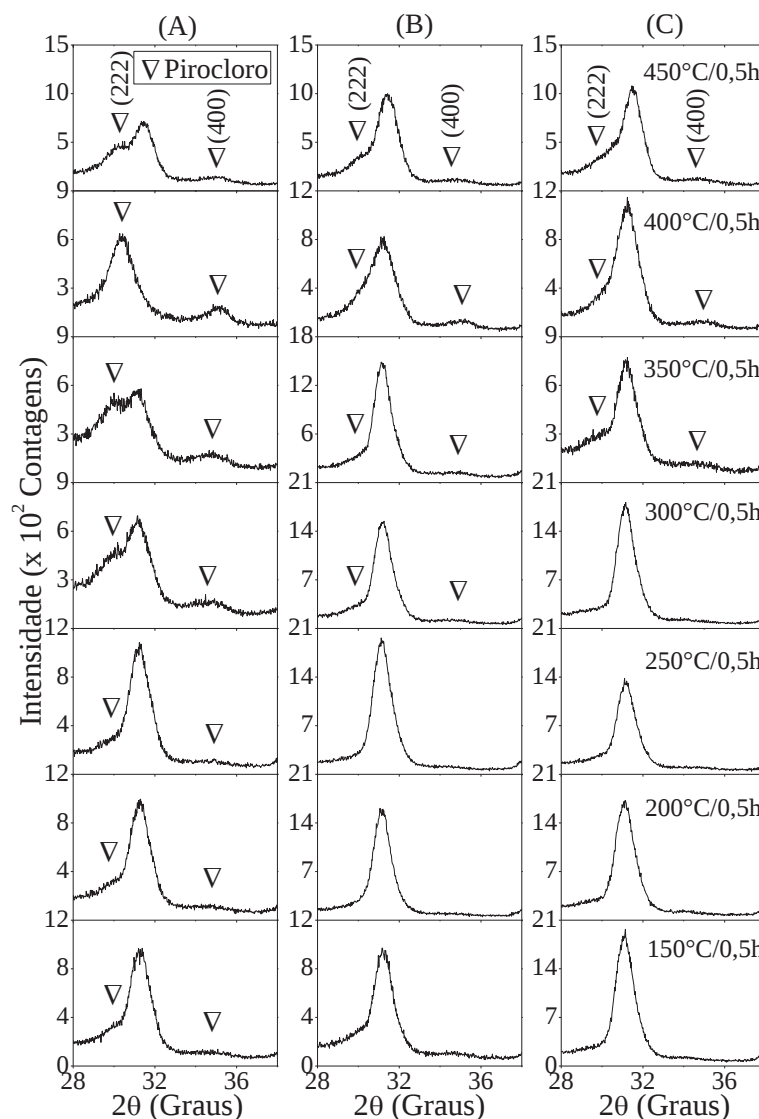
A análise dos dados de difração de raios-X apresentados em ambas às sequências de filmes da Figura 10 indica a presença da fase pirocloro em todos os filmes e que a presença desta fase independe da temperatura de cristalização dos filmes e do tipo de substrato usado. Com base nesta informação e nos resultados anteriores é possível deduzir que a supressão da fase pirocloro esteja associada a algum parâmetro usado na síntese que permaneceu constante em todos os ensaios anteriores. A temperatura para a remoção de material orgânico, também denominada pirólise no contexto de filmes preparados pelo método sol-gel, foi mantida em 400° por 6 horas no processamento de todos os filmes estudados até o presente estágio. Esta temperatura foi estabelecida com base em resultados da literatura, que apontam para uma transformação gradativa da fase pirocloro na estrutura perovskita com o aumento da temperatura de pirólise⁷¹. Estudos pormenorizados sobre a cinética de formação e supressão

da fase pirocloro em filmes de PZT preparados pelo método sol-gel^{72,79}, com a pirólise fixada entre 350°C e 420°C, demonstram a transformação da fase pirocloro em perovskita em decorrência de tratamentos térmicos posteriores aplicados aos filmes após a pirólise. A condição estabelecida nestes trabalhos para a temperatura de pirólise se deve a atribuição do alto grau de oxidação dos filmes que resulta em um aumento do estado de valência média dos cátions de chumbo. O aumento no estado de valência pode alterar a estequiometria da fase pirocloro de O_6 para O_7 , favorecendo ao aumento da estabilidade desta fase que leva a transformação para a fase perovskita. Os resultados obtidos no presente trabalho destoam ligeiramente dos resultados da literatura porque os tratamentos térmicos para a cristalização (Figura 10) não induziram a transformação da fase metaestável pirocloro para a fase perovskita, como esperado.

A compreensão da cinética de transformação da fase pirocloro na estrutura perovskita em filmes de PZT produzidos pelo método sol-gel foi fundamental para inferir sobre a supressão da fase pirocloro através do método químico utilizado no presente trabalho. Chen e Chen⁷⁴ estudaram a cristalização de fases em filmes finos de PZT produzidos por um método de decomposição orgânica através das curvas de Análise Térmica Diferencial (ATD) e Gravimétrica (ATG). O método utilizado para obtenção dos filmes pelos autores é similar ao método utilizado neste trabalho, diferenciando apenas na produção de um gel orgânico que contém os íons metálicos. As curvas de ATD naquele trabalho revelam a presença de dois picos exotérmicos responsáveis pela cristalização de fases, em torno de 400°C e 530°C. Estes picos foram atribuídos à cristalização da fase pirocloro e perovskita, respectivamente. Baseado nestes dados, a hipótese que a pirólise dos filmes a 400°C por 6 horas induza a formação da fase pirocloro em uma estrutura estável deve ser considerada.

Com base nas discussões e resultados precedentes, confrontar as temperaturas de remoção de material orgânico (pirólise) com os excessos de PbO nos filmes foi um protocolo natural estabelecido visando à supressão da fase pirocloro. A Figura 11 ilustra os difratogramas de raios-X dos filmes de PZT50, entre $28^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$, depositados sobre substratos de Si(100), com excessos de PbO de 2 mol% (Figura 11-A), 10 mol% (Figura 11-B) e 20 mol% (Figura 11-C). Os filmes foram preparados com 6 deposições, buscando padronizar a espessura, tratados termicamente entre 150°C e 450°C por 30 min, para a remoção de material orgânico (pirólise), e cristalizados a 700°C por 1 hora. Na Figura 11 estão indicados também os planos (222) e (400) da fase pirocloro.

Figura 11 – Difratomogramas de raios-X para filmes de PZT50 com excessos de 2 mol% (A), 10 mol% (B) e 20 mol% (C) de PbO, preparados com oito deposições sobre substratos de Si(100) e diferentes temperaturas de pirólise. Os filmes foram tratados termicamente a 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C e 450°C por 30 min, para a remoção de material orgânico, e cristalizados a 700°C por 1 hora. O símbolo ∇ indicado na figura refere-se à fase pirocloro do PZT.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

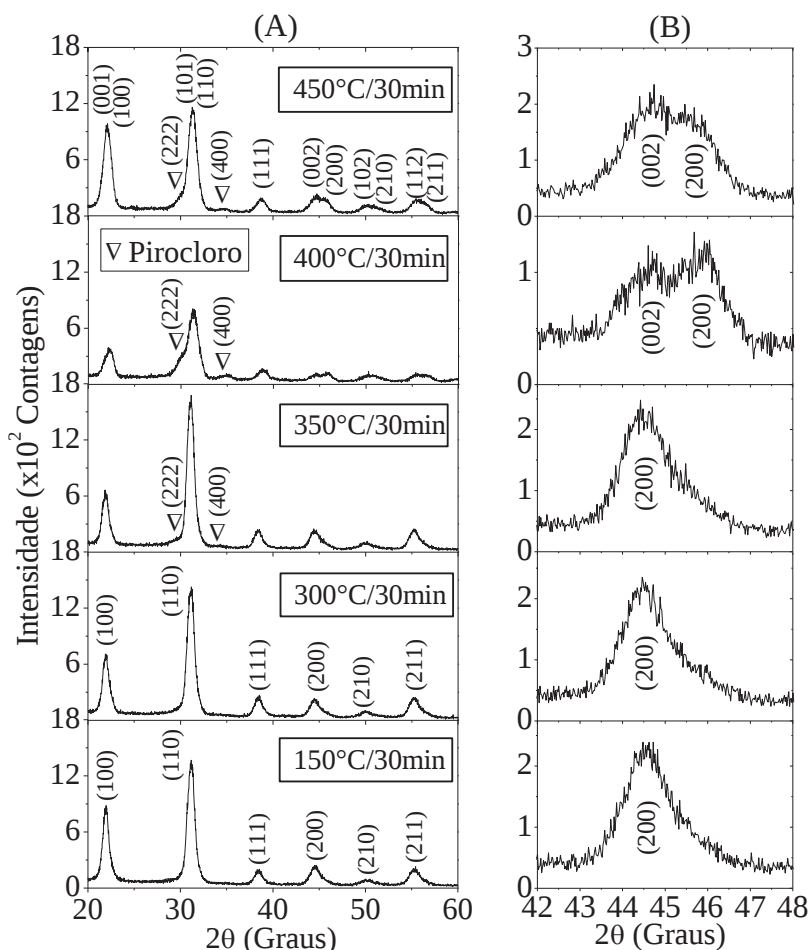
A discussão dos resultados apresentados na Figura 11 será fundamentada com base nas temperaturas de pirólise, uma vez que a temperatura e o tempo de cristalização foram fixados neste estudo e todos os filmes foram depositados sobre o mesmo substrato. Uma análise dos padrões de difração da Figura 11 sugere uma forte dependência entre a cristalização da fase perovskita e a temperatura de pirólise. Com base nas intensidades relativas dos picos de difração da fase pirocloro e do pico (110) do PZT nos difratogramas dos filmes preparados com um excesso de 2 mol% de PbO (Figura 11-A), observa-se uma tendência da fase

perovskita cristalizar-se em maior quantidade quando a pirólise ocorre a baixas temperaturas, entre 150°C e 250°C. A redução do tempo de pirólise de 6 horas para 30 minutos foi uma mudança importante introduzida neste novo estudo e possibilitou avaliar os estágios iniciais da nucleação que precedem a cristalização da fase PZT nos filmes estudados. Uma consequência direta desta mudança resulta na cristalização somente da fase pirocloro no filme com excesso de 2 mol% de PbO, como observado no difratograma de raios-X do filme submetido à pirólise a 400°C por 30 min (Figura 11-A), ao contrário dos demais filmes preparados com diferentes temperaturas de pirólise, que apresentam a coexistência das fases pirocloro e perovskita (PZT). Comparando o difratograma deste filme com os similares filmes submetidos à pirólise a 400°C por 30 min, mas com excessos de 10 mol% (Figura 11-B) e 20 mol% de PbO (Figura 11-C) na composição, observa-se a coexistência das fases pirocloro e perovskita, uma clara influência do excesso de PbO na cinética de transformação da fase pirocloro→perovskita nos filmes de PZT produzidos pelo MPO. Este resultado sugere que a cristalização da fase perovskita nos filmes submetidos à pirólise a 400°C por 30 min é favorecida quando são introduzidas maiores quantidades de PbO em excesso na composição dos filmes. Contudo, os resultados apresentados para os filmes com excessos de 10 mol% (Figura 11-B) e 20 mol% de PbO (Figura 11-C) em função da temperatura de pirólise sugerem que supressão da fase pirocloro ocorra nos filmes submetidos a pirólise entre 150°C e 300°C por 30 min.

Após o estudo da síntese dos filmes de PZT50 em função da temperatura de pirólise, sobre substratos de Si(100), e as informações decorrentes deste estudo, a estratégia adotada foi preparar um novo conjunto de filmes de PZT50, com 10 mol% de excesso de PbO, sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) em função da temperatura de pirólise. A idéia com este novo estudo foi avaliar, a partir das condições pré-estabelecidas na Figura 11-B, o efeito deste substrato sobre a supressão da fase pirocloro nos filmes de PZT.

A Figura 12-A ilustra os difratogramas de raios-X obtidos para os filmes de PZT50, com 10 mol% de excesso de PbO, depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si(100) em função da temperatura de pirólise. A evolução estrutural dos difratogramas de raios-X dos filmes depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) foi ligeiramente diferente daquela observada sobre substratos de Si(100). Observa-se nesta figura que os picos referentes à fase pirocloro estão presentes nos filmes com pirólise entre 350°C e 450°C por 30 min. Já para os filmes produzidos com pirólise a baixas temperaturas, entre 150°C e 300°C por 30 min, somente a presença da fase perovskita é observada.

Figura 12 – Difração de raios-X para os filmes de PZT50, com 10 mol% de excesso de PbO, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) em função da temperatura de pirólise (150°C a 450°C por 30 minutos). Todos os filmes foram cristalizados a 700°C/1h. Os difratogramas foram coletados com θ fixo em 5° (A). Perfil dos picos de difração relativos aos planos (002) e (200) para diferentes temperaturas de pirólise (B).



Fonte: elaboração do próprio autor.

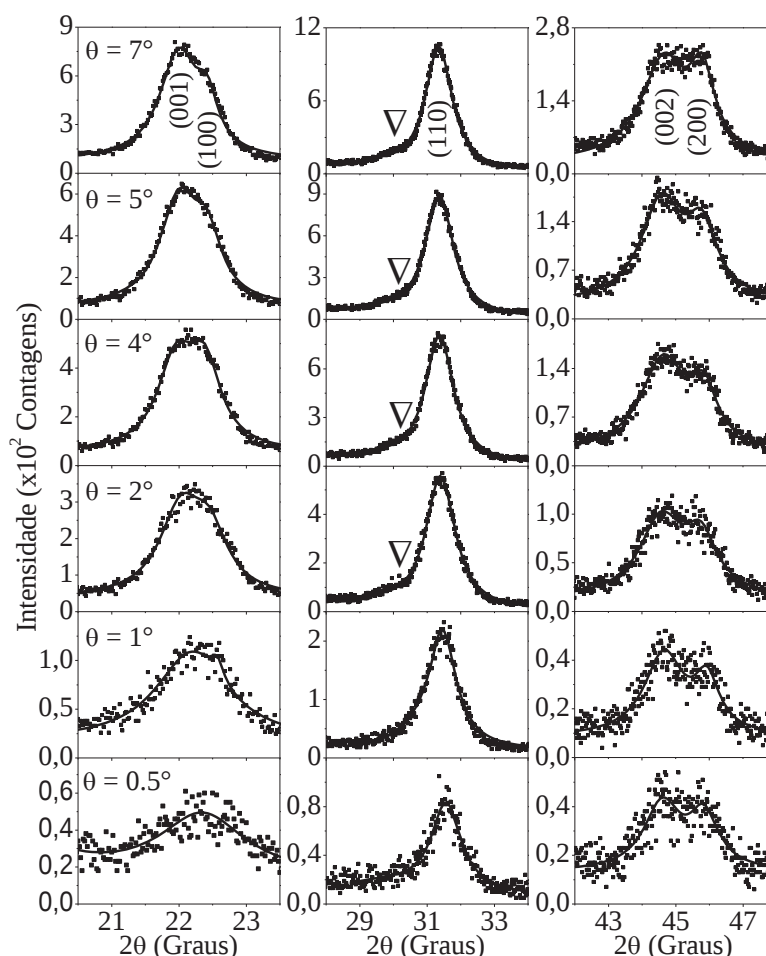
Uma tendência observada no perfil dos picos (002) e (200) em função da temperatura de pirólise está relatada na Figura 12-B. Neste ensaio observa-se que para os filmes produzidos entre 400°C e 450°C há uma nítida separação entre os picos (002) e (200), uma característica marcante da fase tetragonal do PZT, como relatado em outros trabalhos^{66,68}. No entanto, quando se diminui a temperatura de pirólise, para os filmes processados entre 150°C e 350°C há uma tendência de se observar somente um pico. A discussão em torno do comportamento para o perfil dos picos (002) e (200) será realizada considerando que os filmes produzidos entre 150°C e 300°C não apresentaram a fase pirocloro e, portanto devem apresentar somente a característica estrutural estequiométrica da fase perovskita para o PZT50. Por outro lado, quando há a coexistência de fases perovskita e pirocloro existe uma competitividade entre ambas as fases que conduz a uma separação entre os picos (002) e

(200), esta separação é um indicativo de que a fase perovskita para o PZT é rica em titânio, uma característica da fase tetragonal. No entanto, se a fase tetragonal do PZT é rica em titânio para os filmes produzidos entre 400°C e 450°C, é uma consequência natural predizer que a competitividade entre as fases perovskita e pirocloro para estas amostras, conduzam a uma fase pirocloro $\text{Pb}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_6$ rica em zircônio.

A evolução estrutural apresentada na Figura 12-A indica uma pequena tendência à orientação ao longo do plano (100) para o filme obtido com pirólise a 450°C por 30 minutos; pois se observa um aumento considerável na altura do pico (100), se comparado à altura do pico (110). Alguns pesquisadores⁷⁴ observaram anteriormente a orientação de filmes de PZT ao longo dos planos (111) e (100), depositados sobre Pt/Ti/SiO₂/Si(100), em função de determinadas condições de preparação, como tratamentos térmicos para a remoção de material orgânico realizados a 350°C e 450°C por 30 minutos e cristalizados por tratamento térmico rápido a 700°C por 30 minutos. Visando produzir uma informação mais consistente desta observação, foram realizadas medidas de difração de raios-X a baixo ângulo, em diferentes ângulos em busca de mapear a estrutura do filme ao longo da espessura.

A Figura 13 resume os difratogramas de raios-X coletados em diferentes ângulos de incidência (θ) para o filme produzido a 450°C por 30 minutos. Nesta sequência de resultados nota-se que ao diminuir o ângulo de incidência, e consequentemente a profundidade de penetração da região mapeada, há uma redução significativa das intensidades o que concorda com a quantidade de material presente para determinada região.

Figura 13 – Perfil dos picos de difração de raios-X para o filme PZT50 processado a 450°C/30min em diferentes ângulos de incidência. O símbolo ∇ refere-se à fase pirocloro do PZT.



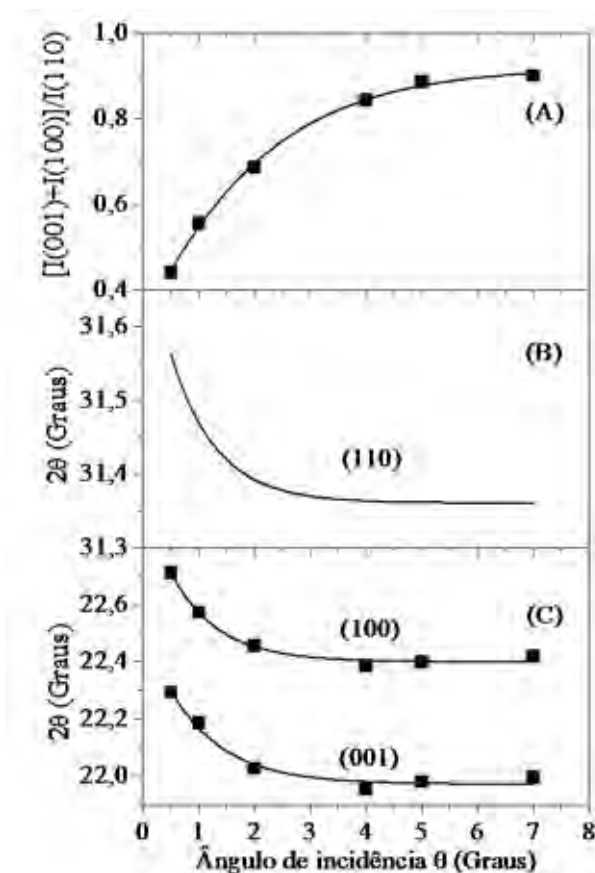
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Uma característica marcante desta sequência é o desaparecimento da coexistência de fases perovskita e pirocloro para as medidas realizadas com ângulos de incidência entre 0,5° e 1° conforme indicado na Figura 13 pelo símbolo (∇). Resultados de difração de raios-X a baixo ângulo em filmes finos de PZT produzidos pelo método sol-gel apontam para um resultado contrário ao observado neste trabalho. Griswold e colaboradores⁸⁰ mencionam a dependência da formação da fase pirocloro e perovskita em função do ângulo de incidência para medidas de difração de raios-X a baixo ângulo, e corroboram estes dados com a microscopia eletrônica de transmissão. Segundo os autores a fase pirocloro está presente na superfície dos filmes e, quando se tende à interface filme-substrato existe uma coexistência entre as fases perovskita e pirocloro. Recentemente, também foi observada a existência da formação de fases pirocloro na superfície de filmes finos de PLZT⁸¹. No entanto, levando em conta a observação de uma fase pirocloro somente na região próxima a interface filme-

substrato, buscou-se por extrair maiores informações a respeito do resultado apresentado neste trabalho.

O comportamento da razão entre os picos $[(001)+(100)/(110)]$ e a posição do ângulo de difração extraídos a partir das medidas de difração de raios-X a diferentes ângulos de incidência, estão resumidos na Figura 14. O decréscimo abrupto observado na Figura 14-A para a razão $[(001)+(100)/(110)]$ quando se diminui o ângulo de incidência, é um indicativo que o filme possui uma tendência a orientação na região próxima a interface filme-substrato, para a amostra produzida a 450°C por 30 minutos, uma vez que para maiores ângulos maior a profundidade de penetração de raios-X. Por outro lado, o filme tende a ser policristalino na superfície do filme já que a razão decresce de 0,90 para 0,44 quando ângulo de incidência diminui de 7 para 0,5 graus. Desta forma, a tendência de orientação aqui observada pode ser uma influência direta da temperatura de pirólise durante o processamento dos filmes.

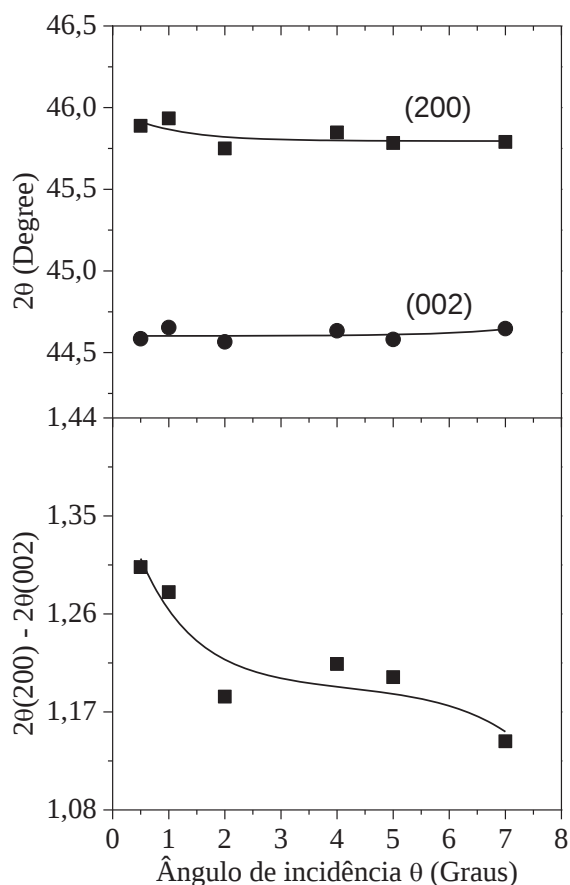
Figura 14 – Dependência da razão $[I(001)+I(100)]/I(110)$ (A) e da posição do ângulo de difração (2θ) para os picos (110) (B) e (100), (001) (C) em função do ângulo de incidência do feixe de raios-X (θ). As linhas são somente guia para os olhos.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 14-B e Figura 14-C apresenta a posição (2θ) dos picos de difração para os perfis (001), (100) e (110) em função do ângulo de incidência do feixe de raios-X. Os dados apresentados foram retirados a partir de ajustes com Lorentzianas. A tendência a um deslocamento da posição de difração para as reflexões apontadas nas Figura 14-B e Figura 14-C é um sinal de que a estequiometria do filme está sendo desviada ao longo da espessura do filme. Já para ângulos maiores que 4 graus, ou seja, para regiões mais profundas, a posição de difração tende a permanecer constante. Para corroborar a hipótese de que a estequiometria dos filmes está sendo desviada, utilizou-se como referência os picos (002) e (200), conhecidos como os perfis marcadores da fase tetragonal. Desta forma, analisou-se a diferença entre as posições de Bragg para os planos $\Delta(2\theta) = 2\theta_{(200)} - 2\theta_{(002)}$. O resumo dos ângulos de difração e da diferença $\Delta(2\theta)$ podem ser visualizados na Figura 15. O resultado expresso para $\Delta(2\theta)$ sugere uma tendência a um aumento da diferença para pequenos ângulos de incidência, o que leva a uma interpretação de que pode haver um gradiente de composição ao longo da espessura do filme estudado.

Figura 15 – Variação do ângulo de difração para os perfis (002) e (200) e a diferença entre os ângulos de difração dos mesmos perfis. A linha é somente uma guia para os olhos.



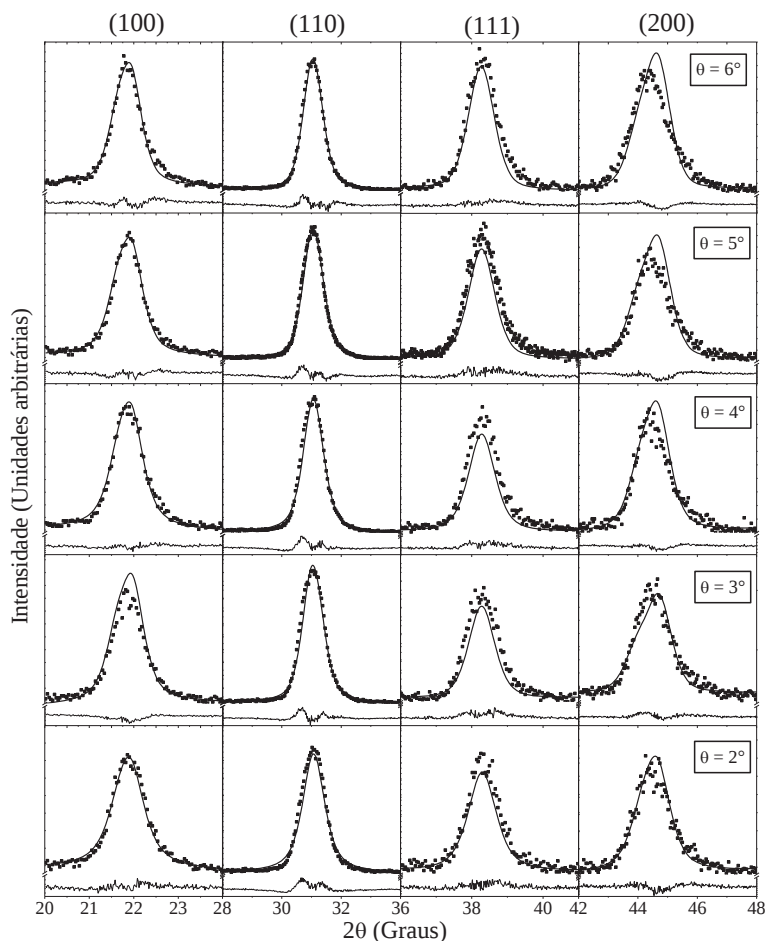
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Não há precedentes da formação de uma fase pirocloro em função da temperatura de pirólise em estudos para filmes produzidos por métodos similares. Entretanto, a remoção de uma fase pirocloro foi mencionada anteriormente, utilizando o mesmo método com diferentes tempos e temperaturas de cristalização para filmes de PZT47⁸². A dependência estrutural e elétrica, como será apresentada posteriormente, com a temperatura de pirólise utilizando o método químico adotado é uma proposta original deste trabalho e carece de análises posteriores com técnicas que possam corroborar as hipóteses levantadas neste trabalho. Uma das sugestões é a utilização da microscopia eletrônica de transmissão para a visualização direta da seção transversal dos filmes para análises de contrastes de regiões com diferentes estruturas, que de certa forma ajudariam na interpretação dos difratogramas ilustrados na Figura 13 com a identificação das fases presentes ao longo de todo o volume do filme.

Os resultados obtidos até o presente estágio do estudo permitiram determinar as condições ideais para a obtenção de filmes de PZT50 livres de fases pirocloro. Com base nessas condições, o passo seguinte foi preparar um conjunto de novos filmes em função de diferentes espessuras. Primeiramente será apresentada uma análise para um filme livre de fase pirocloro, nesta análise algumas informações estruturais ao longo da espessura do filme serão reportadas. Posteriormente, após a análise em função do perfil do filme será apresentado a mesma sequência de parâmetros estruturais em função de uma sequência de filmes com diferentes espessuras.

A análise estrutural do filme livre da fase pirocloro, depositado sobre Pt/Ti/SiO₂/Si(100), submetido a pirólise a 300°C por 30 minutos e cristalizado a 700°C por 1h, foi refinada pelo método Rietveld, para os diferentes ângulos de incidência de raios-X. Os refinamentos foram conduzidos adotando como modelo a fase tetragonal com grupo espacial *P4mm*. A escolha da simetria adotada para os refinamentos foi com base em dados e interpretações a partir da espectroscopia Raman, uma técnica complementar para as análises estruturais, que será apresentada posteriormente na seção 4.2.2. Os refinamentos estão resumidos na Figura 16 para diferentes ângulos de incidência.

Figura 16 – Perfis de difração de raios-X obtidos a diferentes ângulos de incidência, experimentais e teóricos, obtidos por refinamentos da estrutura pelo método Rietveld usando o modelo tetragonal com grupo espacial $P4mm$ para os ajustes. Na figura estão indicados o perfil calculado (linha), o perfil observado (pontos), diferença cal-obs (linha inferior) das reflexões tetragonais (100), (110), (111) e (200) para um filme de PZT50 com 10 mol% de PbO sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) com pirólise em 300°C por 30 minutos e cristalizados a 700°C por 1 hora.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os ajustes apresentados na Figura 16 retratam os perfis selecionados (100), (110), (111) e (200) para o filme de PZT estudado. Na fase tetragonal o íon Pb²⁺ ocupa o sítio (000), Ti/Zr e o O_I ocupam sítios a (1/2, 1/2, z) e o O_{II} sítios a (1/2, 0, z). Considerando-se um refinamento Rietveld, os principais critérios para julgar a qualidade do ajuste é o ajuste final do padrão calculado em comparação com os dados observados. No entanto, o fator-R ponderado de perfil wR_p , o R_{exp} estatisticamente esperado e os índices de melhor ajuste $\chi^2 = wR_p / R_{exp}$ são normalmente utilizados para atestar a qualidade de um ajuste⁸³. O ajuste utilizando uma única fase tetragonal ajusta-se relativamente bem ao padrão de difração, com χ^2 variando de 3,08 para 2,71 quando se diminui o ângulo de incidência de raios-X de 6° para 2°. Porém, no perfil (200) observa-se, para as medidas realizadas a altos ângulos, um pequeno

desvio entre os padrões calculados e observados, neste caso há uma dificuldade adicional com relação a intensidade dos picos e a largura destes; que no caso de filmes finos são extremamente largos, dificultando a separação entre os planos (002) e (200). A Tabela 1 apresenta um resumo dos parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento com o modelo adotado para a medida realizada a 6° de incidência.

Tabela 1 - Resumo dos parâmetros estruturais do filme PZT50 com 10 mol% excesso de PbO obtidos a partir do refinamento de Rietveld considerando a fase tetragonal. Refinamento obtido para difratograma coletado com ângulo de incidência $\theta=6^\circ$.

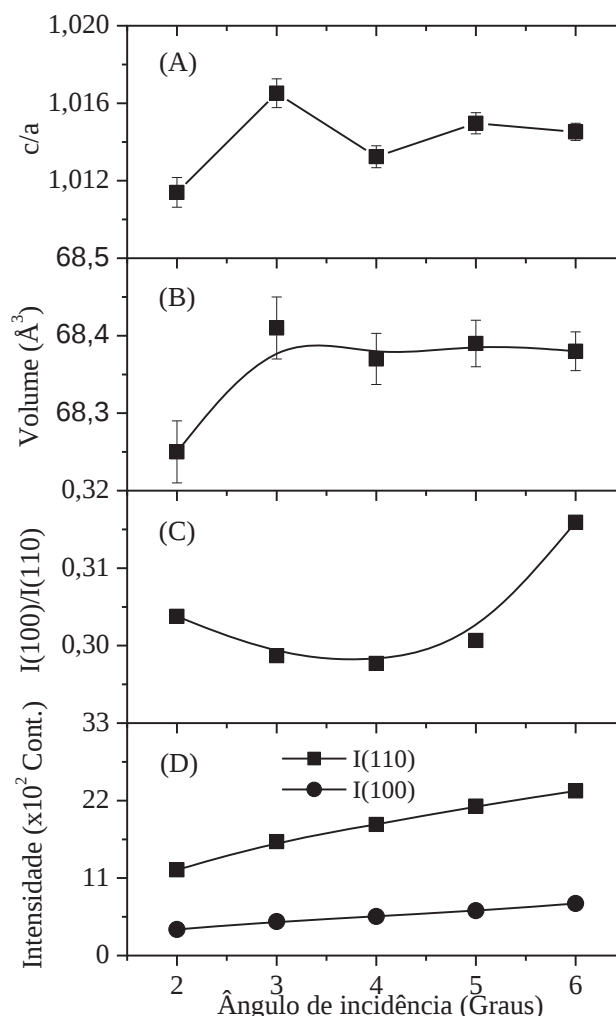
Fase tetragonal (grupo espacial P4mm)				
$a=b= 4,0697(7)\text{\AA}$, $c= 4,129(1)\text{\AA}$				
	x_T	y_T	z_T	$U(\text{\AA}^2)$
Pb ²⁺	0,000	0,000	0,000	$U_{\text{iso}}=0,079(1)$
Zr ⁴⁺ /Ti ⁴⁺	0,500	0,500	0,457(3)	$U_{\text{iso}}=0,063(2)$
O _I ²⁻	0,500	0,500	0,092(5)	$U_{\text{iso}}=0,23(4)$
O _{II} ²⁻	0,500	0,000	0,61(4)	$U_{\text{iso}}=0,025(0)$
$\chi^2=3,08$, $w_{\text{Rp}}=14,24\%$ $R_{\text{exp}}=8,11\%$				

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A análise realizada nesta etapa compreende um importante passo para a compreensão dos parâmetros estruturais ao longo da espessura, para um filme produzido pelo método químico adotado. O fator de tetragonalidade (c/a) e o volume da célula unitária, ambos obtidos a partir dos ajustes para os diferentes ângulos de incidência podem ser analisados na Figura 17-A. Tanto o fator c/a quanto o volume da célula tende a diminuir quando o ângulo de incidência diminui. Entretanto para ângulos maiores que 4 graus o comportamento do volume tende a ser praticamente constante, conduzindo a uma interpretação de que não há variações significativas na rede cristalina. Evidentemente, existe uma dificuldade adicional nos refinamentos com os padrões coletados a baixo ângulo, causados pelas baixas intensidades e aumento na largura dos difratogramas coletados. A análise das intensidades dos picos I(100) e I(110) e da razão I(100)/I(110) obtidas em função do ângulo de incidência, é apresentada na Figura 17-D e Figura 17-C. Como observado, as intensidades de ambos os picos I(100) e I(110) diminui com o decréscimo do ângulo de incidência de raios-X (θ), uma vez que, a redução do ângulo de incidência do feixes de raios-X interage com um volume menor do filme. Com o aumento do ângulo de incidência (θ), é esperado que para uma estrutura homogênea e livre de stress, ao longo da espessura a razão I(100)/I(110) seja mantida constante. A razão I(100)/I(110) permanece quase constante em torno de 0,3 para θ menor do

que 5° e um ligeiro aumento de 5% é observado para $\theta=6^\circ$. Este aumento é um resultado de mudanças estruturais ao longo da espessura do filme e sugere uma pequena tendência a orientação ao longo da direção (100) próxima a interface filme-substrato. A orientação em filmes finos de PZT é influenciada por vários parâmetros introduzidos durante o processamento como a temperatura de pirólise⁸⁴, ou pela deposição de camadas de PbO entre a interface metálica e o PZT⁸⁵, que conduzem a uma orientação (111) ou (100) em substratos metálicos de Pt(111). Como o filme é preparado por várias deposições, pequenas quantidades de núcleos de orientação (100) formam-se na interface filme-eletrodo durante a pirólise. Estes núcleos tornam-se instáveis com a deposição de uma camada subsequente devido à pequena energia interfacial com a interface filme-eletrodo. Consequentemente, uma orientação aleatória cresce no filme sobre uma camada parcialmente orientada na direção (100). A ligeira tendência a orientação na interface filme-eletrodo é um indicativo que a nucleação da primeira camada não é dominante através da concordância entre o PZT(111) e o eletrodo metálico Pt(111).

Figura 17 – Parâmetros estruturais como o fator de tetragonalidade (c/a) em (A), o volume da célula unitária (B), a razão entre as intensidades $I(100)/I(110)$ (C) e as intensidades experimentais dos planos $I(100)$ e $I(110)$ (D) em função do ângulo de incidência de raios-X.

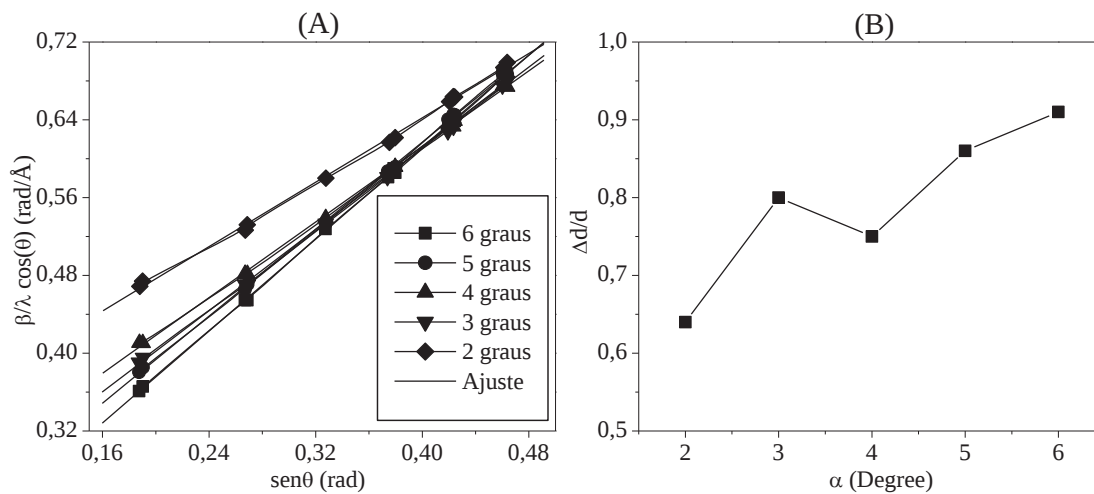


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 18-A ilustra os ajustes de Williamson-Hall e o *microstrain* ($\Delta d/d$) obtidos conforme descrito na seção 3.3.1. Neste ajuste, as larguras a meia altura e a posição de difratada, para os diferentes planos de difração, foram obtidas a partir dos ajustes com o método Rietveld. Novamente, vale ressaltar que a largura instrumental (β_{instr}) corrigida na configuração $\theta/2\theta$ sofre algum desvio da configuração utilizada para as medidas a baixo ângulo, dificultando assim um valor preciso no cálculo do *microstrain* ($\Delta d/d$) e no tamanho de cristalito (D). No entanto, o resultado expresso na Figura 18-B indica que o *microstrain* não é constante ao longo da espessura do filme. O fator c/a , disposto na Figura 17-A, indica que a tendência a diminuir o fator c/a , que está aliada a um *microstrain* não uniforme ao longo da espessura do filme. Recentes resultados da literatura, com a difração de raios-X a baixo ângulo com alta resolução, apontam que para filmes orientados de PZT80 há uma compressão

do parâmetro de rede no plano em função da profundidade dos filmes⁸⁶. Esta evidência da compressão do parâmetro de rede foi atribuída ao surgimento de diferentes domínios em função da profundidade mapeada, para filmes com espessuras da ordem de 300 nm a 60 nm. Dirimir dúvidas neste momento seria uma imprudência, pois ainda não há argumentos que poderiam evidenciar a presença de uma estrutura de polidomínios que fosse responsável pela compressão dos parâmetros de rede ao longo da espessura. No entanto, uma análise mais ampla envolvendo outras técnicas em escala nanométrica poderá ajudar nesta interpretação.

Figura 18 – Ajustes Williamson-Hall (A) e o comportamento do *microstrain* (B) para os diferentes ângulos de incidência de raios-X.



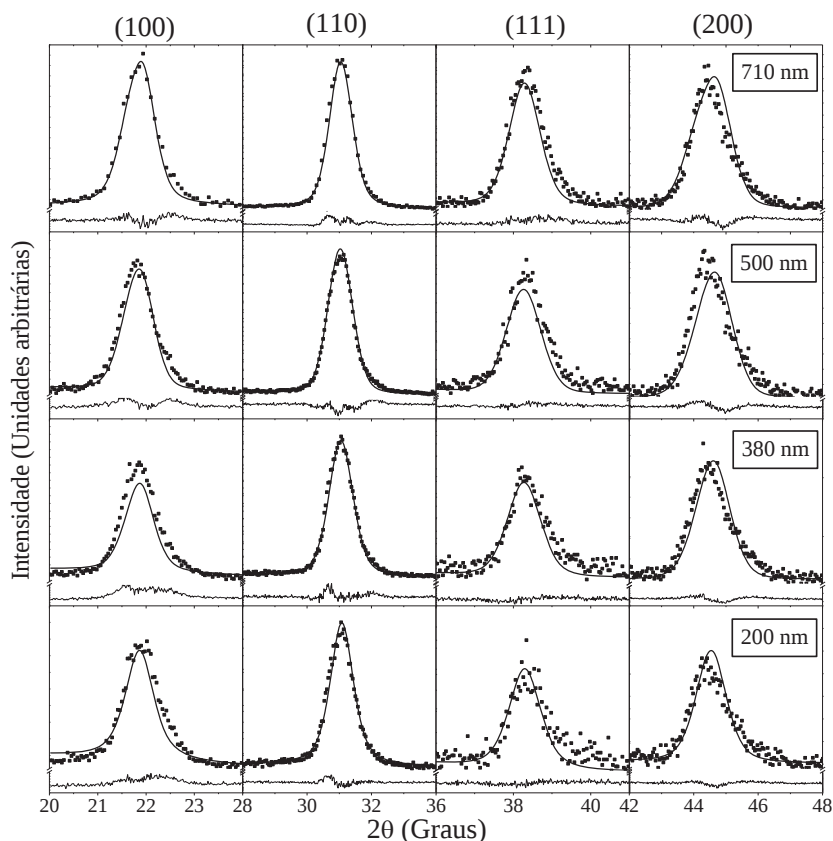
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Neste momento será discutida a origem do stress residual desenvolvido durante a síntese do filme. O stress residual ou stress total (σ_t) em um filme fino ferroelétrico pode ser expresso como a soma do stress térmico (σ_{th}), o stress intrínseco (σ_i) e o stress extrínseco (σ_e)⁸⁷. O stress intrínseco é conhecido como stress de crescimento e está essencialmente relacionado com o processo de crescimento. O stress térmico está relacionado com a diferença entre os coeficientes de expansão térmicos. Já o stress extrínseco está relacionado com as mudanças de fases estruturais. O PZT50 apresenta uma estrutura tetragonal da temperatura ambiente até a temperatura de Curie ($T_C=400^\circ\text{C}$), quando a estrutura sofre uma transição para uma estrutura cúbica paraelétrica. O filme investigado neste trabalho foi cristalizada em 700°C por 1 hora e resfriado até a temperatura ambiente. Já é conhecido na literatura que com o aumento da temperatura de cristalização há um aumento do stress residual⁸⁸, entretanto será mantida a temperatura de cristalização na sequência dos trabalhos para uniformizar a contribuição extrínseca. O stress térmico pode ser expresso por $\sigma_{th} = [E/(1 - \nu)] \int_{T_0}^T (\alpha_{PZT} -$

$\alpha_{sub})dT$, onde α_{PZT} e α_{sub} são os coeficientes de expansão térmico para o PZT na fase cúbica e tetragonal são $\alpha_{PZT}(fc) = 9 \times 10^{-6} K^{-1}$ e $\alpha_{PZT}(ft) = 2 \times 10^{-6} K^{-1}$, respectivamente, e o coeficiente de expansão térmico para o substrato de platina é $\alpha_{sub} = 8,8 \times 10^{-6} K^{-1}$, módulo elástico de $E=85\text{GPa}$ e razão de Poisson $\nu=0,28^{89}$. Assumindo que a temperatura tratamento térmico foi realizada em 300°C , como posterior cristalização em 700°C e resfriamento até a temperatura ambiente 25°C , um stress térmico de $\sigma_{th}=0,3\text{GPa}$ pode ser calculado. Desta forma é possível implicar que o stress residual nos filmes obtidos neste trabalho esteja associado a stress extrínsecos e intrínsecos. Na sequência com o intuito de investigar o efeito da espessura, sobre as propriedades estruturais e dielétricas dos filmes de PZT50 foi obtida uma sequência de amostras com diferentes espessuras.

A Figura 19 ilustra os difratogramas de raios-X para os filmes de PZT50 obtidos com diferentes espessuras. Nesta Figura não se observa a presença da fase pirocloro, indicando que a condição adotada está de acordo com os testes realizados anteriormente garantindo boa reprodutibilidade experimental. As espessuras dos filmes analisadas a partir da seção transversal dos filmes foram entre 710 e 200 nm quando obtidos com 8 e 2 deposições. Novamente os refinamentos foram realizados com a fase tetragonal de grupo espacial $P4mm$, com base nos resultados com a espectroscopia Raman. Observa-se um bom ajuste entre o padrão teórico e experimental, com pequeno desvio entre eles para reflexões (100) e (200). O fato deste pequeno desvio está relacionado com a tendência a orientação nesta sequência de filmes conforme será discutido adiante. O parâmetro de confiabilidade χ^2 ficou praticamente em torno de 3,1 para os filmes com espessuras entre 710 e 380 nm, com uma diminuição para 2,3 para o filme com 200 nm de espessura.

Figura 19 – Perfis de difração de raios-X obtidos a baixo ângulo ($\theta=5^\circ$) para os filmes com diferentes espessuras, experimentais e teóricos, obtidos por refinamentos da estrutura pelo método Rietveld usando o modelo tetragonal com grupo espacial $P4mm$ para os ajustes. Na figura estão indicados o perfil calculado (linha), o perfil observado (pontos), diferença cal-obs (linha inferior) das reflexões pseudocúbicas (100), (110), (111) e (200) para os filmes de PZT50 com 10 mol% de PbO sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) com pirólise em 300°C por 30 minutos e cristalizados a 700°C por 1 hora.

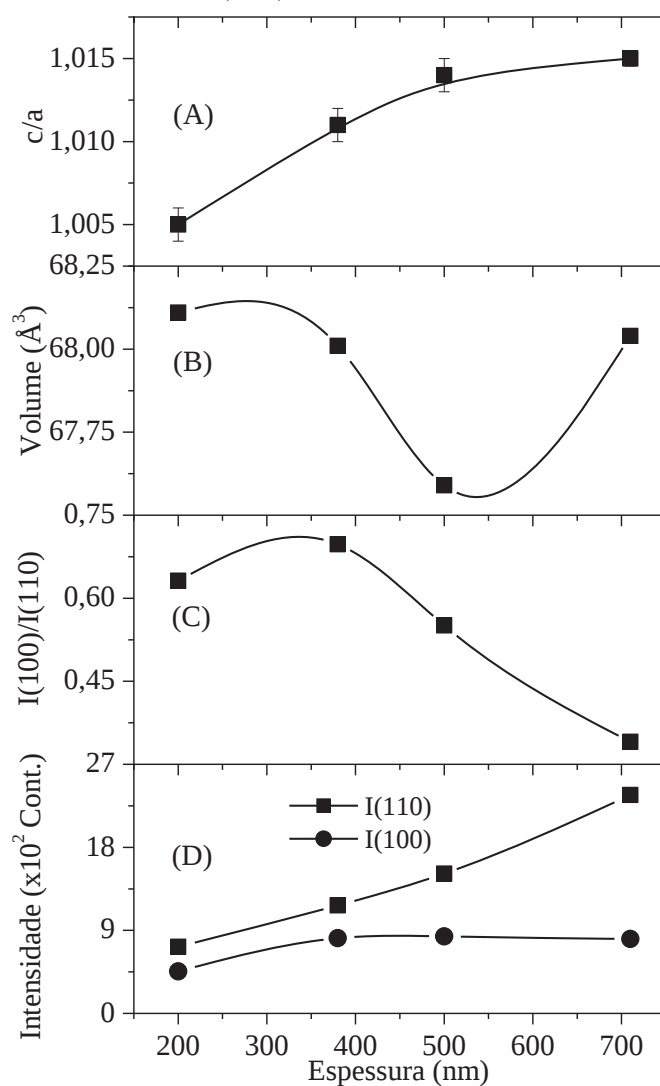


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 20 ilustra os parâmetros estruturais c/a e o volume da célula unitária extraídos dos ajustes Rietveld, assim como as intensidades experimentais relativas aos planos (100) e (110). Observa-se de acordo com o fator c/a uma compressão da célula unitária com a diminuição da espessura, e um comportamento quase constante para o volume da célula unitária, com exceção de uma anomalia para o filme de 500 nm, que apresentou uma tendência a diminuir o volume. Na Figura 20-D, tomando como referência a intensidade dos planos (110) e (100), observa-se uma redução praticamente linear da sua intensidade de 2295 para 720 contagens quando a espessura decresce de 710 para 200 nm, como esperado. Todavia, uma observação mais cuidadosa revela que embora o pico (110) apresente um decréscimo praticamente linear na sua intensidade com a redução da espessura, o pico (100) apresenta um comportamento não linear, como esboçado na Figura 20-D. O aumento da razão

com o decréscimo da espessura sugere uma sutil tendência de orientação ao longo da direção (100). É possível que o resultado seja uma consequência direta do stress imposto sobre o substrato, que tende a aumentar com o decréscimo da espessura. Esta proposição é avaliada com os cálculos do *strain* e *microstrain* a partir dos refinamentos para os filmes com diferentes espessuras.

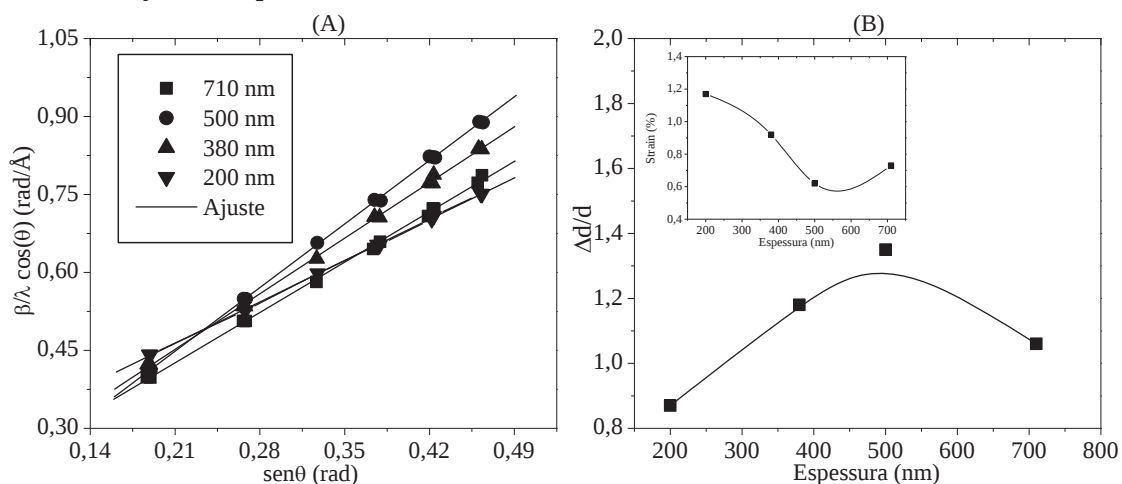
Figura 20 – Parâmetros estruturais como o fator de tetragonalidade (c/a) em (A), o volume da célula unitária (B), a razão entre as intensidades $I(100)/I(110)$ (C) e as intensidades experimentais dos planos $I(100)$ e $I(110)$ (D) em função da espessura dos filmes de PZT50 obtidos sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Ajustes de Williansom-Hall para os filmes com diferentes espessuras foram obtidos a partir dos refinamentos, os ajustes estão resumidos na Figura 21-A. O comportamento do *microstrain* ($\Delta d/d$) sugere uma tendência a diminuir com o decréscimo da espessura dos filmes, tal comportamento está associado à orientação ao longo da direção (100), de forma que quando a espessura diminui de 500 nm para 200 nm, o *microstrain* diminui de 1,35 para 0,85 enquanto a razão entre as intensidades $I(100)/I(110)$ aumenta de 0,55 para 0,63. A discussão será realizada em termos das diferentes contribuições para o stress residual. A temperatura ambiente o processo de deposição, como é o caso deste trabalho, a componente do stress extrínseca (σ_{ex}) pode ser desprezada já que este efeito possui origem no processo de deposição do filme, pois o filme é amorfo após o processo de deposição, e não deve suportar quaisquer efeitos de stress⁹⁰. Entretanto, como dito anteriormente, devido à diferença no coeficiente de expansão térmico linear ($\Delta\alpha$) entre o filme e o substrato, um stress térmico (σ_{th}) é gerado nos filmes durante os processos de tratamento térmico. Por outro lado, as alterações sofridas no volume do filme durante o crescimento de grãos e as mudanças de fases ocorridas na temperatura de Curie geram um stress intrínseco, conhecidos como stress de crescimento de grãos (σ_{gr}) e stress de mudanças de fases (σ_{tr}), respectivamente. Para filmes policristalinos, o stress por crescimento de grãos é frequentemente de tração, e o stress residual por mudanças de fases é compressivo. Embora os filmes sejam policristalinos com pequenos tamanhos de grãos existe ainda um desvio no *strain*, ocasionado pela diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do filme, que como dito anteriormente, o *strain* relaxa próxima à região filme-substrato, dando origem a um stress epitaxial (σ_{ep}) que aumenta com a diminuição da espessura. Efeitos de campo de despolarização também pode gerar stress em filmes ferroelétricos, especialmente na camada superficial do filme, que segundo alguns autores, este stress só é relevante para filmes muito finos⁹⁰. Desta forma, o stress residual total dos filmes de PZT pode ser expresso por $\sigma_{tot} = \sigma_{th} + \sigma_{gr} + \sigma_{tr} + \sigma_{ep} + \sigma_{dp}$ ⁹⁰. Por definição, nenhuns destes stress apontados são dependentes da espessura, embora a influência do stress residual certamente varie de acordo com os grãos e tamanho de domínios para determinadas espessuras de filmes. A observação de uma possível minimização do *microstrain* quando o filme tende a orientar e a maximização do *microstrain* quando o filme tende a ser mais policristalino já foi reportada por outros autores^{90,91}. Os autores acreditam que para sistemas orientados ocorre uma minimização do stress total via diminuição do *microstress* do filme sobre o substrato.

Figura 21 – Ajustes Williamson-Hall (A) e o comportamento do *microstrain* ($\Delta d/d$) (B) para os filmes com diferentes espessuras. A figura inserida ilustra o comportamento do *strain* médio em função da espessura.



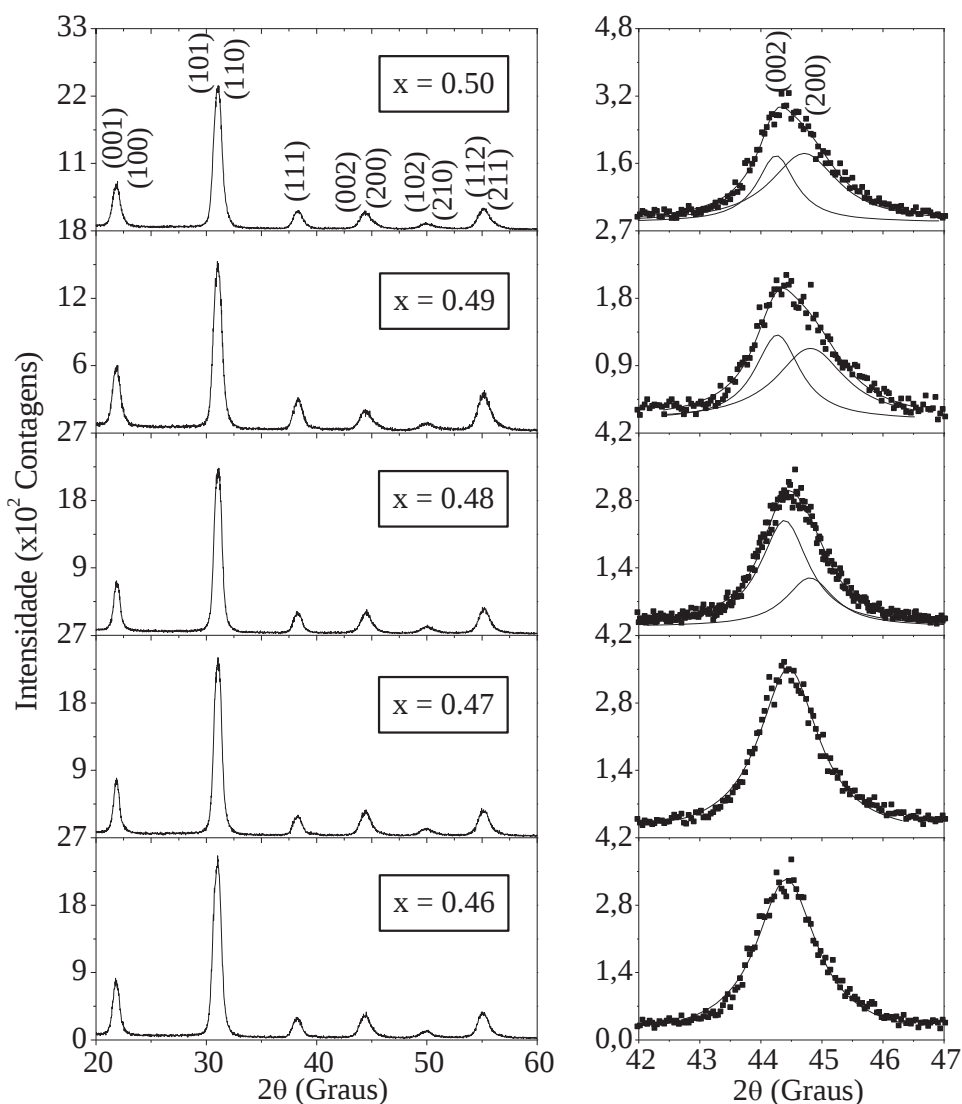
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os parâmetros de rede extraídos dos refinamentos Rietveld para as diferentes espessuras possibilitaram o cálculo do strain médio. Este cálculo é realizado a partir do parâmetro de rede do filme (a_{film}) obtido para as diferentes espessuras, de acordo com $\bar{\mu} = (a_{filme} - a_{bulk})/a_{bulk}$, onde o parâmetro de rede $a_{bulk}=4,0303\text{\AA}$ já é conhecido na literatura para o PZT50⁹². O comportamento de $\bar{\mu}$ com a espessura pode ser visualizado na figura inserida, na Figura 21-B. Vale ressaltar que o strain médio calculado neste trabalho diz respeito a um *strain* que ocorre no plano ao longo da direção pseudocúbica $\underline{a}$. Desta forma, o resultado expressa uma expansão da rede para os filmes mais finos, que diminui com a espessura, indicando uma relaxação do *strain* ao longo da direção $\underline{a}$ induzida pelo parâmetro de rede do substrato ($a_{sub}=3,970\text{\AA}$). Observações similares do gradiente de stress ao longo do perfil de filmes, em outras perovskitas orientadas, foram reportadas anteriormente^{93,94}. Na sequência do trabalho serão reportadas algumas análises das propriedades piezoelétricas desta sequência de amostras, neste estudo será capaz avaliar e corroborar a presença de um gradiente de stress para os filmes obtidos neste trabalho.

A experiência adquirida com a síntese dos filmes de PZT50 em diferentes espessuras possibilitou a obtenção de filmes em diferentes composições próximas ao contorno de fases. A Figura 22 ilustra os difratogramas de raios-X para os filmes de PZT com diferentes concentrações (x) de Ti. Observa-se nesta sequência que os filmes não possuem orientação preferencial. Embora todos os filmes apresentem oito deposições, com a finalidade de manter as espessuras, ao final há uma pequena variação entre as espessuras dos filmes, consequência da viscosidade das resinas durante o processo de deposição. Segundo as medidas de espessura

aferidas através da seção transversal dos filmes pela microscopia eletrônica de varredura, obteve-se espessuras da ordem de 700 nm a 800 nm para as diferentes composições. Tomando como referência a intensidade do pico centrado em torno de 31° observa-se um comportamento praticamente constante das intensidades com valores entre 2320 e 2450 contagens, com exceção do PZT49 que apresentou uma intensidade de 1510 contagens.

Figura 22 – Perfis de difração de raios-X para os filmes com diferentes composições sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) com pirólise em 300°C por 30 minutos e cristalização a 700°C por 1 hora.

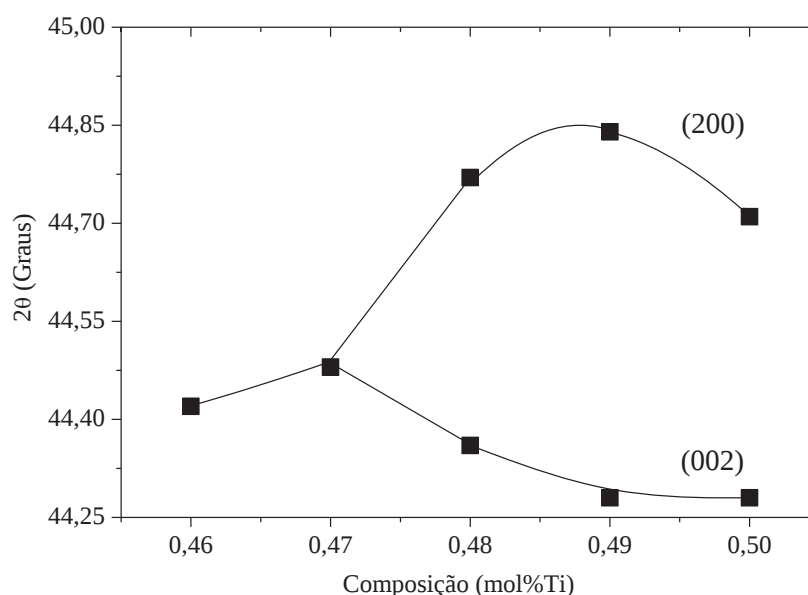


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Embora os padrões de difração da Figura 22 sejam quase idênticos, uma análise mais criteriosa do perfil dos picos (002) e (200) revelam uma assimetria nos picos para composições ricas em titânio. Esta assimetria nos picos é uma característica marcante de uma estrutura tetragonal, com a abertura dos picos (002) e (200)⁶⁸. Evidentemente a abertura destes

picos evidenciada neste trabalho possui limitações de acordo com a técnica utilizada. A utilização de um feixe de raios-X mais coerente com maior fluxo de fótons pode ajudar no detalhamento da estrutura cristalina dos filmes. Entretanto, ajustes com Lorentzianas auxiliaram na interpretação da assimetria dos picos (002) e (200), como ser visualizado a direita da Figura 22. A decomposição do pico observado em duas Lorentzianas para as composições PZT48, PZT49 e PZT50 ajustaram-se muito bem ao padrão observado, já para as composições PZT46 e PZT47 somente uma Lorentziana foi utilizada para os ajustes, uma vez que a assimetria dos picos diminui à medida que se diminui a concentração de titânio. O resumo das posições de difração decompostas a partir de ajustes com Lorentzianas pode ser observado na Figura 23. De acordo com os ajustes realizados a abertura do pico (200) fica clara a partir da composição para $x=0,48$ de titânio. Uma análise mais detalhada da estrutura destes filmes será realizada na sequência dos trabalhos com o espalhamento Raman, uma técnica de curto alcance que permitirá complementar os estudos relativos à transição de fases induzida pela composição a temperatura ambiente nos filmes finos obtidos neste trabalho.

Figura 23 – Resumo da posição difratada (2θ) para os planos (002) e (200) em função da composição dos filmes, obtidos a partir Figura 22 com ajustes com Lorentzianas. A linha é somente uma guia para os olhos.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

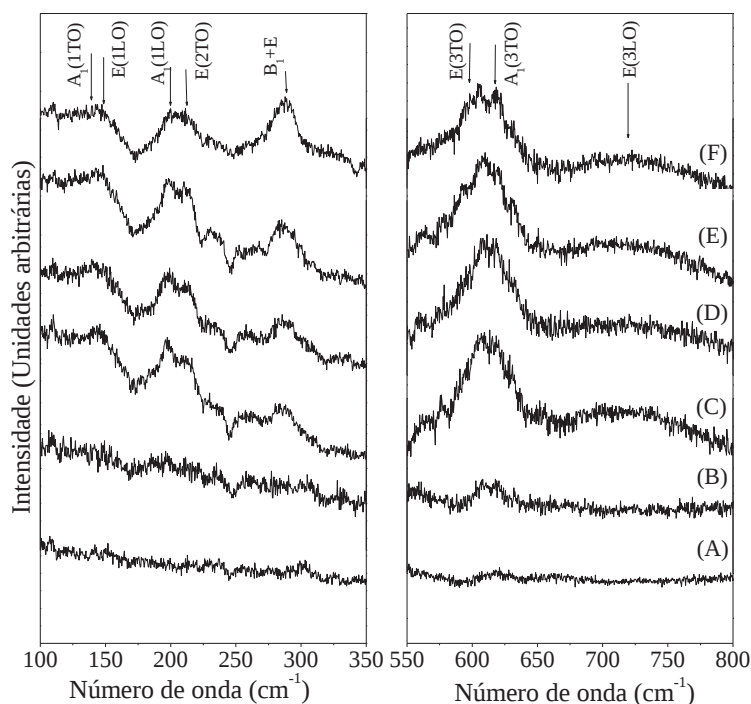
Os resultados estruturais apresentados mostram a evolução do trabalho, as dificuldades superadas para contornar a presença da fase pirocloro nos filmes de PZT50 e os esforços para a obtenção de boas amostras. O mapeamento da estrutura cristalina ao longo da espessura dos filmes foi realizado com uma técnica de longo alcance, de acordo com as limitações

encontradas pela técnica empregada. A avaliação do stress/strain residual em torno da interface filme-substrato, a correlação destes resultados com os demais resultados que seguirão nas próximas seções deverão compor uma análise integrada dos resultados para a compreensão da fenomenologia associada aos filmes finos ferroelétricos. A seguir será apresentada uma seção com os resultados estruturais realizados com o espalhamento Raman.

4.2.2 Resultados de espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho como técnica complementar para o estudo da estrutura dos filmes de PZT50. A Figura 24 ilustra os resultados iniciais obtidos por espectroscopia Raman para filmes de PZT50 em função da espessura, tratada aqui em termos do número de deposições. Estes filmes foram depositados sobre substratos de Si(100) e preparados com 2 mol% de excesso de PbO, pirólise a 400°C/6h e cristalização a 700°C por 1 hora. O substrato possui uma banda intensa em torno de 520 cm^{-1} , e por esta razão a figura foi organizada de forma a apresentar somente as bandas do PZT.

Figura 24 – Espectros Raman dos filmes de PZT50 com 2 mol% de excesso de PbO cristalizados a 700°C por 1 hora sobre substratos de Si(100), preparados com 2 deposições (A), 4 deposições (B), 6 deposições (C), 8 deposições (D), 10 deposições (E), 12 deposições (F).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Em concordância com os resultados obtidos por difração de raios-X (ver Figura 9-D) os modos Raman também diminuem de intensidade com a redução da espessura dos filmes. Assim, para amostras obtidas com 6 a 12 deposições observa-se claramente a contribuição dos modos ativos entre 100 e 300 cm^{-1} . A presença do modo $A_1(3\text{TO})$, localizado em torno de 610 cm^{-1} , para o filme com 4 deposições (Figura 24-C) é um indicativo que a fase cristalina do PZT ainda está presente neste filme. Por outro lado, os modos ativos entre 100 e 300 cm^{-1} desaparecem completamente para filmes com espessuras menores do que 4 deposições. O filme com 2 deposições (Figura 24-A) não apresenta, de modo evidente, a contribuição dos modos Raman no intervalo medido. O resultado de difração de raios-X para o filme com 2 deposições (Figura 9-D) indica haver somente a presença da fase pirocloro. Entretanto, afirmar que existe um modo em torno de 610 cm^{-1} para a mesma amostra não seria prudente. Neste momento é instrutivo dizer que uma medida mais elaborada traria maiores informações a respeito da sequência de filmes medida.

A identificação da fase pirocloro nos resultados de difração de raios-X para o filme PZT50, com 2mol% de excesso de PbO, com 2 deposições levaria a crer que o espectro Raman apresentado na Figura 24-A deveria possuir contribuições da fase pirocloro. Agrawal e colaboradores⁹⁵ afirmam ter observado a formação da fase pirocloro em filmes finos de PZT depositados sobre substratos de quartzo. Neste trabalho, os autores reportam que o espectro Raman desta fase é caracterizado por um pico acentuado em torno de 145 cm^{-1} . Segundo Bersani e colaboradores⁹⁶, que também observaram a formação da fase pirocloro ($\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-x}$) durante a síntese de pós de PbTiO_3 , o espectro Raman da fase pirocloro possui características similares a família dos pironiobatos ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), pelas similaridades entre a simetria cristalina, grupo espacial. Segundo estes autores, os espectros Raman também possuem a mesma natureza com um modo centrado em 145 cm^{-1} . Entretanto, como citado anteriormente não há evidências suficientes que possam elucidar o fato da presença da fase pirocloro para o filme com 2 deposições. Por outro lado, os filmes mais espessos apresentam modos evidentes entre 100 e 300 cm^{-1} , com a presença do modo $E(1\text{LO}) \approx 147 \text{ cm}^{-1}$ referente a fase perovskita que não deixa claro a identificação dos modos da fase pirocloro. Entretanto, faz-se necessário uma análise mais detalhada com o espalhamento Raman a respeito da fase pirocloro.

Um estudo do mapeamento dos modos Raman em duas dimensões foi realizado para o filme livre de fases pirocloro, na composição PZT50 depositado sobre substrato de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) com 710 nm de espessura. A Figura 25-A apresenta o mapa Raman x-y da superfície do filme para varreduras em duas dimensões em torno dos modos

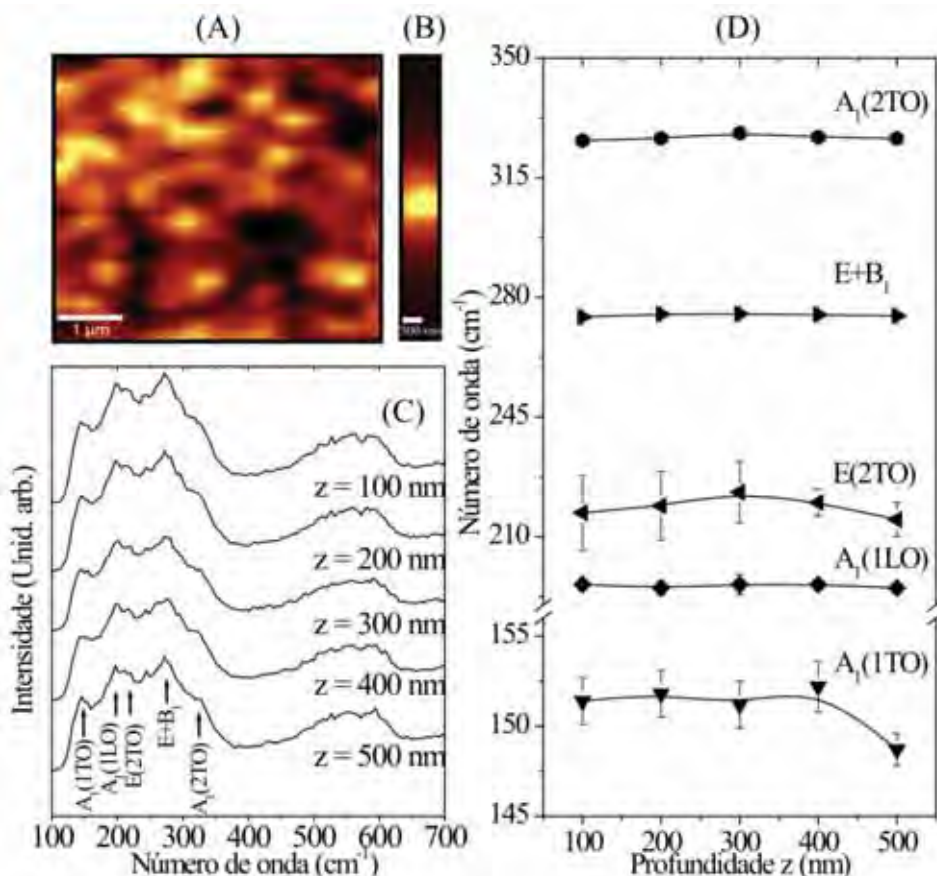
vibracionais localizados entre 120 e 400 cm^{-1} . Para a construção da topografia do filme o mapa x-y foi construído coletando 1080 espectros Raman com um passo de 300 nm em ambas as direções x e y. A posição de cada pico Raman foi identificada usando o centro de massa do pico dado pela equação $\sum_i(I_i\omega_i)/\sum_i(I_i)$, onde ω_i e I_i representam o número de onda e a intensidade do sinal Raman na posição x-y. Os pontos claros na figura representam os modos mais intensos e os pontos escuros os modos de menor intensidade. Assim, o mapa x-y apresentado na Figura 25-A é uma representação da topografia do filme montada com base nos espectros Raman.

A Figura 25-B apresenta o mapa Raman x-z, em profundidade, em torno dos modos vibracionais localizados entre 120 e 400 cm^{-1} . A região mais clara no mapa x-z refere-se à espessura do filme. Comparando as escalas vê-se que a espessura medida neste mapa apresenta um valor entre 0,5 e 1 μm , concordando, dentro das limitações da técnica que não foi concebida para medir espessura, com o valor de 710 nm obtido pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, conforme será apresentado adiante. A homogeneidade observada na região mais clara do mapa x-z reflete a homogeneidade estrutural do filme, sugerindo uma densidade uniforme ao longo do volume do filme.

A Figura 25-C apresenta os espectros Raman do filme PZT50 coletados com o foco do laser a diferentes profundidades (z) pelo volume do filme entre 100 e 500 nm. O objetivo desta análise foi verificar a possível presença de gradientes de stress pelo volume do filme, posto que o processamento dos filmes envolve várias etapas de deposições de polímero e tratamentos térmicos para a remoção de material orgânico (pirólise). Uma rápida inspeção dos espectros Raman apresentados na Figura 25-A permite antecipar que não há mudanças perceptíveis na forma dos espectros dos modos vibracionais $A_1(1\text{LO})$, $E(2\text{TO})$, $E+B_1$ e $A_1(2\text{TO})$ indicados na figura. Tomando como referência o trabalho de Souza Filho e colaboradores⁹⁷ foi possível confrontar os dados de espectroscopia Raman obtidos em cerâmicas de PZT para composições em torno de CFM com os obtidos neste trabalho para os filmes de PZT50. Os espectros dos filmes de PZT50 com 10 mol% excesso de PbO revelam uma brusca diferença quando comparados aos filmes obtidos com 2 mol% de excesso de PbO. A principal mudança observada nos espectros obtidos em cerâmicas a temperatura ambiente para as diferentes composições do $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ foi com relação ao surgimento do modo $A_1(2\text{TO})$ para composições tetragonais ($x \geq 0,48$). Concordando com a observação no trabalho de Souza Filho⁹⁷ a análise da Figura 26-C revela que todos os espectros possuem o

modo $A_1(2TO)$ tornando assim, uma característica fundamental de que o filme possui uma estrutura tetragonal predominante ao longo da espessura.

Figura 25 – (A) Mapa Raman x-y da superfície do filme PZT50 com 710 nm de espessura, para os modos vibracionais coletados entre 120 e 400 cm^{-1} . (B) Mapeamento x-z da seção transversal do filme. (C) Espectros Raman obtidos em função da profundidade ao longo da espessura do filme. (D) Comportamento dos modos vibracionais indicados em (C) em função da profundidade z .

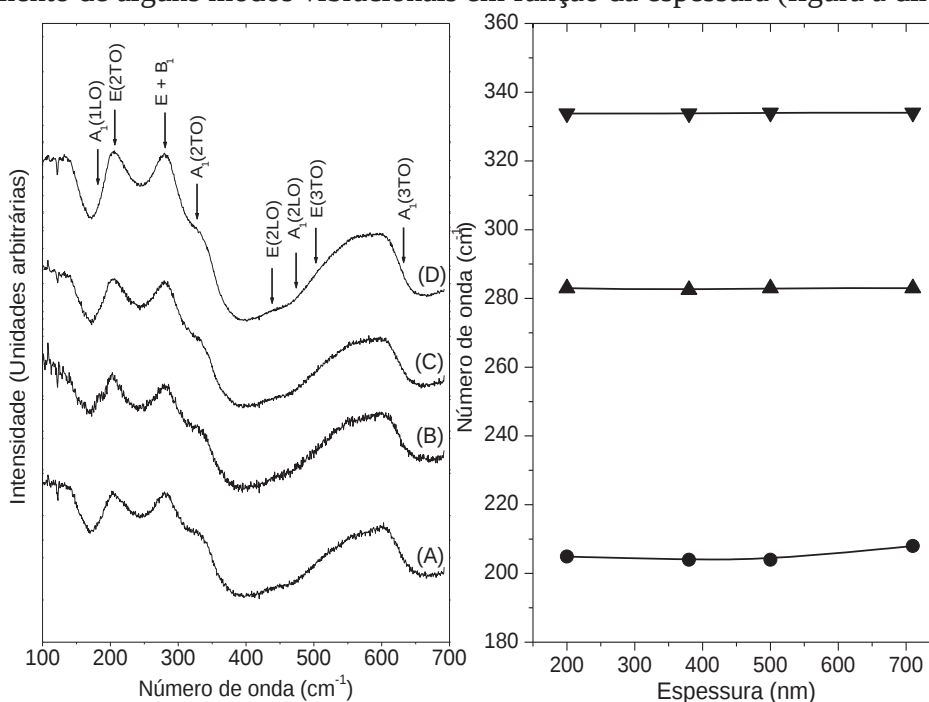


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 25-D apresenta o comportamento dos modos vibracionais $A_1(1LO)$, $E(2TO)$, $E+B_1$ e $A_1(2TO)$ indicados na Figura 25-C em função da posição z , da superfície para na direção do substrato. O número de onda do modo $A_1(2TO)$ localizado em 326 cm^{-1} permanece constante para todas as posições z , indicando que não há mudança estrutural ao longo da espessura do filme. Entretanto, o modo $A_1(1TO)$ localizado em 151 cm^{-1} está associado com interações de longo alcance, e um pequeno desvio para um menor número de onda foi observado para $z=500 \text{ nm}$, uma clara influência do stress residual devido à tendência de orientação (100) na região próxima a interface.

A análise da evolução dos espectros Raman e dos modos vibracionais do PZT para os filmes de PZT50 em função da espessura estão ilustrados na Figura 26. O espectro apresentado para os filmes estão identificados⁹⁸ segundo os modos vibracionais da fase tetragonal do PbTiO_3 . A análise da Figura 26 (esquerda) revela uma similaridade entre os espectros com a presença do modo $A_1(2\text{TO})$ para todas as espessuras, o que indica que todos os filmes possuem uma estrutura tetragonal.

Figura 26 – Espectros Raman dos filmes de PZT50 em função da espessura (figura a esquerda) para as amostras com 200 nm (A), 380 nm (B), 500 nm (C) e 710 nm (D), e comportamento de alguns modos vibracionais em função da espessura (figura a direita).



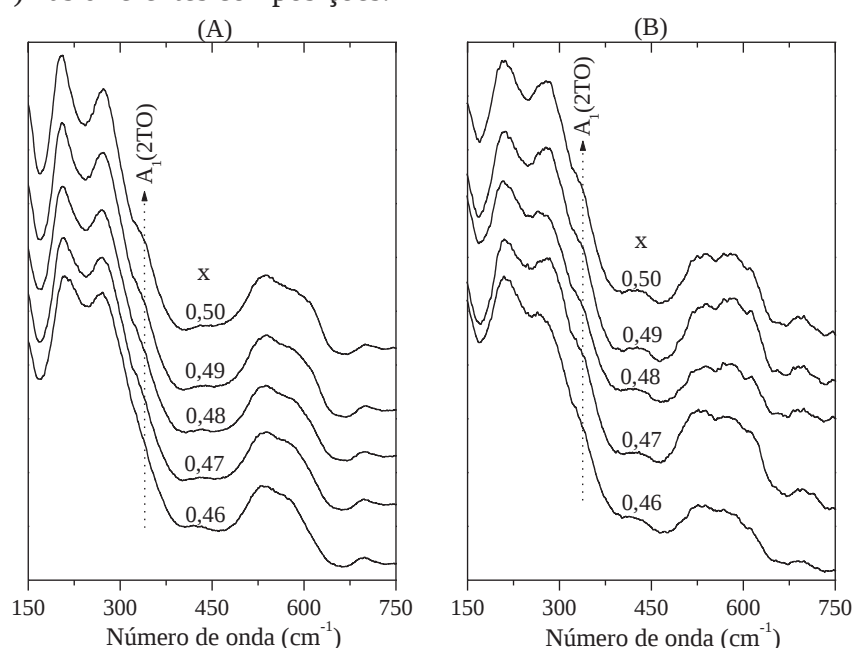
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Uma análise do comportamento dos modos vibracionais $E(2\text{TO})$, $E+B_1$ e $A_1(2\text{TO})$ em função da espessura pode ser visualizado na Figura 26 (direita). A obtenção precisa destes modos foi possível a partir de deconvoluções dos espectros usando funções lorentzianas para representar os modos vibracionais individuais identificados na Figura 26. Contrariando a expectativa inicial, de uma possível alteração nos modos vibracionais devido ao stress residual nos filmes^{99,100}, os modos analisados não apresentaram deslocamentos significativos em função da espessura no intervalo de 200 a 710 nm. Este resultado sugere que dentro do intervalo de espessura estudado o stress residual não desempenha uma influência expressiva na alteração dos modos vibracionais dos filmes de PZT50. Acredita-se que a sequência dos

trabalhos, com a obtenção de filmes com espessuras menores, traga resultados que permitam avaliar a influência do stress residual na estrutura dos filmes.

A Figura 27 ilustra os espectros Raman para os precursores utilizados na produção dos filmes assim como os espectros obtidos para os filmes de PZT nas diferentes composições. Inicialmente, na Figura 27-A é ilustrado os espectros Raman obtidos com os pós calcinados de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ para as diferentes composições ($0,46 \leq x \leq 0,50$) em torno do CFM, coletados a temperatura ambiente. Os resultados expressos para os pós calcinados estão de acordo com resultados anteriores obtidos por outros autores. As composições tetragonais estão na parte superior da Figura, e mostram as pequenas diferenças entre os espectros Raman para as composições romboédricas que se encontram na parte inferior da Figura. A principal diferença a ser notada é com relação aos modos localizados com números de onda intermediários entre 150 e 400 cm^{-1} ; onde os pós com estruturas tetragonais possuem três picos bem definidos, enquanto os pós com estrutura romboédrica têm somente duas bandas largas bem características. Novamente o surgimento do modo $A_1(2\text{TO})$ será referenciado como o marcador da fase tetragonal, indicado na Figura por uma seta pontilhada. Apesar das sutis diferenças também pode ser notado uma abertura na forma dos espectros localizados entre 500 e 600 cm^{-1} quando se tende a composições ricas em titânio, a abertura desta banda está relacionada com a fase tetragonal conforme observado por trabalhos recentes¹⁰¹.

Figura 27 – Análise comparativa realizada a temperatura ambiente entre os pós e filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ produzidos no trabalho. Espectros Raman dos pós calcinados (A) e para os filmes finos (B) nas diferentes composições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A análise dos espectros Raman dos pós calcinados na Figura 27-A exemplificam uma transição de fases induzida pela composição a temperatura ambiente. O espectro do PZT47 (com $x=0,47$) apresenta algumas mudanças nas intensidades dos modos Raman $A_1(\text{LO})$ e $E(2\text{TO})$, onde o espectro para esta composição possui propriedades intermediárias do PZT46 (romboédrico) e do PZT48 (tetragonal). Para $x \geq 0,48$ o espectro Raman claramente exibe novas características. Como o aumento da intensidade dos modos $A_1(\text{LO})$ e $E(2\text{TO})$ e o surgimento do modo $A_1(2\text{TO})$. Desta forma, pode-se concluir que a composição para $x=0,46$ é romboédrica, com uma possível característica de uma fase monoclinica para $x=0,47$ e as composições com $x \geq 0,48$ apresentam uma estrutura tetragonal, estas observações estão de acordo com outros trabalhos^{97,101}. Os resultados expressos nesta etapa do trabalho com os pós calcinados concordam com as observações relatadas anteriormente com a difração de raios-X. Uma análise comparativa pode ser realizada entre a diferença dos pós calcinados com os filmes obtidos. Observa-se na Figura 27-B uma semelhança entre os espectros coletados para os pós calcinados e os filmes nas diferentes composições. A intensidade relativa dos modos vibracionais para os espectros dos filmes apresentam menor intensidade quando comparados aos pós calcinados, uma clara influência do efeito do tamanho nas propriedades estruturais do sistema estudado. Novamente se observa o aparecimento do modo $A_1(2\text{TO})$ nos filmes para composições com $x \geq 0,47$. Nota-se nos espectros Raman dos filmes uma mudança na banda localizada entre 450 e 650 cm^{-1} que pode estar associada a efeitos anarmônicos do PZT. Também pode ser notada uma diferença entre as bandas localizada entre 450 e 650 cm^{-1} nos espectros para a composição PZT50 da Figura 27-B com a Figura 26 esta mudança nos espectros pode estar associada a uma diferença na energia de excitação do laser, em que foram utilizados um laser com $\lambda=785 \text{ nm}$ ($E=1,58 \text{ eV}$) e $\lambda=532 \text{ nm}$ ($E=2,33 \text{ eV}$) para a obtenção dos espectros na Figura 27-B e Figura 26 respectivamente. Trabalhos da literatura explicam este comportamento observado para as diferentes energias de excitação. Rouquette e colaboradores¹⁰² mostram que há um vínculo entre as energias de excitação utilizadas com a luminescência observada em 2,0 eV para filmes e cerâmicas¹⁰³ de $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. De forma que o comprimento de onda do laser pode estar próximo à excitação de ressonância dos fônons do PZT. Evidentemente ainda não está claro o comportamento desta banda obtida para os filmes. Em filmes finos o tamanho de grãos e stress pode afetar no deslocamento dos modos Raman^{99,104}. Experimentos¹⁰⁴ têm revelado que o número de onda do modo $A_1(3\text{TO})$ localizado por volta de 590 cm^{-1} desloca cerca de 2 cm^{-1} para tamanhos de grãos maiores do que 17 nm, enquanto, para outros trabalhos⁹⁹ com tamanhos de grãos da ordem de 24 nm, o deslocamento pode ser ainda maior, no entanto, os autores atribuem este efeito ao stress

imposto pelo substrato. Enfim, a influência dos parâmetros estruturais, microestruturais e de interface sobre o deslocamento Raman ainda não está claro na literatura.

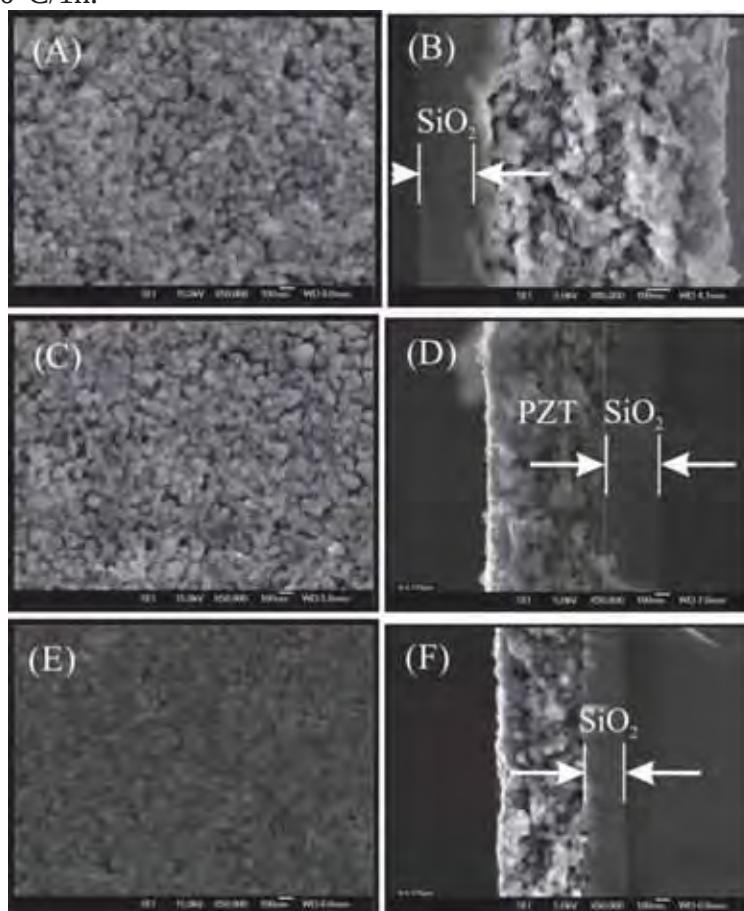
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS FILMES DE PZT

Nesta seção os resultados obtidos para a morfologia dos filmes de PZT, depositados sobre substratos de Si(100) e Pt/Ti/SiO₂/Si(100) cristalizados a 700°C por 1 hora, serão apresentados em termos de caracterizações realizadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA).

A Figura 28 ilustra as micrografias da superfície e da seção transversal dos filmes de PZT50 obtidos com 12, 10 e 8 deposições sobre substratos de Si(100). As micrografias da seção transversal dos filmes revelaram uma camada de óxido de silício (SiO₂) entre o filme depositado e o substrato de silício. A micrografia do filme com 12 deposições revelou uma microestrutura porosa, como pode ser observada através das imagens de topografia na Figura 28-A, e da seção transversal do filme na Figura 28-B. A microestrutura observada na amostra com 12 deposições pode ser devido à grande quantidade de polímero agregado ao material. Acredita-se que o fato observado neste estágio é que a microestrutura do filme poderia ser mais compacta se o tratamento térmico entre as deposições fossem mais prolongados. O filme produzido com 10 deposições ainda não está completamente livre de porosidade, porém a microestrutura é ligeiramente melhor quando comparado ao filme com 12 deposições mais espesso. A topografia na Figura 28-E, para o filme obtido com 8 deposições, também apresenta uma microestrutura relativamente porosa. Entretanto, a seção transversal da Figura 28-F revelou um crescimento granular com menos poros do que os filmes obtidos com 12 e 10 deposições. As medidas das seções transversais dos filmes foram realizadas em três pontos distintos na seção clivada e as médias obtidas para os filmes produzidos com 12, 10 e 8 deposições foram da ordem de 937nm, 754nm e 570nm, respectivamente. Os resultados apresentados na Figura 28 possibilitaram estimar o tamanho de grãos das amostras usando um software para a análise das imagens. O tamanho médio dos grãos medidos foram 97±5 nm, 86±3 nm e 91±3 nm, para os filmes com espessuras de 940 nm, 750 nm e 570 nm, respectivamente. Trabalhos contendo microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) atribuem a presença da fase pirocloro com estruturas na forma de “rosetas”^{32,105}. Hsueh e colaboradores¹⁰⁵ discutem a nucleação de grãos com a fase perovskita a partir de matrizes contendo a fase pirocloro com filmes cristalizados entre 550°C e 650°C.

Com as análises das micrografias apresentadas na Figura 28 não foi possível à observação de tais evidências.

Figura 28 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo para os filmes finos de PZT50 com 2 mol% excesso de PbO obtidos sobre Si(100) a diferentes espessuras: Topografia dos filmes finos obtidos com (a) 12 deposições, (c) 10 deposições e (e) 8 deposições. A respectiva seção transversal do filmes com (b) 12 deposições, (d) 10 deposições e (f) 8 deposições. Todos os filmes foram tratados a 400°C/6h e posteriormente cristalizados a 700°C/1h.



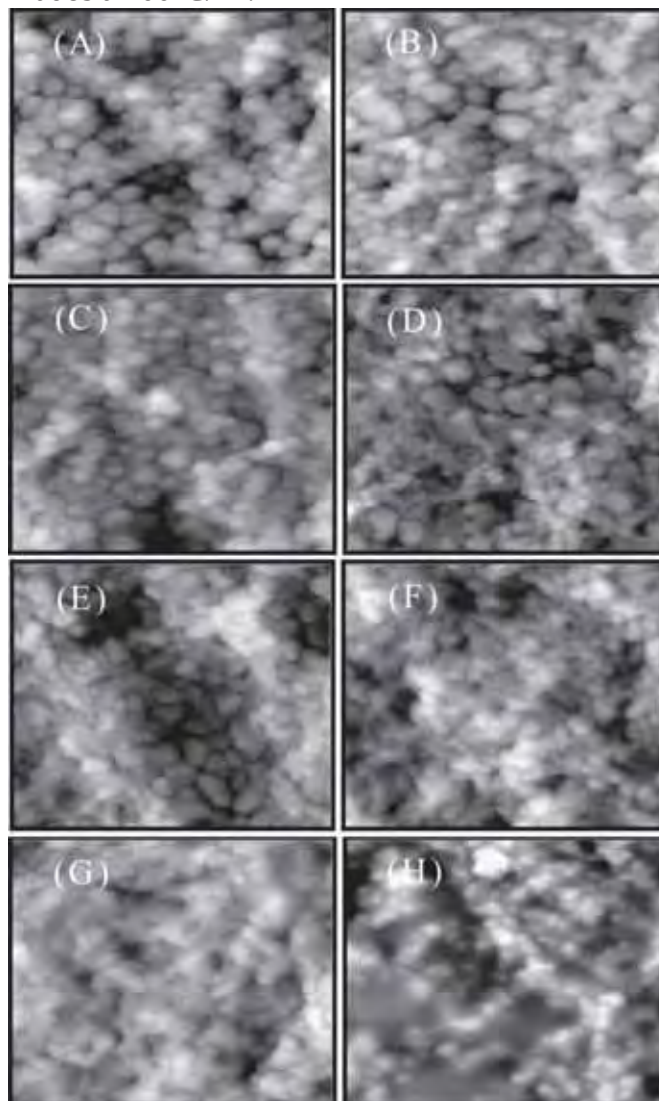
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 29 ilustra imagens de MFA dos filmes de PZT50 preparados com 2 mol% excesso de PbO, sobre substratos de Si(100), tratados termicamente a 400°C/6h para remoção de material orgânico e cristalizados a 700°C/1h, em função do número de deposições. Para uma avaliação preliminar, optou-se por uma discussão em função do número de deposições admitindo-se a interdependência entre número de deposições e a espessura dos filmes. Embora a dependência entre espessura dos filmes e o número de deposições não seja explicitamente conhecida no presente caso, a experiência anterior na preparação de filmes finos de PZT a partir do método químico utilizado permite estabelecer uma dependência praticamente linear entre deposições e espessura para filmes acima de 8 deposições. Observa-

se na Figura 29 que os filmes possuem uma microestrutura relativamente densa, com alguma presença de poros. O contorno de grãos fica mais evidente nas amostras mais espessas, ou seja, nos filmes com maior número de deposições, ao passo que os filmes com menor número de deposições não possuem contorno de grãos bem definidos.

A microscopia de força atômica permitiu avaliar o comportamento da topografia dos filmes com a espessura. Porém, as micrografias dos filmes mais finos, produzidos com 1 a 3 deposições, revelaram uma microestrutura ligeiramente diferente, com grãos muito pequenos e dispersos. Por convenção, regiões mais altas na superfície são representadas em tons claros e vales por tons mais escuros. Lee e colaboradores¹⁰⁶ observaram a formação de estruturas com formas de “rosetas” em filmes finos de PZT com espessuras da ordem de 300nm obtidos através da rota sol-gel. Segundo os autores a formação deste tipo de estrutura está ligada a formação da fase pirocloro que no caso deles se forma dependendo da temperatura de cristalização. Segundo a difração de raios-X dos filmes de PZT obtidas pelos autores uma mistura das fases pirocloro e perovskita é obtida quando os filmes são tratados em forno convencional com temperaturas entre 550°C/0,5h e 650°C/0,5h. Os dados de microscopia de força atômica apresentadas pelos autores revelaram uma estrutura característica da fase pirocloro para estes filmes. Os filmes produzidos no presente trabalho exibem uma mistura de fases pirocloro e perovskita revelada pela técnica de difração de raios-X (ver Figura 9-D). Porém, as micrografias da Figura 29 não revelam a formação da microestrutura característica da fase pirocloro.

Figura 29 – Microscopia de Força Atômica para os filmes de PZT50 com 2 mol% excesso de PbO, preparados sobre substratos de Si(100). Todas as micrografias possuem dimensões de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Nesta figura, as micrografias são apresentadas para: 12 deposições (A), 10 deposições (B), 8 deposições (C), 6 deposições (D), 4 deposições (E), 3 deposições (F), 2 deposições (G) e 1 deposição (H). Todos os filmes foram tratados a $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e posteriormente cristalizados a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A rugosidade média (R_a), que é a média aritmética entre os picos e vales, foi medida a partir das imagens da Figura 29. A rugosidade média foi extraída em cinco regiões diferentes da amostra e posteriormente realizou-se uma média destes valores. Os valores encontrados com a rugosidade média estão entre 10 e 16 nm. Observa-se que para os filmes obtidos com deposições entre 1 e 3 deposições a rugosidade tende a diminuir e após 4 deposições permanece estável por volta de 13 a 14 nm. As caracterizações da morfologia dos filmes de PZT que apresentaram a mistura de fases pirocloro e perovskita produzidos por Lee e colaboradores apresentaram rugosidade média da ordem de 6,7 nm. Enquanto Hong e

colaboradores¹⁰⁷ produziram filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ livres de fases pirocloro depositados sobre $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ utilizando rf sputtering. Os filmes produzidos por Hong possuem espessuras da ordem de 40 a 152 nm com rugosidade média reportada pelos autores através da microscopia de força atômica praticamente inalterada em torno de 1 a 1,5 nm em função do aumento da espessura. Assim, os filmes de PZT produzidos neste trabalho possuem rugosidade maior em relação a aquelas produzidas por sputtering. A diferença no valor observado neste trabalho pode estar associada ao processo de obtenção dos filmes. As análises realizadas conduziram a uma reflexão dos parâmetros adotados para síntese dos filmes de PZT50 que após uma avaliação crítica do método utilizado observou-se a dependência das temperaturas de remoção de orgânicos com os excessos de chumbo.

A Figura 30 apresentada as micrografias dos filmes de PZT50, com 10 mol% de excesso de PbO , depositados sobre substratos de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$, obtidos em função das temperaturas de remoção de materiais orgânicos entre $300^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e $450^\circ\text{C}/0,5\text{h}$. A observação das micrografias apresenta uma camada de platina (Pt) abaixo do filme com espessura da ordem de 100nm. Não foi possível observar detalhes das microestruturas dos filmes através da Figura 30-A e B. Entretanto, para o filme tratado a $300^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ (Figura 30-C) observam-se alguns detalhes da microestrutura, uma análise pode ser realizada nesta etapa com respeito às microestruturas.

Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo para os filmes de PZT50 com 10 mol% de excesso de PbO depositados sobre substratos de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ com tratamentos térmicos realizados a $450^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ (A), $400^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ (B) e $300^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ (C). Todos os filmes foram cristalizados a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Segundo os resultados de difração de raios-X (Figura 12) os filmes processados entre $400^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ e $450^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ possuem a fase pirocloro, enquanto que o difratograma do filme tratado a $300^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ não apresenta a fase pirocloro. A possibilidade de observação de detalhes da microestrutura dos filmes processados com temperaturas entre 450°C e 400°C pode estar aliada a presença da fase pirocloro, que segundo dados da literatura¹⁰⁵ apresenta

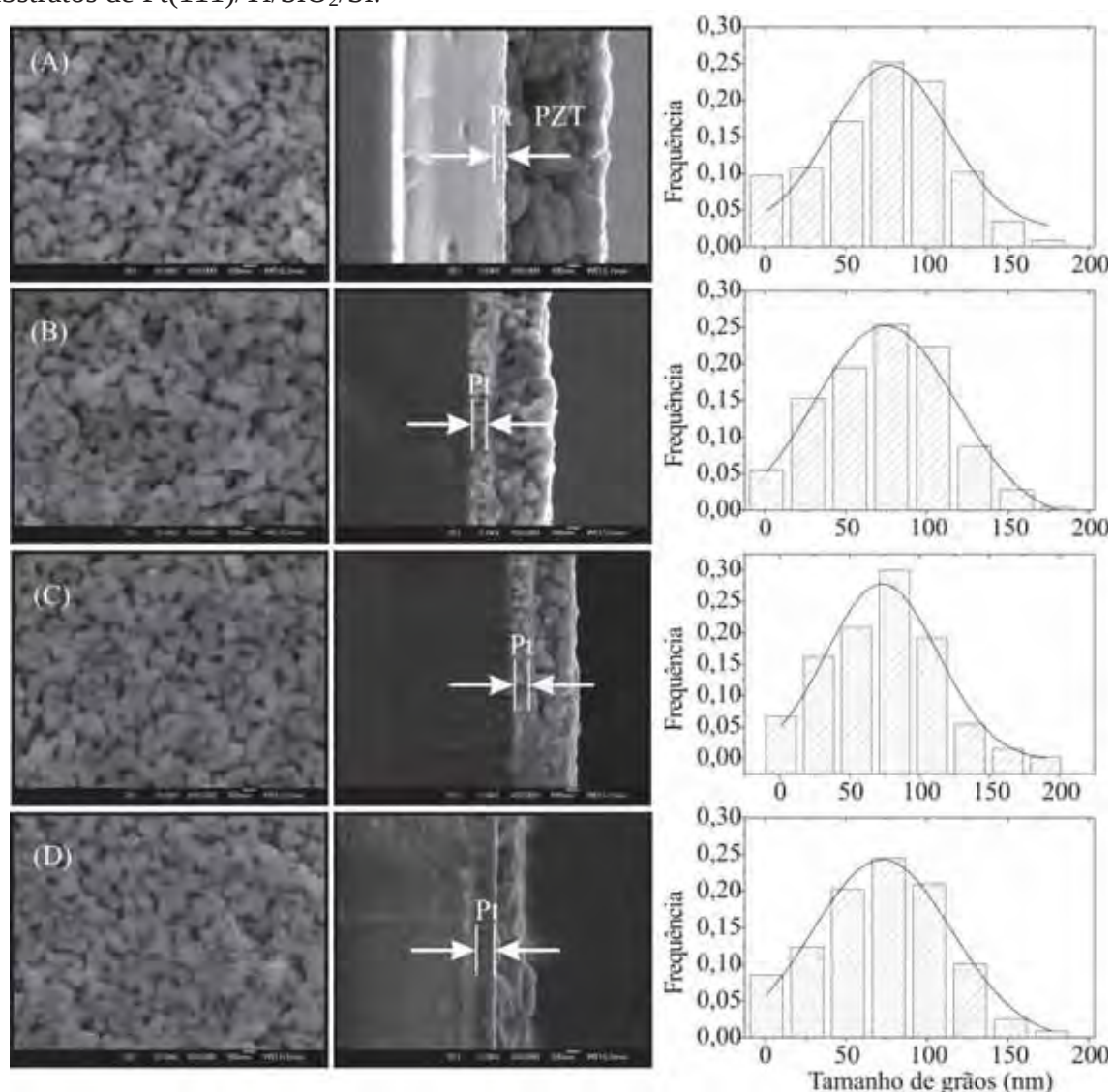
pequenos cristalitos da ordem de 8 a 15nm, no qual estão no limite de resolução do equipamento. Entretanto, foi possível obter as espessuras aproximadas dos filmes, os valores encontrados foram 685nm, 520nm e 575 nm para os filmes tratados a 450°C/0,5h, 400°C/0,5h e 300°C/0,5h, respectivamente.

A investigação da temperatura de remoção de orgânicos tem grande influência sobre a estrutura e microestrutura dos filmes conforme já discutido. Uma análise mais detalhada da observação da superfície dos filmes apresentados na Figura 30 será necessária para uma avaliação da microestrutura e do tamanho de grãos em função das temperaturas de remoção de orgânicos. Estudos mais aprofundados com microscopia eletrônica de varredura deverão ser realizados em trabalhos futuros a fim de verificar a presença da fase pirocloro nestes filmes. Um dos procedimentos que poderá ser adotado é a varredura em linha (conhecido como “*line scan*”), utilizando o sinal gerado a partir de elétrons retroespalhados; este tipo de varredura na região da seção transversal dos filmes poderá trazer informações através da análise qualitativa da quantidade elementos presentes na amostra ao longo do perfil, e assim poder corroborar estas interpretações com os resultados de difração de raios-X obtidos a baixo ângulo. Entretanto, as análises realizadas até o momento indicam que a condição para a obtenção dos filmes livres de fases pirocloro seja de 300°C/0,5h. Neste cenário, adotou-se a condição necessária para obtenção dos filmes de PZT com a estrutura perovskita para produzir os filmes em função da espessura.

A Figura 31 ilustra as micrografias para os filmes de PZT50 com 10 mol% de excesso de PbO, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) tratados a 300°C/0,5h com posterior cristalização em 700°C/1h, em função do número de deposições. As micrografias são apresentadas em termos da topografia e da seção transversal dos filmes, onde é possível observar um crescimento granular de todos os filmes. Até o momento, a medida de tamanho de grão não foi possível por falta de software para tal finalidade, porém, esforços estão sendo realizados para que se obtenha o maior número de informações possíveis a partir das micrografias apresentadas. No entanto, foi possível observar detalhes da microestrutura dos filmes através da seção transversal. Comparando os resultados obtidos entre os filmes da Figura 28 com os filmes da Figura 31, nota-se grande diferença entre ambas as microestruturas, como o contorno de grãos mais definidos para os filmes livres de fases pirocloro. Na sequência, as espessuras foram avaliadas a partir da observação da seção transversal dos filmes. Os filmes de PZT50 apresentaram espessuras aproximadas de 710 nm, 500 nm, 380 nm e 200 nm. Observa-se uma evolução quase linear de 100nm a cada deposição, no entanto, a espessura do filme varia de acordo com a viscosidade da resina

utilizada durante o procedimento de deposição. Embora o método tenha mostrado nesta etapa do trabalho um limite de 100 nm para cada deposição, estratégias, como a diminuição da viscosidade e o aumento da concentração metal/polímero na resina, poderão ser adotadas em trabalhos posteriores para a obtenção de filmes com espessuras abaixo de 100 nm.

Figura 31 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes com diferentes espessuras, seguindo no sentido horizontal as respectivas imagens dos grãos nos filmes, a seção transversal e uma análise da distribuição do tamanho de grãos com espessuras de (A) 710 nm, (B) 500 nm, (C) 380 nm e (D) 200nm para os filmes de PZT50 depositados sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si.

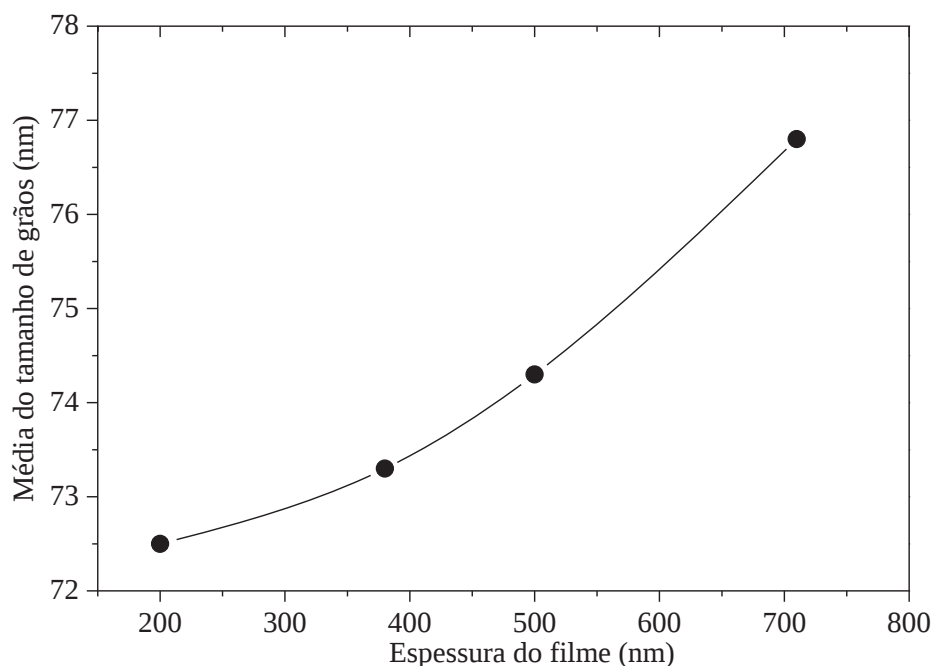


Fonte: Elaboração do próprio autor.

As micrografias da Figura 31 possibilitou estimar o tamanho médio de grãos dos filmes em função da espessura, conforme a Figura 32. Os resultados indicam que a média do tamanho de grãos aumenta quando a espessura do filme aumenta. Este comportamento está de acordo com relatos anteriores para filmes de PZT obtidos por método químico, estes relatos

apontam que o aumento do tamanho de grãos está associado ao processo de pirólise e a temperatura de cristalização do filme^{108,109}. Além do processo de pirólise outra influência relatada na literatura é o tipo de substrato escolhido¹⁰⁹. Alguns trabalhos apontam a possibilidade de que o comportamento para o tamanho de grãos afete as propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas nos filmes¹⁰⁸. No entanto, o crescimento de grãos parece estar mais intimamente ligado ao processo de obtenção dos filmes desde que cada método, seja ele físico ou químico, possui uma particularidade para obtenção do tamanho de grãos. A seguir será apresentado as caracterizações envolvendo a Microscopia de Força Atômica (MFA) para estes filmes com diferentes espessuras e composições.

Figura 32 – Comportamento da média do tamanho de grãos em função da espessura para os filmes de PZT50.



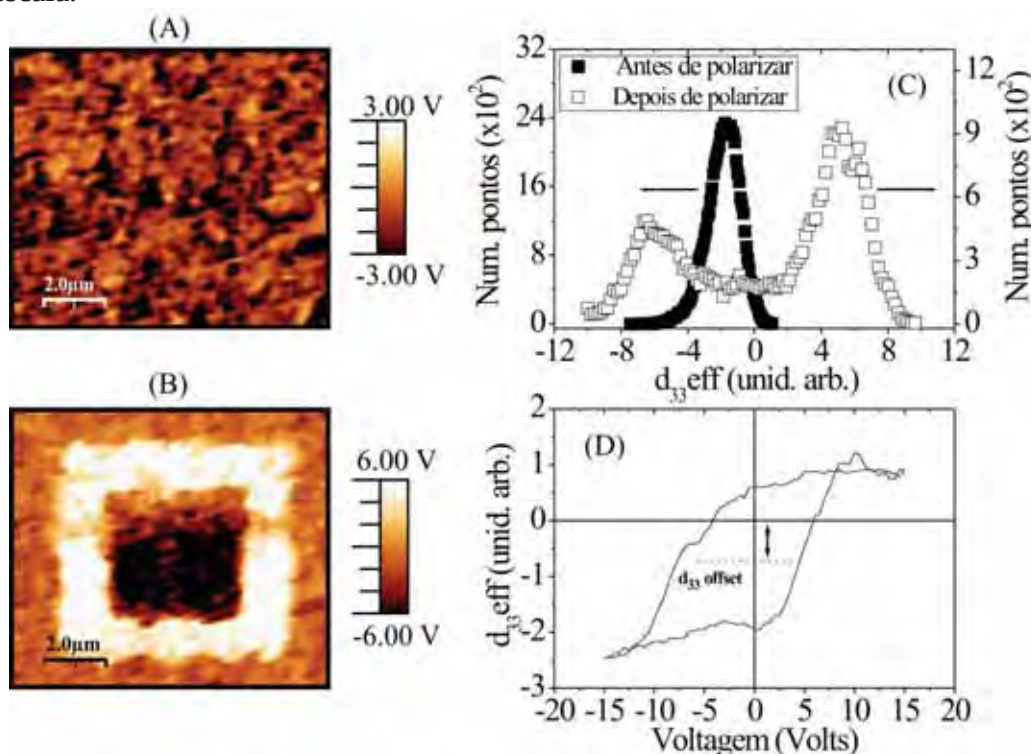
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Apesar da proposição recente de modelos teóricos^{43,110,111} para explicar os mecanismos que explicam a auto-polarização em filmes ferroelétricos, a sua verdadeira natureza é ainda objeto de estudo, discussão e controvérsia. Esses diferentes modelos não explicam de forma contundente, por exemplo, a existência de um estado de auto-polarização observado em um filme de PZT50 sem orientação preferencial com espessura de 710 nm. A Figura 33 resume alguns resultados obtidos pela técnica de microscopia de força atômica no modo piezoresposta para um filme de PZT. A piezoresposta revela a predominância de domínios negativos (contrastes escuros, com vetor de polarização voltado para o bulk do filme) sobre os

domínios positivos (áreas brilhantes). Este comportamento conduz a um deslocamento do máximo da distribuição piezoelétrica (histogramas) para o lado negativo na Figura 33-C. Estes dados foram comparados com os resultados adquiridos depois da polarização na mesma área com voltagens positivas e negativas (Figura 33-B). A Figura 33-C compara a distribuição do sinal de piezoresposta do filme PZT antes e depois de polarizar. A presença de apenas um pico deslocado para valores negativos de d_{33} para o filme virgem é um indicativo da auto-polarização no filme estudado, conforme Figura 33-C. Os dois picos observados depois de polarizar estão associados aos estados polares de um material ferroelétrico (veja Figura 33-D). Depois de polarizar o pico negativo está mais deslocado na direção negativa quando comparado ao pico positivo, concordando com suposições anteriores da existência de um campo elétrico interno. A curva de histerese em nano escala pode ser visualizada na Figura 33-D, este comportamento fornece uma assinatura da mudança de orientação do material ferroelétrico. Os valores de d_{33} e os campos coercitivos são similares a outros relatos¹¹². Novamente, a curva de histerese foi ligeiramente assimétrica refletindo a auto-polarização em questão. Este resultado causou surpresa porque os modelos correntes na literatura não prevêem a manifestação do fenômeno da auto-polarização para um filme fino desprovido de orientação preferencial. Uma análise da estrutura cristalina do filme ao longo da sua espessura (~710 nm), conduzida pela técnica de difração de raios-X a baixo ângulo com valores fixos de θ , permitiu verificar uma tendência de orientação ao longo do plano (100) próximo da interface filme-substrato, conforme ilustrado na Figura 17. Este resultado sugere a orientação parcial dos domínios ferroelétricos próximo à interface filme-substrato como uma possível causa para a auto-polarização do filme e oferece indicativos que as investigações sejam conduzidas considerando a inter-relação da estrutura com a auto-polarização, mapeada ao longo da espessura dos filmes, via efeito flexoeelétrico. O resultado da Figura 33 sugere ainda que outros fatores além daqueles destacados nos parágrafos anteriores, intrinsecamente relacionados com o método de preparação dos filmes, podem contribuir para a auto-polarização em filmes finos ferroelétricos. Isso explicaria os diferentes resultados observados para filmes finos preparados por diferentes técnicas. Embora tenha sido proposto uma explicação qualitativa para a auto-polarização observada nos filmes de PZT sem orientação preferencial com base na orientação parcial dos domínios ferroelétricos em torno da interface filme-substrato ainda faltam elementos qualitativos que validem essa hipótese. Acredita-se que um estudo minucioso em função da espessura dos filmes, da orientação preferencial e de diferentes composições forneça elementos que permitam validar ou não a proposta de orientação parcial dos domínios em torno da interface filme-substrato. A seguir são

apresentados os resultados contendo filmes de PZT50 nas diferentes espessuras, com o intuito de verificar a manifestação da auto-polarização quando a espessura dos filmes diminui.

Figura 33 – Resultados obtidos pela técnica de microscopia de força atômica no modo piezoresposta para um filme de PZT. (A) antes e (B) depois de polarizar o filme e (C) as distribuições dos sinais piezoelétricos antes e depois de polarizar e (D) a histerese local em nano escala.



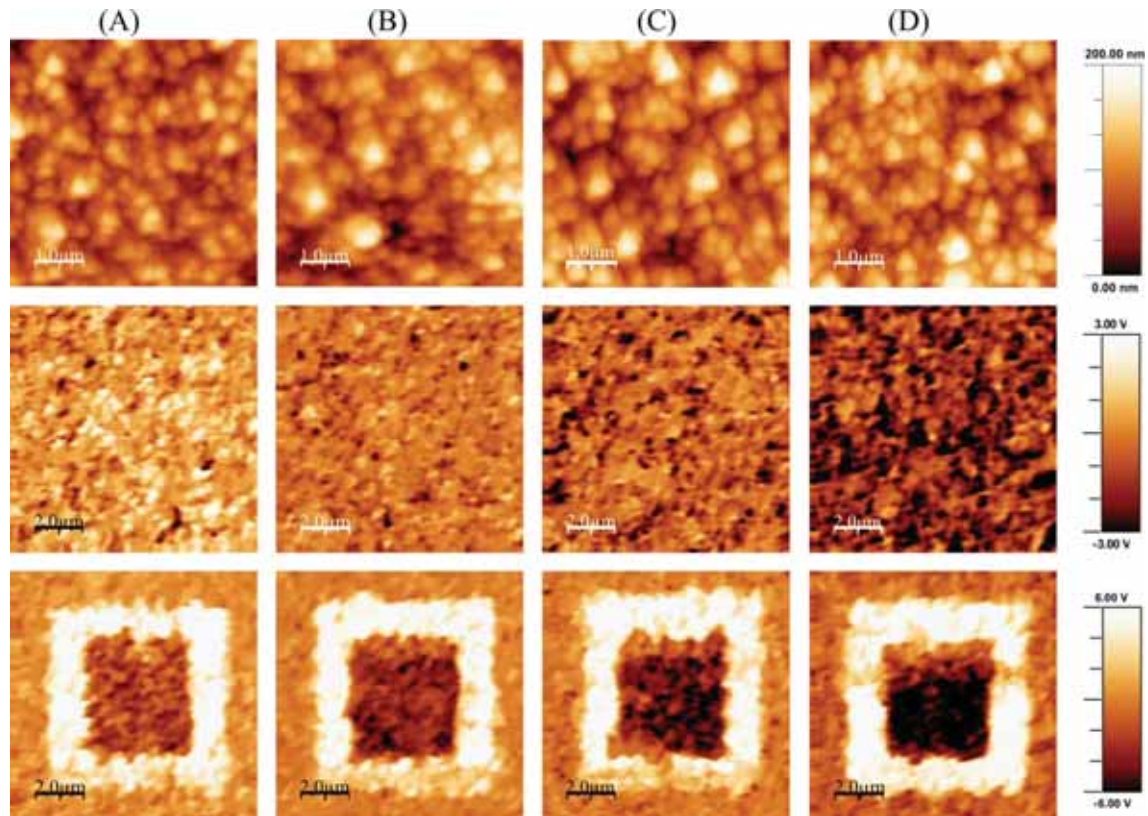
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 34 na parte superior ilustra as imagens obtidas a partir da MFA dos filmes de PZT50 com 10 mol% de excesso de PbO, tratados a 300°C/0,5h cristalizados a 700°C/1h, depositados sobre substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) em função do número de deposições e consequentemente da espessura. Observa-se uma microestrutura relativamente densa com a presença de alguns poros. Entretanto, mesmo no filme com 2 deposições é possível ver detalhes da microestrutura, fato que não foi observado anteriormente com os filmes apresentados na Figura 29 para os filmes mais finos. A rugosidade média desta sequência de filmes ficou em torno de 31 nm para os filmes com 8 a 4 deposições e em torno de 24 nm para o filme com 2 deposições. O valor de rugosidade observado nesta sequência de filmes foi maior quando comparado aos filmes que continham a fase pirocloro na Figura 29. A rugosidade do filme pode estar associada à temperatura de remoção de orgânicos que no caso dos filmes apresentados anteriormente (Figura 29) foram tratados a 400°C/6h e nesta

sequência (Figura 34) a temperatura de remoção foi de 300°C/0,5h. Testes serão realizados para verificar a influência do tempo de remoção de orgânicos na estrutura e microestrutura dos filmes. Acredita-se que um tempo maior de remoção de orgânicos poderá produzir filmes menos rugosos, entretanto, esta hipótese só poderá ser verificada após a síntese e caracterização da estrutura e microestrutura. A avaliação da morfologia dos filmes em função da espessura na Figura 34 tornou possível a avaliação de parâmetros como rugosidade dos filmes, que apesar de não apresentarem a fase pirocloro, apresentaram altos valores quando comparados aos padrões da literatura. Entretanto, uma análise resposta piezoelétrica foi realizada para esta sequência de filmes.

Procedendo a análise da piezoresposta para os filmes PZT50 foram obtidas as análises dos filmes com diferentes espessuras utilizando a técnica MFA. A Figura 34 ilustra a imagem da resposta piezoelétrica dos filmes de PZT50 antes (imagens do meio) e após a polarização (imagens na parte inferior) dos filmes com um campo elétrico DC. Domínios com a orientação da polarização opostas são distinguíveis pelos diferentes contrastes na imagem da resposta piezoelétrica do material¹¹³. Observa-se uma tendência das imagens antes de polarizar a um contraste escuro com o aumento da espessura dos filmes. Comportamento semelhante também é notado nas imagens da piezoresposta após a polarização com campo elétrico. No entanto, uma clara observação do comportamento de domínios pode ser examinada minuciosamente através da distribuição dos sinais piezoelétricos.

Figura 34 – Imagens de Microscopia de Força Atômica em duas dimensões (superior) e a resposta piezoelétrica antes de polarizar (meio) e depois de polarizar (inferior) com um campo elétrico DC para os filmes de PZT50 preparados com diferentes espessuras 200 nm (A), 380 nm (B), 500 nm (C) e 710 nm (C) sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100).

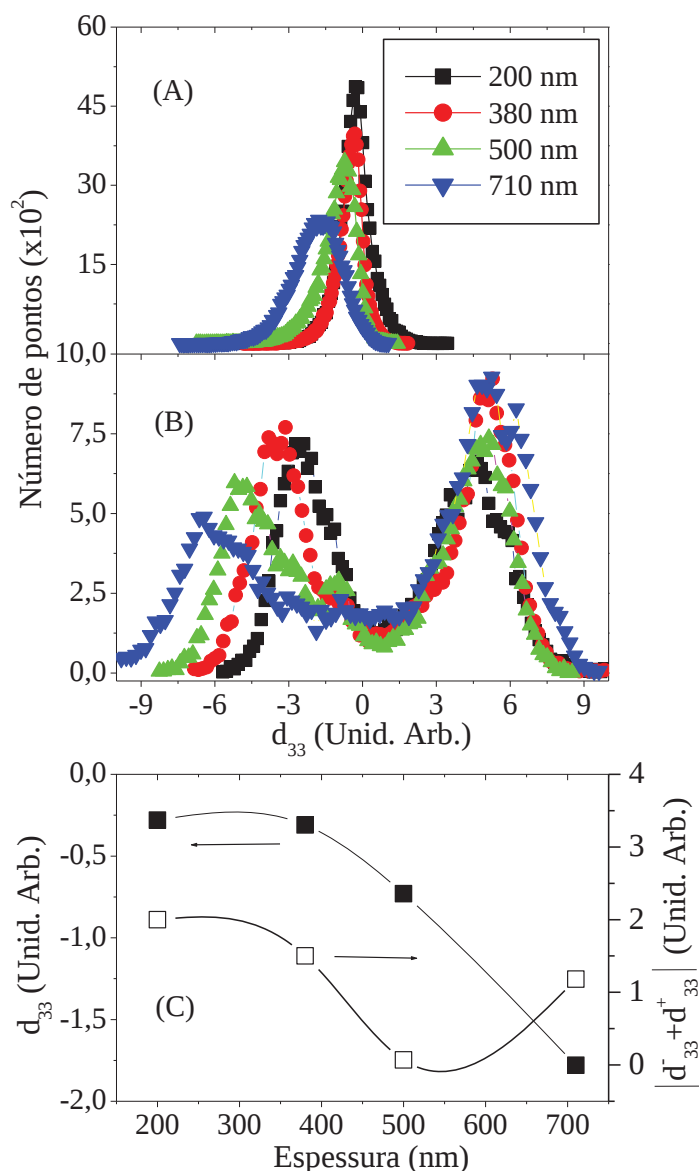


Fonte: Elaboração do próprio autor.

As distribuições dos sinais piezoelétricos podem ser tratadas como a superposição de três contribuições: duas da fase polar, com picos em valores negativos e positivos de d_{33} , e uma fase não polar, com máximo de d_{33} próximos à zero^{113,114}. A Figura 35 mostra as correspondentes distribuições dos sinais piezoelétricos a partir da Figura 34. Observa-se que antes dos filmes serem polarizados apresentam somente um ponto de máximo para a distribuição dos sinais piezoelétricos, como ilustrado na Figura 35-A. Ainda é pertinente a observação de que antes de polarizar o filme, a distribuição de sinais apresentou um ponto de máximo, e este máximo desloca para maiores valores negativo de d_{33} , quando a espessura dos filmes aumenta, conforme se observa na Figura 35-C. Este comportamento está relacionado aos tons escuros presente nas imagens da piezoresposta quando a espessura aumenta. Por outro lado, observa-se na distribuição de sinais após a polarização que os máximos, positivo e negativo, também estão deslocados, principalmente na parte negativa. Este comportamento está descrito na Figura 35-C com o valor módulo da diferença entre os valores negativo (d_{33}^-) e positivo (d_{33}^+), que torna claro uma falta de simetria com relação aos picos centrados em

zero, em conformidade com suposições anteriores da existência de um campo elétrico interno devido a auto-polarização dos filmes para a composição estudada.

Figura 35 – Distribuição do sinal piezoelétrico dos filmes PZT50 com diferentes espessuras. (A) Antes de polarizar, (B) Após polarizar com campo elétrico DC. (C) Comportamento do máximo d_{33} antes de polarizar (quadrados preenchidos) e o módulo da diferença dos valores máximos de d_{33} após polarizar com campo elétrico DC (quadrados vazios) em função da espessura para os filmes de PZT50.

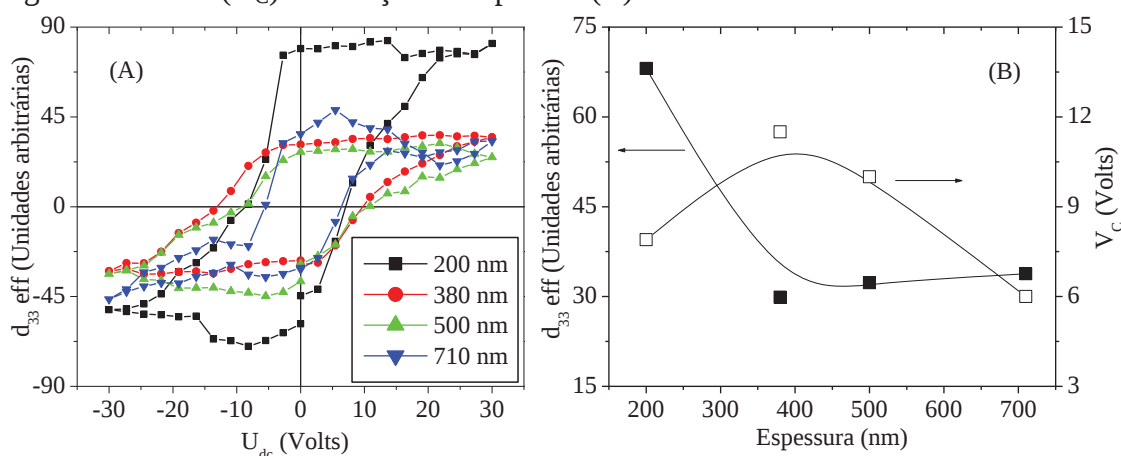


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A piezoresposta local da sequência de filmes foi avaliada em termos das histereses piezoelétricas para as diferentes espessuras, como ilustrado na Figura 36-A. A Figura 36-B ilustra o resumo dos valores microscópicos do coeficiente d_{33} e da voltagem coercitivo (V_C) extraídos da Figura 36-A. Os valores de d_{33} reportados na Figura não são os valores reais,

para se obter os valores reais do coeficiente piezoelétrico é necessário uma calibração do sinal de saída, que não foi realizada neste trabalho. Entretanto, os resultados mostram uma tendência similar em relação ao coeficiente d_{33} que é essencial na interpretação e análise das propriedades macroscópicas. Observa-se pela Figura 36-B que o comportamento microscópico de d_{33} cai lentamente com a diminuição da espessura e repentinamente aumenta de forma brusca para o filme mais fino.

Figura 36 – Ciclos de histereses ferroelétricas em nanoescala dos filmes PZT50 em diferentes espessuras (A). O comportamento dos coeficientes piezoelétricos microscópicos (d_{33}) e da voltagem coercitiva (V_C) em função da espessura(B).

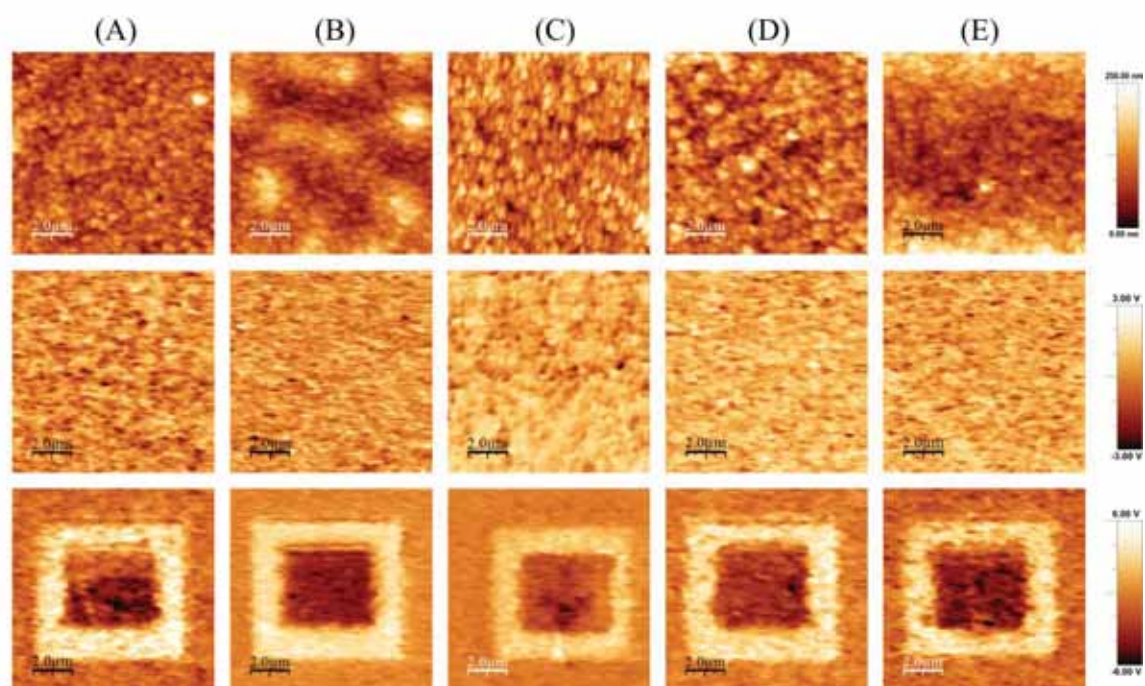


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Recentemente, a resposta piezoelétrica em nanoescala foi avaliada em filmes de PZT para a composição $x=0,48$, em função da espessura¹⁰⁸. Naquele trabalho, o coeficiente piezoelétrico aumenta com o aumento da espessura, vale ressaltar que o intervalo de espessuras reportadas pelos autores foi de 140nm para 700nm. Entretanto, uma discrepância foi observada entre o comportamento do coeficiente piezoelétrico reportado pelos autores e o encontrado neste trabalho. Segundo os autores o comportamento esperado seria o aumento do coeficiente piezoelétrico quando a espessura do filme diminui fato descrito nas medidas realizadas neste trabalho. Em contrapartida a voltagem coercitiva reportada neste trabalho passa por um máximo e tende a diminuir para o filme mais fino. Fato relevante do ponto de vista tecnológico que indica que menos tensão deve ser aplicada ao material para a orientação de domínios. Assim, a resposta piezoelétrica foi avaliada nos filmes de PZT50 com 10 mol% de excesso de PbO em função da espessura. Tendo em vista o efeito da auto-polarização discutida nos parágrafos anteriores a tendência foi verificar a possível influência da composição sobre o efeito da auto-polarização.

A Figura 37 na parte superior ilustra as imagens obtidas a partir da MFA para as diferentes composições, com espessuras entre 710 nm e 950 nm. Observa-se nesta sequência microestruturas muito parecidas, com distinção para o filme PZT47 que apresentou uma característica distinta das outras composições, com o surgimento de “ilhas” ou aglomerados ao longo de toda a microestrutura. As imagens da piezoresposta antes da polarização (imagens do meio) não apresentaram variações significativas a ponto de ser observadas, o mesmo pode-se dizer das imagens depois de serem polarizadas.

Figura 37 – Imagens de Microscopia de Força Atômica em duas dimensões (superior) e a resposta piezoelétrica antes de polarizar (meio) e depois de polarizar (inferior) com um campo elétrico DC para os filmes de PZT50 preparados com diferentes composições PZT46 (A), PZT47 (B), PZT48 (C) PZT49 (D) e PZT50 (E) sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100).

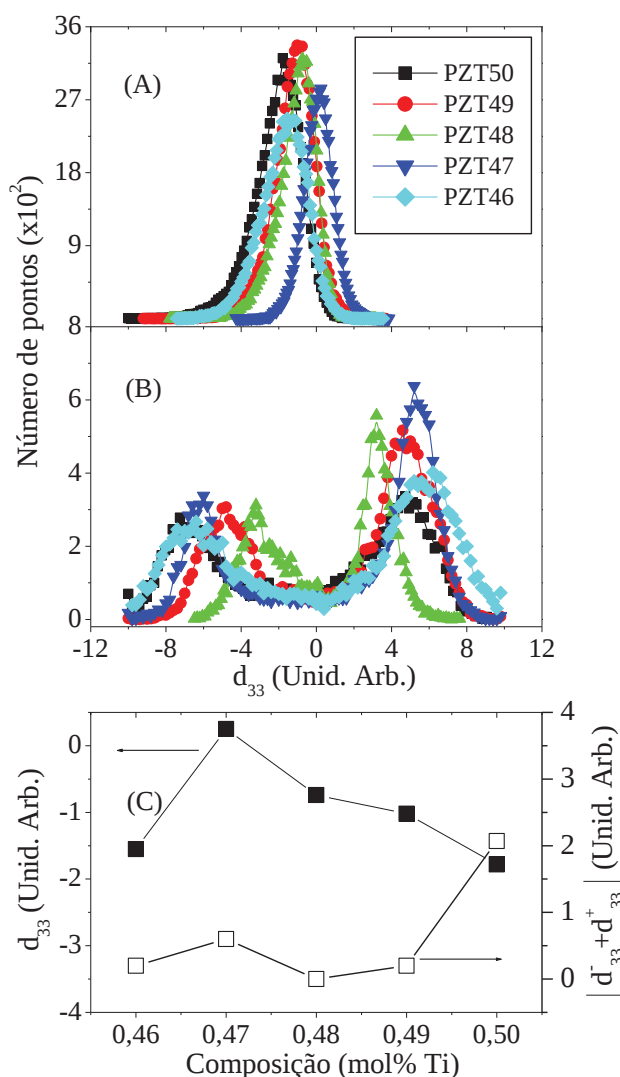


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A expectativa de observar alguma mudança na piezoresposta em função da composição para os filmes pode ser corroborada com a análise dos histogramas. A Figura 38-A ilustra os histogramas antes da polarização para as diferentes composições. Observa-se que todos os filmes apresentaram um deslocamento para o lado negativo, com exceção do PZT47 que exibe um pico positivo quase centrado em zero. A respectiva distribuição após a polarização pode ser visualizada na Figura 38-B para as diferentes composições. A Figura 38-C resume o comportamento do máximo coeficiente d_{33} para as diferentes composições. O maior deslocamento observado para valores negativos de d_{33} foi com as composições PZT46 e PZT50. Entretanto, a maior assimetria causada depois de polarizar foi com a composição

PZT50 conforme o comportamento para o valor absoluto de $(d_{33}^- + d_{33}^+)$ na Figura 38-C. A carência na literatura por trabalhos de cunho experimental e teórico com a intenção de explicar algumas observações nestas medidas levam a uma profunda reflexão do fenômeno observado e merecem uma discussão mais profunda do efeito observado em trabalhos futuros.

Figura 38 – Distribuição do sinal piezoelétrico dos filmes PZT com diferentes composições. (A) Antes de polarizar, (B) Após polarizar com campo elétrico DC. (C) Comportamento do máximo d_{33} antes de polarizar (quadrados preenchidos) e o módulo da diferença dos valores máximos de d_{33} após polarizar com campo elétrico DC (quadrados vazios) em função da composição para os filmes de PZT.

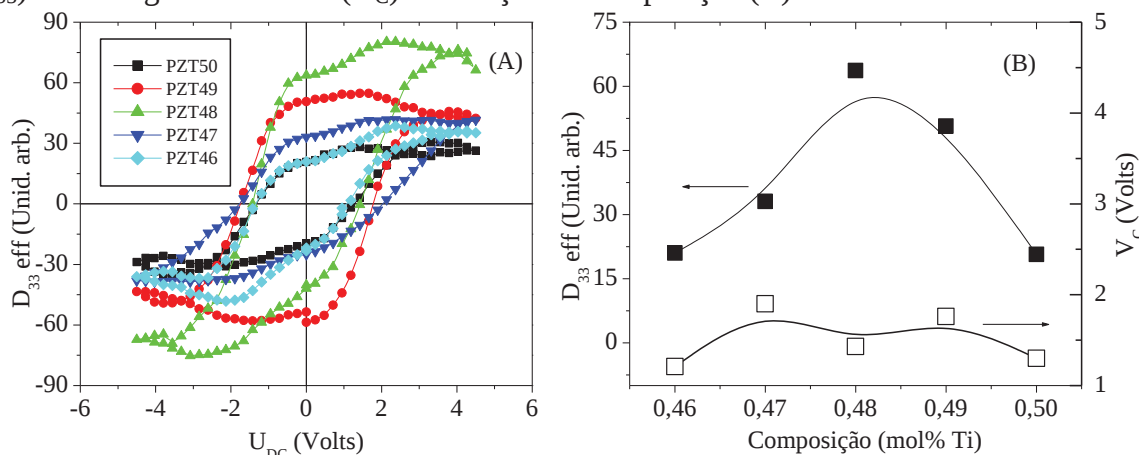


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A histerese piezoelétrica local foi avaliada para a sequência de filmes em função da composição. A Figura 39-A ilustra as histereses locais para as diferentes composições, onde se observa as curvas sobrepostas com destaque para o PZT48 que apresentou a maior curva. O comportamento do coeficiente microscópico d_{33} e da voltagem coercitiva estão resumidos na

Figura 39-B. O maior coeficiente piezoelétrico reportado para esta sequência é com respeito à composição PZT48, enquanto a voltagem coercitiva permanece quase inalterada em torno de 1,5V. Os maiores coeficientes piezoelétricos para os PZTs são reportados para composições em torno do contorno de fases, e também são dependentes da orientação cristalográfica do material^{115,116}. O comportamento expresso na Figura 39-B concorda com resultados da literatura para sistemas policristalinos. Porém uma característica a ser levada em conta é o caráter local da piezoresposta, ou seja, a resposta ilustrada na Figura 39-B é apenas o comportamento de uma região muito particular do filme. Nestes casos poderia ser utilizada a espectroscopia de piezoresposta¹¹⁷ que pode fornecer uma média mais adequada para os ciclos de histerese. Outra análise importante é a distinção entre o comportamento da histerese ferroelétrica em escala microscópica e macroscópica, de forma que será realizada uma comparação para esta sequência de filmes em diferentes composições na próxima seção.

Figura 39 – Ciclos de histereses ferroelétricas em nanoescala dos filmes de PZT em diferentes composições (A). O comportamento dos coeficientes piezoelétricos microscópicos (d_{33}) e a voltagem coercitiva (V_C) em função da composição (B).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A avaliação da morfologia e microestrutura dos filmes de PZT50 realizadas até o momento ilustrou a evolução do trabalho com respeito aos filmes produzidos em uma primeira etapa com a presença da fase pirocloro e para os filmes livres de fases pirocloro. As análises realizadas conduzem a um avanço significativo da metodologia de preparação dos filmes, entretanto, novas análises serão realizadas para diminuir a rugosidade dos filmes, um dos fatores mais relevantes para as caracterizações dos filmes. A seguir será apresentada uma seção com os principais resultados das medidas dielétricas e ferroelétricas nos filmes.

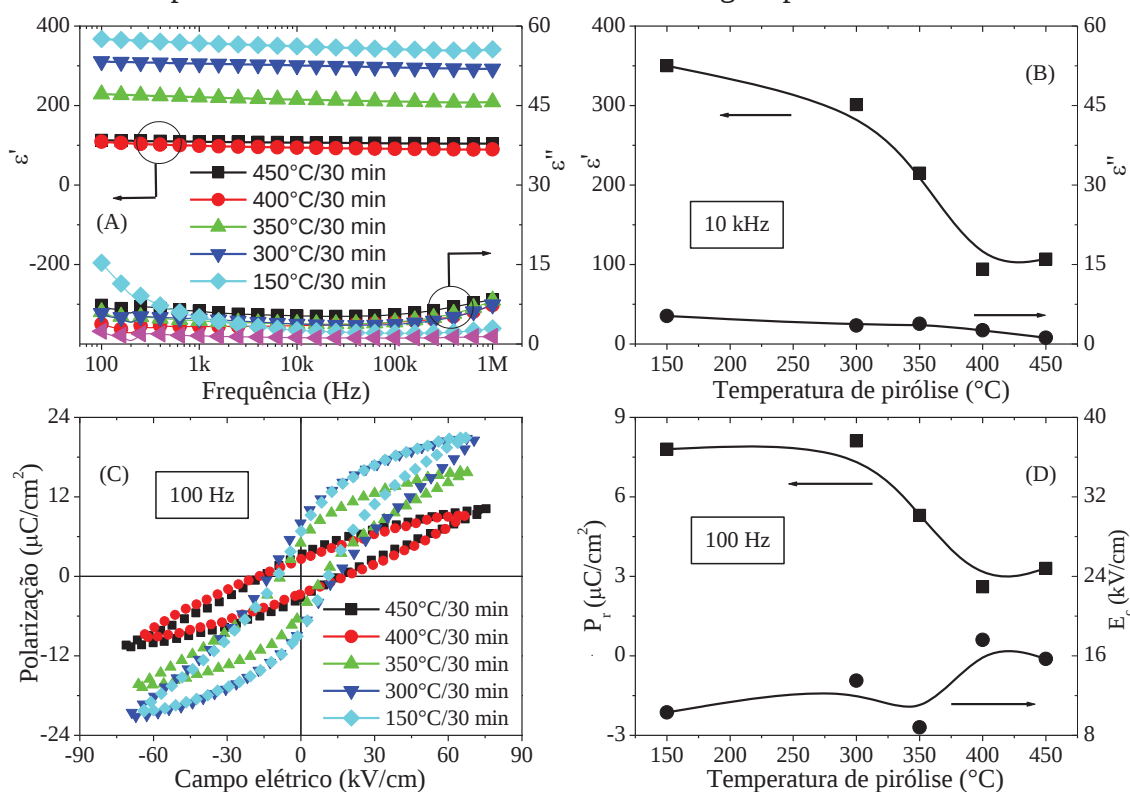
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES DE PZT

Nesta seção serão apresentados resultados e as discussões das propriedades dielétrica e ferroelétrica dos filmes de PZT obtidos neste trabalho. A apresentação dos resultados e consequentemente as discussões em torno dos mesmos estará relacionada em primeiro momento com os efeitos da fase pirocloro sobre as propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes. Em seguida, as propriedades dos filmes livres de fase pirocloro serão discutidas em termos da espessura e das composições.

A evolução estrutural da sequência de filmes de PZT50 produzidos em função das temperaturas de remoção de orgânicos entre 150°C/0,5h e 450°C/0,5h com a presença da fase pirocloro foram discutidas anteriormente na Figura 12. Com base nesta sequência de filmes as propriedades dielétricas foram avaliadas. A Figura 40-A ilustra o comportamento da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para os diferentes tratamentos térmicos realizados para remoção da parte orgânica. Observa-se que para os filmes obtidos com tratamentos térmicos entre 450°C/0,5h para 400°C/0,5h os valores permissividade real tendem a diminuir bruscamente para o intervalo de frequências medidas, este comportamento indica uma tendência à degradação das propriedades dielétricas destes filmes. Entretanto, com os filmes produzidos com temperaturas entre 350°C/0,5h e 150°C/0,5h a permissividade dielétrica real tende a aumentar significativamente de 215 para 350, respectivamente, para uma frequência de 10 kHz, conforme resumido na Figura 40-B. O comportamento observado para a frequência de 10 kHz se repete para todas as frequências. A tendência ao aumento da permissividade dielétrica dos filmes em função da temperatura de remoção de orgânicos está diretamente aliada à presença da fase pirocloro. Os resultados estruturais revelaram a presença da fase pirocloro nos filmes produzidos a mais alta temperatura (450°C/0,5h e 400°C/0,5h), indicando uma maior cristalização da fase pirocloro para o filme produzido a 400°C/0,5h, no qual concorda com os resultados encontrados para a permissividade dielétrica, que foi a menor permissividade encontrada. O comportamento da permissividade dielétrica da sequência de filmes apresentada pode ser discutido em termos da presença da fase pirocloro. A fase pirocloro possui simetria cúbica e uma distribuição de cargas simétrica que do ponto de vista da distribuição de cargas e não responde a aplicação de um campo elétrico externo. Por outro lado, os filmes produzidos entre 150°C/0,5h e 350°C/0,5h apresentaram os maiores valores de permissividade dielétrica real. Por outro lado, a parte imaginária da permissividade dos filmes produzidos possui pequenos valores e tende a permanecer constante. Os resultados encontrados neste trabalho em relação ao

comportamento da permissividade real concordam com os relatos de Brennecka e colaboradores¹¹⁸, que discutem uma degradação similar das propriedades dielétricas e ferroelétricas para filmes de PZT47. Entretanto, a discussão da degradação das propriedades dielétricas dos filmes realizada pelos autores está centrada na síntese dos filmes com deposições intercaladas de um gel com excesso de PbO.

Figura 40 – Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para os filmes de PZT50 com as diferentes temperaturas de remoção de orgânicos (A). Resumo da permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura de pirólise, obtidos em 10 kHz (B). Histereses ferroelétricas obtidas para os filmes com as diferentes temperaturas de pirólises (C). Resumo do comportamento da polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) em função da temperatura de pirólise (D). Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. A linha é somente uma guia para os olhos.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

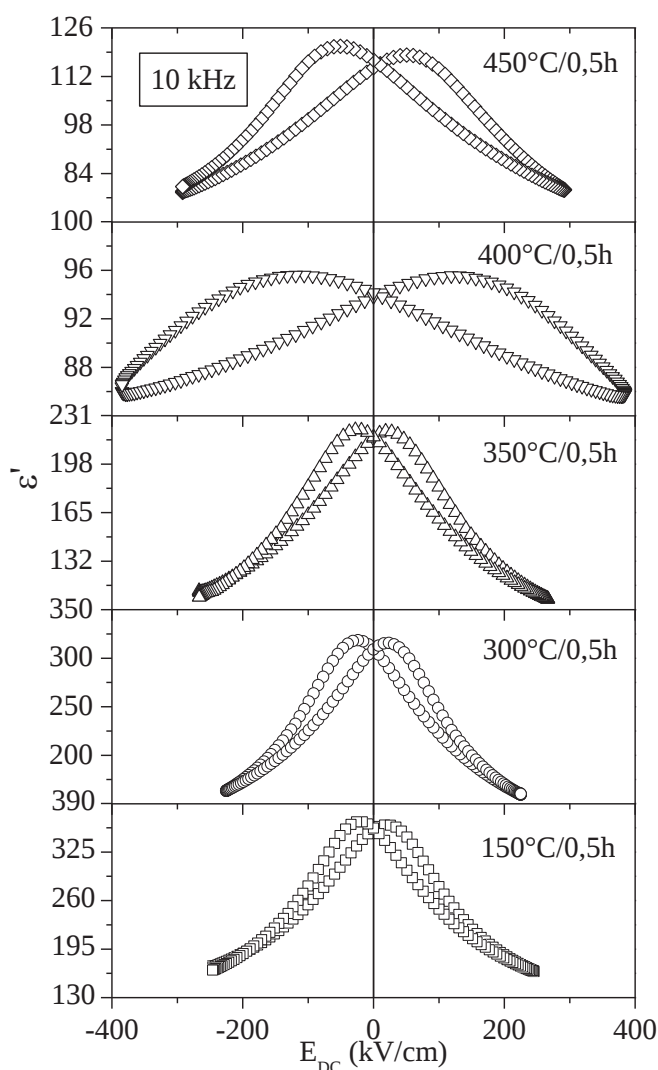
A resposta ferroelétrica dos filmes de PZT50 com diferentes pirólises foram avaliadas, conforme esperado tanto a forma da curva quanto os valores do campo coercitivo e polarização remanescente sofrem alterações devido à presença da fase pirocloro, conforme ilustrado na Figura 40-C. Vale ressaltar que as histereses apresentadas nesta Figura não foram saturadas, entretanto, o campo elétrico aplicado foi padronizado para fins de comparação. A Figura 40-D resume os valores de polarização remanescente e campo coercitivo e, função da temperatura de pirólise para esta sequência de filmes. Observa-se que os valores da

polarização remanescente diminuem com o aumento da temperatura de pirólise dos filmes. Por outro lado, o campo coercitivo possui uma tendência a aumentar para os filmes produzidos a 400°C e 450°C. Acredita-se que os comportamentos observados para a polarização remanescente e o campo coercitivo são devidos a presença da fase pirocloro. Os filmes obtidos com altas temperaturas de pirólise apresentam uma mistura de fases perovskita e pirocloro, sendo a fase pirocloro uma fase que provavelmente não deve contribuir para a polarização remanescente, e que devido a esta mistura de fases há um aumento sentido pelo campo coercitivo devido à forma assimétrica na resposta ferroelétrica. Com o propósito de corroborar as interpretações e obter mais informações para os filmes produzidos a diferentes pirólises foram realizadas medidas da permissividade (ϵ') em função do campo elétrico contínuo (E_{DC}).

As caracterizações de permissividade real (ϵ') em função do campo elétrico DC (E_{DC}) para as diferentes temperaturas de remoção de orgânicos estão ilustradas na Figura 41 para uma frequência de 10 kHz a temperatura ambiente. A característica não linear da permissividade com a aplicação de um campo elétrico DC confirma as propriedades ferroelétricas dos filmes que ficam evidentes em todas as caracterizações. O comportamento da permissividade dielétrica apresentada possui dois máximos exibindo uma curva de histerese com o formato de uma “borboleta”. A máxima permissividade dielétrica, neste caso, corresponde aos pontos em que os dipolos possuem alta mobilidade, de maneira a contribuir de modo mais efetivo para a medida da permissividade dielétrica macroscópica. Os dois máximos, que são responsáveis pela polarização, podem ser atribuídos ao campo coercitivo (E_C) do filme. A presença de um único pico na parte positiva da curva indica a presença de domínios de 180°^{119,120}. Deste modo, com a análise da Figura 41 é possível concluir que os filmes possuem somente domínios 180°. Outra observação importante na evolução apresentada é que ao aumentar a temperatura de tratamento térmico de 150°C/0,5h para 450°C/0,5h há um evidente deslocamento dos máximos de permissividade dielétrica em ambas as partes negativas e positivas do campo elétrico. Nestes pontos os valores correspondentes para o campo elétrico é caracterizado pelo campo coercitivo (E_C) do filme. Embora os filmes tratados com temperatura entre 150°C/0,5h a 350°C/0,5h não sejam observados grandes deslocamentos para E_C observam-se um expressivo deslocamento de $E_C = 27,8$ kV/cm para $E_C = 118,8$ kV/cm quando a temperatura de tratamento térmico muda de 350°C/0,5h para 400°C/0,5h, respectivamente. Ainda é pertinente observar a forma alargada da curva apresentada para o filme tratado a 400°C/0,5h. Assim, é intuitivo dizer que a

presença da fase pirocloro afeta a polarização da parte ferroelétrica do filme medido. Deste modo, supondo que a fase pirocloro esteja embebida com a fase perovskita haverá necessidade de maior intensidade de campo elétrico para a máxima resposta dielétrica da fase perovskita. Portanto, deve ser observado um maior deslocamento do campo coercitivo para o filme que apresenta maior quantidade de fase pirocloro como é caso para o filme obtido a 400°C/0,5h.

Figura 41 – Permissividade dielétrica real (ϵ') em função do campo elétrico DC (E_{DC}) para os filmes de PZT50 com as diferentes temperaturas de remoção de orgânicos. Medidas realizadas a temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

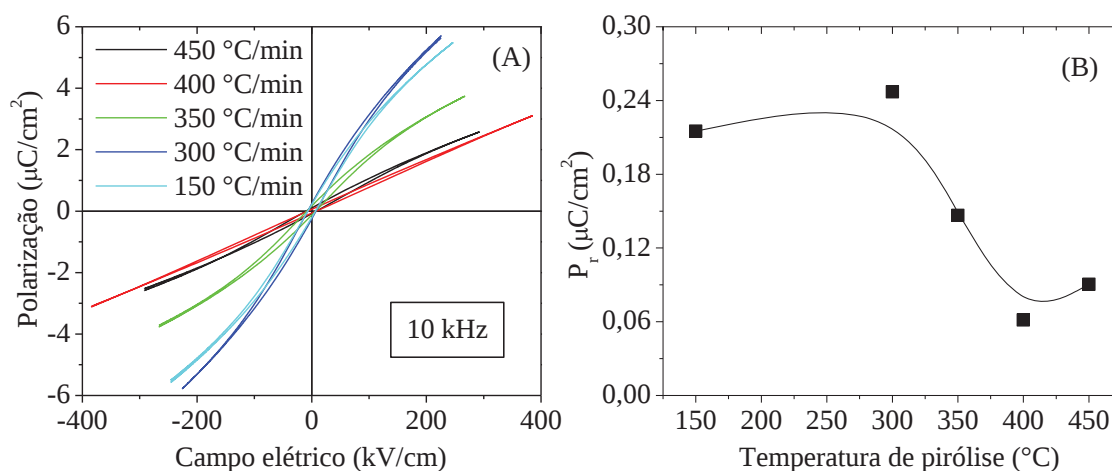
A mudança no estado de polarização de material ferroelétrico é sempre devido a um campo elétrico oscilante com amplitude maior do que o campo coercitivo. As histereses surgem devido a uma complicada combinação de processos de polarização irreversíveis e

reversíveis, como resultado de um campo elétrico aplicado. Existem dois mecanismos que são responsáveis pelas mudanças irreversíveis na polarização ferroelétrica. Primeiramente um material ferroelétrico pode mudar sua polarização de um estado (P_{sat}^+) termodinamicamente favorável para outro (P_{sat}^-). O segundo mecanismo é o movimento de parede de domínio irreversível, baseado em um modelo em que a parede de domínio está se movendo através de algum tipo de potencial gerado pela interação de paredes de domínio com defeitos distribuídos aleatoriamente na rede, como deslocamentos, íons dopantes, vacâncias, e outros¹²¹. A possibilidade de tais interações é evidente, considerando que uma parede de domínio esteja necessariamente associada a um campo de deformação local. Movimentos de parede de domínio reversível resultam quando a parede de domínio esta se movendo dentro de um de mínimo local de potencial de um potencial gerado aleatoriamente. As paredes de domínio contribuem irreversivelmente quando a força exercida sobre a parede de domínio por um campo externo é grande o bastante para direcionar a parede de domínio até um máximo local de potencial. Existem três abordagens para experimentalmente se obter informações sobre processos irreversíveis e reversíveis: medidas das curvas de Rayleigh, medidas das curvas de recuo e as medidas dos sinais de capacitância¹²². Neste trabalho será utilizado o ultimo método, em que, um pequeno sinal de capacitância é medido pela superposição de um campo elétrico AC com pequena amplitude, superposto com um campo elétrico DC. Como resultado desta superposição obtém-se a dependência entre capacitância e voltagem elétrica DC (C-V). No limite do campo elétrico AC aplicado, pode ser esperado que as paredes de domínio se movam somente reversivelmente dentro de um mínimo local do potencial de interação mencionado, então a resposta medida é uma medida para contribuições reversíveis de paredes de domínio a um dado campo elétrico DC. Então idealmente processos irreversíveis não ocorrem durante as medidas. A polarização reversível pode ser extraída das curvas de C-V através da equação:

$$P_{rev} = \frac{1}{A} \int C(V) dV$$

Onde A é área da amostra e P_{rev} pode ser interpretada como a contribuição da polarização reversível^{121,122}. A fim de investigar o efeito da fase pirocloro sobre o comportamento da polarização reversível para os filmes, foram calculadas as polarizações reversíveis a partir da Figura 41, os resultados são apresentados na Figura 42-A.

Figura 42 – Histereses ferroelétricas reversíveis calculadas a partir das curvas de capacitância versus tensão elétrica (A). Comportamento da polarização remanescente reversível em função da temperatura de pirólise (B).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

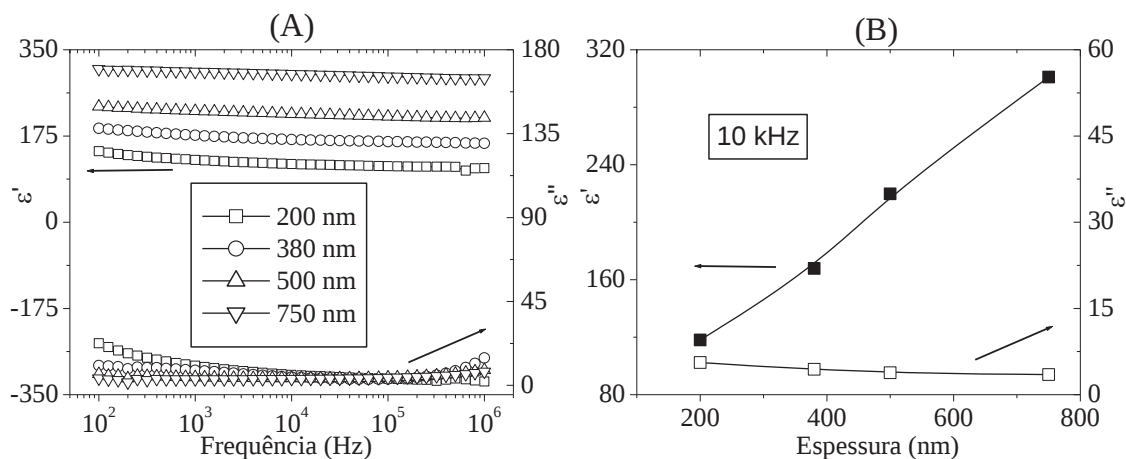
A integração das curvas de C-V dá origem a polarização reversível dos filmes obtidos com diferentes pirólises. A Figura 42-A ilustra uma curva característica para o PZT, novamente com observação para os filmes produzidos entre 400° e 450°C, onde se observa um comportamento distinto dos demais filmes. Também pode ser notada a forma das histereses reversíveis com destaque para os filmes livres de fases pirocloro, que se assemelham a resultados obtidos anteriormente para filmes de PZT^{121,122}. Observa-se que a polarização de saturação reversível também é afetada pela presença da fase pirocloro, onde há um aumento significativo da polarização de saturação de 2,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para 5,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ quando a temperatura de pirólise diminui de 450°C para 300°C. Comportamento semelhante observado na Figura 42-B para a polarização remanescente reversível (P_r) que tende a aumentar com o decréscimo da temperatura de pirólise, e consequentemente com a presença da fase pirocloro. Assim, é possível concluir que a contribuição da polarização reversível é afetada pela presença da fase pirocloro, indicando um aumento para filmes livres de fases pirocloro.

A permissividade dielétrica dos filmes de PZT50 com 10 mol% excesso de PbO foram analisadas em função das temperaturas de remoção de orgânicos. A análise dos resultados obtidos ilustra a grande dependência da resposta dielétrica dos filmes com as condições de preparação em que foram obtidos. Confrontando as análises da estrutura com as medidas dielétricas dos filmes foi possível adotar uma condição específica para a evolução dos estudos com a espessura dos filmes. A condição adotada para o estudo com a espessura dos filmes, já

discutida anteriormente na seção de análises estruturais foi de 300°C/0,5h. Prosseguindo com as análises elétricas para os filmes de PZT50 livres de fases pirocloro, a sequência dos filmes de PZT50 com diferentes espessuras foram investigadas.

A Figura 43-A ilustra o comportamento da permissividade dielétrica real e imaginária em função da frequência para as diferentes espessuras dos filmes de PZT50 com 10 mol% excesso de PbO, nesta Figura estão os filmes com diferentes espessuras. O comportamento da permissividade dielétrica dos filmes possui uma tendência praticamente linear no intervalo de frequências medidas.

Figura 43 – Permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para os filmes de PZT50 com diferentes espessuras (A). Comportamento da permissividade real e imaginária em função da espessura (B). Medidas realizadas a temperatura ambiente. A linha é somente uma guia para os olhos.



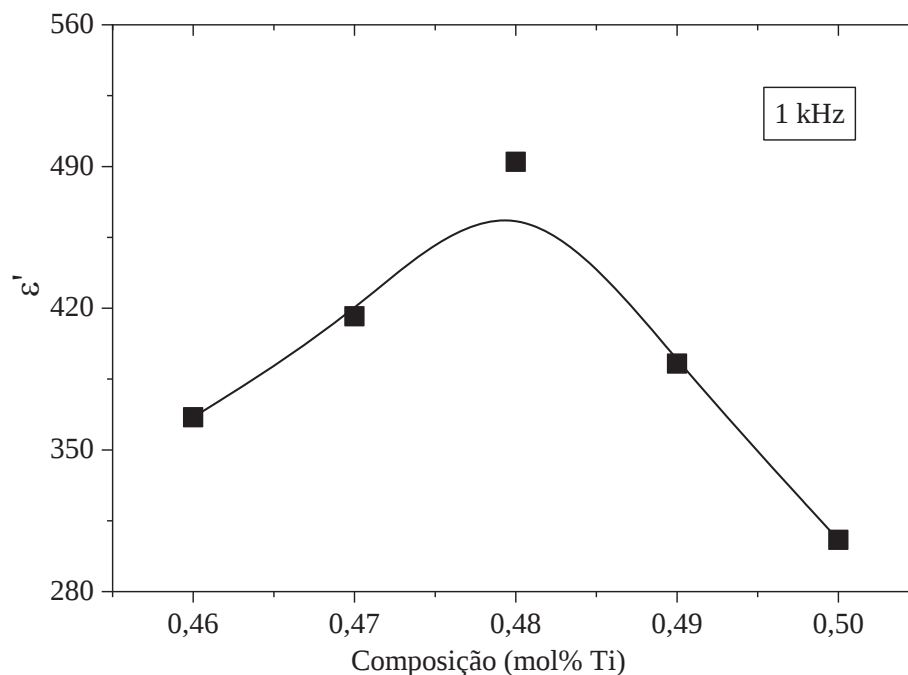
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A análise da permissividade dielétrica em função da espessura esta resumida na Figura 43-B para uma frequência de 10 kHz. Observa-se um aumento contínuo de 118 para 300 quando a espessura aumenta de 200nm para 710nm, respectivamente. Enquanto a permissividade dielétrica imaginária permaneceu praticamente inalterada. Segundo a literatura o comportamento da permissividade dielétrica real elucidada na Figura 43-B pode ser explicado em termos das contribuições intrínsecas e extrínsecas^{108,123}. Existe uma série de parâmetros que podem afetar a contribuição intrínseca, entre eles, os mais importantes são: a orientação do filme, tamanho do grão e o stress mecânico induzido a partir de um substrato. A orientação dos filmes pode ser descartada conforme análise estrutural realizada anteriormente nos mesmos filmes. Também foi possível analisar a partir dos resultados estruturais que não foi houve deslocamentos significativos nos modos Raman, o que indica um comportamento

praticamente independente do stress nos filmes em função da espessura obtida. Outro fator é a contribuição do tamanho de grãos, onde um stress intrínseco pode ser gerado através do crescimento de grãos, onde há um aumento no stress interno devido à dificuldade da formação de domínios diferentes de 180° ^{124,127}. As contribuições extrínsecas não estão completamente consolidadas até o presente momento e permanecem sobre constante discussão na literatura¹²⁵. Uma possibilidade para a contribuição extrínseca pode estar associada com a hipótese do surgimento de centros de polarização “imobilizados” que aparecem na interface entre o eletrodo e o filme. Estes centros de polarização “imobilizados” surgem da interação dos domínios com suas vizinhanças, fazendo com que um domínio macroscópico de alguma maneira passa a possuir contornos imobilizados, pela interação entre estas regiões polares e os defeitos gerados no material. Outra possibilidade é a influência do tamanho de grãos sobre a imobilização da parede de domínio. Em pequenos grãos, a área média do contorno de grãos (onde a parede de domínio pode ser imobilizada por cargas espaciais) é maior do que em grandes grãos. Como resultado a imobilização da parede de domínio é esperada sendo maior em filmes com pequenos grãos¹⁰⁸. Em tese, isto poderia explicar o fato do baixo valor de permissividade dielétrica encontrada neste trabalho, entretanto, análises para estimar o tamanho de grãos não foram realizadas até o momento e nada se pode afirmar sobre o fato do tamanho de grão influenciar na resposta dielétrica em função da redução da espessura. Como regra geral, se considera que as contribuições extrínsecas são dominantes, como consequência espera-se que as propriedades dielétricas aumentem quando a espessura do filme aumenta em conformidade com os resultados expressos na Figura 43-B. Na sequência o efeito composicional foi investigado para filmes com diferentes composições em torno do contorno de fases.

A Figura 44 ilustra o comportamento da permissividade dielétrica real para os filmes de PZT nas diferentes composições. O resultado sugere um aumento da permissividade real para a composição $x=0,48$ mol% de titânio. Este resultado está associado à mudança estrutural que ocorre para as composições dentro do contorno de fases, conforme discutido nos resultados estruturais com as diferentes técnicas empregadas nesta sequência de filmes na Figura 22. O resultado expresso para a permissividade dielétrica concorda com as histereses ferroelétricas microscópicas aferidas através da piezoresposta. Neste caso, o efeito da espessura não deve ser maior do que o efeito induzido composicionalmente, uma vez que há um pequeno desvio das espessuras entre 700 e 800 nm.

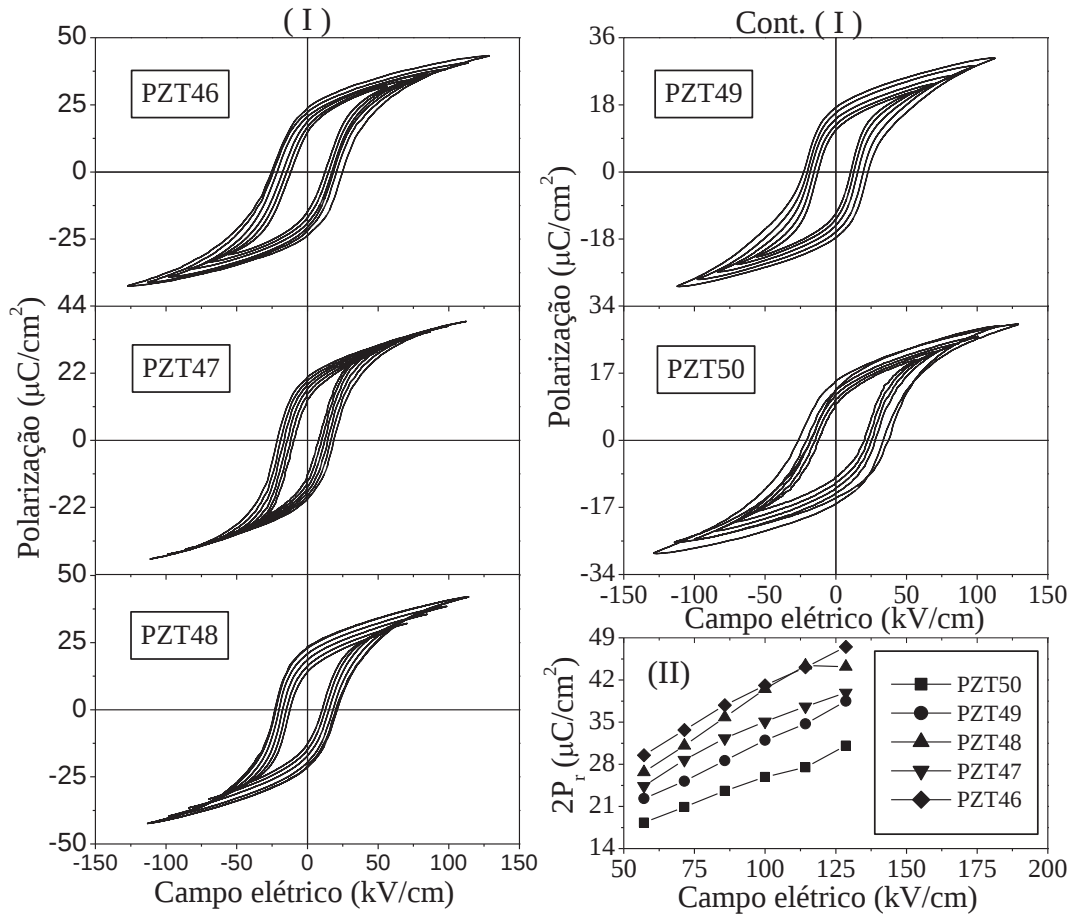
Figura 44 – Dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') com a composição para os filmes de PZT. Medida realizada a temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As histereses macroscópicas foram avaliadas para as diferentes composições dos filmes de PZT. A Figura 45-I ilustra o comportamento a temperatura ambiente dos ciclos de histerese ferroelétrica dos filmes de PZT para os diferentes campos de prova e composições. As curvas ilustram o excelente comportamento ferroelétrico como indicado pela forma das histereses com campos coercitivos relativamente baixos e bons valores de polarização remanescente (P_r), evidentemente menores quando comparados a filmes orientados^{108,126}. Os resultados mostram claramente a influência do campo elétrico externo no processo de reorientação dos domínios do material, caracterizado por um aumento na polarização remanescente para altos valores de campo elétrico, porém não saturado conforme ilustrado na Figura 45-II. A evolução da resposta ferroelétrica possibilitou observar efeitos da presença de um campo elétrico interno, que se manifesta com um deslocamento no eixo das abscissas⁴¹. Corroborando com os dados dos histogramas da piezoresposta desta sequência de filmes apresentada na Figura 38-C, se observa que para a composição PZT50 há um deslocamento mais evidente. A partir desta observação analisando a Figura 45 observa-se que a curva de histerese para a composição PZT50 também apresenta um ligeiro deslocamento para o lado positivo do campo elétrico, uma clara influência da auto-polarização para esta composição.

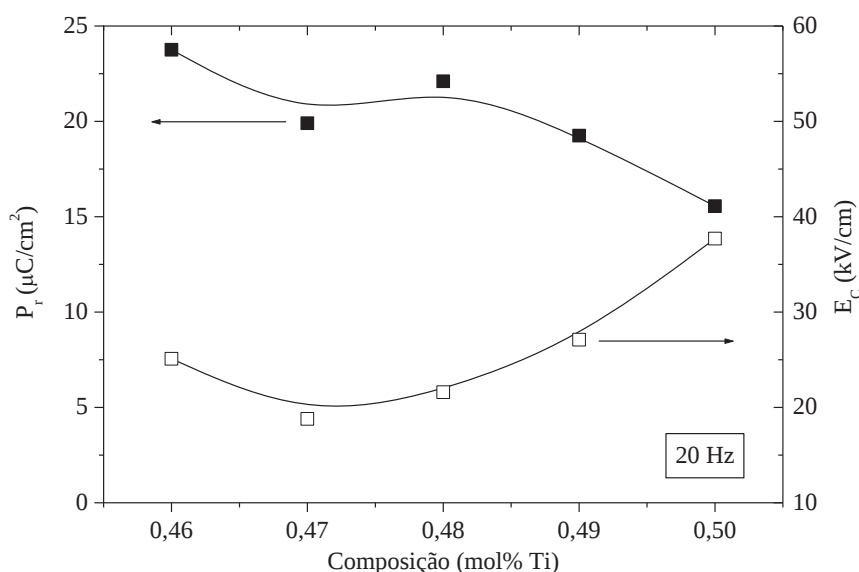
Figura 45 – Histereses ferroelétricas dos filmes de PZT em função da composição, medidas realizadas a 20 Hz a temperatura ambiente (I). Dependência de $2P_r$ em função do campo elétrico para as diferentes composições (II).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O comportamento descrito na Figura 46 ilustra a dependência composicional em relação à polarização remanescente e o campo coercitivo. O deslocamento na abscissa deixa os valores do campo coercitivo assimétricos, por esta razão optou-se por descrever o comportamento do lado positivo (E_C^+). Observa-se que o maior valor para a polarização remanescente foi encontrado para a composição PZT46 com $23,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ enquanto houve um decréscimo para a composição PZT50 apresentou um valor de $15,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Pode notar-se uma anomalia para o PZT47 onde contrariando a expectativa de uma máxima resposta apresentou um valor de aproximadamente $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Por outro lado, o menor campo coercitivo encontra-se para a composição PZT47, enquanto há um aumento de E_C para a composição PZT50. Evidentemente que seria esperado que a composição PZT50 apresente o maior campo coercitivo em consequência da auto-polarização presente nesta composição. Entretanto, a forma da curva e os valores de P_r e E_C evidenciam a influência do contorno de fases.

Figura 46 – Variação da polarização remanescente (P_r) e do campo coercitivo (E_c) positivo em função da composição para os filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$.



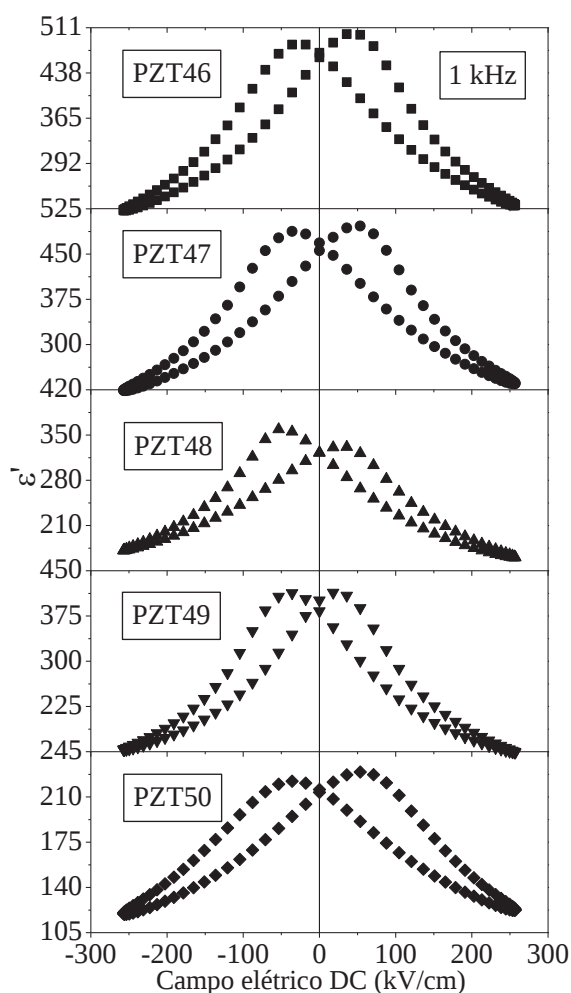
Fonte: Elaboração do próprio autor.

As condições de preparação do filme podem influenciar nas propriedades dielétricas e ferroelétricas. Perez e colaboradores¹²⁷ obtiveram filmes de PZT orientados e relataram o comportamento da polarização remanescente em função da temperatura de cristalização para filmes de PZT obtidos pela rota sol-gel. Neste trabalho os autores reportam valores de constante dielétrica, polarização remanescente e campo coercitivo de 1900, $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 60 kV/cm, respectivamente, para um filme cristalizado a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$. Um fator determinante apontado pelos autores foi à temperatura de pirólise ($500^\circ\text{C}/5\text{min}$) adotada pelos autores. Segundo eles, a alta temperatura de pirólise aliada à homogeneidade química foi um fator crucial para o aumento da constante dielétrica e polarização remanescente. A temperatura de pirólise utilizada neste trabalho foi de $300^\circ\text{C}/0,5\text{h}$ com base nos estudos da cinética de formação de fases. Trabalhos futuros poderão obter filmes com tempos de pirólise diferentes para a preparação de filmes para melhorar as propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes produzidos por este método.

Procedendo a análise das partes reversíveis e irreversíveis para as diferentes composições, obtiveram-se as medidas de permissividade em função do campo elétrico DC para diferentes composições. A Figura 47 ilustra o comportamento da permissividade real (ϵ') em função da amplitude do campo elétrico DC para os filmes nas diferentes composições. Em todos os casos observa-se um aumento na permissividade real com o aumento da amplitude do campo elétrico DC, na região de baixo campo. Após este intervalo de campo, as curvas de

ε' em função do campo elétrico exibe um pico no campo coercitivo (E_C), contudo, com o aumento da amplitude do campo elétrico DC a permissividade diminui abruptamente. Também se verifica pela observação das diferentes escalas o efeito composicional com maiores valores de permissividade para os filmes dentro do contorno de fases. As curvas mostram que não existem variações significativas das posições de máxima permissividade dielétrica para as composições entre $46 \leq x \leq 49$, com um ligeiro aumento do campo coercitivo para a composição PZT50, o que concorda com a observação obtida nas histereses ferroelétricas.

Figura 47 – Dependência da permissividade dielétrica real em função do campo elétrico DC para os filmes de PZT nas diferentes composições.

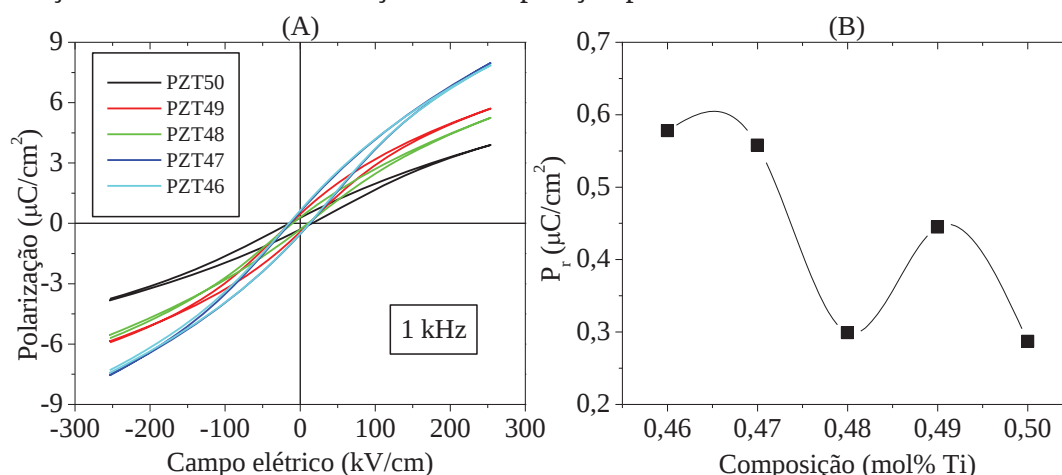


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Partindo das análises da Figura 47 foi possível calcular as curvas da polarização reversível para as diferentes composições. Observa-se neste caso que a influência da composição também afeta a resposta reversível da polarização, com um aumento na

polarização de saturação de $3,89 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ quando a composição varia do PZT50 para o PZT47. As polarizações remanescentes também sofrem alterações para as composições PZT46 e PZT47 conforme a Figura 48-B. Entretanto, uma diferença pode ser notada quando a magnitude da polarização reversível é relacionada à polarização total. Nota-se neste caso a pequena contribuição da polarização reversível (Figura 48-A) comparada a histerese total (Figura 45-I). A contribuição da parte reversível para a polarização total é cerca de 21% para a composição PZT47, um valor ligeiramente menor quando comparado a filmes orientados na composição PZT55 em que a polarização reversível contribui com cerca de 33% para a polarização total¹²².

Figura 48 – Histereses ferroelétricas reversíveis dos filmes calculadas a partir das curvas de capacitância versus tensão (C - V), para diferentes composições (A). Comportamento da polarização remanescente em função da composição para os filmes de PZT.



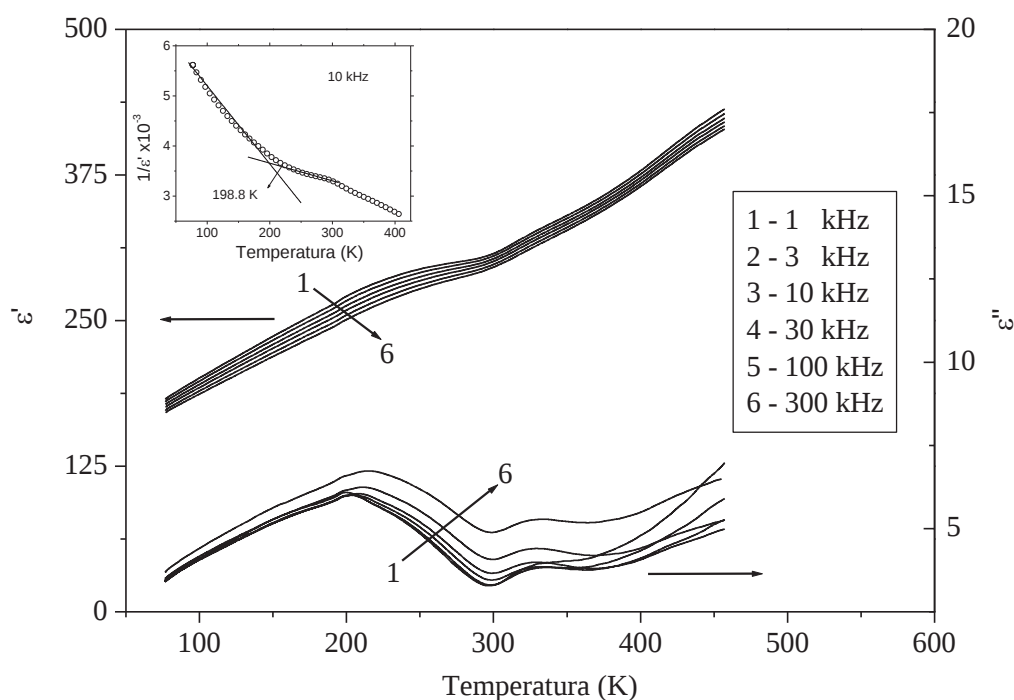
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Desta forma até o momento foram discutidas as propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes de PZT obtidos no trabalho. Foram reportados os principais parâmetros que permitiu a análise de filmes livres de fases indesejadas com excelentes propriedades ferroelétricas. A seguir será apresentado um estudo da permissividade dielétrica em função da temperatura para a composição PZT50, onde será discutida a presença de uma relaxação dielétrica, obtida abaixo da temperatura de Curie.

A permissividade dielétrica (ϵ' , ϵ'') do filme PZT50 com 710 nm de espessura foi avaliada em função da temperatura para várias frequências. Para tais finalidades a medida foi realizada no intervalo de 80 K a 450 K. A transição de fase ferroelétrica $\rightarrow$ paraelétrica caracterizada pela temperatura de Curie (T_C) está por volta de 660K como relatado através do diagrama de fases proposto por Noheda e colaboradores²³. O principal foco nesta etapa do

trabalho foi evidenciar uma possível transição de fases monoclínica para tetragonal no filme estudado. Os dados da Figura 49 foram coletados durante o estágio de aquecimento do filme.

Figura 49 – Permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura para as diferentes frequências obtidas para o filme PZT50. A Figura inserida ilustra o inverso da permissividade real em função da temperatura para 10 kHz.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Um comportamento anômalo abaixo da temperatura de Curie pode ser observado na parte real e imaginária da permissividade. Ambas as partes real e imaginária da permissividade exibem um ombro e um pequeno pico anômalo para cada frequência, respectivamente, a uma determinada temperatura (T_L). A baixa frequência, as anomalias detectadas em ϵ' e ϵ'' deslocam para baixas temperaturas. De fato, Sheen e Kim¹²⁸ observaram um comportamento similar ao reportado na Figura 49 para filmes de PZT com composições próximas a deste trabalho.

Esta anomalia em baixa temperatura pode indicar a presença de uma transição de fase próxima ao CFM. Esta transição de fase no sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ com $x = 0,50$ implica em uma mudança da simetria *monoclínica* $\rightarrow$ *monoclínica + tetragonal* $\rightarrow$ *tetragonal* com o aumento da temperatura. A temperatura de transição (T_L) entre a região de coexistência (*monoclínica + tetragonal*) para *tetragonal* no CFM para $x = 0,50$ encontrada neste trabalho foi aproximadamente 198,8 K conforme observado na Figura inserida, realizada com uma extrapolação do ajuste do inverso da permissividade real em função da temperatura, para uma

frequência de 10 kHz. O resultado encontrado para o PZT50 é consistente com sugestões anteriores realizadas com cerâmicas²³ e em composições próximas para filmes de PZT¹²⁸. Considerando a dispersão das partes real e imaginária da permissividade com a frequência, esta transição de fase é característica de uma transição de fase difusa. Sheen e Kim relatam que a dependência desta anomalia com a frequência pode ser uma evidência da coexistência de fases próximas ao CFM.

A dispersão com a frequência na parte imaginária da permissividade pode ser caracterizada pela lei de Vogel-Fulcher.

$$\nu = \nu_0 \exp \left[\frac{-E_a}{K_B (T_m - T_f)} \right] \quad \text{Equação 4}$$

Onde ν é frequência do campo elétrico de medida, T_m é a temperatura de máxima permissividade imaginária, E_a é a energia de ativação, K_B é a constante de Boltzmann, T_f é a temperatura de “freezing”, no sentido literal da palavra significa um congelamento de dipolos a uma dada temperatura T_f e ν_0 é o fator pré exponencial que deve possuir valor próximo a frequência dos fônons na rede.

Para uma determinação precisa dos valores de T_m , as partes imaginárias da permissividade em função da temperatura foram ajustadas para cada frequência com uma função distribuição Lorentziana do tipo:

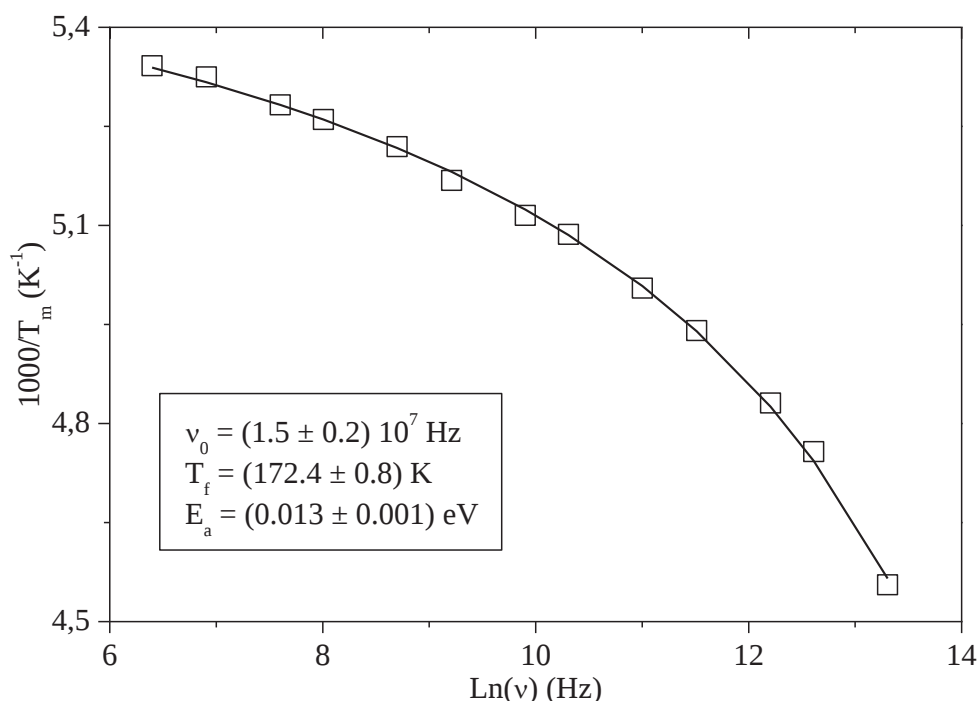
$$\varepsilon''(T) = \frac{\varepsilon_m''}{1 + [(T - T_m)/\Gamma]^2} \quad \text{Equação 5}$$

Nesta equação ε_m'' é a máxima permissividade imaginária e Γ é a largura a meia altura do pico. Assim, com os ajustes foi possível determinar com mais precisão os valores de T_m para cada frequência.

A Figura 50 ilustra as temperaturas de máxima permissividade imaginária em função da frequência. As dispersões dos dados dielétricos foram muito bem ajustadas com a lei de Vogel-Fulcher. Os valores encontrados a partir dos ajustes estão resumidos na Figura. A temperatura T_f encontrada neste trabalho foi de $172,4 \pm 0,8$ K, enquanto Sheen e Kim relatam valores de $309,6 \pm 15,3$ K, $194,9 \pm 5,4$ K e $182,2 \pm 3,9$ K para filmes com as composições PZT46, PZT48 e PZT49, respectivamente. Deste modo, associando os resultados da literatura com os encontrados neste trabalho, observa-se um decaimento da temperatura de “freezing” quando se aumenta a quantidade de Ti mol%. Comportamento semelhante foi observado para a energia de ativação reportada pelos autores com $0,241 \pm 0,027$ eV, $0,113 \pm 0,009$ eV e

$0,047 \pm 0,006$ eV para as composições PZT46, PZT48 e PZT49, respectivamente. Em concordância com os valores encontrados na referência para filme de PZT a energia de ativação diminuiu ainda mais para a composição estudada neste trabalho, obteve-se um valor de $E_a = (0,013 \pm 0,001) \text{ eV}$ para o filme de PZT50. Com base nos valores encontrados pelos autores e os deste trabalho também foi verificado um decaimento de uma ordem de grandeza com relação ao fator pré exponencial quando se aumenta a quantidade de Ti mol% de 0,49 para 0,50.

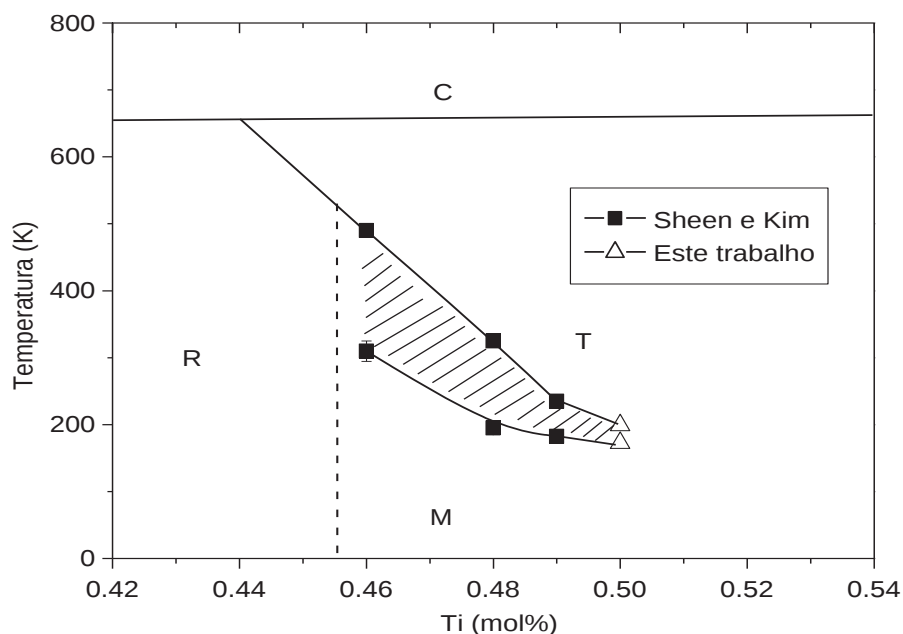
Figura 50 – Ajuste da temperatura de máxima permissividade imaginária em função da frequência descritas pela equação de Vogel-Fulcher.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Considerando as relaxações em torno do CFM governadas pela lei de Vogel-Fulcher, pode-se esperar que a dispersão com a frequência seja limitada a região entre as temperaturas de transição (T_L) e a temperatura de “freezing” (T_f). A dispersão com a frequência pode ser atribuída à coexistência de fases. Desta forma, pode ser esperada uma coexistência entre as fases monoclinica e tetragonal limitadas pela região entre as temperaturas de transição (T_L) e (T_f)¹²⁸. De acordo com os estudos apresentados Sheen e Kim propuseram um diagrama de fases para filmes finos. Neste diagrama os autores destacam as principais regiões de transição de fases e coexistência.

Figura 51 – Diagrama de fases adaptado da referência para composições em torno do CFM para filmes de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Os pontos escuros representam os dados experimentais retirados a partir da referência, os pontos claros são decorrentes deste trabalho, encontrados a partir das temperaturas de transição (T_L) e da temperatura de “freezing” (T_f). A região em destaque indica a dispersão com frequência. O contorno de fases está indicado pelas linhas com C, T, M e R que representam as fases cúbica, tetragonal, monoclínica e romboédrica, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Sheen e colaboradores¹²⁸.

A Figura 51 ilustra um diagrama de fases experimental para composições próximas ao CFM para filmes finos de PZT obtidos por Sheen e Kim. As temperaturas T_L e T_f obtidas neste trabalho e as obtidas pelos autores discutidas ao longo do texto foram dispostas no diagrama composição-temperatura. As linhas dispostas no diagrama na região de dispersão entre as temperaturas (T_L) e (T_f) não são paralelas à linha do CFM, mas se torna mais estreita com o aumento da concentração molar de titânio. A região de coexistência de fases para cerâmicas de PZT foi reportada por Noheda e colaboradores²³ tendo a forma de um triângulo retângulo. Esta similaridade entre a região de coexistência de fases e a região de dispersão sugere uma estreita relação entre elas. Com base nos estudos realizados até o momento fica evidente que o assunto ainda não está claro. Desta forma, os estudos das transições de fases para os filmes de PZT, com composições muito mais delineadas em torno do CFM, contribuirão para justificar a região onde ocorre a transição de fases em filmes.

A estabilidade de estruturas de nano-domínios recentemente descoberta no contorno de fases para o PZT tem sido investigada com respeito à temperatura e aplicação de campo

elétrico¹²⁹. A literatura também aponta que a microestrutura desempenha um papel fundamental na análise dos dados de difração e na formação da estrutura de domínios¹³⁰. Simulações computacionais tem demonstrado a formação de domínios para composições em torno do contorno de fases, e a devida importância destas estruturas para a coexistência de fases¹³¹. Segundo Schönau e colaboradores¹²⁹ a origem de uma relaxação a baixa temperatura foi quantitativamente confirmada com os ajustes de Vogel-Fulcher, com temperatura de freezing em torno de 298 K obtida para uma cerâmica de PZT46. Os autores acreditam que este efeito esteja relacionado a nano-domínios polares ou com a alta densidade de paredes de domínios. O assunto ainda é debate de discussão na literatura, as referências apontadas ao longo deste parágrafo são trabalhos em cerâmicas, ao passo que a microestrutura presente no filme é ligeiramente diferente da cerâmica, e que devido a este fato, o estudo em filmes poderá trazer novas informações estruturais e microestruturais sobre a interpretação do fenômeno de relaxação observado para a composição PZT50.

5 CONCLUSÕES

Uma análise detalhada do comportamento estrutural em filmes finos de PZT obtidos por um método químico foi realizada. A síntese de filmes finos de PZT50 mostrou uma dependência da temperatura de pirólise com a supressão da fase pirocloro encontrada nos filmes. A presença da fase pirocloro nos filmes revelou uma degradação das propriedades dielétricas e ferroelétricas para os filmes obtidos. Os modos vibracionais dos filmes livres da fase pirocloro foram avaliados segundo a espectroscopia Raman. Os espectros Raman ilustraram a presença da fase perovskita obtida, com a evidência do modo $A_1(2TO)$ característico da fase tetragonal para as composições estudadas ricas em titânio. Foram observadas variações significativas no modo Raman $A_1(1TO)$ a ponto de inferir sobre a uniformidade do stress ao longo da espessura de 710 nm para um filme de PZT50, este resultado foi corroborado com análise do perfil da estrutura cristalina por difração de raios-X a baixo ângulo, ambas as técnicas concordam na interpretação de que há um comportamento não linear para o *strain/stress*. A análise da Microscopia de Força Atômica para estes filmes possibilitou caracterizar os filmes em termos da microestrutura e da piezoresposta. A análise da distribuição de sinais piezoelétricos revelou uma auto-polarização nos filmes produzidos pelo adotado, para a composição PZT50 este efeito é mais evidente e observa-se a maximização deste efeito com o aumento da espessura do filme de PZT50. Após a polarização do filme a distribuição de sinais passa a apresentar uma característica evidente de domínios polarizados. As histereses macroscópicas e microscópicas foram obtidas e evidenciam a diferença entre o comportamento nas diferentes escalas. A resposta ferroelétrica foi avaliada para os filmes de PZT nas diferentes composições, onde as contribuições reversíveis para a polarização foram obtidas com base nas curvas de capacitância em função do campo elétrico DC. A permissividade dielétrica foi investigada em função da espessura das diferentes condições de preparação dos filmes. A análise da permissividade indica um máximo valor de permissividade para a composição PZT48, comportamento atribuído à coexistência de fases no contorno de fases. A permissividade dielétrica de um filme de PZT50 foi avaliada em função da temperatura no intervalo de 80 a 450 K. Uma anomalia detectada na parte real da permissividade a $T \approx 199$ K foi atribuída à região de transição entre a coexistência de fases tetragonal + monoclínica para a fase tetragonal.

Referências

- 1 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. *Physical Review*, New York, v. 17, n. 4, p. 475-481, 1921.
- 2 SCOTT, J. F.; ARAUJO, A. P. Ferroelectric memories. *Science*, Washington, v. 246, n. 4936, p. 1400-1405, 1989.
- 3 SCOTT, J. F. *Ferroelectric memories*. Berlin: Springer, 2000. 248 p. (Springer Series in Advanced Microelectronics, v. 3).
- 4 YANO, Y.; LIJIMA, K.; DAITOH, Y.; TERASHIMA, T.; BANDO, Y.; WATANABE, Y.; KASATANI, H.; TERAUCHI, H. Epitaxial growth and dielectric properties of BaTiO₃ films on Pt electrodes by reactive evaporation. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 76, n. 12, p. 7833-7838, 1994.
- 5 UDAYAKUMAR, K. R.; SCHUELE, P. J.; CHEN, J.; KRUPANIDHI, S. B.; CROSS, L. E. Thickness-dependent electrical characteristics of lead zirconate titanate thin films. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 77, n. 8, p. 3981-3986, 1995.
- 6 KIM, Y. S.; KIM, D. H.; KIM, J. D.; CHANG, Y. J.; NOH, T. W.; KONG, J. H.; CHAR, K.; PARK, Y. D.; BU, S. D.; YOON, J.-G.; CHUNG, J.-S. Critical thickness of ultrathin ferroelectric BaTiO₃ films. *Applied Physics Letters*, New York, v. 86, n. 10, p. 102907 (3 p.), 2005.
- 7 LICHTENSTEIGER, C.; TRISCONE, J. M.; JUNQUERA, J.; GHOSEZ, P. Ferroelectricity and Tetragonality in Ultrathin PbTiO₃ Films. *Physical Review Letters*, New York, v. 94, n. 4, p. 047603 (4 p.), 2005.
- 8 FONG, D. D.; KOLPAK, A. M.; EASTMAN, J. A.; STREIFFER, S. K.; FUOSS, S. K.; STEPHENSON, G. B.; THOMPSON, C.; KIM, D. M.; CHOI, K. J.; EOM, C. B.; CRINBERG, I.; RAPPE, A. M. Stabilization of monodomain polarization in ultrathin PbTiO₃ Films. *Physical Review Letters*, New York, v. 96, n. 12, p. 127601 (4 p.), 2006.
- 9 TYBELL, T.; AHN, C. H.; TRISCONE, J. M. Ferroelectricity in thin perovskite films. *Applied Physics Letters*, New York, v. 75, n. 6, p. 856-858, 1999.
- 10 CHU, M. W.; SZAFRANIAK, I.; SCHOLZ, R.; HARNAGEA, C.; HESSE, D.; ALEXE, M.; GÖSELE, U. Impact of misfit dislocations on the polarization instability of epitaxial nanostructured ferroelectric perovskites. *Nature Materials*, London, v. 3, p. 87-90, 2004.
- 11 KRETSCHMER, R.; BINDER, K. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets. *Physical Review B*, New York, v. 20, n. 3, p. 1065-1076, 1979.
- 12 JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London, New York: Academic Press, 1971.

-
- 13 PARUCH, P.; GIAMARCHI, T.; TRISCONE, J. M. Domain wall roughness in epitaxial ferroelectric $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films. *Physical Review Letters*, New York, v. 94, n. 19, p. 197601 (4 p.), 2005.
- 14 ZHU, X. H.; EVANS, P. R.; BYRNE, D.; SCHILLING, A.; DOUGLAS, C.; POLLARD, R. J.; BOWMAN, R. M.; GREGG, J. M.; MORRISON, F. D.; SCOTT, J. F. Perovskite lead zirconium titanate nanorings: towards nanoscale ferroelectric “solenoids”? *Applied Physics Letters*, New York, v. 89, n. 12, p. 122913 (3 p.), 2006.
- 15 ISUPOV, V. A. Properties of $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics and nature of their orientational dielectric polarization. *Soviet Physics Solid State*, New York, v. 10, p. 989-9, 1968.
- 16 MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; SINGH, A. P. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, New York, v. 69, n. 12, p. 1707-1709, 1996.
- 17 FU, H.; COHEN, R. E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. *Nature*, London, v. 403, p. 281-283, 2000.
- 18 BELLAICHE, L.; GARCIA, A.; VANDERBILT, D. Finite-temperature properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys from first principles. *Physical Review Letters*, New York, v. 84, n. 23, p. 5427-5429, 2000.
- 19 VANDERBILT, D.; COHEN, M. H. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. *Physical Review B*, New York, v. 63, n. 9, p. 094108, 2001.
- 20 MISHRA, S. K.; SINGH, A. P.; PANDEY, D. Thermodynamic nature of phase transitions in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary. 1. *Structural studies. Philosophical Magazine B – Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, London, v. 76, n. 2, p. 213-226, 1997.
- 21 NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GONZALO, J. A.; CROSS, L. E.; PARK, S.-E. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Applied Physics Letters*, New York, v. 74, n. 14, p. 2059-2061, 1999.
- 22 NOHEDA, B.; GONZALO, J. A.; CROSS, L. E.; GUO, R.; PARK, S.-E.; COX, D. E.; SHIRANE, G. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Physical Review B*, New York, v. 61, n. 13, p. 8687-8695, 2000.
- 23 NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GUO, R.; JONES, B.; CROSS, L. E. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Physical Review B*, New York, v. 63, n. 1, p. 014103 (9 p.), 2000.
- 24 HATCH, D. M.; STOKES, H. T.; RANJAN, R.; RAGINI; MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; KENNEDY, B. J. Antiferrodistortive phase transition in $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$: Space group of the lowest temperature monoclinic phase. *Physical Review B*, New York, v. 65, n. 21, p. 212101, 2002.

-
- 25 RANJAN, R.; SINGH, A. K.; RAGINI; PANDEY, D. Comparison of the Cc and R3c space groups for the superlattice phase of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$. *Physical Review B*, New York, v. 71, n. 9, p. 092101, 2005.
- 26 SINGH, A. K.; PANDEY, D. Structure and the location of the morphotropic phase boundary region in $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$. *Journal of Physcis: Condensed Matter*, Bristol, v. 13, n. 48, p. L931-L936, 2001.
- 27 SINGH, A. K.; PANDEY, D. Evidence for MB and MC phases in the morphotropic phase boundary region of $(1-x)[\text{PbM}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$: a rietveld study. *Physical Review B*, New York, v. 67, n. 6, p. 064102, 2003.
- 28 KIAT, J. M.; UESU, Y.; DKHIL, B.; MATSUDA, M.; MALIBERT, C.; CALVARIN, G. Monoclinic structure of unpoled morphotropic high piezoelectric PMN-PT and PZN-PT compounds. *Physical Review B*, New York, v. 65, n. 6, p. 064106, 2002.
- 29 KIM, W. J.; CHANG, W.; QADRI, S. B.; POND, J. M.; KIRCHOEFER, S. W.; CHRISEY, D. B.; HORWITZ, J. S. Microwave properties of tetragonally distorted $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, New York, v. 76, p. 1185-1187, 2000.
- 30 CHANG, W.; GILMORE, C. M.; KIM, W. J.; POND, J. M.; KIRCHOEFER, S. W.; QADRI, S. B.; CHRISEY, D. B.; HORWITZ, J. S. Influence of strain on microwave dielectric properties of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 87, p. 3044-3049, 2000.
- 31 HAMADA, M.; TABATA, H.; KAWAI, T. Size effect of the dielectric properties in Bismuth based layer structured ferroelectrics films. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 37, n. 9B, p. 5174-5177, 1998.
- 32 TUTTLE, B. A.; HEADLEY, T. J.; BUNKER, B. C.; SCHWARTZ, R. W.; ZENDER, T. J.; HERNANDEZ, C. L.; GOODNOW, D. C.; TISSOT, R. J.; MICHAEL, J.; CARIM, A. H. Microstructural evolution of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films prepared by hybrid metallo-organic decomposition. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 7, n. 7, p. 1876-1882, 1992.
- 33 KWOK, C. K.; DESU, S. B. Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 8, n. 2, p. 339-344, 1993.
- 34 LEFEVRE, M. J.; SPECK, J. S.; SCHWARTZ, R. W.; DIMOS, D.; LOCKWOOD, S. J. Microstructural development in sol-gel derived lead zirconate titanate thin films: the role of precursor stoichiometry and processing environment. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 11, n. 8, p. 2076-2084, 1996.
- 35 SCOTT, J. F. Soft-mode spectroscopy: experimental studies of structural phase transitions. *Reviews of Modern Physics*, Minneapolis, v. 46, n. 1, p. 83-128, 1974.
- 36 BURNS, G.; SCOTT, B. A. Lattice modes in ferroelectric perovskites: PbTiO_3 . *Physical Review B*, New York, v. 7, n. 7, p. 3088-3101, 1973.

-
- 37 SOUZA FILHO, A. G.; LIMA, K. C. V.; AYALA, A. P.; GUEDES, I.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. Raman scattering study of the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ system: Rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions. *Physical Review B*, New York, v. 66, n. 13, p. 132107 (4 p.), 2002.
- 38 SCHLOM, D. G.; CHEN, L.-Q.; EOM, C.-B.; RABE, K. M.; STREIFFER, S. K.; TRICONE, J.-M. Strain tuning of ferroelectric thin films. *Annual Review of Materials Research*, Palo Alto, v. 37, n. 1, p. 589-626, 2007.
- 39 KANNO, I.; FUJII, S.; KAMADA, T.; TAKAYAMA, R. Piezoelectric properties of c-axis oriented $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, New York, v. 70, n. 11, p. 1378-1380, 1997.
- 40 KHOLKIN, A. L.; BROOKS, K. G.; TAYLOR, D. V.; HIBOUX, S.; SETTER, N. Self-polarization effect in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films. *Integrated Ferroelectrics*, Philadelphia v. 22, p. 525-533, 1998.
- 41 AFANASJEV, V. P.; PETROV, A. A.; PRONIN, I. P.; TARAKANOV, E. A.; KAPTELOV, E. J.; GRAUL, J. Polarization and self-polarization in thin $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) films. *Journal of Physics Condensed Matter*, Bristol, v. 13, n. 39, p. 8755-8763, 2001.
- 42 GRUVERMAN, A.; RODRIGUEZ, B. J.; KINGON, A. I.; NEMANICH, R. J.; TAGANTSEV, A. K.; CROSS, J. S.; TSUKADA, M. Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric capacitors. *Applied Physics Letters*, New York, v. 83, n. 4, p. 728-730, 2003.
- 43 DAWBER, M.; RABE, K. M.; SCOTT, J. F. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Reviews of Modern Physics*, Minneapolis, v. 77, n. 4, p. 1083-1130, 2005.
- 44 AFANASEV, V. P.; PRONIN, I. P.; KHOLKIN, A. L. Formation and relaxation mechanisms of the self-polarization in thin ferroelectric films. *Physics of the Solid State*, Woodbury, v. 48, n. 6, p. 1214-1218, 2006.
- 45 LEE, D.; YOON, A.; JANG, S. Y.; YOON, J.-G.; CHUNG, J.-S.; KIM, M.; SCOTT, J. F.; NOH, T. W. Giant flexoelectric effect in ferroelectric epitaxial thin films. *Physical Review Letters*, New York, v.107, n. 5, p. 057602, 2011.
- 46 KUKHAR, V. G.; PERTSEV, N. A.; KOHLSTEDT, H.; WASER, R. Polarization states of polydomain epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films and their dielectric properties. *Physical Review B*, New York, v. 73, n. 21, p. 214103, 2006.
- 47 TAGANTSEV, A. K. Electric polarization in crystals and its response to thermal and elastic perturbations. *Phase Transitions*, New York, v. 35, n. 3-4, p. 119-203, 1991.
- 48 MA, W. Flexoelectric effect in ferroelectrics. *Functional Materials Letters*, Singapore, v. 1, n. 3, p. 235-138, 2008.
- 49 MATSUO, Y.; SASAKI, H. Formation of lead zirconate-lead titanate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 48, n. 6, p. 289-291, 1965.

-
- 50 HANKEY, D.; BIGGERS, J. V. Solid-state reactions in the system $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 64, n. 7, p. C172-C173, 1981.
- 51 CHANDRATREYA, S. S.; FULRATH, R. M.; PASK, J. A. Reaction mechanisms in the formation of PZT solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 64, n. 7, p. 422-425, 1981.
- 52 HIREMATH, B. V.; KINGON, A. I.; BIGGERS J. V. Reaction sequence in the formation of lead zirconate-lead titanate solid solution: role of raw materials. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 66, p. 790-793, 1983.
- 53 VENKATARAMANI, S.; BIGGERS, J. V. Reactivity of zirconia in calcining of lead zirconate lead titanate compositions prepared from mixed oxides. *American Ceramic Society Bulletin*, Easton, v. 59, n. 4, p. 462, 1980.
- 54 ARAUJO, E. B. *Produção e caracterização de filmes finos ferroelétricos*. 1999. 118 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.
- 55 CHEN, S-Y.; CHEN, I-W. Temperature-time texture transition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films: I, role of Pb-rich intermediate phases. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 77, n. 9, p. 2332-2336, 1994.
- 56 CHEN, S-Y.; CHEN, I-W. Temperature-time texture transition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films: II, heat treatment and compositional effects. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 77, n. 9, p. 2337-2344, 1994.
- 57 RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallography*, Copenhagen, v. 23, n. 1, p. 151-152, 1967.
- 58 RIETVELD, H. M. A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- 59 WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, Oxford, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
- 60 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system. Los Alamos: National Laboratory, 1994. (Report LAUR, 86). Disponível em: <<http://www.ncnr.nist.gov/xtal/software/gsas.html>>. Acesso em: 12 fev. 2011.
- 61 TOBY, B. H. EXPGUI: a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.
- 62 THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 20, n. 2, p. 79-83, 1987.

-
- 63 KHOLKIN, A. L.; ROELOFS, A.; KALININ, S.; GRUVERMAN, A. *Review of ferroelectric domain imaging by piezoresponse force microscopy*. Berlin: Springer, 2007. p. 173–214.
- 64 ELISEEV, E. A.; KALININ, S. V.; JESSE, S.; BRAVINA, S. L.; MOROZOVSKA, A. N. Electromechanical detection in scanning probe microscopy: tip models and materials contrast. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 102, n. 1, p. 014109 (12 p.), 2007.
- 65 JESSE, S.; BADDORF, A. P.; KALININ, S. V. Dynamic behavior in piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology*, Bristol, v. 17, n. 6, p. 1615-1628, (2006).
- 66 MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; SINGH, A. P. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, New York, v. 69, n. 12, p. 1707-1709, 1996.
- 67 SINGH, A. K.; PANDEY, D. Structure and the location of the morphotropic phase boundary region in $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3](x)\text{PbTiO}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 13, n. 48, p. L931-L936, 2001.
- 68 PANDEY, D.; SINGH, A. K.; BAIK, S. Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Acta Crystallographica, Section A - Foundations of Crystallography*, Copenhagen, v. A64, n. 1, p. 192-203, 2008.
- 69 ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. PZT thin films obtained from oxide precursors. *Journal of Materials Science Letters*, London, v. 17, n. 10, p. 833-835, 1998.
- 70 KWOK, C. K.; DESU, S. B. Pyrochlore to perovskite phase transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films. *Applied Physics Letters*, New York, v. 60, n. 12, p. 1430-1432, 1992.
- 71 TIWARI, V. S.; ARUN KUMAR; WADHAWAN, V. K.; PANDEY, D. Kinetics of formation of the pyrochlore and perovskite phases in sol-gel derived lead zirconate titanate powder. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 13, n. 8, p. 2170-2173, 1998.
- 72 REANEY, I. M.; TAYLOR, D. V.; BROOKS, K. G. Ferroelectric PZT thin films by sol-gel deposition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Dordrecht, v. 13, n. 1-3, p. 813–820, 1998.
- 73 CHEN, S-Y.; CHEN, I-W. Temperature-time texture transition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films: I, role of Pb-rich intermediate phases. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 77, n. 13, p. 2332-2336, 1994.
- 74 CHEN, S-Y.; CHEN, I-W. Temperature-time texture transition of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ thin films: II, heat treatment and compositional effects. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 77, n. 13, p. 2337-2344, 1994.
- 75 VASANT KUMAR, C. V. R.; PASCUAL, R.; SAYER, M. Crystallization of sputtered lead zirconate titanate films by rapid thermal processing. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 71, n. 2, p. 864-874, 1992.

-
- 76 MARTIN, F. W. A metastable cubic form of lead titanate observed in titania nucleated glass ceramics. *Physics and Chemistry of Glasses*, Sheffield, v. 6, p. 143-146, 1965.
- 77 TIWARI, V. S.; ARUN KUMAR; WADHAWAN, V. K.; PANDEY, D. Kinetics of formation of the pyrochlore and perovskite phases in sol-gel derived lead zirconate titanate powder. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 13, n. 8, p. 2170-2173, 1998.
- 78 SUBRAMANIAN, M. A.; ARAVAMUDAN, G.; SUBBA RAO, G. V. Oxide pyrochlores – a review. *Progress in Solid State Chemistry*, Elmsford, v. 15, n. 2, p. 55-143, 1983.
- 79 BROOKS, K. G.; REANEY, I. M.; KLISSURKA, R.; HUANG, Y.; BURSIL, L. SETTER, N. Orientation of rapid thermally annealed lead titanate thin films on (111) Pt substrates. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 9, n. 10, p. 2540-2553, 1994.
- 80 GRISWOLD, E. M.; WEAVER, L.; SAYER, M.; CALDER, I. D. Phase transformations in rapid thermal processed lead zirconate titanate. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 10, n. 12, p. 3149-3159, 1995.
- 81 KRISHNA, N.; BRENNECKA, G. L.; TUTTLE, B. A.; JONES, J. L. Phase evolution in solution deposited Pb-deficient PLZT thin films. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 26, n. 17, p. 2148-2154, 2011.
- 82 BACICHETTI JUNIOR, A. L.; LENTE, M. H.; MENDES, R. G.; FILHO, P. I. P.; EIRAS, J. A. Influence of the crystallization thermal treatment on the structural and electrical properties of PZT thin films. *Materials Research*, Sao Carlos, v. 7, n. 2, p. 363-367, 2004.
- 83 McCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1999.
- 84 REANEY, I. M.; BROOKS, K.; KLISSURSKA, R.; PAWLACZYK, C.; SETTER, N. Use of transmission electron microscopy for the characterization of rapid thermally annealed, solution-gel, lead zirconate titanate films. *Journal of American Ceramic Society*, Westerville, v. 77, n. 5, p. 1209-1216, 1994.
- 85 GONG, W.; LI, J-F.; CHU, X.; GUI, Z.; LI, L. Preparation and characterization of sol-gel derived (100)-textured Pb(Zr,Ti)O₃ thin films: PbO seeding role in the formation of preferential orientation. *Acta Materialia*, Oxford, v. 52, n. 9, p. 2787-2793, 2004.
- 86 LI, Y.; NAGARAJAN, V.; AGGARWAL, S.; RAMESH, R.; SALAMANCA-RIBA, L. G.; MARTINEZ-MIRANDA, L. J. Depth profile study of ferroelectric PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ films. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 92, n. 11, p. 6762-6767, 2002.
- 87 VALIM, D.; SOUZA FILHO, A. G.; FREIRE, P. T. C.; MENDES FILHO, J.; GUARANY, C. A.; REIS, R. N.; ARAUJO, E. B. Evaluating the residual stress in PbTiO₃ thin films prepared by a polymeric chemical method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, London, v. 37, n. 5, p. 744-747, 2004.

-
- 88 XU, W.-H.; LU, D.; ZHANG, T.-Y. Determination of residual stress in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films with Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, New York, v. 79, n. 25, p. 4112-4114, 2001.
- 89 WEN, X.-Y.; YU, J.; WANG, Y.-B.; ZHOU, W.-L.; GAO, J.-X. Stress analysis and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ thin film grown on different thickness of BaPbO_3 electrodes. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 108, n. 11, p. 114103 (7 p.), 2010.
- 90 LAPPALAINEN, J.; FRANTTI, J.; HILTUNEN, J.; LANTTO, V.; KAKIHANA, M. Stress and film thickness effects on the optical properties of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films. *Ferroelectrics*, London, v. 335, p. 149-158, 2006.
- 91 LAPPALAINEN, J.; LANTTO, V.; FRANTTI, J.; HILTUNEN, J. X-ray diffraction and Raman investigations of thickness dependent stress effects on $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, New York, v. 88, n. 25, p. 252901 (3 p.), 2006.
- 92 FRANTTI, J.; LAPPALAINEN, J.; ERIKSSON, S.; LANTTO, V.; NISHIO, S.; KAKIHANA, M.; IVANOV, S.; RUNDLOF, H. Neutron diffraction studies of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 39, n. 9B, p. 5697-5703, 2000.
- 93 CATALAN, G.; NOHEDA, B.; McANENEY, J.; SINNAMON, L. J.; GREGG, J. M. Strain gradients in epitaxial ferroelectrics. *Physical Review B*, New York, v. 72, n. 2, p. 020102 (R), 2005.
- 94 SINNAMON, L. J.; BOWMAN, R. M.; GREGG, J. M. Thickness-induced stabilization of ferroelectricity in $\text{SrRuO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{Au}$ thin film capacitors. *Applied Physics Letters*, New York, v. 81, n. 5, p. 889-891, 2002.
- 95 AGRAWAL, D. C.; MAJUMDER, S. B.; MOHAPATRA, Y. N.; SATHAIAH, S.; BIST, H. D.; KATIHAR, R. S.; CHING-PRADO, E.; REYNES, A. Micro-Raman spectroscopy of sol-gel-derived $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films. *Journal of Raman Spectroscopy*, Dordrecht, v. 24, n. 7, p. 459-462, 1993.
- 96 BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A.; PIGONI, S.; GNAPPI, G. Crystallization processes from amorphous PbTiO_3 powders prepared by the sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 192-193, p. 490-493, 1995.
- 97 SOUZA FILHO, A. G.; LIMA, K. C. V.; AYALA, A. P.; GUEDES, I.; FREIRE, P. T. C., MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. Raman scattering study of the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ system: rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions. *Physical Review B*, New York, v. 66, n. 13, p. 132107 (4 p.), 2002.
- 98 BURNS, G.; SCOTT, B. A. Lattice modes in ferroelectric perovskites: PbTiO_3 . *Physical Review B*, New York, v. 7, n. 7, p. 3088-3101, 1973.
- 99 XU, W.-H.; LU, D.; ZHANG T.-Y. Determination of residual stresses in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films with Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, New York, v. 79, n. 25, p. 4112-4114, 2001.

-
- 100 LEE, J. H.; HWANG, K. S.; KIM, T. S. Microstress relaxation effect of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ films with thicknesses for micro/nanopiezoelectric device. *Applied Physics Letters*, New York, v. 96, n. 9, p. 092904 (3 p.), 2010.
- 101 BUIXADERAS, E.; BERTA, M.; KOZIELSKI, L.; GREGORA, I. Raman spectroscopy of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ graded ceramics around the morphotropic phase boundary. *Phase Transitions*, New York, v. 84, n. 5-6, p. 528-541, 2011.
- 102 ROUQUETTE, J.; HAINES, J.; BORNAND, V.; PINTARD, M.; PAPET, P. H.; SAUVAJOL, J. L. Use of resonance Raman spectroscopy to study the phase diagram of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Physical Review B*, New York, v. 73, n. 22, p. 224118 (5 p.), 2006.
- 103 LIU, Y.; XU, C. N.; NONAKA, K.; TATEYAMA, H. Photoluminescence and triboluminescence of PZT materials at room temperature. *Ferroelectrics*, London, v. 264, p. 334-336, 2001.
- 104 BEGG, B. D.; FINNIE, K. S.; VANCE, E. R. Raman study of the relationship between room-temperature tetragonality and the Curie point of barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 79, n. 10, p. 2666-2672, 1996.
- 105 HSUEH, C. C.; MECARTNEY, M. L. Microstructural development and electrical properties of sol-gel prepared lead zirconate-titanate thin films. *Journal of Materials Research*, Pittsburgh, v. 6, n. 10, p. 2208-2217, 1991.
- 106 LEE, B.; BAE, C.; KIMB, S.-H.; SHIN, H. Characterization of self-assembling isolated ferroelectric domains by scanning force microscopy. *Ultramicroscopy*, Amsterdam, v. 100, n. 3-4, p. 339-346, 2004.
- 107 HONG, J.; SONG, H. W.; HONG, S.; SHIN, H.; NO, K. Fabrication and investigation of ultrathin, and smooth $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films for miniaturization of microelectronic devices. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 92, n. 12, p. 7434-7441, 2002.
- 108 DE LA CRUZ, J. P. ; JOANNI, E.; VILARINHHO, P. M.; KHOLKIN, A. L. Thickness effect on the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of ferroelectric lead zirconate titanate thin films. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 108, n. 11, p. 114106 (8 p.), 2010.
- 109 FLOQUET, N.; HECTOR, J.; GAUCHER, P. Correlation between structure, microstructure, and ferroelectric properties of $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ integrated film: Influence of the sol-gel process and the substrate. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 84, n. 7, p. 3815-3826, 1998.
- 110 TAGANTSEV, A. K.; GERRA G. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 100, n. 5, p. 051607 (28 p.), 2006.

-
- 111 MOROZOVSKA, A. N.; ELISEEV, E. A.; TAGANTSEV, A. K.; BRAVINA, S. L.; CHEN, L.-Q.; KALININ, S. V. Thermodynamics of electromechanically coupled mixed ionic-electronic conductors: deformation potential, Vegard strains, and flexoelectric effect. *Physical Review B*, New York, v. 83, n. 19, p. 195313(10 p.), 2011.
- 112 WU, A.; VILARINHO, P. M.; SHVARTSMAN, V. V.; SUCHANECK, G.; KHOLKIN, A. L. Domain populations in lead zirconate titanate thin films of different compositions via piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology*, Bristol, v. 16, n. 11, p. 2587-2595, 2005.
- 113 SHVARTSMAN, V. V.; KHOLKIN, A. L. Domain structure of $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.2PbTiO_3 studied by piezoresponse force microscopy. *Physical Review B*, New York, v. 69, n. 1, p. 014102 (5 p.), 2004.
- 114 SHVARTSMAN, V. V.; KHOLKIN, A. L. Investigation of the ferroelectric-relaxor transition in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics by piezoresponse force microscopy. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 108, n. 4, p. 042007 (6 p.), 2010.
- 115 DU, X.-H.; ZHENG, J.; BELEGUNDU, U.; UCHINO, K. Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary. *Applied Physics Letters*, New York, v. 72, n. 19, p. 2421-2423, 1998.
- 116 TROLIER-MCKINSTRY, S.; MURALT, P. Thin films piezoelectrics for MEMS. *Journal of Electroceramics*, New York, v. 12, n. 1-2, p. 7-17, 2004.
- 117 JESSE, S.; BADDORF, A. P.; KALININ, S. V. Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials. *Applied Physics Letters*, New York, v. 88, n. 6, p. 062908 (3 p.), 2006.
- 118 BRENNECKA, G. L.; PARISH, C. M.; TUTTLE, B. A.; BREWER, L. N.; RODRIGUEZ, M. A. Reversibility of the perovskite-to-fluorite phase transformation in lead-based thin and ultrathin films. *Advanced Materials*, Weinheim, v. 20, n. 8, p. 1407-1411, 2008.
- 119 ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. DC electric field dependence of the dielectric constant of PZT thin films prepared by polymeric precursor method. *Ferroelectrics*, London, v. 370, p. 65-73, 2008.
- 120 BAR-CHAIM, N.; BRUNSTEIN, M.; GRÜBERG, J.; SEIDMAN, A. Electric field dependence of the dielectric constant of PZT ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 45, n. 6, p. 2398-2405, 1974.
- 121 BOLTEN, D.; LOHSE, O.; GROSSMANN, M.; WASER, R. Reversible and irreversible domain wall contributions to the polarization in ferroelectric thin films. *Ferroelectrics*, London, v. 221, p. 251-257, 1999.
- 122 BOLTEN, D.; BÖTTGER, U.; WASER, R. Reversible and irreversible polarization processes in ferroelectric ceramics and thin films. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 93, n. 3, p. 1735-1742, 2003.

-
- 123 XU, F.; TROLIER-MCKINSTRY, S.; REN, W.; XU, B.; XIE, Z.-L.; HEMKER, K. J. Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 89, n. 2, p. 1336-1348, 2001.
- 124 SPAEPEN, F. Interfaces and stresses in thin films. *Acta Materialia*, Oxford, v. 48, n. 1, p. 31-42, 2000.
- 125 TAGANTSEV, A. K.; STOLICHNOV, I.; COLLA, E. L.; SETTER, N. Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 90, n. 3, p. 1387-1402, 2001.
- 126 FOSTER, C. M.; BAI, G.-R.; CSENCITS, R.; VETRONE, J.; JAMMY, R. Single-crystals $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 81, n. 5, p. 2349-2357, 1997.
- 127 PEREZ, J.; VILARINHO, P. M.; KHOLKIN, A. L. High-quality $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ films prepared by modified sol-gel route at low temperature. *Thin Solid Films*, Lausanne, v. 449, n. 1-2, p. 20-24, 2004.
- 128 SHEEN, D.; KIM, J. J. Dielectric and polarization switching anomalies near the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ferroelectric thin films. *Physical Review B*, New York, v. 67, n. 14, p. 144102 (8 p.), 2003.
- 129 SCHÖNAU, K. A.; KNAPP, M.; MAGLIONE, M.; FUESS, H. In situ investigation of the stability field and relaxation behavior of nanodomain structures in morphotropic $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ under variations in electric field and temperature. *Applied Physics Letters*, New York, v. 94, n. 12, p. 122902 (3 p.), 2009.
- 130 SCHÖNAU, K. A.; SCHMITT, L. A.; KNAPP, M.; FUESS, H.; EICHEL, R.-A.; KUNGL, H.; HOFFMANN, M. J. Nanodomain structure of $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: investigations from local to average structure. *Physical Review B*, New York, v. 75, n. 18, p. 184117 (10 p.), 2007.
- 131 RAO, W.-F.; WANG, Y. U. Bridging domain mechanism for phase coexistence in morphotropic phase boundary ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, New York, v. 90, n. 18, p. 182906 (3 p.), 2007.

Apêndice A – Produção científica relacionada ao trabalho

Artigos completos publicados em periódicos

1. ARAÚJO, E. B.; LIMA, E. C.; GUERRA, J. D. S.; SANTOS, A. O. dos; CARDOSO, L. P.; KLEINKE, M. U. Evidence for the monoclinic-tetragonal phase coexistence in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films. *Journal of Physics, Condensed Matter*, New York, v. 20, n. 41, p. 415203 (5 p.), 2008.
2. LIMA, E. C.; ARAÚJO, E. B.; SOUZA FILHO, A. G.; BDIKIN, I. K.; KHOLKIN, A. L. The nature of the self-polarization effect in polycrystalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ thin films. **Submetido** ao *Journal of Physics D: Applied Physics*, London, (2012).
3. LIMA, E. C.; ARAÚJO, E. B. Structure depth profile in PZT thin films prepared by polymeric precursors. **Submetido** ao *Materials Science and Technology*, London, (2012).

Trabalhos publicados em anais de congressos

1. LIMA, E. C.; ARAUJO, E. B.; GUARANY, C. A.; GUERRA, J. L. S.; SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P. Propriedades estruturais e ferroelétricas de filmes finos de $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas, PE. *Anais...* [S.l.: s.n.], 2008.
2. LIMA, E. C.; ARAUJO, E. B. Effects of DC and AC electric field on the dielectric properties of PZT thin films. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, 11., 2009, Rio de Janeiro, RJ. *Proceedings...* Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2009.

-
3. LIMA, E. C.; ARAÚJO, E. B. Structural and dielectric properties of PZT thin films. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 32., 2009, Águas de Lindóia, SP. *Livro de resumos...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2009.
 4. LIMA, E. C.; ARAÚJO, E. B. Kinetics of pyrochlore phase on PZT thin films prepared by polymeric chemical method. In: EUROPEAN MEETING ON FERROELECTRICITY (EMF-2011), 12., 2011, Bordeaux. *Proceedings...* [S.l.: s.n.], 2011.
 5. ARAÚJO, E. B.; LIMA, E. C. Effects of extrinsic factors on structural properties of PZT thin films at compositions around the morphotropic phase boundary. In: EUROPEAN MEETING ON FERROELECTRICITY (EMF-2011), 12., 2011, Bordeaux. *Proceedings...* [S.l.: s.n.], 2011.
 6. LIMA, E. C.; ARAÚJO, E. B.; SOUZA FILHO, A. G.; BIDKIN, I. Size effects on structural and dielectric properties of PZT thin films at compositions around the Morphotropic Phase Boundary. In: ENCONTRO DE FÍSICA, 2011, Foz do Iguaçu. *Anais...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2011.
 7. LIMA, E. C.; ARAÚJO, E. B. Influence of pyrochlore phase in the dielectric and structural properties of PZT thin films. In: ENCONTRO DE FÍSICA, 2011, Foz do Iguaçu. *Anais...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2011.