

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – UFU

INSTITUTO DE FÍSICA

(Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais)

MARCOS APARECIDO DOS SANTOS MARIANO

**SÍNTESE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS
DE PbTiO_3 OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PERCURSORES
POLIMÉRICOS**

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

Março, 2023

MARCOS APARECIDO DOS SANTOS MARIANO

**SÍNTESE E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES FINOS DE PbTiO_3
OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PERCURSORES POLIMÉRICOS**

Dissertação, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física – INFIS da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Coorientador: Prof. Dr. Elton Carvalho de Lima

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

Março, 2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

M333s Mariano, Marcos Aparecido dos Santos, 1996-
2023 Síntese e propriedades estruturais de filmes finos de PbTiO₃
OBTIDOS PELO método dos percussores poliméricos [recurso
eletrônico] / Marcos Aparecido dos Santos Mariano. - 2023.

Orientador: José de los Santos Guerra.

Coorientador: Elton Carvalho de Lima.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.7032>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. I. Guerra, José de los Santos, 1972-, (Orient.). II. Lima,
Elton Carvalho de, 1983-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Glória Aparecida
Bibliotecária Documentalista - CRB-6/2047



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Dissertação de Mestrado				
Data:	Três de Março de 2023	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:15
Matrícula do Discente:	12112FIS002				
Nome do Discente:	Marcos Aparecido dos Santos Mariano				
Título do Trabalho:	Síntese e propriedades estruturais de filmes finos de PbTiO ₃ obtidos pelo método dos precursores poliméricos.				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Síntese e desenvolvimento de materiais avançados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese e investigação das propriedades físicas de filmes finos e cerâmicas ferro-elétricas nanoestruturadas - FAPEMIG				

Reuniu-se por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Adamo Ferreira Gomes do Monte - INFIS/UFU, Evaristo Alexandre Falcão - UFGD e José de los Santos Guerra - INFIS/UFU

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. José de los Santos Guerra, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **José de los Santos Guerra, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/03/2023, às 15:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adamo Ferreira Gomes do Monte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/03/2023, às 21:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Evaristo Alexandre Falcão, Usuário Externo**, em 06/03/2023, às 15:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4306679** e o código CRC **2E12C855**.

AGRADECIMENTOS

Primeiro de tudo agradeço a Deus, que me deu a vida e as oportunidades no decorrer dela. Por ter cuidado de minha pessoa em todos os momentos.

Gostaria de expressar minha gratidão ao Prof. Dr. José de los Santos Guerra, pela orientação, por toda a confiança e paciência depositada sobre minha pessoa. A minha família, principalmente a meus pais que foram os primeiros a compartilharem dessa minha busca por conhecimento. Ao meu coorientador Prof. Dr. Elton Carvalho Lima, pelo empenho, tempo, ensinamentos e paciência. Ao Prof. Dr. Atair Carvalho da Silva e Prof.^a Dr.^a Yanela Mendez Gonzáles, pelo tempo e dedicação.

Quero agradecer a Universidade Federal de Uberlândia, aos professores do Instituto de Física – INFIS, e demais profissionais que contribuíram diretamente ou indiretamente para minha formação em física e para o granjeamento de conhecimentos gerais. A secretaria do curso, aos ex-coordenadores e atual coordenador do Programa de Pós-Graduação em Física.

Meus agradecimentos a todos os componentes que passaram e estão no Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFEMM) que me ajudaram a compreender a área de pesquisa, que me instruíram bastante. Meu muito obrigado!

E por fim, agradeço aos técnicos de laboratórios de multiusuários da UFU; ao Guilherme de Lima Fernandes pelas medidas de Raman e microscopia de força atômica (AFM), ao Roni Marcos pelas medidas de difração de raios $-X$. Agradeço cordialmente as agências de fomento CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro para elaboração deste trabalho.

OBRIGADO A TODOS!

RESUMO

Os materiais ferroelétricos, descobertos em 1921 por Joseph Valasek, exibem polarização espontânea e reversível através da aplicação de um campo elétrico externo. Eles têm sido estudados extensivamente desde a década de 40, e apresentam diversas aplicações, tais como sensores piroelétricos, dispositivos de memória, dispositivos eletro-ópticos, capacitores, entre outras. Dentre esses materiais encontra-se o titanato de chumbo (PbTiO_3 - PT), que apresenta estrutura perovskita com simetria tetragonal (grupo espacial $P4mm$) em temperatura ambiente, possui temperatura de Curie em torno de ~ 490 °C (temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica), baixa permissividade dielétrica e alta polarização espontânea. Estas características tornam o PbTiO_3 um material promissor para diversas aplicações, destacando-se entre elas os detectores de infravermelho e dispositivos piezoelétricos. Com o avanço das técnicas de síntese e caracterização, no entanto, novas propriedades foram descobertas e estudadas ao longo dos últimos anos, cujas origens ainda permanecem não esclarecidas. Desta forma, este trabalho tem como objetivo a síntese de filmes finos do sistema PT, bem como o estudo das propriedades estruturais e microestruturais. Os filmes foram sintetizados pelo método de Pechini (ou método dos precursores poliméricos), e suas caracterizações estruturais e microestruturais se deram pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman (ER) e microscopia de força atômica (AFM).

Palavras-chave: Materiais ferroelétricos, Filmes finos, Titanato de chumbo.

ABSTRACT

Ferroelectric materials, discovered in 1921 by Joseph Valasek, exhibit spontaneous and reversible polarization upon application of an external electric field. They have been studied extensively since the 1940s, and have many applications, such as pyroelectric sensors, memory devices, electro-optical devices, capacitors, and others. Between them, lead titanate (PbTiO_3 - PT) material stands out, which has a perovskite structure with tetragonal symmetry ($P4mm$ space group), a Curie temperature of around ~ 490 °C (the ferroelectric-paraelectric phases transition temperature), low dielectric permittivity and high spontaneous polarization. These characteristics make the PbTiO_3 a promising material for several applications, including infrared detectors and piezoelectric devices. With the advance of the synthesis and characterization techniques, however, new properties have been discovered and studied over the last years, whose real origin still remains unclear up today. In this way, this work aims the synthesis of PT thin films, as well as the study of the structural and microstructural properties. The films were synthesized by the Pechini's method (or the polymeric precursors method), and their structural and microstructural characterizations were performed by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (RS) and atomic force microscopy (AFM) techniques.

Keywords: Ferroelectric materials, Thin films, Lead titanate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Arranjo de átomos no sólido cristalino (esquerda) e no sólido amorfo (direita). Fonte: Autor.....	17
Figura 2: Operações de simetria sobre os 7 sistemas cristalinos [Autor].....	18
Figura 3: Representação dos grupos pontuais [Autor].....	19
Figura 4: Ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal [37].....	20
Figura 5: Estrutura ideal da perovskita ABO_3 [38].....	21
Figura 6: Estrutura do sistema $PbTiO_3$ [39].....	22
Figura 7: Deslocamento do titânio na estrutura perovskita do sistema $BaTiO_3$ [43].....	23
Figura 8: Par de elétrons solitário no sistema BFO (superfície vermelha), promovendo o aparecimento de polarização espontânea [46].....	23
Figura 9: A polarização espontânea (P) surge quando as pirâmides de $YMnO_3$ (esferas amarelas e vermelhas representam manganês e oxigênio respectivamente), se inclinam e portanto, o íon Y (esfera cinza) se desloca em direção a um dos oxigênios [46].....	24
Figura 10: A ordenação de carga é a fonte de uma polarização elétrica em $LuFe_2O_4$, que é ilustrada nesta figura. Esfera verde, cinza e vermelha representam Fe^{2+} , Fe^{3+} e O, respectivamente [46].....	24
Figura 11: Origem da ferroeletricidade no sistema PT. Deslocamento do íon Ti^{4+} e hibridização do Pb^{2+} com o O^{2-} [51].....	25
Figura 12: Transição de fases de primeira ordem (a), e de segunda ordem (b) [5].....	25
Figura 13: Mínimos para a energia livre a partir da equação 10 [52].....	28
Figura 14: Suscetibilidade dielétrica, a partir da equação 12 [52].....	29
Figura 15: Mínimos da energia livre obtido pela equação 14 [52].....	30
Figura 16: Suscetibilidade dielétrica obtida para transição de fases de segunda ordem [52].....	31
Figura 17: Aplicações dos materiais ferroelétricos. Fonte: Adaptada pelo autor.....	32

Figura 18: Etapas da técnica dip-coating: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Fonte: Adaptada de Luciana [87].....	36
Figura 19: Etapas da técnica Spin-coating: deposição, rotação e evaporação. Fonte: Adaptado de Amokrane [89].....	37
Figura 20: Etapas do método Pechini, utilizado para síntese. Fonte: Autor.....	38
Figura 21: Diagrama ilustrativo das etapas principais da primeira rota de síntese. Fonte: Elaborada pelo autor.....	40
Figura 22: Dependência da espessura dos filmes com a temperatura de pirólise. Fonte: Elaborada pelo autor.....	41
Figura 23: Difração de raios-X. Fonte: Adaptada de Hideo Toraya [91].....	42
Figura 24: Difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000.....	43
Figura 25: Sistema representativo do modelo massa mola (mola em repouso, alongada e comprimida). Fonte: Autor.....	45
Figura 26: Espectrômetro de micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR Evolution.....	46
Figura 27: Equipamento Shimadzu SPM-9600 Scanning Microscope.....	49
Figura 28: Padrões de difrações teóricos de acordo com fichas cristalográficas ICSD. a) PbTiO_3 (PT), b) platina (Pt) e c) silício (Si). Fonte: Adaptada das fichas cristalográficas ICSD – 64923, ICSD – 16621 e ICSD – 16569.....	50
Figura 29: Padrões de difração dos filmes de PT-2, PT-4, PT-6, PT-8 e PT-10 obtidos, junto com o padrão teórico do PbTiO_3 (PT). Fonte: Elaborada pelo autor.....	51
Figura 30: Padrões de difração refinados pelo software GSAS, dos filmes finos de PT-2, PT-4, PT-6, PT-8 e PT-10 obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C, respectivamente). Fonte: Elaborada pelo autor.....	53
Figura 31: Perfis de difração em torno de: (a) 22°, para as reflexões (001) e (100), e (b) 40°, para a reflexão (111)	55

Figura 32: Análise do comportamento do volume (V) (a) e do fator de tetragonalidade (c/a) (b) dos filmes finos estudados, em função da temperatura de pirólise (T_p).....	56
Figura 33: Espectros Raman para as amostras de PT obtidas com diferentes temperaturas de pirólise. Fonte: Elaborada pelo autor.....	58
Figura 34: Deconvolução dos espectros Raman para as amostras estudadas: a) PT-2 (pirólise a 250 °C); b) PT-4 (pirólise a 300 °C); c) PT-6 (pirólise a 350 °C); d) PT-8 (pirólise a 400 °C), e e) PT-10 (pirólise a 450 °C).....	59
Figura 35: Espectros Raman para as amostras de PT obtidas com diferentes temperaturas de pirólise e identificadas com seus respectivos modos de vibrações. Fonte: Elaborada pelo autor.....	60
Figura 36: (a) Espectros Raman do modo E(TO1) em diferentes temperaturas de pirólise. (b) FWHM e deslocamento Raman para o modo E(TO1), e estresse residual (ν) abaixo.....	63
Figura 37: Imagens de AFM topográficas (a) e de fase (b), nas temperaturas de pirólises de 250 °C (I), 300 °C (II), 350 °C (III), 400 °C (IV) e 450 °C (V). A figura (c) apresenta as distribuições do tamanho de grão (ϕ), onde as linhas vermelhas representam os ajustes com uma função Gaussiana.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados.....	39
Tabela 2: Temperaturas de pirólise e nomenclaturas utilizadas para os filmes finos estudados.....	39
Tabela 3: Espessuras dos filmes obtidos, para as diferentes temperaturas de pirólise.....	41
Tabela 4: Resultados dos refinamentos realizados pelo método e Rietveld para todos os filmes finos estudados	54
Tabela 5: Análise do fator de tetragonalidade a partir dos refinamentos.....	56
Tabela 6: Valores dos números de onda dos espectros Raman e dos modos de vibração (MV) correspondentes para os filmes estudados.....	61
Tabela 7: Valores da largura à meia altura para as bandas encontradas para cada amostra obtida nas diferentes temperaturas de pirólise.....	62
Tabela 8: Tamanho médio de grão para os filmes finos estudados.....	66

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1. MATERIAIS FERROELÉTRICOS	17
1.1. PROPRIEDADES FÍSICAS E FENOMENOLOGIA.....	17
1.2. TITANATO DE CHUMBO.....	21
1.3. MECANISMO DE FERROELETRICIDADE.....	22
1.4. TRANSIÇÕES DE FASES E TEORIA DE LANDAU.....	25
1.4.1. <i>Transição de fases de segunda ordem</i>	27
1.4.2. <i>Transição de fases de primeira ordem</i>	29
1.5. APLICAÇÕES.....	31
2. FILMES FINOS	33
2.1. FILMES FINOS DE TITANATO DE CHUMBO.....	33
2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE.....	34
2.3. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO.....	36
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1. ETAPAS PARA OBTENÇÃO DOS FILMES FINOS.....	37
3.1.1. <i>Método</i>	37
3.1.2. <i>Deposição e Tratamento Térmico</i>	38
3.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	39
3.2.1. <i>Materiais Utilizados</i>	39
3.2.2. <i>Rota da Síntese</i>	39
3.2.3. <i>Limpeza do Substrato, Deposição e Tratamento Térmico</i>	40
3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	41
3.3.1. <i>Difração de raios-X (DRX)</i>	42
3.3.2. <i>Espectroscopia Raman</i>	44
3.3.2.1. <i>Soft Mode</i>	47
3.3.3. <i>Microscopia de Força Atômica - AFM</i>	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	49
4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	57
4.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA - AFM.....	64

5. CONCLUSÕES.....	68
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA À DISSERTAÇÃO	82

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos materiais ferroelétricos, até os dias atuais, muitos estudos têm sido realizados pela comunidade científica, por estes materiais apresentarem ótimas propriedades físicas, e possuírem grande potencial em variadas aplicações tecnológicas. Esses materiais são promissores para uma gama de aplicações, tais como capacitores, memórias ferroelétricas, sensores piroelétricos, dispositivos eletro-ópticos, transdutores, etc. [1–3]. Muitos são os materiais que apresentam esta propriedade de ferroeletricidade, tais como o titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3), niobato de potássio (KNbO_3), entre outros, apresentando vários tipos de estruturas cristalinas.

Dentre a gama dos materiais ferroelétricos existentes, o PbTiO_3 (titanato de Chumbo - PT) vem se destacando ao longo dos anos, em função das suas excelentes propriedades dielétricas, piezoelétricas, ferroelétricas e ópticas [4]. Essas diferentes propriedades propiciam a este material diversas aplicações industriais, tais como sensores de pressão, memórias não-voláteis, moduladores ópticos, transdutores piezoelétricos, entre outros dispositivos eletrônicos [5]. Do ponto de vista de preparação, o PbTiO_3 pode ser obtido na forma de pó, ou filmes finos, para o qual tem se utilizado diferentes técnicas que envolvem métodos químicos, incluindo reações no estado sólido, o método sol-gel, método de precursores poliméricos, hidrotermal, dentre outros [6–12]. O sistema PT tem sido considerado um material promissor para aplicações em detectores infravermelhos (tanto em filmes finos quanto em formas cerâmicas) e isso tem despertado o interesse de muitas pesquisas da comunidade científica. De fato, avanços recentes nos métodos de síntese para obtenção de materiais à base de PT têm promovido fenômenos muito interessantes e intrigantes em suas propriedades microestruturais, que ainda não são totalmente compreendidos. Neste sentido, nos últimos anos, filmes finos ferroelétricos baseados em PT têm sido extensivamente estudados, devido a descoberta de novas aplicações que envolvem algumas de suas propriedades que não têm sido bem exploradas (por exemplo, a origem da elevada perda dielétrica). Por outro lado, uma grande dificuldade na síntese destes materiais está associada ao método de preparação utilizado, sendo a estabilização dos cátions em solução um grande desafio quando utilizado o método dos precursores poliméricos, por exemplo.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo principal otimizar o processo de síntese de filmes finos de PbTiO_3 , obtidos através do método dos precursores poliméricos, bem como investigar as propriedades físicas. Em particular, será realizado um estudo da influência dos

parâmetros de síntese, considerando a variação da temperatura de pirólise (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C) nas características estruturais e microestruturais. Para tanto, este trabalho estará distribuído da seguinte forma:

No capítulo 1 apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos dos materiais ferroelétricos, incluindo o contexto histórico do estudo da ferroeletricidade, no qual se discute suas propriedades, o fenômeno da ferroeletricidade, e a origem da ferroeletricidade no PbTiO_3 . É realizada também uma abordagem da estrutura perovskita e da transição de fases a partir da teoria de Landau. Algumas aplicações dos materiais ferroelétricos são também apresentadas neste capítulo, e em particular do sistema titanato de chumbo e suas principais características. No capítulo 2 será abordada a importância dos filmes finos e suas características principais, destacando os métodos de preparação e as principais técnicas de deposição.

No capítulo 3 será descrito brevemente o procedimento experimental para obtenção dos filmes finos estudados neste trabalho, com finalidade de compreender o método de síntese empregado (método dos precursores poliméricos – Pechini), bem como as etapas de deposição e tratamento térmico (secagem, pirólise e cristalização). Também é realizada uma breve abordagem das técnicas de caracterização utilizadas para o estudo das propriedades estruturais e microestruturais, tais como difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman (ER) e microscopia de força atômica (AFM).

Já no capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e as respectivas discussões, descrevendo as propriedades estruturais e microestruturais dos filmes finos de PbTiO_3 obtidos em diferentes temperaturas de pirólise, com finalidade de melhor entender o comportamento dessa estrutura, através dos dados teóricos disponíveis na literatura. No capítulo 5, as conclusões e as considerações finais são apresentadas. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as perspectivas futuras, e posteriormente se apresentam as referências bibliográficas utilizadas na elaboração deste trabalho.

1. MATERIAIS FERROELÉTRICOS

1.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E FENOMENOLOGIA

Os materiais, de forma geral, podem ser classificados, de acordo com seu estado físico, como sólidos, líquidos ou gasosos. Os materiais em estado sólido, por sua vez, podem ser classificados em sólidos cristalinos (possuem um padrão de ordenamento estrutural), e sólidos não cristalinos (ou amorfos, que não possuem um padrão de ordenamento estrutural). A Figura 1 mostra uma representação do arranjo estrutural para um sólido cristalino (esquerda) e um sólido amorfo (direita).

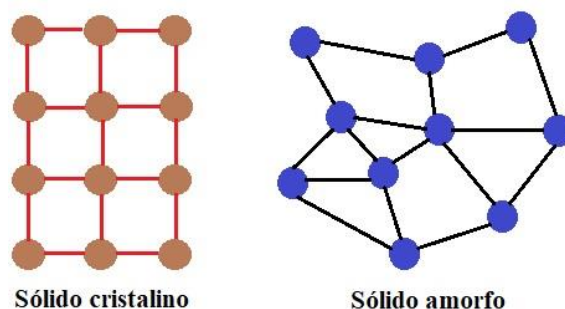


Figura 1: Arranjo de átomos no sólido cristalino (esquerda) e no sólido amorfo (direita). Fonte: Autor.

Desde o século XVII, ocorreram importantes estudos que contribuíram para a compreensão dos conceitos da cristalografia em sistemas sólidos cristalinos. Inicialmente, os estudos de Nicolau Steno (1638-1686), deram origem à lei de ângulos constantes entre faces cristalinas [13]. Em 1780, Carangeot realizou o invento do goniômetro, que foi utilizado para medir os ângulos das interfaces dos cristais [14]. No ano de 1783, utilizando o goniômetro, Romé de l'Isle, confirma os estudos de Steno sobre a lei dos ângulos [15]. Um ano depois, René J. Haüy, mostrou que os cristais eram estruturados pelo empilhamento lado a lado de infinitos blocos idênticos, no qual se denomina atualmente de cela unitária (unidade que se repete – base para a construção do reticulado cristalino) [16,17]. Anos depois, foi verificado que, existem sete sistemas cristalinos básicos (cúbico, trigonal ou romboédrico, hexagonal, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico e triclínico) [16].

Posteriormente, em 1848, Bravais demonstrou geometricamente que em um espaço tridimensional, quando aplicadas operações de simetria de translação sobre os 7 sistemas cristalinos, só poderiam existir 14 configurações básicas das estruturas elementares (conhecidas hoje e dia como redes de Bravais). Por outro lado, foi verificado que, quando se realizam apenas operações de simetria de rotação, reflexão e inversão, as estruturas cristalinas

ficam agrupadas em 32 grupos, chamados de grupos pontuais [18]. Se levado em consideração todas operações de simetria (rotação, reflexão, inversão e translação), há 230 grupos espaciais possíveis (Figura 2).



Figura 2: Operações de simetria sobre os 7 sistemas cristalinos [autor].

Do ponto de vista da física do estado sólido e, em particular, as propriedades cristalinas, materiais com diferentes estruturas diferenciam-se entre eles por grupos pontuais de simetria (ou classes cristalinas) que representam a simetria, ou operações de simetria, que levam a um padrão de repetição diferente na rede cristalina [19]. Os materiais ferroelétricos pertencem a um subgrupo, dentro de um dos grupos pontuais presentes, conforme mostrado na Figura 3.

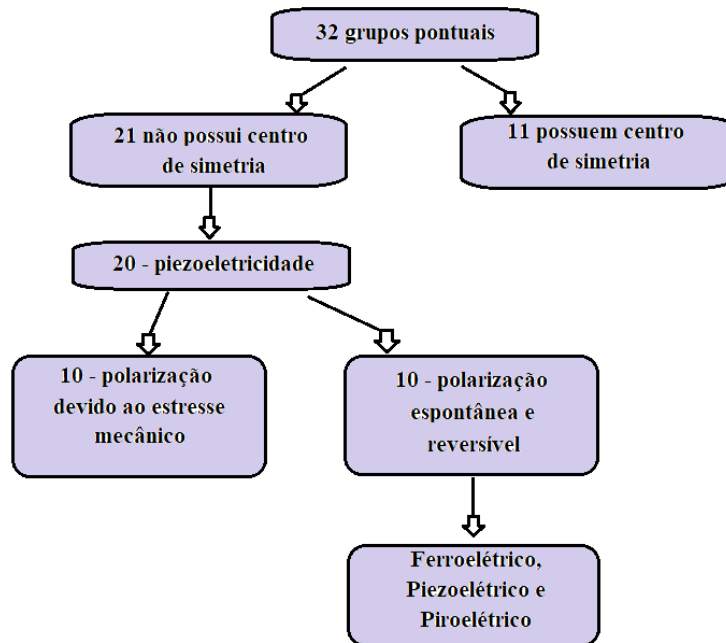


Figura 3: Representação dos grupos pontuais [Autor].

Entre os anos de 1880, os irmãos Curie iniciaram os estudos no sal de Rochelle, descobrindo o fenômeno da piezoelectricidade [20]. Anos depois, outros pesquisadores estudaram este mineral e observaram outras propriedades físicas que julgaram interessantes [21, 22]. Um destes pesquisadores foi Joseph Valasek, que no ano de 1921 observou a ferroelectricidade presente neste material [23]. No entanto, o estudo da ferroelectricidade somente impulsionou-se após a década de 1940, com a descoberta das propriedades do titanato de bário (BaTiO_3) [24, 25]. Descobertas posteriores, permitiram uma melhor compreensão do fenômeno da ferroelectricidade, neste (BaTiO_3) e outros novos sistemas.

Os materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentarem uma polarização espontânea reversível com aplicação de um campo elétrico externo alternado. Quando aplicado um campo elétrico em direção oposta à do vetor polarização, os dipolos invertem sua direção e se alinham na direção do campo elétrico [26]. Todos os materiais ferroelétricos apresentam uma curva característica da polarização em função do campo elétrico, conhecida como ciclo de histerese ferroelétrica (apresentada na Figura 4), que descreve o comportamento dos dipolos (representados com setas) com a evolução do campo elétrico externo.

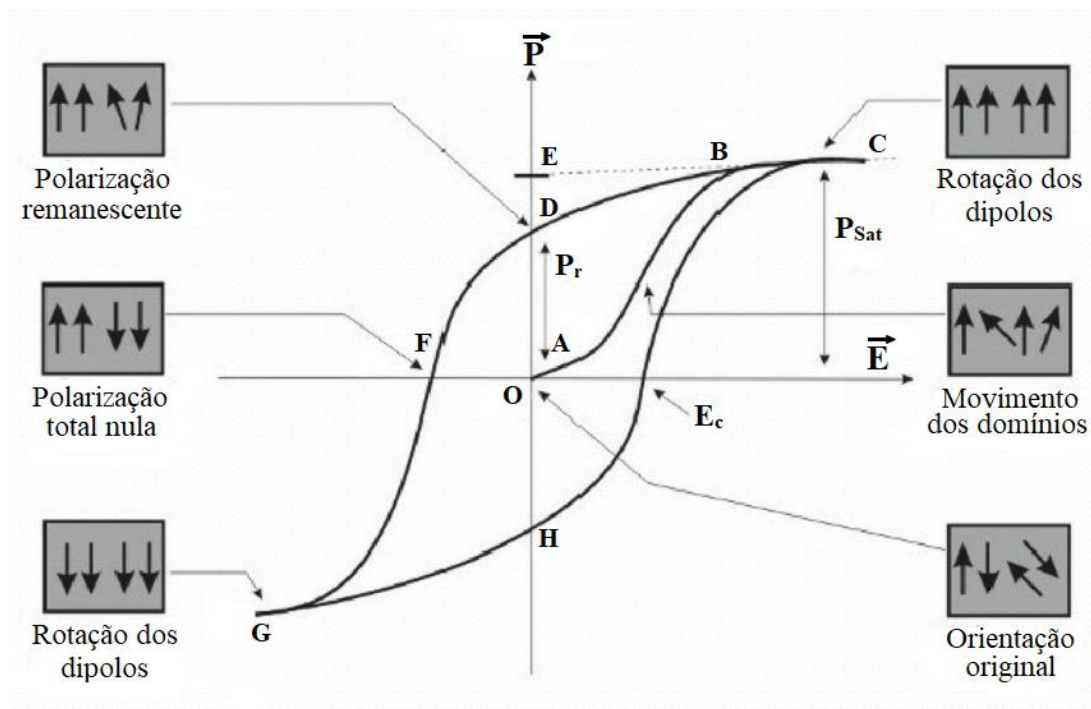


Figura 4: Ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal [37].

Na figura 4, a curva da polarização versus campo elétrico é ilustrada, no qual representa um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado material. No ponto O, está representada a condição na qual os domínios ferroelétricos (formados por dipolos elétricos orientados uniformemente) estão orientados aleatoriamente. Na medida em que aumenta o campo elétrico externo, os domínios se orientam na direção do campo (segmento AB), dando origem a uma polarização total não nula (diferente de zero). Quando todos os dipolos se alinham a este campo externo aplicado (ponto C), a polarização total satura, condição esta conhecida como polarização de saturação (P_{Sat}). Quando o campo é reduzido e removido, até um valor nulo, a polarização não é eliminada totalmente, restando uma polarização remanescente (P_r) no cristal (ponto D). Ao aplicar um campo elétrico com polaridade oposta, os dipolos são reorientados até uma polarização resultante nula (ponto F). O campo necessário para a ocorrência desta situação é chamado de campo coercitivo (E_c). Se continuar a aumentar o campo elétrico na direção negativa, os dipolos irão rotacionar (mudando sua direção), ocorrendo um alinhamento na direção do campo elétrico; esta situação promove uma nova condição de polarização de saturação (ponto G). E assim, o ciclo continua (com aplicação do campo elétrico, reorientação dos dipolos elétricos e a polarização).

A uma certa temperatura (conhecida como temperatura de Curie), os materiais ferroelétricos perdem a propriedade ferroelétrica e se tornam paraelétricos (condição em que os dipolos desaparecem e a polarização macroscópica é nula). A maioria dos materiais ferroelétricos apresentam estrutura do tipo perovskita (com fórmula química ABO_3), apresentada na Figura 5, e o mecanismo que causa o fenômeno da ferroeletricidade se dá pelo deslocamento do cátion localizado no sítio B (no centro da estrutura) [2]. Esses cátions possuem a camada d desocupada (incompleta) e hibridiza com os orbitais s e p do íon de oxigênio (localizado nas faces), provocando um momento de dipolo e, conseqüentemente, uma polarização. Os íons localizados no sítio A (vértices da estrutura) podem ser mono-, di- ou trivalentes (A^+ , A^{2+} ou A^{3+}) e são caracterizados por terem raio iônico maior do que os íons do sítio B, que são geralmente caracterizados por serem íons tetra- ou pentavalentes (B^{4+} ou B^{5+}).

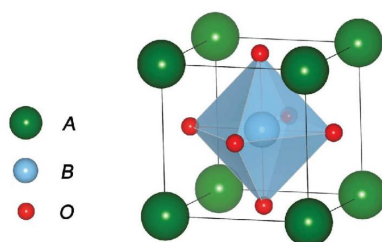


Figura 5: Estrutura ideal da perovskita ABO_3 [38].

Os sistemas ferroelétricos vêm sendo estudados ao longo das últimas cinco décadas devido às propriedades físicas excepcionais que eles apresentam, o que os tornam materiais promissores para diversas aplicações, como sensores piroelétricos, memórias não voláteis, dispositivos eletro-ópticos, capacitores, piezoelétricos, etc [1–3].

1.2 TITANATO DE CHUMBO

Dentre os materiais ferroelétricos, o titanato de chumbo ($PbTiO_3$, PT) é um dos que mais se destaca, em função das suas propriedades dielétricas, piezoelétricas, ferroelétricas e ópticas [4]. O $PbTiO_3$ possui estrutura perovskita com distorção tetragonal $P4mm$ (Figura 6), e apresenta uma temperatura de transição de fases ferroelétrica-paraelétrica em torno de $490\text{ }^\circ\text{C}$. Essas diferentes propriedades conferem a este material diferentes aplicações industriais, tais como sensores de pressão, memórias, modulador óptico, e transdutores piezoelétricos [5]. Do

ponto de vista fenomenológico, diferentemente do BaTiO_3 , a origem da ferroeletricidade no PbTiO_3 não é só devida ao deslocamento atômico do íon central, mas também tem uma forte contribuição dos chamados “Lone Pair of electrons”, conhecidos como “pares de elétrons solitários” e que serão discutidos na próxima seção [26]. O PbTiO_3 pode ser obtido na forma de cerâmicas e/ou filmes finos a partir de diferentes métodos de síntese que envolvem reações no estado sólido (de reagentes óxidos e carbonatos) e outros métodos químicos tais como, por exemplo, de sol-gel, método de precursores poliméricos, hidrotermal, dentre outros [6–12].

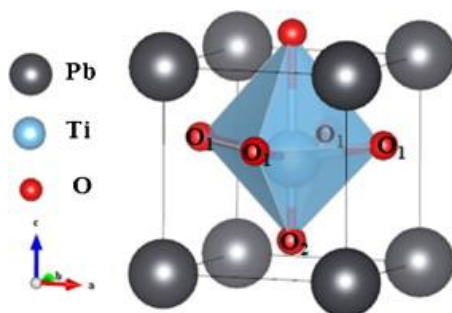


Figura 6: Estrutura do sistema PbTiO_3 [39].

Mesmo sendo um sistema bastante estudado, muitas propriedades do sistema PT ainda necessitam ser entendidas e melhoradas (a partir, principalmente, dos métodos de sínteses). Neste sentido, diversos grupos de pesquisa têm se empenhado no desenvolvimento deste material, a partir de diversas técnicas de síntese [27–36]. Os filmes finos, no entanto, são os que mais apresentam interesse investigativo, do ponto de vista tecnológico, e podem ser obtidos por diferentes métodos, especificamente pelo método dos precursores poliméricos [30, 35], o qual foi empregado neste trabalho.

1.3 MECANISMOS DE FERROELETRICIDADE

Sabe-se que os materiais ferroelétricos apresentam polarização espontânea reversível com a aplicação de um campo elétrico externo. No entanto, a origem do comportamento ferroelétrico nas perovskitas é pouco discutida na literatura. A ferroeletricidade pode surgir por diferentes fatores, tais como deslocamentos dos cátions, pares de elétrons solitários (Lone pairs), ferroeletricidade geométrica e por ordenamento de cargas [40–42]. No titanato de bário (BaTiO_3), a ferroeletricidade surge pela descentralização do cátion de titânio (Ti), gerando uma distorção na célula unitária e o aparecimento de polarização espontânea no material (Figura 7).

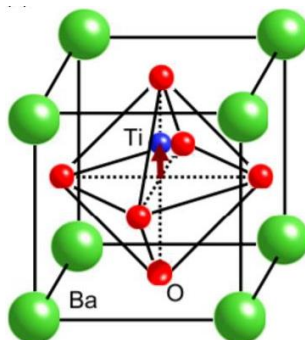


Figura 7: Deslocamento do titânio na estrutura perovskita do sistema BaTiO₃ [43].

Por outro lado, o material multiferrítico ferrita de bismuto (BiFeO₃ – BFO) apresenta em temperatura ambiente estrutura tipo perovskita com simetria romboédrica. A ferroeletricidade neste sistema é originada pelo par de elétrons solitário (s^2) do íon Bi³⁺, que desloca este íon de sua posição de equilíbrio (no sítio A) para dar origem a uma polarização espontânea (Figura 8) [44, 45].

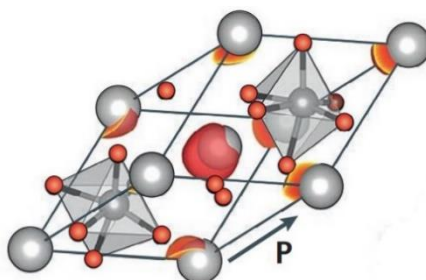


Figura 8: Par de elétrons solitário no sistema BFO (superfície vermelha), promovendo o aparecimento de polarização espontânea [46].

Já nos compostos hexagonais do tipo QMnO₃ (onde Q = Sc, Y, In ou Dy), a ferroeletricidade surge devido a fatores geométricos, onde ocorre a inclinação e deformação de bipirâmides de MnO₅, que deslocam os íons de terras-raras (Figura 9) [47].

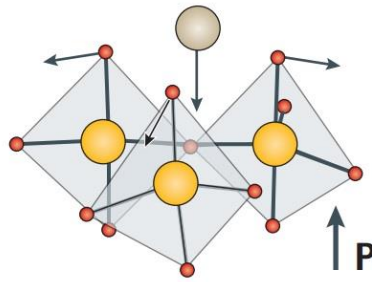


Figura 9: A polarização espontânea (P) surge quando as pirâmides de $YMnO_3$ (esferas amarelas e vermelhas representam manganês e oxigênio respectivamente), se inclinam e portanto, o íon Y (esfera cinza) se desloca em direção a um dos oxigênios [46].

No sistema $LuFe_2O_4$, a ferroeletricidade surge devido ao ordenamento de cargas. Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão dispostos em cadeias alternadas em uma rede e a polarização espontânea surge entre as duas camadas (Figura 10). Uma forma de induzir a ferroeletricidade neste sistema é por ordenamento magnético, em que as interações de spin podem levar a um estado não polar [48–50].

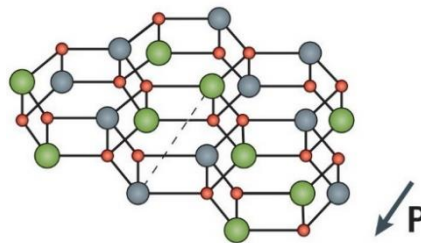


Figura 10: A ordenação de carga é a fonte de uma polarização elétrica em $LuFe_2O_4$, que é ilustrada nesta figura. Esfera verde, cinza e vermelha representam Fe^{2+} , Fe^{3+} e O , respectivamente [46].

Assim como no sistema $BaTiO_3$, o sistema do PT apresenta em sua estrutura um deslocamento notável dos cátions, gerando assim um momento de dipolo na direção do deslocamento. Trabalhos reportados por Cohen, estudando a densidade de carga e valência do sistema PT, também demonstraram que ocorre hibridização entre os íons Pb^{2+} e O^{2-} [26, 41]. Este fenômeno é apresentado na Figura 11. Portanto, infere-se disso que a ferroeletricidade no sistema PT está relacionada tanto ao deslocamento de cátions quanto à hibridização causada pelo par de elétrons solitários (Lone pairs) do íon Pb [26, 41].

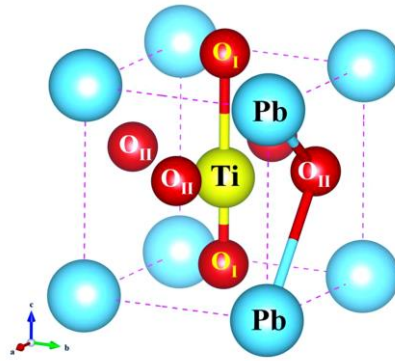


Figura 11: Origem da ferroeletricidade no sistema PT. Deslocamento do íon Ti^{4+} e hibridização do Pb^{2+} com o O^{2-} [51].

1.4 TRANSIÇÕES DE FASE E TEORIA DE LANDAU

Um material ferroelétrico, quando submetido a uma variação de temperatura, ao atingir a temperatura de Curie, deixa de apresentar o comportamento ferroelétrico e se torna um paraelétrico. Essa transição de fases (ferroelétrica-paraelétrica), pode ser classificada de duas maneiras, dependendo do comportamento da polarização com a temperatura (conforme mostrado na Figura 12): transição de primeira ordem, mostrando uma variação abrupta da polarização (Figura 12a) ou transição de segunda ordem, onde a polarização evidencia uma variação mais suave com a temperatura (Figura 12b) [5, 52, 53].

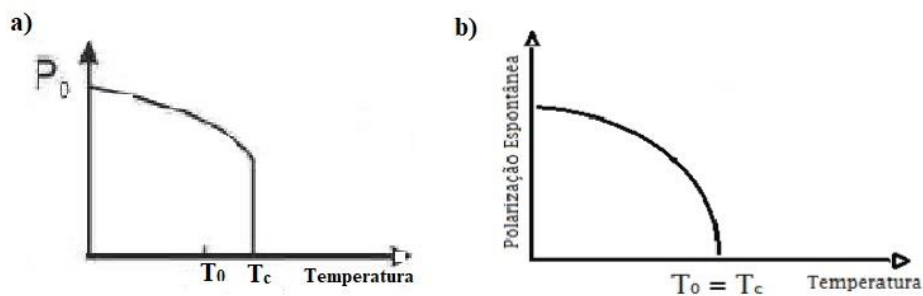


Figura 12: Transição de fases de primeira ordem (a), e de segunda ordem (b) [5].

Em 1937, Lev Landau, utilizando a função da energia livre, formulou a teoria fenomenológica de fases contínuas (transição de segunda ordem) [54]. Mais adiante, Devonshire, utilizando termos de ordem superior (até a sexta ordem) na função de Landau, formulou a teoria de Landau para transições de fases de primeira ordem (caracterizada por uma função descontínua em função da temperatura) [55, 56].

O comportamento de uma substância/material perto de sua temperatura de transição de fases pode ser melhor estudado examinando sua energia livre (G), onde a energia normalmente é expressa em função da temperatura, estresse/tensão e polarização [57]. Tomando a tensão como zero, expandindo-se a função da energia livre, e tendo como parâmetro de ordem a polarização (P), tem-se:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots \quad (1)$$

onde, G é energia que o sistema possui e é possível de ser transformada em trabalho, G_0 é a energia livre para polarização zero, e os coeficientes α , β e γ são parâmetros dados em função da temperatura [57].

Derivando a equação 1, em termo da polarização, obtêm-se:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 \quad (2)$$

Na ausência do campo externo ($E = 0$), a equação 2 fica:

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = P(\alpha + \beta P^2 + \gamma P^4) = 0 \quad (3)$$

Resolvendo a equação 3, obtemos as seguintes soluções:

$$P = 0 \quad e \quad P = \pm \frac{\sqrt{-\beta^2 - 4\gamma\alpha}}{2\gamma} \quad (4)$$

onde, na solução da esquerda, a polarização é nula (fase paraelétrica), e o termo da direita representa a solução para a polarização espontânea na fase ferroelétrica. A rigidez dielétrica (κ), definida como o inverso da suscetibilidade (χ) se encontra fazendo a derivada segunda da equação 1, ou com a derivada da equação 2:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} = \kappa = \chi^{-1}(P) = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 \quad (5)$$

Para a fase paraelétrica de alta temperatura ($P = 0$), a equação 5 se reduz para:

$$\kappa = \chi^{-1}(P = 0) = \alpha \quad (6)$$

Na teoria de Landau, assume-se que α não apresenta singularidade no ponto crítico (ponto de transição). Desta forma, Landau propôs que:

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0) \quad (7)$$

onde T_0 é a temperatura de Curie-Weiss, e o valor de α será maior que zero quando $T > T_0$, será igual a zero quando $T = T_0$, e será menor que zero quando $T < T_0$ [57]. Combinando as equações 6 e 7, obtém-se a lei de Curie-Weiss ($T < T_0$):

$$\chi = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_0)} \quad (P = 0) \quad (8)$$

Fazendo a substituição da equação 7 na equação 1, obtemos:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots \quad (9)$$

1.4.1 Transição de fases de segunda ordem

Para encontrar a polarização espontânea se toma $E = 0$. Da equação 9, supondo que $\gamma = 0$ (tendo apenas os termos de ordem 4), obtém-se que [57],

$$\frac{\partial G}{\partial P} = 0 = \alpha_0(T - T_0)P + \beta P^3 = P(\alpha_0(T - T_0) + \beta P^2) \quad (10)$$

Aplicando a equação 10, obtêm-se dois mínimos da densidade de energia livre para os valores de temperatura $T < T_c$ (fase ferroelétrica), conforme mostrado na Figura 13.

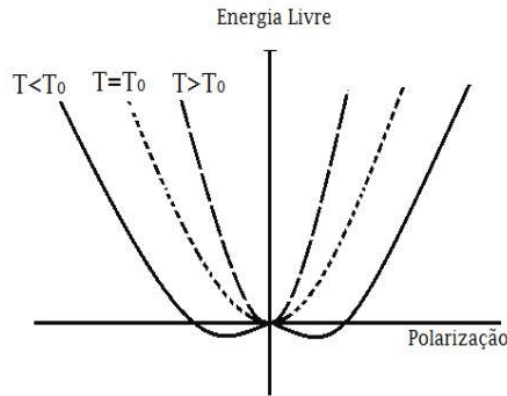


Figura 13: Mínimos para a energia livre a partir da equação 10 [52].

Resolvendo a equação 10, obtemos os seguintes resultados:

$$P = 0 \quad e \quad P = \pm \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta} (T_0 - T)} \quad (11)$$

Da equação 11 é possível inferir que a polarização diminui de forma contínua ao aumentar a temperatura no material (Figura 12b). Quando $T = T_0$, a polarização vai a zero. Substituindo a equação 11 na equação 5, obtemos a suscetibilidade dielétrica (equação 12), e podemos inferir que ao se aproximar da temperatura de transição ferroelétrica o valor da suscetibilidade diverge. Este comportamento pode ser observado na Figura 14 [57].

$$\chi(P) = \frac{1}{\kappa} = \frac{(2\alpha_0)^{-1}}{(T_0 - T)} \quad (12)$$

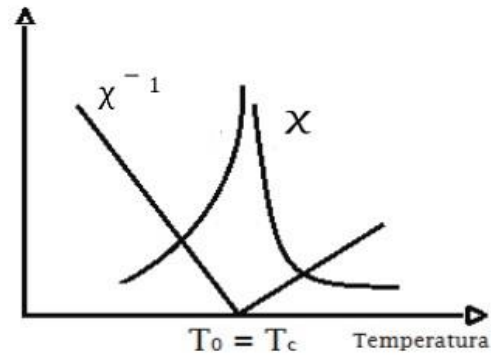


Figura 14: Suscetibilidade dielétrica, a partir da equação 12 [52].

1.4.2 Transição de fases de primeira ordem

Para descrever a transição de fases de primeira ordem, se utiliza novamente a equação 9, até o termo de ordem 6, onde $\gamma \neq 0$:

$$G - G_0 = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 = 0 \quad (13)$$

Tomando $E = 0$, e derivando a equação 13, obtemos:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \alpha_0(T - T_0)P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0 \quad (14)$$

Diferente da equação de Gibbs para a segunda ordem, neste tipo de transição de fases a função de Gibbs possui três mínimos (conforme pode ser observado na Figura 15) [57].

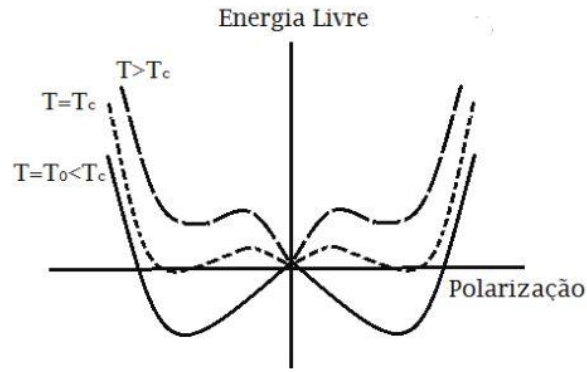


Figura 15: Mínimos da energia livre obtido pela equação 14 [52].

Combinando as equações 13 e 14, obtém-se:

$$\frac{1}{2}\beta P^2 + \frac{1}{3}\gamma P^4 = \beta P^2 + \gamma P^4 \quad (15)$$

de onde se infere que:

$$-\frac{3\beta}{4\gamma} = P^2 \quad \text{Quando} \quad T = T_c$$

Utilizando do resultado da equação 15 para a polarização, e substituindo na equação 13 ou 14, tem-se que:

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma} \quad (16)$$

Da equação 8, lei de Curie-Weiss, $\alpha_0 = (\epsilon_0 C)^{-1}$, onde C é a constante de Curie-Weiss; então, substituindo na equação 16:

$$T_c = T_0 + \frac{3\beta^2 \epsilon_0 C}{16\gamma} \quad (17)$$

Analisando a Figura 12(a), a partir da equação 17, verifica-se que quando $T = T_C$, a polarização apresenta uma descontinuidade desde um valor não nulo até a polarização nula [57].

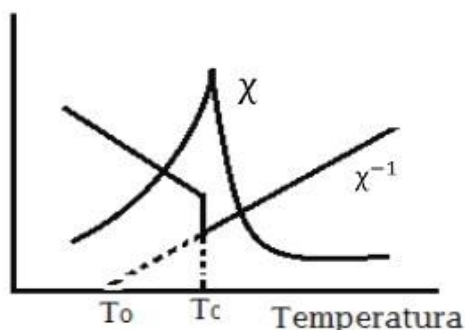


Figura 16: Suscetibilidade dielétrica obtida para transição de fases de segunda ordem [52].

A figura 16 apresenta a suscetibilidade dielétrica em função da temperatura para uma transição de fases de primeira ordem. A suscetibilidade dielétrica aumenta com a evolução da temperatura até o valor de $T = T_C$. Para $T > T_C$, a suscetibilidade dielétrica decresce progressivamente [57].

1.5 APLICAÇÕES

Desde o descobrimento do fenômeno da ferroeletricidade, os materiais ferroelétricos estão por toda parte em nossa sociedade, tendo como maior uso industrial de materiais ferroelétricos em capacitores cerâmicos [58], destacando-se dentre eles os sistemas $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ e $KNbO_3$. Cada material possui uma gama de aplicações possíveis, a depender de suas propriedades mais intensificadas, sendo usados a grande maioria em detectores piroelétricos, memórias, moduladores eletro-ópticos, etc. Na Figura 17 é demonstrado diferentes aplicações destes materiais (variados capacitores, dispositivos de memórias, sensores piroelétricos (sensor de calor), e um LASER pulsátil (utilizado em diversos tratamentos dermatológicos)) [59]. Utilizar um telefone celular, computadores, carros, etc., fazem parte da rotina diária da vida atual. Essas atividades rotineiras da vida moderna, no entanto, são possíveis por causa de transdutores de ultrassom piezelétricos, muitos milhares de capacitores cerâmicos ferroelétricos multicamadas e uma série de outros componentes eletrônicos, que

incluem sensores, atuadores e dispositivos baseados em materiais ferroelétricos (ver Figura 17) [58].



Figura 17: Aplicações dos materiais ferroelétricos. Fonte: Adaptada pelo autor.

No contexto histórico, a baixa disponibilidade de cristais à base de mica durante a Segunda Guerra Mundial estimulou o desenvolvimento de materiais dielétricos com alta constante dielétrica ($k > 1000$) [60]. O melhor entendimento das propriedades eletrônicas em filmes finos ferroelétricos e os recentes avanços na tecnologia de miniaturização renovaram o interesse no uso de sistemas ferroelétricos em dispositivos tecnológicos avançados, como nanoeletrônica, energia solar e sensores em nanoescala [62–65], bem como memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAM) não voláteis e moduladores eletro-ópticos de guia de onda [66–68].

Em particular, o sistema PbTiO_3 possui uma gama de aplicações, que incluem memórias ferroelétricas não voláteis, dispositivos eletroluminescentes, sensores de infravermelho, sensores ultrassônicos, etc. Em forma de filmes finos, os ferroelétricos têm sido aplicados a vários dispositivos eletrônicos, moduladores de luz e interruptores. Recentes pesquisas realizadas no sistema PT por Liu e colaboradores [61] utilizaram cristais de titanato de chumbo, manipulando suas paredes de domínios, para construir um sistema Q-switches ultracompacto que necessitam de baixa voltagem, com uma performance superior aos sistemas comerciais

[61]. Tais sistemas são empregados em muitas aplicações, tais como lasers, que são aplicados para diversos tratamentos dermatológicos.

2. FILMES FINOS

Filmes finos são muito importantes na tecnologia moderna, sendo que seu estudo se iniciou a partir da década de 1980. Materiais em forma de filmes finos têm sido relevantes na miniaturização dos componentes utilizados nos dispositivos eletrônicos, e apresentam diversas vantagens se comparados com as cerâmicas, destacando-se, por exemplo, seu menor tamanho, baixa voltagem de operação, possibilidade de fabricação de estruturas em nível microscópico, entre outras. [69]. Os filmes finos têm sido também objeto de estudo para aplicações em capacitores, memórias, óptica, entre outras, sendo na grande maioria obtidos por deposição a partir de uma solução química, em substratos que possuam parâmetros físicos semelhantes aos dos materiais depositados. Neste sentido, dois métodos de síntese vêm sendo amplamente utilizados nos últimos anos (sol-gel e métodos dos precursores poliméricos), uma vez que ambos os métodos têm como produto final uma resina a qual pode ser depositada em um substrato por diferentes técnicas, produzindo filmes finos ou espessos. Após a deposição dos filmes, a formação de fases cristalinas com composição química homogênea, pode ser obtida pelo processo de cristalização em temperaturas em torno 700° C.

2.1 FILMES FINOS DE TITANATO DE CHUMBO

O PbTiO_3 apresenta uma estrutura perovskita simples, com comportamentos anômalos e características físicas ainda não bem conhecidas [70]. A preparação do PT em forma de materiais cerâmicos é muito difícil devido à alta volatilidade do chumbo durante o processo de síntese. Da mesma forma, a grande deformação espontânea (~6 %) e alta anisotropia de expansão térmica são fatores que levam a este sistema à fratura mecânica das amostras obtidas, à medida que são resfriadas através da transição de fases cúbicas para tetragonais. Do ponto de vista de aplicação, é conhecido que sistemas cerâmicos apresentam tensão de operação alta, quando comparado com os filmes finos. Por outro lado, monocristais de PT com boa qualidade também são difíceis de crescer devido à perda de chumbo, exibindo geralmente alta condutividade térmica [71, 72]. Portanto, o entendimento das propriedades a nível microscópico, as novas tendências de nanotecnologia e os recentes avanços na tecnologia de

miniaturização em dispositivos eletrônicos aumentaram o interesse do estudo de filmes finos ferroelétricos ao longo das últimas décadas [72–73].

Diferentes métodos têm sido utilizados para obter materiais de PT em forma de filmes finos, que envolvem o método de sol-gel, precursores poliméricos, hidrotermal, entre outros [73–75]. Avanços recentes nos métodos de síntese para obtenção de materiais à base de PT têm promovido fenômenos muito interessantes e intrigantes em suas propriedades microestruturais, que ainda não são totalmente compreendidos. Existem muitos trabalhos reportados na literatura que tratam sobre a obtenção de filmes finos de PT por métodos variados [76]. Usando condições ideais de síntese, pode-se obter filmes finos ferroelétricos com baixa perda de inserção, altos coeficientes piezoelétricos e elevado fator de qualidade mecânica. Além disso, as altas perdas dielétricas comumente observadas em filmes finos na região de altas frequências podem ser reduzidas com a otimização de parâmetros de síntese, chegando inclusive a ser inferiores aos materiais cerâmicos.

Do ponto de vista de aplicação, uma vez que o tamanho dos dispositivos eletrônicos modernos tem sido bastante reduzido, promovendo assim a fabricação de dispositivos eletrônicos miniaturizados, a compreensão das propriedades físicas dos nanomateriais obtidos em forma de filmes finos é essencial para o desenvolvimento de uma indústria tecnológica funcional de alto desempenho. A maioria dos dispositivos baseados em filmes finos ferroelétricos opera sob estresse mecânico considerável, que pode ser induzido pelo processo de deposição, ou por incompatibilidades treliçadas/térmicas entre o filme e o substrato [77, 78]. Tais interações desempenham um papel dominante na definição da morfologia das nanoestruturas desejadas e sua resposta elétrica. Portanto, é muito adequado estudar as propriedades locais sob parâmetros controlados que podem modificar significativamente a resposta da polarização nesses materiais.

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Para produzir filmes finos de PbTiO_3 , diferentes métodos de síntese têm sido empregados. De forma geral, os métodos químicos são os que recebem atenção especial, pois, além do baixo custo (quando comparados com métodos físicos), apresentam excelentes rotas para obtenção de materiais em escala nanométrica (materiais nanoestruturados). Os métodos químicos mais comuns de serem utilizados são os métodos de coprecipitação, sol-gel, e

precursores poliméricos (Pechini) e cada um deles apresenta sua peculiaridade. No método de coprecipitação, por exemplo, compostos óxidos são sintetizados através de uma etapa intermediária, onde ocorre a precipitação dos íons metálicos em solução [79]. Neste processo, é realizada a mistura de uma solução de sais de metais (geralmente nitratos), alcóxidos metálicos ou de uma mistura de sais com alcóxidos, junto com um agente precipitante comum para todos os metais. Quando a solubilidade é diminuída, inicia-se a precipitação simultânea dos íons metálicos envolvidos, devido ao aumento da concentração do agente precipitante. Se utiliza com mais frequência os seguintes agentes precipitantes: hidróxido de amônio, ácido oxálico, ácido cítrico ou outro ácido orgânico, sendo que muitos metais possuem baixa solubilidade na presença desses reagentes [80].

O método de sol-gel baseia-se, basicamente, na síntese de uma cadeia inorgânica por uma reação química em solução a baixa temperatura. O termo “sol-gel” é utilizado frequentemente para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos químicos conhecidos por via úmida [81]. O termo “sol” é definido como uma dispersão de partículas sólidas com diâmetro de 1 a 100 nm (partículas coloidais), enquanto o termo “gel” é definido como uma rede interligada rígida, com poros de proporções micrométricas e cadeias poliméricas cuja extensão é maior que 1 μm [82]. Para se formar óxidos pelo processo de sol-gel, existem três tipos básicos diferentes de soluções precursoras utilizadas que são descritas na literatura [9, 83], contendo sóis coloidais, sais metálicos ou soluções de classe polimerizante. Nesses três casos se apresenta um estado intermediário denominado de gel. Quando resultantes da polimerização de uma solução química, os géis são classificados como polímeros, e quando obtidos a partir de uma suspensão coloidal são classificados como coloidais.

Já o método dos precursores poliméricos (MPP), o qual também é conhecido como método de Pechini, teve como objetivo inicial a síntese de titanatos, zirconatos, niobatos e compostos alcalinos terrosos para serem utilizados em capacitores [79]. Neste método, os reagentes de partida utilizados como fonte de íons metálicos são geralmente os nitratos, carbonatos e alcóxidos metálicos [79]. Com o objetivo de manter a estabilidade da resina, a etapa inicial consiste em misturar um mol do íon metálico com 2 a 8 mols do ácido α -hidrocarboxílicos [84], formando assim os quelatos. Na sequência, os quelatos sofrem uma reação de esterificação quando é adicionado álcool polihidroxílico (etileno-glicol), e a solução é mantida em constante agitação em temperatura na faixa de 80–120 °C, com a finalidade de se formar uma resina viscosa.

2.3 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Existe uma variedade de técnicas de deposição que podem ser empregadas na obtenção de filmes finos ou espessos. Essas técnicas podem ser classificadas de acordo com a fase do meio contendo os precursores (sólido, líquido e gasoso). Para deposição dos precursores em fase líquida, geralmente se utilizam técnicas que envolvem a dissolução dos precursores em solvente adequado, seguido pela deposição na superfície do substrato e do tratamento térmico. As três principais técnicas que utilizam precursores líquidos são: *i- spray pirólise* pressurizado a ar (SPP), *ii- spin-coating* e *iii- dip-coating*.

Na técnica de *spray pirólise* pressurizado a ar (SPP), é incidido um “*spray*” contendo uma solução iônica de um sal de interesse contra um substrato previamente aquecido. Quando as substâncias precursoras entram em contato com esse substrato, elas sofrem decomposição pirolítica, ocorrendo às reações químicas que dão origem ao composto desejado. Através da concentração dos constituintes da solução precursora, se controla a composição dos filmes formados [85].

A técnica de *dip-coating* consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo os precursores e depois retirá-lo com velocidade controlada [86]. Esta técnica consiste em cinco etapas: imersão, emersão, deposição e drenagem, drenagem e evaporação, conforme mostra a Figura 18.

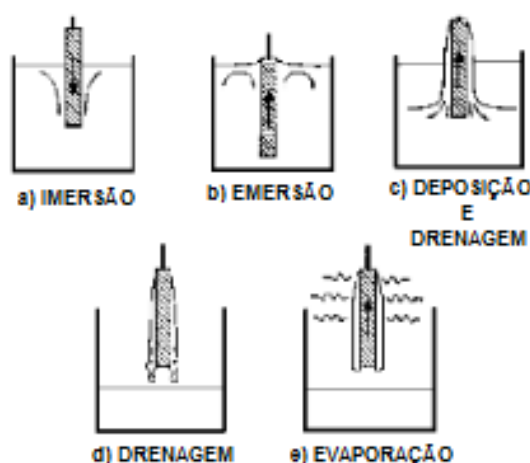


Figura 18: Etapas da técnica *dip-coating*: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Fonte: Adaptada de Luciana[87].

De maneira resumida, na técnica de *spin-coating* o substrato é fixado no sistema *spinning* (base giratória) por meio de bomba de vácuo. Na primeira etapa goteja-se a resina sobre o substrato com ajuda de uma pipeta de bico fino e a resina é esparramada pela superfície do substrato. Este processo é mostrado na Figura 19 [88].

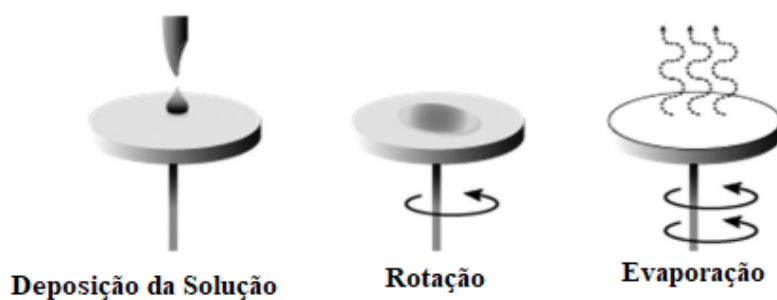


Figura 19: Etapas da técnica Spin-coating: deposição, rotação e evaporação. Fonte: Adaptado de Amokrane [89].

Independentemente de qual seja a técnica de deposição utilizada, após obter a deposição do filme, torna-se necessário realizar um tratamento térmico na amostra, que pode ser executado em duas etapas com o objetivo de eliminar resíduos orgânicos e a formação das fases cristalinas desejadas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, será apresentado o método de obtenção dos filmes finos estudados, junto com uma descrição das diferentes técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades estruturais e microestruturais.

3.1 ETAPAS PARA OBTENÇÃO DOS FILMES FINOS

3.1.1 Método

Dos métodos químicos existentes para síntese, o método de Pechini foi escolhido por ser o mais econômico dentre deles, bem como por ter a possibilidade de se preparar compostos homogêneos e com ótimo controle estequiométrico. Este método de síntese é dividido em diferentes etapas [10], sendo que na primeira etapa ocorre a dissolução dos reagentes, enquanto na segunda etapa o que ocorre é a formação dos quelatos. Nesta etapa, os precursores utilizados

como fonte de íons presentes no composto são dissolvidos na solução formada sob agitação e aquecimento. Após obtida a mistura, se adiciona metanol para reação de esterificação. Essa reação permanece constante até a formação da cadeia polimérica. Todo o processo é realizado sob aquecimento e agitação, embora antes de se colocar o metanol o sistema é resfriado [9]. Na resina formada há compostos como o álcool, ácido acético, poliéster e água, os quais podem ser removidos ao realizar um tratamento térmico. Todas as etapas da síntese são apresentadas na Figura 20.

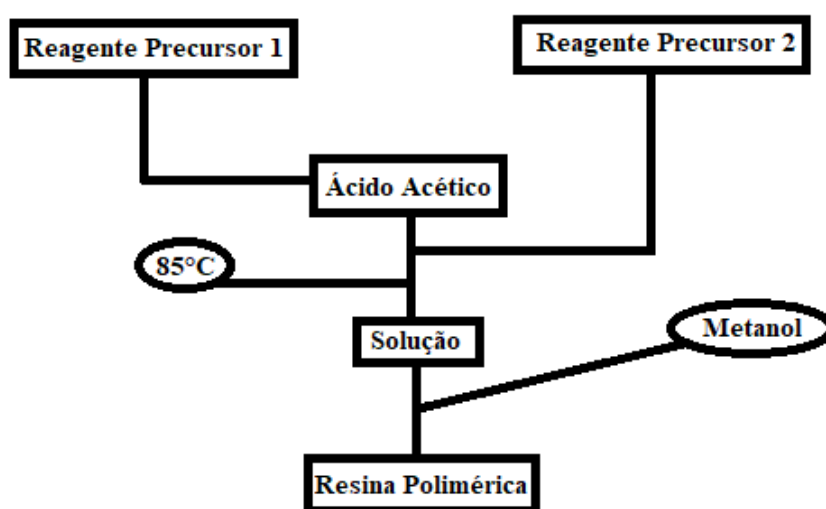


Figura 20: Etapas do método Pechini, utilizado para síntese. Fonte: Autor.

3.1.2 Deposição e Tratamento Térmico

Os filmes finos de PT foram depositados em substratos baseados de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si. A técnica utilizada para deposição foi à técnica de *spin-coating*, passando por cada uma das etapas citadas no capítulo anterior. Logo após cada deposição, as amostras passaram por um processo de secagem a 120 °C, para aderência do filme ao substrato. Posteriormente, foi realizado um pré-tratamento térmico (conhecido como pirólise) em diferentes temperaturas no intervalo de 250–450 °C, para eliminação dos componentes orgânicos e ter maior aderência ao substrato. Durante este processo, se obtém a formação de um filme amorfo. Depois de passado pelos dois processos anteriormente citados, os filmes são levados a um segundo tratamento térmico (processo cristalização) a 700 °C, para conformação da fase desejada [83, 84].

3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

3.2.1 Materiais Utilizados

Os reagentes precursores que foram utilizados para síntese estão descritos na Tabela 1, junto com suas respectivas fórmulas químicas, marcas e purezas dos compostos.

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados

Reagentes	Pureza (%)	Procedência	Fórmula
Acetato de Chumbo IV	95	Aldrich	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$
Isopropóxido de Titânio IV	97	Aldrich	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$
Ácido Acético	P.A.	Aldrich	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
Metanol	99	Aldrich	CH_3OH

As soluções de PbTiO_3 foram depositadas em substratos, e passaram por diferentes tratamentos térmicos. Foram consideradas cinco amostras obtidas com cinco temperaturas de pirólise diferentes (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C). Cada amostra foi identificada de acordo com a nomenclatura indicada na Tabela 2.

Tabela 2: Temperaturas de pirólise e nomenclaturas utilizadas para os filmes finos estudados.

Temperatura (°C)	Nomenclatura
250	PT-2
300	PT-4
350	PT-6
400	PT-8
450	PT-10

3.2.2 Rota da Síntese

A síntese, pelo método de Pechini, foi realizada de acordo com as condições utilizadas nos trabalhos de Assink e Schwartz [90]. Inicialmente foram realizados os cálculos estequiométricos para obtenção das quantidades necessárias de cada reagente, utilizando, para tanto, uma balança analítica de alta precisão (*Shimadzu AUW320*) para efetuar a pesagem dos

reagentes precursores. Depois de concluída a pesagem, seguiu-se as demais etapas do método Pechini (ilustrada no diagrama da Figura 21).

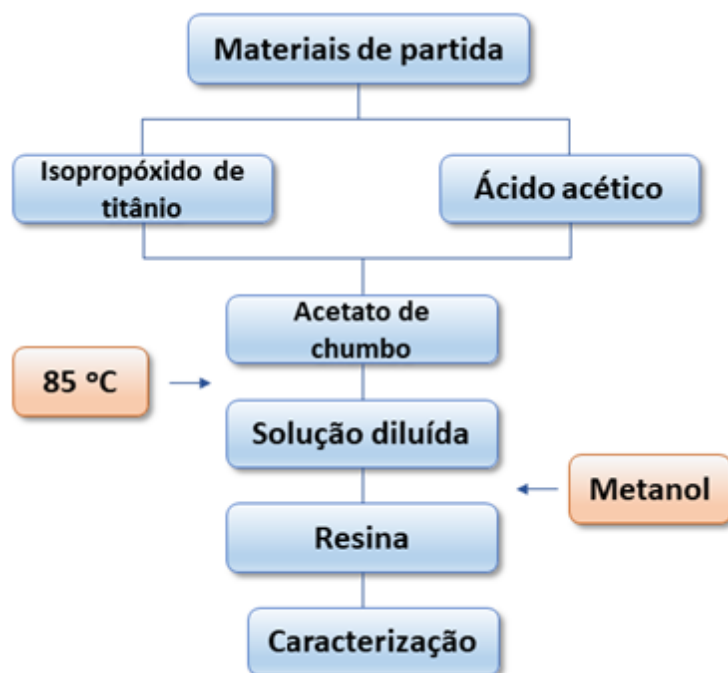


Figura 21: Diagrama ilustrativo das etapas principais da primeira rota de síntese. Fonte: Elaborada pelo autor.

As soluções foram preparadas com o auxílio de um agitador magnético. O isopropóxido de titânio (80% em peso em butanol) foi dissolvido em ácido acético. Logo após, foi adicionado acetato de chumbo (IV) e a solução foi aquecida a 85 °C para dissolver o precursor de chumbo. Após se obter uma dissolução completa, a solução foi resfriada e então foi adicionado metanol, resultando em uma solução de 30 mL e 0,15 M.

3.2.3 Limpeza do Substrato, Deposição e Tratamento Térmico

Antes da deposição, os substratos passaram por um processo de limpeza com sabão neutro adicionado a água deionizada. A solução foi em seguida aquecida e os substratos foram colocados em água deionizada. A água, então, foi fervida, e trocada até todo o sabão ser retirado. Os filmes foram depositados sobre substratos de Pt(111)/Ti/SiO₂/Si pelo processo de *spin-coating*. A velocidade de rotação do equipamento foi de 3000 rpm por 30 segundos. Depois de depositadas as soluções, as amostras foram secadas em estufa a 120 °C durante 5 min. Seguidamente, os filmes passaram pelo processo de pirólise em diferentes temperaturas

(ver Tabela 2), por 30 min para remoção do material orgânico. Para cada filme obtido, as etapas de deposição e pirólise foram repetidas seis vezes antes do processo de cristalização. Após a última deposição, realizou-se o sexto processo de secagem e pirólise e seguidamente, todas as amostras passaram pelo processo de cristalização a 700 °C, durante 1 h. A espessura média dos filmes foi estimada usando um perfilometro Dektak 150-Veeco, com resultados em valores no intervalo de 100 nm (amostra PT-2) a 194 nm (amostra PT-10). Os valores das espessuras dos filmes de acordo com as temperaturas de pirólise são apresentados na Tabela 3 e na Figura 22.

Tabela 3: Espessuras dos filmes obtidos, para as diferentes temperaturas de pirólise.

Amostra	Espessura (nm)
PT-2	57,42
PT-4	167,90
PT-6	176,99
PT-8	159,00

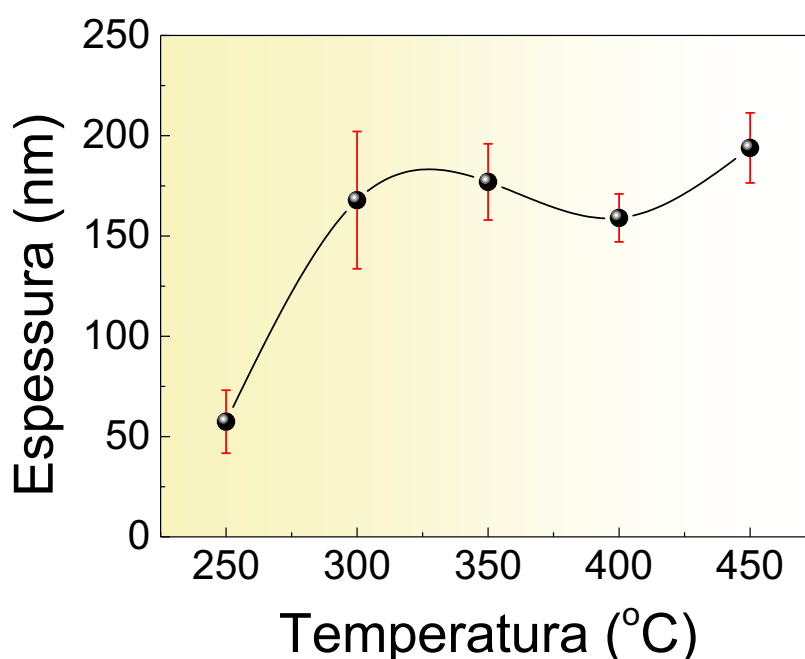


Figura 22: Dependência da espessura dos filmes com a temperatura de pirólise. Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Com o propósito de compreender as propriedades estruturais e microestruturais dos filmes obtidos, foram realizadas algumas caracterizações. Dessa forma, será apresentado a seguir uma breve abordagem das técnicas e métodos empregados neste trabalho, sendo elas: a difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman (ER) e microscopia de força atômica (AFM).

3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Assim como as ondas de rádio e a luz, os raios-X também são classificados como radiação eletromagnética, possuem comprimento de onda na faixa de 0,05 a 0,23 nm. Os raios-X também têm uma dualidade onda-partícula e, portanto, podem ser contados (um por um) com o detector tipo contador de fótons utilizando sua natureza de partícula [91].

Sabe-se que em um cristal real, os elétrons que giram em torno do núcleo de um átomo estão envolvidos com a dispersão de raios-X. Para melhor ilustrar o fenômeno, será utilizada a representação mostrada na Figura 23, onde se assume que dois átomos representando fontes secundárias de raios-X estão presentes nos pontos A e B, e que os raios-X em fase estão incidindo obliquamente a linha AB conectando os dois pontos A e B. Os ângulos entre ABD e ABE são representados pelos símbolos φ_1 e φ_2 , respectivamente [91].

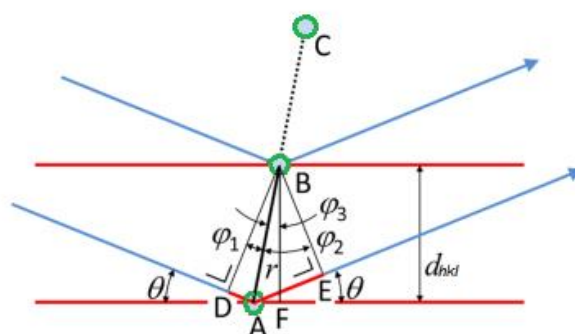


Figura 23: Difração de raios-X. Fonte: Adaptada de Hideo Toraya [91].

A distância entre os dois planos adjacentes é dada pelo espaço interplanar d_{hkl} com os índices especificando os índices de Miller dos planos de rede (h,k,l). Para descrever as posições dos picos do espalhamento de raios-X no espaço angular, é usada a lei de Bragg (Eq. 18), que

inicialmente fora aplicada em 1913 [92,93], onde se demonstra a máxima intensidade para o ângulo θ_B , sendo λ o comprimento de onda do feixe incidido.

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta_B = \lambda \quad (18)$$

A técnica de difração de raios-X permite identificar as fases presentes em uma amostra e determinar sua estrutura cristalina. Os padrões de difração foram obtidos neste trabalho usando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ (1.54056 Å), no intervalo de 2θ de 10–60° com passo de 0.02°, e mantendo θ fixo em 12°. O equipamento utilizado é mostrado na Figura 24.



Figura 24: Difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000.

Os dados obtidos da medida de DRX foram analisados pelo método de refinamento Rietveld [94]. Neste método, o refinamento calcula o difratograma ponto a ponto e é feito com base no método dos mínimos quadrados. O refinamento finaliza quando o difratograma calculado (teórico) é o mais próximo possível do difratograma observado (experimental). Com a finalidade de avaliar a qualidade do refinamento, são calculados alguns parâmetros estatísticos e entre eles os principais são o R_b (R_{Bragg}) e χ^2 . O parâmetro R_b é uma porcentagem obtida em função das intensidades e avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, enquanto χ^2 relaciona os parâmetros R_p e R_{wp} (R_p tem intenção de prever o valor final do refinamento, e R_{wp} indica o quão bom foi o refinamento). Quando o parâmetro R_{wp} alcança valores abaixo dos 20 % e um pouco acima do R_p ($R_{wp} \leq 2 * R_p$), pode-se concluir que o padrão simulado apresentou

aceitavelmente próximo ao padrão observado, a tal ponto que se tomam os valores do padrão simulado como suficientemente próximos dos parâmetros reais da amostra analisada [141]. Quanto mais próximos sejam os valores de R_p e R_{wp} , melhor será o processo de refinamento. Por outro lado, quanto mais próximos R_b e χ^2 forem de 1, maior qualidade terá o refinamento [94–96].

3.3.2 *Espectroscopia Raman*

Em 1928, Chandrasekhara Venkata Raman descobriu o espalhamento Raman, e por este feito ganhou o prêmio Nobel. Ele verificou que se uma substância for iluminada por luz monocromática, o espectro do espalhamento da luz consistirá em uma linha forte com a mesma frequência da iluminação incidente junto com uma linha mais fraca. Essas linhas de frequência mais baixa são chamadas de linhas Stokes, enquanto as outras linhas são chamadas de anti-Stokes [97]. A técnica de espectroscopia Raman é uma ferramenta prática muito importante para a identificação rápida de modos vibracionais em moléculas e minerais. Ela também possui um papel importante no estudo da estrutura molecular [98].

Fisicamente, quando a luz é espalhada de uma molécula (ou cristal), muitos fótons são espalhados elasticamente. Os fótons espalhados possuem a mesma energia (frequência) e, portanto, comprimento de onda similar as dos fótons incidentes. Contudo, uma pequena fração da luz (aproximadamente 1 em 10^7 fótons) é espalhada em uma frequência óptica diferente e, geralmente, mais baixa que a frequência dos fótons incidentes, o qual leva ao processo de dispersão inelástica (o efeito Raman). O espalhamento Raman pode ocorrer com uma mudança vibracional, rotacional ou energia eletrônica de uma molécula. Quando o espalhamento é elástico, o processo é chamado espalhamento Rayleigh. Quando não é elástico, o processo é chamado de espalhamento Raman [97].

Para que exista atividade Raman, é necessário existir uma variação na polarizabilidade (tendência da matéria, quando sujeito a um campo elétrico, de adquirir um momento de dipolo elétrico, proporcional ao campo aplicado), durante a interação. Cada modo de vibração em uma molécula é classificado de acordo com o número (e o tipo) de elementos de simetria que permanecem invariantes durante a vibração [99]. A análise vibracional do sistema pode ser realizada similar a um sistema massa-mola, conforme representado na Figura 25. Dois átomos ligados por meio de uma ligação química irão se comportar similar a duas bolas macroscópicas ligadas por uma mola de massa muito pequena. O sistema atômico microscópico terá um

comportamento semelhante ao do modelo macroscópico, desde que a compressão (ou estiramento) seja pequena. Se mudar a distância entre os átomos (compressão ou estiramento), aparecerão forças que resistem a esta mudança.

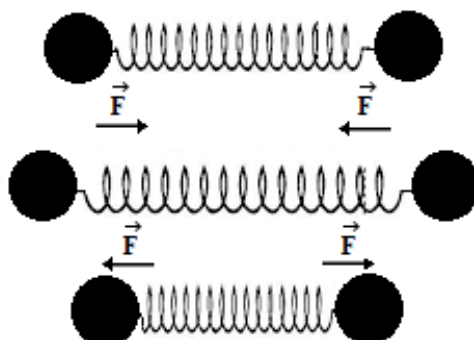


Figura 25: Sistema representativo do modelo massa mola (mola em repouso, alongada e comprimida). Fonte: Autor.

A equação que representa o número de onda (k) em função da frequência (ω) é dada pela equação 19, a partir da dedução da equação da frequência de uma mola,

$$\omega = \sqrt{k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (19)$$

onde é considerado a massa reduzida μ :

$$\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \right) = \frac{1}{\mu} \quad (20)$$

Como $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} = 2\pi\tilde{\nu}$, sendo c a velocidade da luz, ao substituir na equação 19 e utilizando a equação 20, obtêm-se que:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (21)$$

Da equação 21 temos que $\tilde{\nu}$ representa a frequência linear, enquanto k é a constante elástica da mola (mede a rigidez da mola). Neste caso, k mede a força que é necessária para fazer com que a mola sofra uma deformação.

Com finalidade de avaliar a evolução da estrutura cristalina dos filmes finos de PT estudados e analisar a influência da variação de temperatura de pirólise nos espectros dos Raman, foram realizados experimentos de espectroscopia Raman em temperatura ambiente. O equipamento utilizado para obter os espectros Raman foi um espectrômetro de micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR Evolution, conforme mostrado na Figura 26. O laser utilizado para excitar as amostras foi de He-Ne com comprimento de onda $\lambda = 532$ nm. O tempo de aquisição por janela foi de 20 segundos, com 9 repetições por janela, e tendo como grade de difração escolhida de 1800 linhas/mm.



Figura 26: Espectrômetro de micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR Evolution.

Através dos dados obtidos pelo espectro Raman, se consegue retirar algumas informações importantes, que são posição, intensidade e largura à meia altura. A posição de cada pico encontrado, nos informa onde ocorre a vibração, e com isso se pode saber quais elementos estão presentes no material. A largura à meia altura (FWHM) indica a duração do pulso, e com ela é possível saber o grau de cristalinidade do material (se for um pico estreito é cristalino, se for mais alargado, quase indefinido, é amorfo), além de indicar a presença de defeitos no material. A intensidade nos fornece informações da polarizabilidade, e a força da ligação química (quanto mais energia fornecida, mais intenso). A intensidade é dada pela equação 22, onde I_0 é a intensidade do laser incidente, $\tilde{\nu}$ é o número de onda onde a intensidade é medida, I_R é a intensidade medida, α é a polarizabilidade (mede a mudança da direção da nuvem eletrônica) e Q é responsável pela vibração molecular [100, 110].

$$I_R \propto \tilde{\nu}^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2$$

3.3.2.1 Soft Mode

Uma das características fundamentais decorrente da análise das propriedades estruturais por espectroscopia Raman é o comportamento do *soft-mode* (ou modo-mole). O *soft-mode*, de uma forma geral, é um modo polar que “amolece” (cuja frequência e intensidade é fortemente dependente da temperatura) ativando uma transição de fases ferroelétrica-paraelétrica e que apresenta uma frequência complexa que tende a zero para algum vetor de onda específico em uma transição de segunda ordem [101, 102]. No contexto histórico, Raman e Nedungadi parecem ter sido os primeiros pesquisadores a observar um *soft-mode* em uma transição de fases estrutural [102]. A teoria do *soft-mode* foi desenvolvida para tentar explicar as origens e mecanismos das transições de fases em materiais ferroelétricos. Os movimentos atômicos associados com este modo correspondem aos deslocamentos que acompanham as transições de fases. De maneira resumida, este modo é o de mais baixa frequência, relacionado ao deslocamento atômico [101]. Embora a teoria termodinâmica seja uma ferramenta poderosa para descrever a natureza qualitativa das transições de fases, a causa física da transição de fases ferroelétrica é um assunto muito mais complicado [101]. As transições de fases ferroelétricas são geralmente classificadas como do tipo displaciva ou ordem-desordem [103].

Em uma transição do tipo displaciva, o *soft-mode* terá frequência zero na temperatura de transição [103]. Nesta transição todas as células unitárias do material se alinham na mesma direção e o início da polarização ocorre instantaneamente como uma transição de fases de primeira ordem. Se, no entanto, os modos não suavizarem completamente, as células unitárias individuais podem ter polarização finita em diferentes direções estruturalmente permitidas por um curto período de tempo. Esses dipolos individuais interagem eletricamente e, devido a interações de longo e curto alcance, alinham-se em uma polarização homogênea [103].

A transição de fases do tipo ordem-desordem é dito ser de segunda ordem, pois a polarização finita do ferroelétrico aumenta continuamente com a diminuição da temperatura [101]. À medida que a temperatura de um ferroelétrico de ordem-desordem diminui até a T_C , a força das interações dipolo-dipolo de longo alcance aumenta [103]. À medida que mais e mais dipolos individuais se alinham paralelamente uns aos outros, observa-se que a polarização

líquida aumenta continuamente. Costuma-se dizer que uma perovskita ferroelétrica específica não se comporta apenas como transição do tipo ordem-desordem ou deslocamento, mas geralmente possui um pouco de ambos os mecanismos [101-103]. O titanato de chumbo, PbTiO_3 , é um exemplo de ferroelétrico que possui como principal transição a do tipo deslocativo [103].

3.3.3 *Microscopia de Força Atômica - AFM*

A microscopia de força atômica (AFM) é uma ferramenta utilizada para medições diretas de força intermoleculares com caracterização de resolução atômica, que pode ser empregada em um amplo espectro de aplicações como eletrônica, semicondutores, polímeros, biologia e biomateriais, entre outras. Diferente dos métodos microscópicos de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a técnica de AFM fornece recursos e vantagens adicionais nos estudos de superfícies e microestruturas de materiais, fornecendo medições confiáveis na escala nanométrica [104-107]. Uma extensão da imagem de AFM, conhecida como microscopia de modulação de força (FMM), é amplamente utilizada para a caracterização de propriedades mecânicas e em aplicações como alterações na composição da imagem em um material compósito, analisando a homogeneidade do material e detectando contaminantes nos processos de fabricação [108-110].

Os microscópios são ferramentas que nos ajudam a ver o que não se pode ver a olho nu. O AFM usa uma variedade de técnicas para analisar amostras em uma escala abaixo de um nanômetro ($<1 \text{ nm}$) até 1 micrômetro [104-106]. Ele foi inventado para coletar informações “sentindo” uma superfície, da mesma forma que um dedo faz, mas em uma escala muito menor. Ele usa uma sonda minúscula, com uma ponta muito afiada, para detectar pequenas variações de força [111, 112]. Essa ideia simples, mas inteligente, foi inventada no início dos anos 1980, por Binnig, Quate e Gerber, e ganharam um prêmio Nobel logo depois, em 1986.

Um AFM tem três subsistemas que executam separadamente: o de sensoriamento, detecção, e posicionamento [111]. O sensor AFM tem uma ponta pequena e afiada perto da extremidade livre. Quando suficientemente próximo da amostra, a ponta é afetada por forças na superfície da amostra. Isso faz com que a ponta se mova, e a deflexão que ocorre devido as diferenças da superfície é detectada opticamente usando um laser e um fotodetector (um dispositivo que converte a luz em um sinal elétrico). O tipo mais comum de medição AFM é a criação de imagens de variações espaciais em um sinal, especialmente de topografia (altura)

[111, 112]. Neste trabalho, as medidas de AFM foram realizadas nas amostras utilizando o equipamento Shimadzu SPM-9600 Scanning Probe Microscope com modo de operação dinâmica, cuja imagem se apresenta na Figura 27.

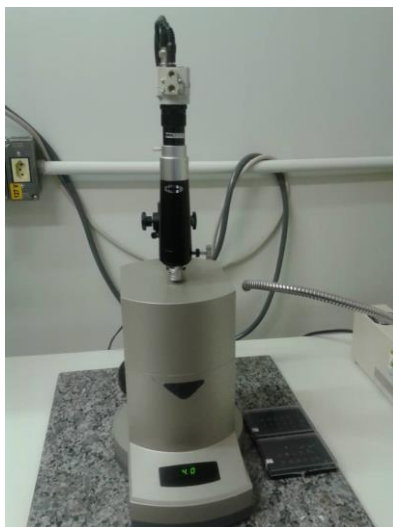


Figura 27: Equipamento Shimadzu SPM-9600 Scanning Microscope.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos, decorrentes das diversas caracterizações, serão apresentados e discutidos neste capítulo. Os primeiros resultados que serão apresentados e discutidos serão os difratogramas de raios-X (DRX). Depois serão apresentados os resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman. Por fim, será discutida a morfologia das amostras, através dos dados oriundos da microscopia de força atômica (AFM).

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Com finalidade de melhor entender os difratogramas obtidos no estudo dos filmes, a Figura 28 apresenta o difratograma padrão do PbTiO_3 (a), obtido segundo a ficha cristalográfica ICSD – 16621 [113], o difratograma da platina (Pt) (b), obtido de acordo com a ficha cristalográfica ICSD – 64923 [114], e por fim o difratograma do silício (Si) (c), obtido a partir da ficha cristalográfica ICSD – 16569 [115].

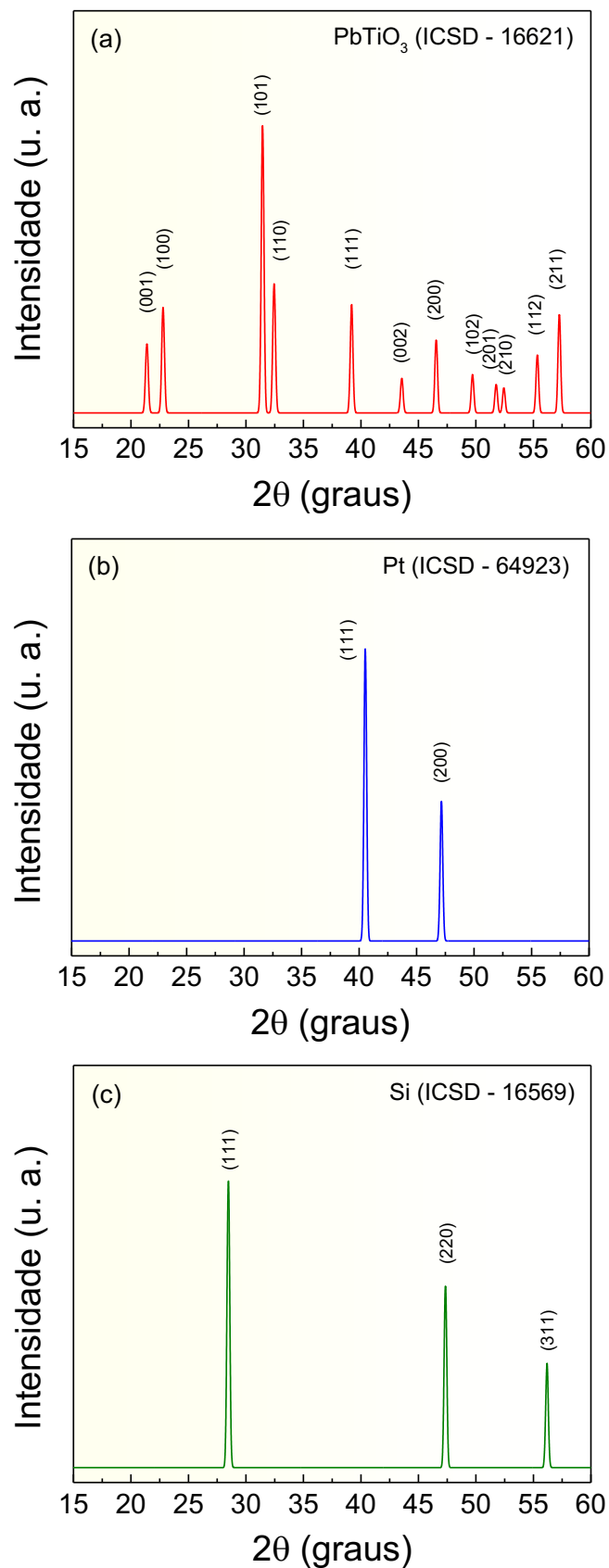


Figura 28: Padrões de difrações teóricos de acordo com fichas cristalográficas ICSD. a) PbTiO_3 (PT), b) platina (Pt) e c) silício (Si). Fonte: Adaptada das fichas cristalográficas ICSD – 64923, ICSD – 16621 e ICSD – 16569.

Após os diferentes tratamentos térmicos, medidas de difração de raios-X foram realizadas nas amostras estudadas, com o intuito de verificar a formação da fase desejada. A Figura 29 mostra os padrões de DRX obtidos à temperatura ambiente para os filmes finos obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise: PT-2 (250 °C), PT-4 (300 °C), PT-6 (350 °C), PT-8 (400 °C) e PT-10 (450 °C).

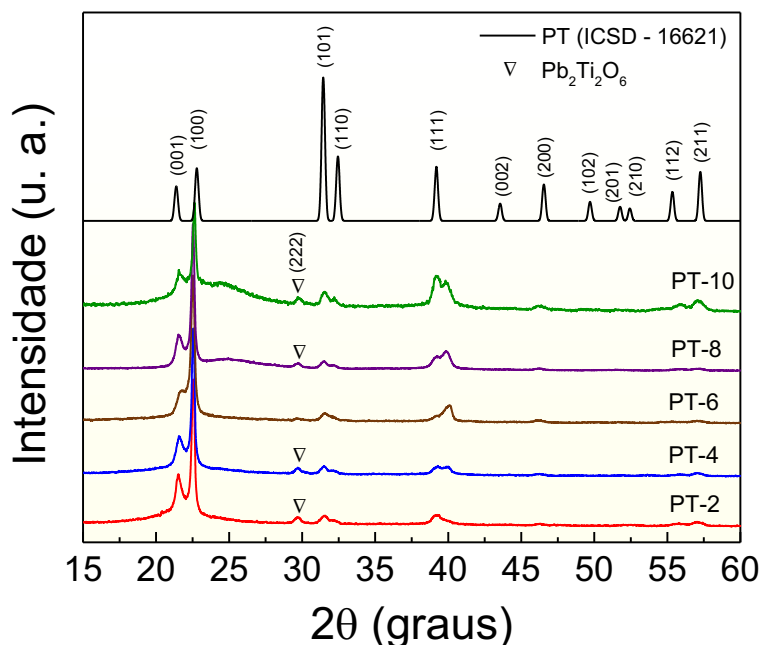


Figura 29: Padrões de difração dos filmes de PT-2, PT-4, PT-6, PT-8 e PT-10 obtidos, junto com o padrão teórico do PbTiO₃ (PT). Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode se observar nos difratogramas a formação da estrutura perovskita característica do PbTiO₃, com o surgimento picos associados à fase ferroelétrica com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$ (ICSD-16621). Os resultados estão em concordância com os estudos reportados na literatura para o sistema PbTiO₃ cerâmico [116]. Isso sugere que todos os filmes finos estudados foram satisfatoriamente cristalizados. Os resultados mostram, no entanto, a presença de um pico adicional em torno de 29.5°, correspondente à reflexão (222), revelando traços de uma fase pirocloro com estrutura Pb₂Ti₂O₆ (grupo espacial $Fd3m$), para todos os filmes analisados [117]. Essa fase secundária indesejada, entretanto, mostra-se mais evidente para os filmes produzidos nas temperaturas de pirólise de 250 °C, 300 °C e 450 °C, mostrando menor contribuição para o filme produzido na temperatura de pirólise de 350 °C. Este resultado revela a forte influência das condições de síntese na estrutura cristalina dos filmes de PbTiO₃ analisados. Por outro lado, uma forte contribuição do substrato também pode ser observada a

partir da reflexão obtida no valor de 2θ em torno de 40° , sendo este pico atribuído à platina (Pt). Além disso, os resultados revelaram que o filme pirolisado a 450°C parece ter os picos na região de 21° – 24° , para as reflexões (001) e (100), com menor intensidade, em relação aos observados para as demais amostras. No entanto, a pirólise realizada a 450°C , contribuiu para a formação de picos com maior intensidade para as demais reflexões.

A partir dos dados obtidos nas medidas de difração de raios-X, foram realizados os refinamentos estruturais para cada amostra, utilizando do método Rietveld, com a finalidade de melhor entender suas propriedades estruturais. O refinamento foi realizado por meio do programa GSAS [118, 119], utilizando os dados estruturais do sistema PbTiO_3 padrão (carta cristalográfica ICSD-16621), da platina (Pt) padrão (carta cristalográfica ICSD-64923) e do silício (Si) padrão (carta cristalográfica ICSD-16569). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 30 para cada amostra: (a) amostra PT-2 para 250°C , (b) amostra PT-4 para 300°C , (c) amostra PT-6 para 350°C , (d) amostra PT-8 para 400°C , e (e) amostra PT-10 para 450°C . Os dados experimentais são representados por símbolos (círculos), enquanto as linhas contínuas de cor vermelha correspondem ao padrão de difração teórico, calculado mediante o método de Rietveld. As linhas de cor azul representam a diferença entre os dados experimentais e os teóricos, e as barras verticais representam as reflexões de Bragg.

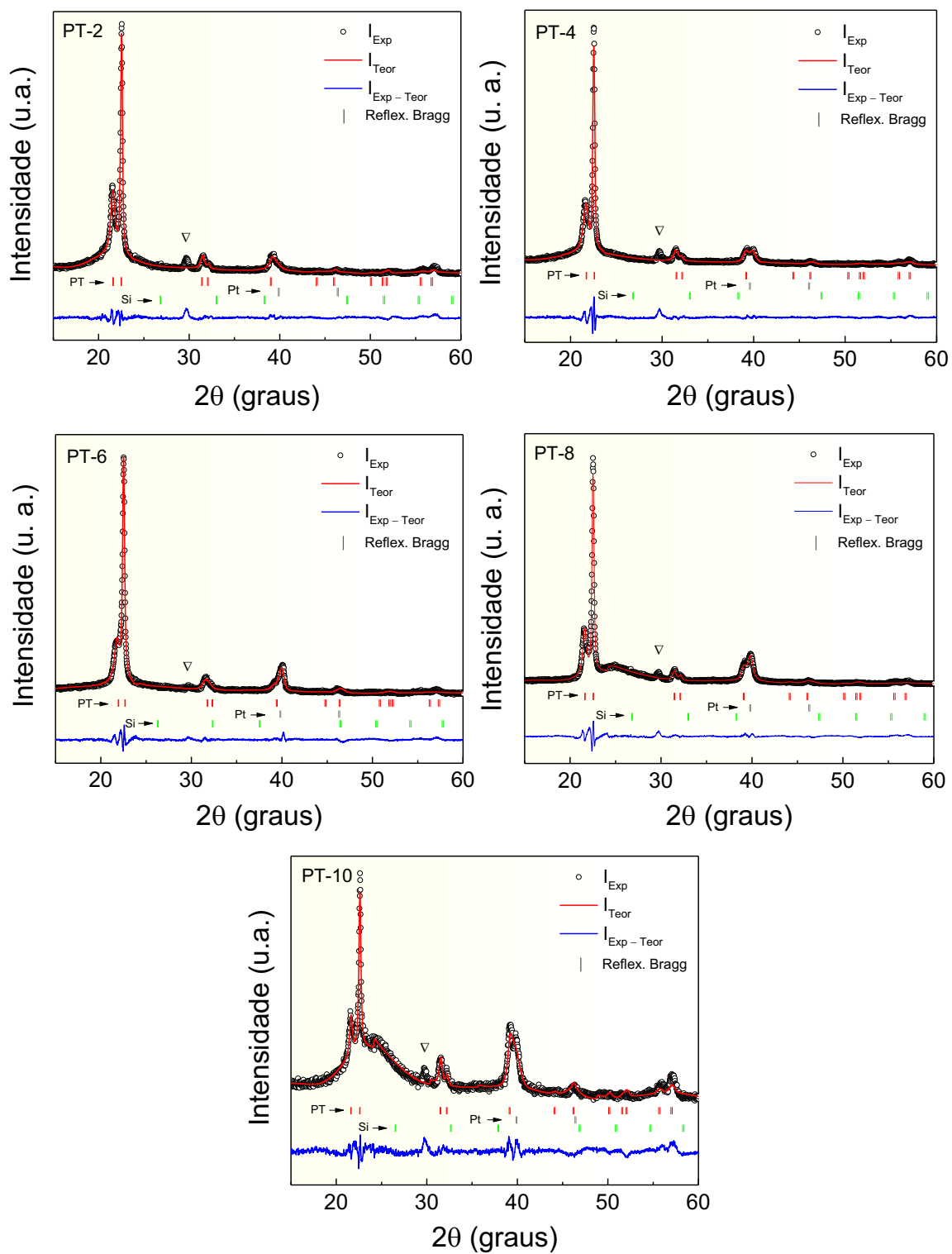


Figura 30: Padrões de difração refinados pelo software GSAS, dos filmes finos de PT-2, PT-4, PT-6, PT-8 e PT-10 obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C, respectivamente). Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode observar na Figura 30, os resultados dos refinamentos realizados através do método de Rietveld se mostraram de bom ajuste dos dados experimentais com os dados teóricos. Tais resultados são confirmados com os parâmetros obtidos do refinamento (R_{wp} , R_p , R_b e χ^2), que caracterizam a qualidade do processo de ajuste, e são apresentados na Tabela 4, junto com os parâmetros de rede (a , b , c) e volume (V). Valores de χ^2 inferiores a 3 são esperados para um processo de refinamento bem-sucedido, o que confirma a qualidade dos refinamentos estruturais obtidos para os filmes finos estudados.

Tabela 4: Resultados dos refinamentos realizados pelo método de Rietveld para todos os filmes finos estudados.

Amostras	Parâmetros estruturais			Parâmetros do refinamento			
	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_b (%)	χ^2
PT-2	3,944(0)	4,105(5)	63,86	11,86	8,38	0,72	2,90
PT-4	3,927(9)	4,082(9)	62,99	11,16	8,21	0,80	2,62
PT-6	3,913(9)	4,043(2)	61,93	11,48	8,44	0,81	2,59
PT-8	3,936(1)	4,099(9)	63,52	11,17	8,43	0,74	3,05
PT-10	3,926(6)	4,102(8)	63,26	11,49	8,64	0,85	2,45

Por outro lado, os valores obtidos para os parâmetros de rede e volume da célula unitária, a partir do refinamento estrutural, revelam uma ligeira mudança nos valores de a e c , para as diferentes amostras, com uma tendência de diminuição no volume da célula unitária, ao aumentar a temperatura de pirólise de 250 °C (amostra PT-2) para 450 °C (amostra PT-10). Para melhor análise das características estruturais, as Figuras 31(a) e (b) mostram uma expansão nos padrões de difração em torno de 22° e 40°, respectivamente, juntamente com o padrão teórico do PT (ICSD-16621). Com finalidade de avaliar a variação do volume, em função das diferentes temperaturas de pirólise, foi plotado um gráfico do volume da célula unitária em função das temperaturas de pirólise (T_p) utilizadas para os filmes de PT. O resultado é mostrado na Figura 32(a), na qual é possível observar que, para todos os casos os valores dos volumes obtidos foram inferiores ao volume da célula unitária do PT-2, mantendo-se uma tendência de diminuição do volume ao aumentar a temperatura de pirólise. Porém essa tendência é quebrada para temperaturas de pirólise maiores que 350 °C.

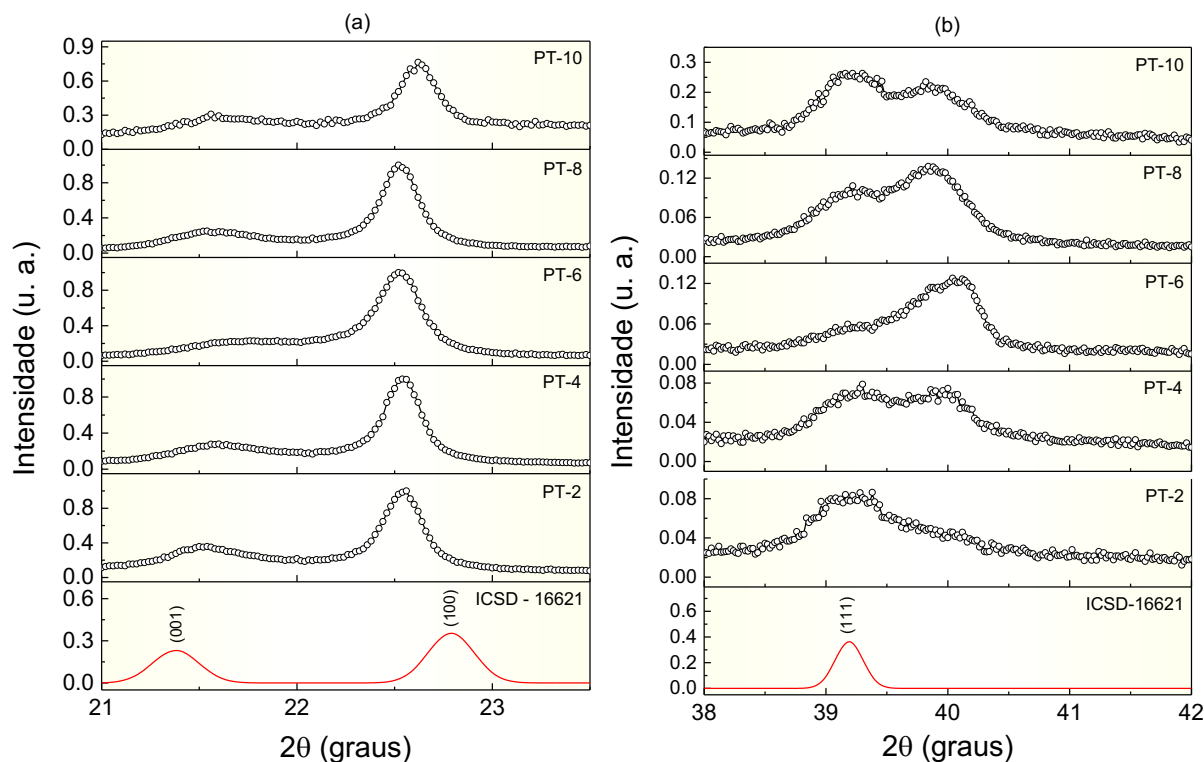


Figura 31: Perfis de difração em torno de: (a) 22°, para as reflexões (001) e (100), e (b) 40°, para a reflexão (111).

Os resultados mostrados na Figura 31(a) revelam uma tendência evidente de orientação na família de planos cristalográficos (h00), o que sugere uma deformação mecânica da célula unitária ao longo do eixo “a” nos filmes estudados. De fato, uma análise realizada com mais detalhe na faixa de $21^\circ < 2\theta < 23,5^\circ$ revela um leve deslocamento da reflexão (100) para ângulos mais altos com o aumento da temperatura pirólise (até 350°C), o que sugere uma diminuição do volume da célula unitária; esta tendência muda, porém, e ocorre o deslocamento para ângulos mais baixos com o aumento da temperatura de pirólise (de 350°C para 400°C), o que sugere um aumento no volume da célula unitária, e novamente a tendência retorna como a inicial com o deslocamento da reflexão para ângulos mais altos (de 400°C para 450°C), o que sugere uma diminuição do volume da célula unitária, como esperado pela Lei de Bragg [120]. Observa-se, portanto, que os resultados obtidos para o deslocamento da reflexão (100) estão em concordância com a variação do volume da célula unitária.

Por outro lado, a Figura 31(b) mostra a evolução da reflexão (111) com o aumento da temperatura de pirólise. Uma análise detalhada revela que, os ângulos 2θ para as temperaturas de pirólise até 400°C têm um comportamento similar aos ângulos na faixa de 21° a 23,5°. Esta tendência muda, no entanto, de 400 °C para 450 °C. Para todos os casos analisados, o valor de

2 θ mostra-se maior para os filmes finos em relação ao monocristal de PT, o que sugere uma diminuição no volume da célula unitária. Foi realizado também o cálculo do fator de tetragonalidade (c/a) das amostras para melhor compreender o que ocorre com a célula unitária do sistema. Os resultados são reportados na Tabela 5, e mostrados na Figura 32(b).

Tabela 5: Análise do fator de tetragonalidade a partir dos refinamentos

Amostras	c/a
PT-2	1,040(9)
PT-4	1,039(4)
PT-6	1,033(0)
PT-8	1,041(6)
PT-10	1,044(8)

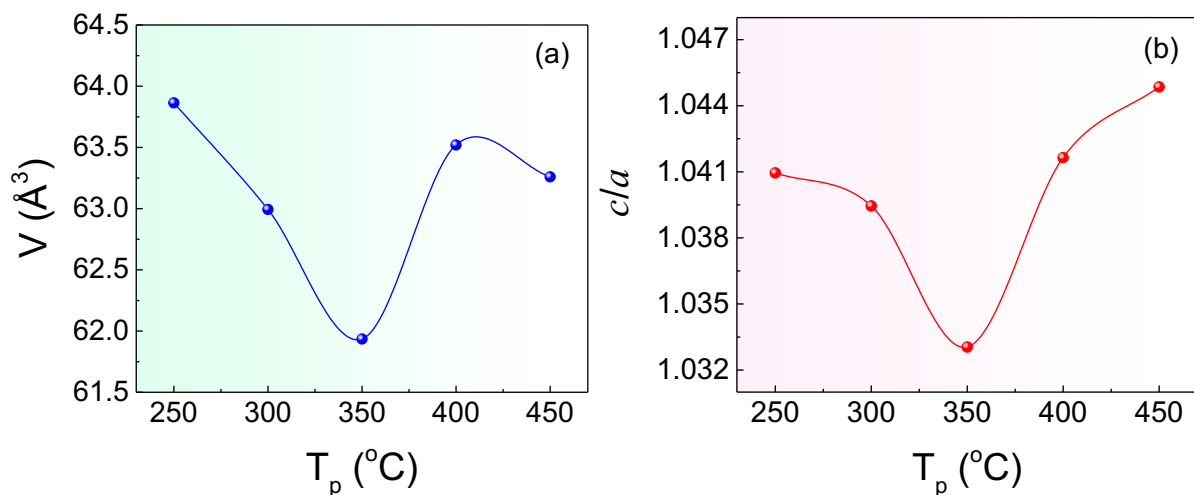


Figura 32: Análise do comportamento do volume (V) (a) e do fator de tetragonalidade (c/a) (b) dos filmes finos estudados, em função da temperatura de pirólise (T_p).

Como se pode observar da Figura 32(b), obteve-se uma ligeira diminuição de c/a com o aumento da temperatura de pirólise (até 350 $^\circ\text{C}$), revelando assim que o tratamento térmico atua a favor de um aumento da simetria do cristal, enquanto é observado um ligeiro aumento de c/a com o aumento da temperatura de pirólise (de 350 $^\circ\text{C}$ para 450 $^\circ\text{C}$). A partir deste resultado, espera-se uma diminuição (até 350 $^\circ\text{C}$) e um aumento (para temperaturas acima de 350 $^\circ$) da polarização do sistema. Este resultado está de acordo com os processos de

cristalização discutidos anteriormente em função da temperatura de pirólise, onde as melhores cristalizações foram observadas nos filmes pirolisados a 250 °C e 450 °C.

É importante salientar que os fatores de tetragonalidade obtidos para os filmes estudados são inferiores aos relatados na literatura para o monocristal de PbTiO_3 ($\sim 1,06$) [121], sendo neste caso os melhores valores observados para as amostras PT-8 e PT-10, o que pode ser atribuído a efeitos mecânicos adicionais relacionados à interface filmes/substrato [77]. De fato, vários trabalhos têm sido focados na influência dos efeitos da interface filme/substrato nos fenômenos anormais observados em filmes finos ferroelétricos [77, 117]. Tem sido relatado na literatura que uma tensão mecânica apresentada na interface filme/substrato, promovida pelos diferentes coeficientes de expansão térmica entre as superfícies do filme e do substrato, também pode desempenhar um papel importante para o aumento da microdeformação local estrutural, levando assim a defeitos cristalográficos [77, 134]. Tal efeito parece ser fortemente afetado pelas condições de síntese nos filmes finos estudados. A observação deste efeito poderá ser melhor compreendida, no entanto, a partir da análise estrutural por espectroscopia Raman.

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para um estudo complementar das propriedades estruturais foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman. Esta técnica possibilitará avaliar como os modos de vibração dos filmes finos variam com a mudança de temperatura de pirólise. Os espectros Raman para os filmes de PT foram obtidos em temperatura ambiente e estão mostrados na Figura 33. Os resultados obtidos estão de acordo com o relatado na literatura para o sistema ferroelétrico PbTiO_3 com simetria tetragonal (grupo espacial $P4mm$) [123–125] e, portanto, confirmam a formação dos modos ativos Raman esperados para a estrutura perovskita PT nos filmes estudados.

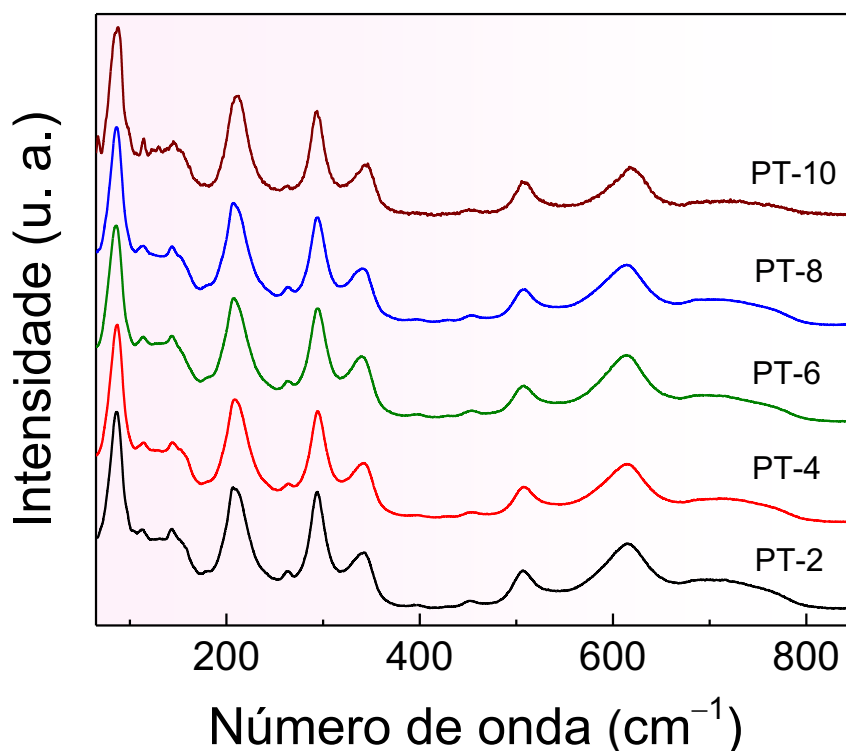


Figura 33: Espectros Raman para as amostras de PT obtidas com diferentes temperaturas de pirólise. Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme relatado para outros ferroelétricos do tipo perovskita baseados em PbTiO_3 [123], as bandas Raman observadas nas regiões $30\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ são dominadas pelas vibrações dos cátions do sítio A; nas regiões de $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ as bandas são dominadas pelas vibrações dos cátions do sítio A e BO_3 , enquanto as bandas observadas nas regiões de $200\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ são dominadas pelas vibrações de cátions do sítio B descentralizados. As bandas observadas para números de onda na faixa de $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ são comumente atribuídas a vibrações internas da unidade octaédrica BO_6 [123].

Para uma melhor identificação dos modos ativos Raman observados, os espectros foram ajustados de acordo com um modelo teórico previamente relatado por Buixaderas e colaboradores [122], que se baseia na análise da localização dos máximos de curvatura em regiões espectrais côncavas (CMCD) dos espectros Raman registrados. Os resultados dos espectros Raman ajustados são mostrados na Figura 34, onde o símbolo (círculos abertos) e as linhas contínuas (vermelhas) representam, respectivamente, os perfis experimentais (observados) e ajustados (teóricos) dos espectros Raman. Os picos de deconvolução (componentes Lorentzianas) individuais são mostrados por linhas verdes.

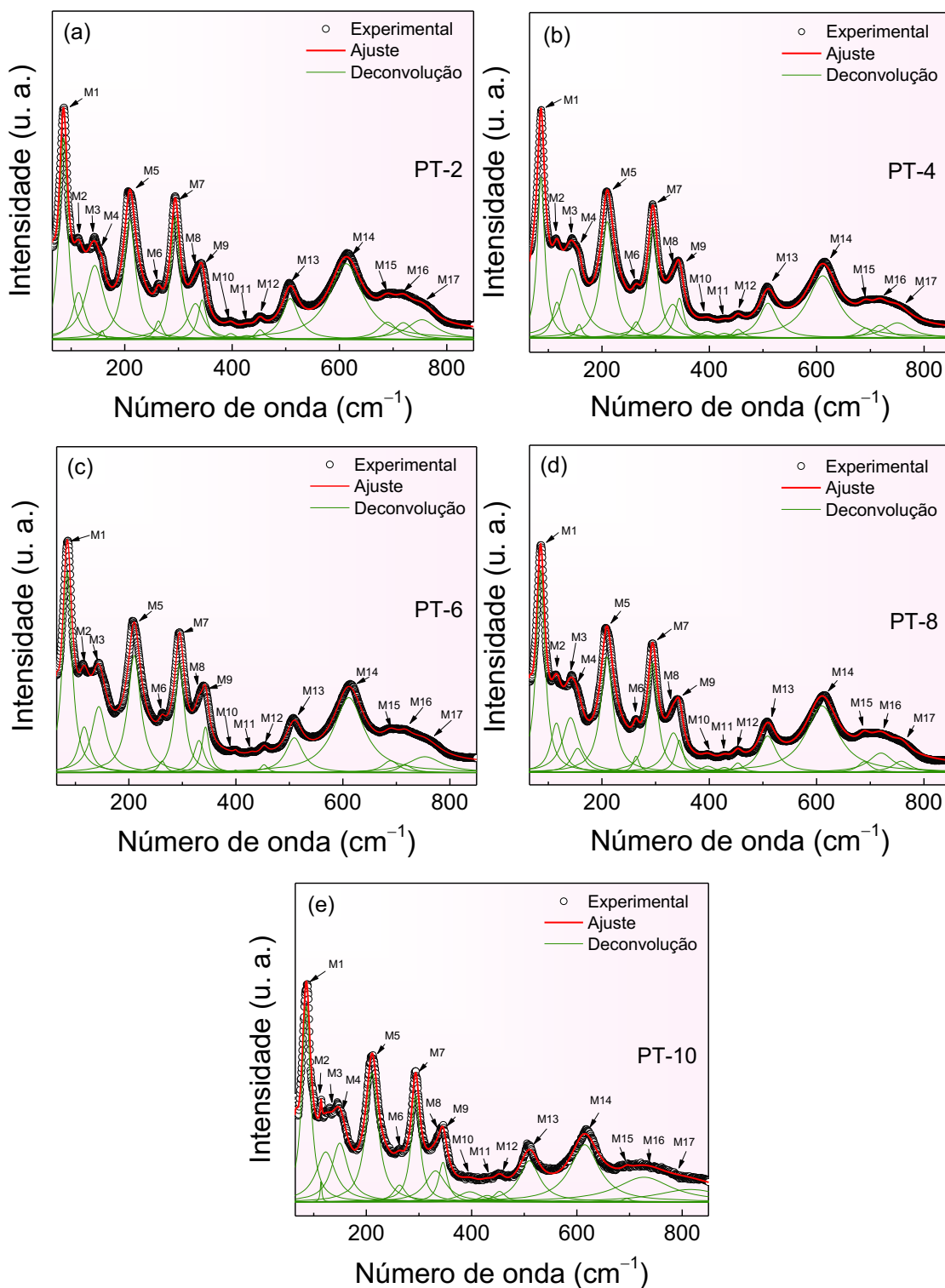


Figura 34: Deconvolução dos espectros Raman para as amostras estudadas: a) PT-2 (pirólise a 250 °C); b) PT-4 (pirólise a 300 °C); c) PT-6 (pirólise a 350 °C); d) PT-8 (pirólise a 400 °C), e e) PT-10 (pirólise a 450 °C).

A Tabela 6 mostra os números de onda (cm^{-1}) das posições dos picos Raman, bem como as atribuições dos modos para as temperaturas de pirólise analisadas, obtidas a partir dos ajustes

realizados. A Figura 35 mostra os espectros Raman com as atribuições dos modos reportados na Tabela 6. As atribuições de simetria dos modos vibracionais foram consideradas de acordo com o relatado na literatura para o PbTiO_3 cerâmico à temperatura ambiente [123-125].

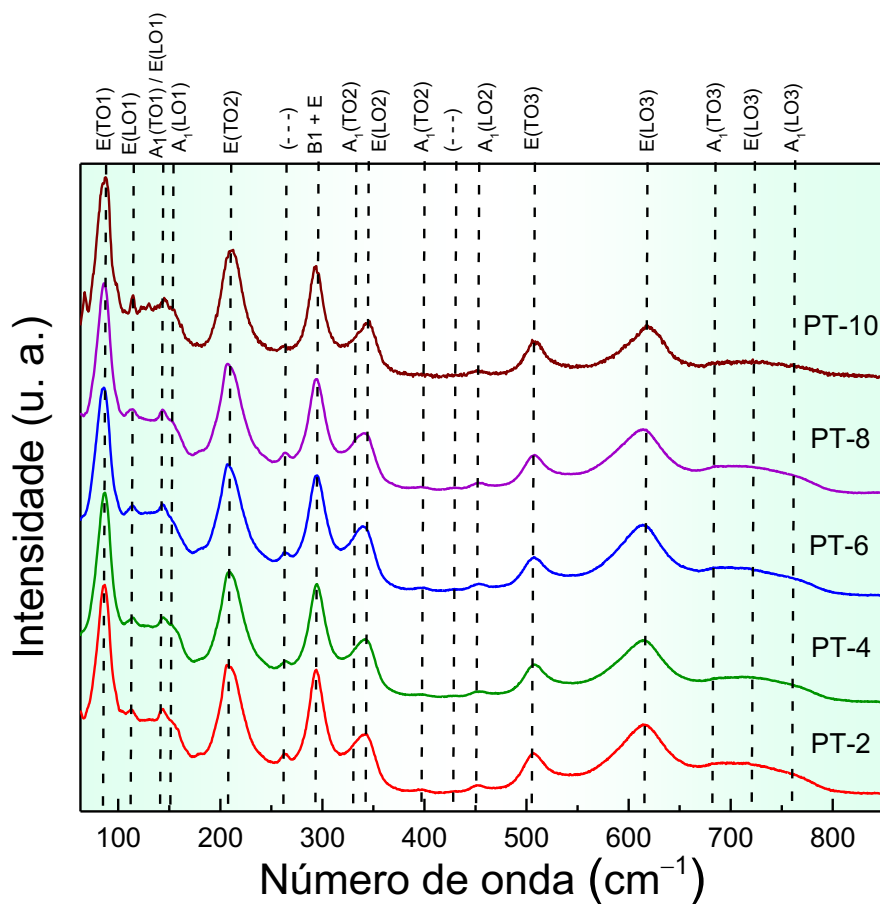


Figura 35: Espectros Raman para as amostras de PT obtidas com diferentes temperaturas de pirólise e identificadas com seus respectivos modos de vibrações. Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6: Valores dos números de onda dos espectros Raman e dos modos de vibração (MV) correspondentes para os filmes estudados.

Modos	Número de onda (cm ⁻¹)					MV
	250 °C	300°C	350°C	400°C	450 °C	
M ₁	85.8	86.3	84.8	85.7	85.9	E(TO1)
M ₂	113.9	116.1	116.5	115.2	113.9	E(LO1)
M ₃	144.1	143.7	143.7	141.4	122.9	A ₁ (TO1) [*] / E(LO1) ^{**}
M ₄	157.7	157.4	--	154.7	149.6	A ₁ (LO1)
M ₅	209.4	209.7	210.0	209.1	211.0	E(TO2)
M ₆	262.8	263.7	262.1	263.5	263.1	–
M ₇	294.0	294.7	294.8	294.4	293.6	B ₁ + E
M ₈	331.7	331.7	331.1	333.3	331.4	A ₁ (TO2)
M ₉	344.2	344.2	343.2	344.3	345.7	E(LO2)
M ₁₀	397.4	396.9	399.4	397.3	396.4	A ₁ (TO2)
M ₁₁	426.9	427.7	429.5	428.2	429.7	–
M ₁₂	451.9	453.4	452.7	453.3	453.1	A ₁ (LO2)
M ₁₃	508.3	509.3	509.1	508.8	509.7	E(TO3)
M ₁₄	612.6	611.2	611.2	609.9	614.7	E(LO3)
M ₁₅	689.7	690.8	689.2	688.8	694.8	A ₁ (TO3)
M ₁₆	719.1	717.7	716.3	720.0	727.4	E(LO3)
M ₁₇	754.6	750.3	753.1	757.9	815.5	A ₁ (LO3)

Conforme mostrado na Figura 35, os resultados dos espectros Raman apresentam a maioria dos modos de fônons permitidos na fase tetragonal, E(TO1), E(LO1), A₁(TO1),

E(TO2), B₁+E, A₁(TO2), E(LO2), E(TO3), A₁(TO3) e E(LO3). No entanto, nenhuma mudança significativa na posição pode ser observada entre eles. Para uma análise complementar, na Tabela 7 são reportados os valores obtidos, a partir do ajuste, para a largura à meia altura (do inglês Full Width at Half Maximum – FWHM), das bandas encontradas.

Tabela 7: Valores da largura à meia altura para as bandas encontradas para cada amostra obtida nas diferentes temperaturas de pirólise.

Modos	Largura à meia altura (FWHM)				
	250 °C	300°C	350°C	400°C	450 °C
M ₁	18.9	16.4	20.9	19.4	19.4
M ₂	27.0	21.0	25.8	26.2	3.8
M ₃	41.9	43.0	34.1	36.5	44.9
M ₄	8.5	13.0	--	28.7	37.4
M ₅	26.8	27.9	29.3	27.8	28.3
M ₆	16.7	20.5	15.6	14.0	27.5
M ₇	20.9	22.1	21.8	22.0	20.0
M ₈	35.3	37.9	23.3	34.2	47.3
M ₉	18.9	20.0	16.5	17.6	20.3
M ₁₀	22.9	33.1	7.1	30.0	52.0
M ₁₁	27.1	31.7	14.1	26.3	36.0
M ₁₂	19.9	22.2	16.3	20.9	26.3
M ₁₃	37.4	39.7	38.9	38.9	47.5
M ₁₄	75.7	69.6	69.1	72.3	67.3
M ₁₅	42.5	30.8	36.8	28.3	17.5
M ₁₆	42.4	38.2	30.7	55.4	--
M ₁₇	66.7	60.6	78.0	40.3	--

As vibrações de frequências mais baixas, E(TO1) e A₁(TO1), são conhecidas como *soft-mode* (modo mole) [126]. O modo E(TO1) tem sido relacionado com o *soft-mode* ativo para o sistema PbTiO₃ [127], que de fato revela tem a maior intensidade Raman, como pode ser visto na Figura 36. Do ponto de vista fenomenológico, está bem estabelecido que a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica se origina de uma instabilidade na dinâmica da rede (ou fônons polares) [128, 129]; ou seja, a estrutura cristalina torna-se instável em uma vibração específica

da rede transversal (o *soft-mode*) no qual a frequência diminui à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de Curie (T_C) [130]. O comportamento observado para o modo E(TO1) obtido para os filmes estudados revela ter valores de número de onda menores do que o relatado na literatura para o PbTiO_3 monocristalino ($\sim 89 \text{ cm}^{-1}$) [125]. Este fenômeno tem sido atribuído na literatura ao efeito da pressão hidrostática externa [131], que reflete diretamente na tensão residual dos filmes [132]. A Figura 36 mostra os espectros Raman do modo mole E(TO1) em diferentes temperaturas de pirólise (Figura 36(a)), e a respectiva dependência com a temperatura de pirólise da posição do modo de frequência mais baixa E(TO1) e a largura à meia altura (Figura 36(b), superior). O comportamento da tensão residual em função da temperatura de pirólise nos filmes pode também ser visto na Figura 36(b) (inferior).

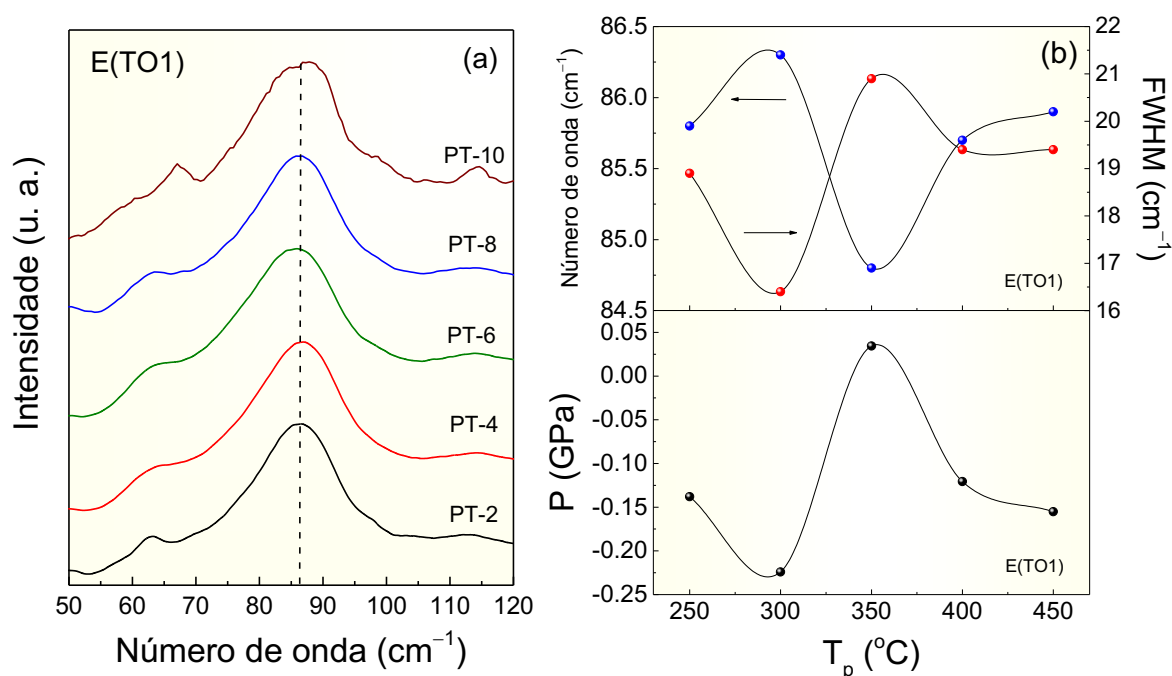


Figura 36: (a) Espectros Raman do modo E(TO1) em diferentes temperaturas de pirólise. (b) FWHM e deslocamento Raman para o modo E(TO1), e estresse residual (ν) abaixo.

O estresse residual (P) foi obtido a partir da Eq. (23), onde $\partial\nu/\partial P = -5,8 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ representa o coeficiente de pressão e $\nu_0 = 85 \text{ cm}^{-1}$ é a frequência do modo mole à temperatura ambiente e pressão zero [122, 133].

$$\nu = \nu_0 + \frac{\partial\nu}{\partial P} \cdot P \quad (23)$$

Os resultados revelam a presença de tensão residual em todos os filmes, e torna-se evidente que as diferentes temperaturas de pirólise afetam essa tensão. No intervalo de 350–400 °C, a alteração do valor da tensão é mais visível.

Uma análise nas Figuras 34 à 36 também revela que a intensidade dos modos Raman para os filmes de PT pirolisados com maiores temperaturas parece ser menor do que aqueles observados para o filme tratado termicamente a 250 °C. Este comportamento pode estar diretamente relacionado a uma mudança na polarizabilidade das ligações A–O e B–O envolvidas nas células unitárias tetragonais para os filmes estudados, e sugere uma orientação cristalina preferencial para a amostra pirolisada a 250 °C. Por outro lado, os modos que aparecem na região espectral de 200–350 cm^{-1} mostram uma mudança para números de onda Raman mais altos à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, o que pode ser um indicativo de que o comprimento da ligação dos átomos do sítio B e o oxigênio (O) mostra-se menor para as amostras pirolisadas a altas temperaturas, tornando assim mais forte a força de interação da ligação Ti–O (equação 21). As características estruturais obtidas por espectroscopia Raman parecem, portanto, estar em correspondência com os resultados observados a partir de medidas de DRX.

De acordo com dados reportados da literatura [123], dois modos adicionais observados nas amostras estudadas, denominados de M6 e M11 na Figura 35 e Tabela 6, ainda não foram identificados. Acredita-se, no entanto, que tais modos adicionais não identificados possam estar relacionados à presença da fase de pirocloro previamente detectada pelas medidas de difração de raios-X. De fato, a presença de modos Raman adicionais nas mesmas regiões de número de onda também foi relatada na literatura para pós de PbTiO_3 produzidos por sol-gel, e essas bandas foram interpretadas como uma contribuição das fases secundárias de pirocloro [135]. Portanto, mais análises são necessárias para investigar melhor essa questão.

4.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM

No intuito de investigar as propriedades microestruturais dos filmes finos de PbTiO_3 nas diferentes temperaturas de pirólise, foram realizadas medidas de microscopia de força atômica (AFM), cujas imagens são mostradas nas Figuras 37(a), topografia, e (b) para a fase. Todos os dados obtidos foram processados usando o software Gwyddion [136], e em seguida foram criadas imagens em duas e três dimensões, nas proporções de 1,5x1,5 μm .

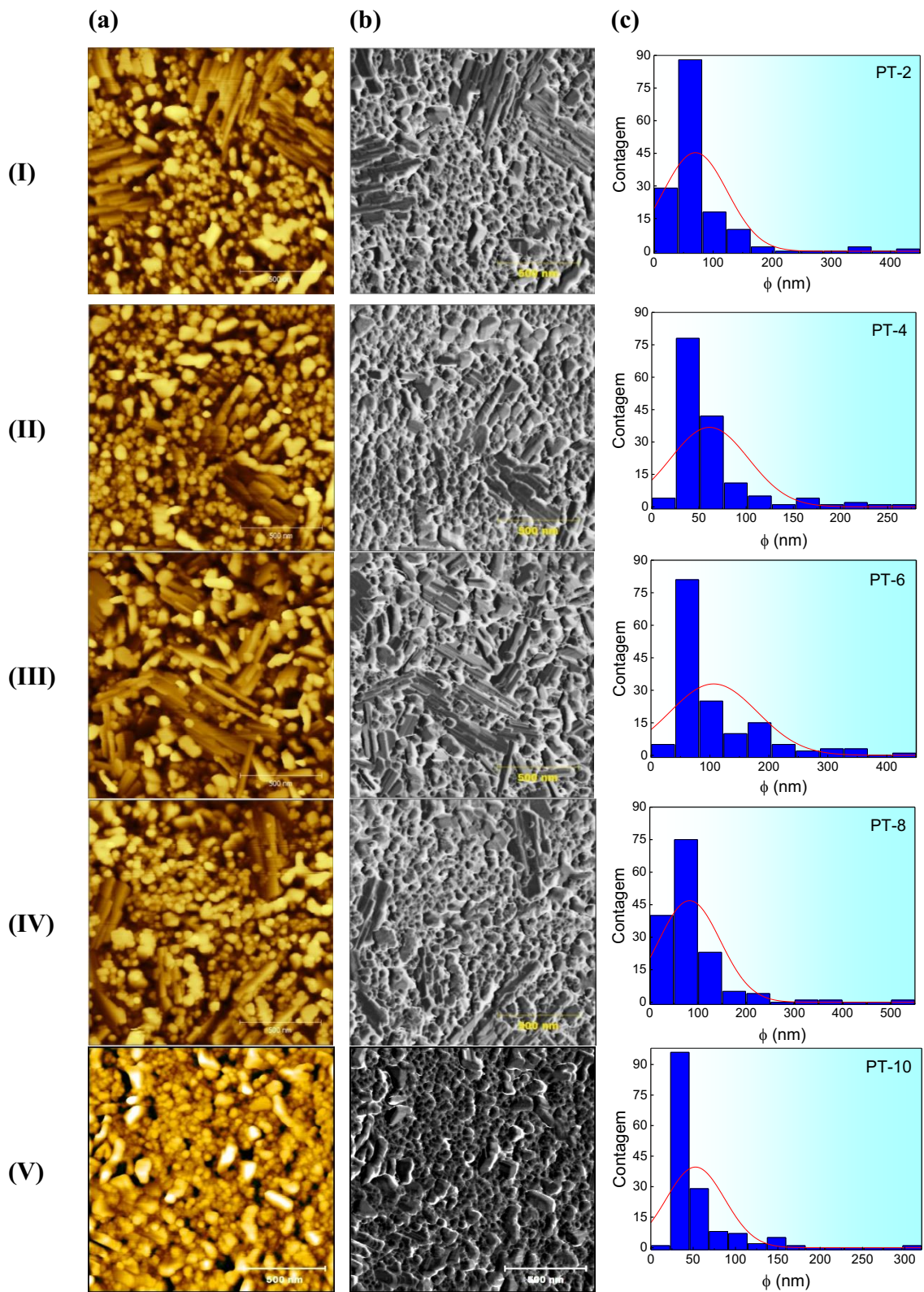


Figura 37: Imagens de AFM topográficas (a) e de fase (b), nas temperaturas de pirólises de 250 °C (I), 300 °C (II), 350 °C (III), 400 °C (IV) e 450 °C (V). A figura (c) apresenta as distribuições do tamanho de grão (ϕ), onde as linhas vermelhas representam os ajustes com uma função Gaussiana.

Através das micrografias obtidas, e usando o programa ImageJ [137], foi calculado o tamanho médio de grão (ϕ) para cada composição. Os dados são apresentados na Figura 37(c), junto com a distribuição de tamanho de grão (ϕ), e também são reportados na Tabela 8.

Tabela 8: Tamanho médio de grão para os filmes finos estudados

Amostra	ϕ (nm)
PT-2	74
PT-4	61
PT-6	106
PT-8	80
PT-10	52

Independentemente da temperatura de pirólise, observa-se uma superfície nanoestruturada densa e livre de rachaduras para todos os filmes finos analisados. No entanto, como pode ser visto nas Figuras 37(a) e (b), grãos alongados irregulares são observados nos filmes tratados termicamente a 250 °C, 350 °C e 400°C, com comprimentos variando de 22 nm a 500 nm, resultando em um tamanho médio de grão (ϕ) em torno de 74 nm, 106 nm e 80 nm, respectivamente. O filme obtido a 300 °C apresenta tamanho médio de grão em torno de 61 nm, enquanto o filme pirolisado a 450 °C mostra um tamanho médio de grão cerca de 52 nm. Observa-se, portanto, que o tamanho de grão não possui um padrão monótono, com o aumento gradual da temperatura de pirólise. De fato, ϕ diminui de 250 °C para 300 °C e logo aumenta de 300 °C para 350 °C, diminuindo novamente de 350 °C a 450 °C. Este resultado é acompanhado pela mudança proporcional do volume da célula unitária e pela mudança proporcional do fator de tetragonalidade, previamente analisados por DRX nas amostras estudadas.

O comportamento anormal observado na morfologia dos grãos (alongamento irregular) pode ser atribuído aos efeitos mecânicos relacionados à interface filmes/substrato, que levam a um crescimento de grão anisotrópico, sendo esse mecanismo fortemente afetado pela temperatura de pirólise. Pode-se observar, portanto, pelos resultados do AFM, que o aumento da temperatura de pirólise promoveu uma diminuição no tamanho de grão médio de 74 nm até 52 nm, o que pode ser um benefício real para a aplicação dos filmes estudados em nanoescala

para dispositivos eletrônicos avançados. Observações semelhantes foram relatadas na literatura, mostrando uma redução no tamanho de grão com o aumento da temperatura do tratamento térmico [138–140], sendo a mais aceita atribuída ao aumento da densidade de nucleação e crescimento, que suprime os efeitos de calcinação de nanopartículas de pó [139]. Por outro lado, tal supressão no tamanho de grão também tem sido atribuída à perda de precursor por decomposição em fase gasosa, o que leva a uma redução de reagente perto da superfície do substrato [138, 140].

5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou como objetivo a síntese e o estudo das propriedades físicas (estruturais e microestruturais) de filmes finos de PbTiO_3 obtidos em diferentes temperaturas de pirólise (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C). A síntese foi realizada pelo método de Pechini (Método dos Percursos Poliméricos), e a temperatura de pirólise foi escolhida como parâmetro de controle. Para estudar as propriedades dos materiais obtidos, foram realizadas diferentes técnicas de caracterizações, tais como, difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman (ER) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

Portanto, dos resultados mais relevantes, obtidos por meio das diversas caracterizações neste trabalho, as conclusões que se podem obter são, de forma sucinta:

- As análises de DRX confirmaram a formação de uma estrutura perovskita com a fase ferroelétrica desejada (com simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$) para todos os filmes estudados. Observou-se, no entanto, que alguns filmes também apresentaram picos relativos a uma segunda fase não desejada (pirocloro), que poderia afetar as propriedades elétricas e o consequente comportamento da polarização. Também fora verificado por DRX que o grau de cristalinidade diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, mostrando uma forte contribuição das condições de síntese na simetria cristalina.
- Os resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram que com alteração da temperatura de pirólise ocorreria uma diminuição na intensidade e posição dos modos de vibração observados, principalmente do *soft-mode*, ou modo mole.
- As medidas de AFM forneceram informações microestruturais, as quais apresentaram homogeneidade nas microestruturas com distribuição de grãos uniforme para as amostras obtidas com 300 °C e 450 °C. As micrografias revelaram tamanhos de grão médios em nanoescala, mostrando uma diminuição à medida que a temperatura de pirólise aumenta.
- Por fim, o resultado principal deste trabalho foi à obtenção dos filmes finos de PT pelo método de Pechini, sem fases espúrias (diferente das sínteses reportadas na literatura). Com essa diminuição do tamanho de grão, devido ao aumento da temperatura de pirólise, e ao aumento do fator de tetragonalidade (c/a), os filmes finos ferroelétricos apresentam-se com grande potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos avançados nanoestruturados com alta tecnologia de integração.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Para trabalhos futuros, se tem como proposta a análise das propriedades microestruturais por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos filmes de PT, com intuito de explorar mais detalhadamente suas propriedades e seu desempenho para possíveis aplicações. Outras análises, referentes à espectroscopia Raman, serão retomadas em trabalhos futuros no que diz respeito à influência da temperatura nos modos vibracionais, principalmente no *soft-mode*, dando maior ênfase no filme que teve maior cristalinidade. Torna-se imprescindível também explorar a resposta dielétrica em função da temperatura, no intuito de melhor entender a influência da fase secundária nas características da transição de fases e, em particular, na dispersão dielétrica com a frequência. Outras técnicas complementares, incluindo medidas ópticas também serão consideradas no intuito de avaliar o potencial de aplicação dos filmes estudados para dispositivos fotovoltaicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mitsui, T. “Ferroelectrics and antiferroelectrics”. Springer, Heidelberg, pp. 903–938, (2005). DOI: https://doi.org/10.1007/3-540-30437-1_13
- [2] Kour, P. and Pradhan, S. K. “Perovskite Ferroelectric”. Multifunctional Ferroelectric Materials, (2021). DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.98382>
- [3] Kenji Uchino. “Ferroelectrics Device”. Materials Engineering, 16, (2000).
- [4] Okuyama, M. and Hamakawa. “Ferroelectric PbTiO₃ thin films and their application”. Int. J. Engng Sci., Vol. 29, 3, pp. 391-400, (1991). DOI: [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(91\)90159-Z](https://doi.org/10.1016/0020-7225(91)90159-Z)
- [5] Xu, Y. “Ferroelectrics Materials and Their Applications”. Elsevier Publishers B. V., (1991). Disponível em <https://www.elsevier.com/books/ferroelectric-materials-and-their-applications/xu/978-0-444-88354-4>
- [6] Ren, S. B., et al. “Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO₃ thin film”. Phys. Rev. B, 54, (1996), R14337-R14340. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R14337>
- [7] Forrester, J. S., et al. “Synthesis of PbTiO₃ ceramics using mechanical alloying and solid state sintering”. J. Solid State Chem., 177, 3553-3559, (2004). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.06.005>
- [8] Okuyama, M., et al. “Preparation of PbTiO₃ Ferroelectric Thin Film by RF. Sputtering”. Jpn J. Appl. Phys. 18, 1633, (1979). DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.18.1633>
- [9] Kakihana, M., J. ““Sol-Gel’ preparation of high temperature superconducting oxides”. J. Sci. Tech, 6, 7-55, (1996). DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00402588>
- [10] Pechini, M. P. “Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor”. In U. S. Patent, 3,330.697, (1967). Disponível em <https://patents.google.com/patent/US3330697A/en>
- [11] Tyona, M. D. “A theoretical study on spin coating technique”. Advances in materials Research, vol. 2, no. 4, pp. 195–208, (2013). DOI: <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>
- [12] Puetz, J. and Aegerter, M.A. “Dip Coating Technique”. Springer, Boston, MA., (2004). DOI: https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_3

- [13] Hansen, J. M. “On the origin of natural history: Steno’s modern, but forgotten philosophy of science”. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, Vol. 57, pp. 1–24, (2009). ISSN 0011– 6297. DOI: <https://doi.org/10.37570/bgsd-2009-57-01>
- [14] Frondel, C. “An overview of crystallography in North America”. In: McLachlan, D., Glusker, J.P. “Crystallography in North America”. American Crystallographic Association, Nova York, pp. 1-24, (1983).
- [15] De Marr, G. M. (1970). “Geschichte der Kristallkunde”. Reimpresso por Sandig, Walluf, Alemanha.
- [16] Chvátal, M. “Cristalografia”. Editora Sociedade Brasileira de Geologia, 232p, (2007).
- [17] Haüy, R. J. “Essai d’une théorie sur la structure des cristaux”. Paris, (1784); “Traité de cristallographie”. Paris, (1801).
- [18] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. “Solid-state physics”. Harcourt College Publishers, Cornell University. 848 pp, (1976).
- [19] Sands, D. E. “Introduction to Crystallography”. Softcover. ISBN 10: 0805384731 ISBN 13: 9780805384734. Publisher: W.A. Benjamin, Inc., (1975).
- [20] Curie, J. and Curie, P. “Sur L’électricité Polaire dans les Cristaux Hémiedres à Faces Inclinaées”. *Comptes rendus de l’Académie des Sciences*, 91, 294-295, (1880). DOI: <https://doi.org/10.3406/bulmi.1880.1564>
- [21] Cady, W. G., Report to National Research Council, May, (1918).
- [22] Anderson, J A., Report to National Research Council, May and April, (1918).
- [23] Valasek, J.” Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt”. *Phys. Rev.*, 17, 475, (1921). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.475>
- [24] Ikeda, T. “Fundamentals of Piezoelectricity”. Oxford Science Publications, 19th Edition, Oxford University Press, New York (1990). DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1992.199.1-2.158>
- [25] Smolenski, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I., Popv, S. N., *Soviet Physics-Solid State*, 2 (11) 1584, (1961).
- [26] Cohen, R. E. and Krakauer, H. “Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃”. *Ferroelectrics*, 136:1, 65-83, (1992). DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199208016067>
- [27] Kobayashi, J. “Growing of ferroelectric PbTiO₃ crystals”. *J. Appl. Phys.*, 29, 866, (1958). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1723305>

- [28] Sun, B.N., Huang, Y., and Payne, D.A. “Growth of large PbTiO_3 crystals by a self-flux technique”. *J. Cryst. Growth*, 128, 867, (1993). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(07\)80060-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(07)80060-1)
- [29] Ganesa, M. S., et al. “Growth of lead titanate single crystals and their characterization”. *J. Korean Phys. Soc.*, 32, S1214–S1216, (1998).
- [30] Oka, K., et al. “Crystal growth of PbTiO_3 by the top-seeded solution-growth method”. *J. Cryst. Growth*, 166, 380, (1996). DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00482-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00482-3)
- [31] Blum, J.B. and Gurkovich, S.R. “Sol-gel-derived PbTiO_3 ”. *J. Mater. Sci.*, 20, 4479, (1985). DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00559337>
- [32] Tangboriboon, N., et al. “A novel route to perovskite lead titanate from lead and titanium glycolates via the sol–gel process”. *Appl. Organomet. Chem.*, 20 (12), 886–894, (2006). DOI: <https://doi.org/10.1002/aoc.1146>
- [33] Morita, T. and Cho, Y. “Piezoelectric property of an epitaxial lead titanate thin film deposited by the hydrothermal method”. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 112908, (2006). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2183364>
- [34] Yoon, S.-G, et al. “Preparation, properties, and characterization of thin ferroelectric films of lead titanate”. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 9, 281, (1991). DOI: <https://doi.org/10.1116/1.577501>
- [35] Rispens, G. and Noheda, B. “Ultra-thin lead titanate films grown by molecular beam epitaxy”. *Integr. Ferroelectric.*, 92, 30–39, (2006). DOI: <https://doi.org/10.1080/10584580701746731>
- [36] Shrout, T.R., et al. “Conventionally prepared submicrometer lead-based perovskite powders by reactive calcination”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (7), 1862, (1990). DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05236.x>
- [37] Guarany, C. A. “Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho”. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 89p, (2004). Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/91998>
- [38] Jinzhu Zhao. “Etude théorique d’oxydes nano-structurés multifonctionnels”. Other. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, (2013). Disponível em: <https://theses.hal.science/tel-00986110>
- [39] Wang, L., et al. “First-principles study of tetragonal PbTiO_3 : Phonon and thermal expansion”. *Materials Research Bulletin*, 49, 509–513, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.075>

- [40] Ahn, C. H., Rabe, K. M., and Triscone, J.-M. “Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures”. *Science*, 303(5657), 488–491, (2004). DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1092508>
- [41] Cohen, R. E. “Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382), 136, (1992). DOI: <https://doi.org/10.1038/358136a0>
- [42] Merz, W. J. “Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals”. *Physical Review* 95(3), 690–698, (1954). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.690>
- [43] Tazaki, R., et al. “Lattice distortion under an electric field in BaTiO₃ piezoelectric single crystal”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(21), 215903, (2009). DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/21/215903>
- [44] Moreau, et al. “Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6), 1315–1320, (1971). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80189-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80189-0)
- [45] Catalan, G. and Scott, J. F. “Physics and applications of bismuth ferrite”. *Advanced Materials*, 21(24), 2463–2485, (2009). DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
- [46] Fiebig, M., et al. “The evolution of multiferroics”. *Nature Reviews Materials*, 1(8), 16046, (2016). DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.46>
- [47] Spaldin, N. A. “Multiferroics: Past, present, and future”. *MRS Bulletin*, 42(5), 385–390, (2017). DOI: <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.86>
- [48] Ikeda, N., et al. “Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe₂O₄”. *Nature*, 436(7054), 1136–1138, (2005). DOI: <https://doi.org/10.1038/nature04039>
- [49] Cheong, S.-W. and Mostovoy, M. “Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity”. *Nature Materials*, 6(1), 13–20, (2007). DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1804>
- [50] Mostovoy, M. “Ferroelectricity in Spiral Magnets”. *Physical Review Letters*, 96(6), 67601, (2006). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.067601>
- [51] Zhu, J., et al. “Pressure-induced reversal between thermal contraction and expansion in ferroelectric PbTiO₃”. *Scientific reports*. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep03700>
- [52] Guarany, C. A. “Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMNPT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância”. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual “Julio de Mesquita Filho”. Ilha Solteira, São Paulo, 150p, (2009). DOI: Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/100915>

- [53] Zubko, S. P. “A model of the size effect in a ferroelectric thin film under conditions of the phase transition”. *Phys. Solid State* 52, 2565–2569, (2010). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783410120206>
- [54] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. “Statistical Physics. Part 1”. Butterworth-Heinemann, ISBN 978-0-7506-3372-2, (1980).
- [55] Devonshire, A. F. “Theory of barium titanate”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 40:309, 1040-1063, (1949). DOI: <https://doi.org/10.1080/14786444908561372>
- [56] Devonshire, A.F. “Theory of barium titanate – Part II”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 42:333, 1065-1079, (1951). DOI: <https://doi.org/10.1080/14786445108561354>
- [57] Rabe, K. M., Ahn, C., Triscone, J. M. “Physics of Ferroelectrics: Modern Perspective”. Springer, (2007). Disponível em: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:12885>
- [58] Trolier-McKinstry, S. “Impact of ferroelectricity,” *Am. Ceram. Soc. Bull.* 99(1), 22-23, (2020). Disponível em: https://ceramics.org/wp-content/uploads/2020/01/JanFeb-2020_Feature.pdf
- [59] Lines, M. E. and Glass, A. M. “Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials”. Gerald Burns, Reviewer. *Physics Today* 31, 9, 56 (1978). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2995188>
- [60] Gene H. Haertling. “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [4] 797–818, (1999). DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>
- [61] Liu et al. “Ferroelectrics Crystal with giant electro-optic property enabling ultracompact Q-switches”. *Science* 376, 371–377, (2022). DOI: <http://doi.org/10.1126/science.abn7711>
- [62] Huang, H. and Scott, J. F. “Ferroelectric Materials for Energy Applications”. Germany: Wiley-VCH Verlag, (2018). DOI: <http://doi.org/10.1002/9783527807505>
- [63] Bai, Y., Jantunen, H. and Juuti, J. “Ferroelectric Oxides for Solar Energy Conversion, Multi-Source Energy Harvesting/Sensing, and Opto-Ferroelectric Applications”. *ChemSusChem* 12, 2540–2549, (2019). DOI: <http://doi.org/10.1002/cssc.201900671>
- [64] Devasahayam, S. and Hussain, C. M. “Thin-film nanocomposite devices for renewable energy current status and challenges”. *Sustain. Mater. Technol.* 26, e00233, (2020). DOI: <http://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00233>

- [65] Li, S. et al. “Ferroelectric thin films: performance modulation and application”. *Mater. Adv.* 3, 5735–5752, (2022). DOI: <http://doi.org/10.1039/D2MA00381C>
- [66] Jayadevan, K. P. and Tseng, T. Y. “Review Composite and multilayer ferroelectric thin films: processing, properties and applications”. *J. Mater. Sci.* 13, 439–459, (2002). DOI: <http://doi.org/10.1023/A:1016129318548>
- [67] Petraru, A. et al. “Integrated optical Mach-Zehnder modulator based on polycrystalline BaTiO₃”. *Opt. Lett.* 28, 2527–2529, (2003). DOI: <http://doi.org/10.1364/OL.28.002527>
- [68] Zhu, M. M., Du, Z. H, and Ma J. “Influence of crystal phase and transparent substrates on electro-optic properties of lead zirconate titanate films”. *J. Appl. Phys.* 108, 113119, (2010). DOI: <http://doi.org/10.1063/1.3520459>
- [69] Sayer, M. and Sreenivas, K. “Ceramic Thin Films: Fabrication and Applications”. *Science, New Series*, Vol. 247, No. 4946, pp. 1056-1060, (1990). DOI: <http://doi.org/10.1126/science.247.4946.1056>
- [70] Haertling, G. H. “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 797–818, (1999). DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>
- [71] Li, Z., et al. *Ferroelectrics*, 141, 313, (1993). DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199308223459>
- [72] Gavriyachenko, V. G. and Fesenko, E. G. “Piezoelectric effect in lead titanate single crystals”. *Sov. Phys. Crystallogr.* 16, 54, (1971).
- [73] Deng, Y., Cui, C. W., and Ye, H. H. “Hydrothermal synthesis and dielectric properties of lead titanate ceramic”. *International Journal of Modern Physics B*, 20, p. 25-27, (2006). DOI: <https://doi.org/10.1142/S0217979206041872>
- [74] Lui, Y. F., et al., “Synthesis and growth mechanism of donut-like lead titanate particles by hydrothermal method”. *Power Technology*, 198(1): p. 1-5, (2010). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.09.018>
- [75] Eliziário, S.A. “Síntese de perovskitas nanométricas com estrutura Pb_{1-x}M_xTiO₃ (M=Ba, Ca e Sr)”. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista: Araraquara, São Paulo, (2010). Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/92042>
- [76] Bi Ming Yen and Haydn Chen. “Domain structure of epitaxial PbTiO₃ thin films on LaAlO₃(100) grown by metal organic chemical vapor deposition”. *Journal of Applied Physics* 85, 853, (1999). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.369203>
- [77] Janolin, P. E. “Strain on ferroelectric thin films”. *J. Mater. Sci.* 44, 5025–5048, (2009). DOI: <http://doi.org/10.1007/s10853-009-3553-1>

- [78] Houwman, E. P., et al. "Functional Properties of Polydomain Ferroelectric Oxide Thin Films". In: Nishikawa, H., Iwata, N., Endo, T., Takamura, Y., Lee, GH., Mele, P. (eds) *Correlated Functional Oxides*. Springer, Cham, (2017). DOI: http://doi.org/10.1007/978-3-319-43779-8_2
- [79] Rahaman, M. N. "Ceramic processing and sintering". Marcel Dekker: NY, (2003).
- [80] Ring, T. A. "Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis". London: Academic Press Limited, (1995). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-012588930-8/50004-8>
- [81] Livage, J., Henry, M. e Sanchez, C. "Sol-Gel chemistry of transition metal oxides". *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 18, p. 259-341, (1998). DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
- [82] Hench, L. L. e West, J. K. "The Sol-Gel Process". *America Chemical Society*, vol. 90, p. 33-72, (1990). DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>
- [83] Schwartz, R. W. "Chemical solution deposition of perovskite thin films". *Chem. Mater.*, p. 2325-2340, (1997). DOI: <https://doi.org/10.1021/cm970286f>
- [84] Segal, D. "Chemical synthesis of ceramic materials". *J. Mater. Chem.*, vol. 7, p. 1297-1305, (1997). DOI: <https://doi.org/10.1039/a700881c>
- [85] Ohring, M. "Materials Science of thin films: deposition and structure". Academic Press, p. 864, (1992).
- [86] Oliveira, A. R. M. e Zarbin, A. J. G. "Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório". *Química Nova*, vol. 28, p. 141-144, (2005). DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100024>
- [87] Melo, L. O. "Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura". USP-São Carlos, (2001). DOI: <https://doi.org/10.11606/D.88.2001.tde-03052010-165956>
- [88] Freire R. L. H. "Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT". Ilha Solteira, (2012). Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/91956>
- [89] Amokrane, G., et al. "A Simple Method to Functionalize PCL Surface by Grafting Bioactive Polymers Using UV Irradiation". *IRBM*. 39. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.irbm.2018.07.002>
- [90] Assink, R. A. and Schwartz, R. W. "¹H and ¹³C NMR investigations of Pb(Zr,Ti)O₃ thin-film precursor solutions". *Chem. Mater.* 5, 511-517, (1993). DOI: <http://doi.org/10.1021/cm00028a019>

- [91] Toraya, H. “Introduction to X-ray analysis using the diffraction method”. Rigaku journal, vol. 32, (2016).
- [92] Warren, B. E. “X-Ray Diffraction”. Addison-Wesley, Reading, MA, (1969).
- [93] Cullity, B. D. “Elements of X-Ray Diffraction”. Nat. Sci., Phys. nature of Matter, p. 531, (1967).
- [94] Rietveld, H. M. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”. J. Appl. Crystallagr., 2, 65, (1969). DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- [95] Malmros, G., Thomas, J. O. “Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer”. J. Appl. Crystallogr., 10, 7, (1977). DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889877012680>
- [96] Young, R. A., Mackie, P. E., Von Dreele, R. B. “Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns”. J. Appl. Crystallogr., 10, 262, (1977). DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889877013466>
- [97] Harris, D. C. e Bertolucci, M. D. “Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy”. Oxford University Press, (1978).
- [98] Herzberg, G. “Molecular Spectra and Molecular Structure II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”. Krieger Publishing, (1991).
- [99] Nakamoto, K. “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”. John Wiley & Sons, Inc. Copyright, (2009). DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470405888>
- [100] Peter Larkin. Elsevier Inc., Copyright. USA (2011). H. Li et al., J. Adv. Ceram. 3,177, (2014). DOI: <https://doi.org/10.1007/s40145-014-0118-9>
- [101] Venkataraman, G. “Soft modes and structural phase transitions”. Bull. Mater. Sci., Vol. 1, Numbers 3 and 4, pp. 129-170, (1979). DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02743964>
- [102] Blinc, R. and Zeks, B. “Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics”. North Holland, (1974). DOI: <https://doi.org/10.1088/0031-9112/27/3/038>
- [103] Lines, M. E. and Glass, A. M. “Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials”. Oxford, (1977). DOI: <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001>
- [104] Goeken, M. e Kempf, M. “Microstructural properties of superalloys investigated by nanoindentations in an atomic force microscope”. Acta Mater, vol. 47, p. 1043–1052, (1999). DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00377-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00377-2)

- [105] Kempf, M. et. al. “Nanohardness measurements for studying local mechanical properties of metals”. *Appl. Phys. A. Mater Sci. Process*, p. 843–846, (1998). DOI: <https://doi.org/10.1007/s003390051253>
- [106] Nagashima, N., Matsuoka, S. e Miyahara, K. “Nanoscope hardness measurement by atomic force microscope”. *JSME Int. J. Ser. A. Mech. Mater Eng.*, vol. 39, p.456–462, (1996). DOI: https://doi.org/10.1299/jsmea1993.39.3_456
- [107] Westra, K. L., Thomson, D. J. “The microstructure of thin films observed using atomic force microscopy”. *Thin Solid Films*, vol. 257, p. 15–21, (1995). DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)06351-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06351-6)
- [108] Amelio, S. et. al. “Measurements of elastic properties of ultra-thin diamond-like carbon coatings using atomic force acoustic microscopy”. *Thin Solid Films*, vol. 392, p. 75–84, (2001). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00903-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00903-8)
- [109] DeVecchio, D. and Bhushan, B. “Localized surface elasticity measurements using an atomic force microscope”. *Rev Scientific Instrum.*, vol. 68, p. 4498–4505, (1997). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1148420>
- [110] Scherer, V. et. al. “Local elasticity and lubrication measurements using atomic force and friction force microscopy at ultrasonic frequencies”. *IEEE Trans. Mag.*, vol. 33, p. 4077–4079. DOI: <https://doi.org/10.1109/20.619668>
- [111] Binnig, G., Quate, C. F. and Ch. Gerber. “Atomic Force Microscope”. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930–933, (1986). DOI: <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [112] Marti, O., Drake, B. and Hansma, P. K. “Atomic Force Microscopy of Liquid-Covered Surfaces: Atomic Resolution Images”. *Appl. Phys. Lett.* 51, 484, (1987). DOI: <http://doi.org/10.1063/1.98374>
- [113] Shirane, G., Pepinsky, R. and Fraser, B. C. “X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO_3 ”. *Acta Crystall.* 9, 131–140, (1956). DOI: <http://doi.org/10.1107/S0365110X56000309>
- [114] Davey, W. P. “Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals”. *Physical Review*, 1925, 25, 753. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.25.753>
- [115] Kasper, J. S. and Richards, S. M. “The crystal structures of new forms of silicon and germanium”. *Acta Cryst.*, 17, 752, (1964). DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X64001840>

- [116] Shirane, G., Pepinsky, R. and Fraser, B. C. “X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO_3 ”. *Acta Crystall.* 9, 131–140, (1956). DOI: <http://doi.org/10.1107/S0365110X56000309>
- [117] Brooks, K. G., et al. “Orientation of rapid thermally annealed lead-zirconate-titanate thin-films on (111) Pt substrates”. *J. Mat. Res.* 9, 2540–2553, (1994). DOI: <http://doi.org/10.1557/JMR.1994.2540>
- [118] Larson, A. C.; Dreele, R. B. V. “GSAS - General Structure Analysis System”. Los Alamos, USA: Los Alamos National Laboratory, (1994). Disponível em: <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>
- [119] Toby, B. H. “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS”. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, p. 210-213, (2001). DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>
- [120] Bragg, W. H., and Bragg, W. L. “The reflection of X-rays by crystals”. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 88, 428–438, (1913). DOI: <http://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
- [121] Jaffe, B., Cook, W. and Jaffe, H. “Piezoelectric Ceramics”. London: Academic Press, (1971). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-379550-2.50015-6>
- [122] Buixaderas, E., et al. “Compositional behavior of Raman-active phonons in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics”. *Phys. Rev. B* 91, 014104, (2015): DOI: <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014104>
- [123] Margaritescu, I., Datta, K., and Mihailova, B. “Multistep coupling of preexisting local ferroic distortions in PbTiO_3 above the Curie temperature”. *J. Phys.: Condens. Matter* 30, 435401, (2018). DOI: <http://doi.org/10.1088/1361-648X/aae344>
- [124] Foster, C. M., et al. “Anharmonicity of the lowest-frequency $A_1(\text{TO})$ phonon in PbTiO_3 ”. *Phys. Rev. B* 48, 10160–10167, (1993). DOI: <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.10160>
- [125] Burn, G, and Scott, B. A. “Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites: PbTiO_3 ”. *Phys. Rev. B* 7, 3088–3101, (1973). DOI: <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.3088>
- [126] Shirane, G., et al. “Soft Ferroelectric Modes in Lead Titanate”. *Phys. Rev. B*, vol. 2, pp.155–159, (1970). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.155>
- [127] Burns, G., and Dacol, F. H. “Soft phonons in a ferroelectric polarization glass system”. *Solid State Commun.* 58, 567–571, (1986). DOI: [http://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90220-6](http://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90220-6)
- [128] Blinc, R. “The soft mode concept and the history of ferroelectricity”. *Ferroelectrics* 74, 301–303, (1987). DOI: <http://doi.org/10.1080/00150198708201310>

- [129] Kamba, S. “Soft-mode spectroscopy of ferroelectrics and multiferroics”. A review, *APL Mater.* 9, 020704, (2021). DOI: <http://doi.org/10.1063/5.0036066>
- [130] Blink, R., and Zeks, B. “Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics”. New York: American Elsevier Pub. Co; (1974). DOI: <http://doi.org/10.1088/0031-9112/27/3/038>
- [131] Sanjurjo, J. A., Lópes-Cruz, E. and Burns G. “High-pressure Raman study of zone-center phonons in PbTiO_3 ”. *Phys. Rev. B* 28, 7260–7268, (1983). DOI: <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.7260>
- [132] Valim, D., et al. “Evaluating the residual stress in PbTiO_3 thin films prepared by a polymeric chemical method”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 744–747, (2004). DOI: <http://doi.org/10.1088/0022-3727/37/5/015>
- [133] Xu, L. H., Jiang, D. D., and Zheng, X. J. “Effect of grain orientation in x-ray diffraction pattern on residual stress in polycrystalline ferroelectric thin film”. *J. Appl. Phys.*, vol. 112, pp.043521, (2012). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4748052>
- [134] Liu, Y., et al. “Spatial Coupling of Ferroelectric Domain Walls and Crystallographic Defects in the PbTiO_3 Films”. *Advanced Materials Interfaces*, 3(15), 1600342, (2016). DOI: <http://doi.org/10.1002/admi.201600342>
- [135] Bersani, D., et al. “Crystallization processes from amorphous PbTiO_3 powders prepared by the sol-gel method”. *J. Non-Cryst. Solids* 192&193, 490–493, (1995). DOI: [http://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00396-7](http://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00396-7)
- [136] Nečas, D. and Klapetek, P. “Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis”. *Open Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 181–188, (2012). DOI: <http://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>
- [137] Schindelin, J., et al. “Fiji: an open-source platform for biological-image analysis”. *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, (2012), DOI: <http://doi.org/10.1038/nmeth.2019>
- [138] Taylor, C. J., et al. “Does Chemistry Really Matter in the Chemical Vapor Deposition of Titanium Dioxide? Precursor and Kinetic Effects on the Microstructure of Polycrystalline Films”. *J. Am. Chem. Soc.* 121 5220–5229, (1999). DOI: <http://doi.org/10.1021/ja984446f>
- [139] Li, W., et al. “Structure and size distribution of TiO_2 nanoparticles deposited on stainless steel mesh”. *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 2303–2308, (2002). DOI: <http://doi.org/10.1116/1.1520557>

- [140] Khalifa, Z. S., Lin, H. and Ismat, S. “Structural and electrochromic properties of TiO₂ thin films prepared by metallorganic chemical vapor deposition”. *Thin Solid Films* 518, 5457–5462, (2010). DOI: <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.013>
- [141] Wang, K.F., Liu, J.M. and Ren, Z.F. “Multiferroicity: The Coupling between Magnetic and Polarization Orders”. *Advances in Physics*, 58, 321-448, (2009). DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00018730902920554>

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA À DISSERTAÇÃO

Artigo completo aceito para publicação

M. A. S. MARIANO, A. D. RODRIGUES, Y. MENDEZ-GONZÁLEZ, E. C. LIMA, J. D. S. GUERRA. “Investigation of the (micro)structural characteristics in PbTiO₃ ferroelectric thin films”. *Ferroelectrics* (In Press, 2022).

Trabalho apresentado em anais de congresso

M. A. S. MARIANO; A. D. RODRIGUES, Y. MENDEZ-GONZÁLEZ, E. C. LIMA, J. D. S. GUERRA. “Investigation of the structural characteristics in PbTiO₃ ferroelectric thin films”. In: Pan American Ceramics Congress and Ferroelectrics Meeting of Americas (PACC-FMAs 2022), Panama City. July 24-28, 2022.