UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

# Estabilização da fase perovskita e propriedades estruturais de filmes finos relaxores do sistema PLZT

BACUS DE OLIVEIRA NAHIME

**Orientador:** Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

**Ilha Solteira – SP**

**Abril/2016**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

# Estabilização da fase perovskita e propriedades estruturais de filmes finos relaxores do sistema PLZT

BACUS DE OLIVEIRA NAHIME

**Orientador:** Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada.

**Ilha Solteira – SP**

**Abril/2016**

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Nahime, Bacus de O .
N153e Estabilização da fase perovskita e propriedades estruturais de filmes finos relaxores do sistema PLZT / Bacus de O Nahime. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
84 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2016

Orientador: Eudes Borges de Araújo

Inclui bibliografia

1. Filmes finos . 2. Ferroelétricos. 3. Plzt. 4. Relaxor. 5. Síntese. 6. Diagrama de fase.

*Dedico este trabalho ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Eudes, aos meus pais Antônio e Elizabeth, minha esposa Jaqueline, e meus filhos Maria Carolina, João Vitor, Davi Lucas e Mateus Augusto*

## 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. Também pela coerência, pelo exemplo de pessoa, conselhos da ordem pessoal, em fim pela amizade de longa data. Agradeço a Deus pela oportunidade.

Aos professores Dr. Franco Dinelli, Francesco Tantussi, Paolo Baschieri, Francesco Fuso, Maria Allegrini, do Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Istituto Nazionale di Ottica de Pisa e do Dipartimento Fisica Enrico Fermi da Universidade de Pisa (Itália), que contribuíram com esclarecimentos, dedicação e equipamentos para as medidas de MFA e MFU.

A todos os professores do Departamento de Física e Química de Ilha Solteira, em especial aos Prof. Dr. João Carlos e Prof. Dr. Keizo, pela convivência e amizade. Aos companheiros de pós-graduação em especial aos amigos da primeira hora Michael Melo, Danilo Palmeira, Alailson (Lalo), Moises, Idalci, Fernando e João Masteghin. Aos amigos que contribuíram para o trabalho Rafael Heleno e Elton C. Lima (Eltinho) pela ajuda e dicas. Aos funcionários da pós-graduação, do DFQ e da biblioteca da UNESP de Ilha Solteira pelo auxílio durante o trabalho acadêmico. Aos meus amados pais, Antônio e Elisabeth, meus guias da vida, pelo amor incondicional e apoio nas dificuldades. Aos meus Avós João (em memória) e Beth pelo amor, carinho e amizade. Aos meus irmãos Bruno, Ana Laura e Maria Clara pela parceria. Aos funcionários do Hotel Bela Vista por fazerem sentir-me em casa com tanto carinho e atenção.

Principalmente a minha amada Jack pela paciência, e compreensão nas horas de solidão e aos meus filhos Carol, João, Davi e Mateus, que me motivam e fortalecem com suas particularidades, que me trazem tantas alegrias nas horas mais difíceis.

A meus amigos da vida toda, Uziel, Willian, Manoel, Marcos, Rodrigo, Gustavo, Marcos Mix, Cassia, Paulo Henrique, Eluzardo e suas famílias que tanto me dão força e torcem por mim, #goiabas. À família BN que me apoiaram e dedicaram na minha ausência. A meus amigos da família Almeida Rodrigues, que desde que cheguei a Rio Verde me acolheram. Ao amigo Hilton Filho pela contribuição e ao Jessam que vem dando energia para o próximo desafio.

Meus sinceros agradecimentos ao Instituto federal Goiano (IF Goiano) pelo apoio financeiro, e a todos os colegas de trabalho desta respeitosa instituição.

## Resumo

Filmes finos de $Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (PLZT) foram preparados sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, usando um método químico baseado no processo Pechini, com objetivo de estudar a supressão da fase pirocloro e a estabilização da fase perovskita. Pós de PLZT preparados por reação do estado sólido foram utilizados como principal fonte de íons $Pb^{2+}$, $La^{2+}$, $Zr^{4+}$ e $Ti^{4+}$ pela dissolução em solução ácida. A obtenção de resinas poliméricas estáveis com diferentes excessos de chumbo foi possível preparando-se separadamente as resinas de PLZT e PbO seguido de posterior mistura e homogeneização à temperatura ambiente. Usando essas resinas poliméricas, filmes finos de PLZT foram preparados com diferentes espessuras e diferentes temperaturas de pirólise e cristalização. Os resultados revelaram que baixas temperaturas de pirólise (~300 ºC) favorecem à supressão da fase pirocloro e à cristalização da fase perovskita, e que os filmes mais finos (~240 nm) apresentam uma pequena tendência de orientação na direção (100), ao contrário dos filmes mais espessos (~540 nm) que apresentam orientação aleatória. Análises da microestrutura revelaram filmes homogêneos e sem trincas, porém com alguma porosidade. Baixos valores observados para a permissividade dielétrica ($\varepsilon' = 323$), para a polarização remanescente ($P_r = 0{,}2\ \mu C/cm^2$) e campo coercitivo ($E_c = 3{,}3\ kV/cm$) sugerem uma relação com a porosidade e/ou a presença vacâncias de oxigênio e vacâncias de chumbo nos filmes estudados.



**Palavras chaves**: PLZT, Filmes finos, Relaxores.

# Abstract

$Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (PLZT) thin films were prepared on $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ substrates by using a chemical method based on Pechini process to study the pyrochlore phase suppression and to stabilizing the perovskite phase. PLZT powders prepared by solid state reaction were used as source of $Pb^{2+}$, $La^{2+}$, $Zr^{4+}$ and $Ti^{4+}$ ions by its dissolution in acid solution. Obtaining PLZT and PbO polymeric resins with different lead in excess were mixed and homogenized to form a stable resin at room temperature. By using these polymeric resins, PLZT thin films were prepared with different thicknesses and different temperatures of pyrolysis and crystallization. The results showed that lower pyrolysis temperatures (~300 °C) favor the suppression of the pyrochlore phase and the crystallization of the perovskite phase. In addition, thinner films (~240 nm in thickness) showed a small (100) orientation tendency for while thicker films (~540 nm in thickness) shows random orientation. Microstructural analysis revealed porous, homogeneous and crack free films. Observed low values for the dielectric permittivity ($\varepsilon' = 323$), for the remanent polarization ($P_r = 0{,}2\ \mu C/cm^2$) and coercive field ($E_c = 3{,}3\ kV/cm$) suggests a relationship with the porosity and/or the presence of oxygen vacancies and lead vacancies in the studied films.



**Keywords**: PLZT, Thin films, Relaxor.

# Conteúdo


1. Introdução 1

2. Ferroelétricos normais e relaxores 6

3. A fase pirocloro no sistema PLZT 11

4. Procedimento experimental 14

4.1. O método para a preparação dos filmes 15

4.2. Preparação das amostras 18

4.2.1. Pós precursores de PLZT 18

4.2.2. Síntese das resinas poliméricas iniciais e processos realizados 19

4.2.3. Preparação da resina polimérica ideal para filmes finos de PLZT 25

4.2.4. Deposição e síntese dos filmes finos de PLZT 28

4.3. Caracterização das amostras 28

4.3.1. Caracterização por difração de raios-X 29

4.3.2. Caracterização por Microscopia de Força Atômica 30

4.3.3. Caracterização elétrica 31

5. Resultados e discussões 32

5.1. A supressão da fase pirocloro nos filmes de PLZT 32

5.2. Estrutura dos filmes de PLZT livres da fase pirocloro 43

5.3. Propriedades da microestrutura dos filmes 53

5.3.1. Microscopia eletrônica de varredura 53

5.3.2. Microscopia de força atômica e ultrassônica 54

5.4. Caracterização elétrica dos filmes 63

6. Conclusões 66

# Lista de Figuras

Figura 1: Comparação entre as características de ferroelétricos normais e ferroelétricos relaxores. Dados de cerâmicas de PMN-PT (normal) e PMN (relaxor). Figura adaptada pelo próprio autor. ..... 7

Figura 2: Diagrama de fases do sistema PLZT, indicando o contorno de fases morfotrópico (MPB) e a composição estudada (•) no presente trabalho (9/65/35). Figura adaptada da Ref. 47 ..... 10

Figura 3: Comportamento das componentes real (ε´) e imaginária (ε´´) da permissividade dielétrica de uma cerâmica de PLZT com a composição 9/65/35 em função da temperatura para frequências entre 100 Hz e 100 kHz.[46] ..... 10

Figura 4: (a) Esboço de uma estrutura pirocloro[51] com fórmula geral do tipo $A2B2O7-x$. Figura adaptada da referência 51. ..... 12

Figura 5: Relações estruturais entre as fases (a) perovskita, (b) fluorita e (c) pirocloro. Figura adaptada da referência 55. ..... 14

Figura 6: Esquema das principais reações para a formação da resina polimérica no método Pechini. Figura adaptada pelo próprio autor. ..... 15

Figura 7: Fluxograma para produção de filmes finos ferroelétricos de PLZT a partir do método de Pechini modificado. Figura adaptada pelo próprio autor. ..... 16

Figura 8: Difratograma de raios-X de pó de PLZT 9/65/35 preparado com excesso de 10 mol% PbO. Pó utilizado como precursor para a preparação das resinas poliméricas para a deposição dos filmes de PLZT.[26] ..... 19

Figura 9: Difratogramas de raios-X de filmes de PLZT preparados a partir da resina estequiométrica. (a) Filmes depositados sobre substratos de Si(100), preparados sob diferentes temperaturas de pirólise e cristalizados a 700ºC por 1 h. (b) Filme depositado sobre substrato de Pt(111)/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100), preparado com pirólise a 300 ºC por 30 min e cristalização a 700ºC por 1 h, o filme foi analisado por incidência rasante entre 2º ≤ θ ≤ 9º. ..... 33

Figura 10: Difratogramas de raios-X por incidência rasante (θ = 13º) de filmes de PLZT preparados sobre substratos de Pt(111)/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) a partir da resina estequiométrica. Filmes preparados com pirólise a: (a) 300ºC, (b) 350ºC e (c) 400ºC por 30 min. Todos os filmes foram cristalizados a 700ºC por 1 h. (d) Difratogramas de raios-X para diferentes ângulos de incidência rasante para o filme de PLZT em (c)..... 35

Figura 11: Difratogramas de raios-X de filmes de PLZT/PbO depositados sobre substratos de Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100), com incidência θ/2θ. Filmes preparados sob diferentes condições de pirólise e cristalizados a 700ºC por 1 h..... 39

Figura 12: Difratogramas de raios-X de filmes de PLZT depositados sobre substratos Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100), com incidência θ/2θ, preparados sob diferentes temperaturas de pirólise por 30 min e cristalizados a 700 ºC por 1 h. (a) Resina estequiométrica, (b) resina com excesso de 10 mol% de PbO e (c) resina com excesso de 20 mol% de PbO. ..... 42

Figura 13: Difratogramas de raios-X de filmes de PLZT depositados sobre substratos Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) a partir da resina com excesso de 20 mol% de PbO. (a) Filmes com pirólise a 300 ºC por 30 min e cristalizados a diferentes temperaturas por 1 hora. (b) Padrões difração de raios-X refinados para diferentes espessuras: observados (pontos), calculados (linhas) e diferença entre observado e calculado (linha em baixo), com incidência θ/2θ. ..... 44

Figura 14: Ajustes Williamson-Hall de Γcosθ *versus* 4senθ para os filmes finos de PLZT depositados sobre substratos Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) e cristalizados a 700°C/1 h. Filmes preparados a partir da resina polimérica com excesso de 20 mol% de PbO, para θ/2θ..... 47

Figura 15: (a) *Microstrain* Δd/d, (b) tamanho de cristalito D e (c) fator de orientação α em função da espessura de filmes finos de PLZT depositados sobre substratos Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) e cristalizados a 700°C por 1 hora. Filmes preparados a partir da resina polimérica com excesso de 20 mol% de PbO, com incidência θ/2θ. ..... 48

Figura 16: Refinamentos Rietveld dos difratogramas de raios-X obtidos por incidência rasante com diferentes ângulos de incidência. Filmes de PLZT com diferentes espessuras: (a) 350 nm, (b) 430 nm e (c) 540 nm..... 50

Figura 17: Ajustes Williamson-Hall de Γcosθ em função de 4senθ para filmes de PLZT com diferentes espessuras. Ajustes apresentados para diferentes ângulos de incidência de raios-X. ..... 51

Figura 18: Comportamento do (a) *microstrain* Δd/d e (b) do tamanho de cristalito (D) em função do ângulo de incidência rasante na difração de raios-X de filmes finos de PLZT com diferentes espessuras. ..... 52

Figura 19: Imagens (superfície) de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PLZT (com 20 mol% de PbO) cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$. Espessuras: (a) 240 nm, (b) 350 nm, (c) 430 nm e (d) 540 nm.. 53

Figura 20: Imagens (corte transversal) de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PLZT (com 20 mol% de PbO) cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, com espessuras de (a) 240 nm, (b) 350 nm, (c) 430 nm e (d) 540 nm..... 54

Figura 21: Imagens da (a) topografia e (b) MFU dos filmes de PLZT depositados sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ e cristalizados a temperaturas. Filmes com espessura de 430 nm..... 55

Figura 22: Imagens da topografia (a) e UFM (b) dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$. . 56

Figura 23: Imagens (4×4 μm²) da (a) topografia e (b) MFU do filme de PLZT com espessura de 540 nm, com destaque para duas regiões específicas. ..... 57

Figura 24: Imagens retiradas da região #1 da Figura 22: Imagens da topografia (a) e UFM (b) dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$., sendo (a) topografia (1,2×1,2 μm²) do filme de 530nm de espessura, (b) perfis topográficos da figura (a), (c) MFU (1,2×1,2 μm²) dos filmes de PLZT com 530nm de espessura, e (d) comportamento elástico ao longo dos perfis da figura (c)..... 58

Figura 25: Imagens retiradas da região #2 da Figura 22: Imagens da topografia (a) e UFM (b) dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$., sendo (a) topografia (1,2×1,2 μm²) do

filme de 530nm de espessura, (b) perfis topográficos da figura (a), (c) MFU (1,2×1,2 μm²) dos filmes de PLZT com 530nm de espessura, e (d) comportamento elástico ao longo dos perfis da figura (c)..... 59

Figura 26: Imagens da (a) topografia, (b) autocorrelação da topografia, (c) UFM e (d) autocorreção UFM dos filmes de PLZT com espessura de 240 nm. Filmes cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$. ..... 62

Figura 27: Curvas de autocorrelação da (a) topografia e (b) MFU em função da distância dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e cristalizados a 700 ºC por 1h. Dependência do comprimento de correlação médio ($< \xi >$) e do fator $h$ da (c) topografia e (d) imagens MFU com a espessura dos filmes..... 62

Figura 28: (a) Permissividade real ($\varepsilon'$) e imaginária ($\varepsilon''$) em função da frequência, (b) permissividade real ($\varepsilon'$) em função do campo elétrico e (c) histerese ferroelétrica do filme de PLZT com espessura de 540 nm, sobre substrato $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ e cristalizado a 700ºC por 1h..... 64

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Descrição das quantidades utilizadas na preparação das resinas poliméricas usadas para a obtenção de filmes finos de PLZT. ..... 20

Tabela 2: Descrição dos processos de preparação dos filmes finos de PLZT usando as diferentes resinas poliméricas. Substratos: #1: Si(100) e #2: $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$. ..... 22

Tabela 3: Parâmetros estruturais refinados para os filmes de PLZT mais fino (240 nm) e para o mais espesso (540 nm). ..... 45

Tabela 4: Resumo dos parâmetros de rede, volume das células e parâmetros dos refinamentos Rietveld para os filmes de PLZT com diferentes espessuras. ..... 45

Tabela 5: Resumo dos parâmetros de rede (*a*, *b*, e *c*) e dos volumes das células (*V*) da fase ortorrômbica (grupo espacial *Pmmm*) dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e diferentes ângulos de incidência (θ) dos raios-X. ..... 50

## 1. Introdução

O fenômeno da ferroeletricidade exibe uma dependência intrínseca com relação à redução das dimensões das amostras devido ao diferente grau de ordenamento que se estabelece nas superfícies ou interfaces. A compreensão ampla desta fenomenologia é complexa porque a polarização em materiais ferroelétricos interage mais fortemente do que outros parâmetros de ordem como a composição ou o "*strain*". Consequentemente, as propriedades estruturais, mecânicas, elétricas e dielétricas de filmes finos ferroelétricos são fortemente influenciadas por fatores como espessura, tamanho de grãos, microestrutura, stress residual, entre outros[1,2]. Consequentemente, compreender e controlar algumas variáveis durante o processo de produção é fundamental para a obtenção do máximo desempenho de determinados dispositivos baseados na tecnologia de filmes finos, para os quais processos de miniaturização são necessários.

Os efeitos em nanoescala em filmes finos ferroelétricos ganharam grande relevância ao longo dos últimos anos, com especial atenção aos efeitos decorrentes do acoplamento mecânico entre filme-substrato e da tensão-deformação (*stress-strain*) ao longo da espessura dos filmes. Inegavelmente, grande parte destes estudos foi fomentada pela crescente demanda por portabilidade em eletrônicos de consumo, mas a contestação científica ainda é a principal responsável pelo avanço nas pesquisas dos efeitos em nanoescala em filmes finos ferroelétricos. Grande parte dos estudos tem sido conduzida no esforço de compreender a relação entre as propriedades físicas associadas à polarização e os efeitos da redução do tamanho em filmes finos com espessuras na região do submicron (10-800 nm). Neste contexto, vários estudos em filmes ferroelétricos têm sido reportados sobre a dependência destas propriedades com a espessura[3] ou com as condições de preparação[4], predominantemente para filmes epitaxiais preparados como heteroestruturas ou depositados sobre substratos metálicos.

A relaxação da tensão nestes filmes, que surge devido à incompatibilidade entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, é acompanhada por mudanças sistemáticas na polarização no material conduzindo a um aumento do campo coercitivo com a redução da espessura, ao contrário do que ocorre para filmes depositados sobre eletrodos de óxidos, nos quais nenhuma dependência do campo coercitivo com a espessura é observada[5]. Estes e outros resultados são particularmente importantes; pois ampliam a nossa percepção acerca da natureza dos materiais e demonstram a importância, a atualidade do tema e a necessidade inequívoca de avançar na compreensão dos efeitos em nanoescala sobre as propriedades microscópicas e macroscópicas de materiais ferroelétricos.

Entre os inúmeros efeitos decorrentes da redução das dimensões dos materiais, filmes finos ferroelétricos preparados por diferentes técnicas exibem eventualmente uma auto-polarização de magnitude semelhante aos filmes polarizados intencionalmente por um campo elétrico externo[6]. 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 em filmes epitaxiais foi explicada inicialmente usando argumentos qualitativos em termos da presença de cargas espaciais associadas a barreiras Schottky localizadas na interface filme-eletrodo[7,8] ou em temos do acoplamento mecânico entre o filme e o substrato[9]. 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 casamento perfeito entre os parâmetros de rede do material ferroelétrico e do substrato ocorre geralmente em filmes epitaxiais levando a uma tensão na interface filme-substrato que relaxa com o aumento da distância partir da interface. Como consequência, uma resposta linear da polarização 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*[10,11]. Os efeitos descritos acima têm sido observados em diferentes sistemas ferroelétricos e motivado as pesquisas em materiais com potencial para aplicações tecnológicas.

Entre os materiais ferroelétricos de interesse científico e tecnológico, o titanato zirconato de chumbo e lantânio $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ (PLZT) é conhecido pelas excepcionais propriedades piezoelétricas, eletroestrictivas e eletro-ópticas[12,13]. Dependendo da razão Zr/Ti e do percentual de La na matriz PLZT, o material apresenta elevados valores de constante dielétrica e de coeficientes eletromecânicos e eletro-ópticos[14]. A composição La/Zr/Ti = 9/65/35 mol% é particularmente importante devido ao fato que muitas das propriedades de interesse da optoeletrônica, microeletrônica e eletromecânica apresentam os seus máximos valores para esta composição[15]. Na forma de filmes finos, o PLZT tem sido utilizado para aplicações em capacitores[16], memórias ferroelétricas não voláteis[17], guias de onda[18], entre outros.

Ao longo dos últimos anos, filmes finos de PLZT têm sido preparados por diferentes métodos tais como rf-*sputtering*[19], sol-gel[20], deposição por laser pulsado (PLD)[21], entre outros. A cinética da transformação da fase perovskita em filmes finos de PLZT foi estudada em detalhes para filmes produzidos por diferentes rotas. Em geral, a cristalização de filmes finos de PLZT utilizando rotas químicas é semelhante ao observado para o sistema $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)[22], cuja cinética se processa a partir de uma estrutura amorfa que se transforma em primeiro lugar em uma fase não ferroelétrica intermediária que, em seguida, transforma-se em uma fase perovskita após pirólise e tratamento térmico adequado[23]. Frequentemente descrita como fase pirocloro, às vezes também como fase fluorita[24] deficiente de Pb, essa fase não ferroelétrica surge durante a

cristalização do filme devido a pequenos desvios da estequiometria nominal em decorrência da volatilização de PbO.

A presença da fase pirocloro degrada as propriedades físicas mais importantes de filmes finos ferroelétricos. Logo, o controle e a supressão da fase pirocloro durante a preparação são fatores fundamentais para a obtenção de filmes finos de alta qualidade. A redução das temperaturas de processamento e/ou a adição de excessos de PbO para compensar a perda de chumbo durante a cristalização estão entre as estratégias usuais para suprimir a fase pirocloro em filmes ferroelétricos preparados por rotas químicas. Além disso, tratamentos térmicos adequados durante a pirólise e a cristalização são etapas fundamentais para controlar a nucleação e o crescimento da fase perovskita. No entanto, vários trabalhos têm demonstrado que a redução da temperatura de processamento não é suficiente para eliminar a fase pirocloro em filmes finos[24], uma vez que existem condições favoráveis para o crescimento de fase pirocloro que não dependem apenas da perda de chumbo devido a temperaturas de processamento elevadas. A difusão de Pb pelo eletrodo inferior (Pt) é um exemplo de fator que não depende de temperatura de processamento, mas também contribui para a perda de chumbo no filme levando a condições favoráveis para o crescimento de fase pirocloro. Portanto, suprimir a fase pirocloro e obter filmes monofásicos são temas atuais que requerem a adoção de estratégias e protocolos específicos durante o processo de síntese[23].

O sucesso obtido recentemente no controle da fase pirocloro em filmes finos de PZT, alternativamente preparados a partir de um método químico polimérico[22] baseado no método Pechini[25], abriu a possibilidade de adotar o mesmo procedimento para a preparação de filmes de PLZT; pois um problema similar da formação da fase pirocloro é observado também no sistema PLZT. Todavia, estudos preliminares utilizando-se o

método químico em questão e os mesmos protocolos adotados para os filmes de PZT não conduziram à supressão esperada da fase pirocloro nos filmes de PLZT[26]. Esse resultado inesperado abriu a possibilidade de resolver o problema da supressão da fase pirocloro em filmes de PLZT obtidos pelo método químico polimérico[22] mencionado.

A observação recente de um efeito de auto-polarização em filmes de PZT sem orientação preferencial[27,28], preparados a partir do método químico polimérico[22], foi uma motivação adicional para a obtenção de filmes do sistema PLZT. Os estudos realizados com os filmes de PZT deixam claro que a explicação da auto-polarização via efeito flexoelétrico não se sustenta para os filmes policristalinos estudados, tampouco são válidas as proposições de barreiras Schottky localizadas na interface filme-eletrodo ou aquelas devidas ao acoplamento mecânico entre o filme e o substrato[29]. Portanto, os mecanismos responsáveis pela auto-polarização observada nos filmes de PZT não foram compreendidos satisfatoriamente e permanecem abertos ao debate.

Diante do cenário apresentado nos parágrafos anteriores, resolver o problema da supressão da fase pirocloro para a obtenção de filmes monofásicos de PLZT preparados a partir do método químico polimérico e investigar a propriedades em macro escala e nanoescala desses filmes, com a possibilidade de contribuir para a elucidação do efeito de auto-polarização observado nos filmes de PZT, foram as principais motivações para o desenvolvimento do presente trabalho.

## 2. Ferroelétricos normais e relaxores

Ferroelétricos são materiais dielétricos que apresentam uma polarização espontânea que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo[30]. O comportamento ferroelétrico é observado para certos intervalos de temperatura, delimitados pela temperatura $T_C$ (temperatura de Curie), acima da qual a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada denominada fase paraelétrica. Particularmente importantes sob o ponto de vista tecnológico, os materiais ferroelétricos têm sido utilizados para a produção de capacitores[31], sensores e atuadores piezoelétricos[32], dispositivos micromecânicos[33], memórias ferroelétricas não-voláteis[34], entre outros. Sob o ponto de vista científico, inúmeras questões ainda permanecem abertas a discussões, especialmente aquelas associadas aos efeitos em nanoescala decorrentes do processo de miniaturização.

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados como ferroelétricos normais e relaxores. Embora os ferroelétricos tenham sido estudados ativamente ao longo dos últimos 50 anos, provavelmente os ferroelétricos relaxores estão entre os materiais mais interessantes e misteriosos da física do estado sólido. Enquanto os ferroelétricos normais são caracterizados por uma transição de fase ferroelétrico $\rightarrow$ paraelétrico muito bem definida em torno da temperatura de Curie ($T_C$), entre os quais o titanato de bário ($BaTiO_3$) é um clássico representante, os ferroelétricos relaxores são caracterizados por uma transição de fase difusa em torno da temperatura $T_m$ na qual a parte real da permissividade dielétrica $\varepsilon(T)$ assume o seu máximo valor[35].

Os ferroelétricos normais podem ser distinguidos qualitativamente dos relaxores pela dependência da polarização elétrica com o campo elétrico P(E) e com a temperatura P(T), e pela dependência da parte real da permissividade dielétrica $\varepsilon(T,\nu)$ com a temperatura e a frequência, conforme ilustra o resumo apresentado na Figura 1.

Os dados resumidos nesta figura são de cerâmicas $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ (PMN-PT) e $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), ferroelétrico normal e relaxor, respectivamente[36].

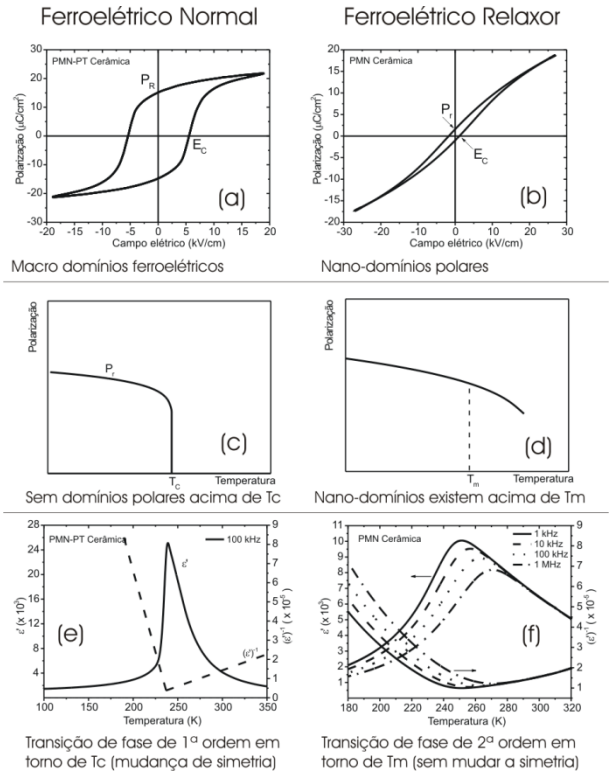


Figura 1: Comparação entre as características de ferroelétricos normais e ferroelétricos relaxores. Dados de cerâmicas de PMN-PT (normal) e PMN (relaxor). Figura adaptada pelo próprio autor.

O ciclo de histerese na Figura 1(a) é a assinatura de um material ferroelétrico. Os altos valores de polarização remanescente ($P_r$) é a manifestação da natureza cooperativa do fenômeno ferroelétrico. Todavia, o relaxor exibe como característica uma histerese estreita (*slim loop*), conforme ilustra a Figura 1(b). Para um campo elétrico suficientemente elevado, os nano domínios do relaxor podem ser orientados com o campo, mas removendo-se o campo muitos dos domínios readquirem orientações aleatórias resultando em um baixo valor de $P_r$, uma evidência do congelamento cooperativo de nano domínios. Na Figura 1(c), a polarização remanente ($P_r$) e a polarização de saturação ($P_s$) decrescem abruptamente em um ferroelétrico normal e

desaparece na temperatura de Curie ($T_C$), caracterizando uma transição de fase de 1ª ordem. No ferroelétrico relaxor, a característica é de uma transição de fase de 2ª ordem; pois a polarização decresce com o aumento da temperatura, mas é contínua em torno de $T_C$ e se estende acima de $T_m$, conforme ilustra a Figura 1(d). Nos ferroelétricos normais, o comportamento da parte real da permissividade dielétrica $\varepsilon'(T)$ apresenta um pico que independe da frequência e obedece a lei de Curie-Weiss em torno da temperatura de transição ferroelétrico $\rightarrow$ paraelétrico ($T_C$), conforme ilustra a Figura 1(e). Por outro lado, nos relaxores o pico em $\varepsilon'(T)$ é largo e a temperatura de pico ($T_m$) apresenta uma divergência significativa com a frequência, Figura 1(f). A posição do pico em $T_m$, define a temperatura de congelamento (*freezing*) dinâmico ou a transição vítrea[37] e possui uma forte dependência com a frequência.

Nos ferroelétricos relaxores uma desordem é introduzida no sistema pela dopagem com íons de diferentes tamanhos e valência, de modo a maximizar as suas propriedades úteis numa ampla faixa de temperatura. Ao contrário dos ferroelétricos convencionais cujas propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas são convincentemente descritas por uma teoria fenomenológica, os relaxores apresentam características peculiares tais como difusão da permissividade dielétrica em torno da temperatura de Curie ($T_C$), ausência de polarização espontânea macroscópica e distorção da simetria abaixo de $T_C$, pronunciada não-ergodicidade e propriedades similares ao vidro em baixas temperaturas[37]. Todavia, propriedades piezoelétricas extraordinárias se manifestam como resultado da fase ferroelétrica que se desenvolve no relaxor, especialmente em soluções sólidas, após a aplicação de um campo elétrico suficientemente forte[38].

A dinâmica do congelamento de nano regiões polares sob a influência de um campo elétrico aplicado tem sido uma das principais argumentações utilizadas para

explicar o comportamento dielétrico e piezoelétrico peculiar dos relaxores. Porém, a existência das nano regiões polares[39] ainda é motivo de divergência e fervorosa controvérsia na comunidade científica fazendo com que o enigma relaxor[40,41] permaneça como um assunto ainda aberto a discussões. Apesar da proposta de diferentes modelos para explicar o comportamento relaxor em corpos cerâmicos ou monocristais macroscópicos, estes modelos falham em escala nanométrica. Isso provavelmente se deve a efeitos associados à redução do tamanho, que não podem ser ignorados nesses níveis dimensionais[42,43], mais complexos nos relaxores devido ao aparecimento e à natureza dos nanoaglomerados (*nonoclusters*) polares e a pronunciada desordem devido aos íons dopantes, além da forte influência de fatores como espessura, tamanho de grãos, stress residual, entre outros.

Entre os ferroelétricos relaxores com grande importância científica e potencial tecnológico, o $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O_3$ (PLZT), geralmente conhecido como PLZT 100x/100y/100(1-y), é um dos mais promissores devido a propriedades piezoelétricas, eletroestrictivas e eletro-ópticas únicas que apresentam[44]. Dependendo da composição, o sistema PLZT apresenta uma fase ferroelétrica, antiferroelétrica e paraelétrica, conforme ilustrado o diagrama de fases da Figura 2. PLZT com composições *a*/65/35 ($7 < a < 12\%$) próximas as fases ferroelétricas (tetragonal e romboédrica) e antiferroelétrica (cúbica), são tipicamente materiais relaxores. No sistema PLZT, o comportamento relaxor está intimamente relacionado com a desordem causada por cátions de diferentes valências ($Pb^{2+}$ e $La^{3+}$) distribuídos aleatoriamente sobre as posições cristalográficas equivalentes no sítio A. Com estrutura perovskita $ABO_3$, outras mudanças na composição do PLZT, especialmente ao longo do contorno de fase morfotrópico (MPB – *morphotropic phase boudary*), podem alterar significativamente as propriedades e o comportamento do material sob campos elétricos externos ou

variações da temperatura. Devido a sua boa transparência no espectro visível e no infravermelho próximo[45], e ao seu elevado índice de refração ($n$ ~ 2,5), cerâmicas de PLZT com composições próximas ao MPB possuem grande potencial tecnológico para aplicações em dispositivos óticos, tais como guias de ondas[46].

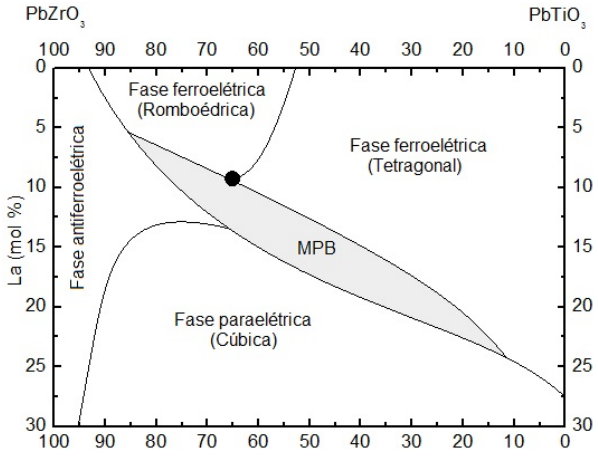


Figura 2: Diagrama de fases do sistema PLZT, indicando o contorno de fases morfotrópico (MPB) e a composição estudada (•) no presente trabalho (9/65/35). Figura adaptada da Ref. 47

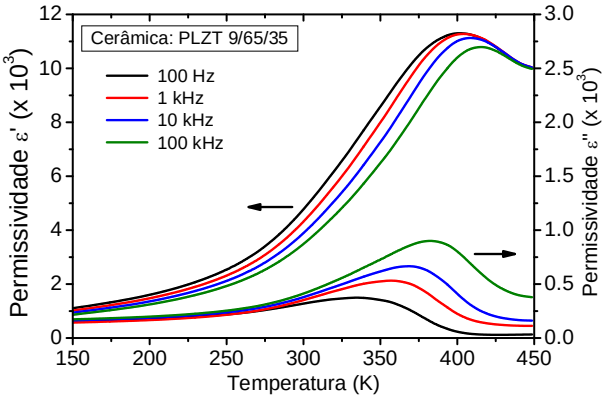


Figura 3: Comportamento das componentes real (ε´) e imaginária (ε´´) da permissividade dielétrica de uma cerâmica de PLZT com a composição 9/65/35 em função da temperatura para frequências entre 100 Hz e 100 kHz.[46]

Na Figura 2, o ponto indica a composição $Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (PLZT 9/65/35) estudada no presente trabalho de doutorado. Entre uma das mais estudadas na forma de cerâmicas transparentes prensadas a quente, estudar essa composição é

particularmente importante devido aos elevados coeficientes eletro óticos quadráticos que apresenta associado a elevados valores de constante dielétrica[47]. A Figura 3 ilustra o típico comportamento relaxor para uma cerâmica de PLZT 9/65/35, em termos do comportamento da permissividade dielétrica ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$) em função da temperatura e diferentes frequências ($10^2 \leq f \leq 10^5$ Hz). Nesta figura, observa-se claramente a dispersão das partes real e imaginária da permissividade dielétrica com a frequência com $T_m$~400 K. Normalmente essa composição apresenta uma típica histerese ferroelétrica estreita (*slim*), com baixa polarização remanescente, similar à curva representada na Figura 1(b) para uma cerâmica de PMN.

**3. A fase pirocloro no sistema PLZT**

O desenvolvimento de filmes finos ferroelétricos baseados em óxidos complexos está sob intensa investigação ao longo dos últimos anos. Geralmente preparados a partir de rotas químicas, como o sol-gel[48] ou deposição de organo metálicos[49], os filmes finos requerem uma etapa que envolve um tratamento térmico para a pirólise da matéria orgânica e posterior cristalização. A energia fornecida nestes tratamentos térmicos é suficiente para permitir rearranjos de curto alcance necessários para a formação de cristais em grãos tipicamente da ordem de nanoescala ou estruturas cristalinas metaestáveis.

Frequentemente tem sido reportado no clássico sistema ferroelétrico PZT a formação de uma fase secundária não ferroelétrica, tal como a fase fluorita (pirocloro), antes da formação da fase perovskita estável[50]. Em muitos casos a fase pirocloro persiste até os estágios finais da cristalização e sua presença degrada as propriedades ferroelétricas do material. Dopando filmes finos de PZT com dopantes doadores como o $La^{3+}$ (PLZT), as propriedades dielétricas são melhoradas enquanto observa-se uma redução da condutividade elétrica devido a uma compensação das vacâncias de cátions

que são formadas no sistema PZT devido à volatilização de PbO. Entretanto, apesar dos melhoramentos nas propriedades elétricas, o problema da formação da fase pirocloro persiste em filmes finos de PLZT, similar ao observado no sistema PZT.

A fase pirocloro apresenta uma estrutura cúbica do tipo $A_2B_2O_{7-x}$ (x < 1), onde o cátion A tem coordenação oito e o cátion B coordenação seis[50]. A perda de oxigênio (0 < x < 1) em tais estruturas é tipicamente vinculada à perda de cátions A na estrutura (geralmente Pb). A Figura 4 ilustra um esboço dessa estrutura pirocloro[51]. O difratograma de raios-X da estrutura pirocloro no sistema PLZT (não apresentado aqui) é caracterizado pelas reflexões (222) e (400) em torno de 2θ = 29,5° e 34°, respectivamente.

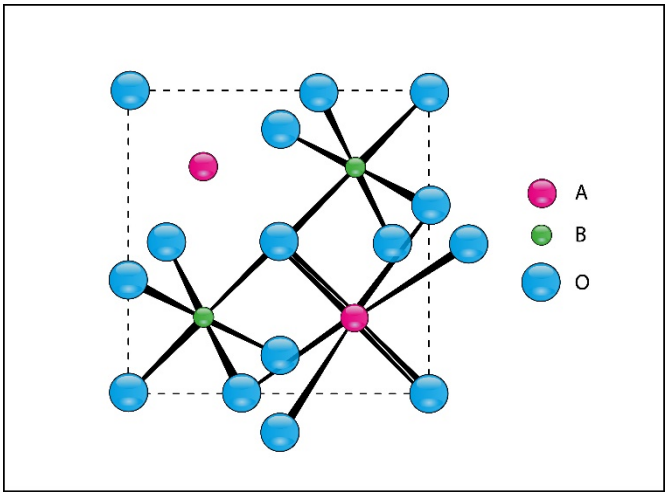


Figura 4: (a) Esboço de uma estrutura pirocloro[51] com fórmula geral do tipo $A_2B_2O_{7-x}$. Figura adaptada da referência 51.

A cristalização plena da fase perovskita pode ser prejudicada pela perda de PbO em filmes finos de PLZT e tipicamente resulta na formação de uma fase pirocloro não ferroelétrica deficiente de chumbo na superfície dos filmes[52]. Conforme amplamente documentado na literatura, pacotes da fase fluorita crescem na superfície de filmes finos de PLZT preparados por métodos químicos e se estendem até centenas de nanômetros no interior do filme[52]. Em tais casos, a formação desta fase fluorita é

explicada em decorrência da perda de chumbo mais acentuada na superfície do filme do que na interface inferior.

Estudos recentes realizados por Nittala *et al*.[53], sobre a dinâmica da formação da fase perovskita em filmes de PLZT preparados com excesso de PbO, demonstraram o caráter metaestável da fase fluorita que se converte na fase perovskita após duas horas sob tratamento térmico adequado. Naquele trabalho[53], além da fase fluorita observa-se ainda a formação da fase $Pt_xPb$ que ocorre predominantemente entre o filme e o eletrodo de platina inferior. Também observada em filmes finos de PZT preparados pelo método sol-gel[54], esta fase tende a desaparecer com a evolução da cristalização do filme favorecendo ao crescimento da fase perovskita. Nos filmes de PLZT deficientes de PbO (não mostrado aqui), os estudos demonstraram que a fase fluorita é estável e persiste até a cristalização final do filme[53].

Até o momento, os termos fluorita e pirocloro foram usados sem uma distinção específica. Para efeito de comparação, a Figura 5 apresenta as diferenças estruturais entre as estruturas perovskita, fluorita e pirocloro. O estudo da metaestabilidade dessas fases no sistema $PbO\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ demonstrou que as fases fluorita e pirocloro apresentam essencialmente a mesma estrutura *fcc*, mas os cátions A e B na estrutura pirocloro são ordenados em linhas alternadas ao longo das direções <110>, conforme ilustra a Figura 5(c)[55]. Devido à estequiometria da fase pirocloro $A_2B_2O_7$, 1/8 das posições dos ânions na estrutura fluorita são vacantes e os oxigênios estão ligeiramente deslocados em relação a suas posições nominais na fluorita estequiométrica[55]. A despeito de diferentes modelos na literatura para explicar o arranjo atômico na estrutura pirocloro[56], neste trabalho será usado o termo pirocloro sem distinção do termo fluorita.

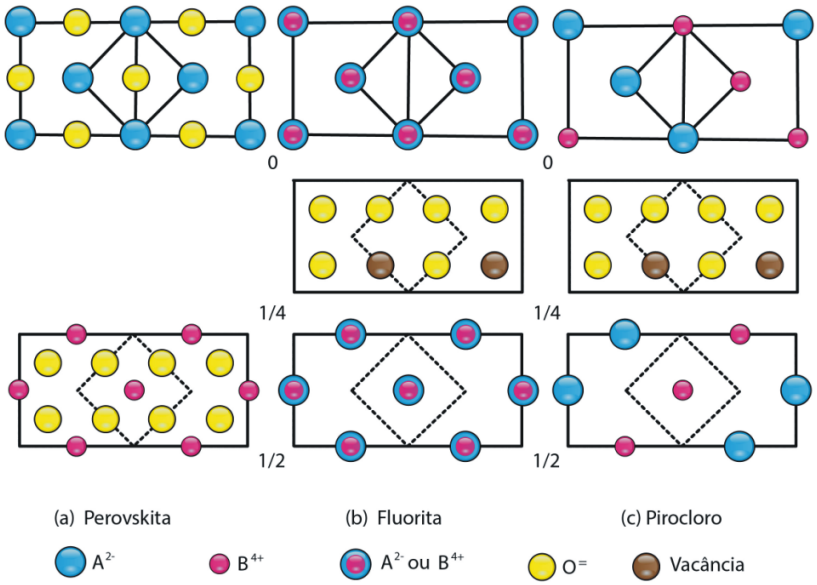


Figura 5: Relações estruturais entre as fases (a) perovskita, (b) fluorita e (c) pirocloro. Figura adaptada da referência 55.

As estratégias usuais para suprimir a fase pirocloro em filmes finos de PLZT estão baseadas no acréscimo de um excesso de PbO à solução precursora para compensar a perda de Pb durante a síntese. Entretanto, a aplicação de um protocolo análogo para produzir filmes de PLZT a partir do método químico polimérico[22] mencionado na introdução não foi imediata. A solução do problema da supressão da fase pirocloro usando este método químico será apresentada nas próximas seções.

## 4. Procedimento experimental

Nesta seção, os procedimentos experimentais e as estratégias adotadas na solução dos problemas serão apresentados. Os procedimentos incluem uma apresentação da rota química utilizada para a deposição dos filmes, como também dos processos utilizados. Por fim, breves resumos das técnicas de caracterização utilizadas serão apresentados.

### 4.1. O método para a preparação dos filmes

Conforme mencionado anteriormente, os filmes finos de PLZT estudados neste trabalho foram preparados com base no método Pechini[25]. A ideia geral foi modificar o método para obter uma resina polimérica, depositá-la em substrato e depois cristalizar a fase desejada sob tratamento térmico adequado. A Figura 6 ilustra as principais reações químicas no método Pechini para a obtenção da resina polimérica.

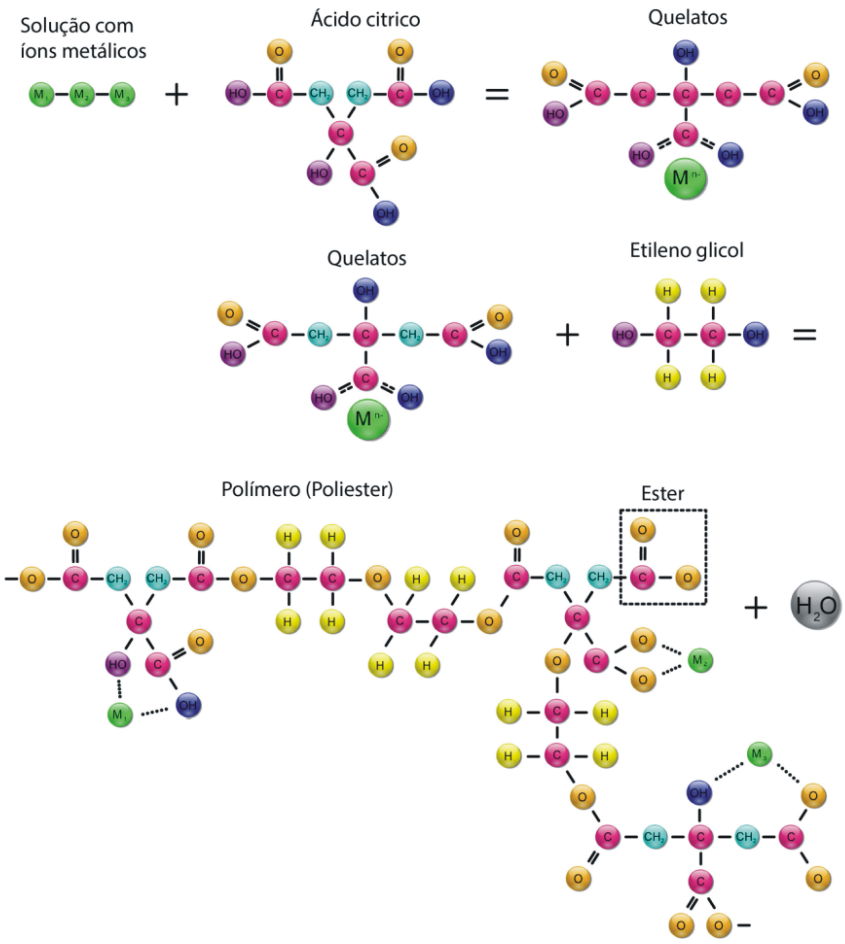


Figura 6: Esquema das principais reações para a formação da resina polimérica no método Pechini[57]. Figura adaptada pelo próprio autor.

No processo ilustrado na Figura 6, observa-se inicialmente uma reação entre os íons metálicos em solução e o ácido cítrico (ácido carboxílico) resultando na formação

de quelatos (citrato metálico). Adicionando-se etilenoglicol (poliálcool) aos citratos metálicos ocorre uma reação de poliesterificação. Essa reação promove a formação de um polímero com os cátions distribuídos ao longo das cadeias poliméricas em proporções estequiométricas. Esse polímero que contém os cátions quelados pode ser calcinado para a obtenção de pós nanométricos ou para a deposição de filmes finos.

A modificação introduzida no método Pechini baseia-se no fato de que nem todos os óxidos de precursores utilizados na formação do PLZT (PbO, $La_2O_3$, $TiO_2$ ou $ZrO_2$) são solúveis em meio ácido, mas o pó de PLZT calcinado é solúvel em meio ácido. Portanto, para a obtenção da solução com os íons metálicos, dissolve-se o pó calcinado de PLZT em solução ácida de 0,4 Molar, formada por 30% de $HNO_3$ e 70% de $H_2O$. A Figura 7 apresenta um fluxograma que ilustra o processo de preparação dos filmes finos de PLZT a partir do método de Pechini modificado.

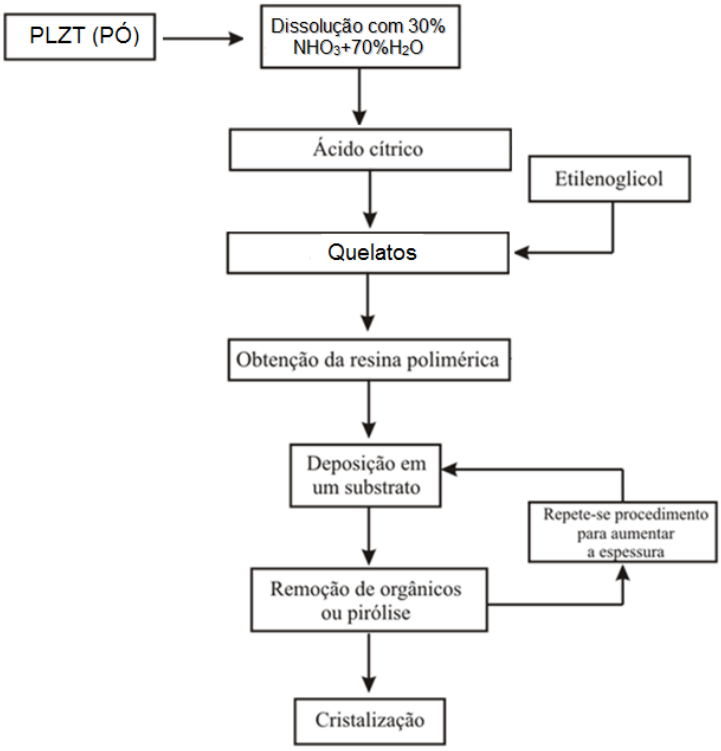


Figura 7: Fluxograma para produção de filmes finos ferroelétricos de PLZT a partir do método de Pechini modificado. Figura adaptada pelo próprio autor.

Para obtenção dos filmes de PLZT, as resinas poliméricas foram depositadas sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ e Si(100) utilizando a técnica s*pin-coating*, tal que todo o processo pode ser descrito em cinco etapas conforme detalhadas a seguir:

**Etapa #1**: Limpeza dos substratos. Inicialmente, os substratos são fervidos em água com detergente durante 10 minutos e sem seguida enxaguados com água destilada. Finalmente, os substratos são enxaguados com álcool isopropílico e secos em chapa quente a 250°C por 5 minutos.

**Etapa #2**: Deposição da resina polimérica. O substrato é removido da chapa quente e em seguida preso ao *spinner* por vácuo. Após o ajuste da viscosidade com água destilada a resina polimérica é "gotejada" com uma pipeta sobre o substrato. Após certificar que a resina espalhou-se por toda a superfície, o substrato é submetido a um regime de rotação de 1000 rpm por 10 segundos e outro de 5000 rpm por 30 segundos na sequência. Remove-se o substrato do *spinner* e transfere-se para secagem na chapa quente a 250°C por 5 minutos.

**Etapa #3**: Pirólise dos filmes de resina. Após secagem prévia em chapa quente, o filme é levado a um forno elétrico a 300°C por 30 minutos para tratamento térmico para queima de material orgânico (pirólise).

**Etapa #4**: Aumentar a espessura do filme. Após completar a pirólise, repetem-se as etapas #2 e #3 e em seguida uma nova pirólise deve ser aplicada. Esse procedimento é realizado para aumentar a espessura do filme.

**Etapa #5**: Cristalização do filme. Após atingir a espessura planejada e realizar a pirólise da última deposição da resina polimérica, o filme é tratado termicamente (entre 400°C e 700°C por 1 hora) para a cristalização da fase desejada.

O método químico aqui utilizado possui vantagens similares a outros métodos químicos consolidados, como o tradicional sol-gel. Os pontos principais incluem a

uniformidade em grandes áreas depositadas, o controle da espessura dos filmes através do número de deposições, o controle estequiométrico, homogeneidade com a possibilidade de se obter estruturas densas, entre outras. Como desvantagem, os filmes preparados pelo método Pechini apresentam menor densidade se comparados aos filmes preparados por métodos físicos como o *rf-sputtering* ou *laser ablation*.

## 4.2. Preparação das amostras

As dificuldades para a obtenção de filmes finos de PZT[58] preparados pelo método Pechini e livres da fase pirocloro foram mencionadas na introdução da tese. Embora no sistema PZT essas dificuldades tenham sido contornadas, no sistema PLZT não foi possível a supressão da fase pirocloro em um estudo preliminar[26]. Como uma das principais motivações deste trabalho, um estudo sistemático foi realizado com objetivo de suprimir a fase pirocloro e estabilizar a fase perovskita nos filmes de PLZT aqui preparados via método Pechini. Nas seções seguintes são descritas as etapas referentes aos trabalhos que conduziram à supressão da fase pirocloro nos filmes finos de PLZT estudados.

### *4.2.1. Pós precursores de PLZT*

Para a preparação das resinas poliméricas foram utilizados pós de PLZT 9/65/35 como precursores, calcinados previamente por Freire[26]. Os pós de PLZT utilizados foram preparados via reação do estado sólido convencional usando PbO (Litargírico – Synth, 98%), $La_2O_3$ (Aldrich, 99,99%), $TiO_2$ (Aldrich, 99%) e $ZrO_2$ (Aldrich, 99%) como reagentes comerciais. Os pós foram preparados com excesso de 10 mol% de PbO e calcinados em forno elétrico em duas etapas: a 850°C por 3,5 horas e a 1100°C por 3,5 horas. A Figura 8 ilustra o difratograma de raios-X do pó de PLZT 9/65/35 utilizado

como precursor no presente estudo. No difratograma de raios-X da Figura 8 observa-se um pó de PLZT de alta qualidade, sem a presença de fases secundárias.

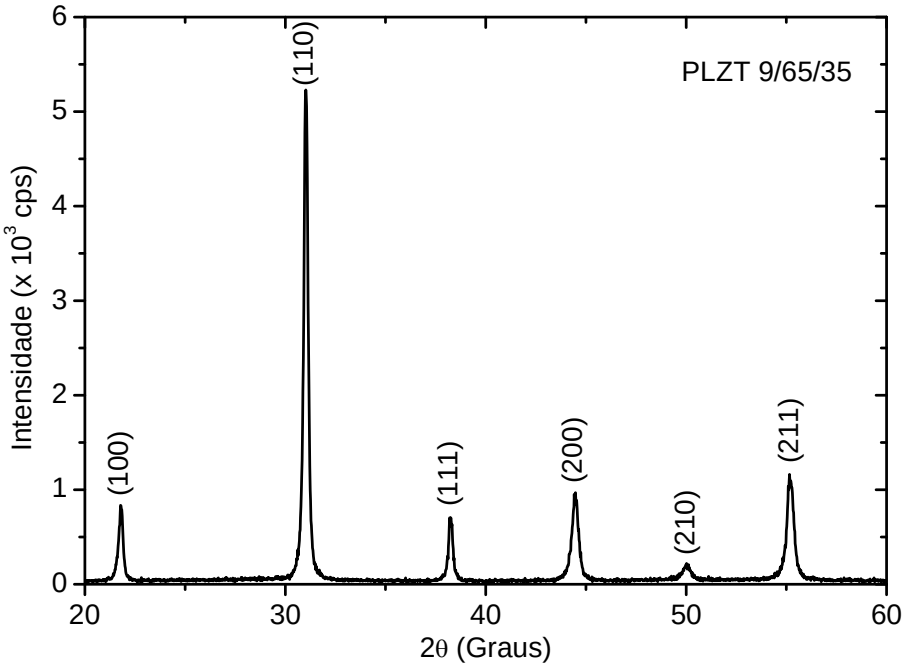


Figura 8: Difratograma de raios-X de pó de PLZT 9/65/35 preparado com excesso de 10 mol% PbO. Pó utilizado como precursor para a preparação das resinas poliméricas para a deposição dos filmes de PLZT.[26]

### *4.2.2. Síntese das resinas poliméricas iniciais e processos realizados*

O trabalho de síntese foi iniciado com a preparação de várias resinas poliméricas pelo método Pechini para a obtenção de filmes finos de PLZT com a composição nominal $(Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ (9/65/35). No presente estudo, pós de PLZT com 10 mol% de excesso de PbO foram utilizados como base do material precursor. Neste estudo foram preparadas resinas poliméricas estequiométricas, e com excesso de 10 e 20 mol% de PbO. Para a preparação da resina estequiométrica, o pó de PLZT foi previamente dissolvido em 50 mL de solução aquosa de ácido nítrico (10% de $HNO_3$ e 90% de $H_2O$), sob aquecimento e agitação a 80°C durante 1 hora. Após a dissolução completa do pó precursor, adiciona-se água destilada até obter 30 mL de solução estoque. Em seguida, adiciona-se ácido cítrico (AC) à solução de estoque para a

formação dos quelatos metálicos sob aquecimento e agitação a 90ºC durante 50 min. Quando o volume da solução atinge aproximadamente 5 mL, adiciona-se o etilenoglicol (EG) à solução, mantendo a mistura sob aquecimento e agitação a 90ºC por mais 20 minutos para completar a reação de polimerização. Testes iniciais com filmes de PLZT preparados com esta resina (não apresentados aqui) revelaram a coexistência das fases pirocloro e perovskita.

Para a preparação das resinas com excessos de 10 e 20 mol% de PbO, os excessos de chumbo foram introduzidos nas respectivas resinas poliméricas pela dissolução do óxido PbO (Aldrich, 99%) na solução ácida inicial. Os procedimentos para a dissolução e polimerização foram os mesmos descritos no parágrafo anterior. Porém, com a introdução dos excessos de PbO mencionados não foi possível obter resinas estáveis e sem precipitados. Portanto, outras rotas de preparação foram experimentadas, conforme serão descritas adiante.

Tabela 1: Descrição das quantidades utilizadas na preparação das resinas poliméricas usadas para a obtenção de filmes finos de PLZT.

| Resina | PbO (excesso) | PbO | PLZT (pó) | Ácido cítrico | Etilenoglicol |
|---|---|---|---|---|---|
| R1 | 0 mol% | 0,0 mg | 100 mg | 3,300 g | 1,40 mL |
| R2 | 20 mol% | 21,3 mg | 0 mg | 0,162 g | 0,07 mL |
| R3 | 10 mol% | 10,6 mg | 100 mg | 3,300 g | 1,40 mL |
| R4 | 20 mol% | 21,3 mg | 100 mg | 3,300 g | 1,40 mL |
| R5 | 10 mol% | 16,5 mg | 0 mg | 0,162 g | 0,07 mL |

A Tabela 1 resume as quantidades utilizadas para a síntese das resinas de PLZT estequiométrica, com 10 e 20 mol% de excessos de PbO (R1, R3 e R4 respectivamente), e também de resinas de PbO, para testes de cristalização na forma de heteroestruturas. Essas resinas de PbO (R2 e R5) foram preparadas para representar uma fração de 10 e 20 mol% se comparada à resina estequiométrica (R1). As resinas R2 e R5 foram

preparadas com o objetivo de avaliar o efeito da deposição de filmes de PLZT sobre filmes de PbO e verificar a eficiência do filme de PbO na compensação da perda de chumbo durante a síntese a consequente estabilização da fase perovskita.

As resinas R3 e R4 não possibilitaram a obtenção de filmes uma vez que não se obteve resinas estáveis. A partir destes resultados prévios, sucessivas tentativas e rotas foram experimentadas visando a obtenção de filmes de PLZT livres da fase pirocloro. Entre essas tentativas, diferentes ensaios envolvendo mudanças nas condições de pirólise e cristalização também foram experimentados. Essas tentativas serão descritas e apresentadas ao longo do texto em ordem cronológica.

A Tabela 2 apresenta um resumo da preparação dos filmes de PLZT usando as diferentes resinas poliméricas. Nesta tabela são apresentadas também as condições de tratamento térmico e as informações sobre o número de deposições e os substratos utilizados. No processo 01, a resina R1 (estequiométrica) foi utilizada para os testes iniciais, no qual foram depositados 05 filmes sobre substrato de Silício Si(100), com 5 deposições por *spin-coating*. Os filmes de resinas foram submetidos a tratamentos térmicos em forno elétrico para a remoção de material orgânico (pirólise) nas temperaturas 250, 300, 350, 400 e 450 °C/1h. Após a última deposição e pirólise, os filmes foram finalmente cristalizados a 700°C/1h. Como resultado deste estudo, observou-se que a fase perovskita não é formada no processo, mas somente a fase Pirocloro (grupo espacial Fd3m) cristaliza-se em todos os filmes, conforme será apresentado adiante.

Tabela 2: Descrição dos processos de preparação dos filmes finos de PLZT usando as diferentes resinas poliméricas. Substratos: #1: Si(100) e #2: $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$.

| Processo | Resina | Substrato | Condições de preparação |
|---|---|---|---|
| 01 | R1 | #1 | Filmes preparados: 5<br>Número de deposições: 5<br>Pirólise: 250, 300, 350, 400 e 450 °C/1h<br>Cristalização: 700 °C/1h |
| 02 | R1 | #2 | Filmes preparados: 1<br>Número de deposições: 5<br>Pirólise: 300 °C/1h<br>Cristalização: 700 °C/1h |
| 03 | R1 | #2 | Filmes preparados: 3<br>Número de deposições: 5<br>Pirólise: 300, 350 e 400 °C/1h<br>Cristalização: 700 °C/30 min |
| 04 | R1 | #2 | Filmes preparados: 1<br>Número de deposições: 5<br>Pirólise: 400 °C/30 min<br>Cristalização: 700 °C/1h |
| 05 | R1 e R2 | #2 | Filmes preparados: 3<br>2 deposições de PbO + 2 deposições de PLZT<br>Pirólise: 300, 350 e 400 °C/30 min<br>Cristalização: 700 °C/1 h |
| 06 | R1 | #2 | Filmes preparados: 5<br>Número de deposições: 5<br>Pirólise: 300, 325, 350, 375 e 400 °C/30 min<br>Cristalização: 700 °C/1 h |
| 07 | R1 + R5 | #2 | Filmes preparados: 5<br>Número de deposições: 5<br>Pirólise: 300, 325, 350, 375 e 400 °C/30 min<br>Cristalização: 700 °C/1 h |
| 08 | R1 + R2 | #2 | Filmes preparados: 4<br>Número de deposições: 5<br>Pirólise: 300, 325, 350 e 400 °C/30 min<br>Cristalização: 700 °C/1 h |
| 09 | R1 + R2 | #2 | Filmes preparados: 4<br>Número de deposições: 5<br>Pirólise: 300 °C/30 min<br>Cristalização: 400, 500, 600 e 700 °C/1 h |
| 10 | R1 + R2 | #2 | Filmes preparados: 4<br>Número de deposições: 2, 4, 6 e 8<br>Pirólise: 300 °C/30 min<br>Cristalização: 700 °C/1 h |

No processo 02, a mesma resina R1 foi utilizada para a deposição de um filme teste sobre substrato de Pt(111)/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100), com pirólise a 300°C/1h e cristalização a 700°C/1 h, seguindo um procedimento análogo para a preparação de filmes finos de PZT usando a mesma rota química[58]. Neste teste, verificou-se a formação da fase perovskita do PLZT (grupo espacial Pmmm) e padrão ortorrômbico, mas também se observou picos associados à fase pirocloro. Esse filme foi usado para mapear a estrutura cristalina ao longo da espessura do filme usando difração de raios-X por incidência rasante, conforme será apresentado adiante.

No processo 03, ainda usando a resina R1, novos filmes foram preparados sobre substratos de Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) e diferentes temperaturas de pirólise visando avaliar a influência desse parâmetro sobre a cristalização das fases pirocloro e perovskita. No processo 04, um novo filme foi preparado seguindo as condições do processo 3, para um estudo detalhado da formação/supressão da fase pirocloro ao longo da espessura do filme. Os resultados deste estudo serão apresentados adiante.

Buscando esclarecer o papel do excesso de PbO na formação da fase perovskita em filmes finos de PLZT, uma nova estratégia foi introduzida a partir da deposição de filmes de PLZT sobre filmes de PbO. Os trabalhos dessa etapa se referem ao processo 05 indicado na Tabela 2. Para tanto, filmes da resina R2 foram depositados sobre substratos de Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) e tratados termicamente para a remoção de material orgânico e cristalização. Sobre os filmes de PbO foram depositados filmes de PLZT usando a resina estequiométrica R1. A seguir, os mesmos protocolos para a remoção de material orgânico e cristalização foram empregados. Os resultados deste estudo revelaram que, embora adequada a estratégia para a cristalização da fase perovskita livre da fase pirocloro, o controle da cristalização final e a obtenção de uma superfície livre de defeitos são extremamente difíceis em termos de reprodutibilidade. Portanto,

apesar de não ter sido adotado como protocolo padrão para a preparação dos filmes de PLZT neste trabalho, o estudo revelou que o controle adequado da reposição de chumbo volatilizado durante o processo de cristalização é o caminho a seguir. Em suma, este estudo confirma que o excesso de chumbo na rota química utilizada é fundamental para compensar a perda do metal por volatilização e difusão e contribuir para a cristalização da fase perovskita livre da fase pirocloro em filmes finos de PLZT.

Até a execução do processo 05 observou-se que a adição de excessos de PbO diretamente na solução de íons produz uma instabilidade na resina final, com a formação de precipitados após algumas horas depois da preparação. Evidentemente, este é um problema importante que deve ser contornado porque não é possível obter filmes finos com controle estequiométrico e homogeneidade a partir de resinas instáveis. Postulou-se que uma possível solução para o problema seria a preparação das resinas poliméricas de PLZT e PbO separadamente e misturadas em um segundo estágio; considerando que após a formação dos quelatos e a reação de poliestirificação não há razão para instabilidades à temperatura ambiente, uma vez que os íons metálicos estão devidamente incorporados na cadeia polimérica.

Após a realização de testes que certificaram o procedimento descrito na parágrafo acima como solução para o problema da instabilidade química e da adição de excessos de PbO nas resinas poliméricas, procedeu-se com condução dos processos 06, 07 e 08, conforme resumido na Tabela 2. Com o processo 06, preparou-se um conjunto de 5 filmes finos de PLZT com 5 deposições sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ a partir da resina estequiométrica, com diferentes temperaturas de pirólise e cristalização final a 700 °C/1 h (conforme indicado na Tabela 2). No processo 07, misturaram-se em um béquer à temperatura ambiente as resinas R1 (estequiométrica) e R5 (10 % de PbO em excesso) previamente preparadas. Após homogeneização à temperatura ambiente

por 1 hora, a resina final apresentou a estabilidade desejada, completamente transparente e cor amarelo pálido. Neste processo preparou-se um novo conjunto de 5 filmes finos PLZT, também com 5 deposições sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, segundo as mesmas condições de preparação da resina estequiométrica do processo 06. No processo 08, as resinas R1 (estequiométrica) e R2 (Resina de PbO: representando 20 mol% PbO em excesso) foram previamente preparadas e em seguida misturadas em um béquer à temperatura ambiente e homogeneizadas por aproximadamente 1 hora. Com a resina final, 4 filmes foram preparados sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ e condições de pirólise e cristalização conforme indicado na Tabela 2. Ainda com essa nova resina (com 20% de PbO em excesso), 4 novos filmes com 5 deposições sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ foram preparados fixando-se a temperatura de pirólise em 300 °C/30 min, porém com diferentes temperaturas de cristalização entre 400 °C e 700 °C/1 h (processo 09). Finalmente, também com a resina R1+R2 (20 % de PbO em excesso), 4 novos filmes foram preparados com diferentes números de deposições (diferentes espessuras), com pirólise a 300 °C/30 min e cristalização final a 700 °C/1 h, conforme resume do processo 10 na Tabela 2. Com a execução dos processos 06-10 foi possível estabelecer as condições ideais para a preparação dos filmes finos de PLZT livres da fase pirocloro. Os resultados destes estudos serão apresentados e discutidos adiante, enquanto os detalhes da preparação da resina ideal serão apresentados na seção a seguir.

### *4.2.3. Preparação da resina polimérica ideal para filmes finos de PLZT*

Esta seção apresenta informações adicionais sobre o procedimento de preparação da resina polimérica ideal para a produção dos filmes finos de PLZT estudados neste trabalho. Considera-se resina ideal (processo 08 indicado na Tabela 2) aquela que

apresenta estabilidade e possui o excesso de PbO necessário para a supressão da fase pirocloro durante a cristalização da fase perovskita.

Inicialmente, seguindo o roteiro descrito na seção anterior preparou-se em um béquer a resina R1 a partir do pó de PLZT estequiométrico. Para esta e todas as outras resinas empregou-se a razão entre o ácido cítrico (AC) e o etilenoglicol (EG) igual a AC/EG = 60/40 em mol%. As quantidades utilizadas foram resumidas na Tabela 1.

A etapa de dissolução do pó de PLZT em solução de ácido nítrico é a mesma descrita na seção anterior. Após a completa dissolução do pó de PLZT, adiciona-se ácido cítrico sob agitação a 40°C até completar a dissolução do ácido. Após a dissolução do ácido cítrico eleva-se a temperatura para 90 °C e mantém-se a mistura sob agitação nesta temperatura por aproximadamente 30 minutos para a formação dos citratos. Com a redução do volume observa-se a liberação de um gás amarelo escuro, provavelmente $NO_2$, enquanto a viscosidade da mistura aumenta gradativamente até a formação de uma pasta branca em torno de 7 mL. Após cessar a liberação do gás amarelo, adiciona-se etilenoglicol para promover a polimerização. Mantém-se a mistura à 90 °C por aproximadamente 15 minutos, quando adiciona-se aproximadamente 1 mL de água destilada para controlar a viscosidade. Finalmente, suspende-se o aquecimento e mantém-se a resina sob agitação até atingir a temperatura ambiente. Ao final da preparação obtém-se uma resina límpida, sem precipitados e cor amarelo claro. Manteve-se esta resina reservada à temperatura ambiente e devidamente tampada para evitar evaporação e consequente aumento da viscosidade.

A resina R2 foi preparada em um segundo béquer, considerando as quantidades de PbO, ácido cítrico e etilenoglicol resumidas na Tabela 1, seguindo um protocolo similar para a preparação da resina R1. Neste caso, o PbO foi inicialmente dissolvido em 5 mL de solução aquosa de ácido nítrico (4,5 mL de $HNO_3$ e 0,5 mL de $H_2O$), à temperatura

de 40 ºC sob constante agitação. Após aproximadamente 5 minutos, ocorre a dissolução do PbO obtendo-se uma solução límpida e cristalina. A mistura foi mantida na mesma temperatura sob agitação por 5 minutos para homogeneização e certificar que não haja óxidos insolúveis. Decorrido este tempo, acrescenta-se água destilada à solução até completar o volume de 5 mL, adiciona-se o ácido cítrico e eleva-se a temperatura para 90 ºC, mantendo a solução nesta temperatura sob agitação por aproximadamente 30 minutos. Com a redução do volume por evaporação, observa-se a liberação do gás amarelo escuro ($NO_2$). A solução é mantida sob aquecimento e agitação até a completa liberação do gás $NO_2$. Neste estágio, a mistura adquire um aspecto viscoso e um volume de ~1 mL, adiciona-se etilenoglicol para a polimerização e mantém-se a mistura sob aquecimento e agitação por 15 minutos. Decorrido este tempo, aciona-se 0,2 mL de $H_2O$ para o ajuste da viscosidade. Após 2 minutos, suspende-se o aquecimento e remove-se o béquer da chapa quente, mantendo em repouso até atingir a temperatura ambiente. Finalmente, obtém-se uma resina de baixa viscosidade, límpida, cristalina e sem precipitados.

Para completar o processo, as resinas R1 e R2 são misturadas um béquer e mantidas sob agitação à temperatura ambiente por 1 hora para homogeneização. Por fim, obtém-se uma resina estável, transparente, de cor amarelo claro e sem precipitados. Essa resina foi utilizada para a preparação de filmes finos de PLZT livres da fase pirocloro. O processo aqui descrito foi também aplicado para produzir uma resina com 10 % de PbO em excesso, a partir da mistura das resinas R1 e R5, conforme o processo 7 na Tabela 2.

### *4.2.4. Deposição e síntese dos filmes finos de PLZT*

Para a preparação dos filmes objeto de estudo neste trabalho, filmes de resinas poliméricas foram inicialmente depositados por *spin coating* a 5000 rpm por 30 segundos sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, e alternativamente também sobre substratos de Si(100), com área de 10×10 $mm^2$. A seguir, os filmes de resina foram secos em chapa quente a 150 ºC por 5 minutos. Em seguida, os filmes foram transferidos para um forno elétrico para um tratamento térmico para a remoção de material orgânico (pirólise). Para as diferentes resinas estudadas, diferentes temperaturas de pirólise foram experimentadas sobre os diferentes conjuntos de filmes, variando de 250 ºC a 400ºC, permitindo estudar a cinética de cristalização da fase perovskita e supressão da fase pirocloro. Após a pirólise, os filmes foram submetidos a uma nova deposição repetindo-se o processo até obter a espessura desejada. Após a pirólise da última deposição, os filmes foram enfim submetidos a um tratamento térmico final em forno elétrico para a cristalização. As temperaturas de cristalização variaram entre 500 ºC e 700 ºC por 1 hora. Os filmes obtidos são homogêneos, sem trincas e coloração variando do vermelho ao verde (dependendo da espessura).

## 4.3. Caracterização das amostras

As principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e medidas elétricas (dielétricas e ferroelétricas). Com essas técnicas foi possível caracterizar a estrutura, a microestrutura e as propriedades elétricas dos diferentes filmes estudados.

### *4.3.1. Caracterização por difração de raios-X*

As caracterizações por difração de raios-X (DRX) foram realizadas à temperatura ambiente usando um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação $CuK_\alpha$ ($\lambda$ = 1,5406 Å). As configurações usadas foram $\theta$-$2\theta$ e incidência por ângulo rasante. Na difração de raios-X por incidência rasante o ângulo $\theta$ é mantido fixo ($1° \leq \theta \leq 13°$) enquanto $2\theta$ varia entre 20° e 60°. Com base nos difratogramas de raios-X coletados foram realizados estudos de refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld[59,60] 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 *microstrain* nos filmes foi realizada com base na análise de Williamson-Hall[61], considerando que a dependência de $\Gamma$ com o $sen\theta$ no padrão de difração seja $(\Gamma \cos\theta)/\lambda = (1/D) + [(4\Delta d/d)/\lambda]sen\,\theta$, onde $\Gamma$ é largura de linha à meia altura do pico, *d* o espaçamento da rede, $\lambda$ o comprimento de onda, $\theta$ o ângulo de Bragg, *D* o tamanho médio do cristalito e *Δd/d* o *microstrain*. Estas análises forneceram informações importantes sobre o comportamento destes parâmetros ao longo do perfil de profundidade dos filmes.

Para os refinamentos das estruturas, os dados de DRX foram introduzidos no software GSAS[62] com estrutura de código de refinamento via interface EXPGUI[63]. Os perfis dos picos foram ajustados considerando-se uma função pseudo Voigt[64] enquanto um polinômio de sexta ordem foi usado para ajustar o *background*. Uma fase ortorrômbica com grupo espacial *Pmmm* foi considerada para todos os refinamentos, na qual os íons $Pb^{2+}$ e $La^{2+}$ ocupam a posição (0,0,0), os íons $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ e $O_I^{2-}$ ocupam as posições (1/2,1/2,z), enquanto os íons $O_{II}^{2-}$ ocupam a posição (1/2,0,z). A qualidade[65] dos refinamentos é atestada por $\chi^2 = wR_p/R_{exp}$, onde $wR_p$ e $R_{exp}$ são os

fatores de perfil ponderado e estatisticamente esperado, respectivamente. Os parâmetros refinados incluíram *background*, fator de escala, correção do zero, largura do pico, parâmetros de rede, coordenadas dos átomos e parâmetros térmicos. O uso de parâmetros térmicos anisotrópicos foi testado para os íons $Ti^{4+}/Zr^{4+}$, $O_I^{2-}$ e $O_{II}^{2-}$, mas nenhum ganho considerável nos refinamentos foi observado.

### *4.3.2. Caracterização por Microscopia de Força Atômica*

A microscopia de força atômica (MFA) é uma técnica de análise em escala nanométrica que se popularizou ao longo dos últimos anos a partir do estudo de diferentes materiais, incluindo metais, isolantes, semicondutores, materiais magnéticos, entre outros. Entre as inúmeras configurações da microscopia de força atômica, a microscopia de força ultrassônica (MFU)[66] é uma técnica de imagem acústica de alta resolução que constitui uma ferramenta poderosa para investigação de materiais. Ao usar a técnica MFU as propriedades elásticas e defeitos dos materiais podem ser determinados com resolução dada pelo comprimento de onda.

Na configuração MFU, a amostra vibra em frequências ultra-sônicas (5-20 MHz) cujas vibrações são detectadas por um microscópio de força atômica bem acima da ressonância do *cantilever*[67]. Esse procedimento permite medir a deflexão e/ou a vibração de torção do *cantilever* proporcionando a construção de imagens em escala nanométrica evidenciando as diferentes propriedades elásticas dos materiais. Nessas imagens, as regiões mais brilhantes correspondem a valores menores de recuo e, portanto, maior módulo de elasticidade. Assim, a técnica MFU possui potencial para fornecer informações sobre as propriedades elásticas de superfícies, além de potencial para investigar processos viscoelástico ou de relaxamento dinâmico em materiais.

As caracterizações usando a técnica de microscopia de força atômica neste trabalho foram realizadas em colaboração com o Dr. Franco Dinelli, do Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Istituto Nazionale di Ottica (INO), Pisa (Itália), como parte dos trabalhos decorrentes de um projeto de cooperação internacional Brasil-Itália CNPq/CNR (Processo: 490436/2011-0). As caracterizações foram realizadas em um microscópio de força atômica modificado NT-MDT Smena. Os *cantilevers* utilizados são de silício com constante elástica entre 0,1 e 1 N/m (CSCS12, NT-MDT). O microscópio operou na frequência de 4 MHz, com a amplitude modulada a 4 kHz, por meio de uma placa piezoelétrica localizada sob a amostra e controlada por um gerador de funções (Agilent 33220A)[68]. As análises das imagens de MFA e MFU foram realizadas usando o software livre[69] WSxM 5.0.

### *4.3.3. Caracterização elétrica*

As caracterizações dielétricas constituem em medições da permissividade dielétrica $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, tal que $\varepsilon' = Bd/(\omega A\varepsilon_0)$ e $\varepsilon'' = Gd/(\omega A\varepsilon_0)$, sendo $\varepsilon_0$ a permissividade elétrica do vácuo, $d$ a espessura do filme, $A$ é a área do eletrodo, $\omega$ a frequência, $B$ a susceptância e $G$ a Condutância. Para as caracterizações dielétricas dos filmes finos eletrodos circulares de ouro (0,3 mm de diâmetro) foram depositados sobre os filmes cristalizados sobre $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ formando uma matriz de 10×10 eletrodos. Cada eletrodo foi tratado como um capacitor real de placas planas e paralelas que pode adequadamente ser representado por um circuito RC equivalente. 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 foram visualizados diretamente no monitor do osciloscópio e permitiram avaliar a polarização de saturação ($P_s$), a polarização remanescente ($P_r$) e o campo coercitivo ($E_c$) das amostras estudadas.

## 5. Resultados e discussões

Os resultados do estudo realizado são apresentados nesta seção. A caracterização estrutural por difração de raios-X é apresentada procurando seguir uma ordem cronológica, enquanto os demais resultados são apresentados posteriormente em seções específicas.

### 5.1. A supressão da fase pirocloro nos filmes de PLZT

Os estudos realizados por difração de raios-X foram fundamentais na investigação da supressão da fase pirocloro de filmes finos de PLZT preparados pelo método químico descrito anteriormente. Para tanto, diversos conjuntos de filmes de PLZT foram preparados sob diferentes condições de pirólise usando resinas poliméricas estequiométricas e com excessos de PbO. Também foram estudados o efeito de depositar um filme a partir de uma resina estequiométrica sobre um filme de PbO e o efeito da espessura e temperatura de cristalização sobre a cinética de formação da fase perovskita e supressão da fase pirocloro nos filmes estudados.

A Figura 9 resume os estudos iniciais realizados por difração de raios-X sobre os filmes de PLZT preparados sobre diferentes substratos a partir da resina estequiométrica. A Figura 9(a) ilustra os difratogramas de raios-X dos filmes depositados sobre substratos de silício (Si) submetidos a diferentes condições de pirólise entre 250ºC e 450ºC por 1 hora. Todos os filmes foram submetidos a uma cristalização final a 700ºC por 1 hora. Os difratogramas nesta figura são caracterizados por um pico

largo e assimétrico entre $33^o \leq 2\theta \leq 37^o$, atribuído ao dióxido de silício ($SiO_2$), e por outro pico de pequena intensidade em torno de $2\theta \cong 30^o$, atribuído a reflexão (222) da fase pirocloro $Pb_2(Zr,Ti)_2O_7$. Portanto, nesta figura observa-se claramente a formação somente da fase pirocloro para as diferentes condições de pirólise estudadas.

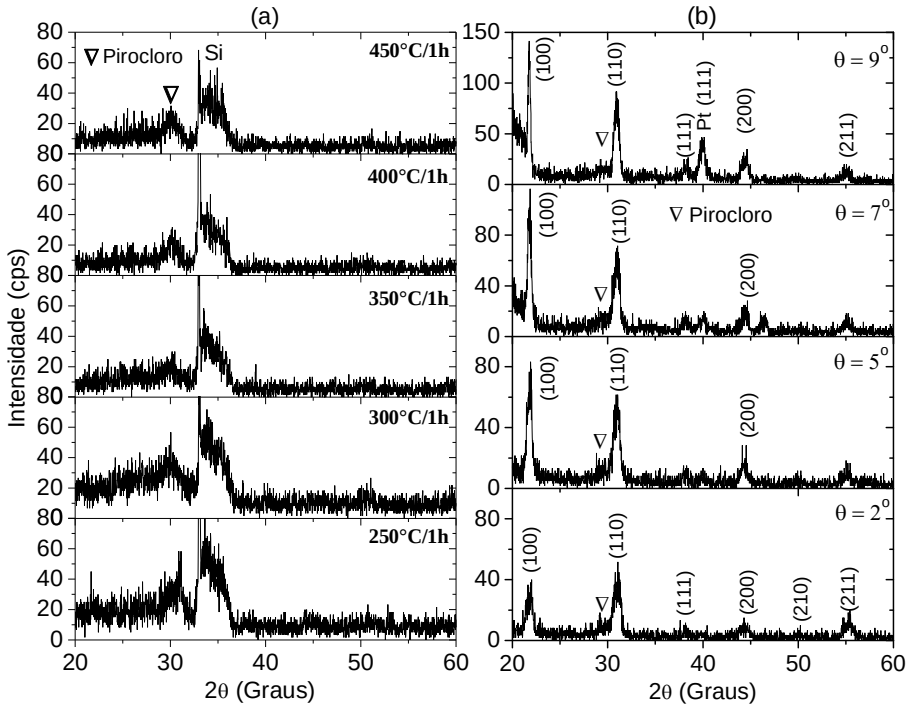


Figura 9: Difratogramas de raios-X de filmes de PLZT preparados a partir da resina estequiométrica. (a) Filmes depositados sobre substratos de Si(100), preparados sob diferentes temperaturas de pirólise e cristalizados a 700ºC por 1 h. (b) Filme depositado sobre substrato de $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, preparado com pirólise a 300 ºC por 30 min e cristalização a 700ºC por 1 h, o filme foi analisado por incidência rasante entre $2^o \leq \theta \leq 9^o$.

A partir da mesma resina estequiométrica usada para a deposição de filmes sobre substratos de Si, um filme de PLZT foi depositado sobre substrato com orientação preferencial $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, com pirólise a 300 ºC por 30 min e cristalização a 700ºC por 1 h. A Figura 9(b) ilustra os difratogramas de raios-X por incidência rasante realizados neste filme entre $2^o \leq \theta \leq 9^o$. Ao contrário dos filmes depositados sobre Si, observa-se claramente o padrão de difração da fase ortorrômbica do PLZT 9/65/35 (grupo espacial *Pmmm*), cujos picos estão indexados na figura pelos planos (hkl).

Observa-se ainda um pico intenso em torno de 2θ = 40º, atribuído ao plano (111) da platina (Pt). Ainda nesta figura, observa-se um pico de pequena intensidade em torno de 2θ = 29,5º que sugere o plano (222) de uma fase pirocloro[70] com estrutura $A_2B_2O_7$ (grupo espacial *Fd3m*), com os íons Ti e Zr ocupando o sítio B para formar uma estrutura estável $Pb_2(Zr,Ti)_2O_{7-x}$, cuja supressão foi um dos objetivos estabelecidos para o estudo. Os resultados obtidos e os recursos usados para a preparação de filmes finos de PLZT livres da fase pirocloro serão apresentados e discutidos adiante.

Com base nos resultados da Figura 9(b), foi possível avaliar qualitativamente a textura ao longo da espessura do filme comparando as intensidades das reflexões (hkl), mesmo não se tratando de um filme livre de fases secundárias. Nesta figura, observa-se a baixo ângulo de incidência (θ = 2º), próximo à superfície do filme, um padrão de uma estrutura sem orientação preferencial. Por outro lado, aumentando o ângulo de incidência observa-se um aumento considerável da intensidade relativa do pico (100) em relação ao pico (110), indicando uma forte tendência de orientação preferencial na direção (100) próximo da interface filme-substrato (θ ~ 9º). A textura que se observa próximo a interface inferior do filme certamente é regida pelo substrato de platina orientado na direção (111). Porém, a mudança gradativa para um padrão sem orientação preferencial na superfície do filme na Figura 9(b) pode estar associada ao método químico usado na deposição dos filmes, pois múltiplas deposições são necessárias para aumentar as espessuras dos filmes durante a síntese.

Os resultados apresentados na Figura 9, para filmes de PLZT preparados a partir da resina polimérica inicial (estequiométrica) demonstram que o substrato de platina é mais favorável à cristalização da fase perovskita do que o substrato de silício. A partir deste resultado inicial, adotou-se o substrato de platina para os estudos que se seguiram visando a supressão da fase pirocloro. Logo, utilizando-se a resina estequiométrica dos

ensaios iniciais, três novos filmes de PLZT foram preparados com diferentes temperaturas de pirólise e cristalizados a 700 °C durante 1 hora, com objetivo de estudar a dinâmica da formação/supressão da fase pirocloro nos filmes de PLZT.

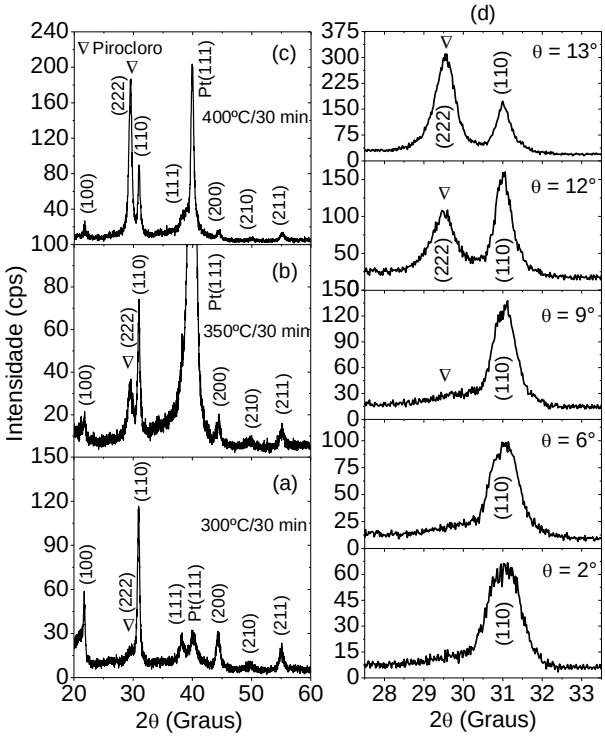


Figura 10: Difratogramas de raios-X por incidência rasante (θ = 13º) de filmes de PLZT preparados sobre substratos de Pt(111)/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) a partir da resina estequiométrica. Filmes preparados com pirólise a: (a) 300ºC, (b) 350ºC e (c) 400ºC por 30 min. Todos os filmes foram cristalizados a 700ºC por 1 h. (d) Difratogramas de raios-X para diferentes ângulos de incidência rasante para o filme de PLZT em (c).

A Figura 10 resume os padrões de difração de raios-X por incidência rasante dos filmes de PLZT preparados sobre substratos de Pt(111)/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100), com pirólise a 300°C, 350°C e 400°C por 30 minutos; (a), (b) e (c) nesta figura, respectivamente. O pico (110) refere-se à fase perovskita do PLZT, enquanto que o pico (222) foi atribuído à fase pirocloro. As diferenças observadas nas intensidades relativas dos picos das fases perovskita e pirocloro indicam uma forte dependência de cristalização com a temperatura de pirólise. Aumentando-se a temperatura de pirólise, observa-se o aumento

da intensidade do pico (222) acompanhada de um decréscimo da intensidade do pico (110), indicando que a fase pirocloro é majoritária para o filme preparado com pirólise a 400ºC e minoritária frente a fase perovskita para o filme com pirólise a 300ºC. Embora a fase pirocloro tenda a desaparecer para baixas temperaturas de pirólise, o ombro observado no padrão de DRX da Figura 10(a) é uma indicação de que a fase pirocloro persiste no filme final.

A formação de fases pirocloro, ou fase de fluorita, é um problema típico em filmes finos de óxidos complexos baseados em PbO (PZT ou PLZT). Entre as diferentes abordagens na literatura, a supressão da fase pirocloro em tais sistemas pode ser obtida pela redução da temperatura de processamento para minimizar a volatilidade[71] do PbO ou por meio da introdução de um excesso de PbO na solução precursora para controlar a estequiometria do chumbo no final do filme[72]. Alternativamente, filmes finos com estrutura perovskita monofásica também podem ser obtidos depositando-se o filme que se deseja sobre um filme de PbO amorfo para compensar a perda de chumbo durante a cristalização. Apesar dessas estratégias, vários trabalhos têm demonstrado que a redução das temperaturas de processamento não é suficiente para eliminar a presença da fase pirocloro sobre os filmes, uma vez que existem condições favoráveis para o crescimento de fase pirocloro que não dependem apenas da perda de Pb devido a temperaturas de processamento elevadas. A difusão de Pb para dentro do eletrodo inferior (111)-Pt é um exemplo de um fator que não depende da temperatura de processamento, mas contribui para o crescimento da fase pirocloro sobre a superfície do filme[52]. Em tais casos, uma fina camada intermediária de $PbPt_x$, formada entre a interface filme-eletrodo, tem sido considerada como um dos possíveis mecanismos responsáveis pela produção de filmes finos de PZT com forte textura (111), enquanto que o crescimento de uma fina camada de PbO sobre o substrato produz filmes de PZT com textura (100).

Com base nas argumentações expostas no parágrafo acima, pode-se inferir sobre a estrutura dos filmes estudados no presente trabalho. A cristalização da fase cúbica $PbPt_x$ pode ser confirmada por uma reflexão bem definida em torno $2\theta = 38,5°$ observada nos padrões de DRX de alguns trabalhos reportados na literatura[54]. Logo, a ausência de picos associados com a fase $PbPt_x$ nos padrões de DRX apresentados na Figura 10(a), (b) e (c) exclui a formação desta fase secundária nos filmes PLZT estudados. Além disso, as reflexões (hkl) associadas a uma possível camada de PbO nos filmes não foram observadas. A ausência de ambas as fases $PbPt_x$ e PbO no presente trabalho indica claramente que os mecanismos responsáveis pelas orientações (111) e (100), como observado em filmes de PZT preparadas por sol-gel[73], não são os responsáveis pelo crescimento de filmes de PLZT com orientação aleatória no presente trabalho. Assim, assumimos que heterogeneidades intrínsecas do método químico utilizado na preparação dos filmes e a inexistência de nucleações locais de camadas de $PbPt_x$ e PbO nos filmes PLZT são situações favoráveis para a nucleação predominante de sítios com estrutura perovskita que conduz a filmes orientados aleatoriamente. Embora razoável, este pressuposto para o crescimento nos filmes de PLZT sem orientação preferencial não é conclusivo, uma vez que informações adicionais são necessárias para corroborá-la ou refutá-la.

Neste momento é oportuno discutir sobre a fase pirocloro presente claramente no filme de PLZT preparado com pirólise a 400ºC por 30 min, conforme identificada na Figura 10(c). Em geral, a fase pirocloro apresenta-se como uma estrutura estável ou metaestável. Para filmes finos de PZT preparados pelo método sol-gel[74], a estrutura pirocloro estável $Pb_2(Zr,Ti)_2O_{7-x}$ é deficiente em chumbo enquanto a metaestável $Pb_2(Zr,Ti)_2O_6$ é rica em chumbo. Nesses filmes, a fase $Pb_2(Zr,Ti)_2O_6$ transforma-se rapidamente na fase perovskita com um tratamento térmico adequado enquanto a fase

pirocloro estável é retida na superfície do filme. Além do mais, mudanças no estado de valência dos cátions Pb devido ao alto grau de oxidação do filme aumenta a estabilidade da fase pirocloro para elevadas temperaturas de pirólise[74]. Portanto, a persistência da fase pirocloro nos filmes de PLZT estudados, como observado na Figura 10(c), sugere fortemente a presença da fase estável $Pb_2(Zr,Ti)_2O_{7-x}$ ao invés da fase metaestável.

Buscando mapear a presença das fases pirocloro e perovskita ao longo da espessura, a Figura 10(d) apresenta difratogramas de raios-X a diferentes ângulos de incidência do filme de PLZT com pirólise a 400ºC por 30 min, para o qual as fases pirocloro e perovskita coexistem. Na Figura 10(d) observa-se claramente a presença das fases pirocloro e perovskita para altos ângulos de incidência ($\theta = 13º$) e que o pico (222) em torno de $\theta = 29{,}5º$ desparece para baixos ângulos de incidência ($\theta = 2º$). Esse resultado indica que a fase pirocloro cristaliza-se predominantemente próximo à interface filme-substrato e desaparece na superfície do filme. Todavia, diferentes estudos na literatura reportam a formação da fase perovskita próxima ao eletrodo inferior enquanto a fase fluorita (ou pirocloro) ocorre predominantemente na superfície de filmes finos de PZT ou PLZT[52]. Em contraste com vários resultados da literatura, os resultados obtidos no presente estudo não deixam dúvidas que a fase pirocloro forma-se próximo à interface inferior enquanto a fase perovskita cristaliza-se na superfície do filme.

Apesar dos diferentes mecanismos[4] usados para explicar o crescimento da fase pirocloro próximo à superfície de filmes finos baseados de Pb, há um consenso de que a grande mobilidade de chumbo resulta em uma perda elevada de chumbo que leva a condições favoráveis para a formação da fase pirocloro nestes filme[55,75]. Embora o crescimento da fase perovskita sobre um filme de pirocloro tenha também sido observado em estudos realizados em filmes finos de PZT preparados por sol-gel[76],

similar ao observado no presente estudo, não há modelo na literatura que explique a nucleação e o crescimento da fase pirocloro próximo à interface filme-substrato de filmes de PLZT que seja do nosso conhecimento. Espera-se que estudos posteriores possam aclarar este resultado.

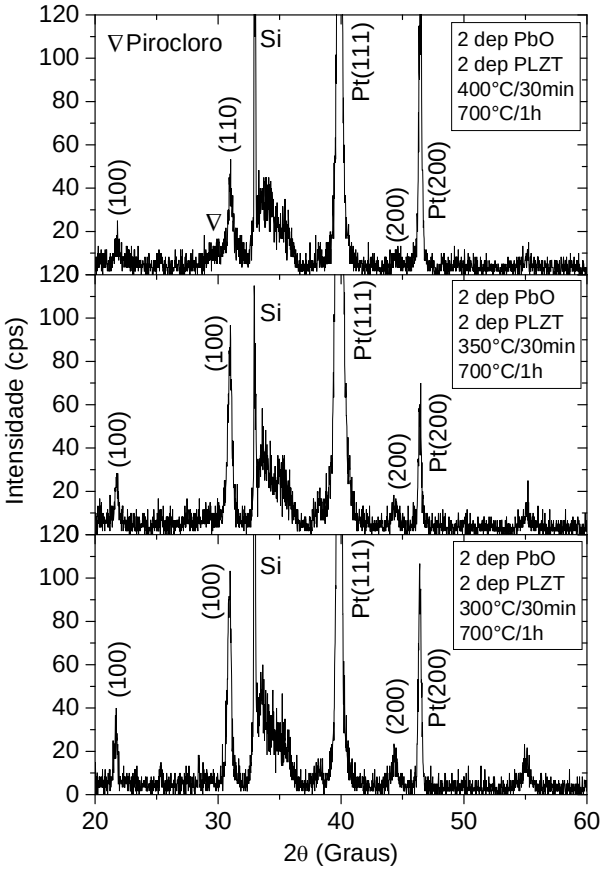


Figura 11: Difratogramas de raios-X de filmes de PLZT/PbO depositados sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, com incidência $\theta/2\theta$. Filmes preparados sob diferentes condições de pirólise e cristalizados a 700ºC por 1 h.

Visando estudar os mecanismos de compensação da perda de Pb, novos filmes foram preparados na configuração PLZT/PbO/Substrato (filmes de PLZT depositados sobre filmes de PbO), sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$. Os filmes de PbO foram depositados (02 deposições) a partir de uma resina polimérica usando-se acetato de chumbo como precursor, enquanto para os filmes de PLZT (02 deposições) a resina estequiométrica foi utilizada. Os filmes foram preparados com diferentes temperaturas

de pirólise, cujos detalhes foram discutidos nos procedimentos experimentais. Os resultados de difração de raios-X destes filmes são apresentados na Figura 11.

Na Figura 11, observa-se traços da fase pirocloro no difratograma do filme preparado com pirólise a 400ºC e cristalizado a 700ºC por 1 hora, conforme indica o pico de pequena intensidade em torno de 2θ ~ 29,7º, como indicado na figura. Porém, nos filmes com pirólise a 300ºC e 350ºC por 30 minutos, claramente ocorre a supressão da fase pirocloro. O resultado apresentado na Figura 11 é uma clara evidência que a supressão da fase pirocloro no sistema PLZT está vinculada com o controle/reposição de PbO que se perde por difusão no substrato e com a temperatura de pirólise. Temperaturas de pirólise elevadas (~400ºC) favorecem ao crescimento de uma fase pirocloro estável que não pode ser convertida em fase perovskita durante a cristalização. Por outro lado, a deposição de um filme de PbO entre o substrato e o filme de PLZT funciona como um reservatório extra de PbO que supre a perda de chumbo por difusão durante a preparação do filme favorecendo ao crescimento da fase perovskita livre da fase pirocloro. Portanto, esse primeiro resultado nos mostra que o controle da perda de PbO e baixas temperaturas de pirólise são fatores fundamentais que contribuem para a supressão da fase pirocloro e consequentemente para o crescimento da fase perovskita.

Embora o resultado apresentado na Figura 11 tenha mostrado o caminho para a obtenção de filmes de PLZT livres da fase pirocloro, o controle da razão PbO/PLZT torna-se muito difícil usando a estratégia de filmes de múltiplas deposições; pois pequenas alterações nas viscosidades das resinas podem resultar em alterações nas densidades de íons por volume de solução. Essas alterações das viscosidades resultam em alterações da razão PbO/PLZT que dificultam a reprodutibilidade dos filmes, um dos fatores que determinam a confiança no método usado para a produção dos filmes. Ademais, os filmes produzidos na configuração PLZT/PbO/Substrato frequentemente

apresentaram baixa qualidade microestrutural, com superfície rugosa, irregular e com inúmeros defeitos. Assim, dadas essas limitações, optou-se por abandonar essa configuração e padronizar a preparação dos filmes usando uma única resina polimérica precursora, para a qual se espera um controle mais efetivo sobre a estequiometria e sobre outros parâmetros durante a síntese.

Com base nos estudos apresentados nos parágrafos anteriores, concluiu-se que o controle da quantidade de chumbo na composição é fundamental para a supressão da fase pirocloro nos filmes de PLZT produzidos a partir da rota dos precursores poliméricos. Visando determinar as condições favoráveis para a supressão da fase pirocloro, três conjuntos de filmes foram preparados a partir de resinas poliméricas estequiométrica, e com 10 mol% e 20 mol% de excesso de PbO, conforme descrito na seção 4.2.3. Cada conjunto de filmes foi preparado sob diferentes temperaturas de pirólise e a evolução da estrutura foi avaliada por difração de raios-X.

A Figura 12 resume os resultados de difração de raios-X dos filmes de PLZT preparados sob diferentes condições de pirólise a partir de resinas precursoras com diferentes excessos de PbO, conforme descrito no parágrafo anterior. Os difratogramas de raios-X dos filmes preparados a partir da resina estequiométrica são apresentados na Figura 12(a). Nesta figura, os picos associados às fases pirocloro e perovskita estão devidamente identificados de tal forma que é possível acompanhar a evolução dessas fases com o aumento da temperatura de pirólise de 300ºC a 400ºC. Observa-se claramente a presença da fase pirocloro em todos os filmes, identificada pelo pico de pequena intensidade em torno de $2\theta = 29{,}5^{o}$. Observa-se também que a intensidade do pico (110) da fase perovskita, em torno de $2\theta = 31^{o}$, apresenta pouca variação na sua intensidade para os filmes preparados com pirólise entre 300ºC e 375ºC/30 min. As pequenas reduções observadas na intensidade do pico (110) da fase perovskita neste

intervalo foram acompanhadas de um aumento proporcional da intensidade do pico (222) da fase pirocloro. Este resultado sugere o comportamento metaestável da fase pirocloro que pode ser convertida na fase perovskita sob condições adequadas, conforme apresentado em diferentes trabalhos da literatura. Entretanto, para o filme preparado sob pirólise de 400ºC/30 min a intensidade do pico (110) reduz dramaticamente, sugerindo um limite de temperatura acima da qual há condições desfavoráveis para a formação da fase perovskita.

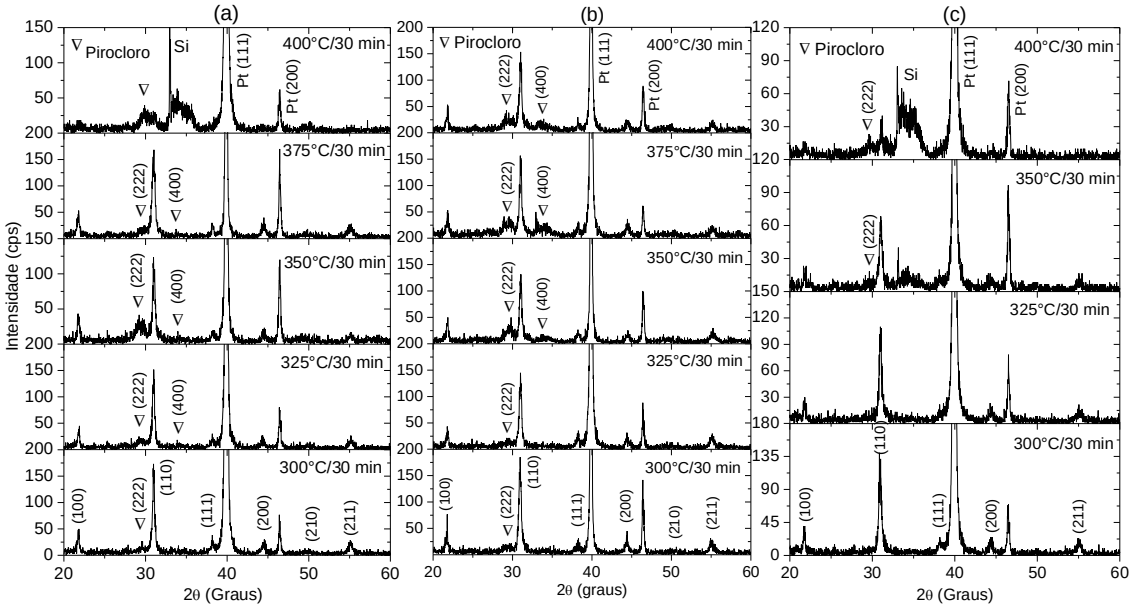


Figura 12: Difratogramas de raios-X de filmes de PLZT depositados sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, com incidência $\theta/2\theta$, preparados sob diferentes temperaturas de pirólise por 30 min e cristalizados a 700 ºC por 1 h. (a) Resina estequiométrica, (b) resina com excesso de 10 mol% de PbO e (c) resina com excesso de 20 mol% de PbO.

A introdução de um excesso de 10 mol% de PbO na resina precursora promoveu mudanças na cinética de formação da fase perovskita dos filmes de PLZT submetidos ao mesmo protocolo de cristalização usado para os filmes preparados a partir da resina estequiométrica. A Figura 12(b) resume os difratogramas de raios-X dos filmes de PLZT preparados a partir da resina precursora com um excesso de 10 mol% de PbO. A formação da fase perovskita no filme submetido a uma pirólise a 400°C foi principal

mudança observada em relação aos difratogramas da Figura 12(a). Porém, a presença das fases pirocloro e perovskita foi observada em todos os filmes, para as diferentes condições de pirólise experimentadas.

Finalmente, a Figura 12(c) resume os difratogramas de raios-X dos filmes de PLZT preparados a partir da resina precursora com um excesso de 20 mol% de PbO. Alterações importantes na formação da fase perovskita e na supressão da fase pirocloro são observadas nesta figura. Para o filme preparado com pirólise a 400°C por 30 min, observa-se claramente a presença da fase pirocloro e também a formação de uma pequena quantidade da fase pirocloro, atestada pela baixa intensidade do pico (110) em torno de $2\theta = 31^{o}$. Para o filme preparado com pirólise a 350°C por 30 min, observa-se um aumento considerável na intensidade do pico (110) da fase perovskita e uma redução significativa na intensidade do pico (222) da fase pirocloro. Entretanto, o difratograma na Figura 12(c), do filme preparado com pirólise a 300°C por 30 min e cristalizado a 700°C por 1 hora, revela a presença dos picos (hkl) associados à fase perovskita e a supressão efetiva da fase pirocloro. Portanto, este resultado estabeleceu as condições de preparação para a supressão da fase pirocloro em filmes finos de PLZT preparados pelo método químico dos precursores poliméricos. Os resultados apresentados nas seções seguintes tratam dos estudos realizados sobre os novos filmes de PLZT, somente com a fase perovskita.

### 5.2. Estrutura dos filmes de PLZT livres da fase pirocloro

Nesta seção, os resultados de difração de raios-X dos filmes finos de PLZT livres da fase pirocloro serão apresentados e discutidos. A Figura 13(a) resume os difratogramas de raios-X dos filmes de PLZT preparados sob pirólise de 300°C/30 min e cristalizados a diferentes temperaturas, entre 400°C e 700°C/1 h. Todos os filmes

estudados na Figura 13(a) têm espessura em torno de 540 nm. O difratograma do filme cristalizado a 400°C apresenta o padrão de um material não cristalino. Por outro lado, a presença da reflexão (110) no difratograma do filme cristalizado a 500°C indica a formação da fase perovskita nesta temperatura. O aumento progressivo da intensidade dos picos (khl) com o aumento da temperatura de cristalização indica que a formação da fase PLZT é mais efetiva no filme cristalizado a 700°C por 1 hora. Por esta razão, os filmes de PLZT com diferentes espessuras, estudados na Figura 13(b), foram preparados fixando-se a cristalização em 700°C/1 h.

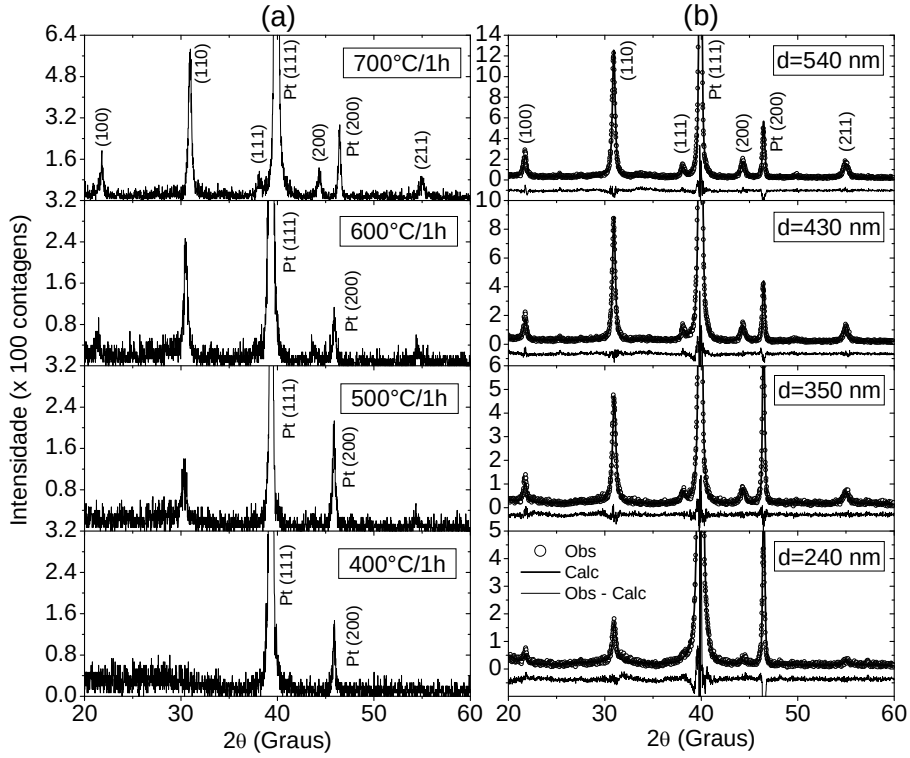


Figura 13: Difratogramas de raios-X de filmes de PLZT depositados sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ a partir da resina com excesso de 20 mol% de PbO. (a) Filmes com pirólise a 300 ºC por 30 min e cristalizados a diferentes temperaturas por 1 hora. (b) Padrões difração de raios-X refinados para diferentes espessuras: observados (pontos), calculados (linhas) e diferença entre observado e calculado (linha em baixo), com incidência θ/2θ.

A Figura 13(b) resume os perfis de difração de raios-X observados, calculados por refinamentos Rietveld e a diferença entre ambos, para filmes finos de PLZT com

diferentes espessuras. Os picos (hkl) indexados nesta figura referem-se a fase ortorrômbica do PLZT com grupo espacial *Pmmm*. Os picos Pt(111) e Pt(200) referem-se a fase cúbica da platina, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e parâmetro de rede *a* = 3,892 Å. Na figura, a boa concordância entre os dados observados e calculados é um indicativo de bons ajustes. A Tabela 3 resume as coordenadas dos átomos e os parâmetros térmicos obtidos a partir dos refinamentos das estruturas dos filmes com espessuras de 240 nm e 540 nm, enquanto os parâmetros de rede, volumes das células, fatores-R e $\chi^2$ são apresentados na Tabela 4 para as diferentes espessuras estudadas. Os parâmetros de rede apresentados na Tabela 4 estão em boa concordância com aqueles observados na literatura para cerâmicas de PLZT com a mesma composição[77].

Tabela 3: Parâmetros estruturais refinados para os filmes de PLZT mais fino (240 nm) e para o mais espesso (540 nm).

| | Espessura do filme: 240 nm | | | | Espessura do filme: 540 nm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Átomo | X | Y | Z | $U_{iso}$ (Å$^2$) | X | Y | Z | $U_{iso}$ (Å$^2$) |
| $Pb^{2+}$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,1459 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,1061 |
| $La^{2+}$ | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,2320 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,8000 |
| $Ti^{4+}$ | 0,5228 | 0,5228 | 0,5228 | 0,0369 | 0,4670 | 0,4670 | 0,4670 | 0,6343 |
| $Zr^{4+}$ | 0,5228 | 0,5228 | 0,5228 | 0,0474 | 0,4647 | 0,4646 | 0,4646 | 0,0400 |
| $O_I^{2-}$ | 0,5200 | 0,5250 | 0,0350 | 0,8000 | 0,5199 | 0,5249 | 0,0349 | 0,5540 |
| $O_{II}^{2-}$ | 0,5334 | 0,0404 | 0,5344 | 0,7606 | 0,5333 | 0,0403 | 0,5343 | 0,3900 |
| $O_{III}^{2-}$ | 0,0394 | 0,5363 | 0,5374 | 0,7741 | 0,1051 | 0,5413 | 0,5226 | 0,2187 |

Tabela 4: Resumo dos parâmetros de rede, volume das células e parâmetros dos refinamentos Rietveld para os filmes de PLZT com diferentes espessuras.

| | Parâmetros de rede e volume da célula | | | | Parâmetros dos refinamentos | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Espessura | *a* (Å) | *b* (Å) | *c* (Å) | *V* (Å$^3$) | $R_{wp}$ | $R_p$ | $R_{exp}$ | $\chi^2$ |
| 540 nm | 4,090(4) | 4,096(9) | 4,086(3) | 68,48(5) | 26,20 | 16,12 | 21,81 | 1,44 |
| 430 nm | 4,085(4) | 4,098(0) | 4,088(3) | 68,44(6) | 23,35 | 13,25 | 19,17 | 1,48 |
| 350 nm | 4,097(2) | 4,094(5) | 4,089(3) | 68,60(4) | 12,15 | 7,06 | 10,75 | 1,29 |
| 240 nm | 4,095(6) | 4,095(6) | 4,090(6) | 68,59(2) | 13,24 | 7,12 | 8,44 | 2,46 |

Neste momento, é oportuno comentar sobre a qualidade dos refinamentos realizados e sobre os parâmetros utilizados esta avaliação. Em princípio, valores de $\chi^2$ próximos a unidade na Tabela 4 são indicativos de bons refinamentos para todos os filmes. Entretanto, do ponto de vista de uma análise numérica para julgar a qualidade dos refinamentos, os índices $R_p$ e $R_{wp}$ também devem ser avaliados. $R_p$ quantifica a diferença entre os dados observados e calculados enquanto $R_{wp}$ dá peso os resíduos, tal que os pontos com maior intensidade são mais representativos, têm maior peso, do que os pontos de baixa intensidade. Assim, $R_{wp}$ pode ser desfavorável em situações nas quais as informações importantes estão contidas nos picos de baixa intensidade. Esta situação não é o caso no presente estudo. Para refinamentos Rietveld usando dados de monocristais ou corpos cerâmicos, espera-se que os índices $R_p$ e $R_{wp}$ apresentem valores menores do que 10%. Todavia, picos com largura de linha mais largas e padrões de raios-X ruidosos para filmes finos, como observado na Figura 13 para os filmes finos de PLZT, são fatores que resultam em valores de $R_p$ e $R_{wp}$ maiores, sem necessariamente comprometer os valores de $\chi^2$. Portanto, embora os índices $R_p$ e $R_{wp}$ apresentem valores consideravelmente maiores do que o usualmente esperado, os valores de valores de $\chi^2$ próximos de um e a boa concordância entre os dados observados e calculados, conforme apresentado na Figura 13(b), são indicativos de bons refinamentos para os propósitos do presente estudo. Consequentemente, os parâmetros estruturais resumidos na Tabela 3 e Tabela 4 são valores representativos para os filmes aqui estudados.

Para os filmes de PLZT com diferentes espessuras, o *microstrain*, o tamanho de cristalito e fator de orientação $\alpha = \sum(h00) / \sum(hkl)$, que relaciona a razão entre as intensidades dos picos (h00) e (hkl), foram calculados considerando os dados dos refinamentos da Figura 13(b) e os ajustes lineares de Williamson-Hall resumidos na

Figura 14. Os comportamentos do microstrain, do tamanho de cristalito e do fator $\alpha$ são apresentados na Figura 15 em função da espessura dos filmes.

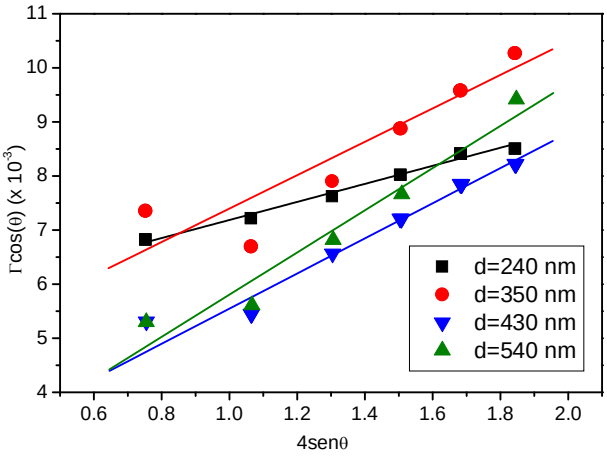


Figura 14: Ajustes Williamson-Hall de Γcosθ *versus* 4senθ para os filmes finos de PLZT depositados sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ e cristalizados a 700°C/1 h. Filmes preparados a partir da resina polimérica com excesso de 20 mol% de PbO, para θ/2θ.

Na Figura 15(a) e Figura 15(b) observa-se que o *microstrain* e o tamanho de cristalito nos filmes aumentam com o aumento da espessura. O valor do *microstrain* obtido no presente estudo (0.17 a 0.39%) para filmes de PLZT policristalinos são comparados aos valores reportados na literatura para filmes de PZT com orientação preferencial (100), preparados pela técnica *rf-sputtering*[78]. A dependência do *microstrain* aqui observada para os filmes de PLZT pode ser um efeito direto do método químico usado para preparar os filmes. O resultado apresentado na Figura 15(a) para o *microstrain* sugere que nos filmes mais finos o espaçamento interplanar reduz minimizando a falha de empilhamento durante as sucessivas deposições. Os valores do tamanho de cristalito (28-81 nm) também são similares àqueles observados em filmes finos de PZT[78].

Na Figura 15(c), o fator α aumenta de 0,32 para 0,47 quando a espessura do filme diminui de 540 nm até 240 nm. Este resultado sugere uma leve tendência de

orientação preferencial ao longo da direção (100) nos filmes de PLZT com menor espessura enquanto os filmes mais espessos exibem um comportamento policristalino sem orientação preferencial.

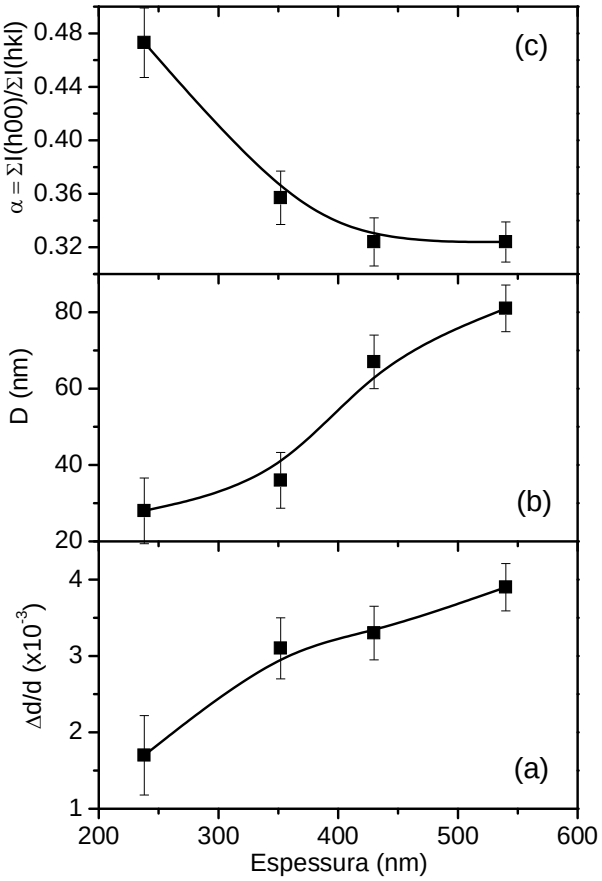


Figura 15: (a) *Microstrain* Δd/d, (b) tamanho de cristalito D e (c) fator de orientação α em função da espessura de filmes finos de PLZT depositados sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora. Filmes preparados a partir da resina polimérica com excesso de 20 mol% de PbO, com incidência θ/2θ.

Alguns trabalhos na literatura têm discutido sobre os mecanismos responsáveis pela orientação preferencial em filmes finos de PLZT preparados por diferentes rotas[79,80]. Para filmes finos de PLZT com estrutura romboédrica, preparados pelo método sol-gel sobre substratos metálicos de Pt, a orientação preferencial ao longo da direção (100) tem sido atribuída aos efeitos de uma camada de PbO entre o filme o substrato enquanto nestes filmes a orientação (111) tem sido principalmente associada

ao acoplamento entre os parâmetros de rede do filme e do substrato ou divido a um efeito induzido pela presença de uma fase metálica $Pt_{5-7}Pb$ entre o substrato e o filme[80]. Por outro lado, para filmes finos de PLZT com estrutura tetragonal e preparados pela técnica *rf-sputtering* sobre substratos de Pt, as orientações preferenciais observadas foram associadas ao casamento entre os parâmetros de rede do filme e do substrato[79]. No caso específico do presente trabalho, uma análise dos parâmetros de rede apresentados na Tabela 4 sugere um arranjo dos parâmetros de rede muito próximo da estrutura tetragonal ($a \cong b$) para o filme com menor espessura (240 nm). Assim, considerando a possibilidade do acoplamento entre os parâmetros de rede do filme e do substrato como aprovável origem da orientação preferencial nos filmes de PLZT estudados, a estrutura mais simétrica da célula unitária do filme com espessura de 240 nm, se comparado aos filmes mais espessos, aumenta as possibilidades de acoplamento com os parâmetros de rede da célula cúbica do substrato resultando da tendência de orientação ao longo da direção (100). Por outro lado, a diferença de 5% entre os parâmetros de rede do filme ($a = b$ = 4,095 Å) e do substrato ($a$ = 3,892 Å) impede o perfeito acoplamento entre os parâmetros de rede. Por esta razão, os difratogramas de raios-X dos filmes exibem padrões de uma estrutura sem orientação preferencial.

Buscando extrair informações sobre a estrutura dos filmes ao longo da espessura, ensaios de difração de raios-X por incidência rasante foram também realizados. A Figura 16 apresenta os difratogramas de raios-X observados, calculados e a diferença entre ambos, para os filmes finos de PLZT com espessuras de 350, 430 e 540 nm. Nesta figura os resultados são apresentados para os ângulos de incidência θ entre 2° e 8°. Embora as dificuldades com os refinamentos dos dados obtidos na configuração de incidência rasante sejam superiores aos refinamentos dos dados na configuração θ-2θ, os ajustes apresentados na Figura 16 são satisfatórios para os propósitos dos cálculos

dos parâmetros de rede. Os dados dos parâmetros de rede e dos volumes das células calculados foram resumidos na Tabela 5 para os diferentes ângulos de incidência.

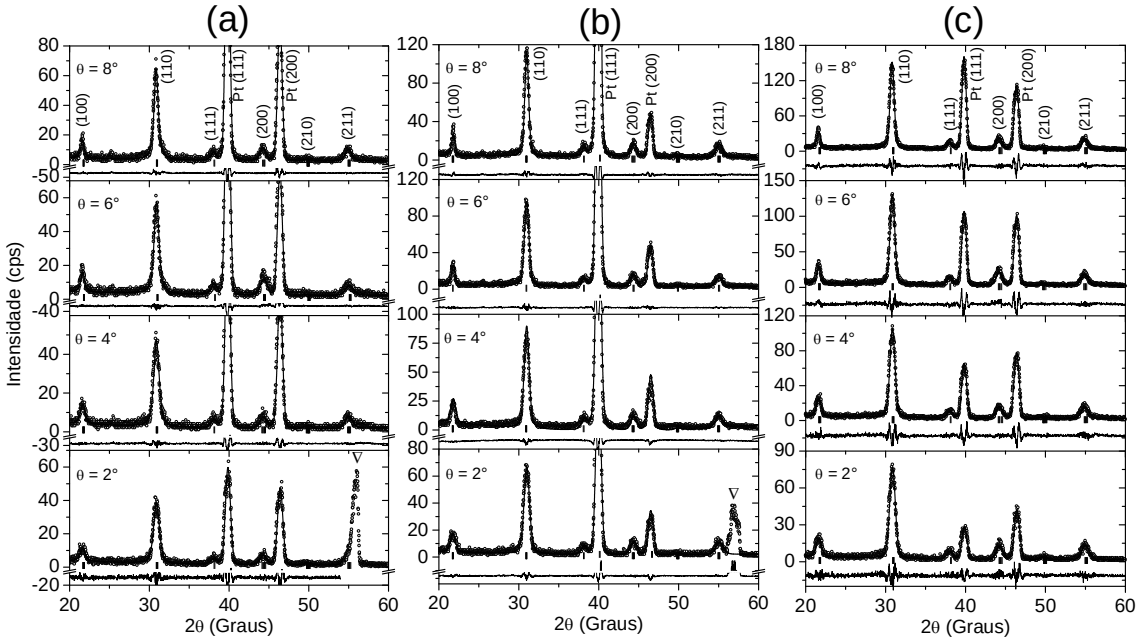


Figura 16: Refinamentos Rietveld dos difratogramas de raios-X obtidos por incidência rasante com diferentes ângulos de incidência. Filmes de PLZT com diferentes espessuras: (a) 350 nm, (b) 430 nm e (c) 540 nm.

Tabela 5: Resumo dos parâmetros de rede (*a*, *b*, e *c*) e dos volumes das células (*V*) da fase ortorrômbica (grupo espacial *Pmmm*) dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e diferentes ângulos de incidência (θ) dos raios-X.

| Espessura | Ângulo | *a* (Å) | *b* (Å) | *c* (Å) | *V* (Å³) |
|---|---|---|---|---|---|
| 540 nm | θ = 8º | 4,096(14) | 4,091(14) | 4,072(14) | 68.26(4) |
| | θ = 6º | 4,102(14) | 4,102(14) | 4,076(13) | 68.61(4) |
| | θ = 4º | 4,103(17) | 4,095(17) | 4,067(16) | 68.36(5) |
| | θ = 2º | 4,094(18) | 4,088(18) | 4,071(17) | 68.16(5) |
| 430 nm | θ = 8º | 4,099(15) | 4,087(15) | 4,074(15) | 68.29(4) |
| | θ = 6º | 4,087(16) | 4,087(16) | 4,087(16) | 68.29(6) |
| | θ = 4º | 4,099(17) | 4,092(17) | 4,084(17) | 68.51(5) |
| | θ = 2º | 4,095(14) | 4,089(14) | 4,081(14) | 68.34(1) |
| 350 nm | θ = 8º | 4,095(23) | 4,086(24) | 4,079(23) | 68.28(7) |
| | θ = 6º | 4,084(23) | 4,078(23) | 4,072(23) | 67.83(7) |
| | θ = 4º | 4,103(21) | 4,087(22) | 4,072(22) | 68.29(6) |
| | θ = 2º | 4,101(29) | 4,085(28) | 4,070(31) | 68.19(9) |

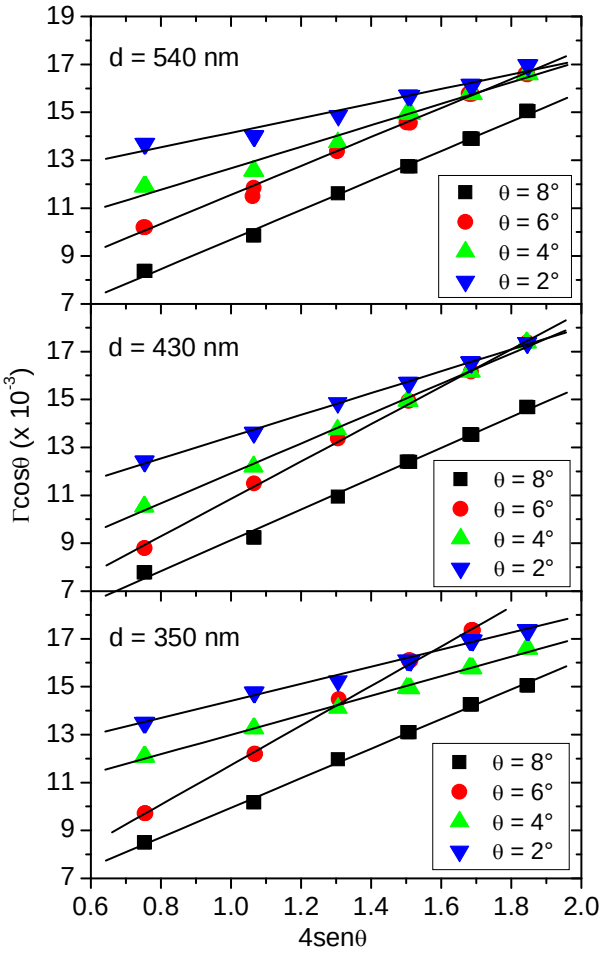


Figura 17: Ajustes Williamson-Hall de Γcosθ em função de 4senθ para filmes de PLZT com diferentes espessuras. Ajustes apresentados para diferentes ângulos de incidência de raios-X.

Com base nos difratogramas de raios-X da Figura 16, os ajustes de Williamson-Hall foram realizados para diferentes ângulos de incidência de raios-X. Os diferentes ajustes realizados foram resumidos na Figura 17. Com base nos dados obtidos a partir dos ajustes de Williamson-Hall da Figura 17, os comportamentos do *microstrain* e do tamanho de cristalito foram resumidos respectivamente na Figura 18(a) e (b) para os filmes com espessuras de 350, 430 e 540 nm. O comportamento apresentado na Figura 18 oferece uma visão semi-quantitativa do *microstrain* e do tamanho de cristalito ao longo da espessura dos filmes. Esses resultados demonstram que *o microstrain* e o tamanho de cristalito não são uniformes e aumentam da superfície do filme para a interface inferior filme-substrato. Os valores do *microstrain* ($3{,}0 \times 10^{-3} \leq \Delta d/d \leq$

$8{,}2 \times 10^{-3}$) obtidos ao longo da espessura dos filmes são ligeiramente maiores do que os valores os valores reportados na literatura[81] para filmes de PZT ($\Delta d/d \sim 1{,}5 \times 10^{-3}$) com espessura de 100nm e orientação preferencial (100), porém são similares ao *microstrain* de filmes finos de PZT policristalinos[82]. Por outro lado, os tamanhos de cristalitos dos filmes estudados ($14 \leq D \leq 57$ nm) são menores do que aqueles reportados na literatura para filmes de PZT com espessura de 270 nm (D ~ 90 nm), preparados por *rf-sputtering*[78].

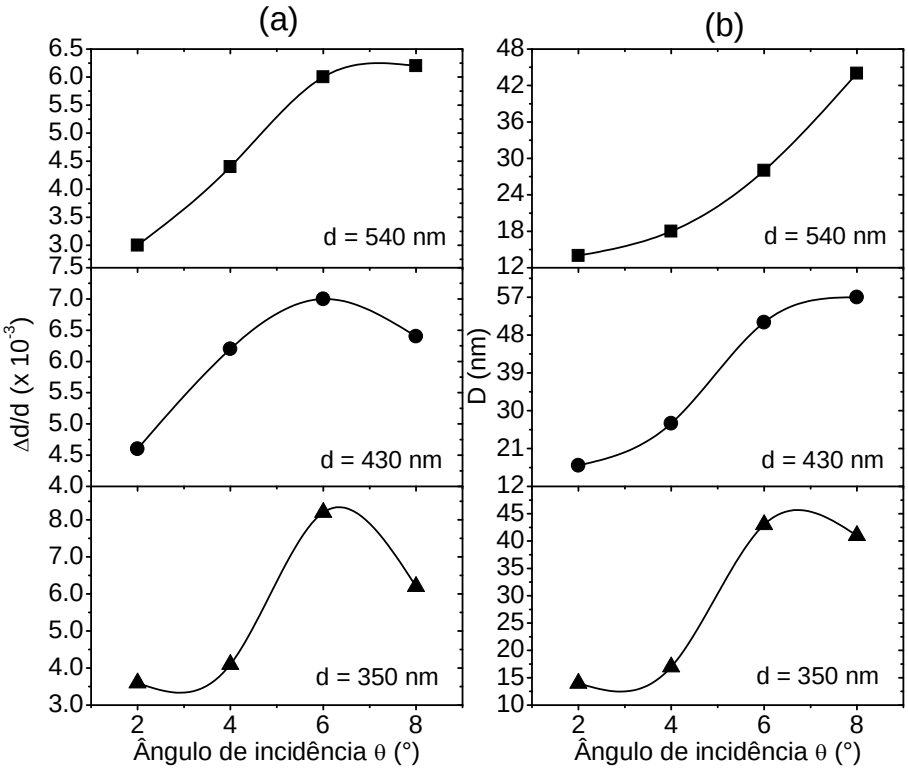


Figura 18: Comportamento do (a) *microstrain* Δd/d e (b) do tamanho de cristalito (D) em função do ângulo de incidência rasante na difração de raios-X de filmes finos de PLZT com diferentes espessuras.

## 5.3. Propriedades da microestrutura dos filmes

Nesta seção serão apresentados os resultados de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microscopia de força ultrassônica. Estes estudos foram realizados sobre os filmes finos de PLZT livres da fase pirocloro e preparados sob diferentes condições sobre substratos de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$.

### *5.3.1. Microscopia eletrônica de varredura*

A Figura 19 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes finos de PLZT (com 20 mol% de PbO) cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, preparados com espessuras de 240, 350, 430 e 540 nm. Independentemente da espessura, os filmes são homogêneos, livres de trincas e com superfícies relativamente porosas.

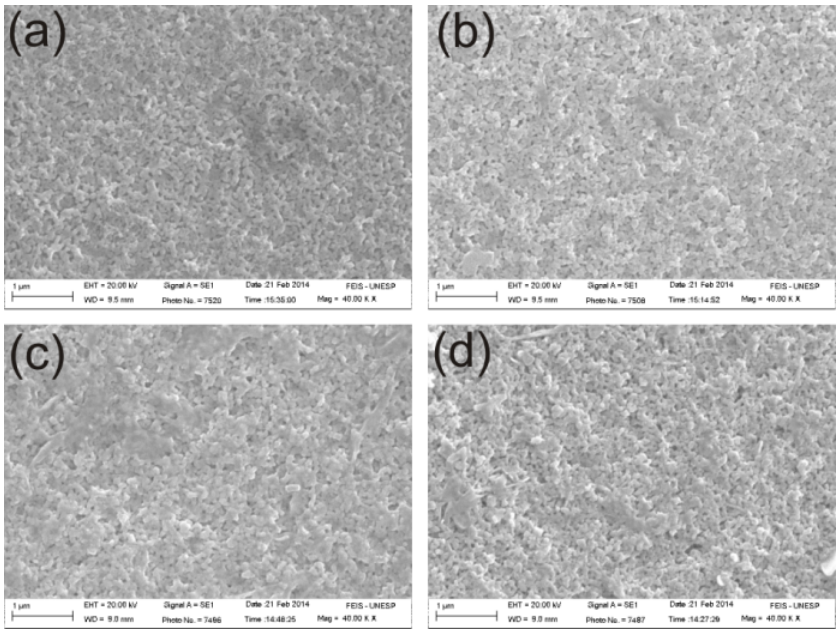


Figura 19: Imagens (superfície) de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PLZT (com 20 mol% de PbO) cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$. Espessuras: (a) 240 nm, (b) 350 nm, (c) 430 nm e (d) 540 nm.

A Figura 20 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos mesmos filmes de PLZT apresentados na Figura 19. Nessas imagens estão claramente delineados o substrato de silício, a platina utilizada com eletrodo inferior e os filmes de PLZT propriamente ditos. As imagens foram utilizadas para determinar com relativa precisão as espessuras dos filmes de PLZT estudados, como indicado na Figura 20. Embora as imagens da Figura 19 demonstrem alguma porosidade na superfície, as imagens da Figura 20 demonstram que a microestrutura dos filmes é relativamente densa ao longo da espessura (Figura 20-d).

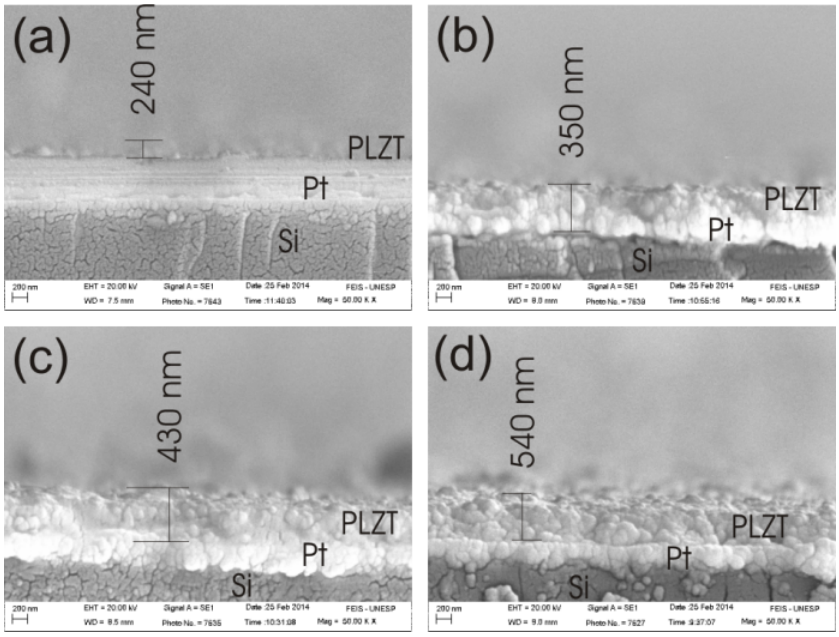


Figura 20: Imagens (corte transversal) de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PLZT (com 20 mol% de PbO) cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$, com espessuras de (a) 240 nm, (b) 350 nm, (c) 430 nm e (d) 540 nm.

### *5.3.2. Microscopia de força atômica e ultrassônica*

Os resultados da topografia e microscopia de força ultrassônica para filmes de PLZT com diferentes espessuras e para filmes cristalizados a diferentes temperaturas serão apresentados nesta seção. A Figura 21 apresenta imagens da topografia e MFU dos filmes de PLZT com espessuras de 430 nm, cristalizados a temperaturas entre 400

°C e 700 °C por 1 hora sobre substratos Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100). Observa-se na Figura 21(a) que os filmes cristalizados a diferentes temperaturas apresentam essencialmente a mesma topografia, com tamanhos de grãos em torno de 700×700 nm². As rugosidades RMS dos filmes cristalizados a 400ºC, 500ºC, 600ºC e 700ºC foram 27, 29, 28 e 27 nm, respectivamente. Embora a na Figura 21(b) apresente diferentes contrastes elásticos para filmes cristalizados a diferentes temperaturas, os padrões de elasticidade dos filmes também são muito similares.

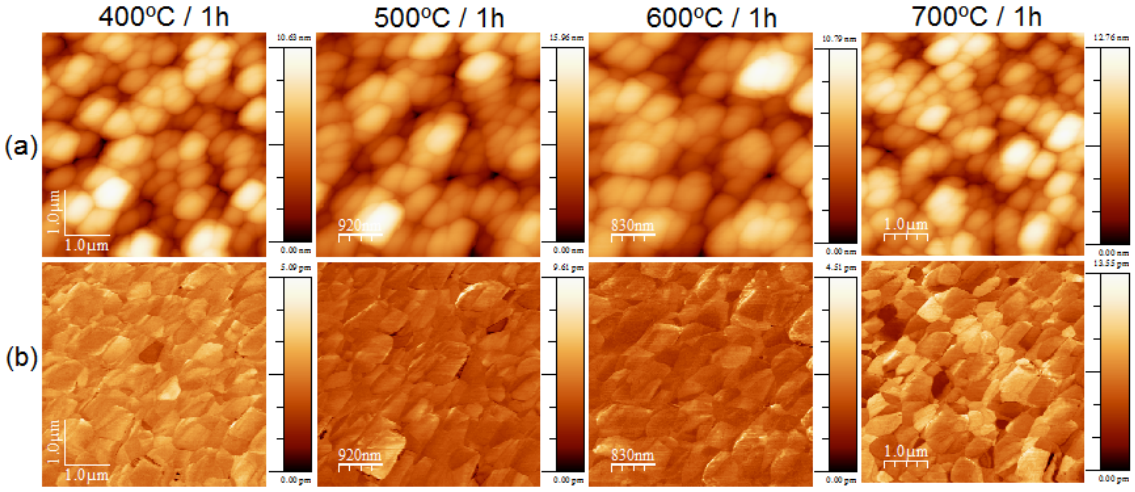


Figura 21: Imagens da (a) topografia e (b) MFU dos filmes de PLZT depositados sobre substratos Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) e cristalizados a temperaturas. Filmes com espessura de 430 nm.

A Figura 22 resume imagens da topografia e MFU dos filmes de PLZT cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos Pt/$TiO_2$/$SiO_2$/Si(100) com diferentes espessuras. A topografia dos filmes com diferentes espessuras, Figura 22(a), não apresenta diferenças apreciáveis com tamanhos de grãos médio em torno de 700×700 nm². As rugosidades RMS dos filmes com espessuras de 240, 350, 430 e 540 nm foram 19, 21, 27 e 24 nm, respectivamente. Embora os valores da rugosidade estejam dentro do erro experimental estimado (±5 %), observa-se um pequeno aumento da rugosidade com o aumento da espessura com uma tendência de saturação para espessura acima de

430 nm. Entretanto, considerando o erro das medidas da topografia, pode-se afirmar que a rugosidade dos filmes com diferentes espessuras, ou dos filmes cristalizados com temperaturas diferentes, é essencialmente a mesma. Ou seja, a rugosidade RMS dos filmes de PLZT aqui estudados, com também o tamanho de grãos dos filmes, é independente da temperatura de cristalização ou da espessura dos filmes. Quanto ao contraste elástico observado nas imagens MFU da Figura 22(b), observa-se um padrão de elasticidade similar para os filmes com diferentes espessuras, com alguns grãos apresentando padrões complexos de elasticidade. Uma análise de grãos individuais será apresentada a seguir.

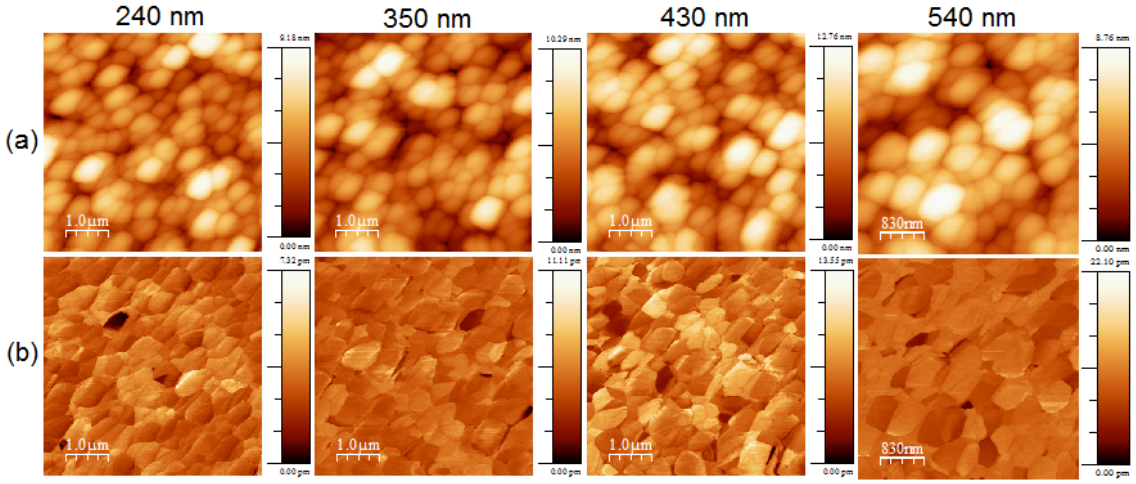


Figura 22: Imagens da topografia (a) e UFM (b) dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$.

Considerando-se os resultados apresentados nos parágrafos anteriores, adotou-se um procedimento para análise da morfologia e do comportamento elástico em grãos selecionados visando um estudo local dessas propriedades. A Figura 23 apresenta imagens da topografia (a) e (b) MFU do filme de PLZT com espessura de 540 nm, destacando as regiões selecionadas para o estudo nos grãos. Com base na imagem da Figura 23(a), os tamanhos de grãos médios obtidos e os valores de rugosidade média

(RMS) foram 562 nm e 24 nm, respectivamente. A morfologia do filme na Figura 23(a) apresenta um aspecto policristalino com grãos ligeiramente alongados com tamanhos diferentes. Na literatura, filmes de PLZT preparados por *rf-sputtering* com textura (111) apresentam grãos com formato triangular cuja evolução é associada à orientação preferencial nesses filmes[83]. Excluindo efeitos de textura sobre a morfologia dos grãos nos filmes aqui estudados, as múltiplas deposições para aumentar a espessura pode ser uma das causas dos grãos com formatos alongados observados nos filmes policristalinos nesse trabalho.

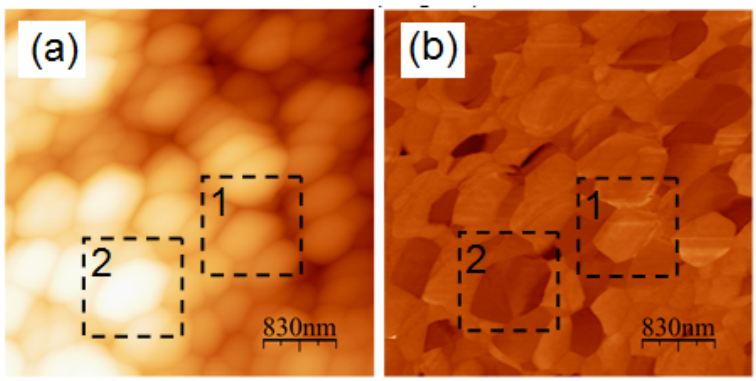


Figura 23: Imagens (4×4 μm²) da (a) topografia e (b) MFU do filme de PLZT com espessura de 540 nm, com destaque para duas regiões específicas.

A Figura 23(b) revela um filme com estrutura granular heterogênea em termos de elasticidade. Alguns grãos apresentam um contraste elástico homogêneo enquanto outros grãos apresentam um contraste interno mais complexo. Homogeneidade elástica no interior dos grãos sugere uma resposta cooperativa dos domínios ferroelétricos homogeneamente orientados dentro dos grãos. Por outro lado, a heterogeneidade elástica sugere diferentes orientações dos domínios cristalinos dentro do mesmo grão. A diferença relativa no contraste de grãos com elasticidade homogênea pode ser devido a diferentes causas. Por exemplo, os grãos são orientados de forma aleatória e a elasticidade depende da sua orientação relativa. Caso contrário, cada grão pode

comportar-se como um único objeto tendo conectividade diferente com o resto do filme. Neste caso, a imagem MFU dever revelar a interação elástica na interface entre cada grão e as regiões subjacentes.

Considerando que os tamanhos dos cristalitos nos filmes de PLZT estudados neste trabalho são da ordem de ~81 nm e os tamanhos médios de grãos desses filmes são ~562 nm, cada grão pode hospedar vários cristalitos que podem produzir uma estrutura cristalina interna complexa levando a grãos com diferentes propriedades mecânicas. A existência de grãos com diferentes propriedades elásticas, como pode ser visto na Figura 23(b), é indicativo de grãos com texturas diferentes em escala nanométrica. Embora os filmes estudados apresentem grãos com dois padrões diferentes de elasticidade, observa-se na Figura 23(b) que os grãos brilhantes são maioria, o que sugere uma estrutura com orientação aleatória em macroescala.

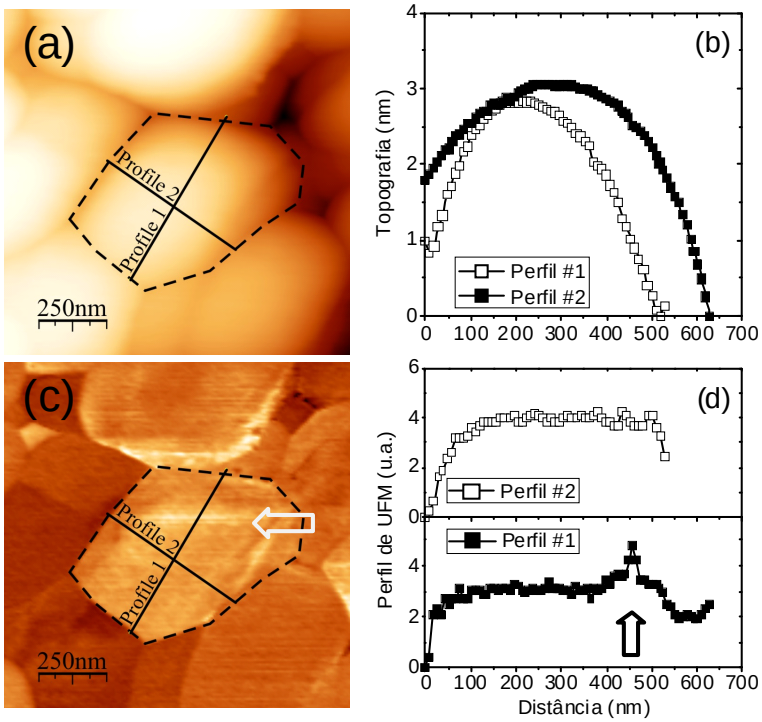


Figura 24: Imagens retiradas da região #1 da Figura 22: Imagens da topografia (a) e UFM (b) dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos Pt/TiO2/SiO2/Si(100)., sendo (a) topografia (1,2×1,2 μm²) do filme de 530nm de espessura, (b) perfis topográficos da figura (a), (c) MFU (1,2×1,2 μm²) dos filmes de PLZT com 530nm de espessura, e (d) comportamento elástico ao longo dos perfis da figura (c).

Olhando mais de perto para as regiões #1 e #2 demarcadas na Figura 23, informações sobre os padrões de topografia e elasticidade dentro dos grãos individuais podem ser obtidas. Para tanto, a Figura 24(a) apresenta a imagem da topografia de um grão dentro do quadrado #1 na Figura 23(a), enquanto a Figura 24(b) representa os perfis da topografia ao longo das linhas como indicado na figura (a), indicando que o grão estudado tem dimensões da ordem de 530×650 nm². Por outro lado, a Figura 24(c) apresenta a imagem MFU do mesmo grão, enquanto os comportamentos dos perfis de MFU ao longo das linhas indicadas sobre o grão foram delineados na Figura 24(d).

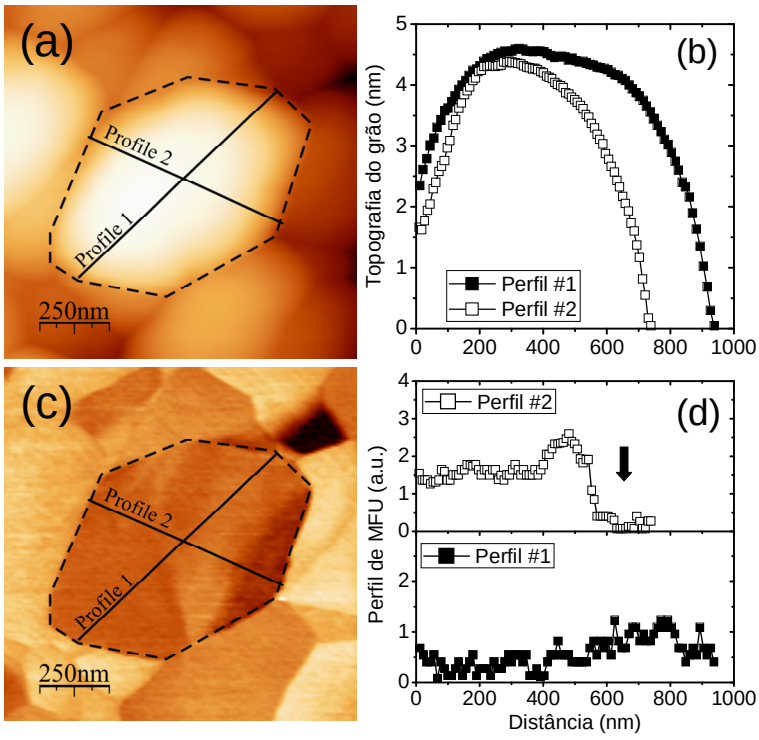


Figura 25: Imagens retiradas da região #2 da Figura 22: Imagens da topografia (a) e UFM (b) dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos Pt/TiO2/SiO2/Si(100)., sendo (a) topografia (1,2×1,2 μm²) do filme de 530nm de espessura, (b) perfis topográficos da figura (a), (c) MFU (1,2×1,2 μm²) dos filmes de PLZT com 530nm de espessura, e (d) comportamento elástico ao longo dos perfis da figura (c).

A cor homogênea na região tracejada na Figura 24(c) delimitando os contornos do grão indica uma elasticidade quase homogênea em todo o grão. A linha clara apontada pela seta branca na Figura 24(c) indica uma região com elevado módulo de elasticidade, se comparado às áreas adjacentes. Isto sugere a presença de uma fronteira que separa regiões adjacentes no interior do grão com diferentes módulos de elasticidade. Em ambos os perfis de MFU, observa-se que o valor da elasticidade diminui em torno do contorno de grão. Ao longo do perfil #1 na Figura 24(d), a seta branca indica um pequeno pico, que separa uma região onde a elasticidade permanece quase constante (na região 50-450 nm), enquanto na região entre 500-600 nm a elasticidade diminui linearmente apresentando um mínimo em torno de 600 nm. Ao longo do perfil # 2, a elasticidade permanece essencialmente constante.

As imagens da topografia e MFU correlacionados de outro grão (região #2 na Figura 23) são apresentadas na Figura 25(a) e (c), respectivamente. Com base no perfil da topografia na Figura 25(b), as dimensões do grão estudado são 738×937 nm². Na Figura 25(d), os perfis MFU também revelam regiões internas com diferentes respostas elásticas. Enquanto o módulo de elasticidade permanece quase constante ao longo do perfil #1 nesta figura, duas regiões com módulos de elasticidade distintos podem ser observadas ao longo do perfil #2: a região entre 0-400 nm possui um valor mais elevado de elasticidade em comparação com a região entre 580-738 nm (indicado por uma seta preta na figura). Estes resultados sugerem que os cristalitos com orientações diferentes no interior do grão podem resultar em regiões com diferentes orientações de domínios.

Os dados dos filmes de PLZT com diferentes espessuras foram ainda utilizados para analisar a estrutura da topografia e do contraste elástico em nanoescala, usando a técnica de função de autocorrelação, frequentemente utilizada para o processamento de

dados topográficos[84]. As imagens de autocorrelação foram obtidas das imagens originais da topografia e MFU na Figura 22 segundo a seguinte transformação:

$$C(r_1, r_2) = \sum_{xy} D(x, y)D(x + r_1, y + r_2)$$

Assumindo que $D(x, y)$ seja proporcional à topografia e ao contraste de elasticidade, as funções de autocorrelação $C(r_1, r_2)$ são consideradas os equivalentes bidimensionais das funções de correlação topografia-topografia e elasticidade-elasticidade. Então, as funções de autocorrelação indicam alguma regularidade da topografia e do contraste elástico com período bem definido ao longo de uma direção específica. Para descrever essas regularidades, adota-se a seguinte função de autocorrelação[85]:

$$C(r) = \sigma^2 \exp\left[-\left(\frac{r}{\xi}\right)^{2h}\right] + (1 - \sigma^2) \exp\left[-\left(\frac{r}{r_c}\right)\right] \cos\left(\frac{\pi r}{a}\right)$$

onde $r$ é a distância a partir do máximo central na imagem de autocorrelação. O primeiro termo na expressão acima é o mesmo termo usado nas análises da rugosidade de superfícies[86] e descreve as correlações de curto alcance, enquanto o segundo termo descreve as regularidades de longo alcance. Assim, $\sigma$ é o fator pré-exponencial, $\xi$ é comprimento de correlação de curto alcance, $h$ ($0 < h < 1$) é o expoente relacionado com a rugosidade, $r_c$ é comprimento de correlação de longo alcance e $a$ é o período da nanoestrutura.

A Figura 26 resume imagens da topografia e do contraste elástico MFU do filme de PLZT com espessura de 240 nm, escolhido para ilustração, e suas respectivas figuras de autocorrelação, Figura 26(b) e Figura 26(d), geradas no software WSxM 5.0. As análises de autocorelação de curto alcance foram realizadas ao longo das linhas indicadas nas figuras. Esse processo, entretanto, exclui as informações de longo alcance que não foram abordadas neste trabalho. Embora na Figura 26 somente as imagens do

filme com menor espessura foram apresentadas, o mesmo procedimento também foi empregado sobre as imagens dos filmes com as demais espessuras.

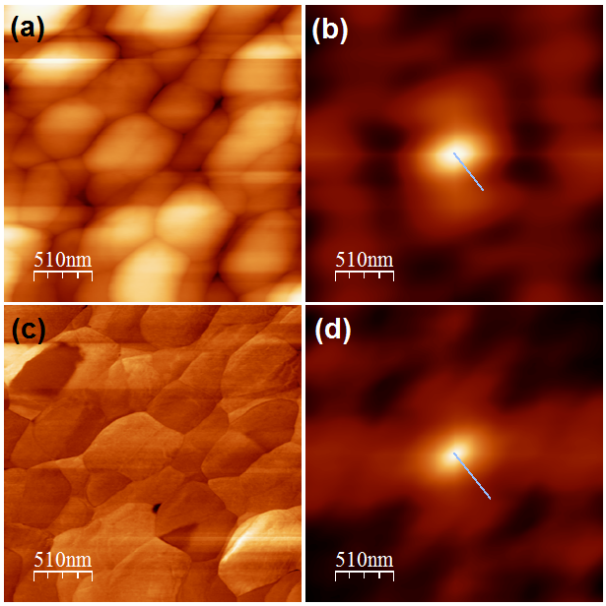


Figura 26: Imagens da (a) topografia, (b) autocorrelação da topografia, (c) UFM e (d) autocorreção UFM dos filmes de PLZT com espessura de 240 nm. Filmes cristalizados a 700 ºC por 1 hora sobre substratos $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$.

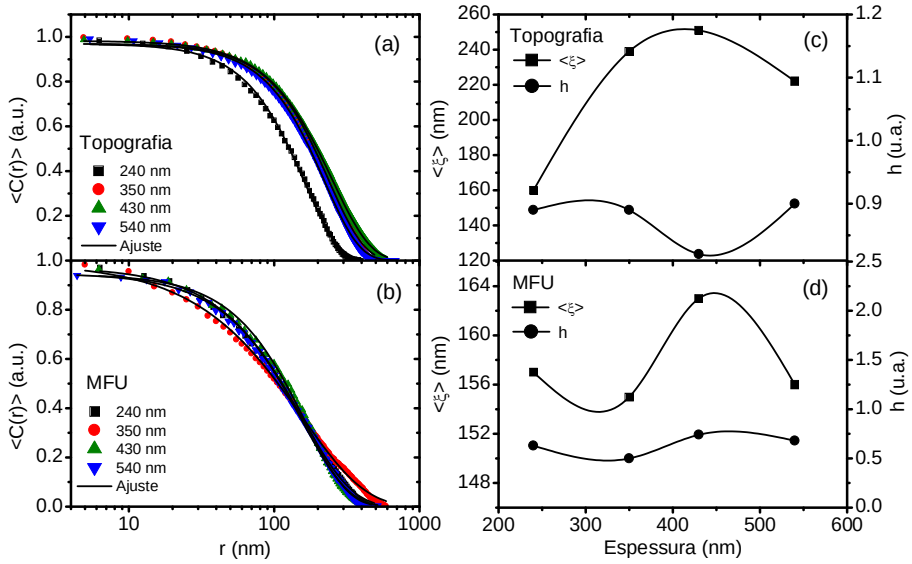


Figura 27: Curvas de autocorrelação da (a) topografia e (b) MFU em função da distância dos filmes de PLZT com diferentes espessuras e cristalizados a 700 ºC por 1h. Dependência do comprimento de correlação médio ($< \xi >$) e do fator *h* da (c) topografia e (d) imagens MFU com a espessura dos filmes.

As curvas de autocorrelação da topografia e do contraste elástico obtidas das imagens dos filmes com diferentes espessuras foram resumidas na Figura 27(a) e Figura 27(b), respectivamente. Os pontos nessas figuras referem-se aos resultados experimentais obtidos diretamente das imagens de autocorrelaçao e as curvas com linhas contínuas referem-se aos ajustes teóricos usando o termo de curto alcance (primeiro termo) da função de autocorrelação $C(r)$. Os resultados obtidos a partir dos ajustes teóricos das curvas de autocorreção foram dispostos em gráficos que ilustram o comportamento do comprimento de correlação médio $< \xi >$ e do fator $h$ em função da espessura dos filmes, Figura 27(c) e Figura 27(d), respectivamente. Nestas figuras observa-se que $< \xi >$ para a topografia e para os contrastes MFU apresentam seus respectivos máximos em torno de 251 nm e 163 nm, para o filme com espessura de 430 nm, enquanto os valores obtidos para $h$ estão entre $0{,}5 \leq h \leq 0{,}9$. Analogamente a interpretação da distribuição da polarização local em ferroelétricos relaxores[85] em termos dos valores de $h$, uma análise similar da resposta elástica nos filmes de PLZT estudados sugere que valores de $h$ relativamente altos ($h$ ~ 0,75–1,00) significa que o contraste elástico é suave nos contornos dos grãos. Essa consideração sugere que a distribuição da resposta elástica seja homogênea em nanoregiões no interior dos grãos. De certa forma, as caracterizações realizadas revelam que, exceto para alguns grãos específicos, a maioria dos grãos são homogêneos em termos de elasticidade, conforme se observa na Figura 27(d).

### 5.4. Caracterização elétrica dos filmes

A Figura 28 apresenta um resumo das propriedades elétricas do filme fino de PLZT preparado a partir da resina com 20 % de PbO em excesso. O filme estudado na

Figura 28 foi depositado sobre substrato $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ e cristalizado a 700 ºC por 1 hora e possui espessura final de 540 nm.

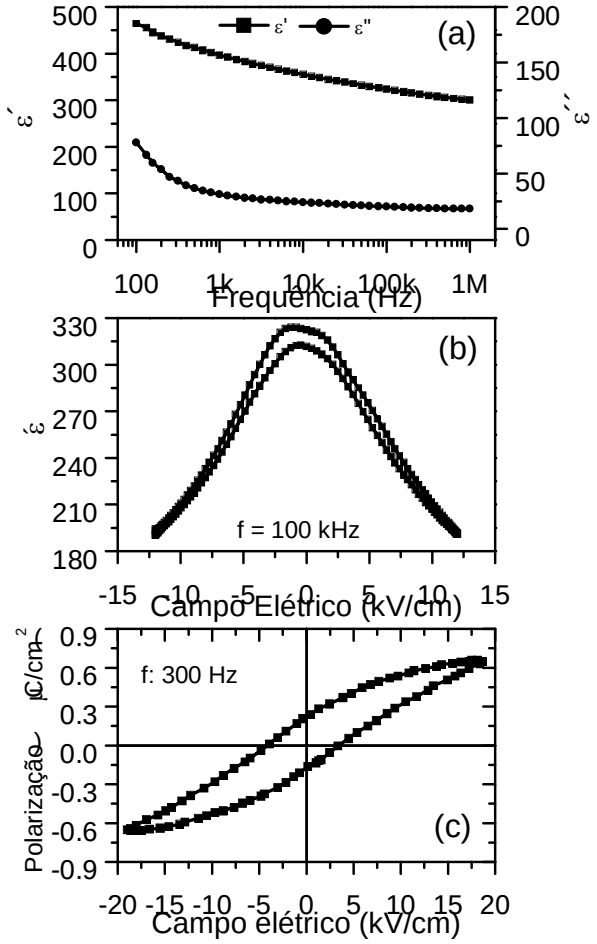


Figura 28: (a) Permissividade real ($\varepsilon'$) e imaginária ($\varepsilon''$) em função da frequência, (b) permissividade real ($\varepsilon'$) em função do campo elétrico e (c) histerese ferroelétrica do filme de PLZT com espessura de 540 nm, sobre substrato $Pt/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ e cristalizado a 700ºC por 1h.

A Figura 28(a) apresenta o comportamento da permissividade real e imaginária do filme de PLZT estudado em função da frequência. Para a frequência típica de 100 kHz, os valores observados para $\varepsilon'$ e $\varepsilon''$ foram 323 e 20, respectivamente. Os valores observados no presente trabalho são menores do que aqueles observados para filmes finos de PLZT com a mesma composição para filmes preparados por *rf-sputtering* sobre substratos de safira[87], com valores de $620 < \varepsilon' < 970$ e $0{,}010 < tan\delta < 0{,}15$, ou

para filmes preparados por sol-gel[88], cujos valores observados foram $\varepsilon' = 1750$ e $tan\delta = 0{,}022$.

A Figura 28(b) ilustra o comportamento da permissividade real do filme de PLZT em função do campo elétrico (comportamento C-V) para a frequência de 100 kHz. Nesta curva, os máximos não coincidentes revelam o comportamento de um material ferroelétrico relaxor. Finalmente, a Figura 28(c) apresenta uma histerese caracterizada à temperatura ambiente para a frequência de 300 Hz. A histerese estreita (*slim-loop*) observada na Figura 28(c) é também uma característica de um material relaxor. A partir desta figura verifica-se que a polarização remanescente e o campo coercitivo foram $P_r = 0{,}2\ \mu C/cm^2$ e $E_c = 3{,}3\ kV/cm$. Resultados reportados na literatura para filmes finos de PLZT preparados por solução química[89], com valores reportados para a polarização remanescente e o campo coercitivo de $4{,}5\ \mu C/cm^2$ e $250\ kV/cm$, respectivamente, revelam que os parâmetros ferroelétricos observados no filme de PLZT neste trabalho também são menores. Considerando que a composição do filme de PLZT aqui estudado esteja dentro dos desvios aceitáveis e muito próximo da composição nominal 9/65/35, possíveis explicações para os baixos valores observados nas propriedades dielétricas e ferroelétricas podem estar relacionados com a porosidade observada na microestrutura e/ou com defeitos característicos do processo químico aqui utilizado (vacâncias de oxigênio e vacâncias de chumbo), como também com o fato de não se ter explorado histereses para campos maiores do que 20 kV/cm. Estudos adicionais são necessários para corroborar ou refutar essas hipóteses.

## 6. Conclusões

Neste trabalho foram estudadas a supressão da fase pirocloro e a estabilização da fase perovskita em filmes finos de PLZT produzidos por método químico baseado no método Pechini. As tentativas de adicionar excessos de PbO na solução de íons produzidas pela dissolução de pós de PLZT em meio ácido, para controlar a perda de chumbo durante a cristalização, introduziram instabilidades nas resinas poliméricas precursoras. Preparar separadamente as resinas de PLZT estequiométrico e as resinas de PbO e posteriormente misturar e homogeneizar à temperatura ambiente a resina resultante foi uma solução que permitiu a produção de resinas poliméricas estáveis com excessos de chumbo necessários para a supressão da fase pirocloro. Mapear as diferentes condições de pirólise e cristalização permitiu estabelecer uma condição ideal para a supressão da fase pirocloro e a cristalização da fase perovskita em filmes finos de PLZT. Logo, filmes finos de PLZT monofásicos foram preparados com diferentes espessuras e diferentes temperaturas de pirólise e cristalização. Os resultados revelaram que baixas temperaturas de pirólise (~300 ºC) favorecem à supressão da fase pirocloro e à cristalização da fase perovskita, e que os filmes com menores espessuras (~240 nm) apresentam uma pequena tendência de orientação na direção (100), ao contrário dos filmes mais espessos (~540 nm) que apresentam orientação aleatória. Análises da microestrutura revelaram filmes homogêneos e sem trincas, porém com alguma porosidade. Baixos valores observados para a permissividade dielétrica ($\varepsilon' = 323$), para a polarização remanescente ($P_r = 0{,}2\ \mu C/cm^2$) e campo coercitivo ($E_c = 3{,}3\ kV/cm$) podem estar relacionados com a porosidade dos filmes e/ou a presença vacâncias de oxigênio e chumbo nos filmes estudados, características do processo químico utilizado para a produção dos filmes.

**Referências bibliográficas**


1 YANO, Y., IIJIMA, K., DAITOH, Y., TERASHIMA, T., BANDO, Y., WATANABE, Y., KASATANI, H., TERAUCHI, H. Epitaxial growth and dielectric properties of $BaTiO_3$ films on Pt electrodes by reactive evaporation. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 76, p. 7833-7834, (1994).

2 UDAYAKUMAR, K. R., SCHUELE, P. J., CHEN, J., KRUPANIDHI, S. B., CROSS, L. E. Polarization reversal and high dielectric permittivity in lead magnesium niobate titanate thin films. **Applied Physics Letters**, Melville, Applied Physics Letters, New York, v. 77, p. 398-399 , 1995.

3 LIN, C. H., FRIDDLE, P. A., MA, C. H., DAGA, A., CHEN, H. Effects of thickness on the electrical properties of metalorganic chemical vapor deposited $Pb(Zr,Ti)O_3$, (25–100 nm) thin films on $LaNiO_3$ buffered Si. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 90, p. 1509-1515, 2001.

4 KIJIMA, T., ISHIWARA, H. Si-substituted ultrathin ferroelectric films. Japanese **Journal of Applied Physics**, New York, v. 41, p. L716-719, 2002.

5 CILLESSEN, J. F. M., PRINS, M. W. J., WOLF, R. M. J. Thickness dependence of the switching voltage in all-oxide ferroelectric thin-film capacitors prepared by pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 81, p. 2777-2783, 1997.

6 KANNO, I., FUJII, S., KAMADA, T., TAKAYAMA, R. Piezoelectric properties of c-axis oriented $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, New York, v. 70, p. 1378-1380, 1997.

7 KHOLKIN, A. L., BROOKS, K. G., TAYLOR, D. V., HIBOUX, S., SETTER, N. Self-polarization effect in $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films. **Integrated Ferroelectrics**, Philadelphia v. 22, p. 525-533, 1998.

8 AFANASJEV, V. P., PETROV, A. A., PRONIN, I. P., TARAKANOV, E. A., KAPTELOV, E. J., GRAUL, J. Polarization and self-polarization in thin $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) films**. Journal of Physics Condensed Matter**, Bristol, v. 13, n. 39, p. 8755-8763, 2001.

9 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.

10 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.

11 MA, W. Flexoelectric effect in ferroelectrics. **Functional Materials Letters**, Singapore, v. 1, n. 3, p. 235-138, 2008.

12 HAERTLING, G. H. Electro-optic ceramics and devices. In: LEVINSON, L. M. (Ed.) **Electronic ceramics. Marcel Dekker**, New York, p. 371-392, 1988.

13 HAERTLING, G. H. **Ferroelectrics**, New York, v. 75, p. 25-55, 1987.

14 LYNCH, C. S. The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT, **Acta Mater**, Oxford, v. 44, p. 4137-4148, 1996.

15 HAERTLING, G. H. J. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **American Ceramic Society Bulletin**, Easton, v. 82, p. 797-818, 1999.

16 MIYAKE, M., SCOTT, J. F., LOU, X. J., MORRISON, F. D., NONAKA, T., MOTOYAMA, S., TATSUTA, T. TSUJI, O. Submicron three-dimensional trenched electrodes and capacitors for DRAMs and FRAMs: Fabrication and electrical testing. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 104, n. 064112, p. 1-7, 2008.

17 SCOTT, J. F., ARAUJO, A. P. Ferroelectric memories. **Science**, Washington, v. 246, n. 4936, p. 1400-1405, 1989.

18 THAPLIYA, R., OKANO, Y., NAKAMURA, S. Electrooptic characteristics of thin-film PLZT waveguide using ridge-type mach-zehnder modulator. **Journal of Lightwave Technology**, New York, v. 21, p. 1820-1827, 2003.

19 SHARMA S., SINGH R., GOEL T. C., CHANDRA S., "Synthesis structural and electrical properties of La modified PZT system", **Computational Mater. Sci.**, Harbin, v. 37, p. 86-89, 2006.

20 MOHIDDON M. A. AND YADAV K. L. Effect of Ni doping on structural and dielectric properties of $BaTiO_3$. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, Dordrecht, v. 49, p. 88-94, 2009.

21 CRACIUN F., DINESCU M., VERARDI P., SCARISOREANU N., MOLDOVAN A., PURICE A., GALASSI C. Impedance spectroscopy study of relaxor ferroelectric PLZT thin films obtained by PLD and RF-PLD, **Appl. Surf. Sci.**, Amsterdam, p. 248-329, 2005.

22 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 $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$ thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, p. 178-180, 2012.

23 BRENNECKA, G. L., PARISH, C. M., TUTTLE, B. A., BREWER, L. N., RODRIGUEZ, M. A. Reversibility of the perovskite-to-fluorite phase transformation in leadbased thin and ultrathin films. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 20, n. 8, p. 1407-1411, 2008.

24 WILKINSON A. P., SPECK J. S., CHEETHAM A. K. An in situ X-ray diffraction study of crystallisation kinetics in PZT, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. **Chem. Mater**., Santa Barbara, v. 06, p. 750-754, 1994.

25 PECHINI M. Method of preparing lead and alcaline earth titanates and niobates and coating method, **United States patent office**, United States. Pat. N° 3 330 697, p. 1-8, July 11 (1967).

26 FREIRE R. H. Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT. 2012, 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), **Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista**. Ilha Solteira-SP, 2012.

27 LIMA E.C., ARAÚJO E.B., SOUZA A.G., PASCHOAL A.R., BDIKIN I.K., KHOLKIN A.L. Structural depth profile and nanoscale piezoelectric properties of randomly oriented $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$ thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, v. 45, 215304, 2012.

28 LIMA E.C., ARAÚJO E.B., BIDKIN I.K., KHOLKIN A.L.. The self-polarization effect in $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$ thin films with no preferential orientation. **Materials Reseach Bulletin,** Abingdon, v. 47, p.3548-3551, 2012.

29 ARAÚJO E.B, LIMA E.C, BIDKIN I.K, KHOLKIN A.L. Thickness dependence of structure and piezoelectric properties at nanoscale of polycrystalline lead zirconate titanate thin films. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 113, n.187206, p. 1-8, 2013.

30 JONA, F., SHIRANE, G. Ferroelectric crystals. **Pergamon Press**, New York, p.1-402, 1962.

31 MIYAKE, M., SCOTT, J. F., LOU, X. J., MORRISON, F. D., NONAKA, T., MOTOYAMA, S., TATSUTA, T., TSUJI, O. Submicron three-dimensional trenched electrodes and capacitors for DRAMs and FRAMs : Fabrication and electrical testing. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 104, 064112, 2008.

32 AKASHEH, F., MYERS, T., FRASER, J.D., BOSE, S., BANDYOPADHYAY, A. Development of piezoelectric micromachined ultrasonic transducers. Sens. Actuators. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 111, p. 275–287, 2004.

33 KUSHIDA K.,TAKEUCHI H. Piezoelectricity of c-axis oriented $PbTiO_3$ thin films. **Journal of Applied Physics**, New York, Lett. 50, n.1800, 1987.

34 SCOTT J.F. AND ARAUJO C.A.P. Ferroelectric memories. **Science**, Washington, v. 1400-5, n. 246 (4936), 1989.

35 BOKOV A.A., YE Z-G.. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. **Journal Materials Science**, Burnaby, v. 41, p. 31-52, 2006.

36 Comunicação privada: Grupo Ferroelétricos (UNESP).

37 SAMARA, G. A. The relaxational properties of compositionally disordered $ABO_3$ perovskites. **Journal Physics: Condens. Matter**, Albuquerque, v. 15, p. 367-411, 2003.

38 Z. KUNTJAK, J. PETZELT, R. BLINC. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. **Nature**, London, v. 441, p. 956-959, 2006.

39 HLINKA J. The State of Relaxor Ferroelectrics. **Journal Advanced Dielectrics**, Shanghai, v. 2, n. 1241006, 2012.

40 KLEEMANN W. The relaxor enigma-charge disorder and random fields in ferroelectrics. **Journal Materials Science**, Burnaby, v. 41, p. 129-136, 2006.

41 BOKOV A.A., YE Z.G. Empirical scaling of the dielectric permittivity peak in relaxor ferroelectrics. **Journal of Advanced dielectrics**, Shanghai, v. 2, n.1241010, 2012.

42 DAWBER M., RABE K. M., SCOTT J. F. Physics of thin-film ferroelectric oxides. **Reviews of Modern Physics**, New York, v. 77, p. 1083-1131, 2005.

43 GREGG J.M. Ferroelectrics at the nanoscale. **Physica status solidi (a)**, New York, v. 206, p. 577-587, 2009.

44 HAERTLING, G.H. Electro-optic ceramics and devices. In Electronic Ceramics; Levinson, L.M., Ed., **Marcel Dekker**, New York, 1988.

45 GLEBOV, A. L., SMIRNOV, V. I., LEE, M. G., GLEBOV, L. B., SUGAMA, A., AOKI, S., AND ROTAR, V. Angle Selective Enhancement of Beam Deflection in High-Speed Electrooptic Switches. **IEEE Photonics Tech**, New York, Lett. 19, p. 701 – 703, 2007.

46 KAWAGUCHI, T., ADACHI, H., SETSUNE, K., YAMAZAKI, O., AND WASA, K. PLZT thin-film waveguides. **Optical Society of America**, Washington, v. 23, p. 2187-2191,1984.

47 HAERTLING G. H., LAND C. E., AMER J. Optical Properties of Ferroelectric Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**., Westerville, v. 54, p. 1-11, 1971.

48 LANGE F., "Chemical Solution Route to Single-Crystal Thin Films," **Science**, Washington, v. 273, p. 903–909, 1996.

49 YI G., WU Z., and SAYER M., "Preparation of Pb(Zr, Ti)O3Thin Films by Sol–Gel Processing: Electrical, Optical, and Electro-optic Properties," **Journal of Applied Physics**, New York, v. 75, p. 2717–2724, 1988.

50 KWOK C. K. AND . DESU S. B, "Pyrochlore to Perovskite Phase Transformation in Sol-Gel Derived Lead-Zirconium-Titanate Thin Films". **Journal of Applied Physics Letter**, New York, v. 60, p. 1430–1432, 1992.

51 WAKIYA, N., SAIKI, A., ISHIZAWA, N., SHINOZAKI, K., MIZUTANI, N. **Materials Research Bulletin**, Abingdon v. 28, p. 137-143, 1993.

52 PARISH C. M., BRENNECKA G. L., TUTTLE B. A., BREWER L. N. Quantitative X-ray Spectrum Imaging of Lead Lanthanum Zirconate Titanate PLZT Thin-Films. **Journal of the American Ceramic Society,** Westerville, v. 91, p. 3690-3697, 2008.

53 NITTALA K., BRENNECKG. L. A, TUTTLE B. A., JONES J. L. Phase evolution in solution deposited Pb-deficient PLZT thin films. **Journal Materials Science**, Burnaby, v. 46, p. 2148-2154, 2011.

54 WU A., VILARINHO P. M., REANEY I., SALVADO I. M. M. Early Stages of Crystallization of Sol-Gel Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films. **Chemistry of Materials**, Kidlington, v. 15, n. 5, p. 1147-1155, 2003.

55 POLLI, A. D., LANGE, F. F. AND LEVI, C. G. Metastability of the Fluorite, Pyrochlore, and Perovskite Structures in the PbO-$ZrO_2$-$TiO_2$ System. **Journal Am. Ceram. Soc.,** Westerville, v. 83, p. 873-881, 2000.

56 SUBRAMANIAN M. A., ARAVAMUDAN G., RAO G. V. S. **Progress in Solid State Chemistry**, Elmsford, v. 15, p. 55-143, 1983.

57 PECHINI, M., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **US Patent**, n. 3330697, 1967.

58 LIMA, E. C. Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT. 2011, 116 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), **Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista**. Ilha Solteira-SP, 2011.

59 RIETVELD H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement**. Acta Crystallography**, Atlanta, v. 22, p. 151-152, 1967.

60 RIETVELD H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 2, p. 65-71, 1969.

61 WILLIAMSON G.K., HALL W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, L'elargissement des raies de rayons x obtenues des limailles d'aluminium et de tungstene. **Acta Mettall**, Atlanta, v. 1, p. 22-31, 1953.

62 LARSON A. C., AND VON DREELE R. B. GSAS general structure analysis system. **Los Alamos National Laboratory Report**, New Mexico, p. 86-748, 1994.

63 TOBY B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 34, p. 210-213, 2001.

64 THOMPSON P., COX D. E., AND HASTINGS J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from $Al_2O_3$. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 20, p. 79-83, 1987.

65 MCCUSKER L. B., VON DREELE R. B., COX D. E., LOUËR D., AND SCARDI P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 32, p.36-50 1999.

66 RABE U., ARNOLD W. Acoustic microscopy by atomic force microscopy. **Applied physics letters**, New York, v. 64, p. 1493-1495, 1994.

67 YAMANAKA K., OGISO H., KOLOSOV O. Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging. **Applied physics letters.** New York, v. 64, p. 178-180, 1994.

68 ARAÚJO, E.B., NAHIME, B.O., MELO, M., DINELLI, F., TANTUSSI, F., BASCHIERI, P., FUSO, F., ALLEGRINI, M. Processing and structural properties of random oriented lead lanthanum zirconate titanate thin films. **Materials Reseach Bulletin**, Abingdon, v. 61, p. 26-31, 2015.

69 HORCAS I., FERNANDEZ R., GOMEZ-RODRIGUEZ J. M., COLCHERO J., GOMEZ-HERRERO J., BARO A. M. A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. **Review of scientific instruments**, New York, v. 78, n. 013705, p. 1-8, 2007.

70 BROOKS K. G., REANEY I. M., KLISSURSKA R., HUANG Y., BURSILL L., SETTER N. Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) pt substrates. **Journal of materials research**, Pittsburgh, v. 9, p. 2540-2553, 1994.

71 MANDELJC M., MALIČ B., KOSEC M., DRAŽIČ G. Crystallization of Zirconium-Rich PLZT Thin Films Below 500°C. **Integrated Ferroelectrics: An International Journal**, Abingdon, v. 46, 329-338, 2002.

72 BRENNECKA G. L., TUTTLE B. A. Fabrication of ultrathin film capacitors by chemical solution deposition. **Journal of materials research**, Pittsburgh, v. 22, p. 2868-2874, 2007.

73 CHEN S. Y., CHEN I. W. Texture Development, Microstructure Evolution, and Crystallization of Chemically Derived PZT Thin Films. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 81, p. 97 -105, 1998.

74 REANEY I. M., TAYLOR D. V., BROOKS K. G. Ferroelectric PZT thin films by sol-gel deposition. **Journal of sol-gel science and technology**, Heidelberg, v. 13, p. 813-820, 1998.

75 ETIN A., SHTER G. E., BALTIANSKI S., GRADER G. S. Controlled Elemental Depth Profile in Sol–Gel-Derived PZT Films. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 89, p. 2387–2393, 2006.

76 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, p. 1430-1432, 1992.

77 EFIMOV V.V., EFIMOVA E.A., IAKOUBOVSKII K., KHASANOVC S., KOCHUBEY D.I., KRIVENTSOV V.V., KUZMIN A., MAVRIN B.N., SAKHAROV M., SIKOLENKO V., SHMAKOV A.N., TIUTIUNNIKOV S.I. Exafs, X-ray diffraction and Raman studies of $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ (x=0.04 and 0.09) ceramics irradiated by high-current pulsed electron beam. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 67, p. 2007–2012, 2006.

78 WEN X.Y., JUN Y., WANG Y.B., ZHOU W. L., GAO J.X. Stress analysis and ferroelectric properties of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.96}Nb_{0.04}O_3$ thin film grown on different thickness of $BaPbO_3$ electrodes. **Journal of applied physics**, New York, v. 108, n.114103, p. 1-7, 2010.

79 LECLERC G., DOMENGÈS B., POULLAIN G., BOUREGBA R. Elaboration of (111) oriented La-doped PZT thin films on platinized silicon substrates. **Applied Surface Science**, Kidlington, v. 253, p. 1143-1149, 2006.

80 ZHANG S.Q., WANG L.D., LI W.L., LI N., FEI W.D. Effects of lanthanum doping on the preferred orientation, phase structure and electrical properties of sol–gel derived $Pb_{1-3x/2}La_x(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, Kidlington, v. 509, p. 2976-2980, 2011.

81 KWON D., KIM B., KIM B. G. AND CHANG C. H. "Strain Relaxation and Formation of a-Domains for $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ Thin Films Epitaxially Grown on SrTiO3 Substrates," **Journal of Korean Physical Society**, Seoul, v.55, n.4, p. 1327-1330, 2009.

82 LAPPALAINEN J., LANTTO V., FRANTTI J., HILTUNEN J. X-ray diffraction and Raman investigations of thickness dependent stress effects on $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films. **Applied physics letters**, New York, v. 88, n.252901, p. 1-3, 2006.

83 FERRI A., SAITZEK S., COSTA A., DESFEUX R., LECLERC G., BOUREGBA R., POULLAIN G. Thickness dependence of the nanoscale piezoelectric properties measured by piezoresponse force microscopy on (1 1 1)-oriented PLZT 10/40/60 thin films. **Surface Science**, Kidlington, v. 602, p.1987-1992, 2008.

84 MUNOZ R. C., VIDAL G., MULSOW M., LISONI J. G., ARENAS C., CONCHA A. Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: Application of quantitative scanning tunneling microscopy. **Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)**, New York, v. 62, p. 4686-4697, 2000.

85 SHVARTSMAN V. V., KHOLKIN A. L. Evolution of the Polar Structure in Relaxor Ferroelectrics Close to the Curie Temperature Studied by Piezoresponse Force Microscopy. **Journal of applied physics**, New York, v.101, n. 064108, p. 77-85, 2007.

86 SINHA S.K., SIROTA E.B. , GAROFF S. , STANLEY H.B. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. **Physical Review. B, Condensed Matter**, New York, v. 38, p. 2297-2311, 1988.

87 TUNABOYLU B., HARVEY P., ESENER S.C. Characterization of dielectric and electro-optic properties of PLZT 9/65/35 films on sapphire for electro-optic applications. **IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control**, New York , v. 45, p.1105-1112, 1998.

88 CHOI H-W, PARK Y.S., DOUGHERTY J., JANG N.W., PARK C-Y., Electrical and optical properties of PLZT thin films on ITO coated glass by sol-gel processing. **Journal Materials Science**. Kidlington, v. 35, p.1475-1479, 2000.

89 IM T., HANSON J.N., GRUVERMAN A., KINGON A.I., STREIFFER S.K. "Improved ferromagnetism of $(Zn_{0.93}Mn_{0.07})O$ through rapid thermal annealing". **Applied physics letters**, New York, v. 88, n.262907, p. 88-89, 2006.