

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS E
FILMES DE PbTiO_3 OBTIDOS PELO MÉTODO
*PECHINI***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ELLEN BERNARDI

GUARAPUAVA-PR

2012

ELLEN BERNARDI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS E FILMES DE PbTiO_3 OBTIDOS
PELO MÉTODO *PECHINI***

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Materiais, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero

Orientador

Prof. Dr. Luis Fernando Cótica

Co-orientador

GUARAPUAVA-PR

2012

ELLEN BERNARDI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS E FILMES DE PbTiO_3 OBTIDOS
PELO MÉTODO *PECHINI***

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Materiais, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em de de

Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelato - UEPG

Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara - UNICENTRO

Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero

Orientador

Prof. Dr. Luis Fernando Cótica

Co-orientador

GUARAPUAVA-PR

2012

Dedicatória

À minha mãezinha Mercedes (in memoriam) tão amável, que incondicionalmente me concedeu seu amor, apoio e confiança.

...“Está faltando uma flor, no jardim do meu coração há um vazio em mim; Sei que foi Deus quem te colheu, e te levou pra enfeitar um jardim que existe no céu. Eu não consigo encontrar uma flor, que me faça esquecer essa dor. Dentro de mim ainda posso sentir, o perfume que exalava de ti. Mãe eu preciso dizer, amo você, não vou te esquecer. Quando no céu te encontrar com lágrimas de amor. Eu vou te regar minha mãe minha flor ...”

(Anjos do Resgate)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua proteção e amparo sempre nos momentos mais difíceis de minha vida. Pela presença constante em minha vida, pela dádiva de seguir em frente, por sua luz divina, pela vida e por colocar ao meu redor pessoas tão queridas dispostas a me apoiar.

Aos meus pais, em especial minha querida Mãezinha Mercedes (*in memorian*), pelo amor, carinho e compreensão, pelo apoio incondicional, pela esperança em mim depositada. Mãe, sua vida foi uma lição de bondade e dedicação não só para mim, mas para todos que tiveram o privilégio de sua companhia. Obrigada pela abdicção de tantos sonhos para que os meus pudessem ser realizados. Mãe, obrigada pelo eterno amor e estímulo em todos os momentos. Sem você presente, não conseguiria concretizar nem mesmo a metade dos meus sonhos e ambições. Sem você, tudo isso seria impossível! Pai obrigada por seu apoio, por seu incentivo e pela sua mudança de vida para nos amparar.

Ao meu anjo, Giancarlo, pelo carinho, companheirismo, força, preocupação e incentivo nos últimos anos, sou muito grata a você pelo que representas a mim e por tudo que fez. Obrigada meu anjo, você foi fundamental para a realização de muitas conquistas.

À minha família, minha irmã Marlisa, que ao seu modo sempre esteve comigo me incentivando, ao Luis, ao meu sobrinho Davi que apenas pela sua existência trouxe-me alegria e paz. À minhas tias que trago no coração, Júlia e Hilda, que com suas orações me auxiliaram nos momentos difíceis.

Aos meus amigos de longa data que fazem parte da minha família, que realmente moram no meu coração, Mirian, Edi, Andy, Paula, e Adriana por todo o carinho e força em todos os momentos.

Aos meus amigos Amanda, Tamara, Aline F., Aline, Andressa. Aos meus amigos recentes que trouxeram alegria e ânimo nos momentos de desânimo, Martha e Carine, e aos estimados colegas da UFFS pela força nos últimos tempos.

Ao meu professor orientador, Prof. Dr. Pedro Pablo Gonzalez Borrerro, por todo incentivo e conhecimentos transmitidos ao longo desses anos de convivência. Pela

compreensão das minhas dificuldades. Muito obrigada!

Ao meu professor co-orientador Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica que no início de meus estudos foi essencial para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Sérgio Toshio, por sua compreensão e disposição de esclarecer minha dúvidas.

Ao Prof. Dr. Antônio Medina Neto (UEM), pela disponibilidade da realização das caracterizações necessárias para o desenvolvimento da minha pesquisa, muito obrigada!

A Prof.^a Dr. Eriza, do departamento de química da Unicentro, pela disposição de realizar medidas e de esclarecer as minhas dúvidas.

A Prof.^a Dr. Tânia, por disponibilizar o laboratório para desenvolver as atividades do meu projeto, bem como ao professor Ricardo.

Aos meus colegas de Laboratório, Patrick e ao pessoal tão prestativo da UEM, Marcos e demais colegas do laboratório de cerâmica da UEM.

A minhas colegas das voleiterapias que me animavam nos dias difíceis.

As pessoas tão queridas de minha vizinhança e de meu convívio, que com suas orações me consolaram nas horas de tristeza.

A CAPES e a Fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
3.1. Estrutura Perovskita	17
3.2. Materiais amorfos.....	20
3.3. Titanato de chumbo.....	22
3.4. Método Sol-Gel.....	25
3.4.1. Método <i>Pechini</i>	28
3.5. Filmes Finos.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. Preparação dos sóis de PT.....	36
4.2. Obtenção dos pós de PT.....	37
4.3. Preparação de filmes de PT.....	38
4.4. Métodos de caracterização.....	41
4.4.1. Análise Termogravimétrica e Calorimetria de Varredura Diferencial.....	41
4.4.2. Espectrofotometria no Infravermelho via transformada de <i>Fourier</i>	42
4.4.3. Difração de Raios X.....	44
4.4.4. Microscopia eletrônica de Varredura e energia dispersiva de raios X.	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1. Caracterização dos pós cerâmicos de PT.....	50
5.1.1. Análises térmicas.....	50
5.1.2. Espectrofotometria na região do Infravermelho por transformada de Fourier.....	53
5.1.3. Difração de raios X.....	54
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia Dispersiva (EDS).....	64
5.2. Caracterização do Filmes de PT.....	69

5.2.1. Difração de raios X (DRX).....	69
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
6. CONCLUSÕES	86
7. TRABALHOS FUTUROS	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
9. ANEXOS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação da célula unitária de uma estrutura perovskita.	18
Figura 3.2. Célula unitária de uma estrutura perovskita visualizada a partir dos octaedros BO_6 (esferas em vermelhas representam os oxigênios; em azul o octaedro formado com o átomo de B) que envolvem o cátion metálico (esfera amarela representa o átomo de A).	18
Figura 3.3. Exemplo de estrutura (a) cristalina e (b) amorfa.	21
Figura 3.4. Alteração de volume característica de um metal puro (estrutura cristalina) comparado com a variação do mesmo volume no vidro (estrutura não cristalina).	21
Figura 3.5. Célula unitária tetragonal do titanato de chumbo, em temperatura inferior a temperatura de Curie (490°C).	23
Figura 3.6. Representação da estrutura cristalina do PbTiO_3 na fase cúbica de alta temperatura ($T > 490^\circ\text{C}$) e na fase tetragonal de baixa temperatura ($T < 490^\circ\text{C}$), com os deslocamentos atômicos. As flechas indicam o sentido dos deslocamentos na estrutura.	24
Figura 3.7. Representação bidimensional de uma rede de um material amorfo formado por um cátion metálico hexacoordenado pelo oxigênio e modificadores de rede que promovem a formação de oxigênios não ligados.	25
Figura 3.8. Esquema representativo do processo sol-gel.	27
Figura 3.9. Representação esquemática das reações (a) queelação e (b) esterificação, envolvidas no método de <i>Pechini</i> .	29
Figura 3.10. Figura esquemática das reações envolvidas no método <i>Pechini</i> .	29
Figura 3.11. Reações básicas envolvidas no método <i>Pechini</i> para a obtenção de pós de PT.	30
Figura 3.12. Representação esquemática do processo polimérico envolvido no método	31

Pechini.

Figura 3.13. Ilustração de diferentes métodos de deposição por método químico, (a) *spin coating*, (b) *dip coating* e (c) *spray coating*. 33

Figura 3.14. Representação esquemática do processo de formação da camada de filmes via *dip coating*. 33

Figura 3.15. Ilustração do processo de deposição por *dip coating*, em estado estacionário, mostrando a seqüência de etapas do desenvolvimento estruturais provenientes da drenagem seguido pela evaporação do solvente e as reações de condensação. 34

Figura 4.1. Fluxograma de preparação dos sóis de PT. 37

Figura 4.2. Fluxograma da preparação de filmes de PT sobre substrato de vidro. 39

Figura 4.3. Principais modos vibracionais no infravermelho: deformação axial (*stretching*) e deformação angular (*bending*) [66]. 43

Figura 4.4. Representação do esquema de um instrumento de infravermelho com transformada de *Fourier* [66]. 43

Figura 4.5. Raios X obtidos pela interação de um átomo com os elétrons. 45

Figura 4.6. Representação esquemática do processo de Difração de X. 46

Figura 4.7. Difratogramas esquemáticos típicos de (a) sólidos cristalinos, (b) sólidos amorfos ou líquidos e (c) gases monoatômicos [66]. 47

Figura 4.8. Interação de um feixe de elétrons com a amostra gerando sinais [73,74] 48

Figura 4.9. Representação ilustrativa do sistema de energia dispersiva [77]. 49

Figura 5.1. Fotografia dos pós cerâmicos após tratamento térmico final, a direita o “*puff*” e a esquerda o pó proveniente da maceração do “*puff*”. 50

Figura 5.2. Curvas de DSC (em azul), TG (em verde) e DTG (em vermelho) da amostra PT-01 em atmosfera de ar seco. 51

Figura 5.3. Curvas de TG e DSC, em atmosfera de ar seco e nitrogênio, para a amostra PT-01.	52
Figura 5.4. FT-IR para a amostra PT -01.	53
Figura 5.5. Difratoograma de raios X para a amostra PT-pó-01.	54
Figura 5.6. Difratoograma de raios X da amostra PT-pó-02.	56
Figura 5.7. Difratoograma de raios X da amostra PT –pó-03.	57
Figura 5.8. Difratoograma de raios X do pó de PT –pó-04.	58
Figura 5.9. Difratoograma de raios X do pó de PT-pó-05.	59
Figura 5.10. Difratoograma de raios X da amostra PT-pó-06.	60
Figura 5.11. Difratoogramas dos pós de PT com diferentes valores de pH, tratados termicamente em 400° C por 10 horas.	60
Figura 5.12. Difratoograma da difração de raios X da amostra PT em pó (pH10, tratamento térmico de 400° C por 5h).	62
Figura 5.13. Difratoograma de raios X da amostra PT em pó (pH10, tratamento térmico de 400° C por 10h).	63
Figura 5.14. Difratoograma de raios X, modo comparativo entre os pós de pH10 tratados em 400° C por 5 e 10 horas.	64
Figura 5.15. Espectro de EDS para o pó de PT (obtido a partir do sol de pH10) tratado termicamente a 400°C por 5 horas.	65
Figura 5.16. Micrografias para os pós de PT (sol pH10) tratado termicamente a 400°C por 5 h.	66
Figura 5.17. Espectro de EDS para o pó de PT (obtido do sol de pH10) tratado termicamente a 400°C por 10 horas.	67
Figura 5.18. Micrografias do pó de PT (sol pH10) tratado termicamente a 400°C por	68

10 horas.

Figura 5.19. Fotografias (a) da etapa de deposição dos filmes via <i>dip coating</i> e (b) depositado após a etapa final de tratamento térmico.	69
Figura 5.20. Difratoograma de raios X da amostra PT-filme-01, filme de PT de pH 2, com 3 camadas depositadas, tratado termicamente em 400°C por 5 horas.	70
Figura 5.21. Difratoograma de raios X da amostra PT-filme-02.	71
Figura 5.22. Difratoograma de raios X da amostra PT-filme-03.	72
Figura 5.23. Difratoograma de raios X da amostra PT-filme-04.	73
Figura 5.24. Difratoograma de raios X da amostra PT-filme-05.	74
Figura 5.25. Difratoograma de raios X da amostra PT-filme-06.	75
Figura 5.26. Difratoogramas comparativos dos filmes de PT de pH2 e p10 tratados a 400° C por (a) 5 horas, (b) 8 horas e (c) 10 horas.	76
Figura 5.27. Difratoogramas dos filmes de PT de pH10 tratados termicamente a 400° C por 10 horas. Difratoograma em preto refere-se a amostra de PT-filme- 07, em azul PT-filme-08, em vermelho a amostra PT-filme-09, em verde o difratograma da amostra PT-filme-10 e em rosa o difratograma para a amostra PT-filme-11.	78
Figura 5.28. Micrografias da amostra PT-filme-01.	79
Figura 5.29. Micrografias da amostra PT-filme-02.	80
Figura 5.30. Micrografias da amostra PT-filme-03.	81
Figura 5.31. Micrografias da amostra PT-filme-04.	82
Figura 5.32. Micrografias da amostra PT-filme-05.	83
Figura 5.33. Micrografias da amostra PT-filme-06.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Amostras de PT obtidas em diferentes valores de pH e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (T) e tempos (t).	38
Tabela 4.2. Filmes de PT obtidos em diferentes valores de pH e tratados termicamente em diferentes tempos.	39
Tabela 4.3. Filmes de PT obtidos através de variações nas condições de preparação.	40

RESUMO

Ellen Bernardi. Preparação e Caracterização de Pós e Filmes De PbTiO_3 obtidos pelo Método *Pechini*.

Materiais não-cristalinos, comumente denominados materiais amorfs têm despertado grande interesse na área de engenharia e tecnologia. Tal fato se deve principalmente à sua propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente, em torno de 25°C . O objetivo deste trabalho foi estudar o método *Pechini* como forma de obtenção de pós cerâmicos amorfs e filmes amorfs de titanato de chumbo. O titanato de chumbo, PbTiO_3 (PT), é uma material que em sua fase amorfa apresenta propriedades fotoluminescentes. Além disso, o PT exibe várias propriedades úteis, como as propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas e as propriedades ferroelétricas. Estas propriedades atribuem a este material (PT) diversas aplicações. Na obtenção de PT, a influência do tratamento térmico e pH dos sóis foram investigados a fim de minimizar o aparecimento de fases secundárias no processo de obtenção da fase amorfa de PT. Sendo que os sóis de pH 10 que foram tratados termicamente por 10 horas em temperatura de 400°C apresentam-se através das técnicas de caracterização na fase amorfa de PT livres de fases intermediárias. Os pós de PT obtidos via método *Pechini*, foram caracterizados via análises térmicas, espectrofotometria no infravermelho, difração de raios X, enquanto que os filmes de PT obtidos pela técnica *dip coating* foram caracterizados por difração de raios x e por microscopia eletrônica de varredura. As análises térmicas dos pós de PT sugeriram o início de sua cristalização em temperatura de 600°C , confirmadas por medidas de DRX que indicaram a obtenção da fase desordenada de PbTiO_3 em temperatura de tratamento térmico de 400°C partindo da resina precursora de pH 2 e pH 10. As análises realizadas nos filmes de PT apontam para alguns fatores que devem ser considerados para que os filmes tenham as propriedades esperadas, como o pH, o tempo de tratamento térmico bem como o número de camadas depositadas, tendo em vista os resultados obtidos pelas análises de microscopia eletrônica de varredura que mostraram a presença de trincas nos filmes.

Palavras-Chave: Método *Pechini*, pós e filmes cerâmicos, *dip coating*, Titanato de Chumbo.

ABSTRACT

Ellen Bernardi. Preparation and Characterization of Powders and Films From PbTiO_3 obtained by Pechini method.

Non-crystalline materials, commonly referred to as amorphous materials have attracted great interest in engineering and technology. This is due mainly to its photoluminescent properties at room temperature around 25°C . The aim of this study was the Pechini method in order to obtain ceramic powders and amorphous films of amorphous lead titanate. The lead titanate, PbTiO_3 (PT), is a material in its amorphous phase presents photoluminescent properties. Furthermore, the PT displays various properties useful such as the dielectric properties, piezoelectric and electromechanical the properties ferroelectric they attach to this material (PT) diverse applications. The influence of heat treatment and pH of suns were investigated in order to minimize the appearance of secondary phases in the process of obtaining the amorphous phase of PT. The suns of pH 10 who were treated thermally for 10 hours in temperature of 400°C present themselves through the techniques of characterization in the amorphous phase of en free of intermediate phases. The PT powders obtained by Pechini method were characterized via thermal analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, while the PT films obtained by dip coating technique were characterized by x-ray diffraction by scanning electron microscopy. The thermal analysis of powders PT suggested the beginning of its crystallization temperature of 600°C , confirmed by measurements of XRD, indicating the achievement of the disordered phase of PbTiO_3 in annealing temperature of 400°C starting from the resin precursor pH 2 and 10. The analyzes conducted in the films of a point to some factors that should be considered for films to have the expected properties, such as pH, the thermal treatment time well as the number of deposited layers, taking into view the obtained results by analysis of scanning electron microscopy showed that the presence of cracks in the films.

Keywords: Method Pechini powders and ceramic films, dip coating, Lead Titanate.

1. INTRODUÇÃO

Há muito tempo, diversos ramos da indústria vêm despertado interesse na utilização de filmes finos. Na indústria em geral, filmes finos ganharam destaque sendo empregados em cobertura de lentes, coberturas de ferramentas de corte e proteção ambiental. Na indústria de semicondutores tiveram sua importância realçada na tecnologia de gravação de dados. Filmes finos também vêm sendo empregados com grande importância na comunicação entre dispositivos eletrônicos, onde são aplicados como isolantes de camadas condutoras e como fonte de dopante. Recentemente, memórias de acesso aleatório ferroelétrico vêm se desenvolvendo de forma rápida, com isso, os materiais ferroelétricos se desenvolveram e tiveram seus tamanhos reduzidos consideravelmente, havendo um crescimento notável na utilização destes materiais miniaturizados [1]. Assim, com a crescente importância deste segmento tecnológico, os materiais ferroelétricos vêm despertando grande interesse, principalmente, devido a possuírem diversas possibilidades de utilização como em capacitores de filmes finos, detectores piroelétricos e sensores piezoelétricos [2,3].

O titanato de chumbo é um material ferroelétrico, que vêm se destacando na indústria tecnológica e foi escolhido como material de estudo deste trabalho por apresentar diversas propriedades importantes, como as propriedades dielétricas, piezoelétricas, eletromecânicas, propriedades ferroelétricas e ópticas que conferem a este material diversas aplicações, entre elas, sensores, memórias e dispositivos eletrônicos, sendo empregado como material piroelétrico estável e material piezoelétrico para altas temperaturas ou altas frequências, como transdutor ultrasônico em aplicações médicas e sonares entre outras [4 -6].

A produção de filmes de titanato de chumbo está diretamente ligada ao método de deposição escolhido, pois a presença de impurezas e de fases intermediárias altera muitas de suas propriedades, limitando sua aplicabilidade [1,7,8]. Filmes de PT podem ser obtidos através de diversos métodos, entre eles ganham destaque a síntese hidrotérmica, a combustão, moagem de alta energia, método sol gel e o método Pechini – uma variação do método sol gel. Os pós e filmes de PT foram obtidos neste trabalho a partir do método *Pechini*, pois, apresenta diversas vantagens como o controle da microestrutura, a possibilidade de deposição de filmes de óxidos mistos, a facilidade de introdução de uma variedade de dopantes que

podem ser adicionados em diferentes concentrações, homogeneidade química e baixo custo de produção [9]. O método de deposição empregado para obtenção de filmes de PT foi à técnica *dip coating*. Esta técnica tem chamado a atenção devido a sua vasta e simples utilização, permitindo a obtenção de depósitos sobre substratos com dimensões e formas variadas, razoável controle de espessura, baixo custo, reprodutibilidade, controle da estequiometria, entre outras [3].

Este trabalho visa o estudo de pós de PT através de análises térmicas, espectrofotometria no infravermelho, difração de raios X , além de sintetizar a partir do método *Pechini* filmes de PT depositados pela técnica *dip coating*. O estudo dos filmes de PT foi feito mediante caracterização por difração de raios x e por microscopia eletrônica de varredura. Sendo que, a relevância deste estudo está na aplicabilidade deste material em dispositivos eletrônicos.

O trabalho está organizado de forma que no referencial teórico, estão abordados aspectos de estruturas perovskitas, materiais amorfos, características do titanato de chumbo, métodos de obtenção deste material e por fim os filmes finos. A metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho, os procedimentos para a produção de pós e filmes finos de PT e as técnicas utilizadas para caracterizá-los serão apresentadas em materiais e métodos. Os resultados obtidos serão reportados e discutidos. Por fim, as devidas conclusões. Em anexos encontram-se a continuidade e perspectivas da pesquisa, juntamente com algumas informações adicionais.

2. OBJETIVOS

Obtenção de pós de PbTiO_3 (PT) por meio do método de *pechini* e investigar a influência da temperatura de calcinação e do pH sobre as características estruturais, microestruturais e de estabilidade térmica e química em seu estado cristalino com fase amorfa.

Produzir filmes de PT (cristalinos com fase amorfa) a partir do método *pechini* utilizando a técnica de *dip coating* e estudar sua microestrutura e morfologia via difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Estrutura Perovskita

Grupos de óxidos compostos de dois ou mais diferentes cátions são chamados de tipo complexos e/ou de óxidos mistos. Estes óxidos apresentam estruturas diferentes dos óxidos simples, podendo conter um mesmo cátion em diferentes estados de oxidação, como por exemplo o composto misto Eu_3O_4 , composto de Eu (III) e Eu (II) em coordenações de 6 e 8, respectivamente [10].

No entanto, a estrutura mais típica de um óxido misto consiste simplesmente de dois ou mais diferentes cátions com diferentes estados de oxidação, raio iônico, e os números de coordenação. Esta variedade resulta em um maior número de propriedades diferentes, comparando com os óxidos simples. Uma característica particular de compostos de óxidos mistos é a diversidade de propriedades provenientes da variedade de estruturas. Entre os óxidos mistos, os óxidos perovskitas são bem conhecidos por suas múltiplas estruturas e propriedades [10,11].

A maioria dos íons metálicos da tabela periódica e um considerável número de diferentes ânions são acomodados em estruturas perovskitas. Com exceção do boro e berílio, todos os cátions da tabela periódica, que ocorrem naturalmente, já foram relatados com estruturas perovskita [11]. Vários halogenetos complexos, sulfetos e óxidos de muitos complexos têm uma estrutura perovskita, exibindo diferentes combinações de cátions nos sítios A e B (vide Figura 3.1). Além disso, muitos compostos cristalizam em estruturas polimórficas que mostram apenas pequena distorção da forma mais simétrica da estrutura perovskita [10].

Os óxidos complexos tipo perovskitas possuem fórmula geral ABO_3 , esta denominação se dá por meio da condição de que as cargas dos cátions A e B sejam iguais a seis, em contrapartida com as cargas dos oxigênios. Esses grupos de óxidos mistos possuem propriedades que estão estreitamente relacionadas com sua estrutura, como as propriedades de empacotamento compacto, propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas [4,5]. Os íons

maiores A ocupam as posições do vértice do cubo e os íons menores B a posição no centro da célula. Todos os oxigênios estão localizados nos centros das faces do cubo [1]. Assim, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de oxigênio ligados pelo vértice, como representado na Figura 3.1.

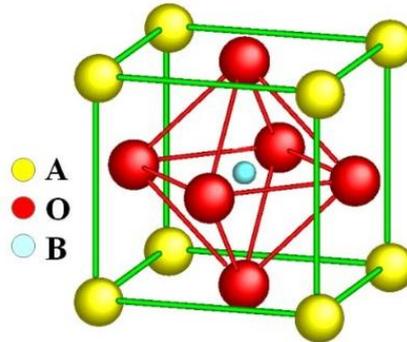


Figura 3.1. Representação da célula unitária de uma estrutura perovskita [12].

Com essa disposição, nesta estrutura, o número de octaedros de composição BO_6 é igual ao número de cátions A e, quando se ocupam todos esses sítios octaédricos, a estequiometria resultante do óxido é ABO_3 [1,12]. Ou seja, o cátion metálico que ocupa o sítio B é coordenado a seis oxigênios originando o cluster octaédrico $[\text{BO}_6]$, como indicado na Figura 3.2, onde se observa a estrutura perovskita a partir do octaedro. No entanto, em elevadas temperaturas, as perovskitas podem sofrer transições de fases. Destas transições pode-se resultar a estrutura cúbica [13].

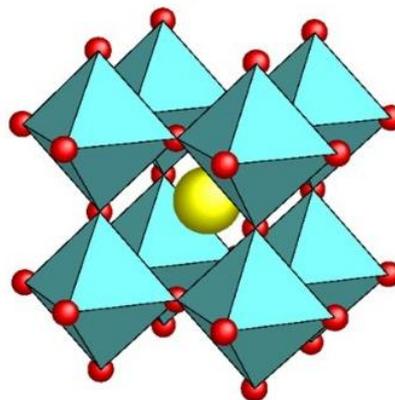


Figura 3.2. Célula unitária de uma estrutura perovskita visualizada a partir dos octaedros BO_6 (esferas em vermelhas representam os oxigênios; em azul o octaedro formado com o átomo de B) que envolvem o cátion metálico (esfera amarela representa o átomo de A) [12].

Apesar de alguns compostos apresentarem esta estrutura cúbica (considerada ideal), alguns óxidos mistos apresentam uma simetria ligeiramente menor (como por exemplo: hexagonal ou ortorrômbica), e uma simetria distorcida que pode levar a uma estrutura tetragonal. Existem vários tipos de distorções na estrutura perovskita que estão fortemente relacionados às suas propriedades, em particular, as suas propriedades ferromagnéticas ou ferroelétricas [13,14].

Uma característica das perovskitas é referente à sua rede cristalina, a qual pode possuir mais de um formador e de um modificador de rede. Como exemplos típicos podem citar a classe dos zirconatos, AZO_3 , proveniente do emprego de zircônio como formador de rede, e quando o titânio é empregado como formador de rede obtém-se a classe dos titanatos, $ATiO_3$. Os átomos de Ba, Ca, Sr ou Pb podem atuar como modificadores de rede, A. Chen e Pontes em seus estudos relatam pesquisas que foram feitas sobre a classe dos titanatos, onde são utilizados diferentes elementos modificadores de rede, A, indicando que as propriedades desta classe de perovskitas variam conforme o tipo e tamanho dos átomos [14].

Assim, na formação de uma rede tridimensional desses óxidos complexos tipo perovskitas, há dois ou mais formadores e seus modificadores [13]. Como exemplos de materiais que possuem estrutura perovskita podem ser citados, o titanato de bário, $BaTiO_3$, usado em termistores, $MgSiO_3$, silicato de magnésio e o silicato de ferro, $FeSiO_3$, utilizados como supercondutores cerâmicos e o $PbTiO_3$, titanato de chumbo, empregado em capacitores [16].

Diversas composições da estrutura perovskita conduzem a variadas propriedades físicas que caracterizam os materiais. Estruturas perovskitas com propriedades piezoelétricas, como $Pb(Ti_x)O_3$ e Pb_2ScTaO_6 são importantes na indústria eletrônica de cerâmicas incluindo aplicações em sistemas de ignição piezoelétricos, manômetros e transdutores e processamento de imagem ultra-sônica. Estes materiais também são empregados como importantes componentes em uma variedade de dispositivos eletrônicos [17,18].

Os titanatos apresentam diferentes comportamentos ferroelétricos, paraelétricos e propriedades fotoluminescentes no estado amorfo, em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ C$), devido às distorções da rede observada nestas condições [13,14]. Diferentes elementos modificadores de rede (A) nos titanatos influenciam em suas propriedades, por meio do tipo e tamanho dos

átomos em determinada ligação química e pelo resultado desta interação entre eles. Desta forma, as ligações químicas entre os átomos caracterizam a estrutura do material [14].

A maneira pela qual os átomos ou moléculas se distribuem (especialmente) em um material é de essencial importância na determinação de suas propriedades. Sendo assim, os materiais se distinguem uns em relação aos outros devido a sua organização estrutural que lhe confere diferentes propriedades [14].

3.2. Materiais amorfos

Importantes classes de materiais na engenharia estão em formas sólidas não-cristalinas. Estes materiais não cristalinos são comumente denominados materiais amorfos. O termo amorfo é usado frequentemente para descrever tais materiais, e como exemplos desta categoria têm os vidros, plásticos e borrachas. Mesmo os metais podem apresentar estruturas mais amorfas do que cristalinas, se a taxa de resfriamento durante a transformação da fase líquida para a sólida é rápida o suficiente para dificultar o arranjo dos átomos com padrões cristalinos [18].

Materiais amorfos ou materiais estruturalmente desordenados são, portanto, materiais que não apresentam o grau máximo de organização estrutural. Estes materiais possuem uma estrutura formada por arranjos atômicos aleatórios e com ausência de simetria ou ordenação de longo alcance. Diferentemente dos materiais cristalinos, que apresentam estrutura interna completamente ordenada, com um grau máximo de organização estrutural [19].

Existem substâncias parcialmente cristalinas, parcialmente ordenadas, ou ainda parcialmente desordenadas [20]. Algumas substâncias são compostas por porções cristalinas que estão inseridas numa estrutura aparentemente amorfa, conhecidas como parcialmente cristalinas [21].

Materiais amorfos podem ser distinguidos de materiais cristalinos por aspectos que estão relacionados tanto com a ausência de ordem a longo alcance na estrutura molecular do material não cristalino como também pelas diferenças nas características de fusão e de

expansão térmica.

A diferença na estrutura molecular entre os materiais cristalino e amorfo pode ser visualizada na Figura 3.3. O modelo compacto e repetitivo da estrutura cristalina é mostrado à esquerda, e o arranjo aleatório e menos denso dos átomos de um material amorfo à direita.

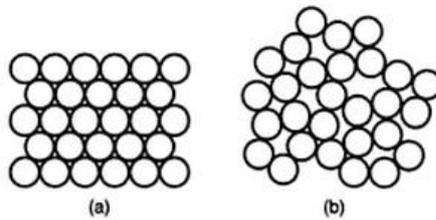


Figura 3.3. Exemplo de estrutura (a) cristalina e (b) amorfa [18].

Dependendo da ligação atômica encontrada nos materiais pode-se ter um caráter misto de ligação iônica e covalente, e dependendo da forma de preparo, pode resultar em sólidos amorfos ou cristalinos. Se o resfriamento de uma solução fundida for lento o material tende a ficar cristalino. No entanto, um material amorfo se caracteriza pela ausência de uma temperatura de fusão bem definida.

Materiais amorfos apresentam um comportamento muito diferente de um metal puro quando este muda de sólido para líquido ou vice-versa. Esta diferença pode ser observada através da representação esquemática da Figura 3.4.

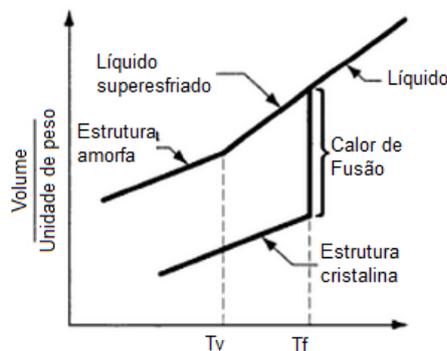


Figura 3.4. Alteração de volume característica de um metal puro (estrutura cristalina) comparado com a variação do mesmo volume no vidro (estrutura não cristalina) [18].

Em temperaturas elevadas, (baseando-se no vidro como exemplo), o vidro é um líquido verdadeiro, suas moléculas se movem livremente (como na definição de um líquido). Como o vidro derretido se resfria, ele muda gradualmente para o estado sólido e passa por uma transição de fase, chamada de líquido super-resfriado, antes de se tornar rígido. Assim, o vidro não apresenta uma variação do volume característica de materiais cristalinos, em vez disto, este material passa por uma temperatura de fusão (T_f), sem qualquer mudança na inclinação da expansão térmica. Nesta região de líquido super-resfriado, o material torna-se cada vez mais viscoso e a temperatura diminui. Depois, com o resfriamento, chega-se a um ponto onde o líquido super-resfriado torna-se sólido. Este ponto é chamado de temperatura de transição [18].

Os materiais amorfos têm despertado grande interesse no setor tecnológico, em parte, por causa de suas propriedades fotoluminescentes, que ganharam um destaque maior devido ao fato de que esta propriedade em materiais cristalinos ocorre em temperaturas muito baixas, em materiais amorfos, no entanto, estas propriedades podem ser observadas geralmente em temperatura ambiente, em torno de $\sim 25^\circ\text{C}$, fazendo com que a aplicação destes materiais seja ampliada [22].

3.3. Titanato de chumbo

O titanato de chumbo, PbTiO_3 (PT), é um dos representantes mais importantes dos materiais com estrutura perovskita. Suas várias propriedades úteis, como as dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas [21], as propriedades ferroelétricas [23] e ópticas [24,9] atribuem a este material (PT) diversas aplicações, entre elas, como sensores, memórias e dispositivos eletrônicos, bem como piroelétrico estável e material piezoelétrico para altas temperaturas ou altas frequências, e, ainda, como transdutor ultrasônico em aplicações médicas e sonares [1,25,26].

O PT apresenta uma transição de fase cúbica para tetragonal ao atingir a temperatura de Curie, também chamada de temperatura crítica. Esta temperatura é o valor onde se observa

a transição entre as fases ferroelétrica- paraelétrica, ou seja, passa de uma fase polar para uma fase não polar. Para o titanato de chumbo a temperatura de Curie fica em torno de 490° C. Assim, o PT apresenta estrutura tetragonal à temperatura ambiente, como indicado na Figura 3.5, ou seja, ferroelétrica [27-30].

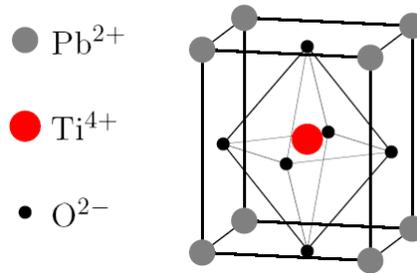


Figura 3.5. Célula unitária tetragonal do titanato de chumbo, em temperatura inferior a temperatura de Curie (490° C) [25].

A fase cúbica do PbTiO_3 possui um grupo de simetria espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, indicado na Figura 3.6 (a), e a fase tetragonal possui um grupo de simetria espacial $\text{P}4\text{mm}$, como ilustra a Figura 3.6 (b). Para ambas as fases de PT, a célula unitária é definida por um átomo de titânio no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio localizados nos centros da face do cubo, com átomos de chumbo situados nos vértices (vide Figura 3.5), o que as diferenciam, portanto, os deslocamentos atômicos (observados na Figura 3.6), ocasionando a perda de um centro de simetria na célula unitária, fazendo com que haja um momento de dipolo nesta célula, originando assim, uma polarização [28,29]. Na Figura 3.6 (a) apresenta-se uma estrutura cúbica de PbTiO_3 em temperaturas superiores a 490°C, e em (b) a Figura representa a estrutura tetragonal de PbTiO_3 observada em temperaturas inferiores a 490° C.

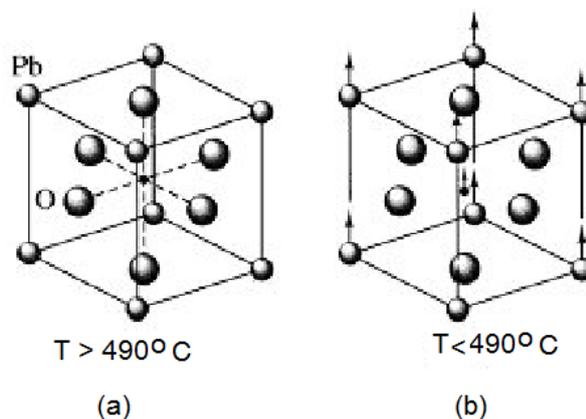


Figura 3.6. Representação da estrutura cristalina do PbTiO_3 na fase cúbica de alta temperatura ($T > 490^\circ\text{C}$) e na fase tetragonal de baixa temperatura ($T < 490^\circ\text{C}$), com os deslocamentos atômicos [28]. As flechas indicam o sentido dos deslocamentos na estrutura.

Essas distorções de rede da estrutura do PT caracterizam suas propriedades fotoluminescentes no estado amorfo e em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). Esta propriedade fotoluminescente observada para o titanato de chumbo pode ser explicada considerando-se a presença de cátions formadores e modificadores de rede no óxido metálico [231]. Óxidos formadores de rede apresentam ligações com natureza covalente e podem formar redes tridimensionais com o oxigênio [31], para o PT, o óxido formador de rede é o titânio. Modificadores de rede (representado pelo chumbo na estrutura do PT) promovem ou aumentam a formação de oxigênio não ligado à rede tridimensional e é este defeito que contribui para comportamento fotoluminescente [6,7,32]. Assim, na obtenção de materiais com propriedade fotoluminescente se faz necessário que os materiais apresentem uma estrutura similar a esquematizada na Figura 3.7.

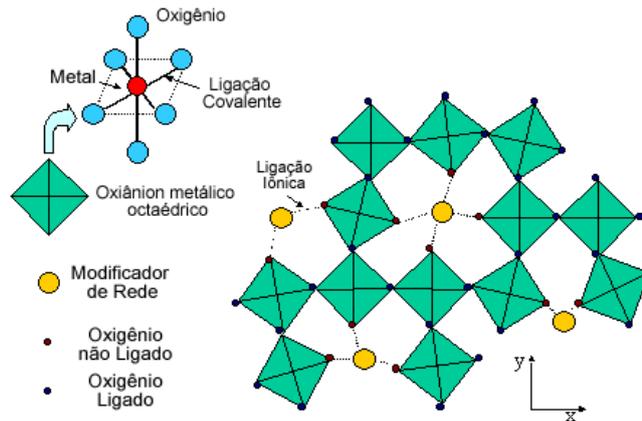


Figura 3.7. Representação bidimensional de uma rede de um material amorfo formado por um cátion metálico hexacoordenado pelo oxigênio e modificadores de rede que promovem a formação de oxigênios não ligados [33].

A síntese e caracterização do PT por diferentes métodos, nas formas de pó e/ou de filmes finos em seu estado amorfo, têm despertado grande interesse. Entre os métodos de obtenção de pós de PT, destacam-se os métodos de reação no estado sólido, como mistura de óxidos e moagem de alta energia [1] e os de síntese química. Sendo que, dos métodos de síntese química pode-se destacar a combustão [2], coprecipitação [3,34], síntese hidrotérmica [35,36], o método sol gel [37,38] e método de *Pechini* [1,12,13]. Tendo em vista a aplicação neste trabalho do método *Pechini*, abordaremos este método posteriormente.

3.4. Método Sol-Gel

O método sol gel é um dos métodos de síntese mais utilizados para a síntese de titanatos. A primeira etapa de qualquer processo sol-gel consiste em selecionar os precursores para que se possam obter os materiais desejados. Pois é o precursor que, por sua composição química, leva a reação para a formação das partículas coloidais ou gel polimérico. Quando o produto é composto de vários componentes (ou seja, quando vários óxidos são misturados), então o uso de uma combinação de diferentes precursores é utilizado [39].

Há diversos tipos de materiais precursores empregados no método sol-gel, mas, para que os precursores escolhidos correspondam as expectativas dos resultados pretendidos, há

necessidade de adotar alguns critérios de seleção como, por exemplo, a solubilidade, os precursores devem ser solúveis em solventes orgânicos e também devem ser facilmente convertidos para o produto preferencial através de hidrólise, ou por meios alternativos como reação química ou decomposição térmica ou oxidativa [39,40]. Devido a problemas de preparação ou de dificuldade de obtenção de matérias primas, para alguns metais não convém fazer uso de alcóxidos na forma de preparação. Entre estes metais, estão os elementos do grupo 1 e do grupo 2, elementos cujos alcóxidos são sólidos, não-voláteis e alguns possuem ainda uma baixa solubilidade, com isso, se torna difícil de obtê-los na forma pura. No entanto, sais de metais podem ser utilizados como forma alternativa, desde que possam ser convertidos facilmente para óxidos solúveis, preferencialmente em solventes orgânicos [40]

Geralmente, os acetatos, formatos, citratos e tartaratos são bons candidatos a precursores. Logo em seguida os mais indicados são os nitratos, já os cloretos ou sulfatos são pouco utilizados pois são mais estáveis termicamente fazendo com que a remoção dos ânions seja dificultada. Alguns precursores ganham destaque devido a frequência de sua utilização no processo sol-gel. Certos fatores em comum são evidenciados nos precursores mais utilizados, como menor eletronegatividade observada em metais de transição fazendo com que sejam mais eletrofílicos e, portanto, menos estáveis em relação a hidrólise e condensação. As várias coordenações estáveis dos metais de transição é outro fator responsável pelo crescente utilização dos precursores de metais de transição [8].

Após a escolha dos precursores moleculares, o método sol-gel segue com as partículas cristalinas sendo obtidas por reações de polimerização baseada na hidrólise e condensação destes precursores. Estas reações podem ser realizadas em temperaturas baixas, que variam dependendo do material. É possível a obtenção de sol-gel até mesmo em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ \text{C}$) [36]. A hidrólise pode ser facilitada pelo aumento da densidade de carga sobre o metal, o número de íons metálicos ligados por ligante oxo ou hidroxilo, e o número de hidrogênios contidos no ligante. A decomposição do precursor leva à formação de partículas, geralmente de um sólido intermediário, formando um sol, ou seja, partículas sólidas dispersas em um líquido [37]. Quando as partículas de um sol agregam-se, tornam-se pesadas, e assim, precipitam. Mas se as partículas formarem uma rede contínua, o sol perde a sua mobilidade e torna-se capaz de manter a sua forma sem um molde, ou seja, o sol torna-se gel [40]. Ou seja, obtêm uma rede tridimensional dessas mesmas partículas que aprisionam água em seu

interior, formando assim o gel. Entretanto, dependendo da quantidade de água presente e do catalisador, a hidrólise pode ser concluída, ou pode ser incompleta (quando o metal é apenas parcialmente hidrolisado) [37, 39]. Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem ligar-se através de uma reação de condensação, onde há uma liberação de uma molécula pequena, como água ou álcool.

A condensação pode ocorrer através de dois mecanismos nucleofílicos dependendo da coordenação do metal. Quando a coordenação de preferência é alcançada, a condensação ocorre através de uma substituição nucleofílica. Entretanto, quando a coordenação de preferência não for alcançada, a condensação pode ocorrer através de adição nucleofílica, porém, com um aumento no número de coordenação do metal [37]. As moléculas através da condensação podem dar origem a moléculas cada vez maiores pelo processo chamado de polimerização. Um polímero é uma molécula enorme (macromolécula) formado a partir de centenas ou milhares de unidades menores, denominadas monômeros. Se uma molécula atinge dimensões macroscópicas, para que ela se estenda por toda a solução a substância é dito ser um gel [40]. Assim, o ponto de gel é o tempo em que a molécula gigante (polímero) está completa [39, 40]. O ponto de gel é importante na obtenção de filmes finos e fibras, em se tratando de pós cerâmicos, o gel é submetido à secagem e decomposto. Estas etapas do processo sol -gel podem ser visualizadas no esquema representativo da Figura 3.8.

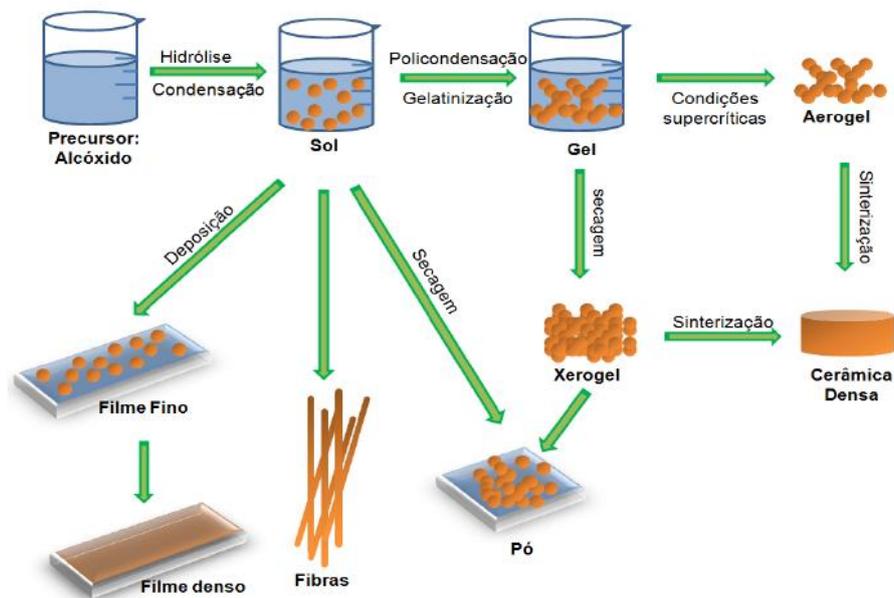


Figura 3.8. Esquema representativo do processo sol-gel [41].

Variações do método permitem obter corpos monolíticos, filmes, fibras, materiais porosos e outros [1,36,42]. No entanto, estudos sugerem que através do método dos precursores poliméricos, conhecido como método *Pechini*, podem-se sintetizar PT [43,44] em temperaturas reduzidas (120-130° C), com distribuição homogênea dos íons metálicos [45].

3.4.1. Método *Pechini*

Entre as variações do método sol-gel, o método *Pechini* vem despertando (ou tem despertado) grande interesse em várias áreas de aplicação devido a sua simplicidade. A implantação mais simples desta técnica requer aparatos simples e baratos, geralmente não é sensível à presença de água (raras exceções), não exige atmosfera inerte, pureza elevada, baixas temperaturas de tratamento térmico, e mesmo sem um controle cuidadoso de tempo de processamento e condições de gel, é possível obter amostras com boa homogeneidade. Com isso, este método vêm sendo aplicado desde a obtenção de complexos para a síntese de materiais ferroelétricos, supercondutores, células de combustível fotocatalíticas, eletrodos, catalisadores e outros materiais de óxido complexo [46].

O processo do método *Pechini* baseia-se na polimerização de citratos metálicos com a ação de agente polimerizante, um glicol. Um ácido hidrocarboxílico como o ácido cítrico, tartárico e ácido glicólico, formam quelatos polibásicos (vide Figura 3.9) com os cátions metálicos em soluções aquosas [6,46,47].

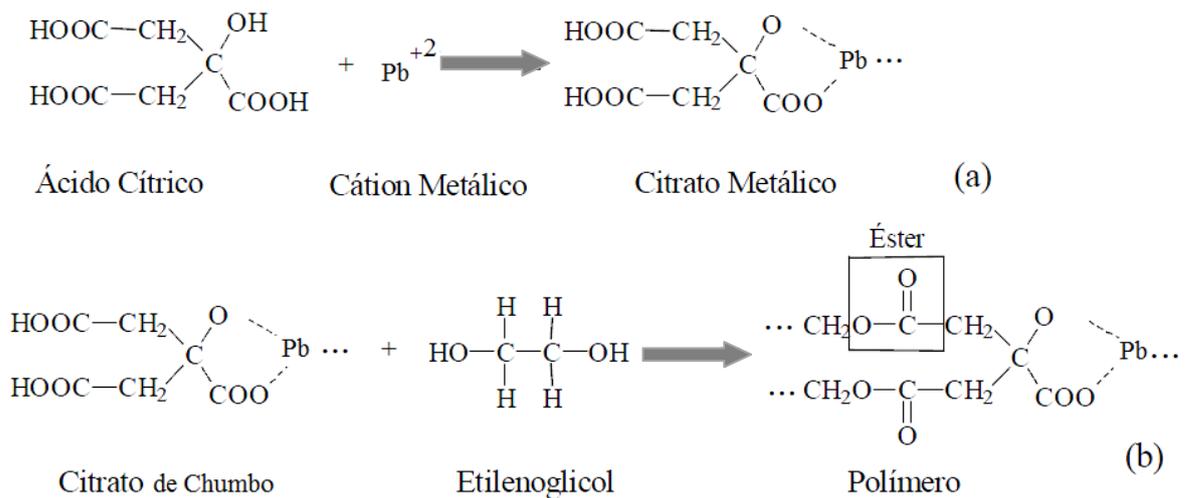


Figura 3.9. Representação esquemática das reações (a) quelatação e (b) esterificação, envolvidas no método de *Pechini*.

O ácido cítrico é preferencialmente utilizado devido à sua alta estabilidade. Os complexos metálicos com ligantes típicos cítrico tendem a ser razoavelmente estáveis devido à forte coordenação do íon cítrico ao cátion de metal envolvendo dois grupos carboxila e um grupo hidroxila [46], como mostrado na Figura 3.10.

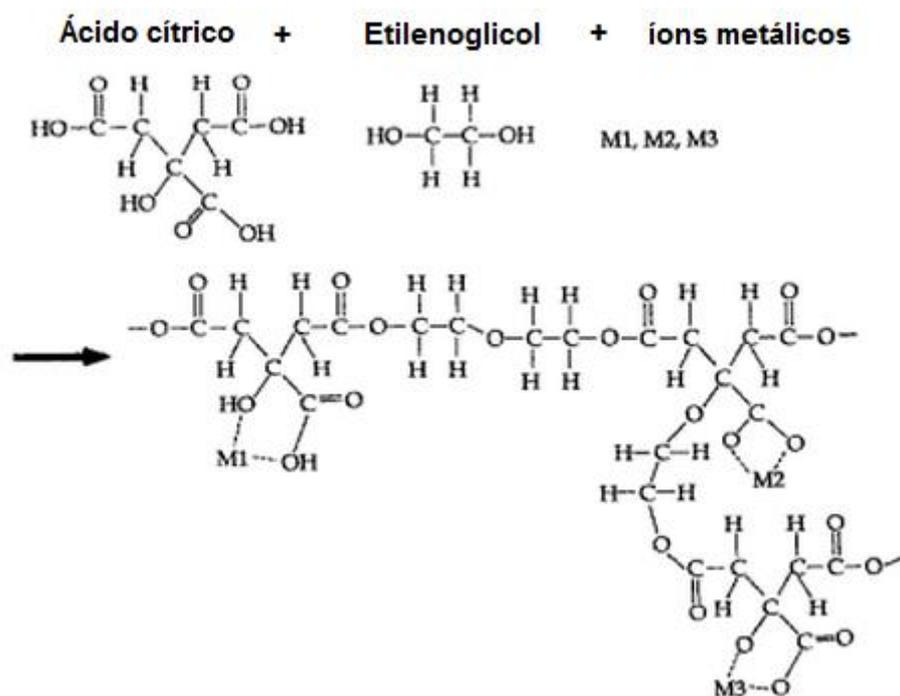


Figura 3.10. Figura esquemática das reações envolvidas no método *Pechini* [46].

A adição de um glicol, etilenoglicol, conduz a formação de um éster orgânico. A reação de condensação ocorre com a formação da molécula de água. A partir do ácido carboxílico e o glicol, surgem os íons de hidróxido, formando moléculas de água. A reação de condensação e a reação de polimerização são promovidas através de tratamento térmico [46,47]. Assim, no método *Pechini*, os sais de metais mais adequados são introduzidos no etilenoglicol (EG), após dissolução em ácido cítrico (AC), que é adicionado para formar um complexo de metal-citrato (vide Figura 3.11).

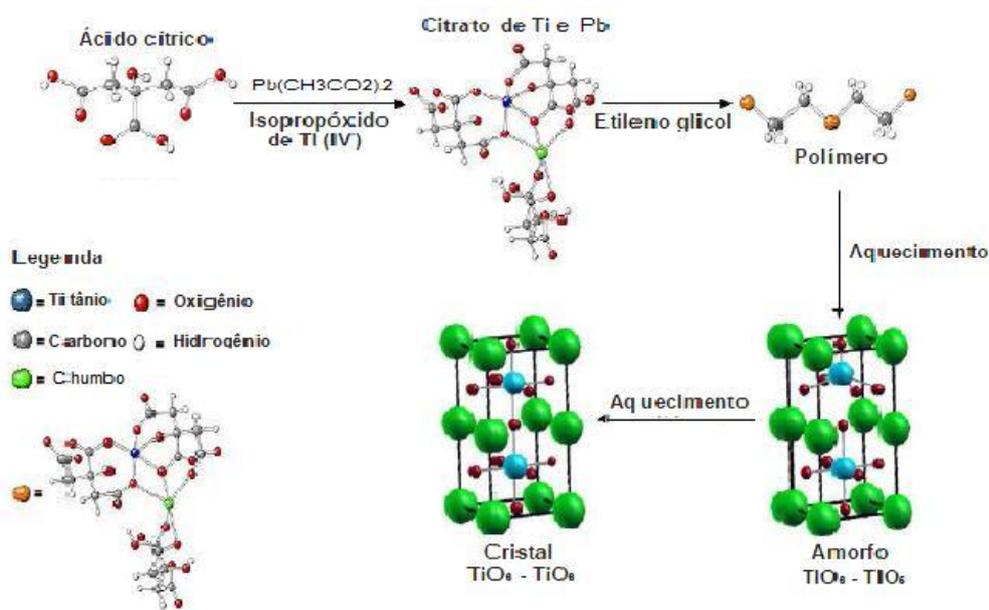


Figura 3.11. Reações básicas envolvidas no método *Pechini* [33] para a obtenção de pós de PT.

A temperatura do sistema deve ser aumentada para a faixa aproximada de 100° C à 130°C de forma a acelerar a poliesterificação (vide Figura 3.9) decorrente da reação entre o ácido cítrico e etileno glicol. As etapas deste método podem ser visualizadas esquematicamente na Figura 3.12. Dependendo da aplicação do gel, o excesso de etileno glicol pode ser retirada mediante tratamento térmico [46]. Em temperaturas de tratamento térmico próximas a 450-600°C é possível oxidar os compostos orgânicos. Pós podem ser obtidos por este método e contêm uma mistura de óxidos metálicos distribuídos homogeneamente, carbonatos ou às vezes um composto de fase intermediária com estequiometria correta dos íons metálicos [46,47].

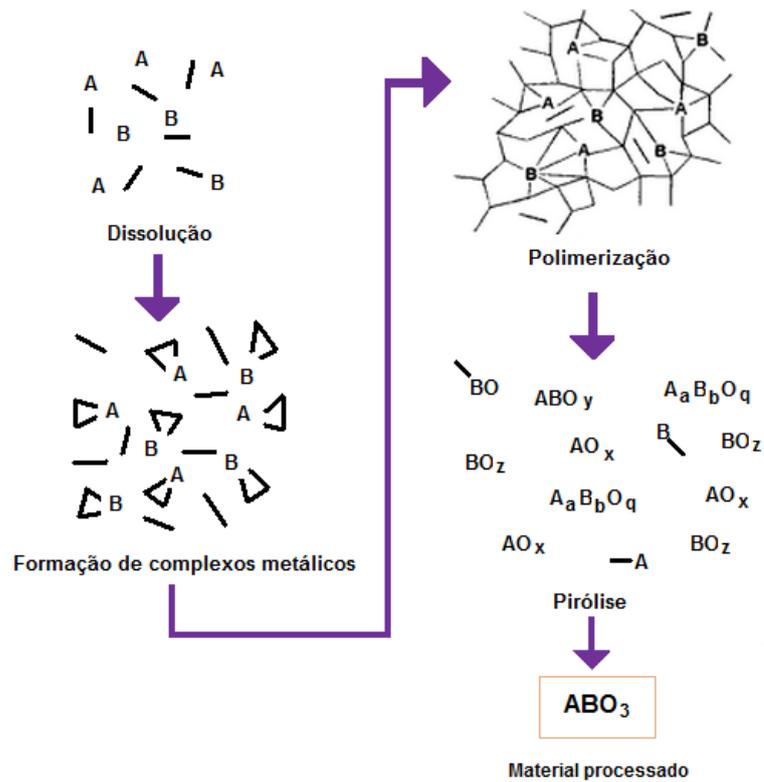


Figura 3.12. Representação esquemática do processo polimérico envolvido no método Pechini [Alterado de 46].

Há algumas variações no método Pechini que podem ser efetuados conforme forem às aplicações dos materiais que serão sintetizados por este método. A marcante vantagem deste método sobre os demais está no controle estequiométrico que pode ser feito, assim, pode-se incorporar dopantes para alterar as propriedades do material. Com a crescente preocupação com a miniaturização de dispositivos eletrônicos, filmes com diminuta espessura têm sido obtidos a partir do método Pechini [6, 46,47].

3.5. Filmes Finos

Filmes finos vêm sendo estudados desde a década de 20, no entanto, foi na década de 70 que filmes finos tiveram suas metodologias de obtenção instituídas [48]. Ultimamente, a importância dos filmes finos na área tecnológica tem estimulado diversos estudos, devido a sua crescente utilização na indústria de semicondutores [49-51]. Entre muitas de suas aplicações, os filmes finos podem ser empregados como isolantes, semicondutores ou metálicos, com funções que variam desde a isolação de óxido de porta a linhas de conexão [52]. Ou seja, os filmes finos devem ter propriedades adequadas para a utilização que lhe será dada. A natureza (composição) do filme, a espessura, presença ou não de defeitos, aderência, tensão, entre outros, são características que influenciam diretamente na aplicabilidade do filme [53].

A denominação filmes finos é conferida a finas camadas do material de interesse obtidas com o auxílio de substratos, que são bases sólidas, escolhidos de acordo com a aplicação do filme. O termo filme fino é dado a filmes com espessura de até 1 μm , filmes com espessuras acima deste valor são geralmente denominados de filmes espessos [53-55].

As propriedades dos filmes finos são diretamente influenciadas pela maneira de obtenção do filmes, os parâmetros utilizados para obtê-los, espessura e pela microestrutura final. A produção de filmes finos é feita através de processo físico, ou químico, ou eletroquímico, onde ocorre a condensação de espécies (iônicas, moleculares ou atômica) [56].

Classes dividem o processo de formação de filmes finos baseando-se na presença ou não de reações com os substratos utilizados. Em uma das classes, a formação do filme ocorre a partir do substrato, que reage quimicamente com o reagente de sua superfície. Na outra classe, a formação do filme se dá sem que haja reação com o substrato, fazendo parte desta classe estão as técnicas de deposição por molhamento, denominada *dip coating*, deposição por *spin coating*, e *spray coating* [57], ilustradas na Figura 3.13.

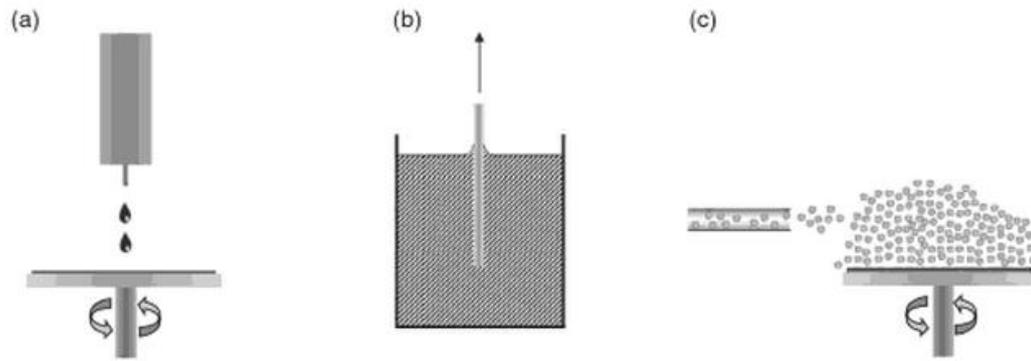


Figura 3.13. Ilustração de diferentes métodos de deposição por método químico, (a) *spin coating*, (b) *dip coating* e (c) *spray coating* [58].

A deposição de filmes finos pela técnica *dip coating* ocorre pelo mergulho do substrato na solução precursora, onde fica imerso por tempo pré-determinado e posteriormente é removido verticalmente do mergulho com velocidade constante, como ilustrado na Figura 3.14. Este processo envolve um equilíbrio entre o arraste viscoso, forças gravitacionais e a tensão superficial do filme formado [59]. A espessura do filme obtido é determinada pela viscosidade, densidade da solução, e pela velocidade de retirada do substrato da solução precursora. Alguns defeitos comuns desta técnica é o aparecimento de furos, vazios, variações na espessura e superfícies onduladas, que podem ser causados por aprisionamento de ar no filme, contaminação do substrato ou partículas de poeira [58].

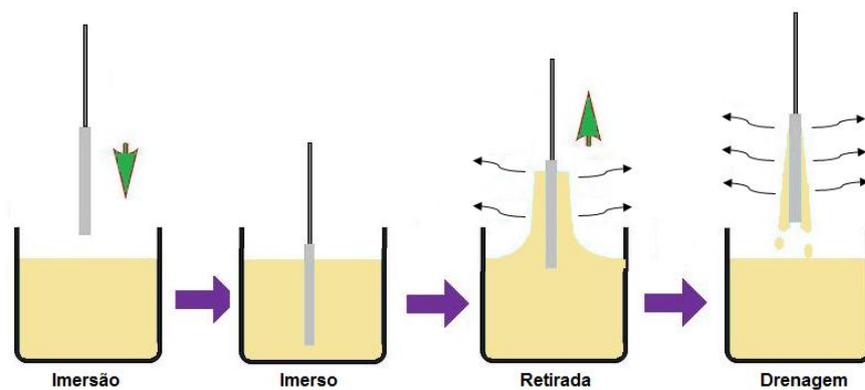


Figura 3.14. Representação esquemática do processo de formação da camada de filmes via “*dip coating*”.

Na técnica de *dip coating* certas considerações são relevantes no processo de deposição, como por exemplo, a viscosidade da solução precursora, sua fase condensada deve ficar dispersa no meio líquido, sendo assim, a gelificação proveniente do processo sol gel deve ser evitada. Com isso, a fase sol pode ser satisfatoriamente diluída permitindo o controle da espessura do filme. Ou seja, a estrutura da fase condensada influencia a estrutura dos filmes depositados [60].

A Figura 3.15 ilustra a técnica *dip coating*, onde o substrato é retirado verticalmente da imersão que fora submetido, em uma velocidade constante. Com o movimento do substrato, o líquido (solução precursora) é arrastado em uma posição limite. O solvente evapora pela drenagem e o filme arrastado adquire uma forma que pode ser chamada de cunha, terminada em uma linha bem definida de secagem. Na drenagem, a posição e o perfil da forma do filme ficam estáveis em relação à superfície de deposição (substrato), assim, espécies inorgânicas podem ser gradativamente concentradas por evaporação, levando a gelificação, são agregadas e secam formando um tipo de gel seco [57, 60].

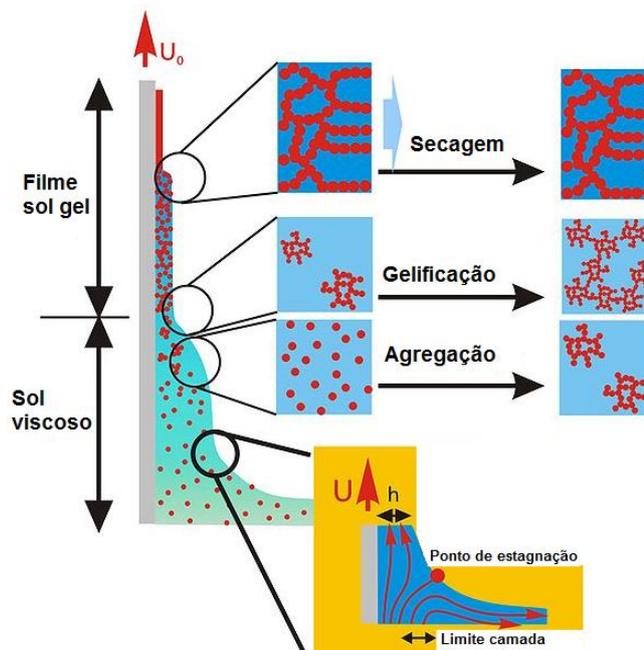


Figura 3.15. Ilustração do processo de deposição por *dip coating*, em estado estacionário, mostrando a seqüência de etapas do desenvolvimento estruturais provenientes da drenagem seguido pela evaporação do solvente e as reações de condensação [61].

Esta técnica de deposição foi utilizada na obtenção dos filmes de PT, e está descrita no processo capítulo juntamente com a metodologia empregada neste trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação dos sóis de PT

Os sóis de PT foram preparados através de etapas. Em uma primeira etapa, preparou-se o citrato de chumbo através da dissolução de acetato de chumbo em água ultra pura sob constante agitação, a uma temperatura aproximadamente de 50°C. Após a dissolução, de modo a obedecer, no final do processo, à relação molar de 1:3 com relação ao ácido cítrico (AC), adicionou-se AC, dissolvido previamente em água ultra pura sob agitação constante e aquecimento em torno de 60°C.

Na etapa seguinte, preparou-se o citrato de titânio, obedecendo à relação molar de 1:6 de isopropóxido de titânio em relação ao ácido cítrico. O ácido cítrico foi dissolvido em água ultra pura em temperatura de 60°C sob agitação constante e em seguida foi adicionado ao sistema isopropóxido de titânio.

Após a realização destas etapas, as soluções resultantes foram misturadas, homogeneizadas e em seguida foi adicionado o agente polimerizante, etilenoglicol, elevou-se a temperatura a aproximadamente 120° C, resultando em uma resina polimérica de cor levemente amarelada, que apresentou pH entre 1 e 2, medido através de papel medidor de pH (indicador universal).

Amostras com diferentes valores de pH foram obtidas visando estudar a influência da faixa de pH na obtenção da fase amorfa de PT. Para tanto, adicionou-se hidróxido de amônio antes da adição do agente polimerizante, sob agitação constante, a fim de alterar o pH da solução. A Figura 4.1 ilustra as etapas da preparação dos sóis de PT.

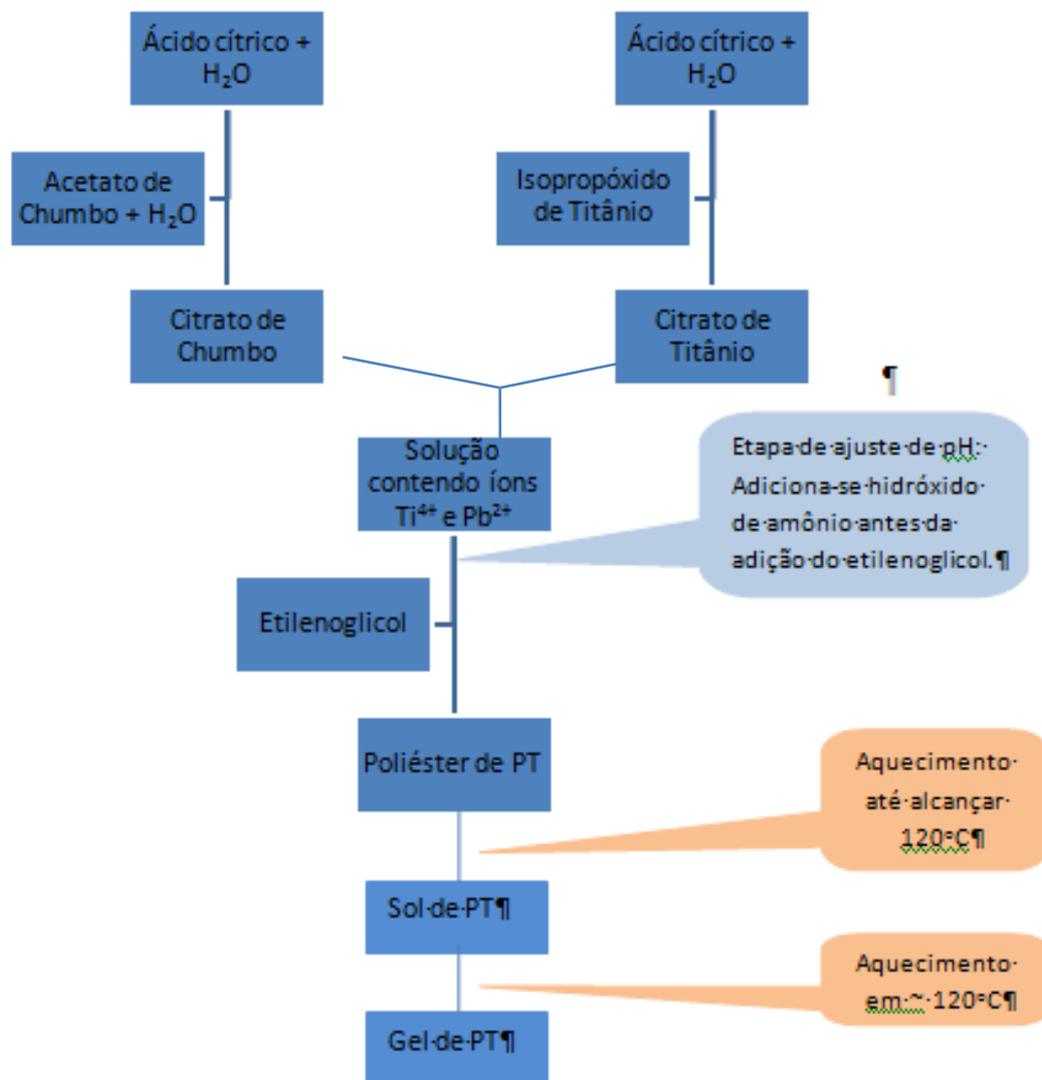


Figura 4.1. Fluxograma de preparação dos sóis de PT.

4.2. Obtenção dos pós de PT

Os pós de PT foram obtidos através de tratamentos térmicos dos géis de PT com posterior moagem. Realizou-se variações nas temperaturas e no tempo dos tratamentos térmicos das resinas de PT com o objetivo de desenvolver uma metodologia para a obtenção de pó de PT na fase amorfa livre de resíduos orgânicos e de fases secundárias, a tabela 4.1 apresenta estas variações utilizadas na etapa de otimização do processo. Após os tratamentos

térmicos de todas as amostras, houve a formação de resina expandida levemente amarelada, que apresenta-se como um material frágil e reticulado denominado de “*puff*”, seu aspecto é similar ao de uma espuma. O tamanho e a forma das partículas dos pós cerâmicos é dependente da morfologia do “*puff*”. Efetuado o tratamento térmico e formado o “*puff*” de PT, a maceração das resinas expandidas se faz necessária para que os pós de PT sejam obtidos.

Tabela 4.1. Amostras de PT obtidas em diferentes valores de pH e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (T) e tempos (t).

Indicação Amostra	pH	T (°C)	t (h)
PT-pó-01	2	700	2
PT-pó-02	10	600	10
PT-pó-03	2	400	10
PT-pó-04	4	400	10
PT-pó-05	6	400	10
PT-pó-06	10	400	10

4.3. Preparação de filmes de PT

No processo de deposição de filmes, as lâminas de vidro utilizadas foram previamente limpas com detergente neutro, enxaguadas com água ultra pura, imersas em etanol por 4 horas, enxaguadas novamente com água ultra pura e posteriormente foram realizados 4 banhos de ultra som (10 minutos cada) e finalmente secas à temperatura aproximada de 100°C.

Após a secagem, as lâminas foram mergulhadas no sol de PT pela técnica *dip coating* em temperatura ambiente, ficaram imersas por 20 minutos, foram retiradas verticalmente com uma velocidade constante de 0,1 cm/s. Nas etapas de evaporação e drenagem dos filmes

obtidos estabeleceu-se o tempo de 20 minutos ao ar, para posterior secagem dos filmes em temperatura de 150° C por 20 minutos, como indicado na figura 4.2.

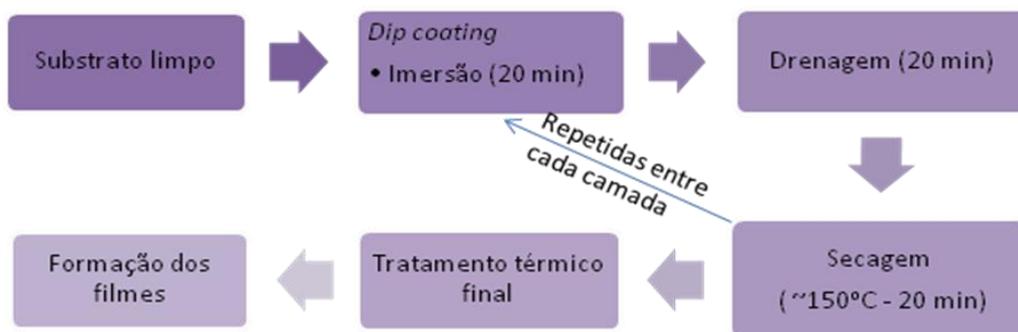


Figura 4.2. Fluxograma da preparação de filmes de PT sobre substrato de vidro.

Este procedimento foi repetido por no máximo 3 vezes, formando assim filmes com 1, 2 e 3 camadas, então, foram submetidos a tratamentos térmicos onde variou-se o tempo de tratamento térmico a fim de investigar a formação da fase amorfa de PT nos filmes. As alterações de pH da solução precursora e do tempo nos tratamentos térmicos finais dos filmes obtidos estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.2. Filmes de PT obtidos em diferentes valores de pH e tratados termicamente em diferentes tempos.

Indicação dos filmes	pH	Nº camadas	Temperatura (°C)	Tempo (h)
PT-filme-01	2	3	400	5
PT-filme-02	2	3	400	8
PT-filme-03	2	3	400	10
PT-filme-04	10	3	400	5
PT-filme-05	10	3	400	8
PT-filme-06	10	3	400	10

No processo *dip coating*, utilizado na metodologia descrita na Figura 4.2, o substrato após a deposição (etapa de imersão e escoamento) foram secos em estufa e no tratamento térmico final de modo que ficassem dispostos retilinearmente. A fim de investigar possíveis alterações na estrutura dos filmes, foram realizadas alterações nesta etapa da deposição, dispondo os filmes de forma inclinada, tanto na etapa de secagem quanto na etapa do tratamento térmico final. Além disso, um filme foi preparado via gotejamento (com disposição inclinada nos tratamentos térmicos) para comparação com o processo *dip coating*. Na técnica de gotejamento, a resina polimérica é depositada utilizando-se um conta-gotas, o qual ao gotejar a resina cobre o substrato formando uma camada da resina polimérica. As etapas de secagem e de tratamento térmico ocorrem da mesma forma empregada na técnica *dip coating* descrita anteriormente. A Tabela 4.4 descreve os filmes preparados mediante estas alterações no preparo, com pH fixado em 10, temperatura de tratamento térmico em 400° C por 10 horas para ambas as amostras. Os filmes descritos na Tabela 4.4 como *dip coating* (retilíneo) se referem a filmes preparados conforme a metodologia usada inicialmente para os filmes da Tabela 4.3, com o intuito de investigar a influência do número de camadas na estrutura.

Tabela 4.3. Filmes de PT obtidos através de variações nas condições de preparação.

Amostras	Nº camadas	Técnica de deposição
PT-filme-07	1	Gotejamento (inclinado)
PT - filme-08	1	<i>dip coating</i> (inclinado)
PT-filme-09	2	<i>dip coating</i> (inclinado)
PT-filme-10	2	<i>dip coating</i> (retilíneo)
PT-filme-11	3	<i>dip coating</i> (retilíneo)

4.4. Métodos de caracterização

4.4.1. Análise Termogravimétrica e Calorimetria de Varredura Diferencial

Pela técnica de TG pode-se determinar a mudança de massa numa fase em decorrência, especialmente, da liberação ou absorção de gás em função da temperatura e também do tempo [62]. Com a variação de temperatura, a observação de vestígios de mudanças de propriedades químicas ou físicas é possível. A técnica de TG é aplicada amplamente, como por exemplos: na decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; na destilação e evaporação de líquidos; na determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis; no estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; entre outros [62-64].

A técnica de DSC se baseia em um monitoramento de eventos que envolvem troca de calor (exotérmicos e endotérmicos) que estão relacionados normalmente com reações de fenômenos físicos como cristalização, fusão, sublimação, combustão, reação no estado sólido e polimerização. Para tal, os fenômenos são comparados com um padrão [62]. Nesta técnica, as transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepujar um ao outro. No entanto, transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus” [62,63]. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica [64].

A DSC possui diversas aplicações, entre elas se destacam o controle de qualidade; determinação de pureza; entalpia das transições; estabilidade térmica e oxidativa; grau de cristalinidade; intervalo de fusão; transição vítrea; taxas de cristalização e reações [63, 64].

Os ensaios para os pós de PT, da amostra teste e das demais amostras foram realizados em um analisador térmico (marca NETZSCH, modelo STA 409—na UEM/PR), utilizando atmosfera de ar seco (80% de nitrogênio e 20% de oxigênio) e atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura de 24°C até 800°C, usando cadinho de alumina.

4.4.2. Espectrofotometria no Infravermelho via transformada de *Fourier*

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para analisar as ligações dos grupos funcionais da amostra teste, e a possível presença de contaminantes na superfície das partículas.

Através da espectroscopia é possível estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, e um dos seus objetivos é o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. A absorção de radiação em infravermelho se limita a espécies moleculares para as quais existem pequenas diferenças de energia entre os diferentes estados vibracionais e rotacionais. Para absorver radiação em infravermelho, uma molécula deve sofrer uma mudança no momento dipolar (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de cargas) como consequência de seu movimento de vibração e de rotação. A absorção da radiação envolve transições entre estados vibracionais e a probabilidade com que estas transições aconteçam depende do estado vibracional inicial, do estado vibracional final e do momento de dipolo elétrico da molécula. Assim, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, dando origem aos espectros [65].

O movimento dos átomos nas moléculas tem uma associação íntima com as frequências normais de vibração. Na molécula, os átomos podem se mover uns em relação aos outros e com isso podem variar o comprimento da ligação ou podem se mover em relação ao plano. Os modos *stretching* (altas frequências) e *bending* (baixas frequências) da molécula são referidos como vibração [66]. Estes modos vibracionais são ilustrados na Figura 4.3 para uma molécula não linear com três átomos.

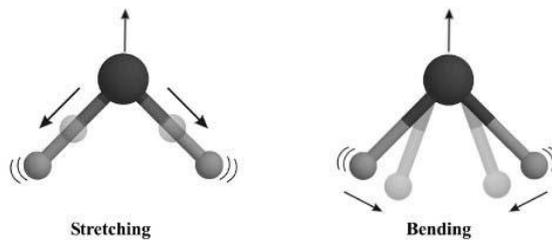


Figura 4.3. Principais modos vibracionais no infravermelho: deformação axial (*stretching*) e deformação angular (*bending*) [66].

Os espectros têm sua origem na radiação eletromagnética incidente que tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A região do espectro eletromagnético que caracteriza infravermelho compreende a faixa de aproximadamente $0,75\mu\text{m}$ até quase 1mm . No entanto, a faixa correspondente ao infravermelho mais usada pelos químicos está situada entre $2,5$ e $25\mu\text{m}$ (4000 a 400cm^{-1}), conhecida como região fundamental ou infravermelho médio [66].

Para um composto químico, o espectro infravermelho pode ser considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características, assim sendo, tem vasta aplicação na identificação dos compostos. Os equipamentos mais recentes têm seu funcionamento baseado na utilização de um interferograma para produzir o espectro, esta técnica é chamada de Espectrofotometria por Transformada de *Fourier* (FTIR) [65,66]. A FTIR consiste, basicamente, na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro, os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de *Fourier* do referido interferograma, como o esquema representado na Figura 4.4.

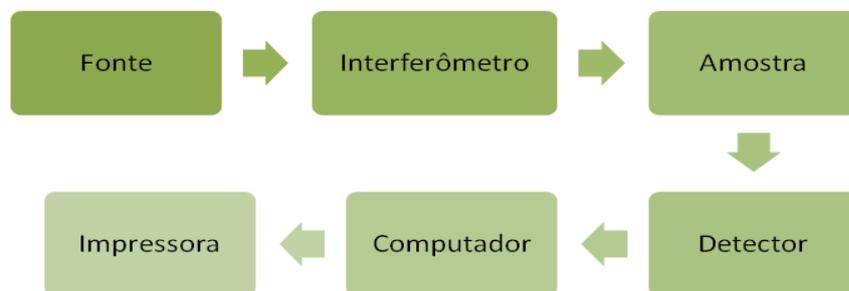


Figura 4.4. Representação do esquema de um instrumento de infravermelho com transformada de *Fourier* [66].

Os instrumentos de FTIR apresentam algumas vantagens, como por exemplo, o menor

tempo para a aquisição do espectro, possibilitando, assim, a realização de várias medidas, com isso melhora a razão sinal ruído. Outro exemplo é o ganho de energia, proveniente da redução do número de componentes ópticos do equipamento, que é responsável por baixa perda na intensidade da radiação [65, 66].

As medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas para pós de PT (amostra teste) utilizando-se o equipamento da marca VARIAN, modelo Série Série 7000 com microscópio UMA 600 (UEM/PR) no intervalo de frequência de 100 cm^{-1} a 7500 cm^{-1} .

4.4.3. Difração de Raios X

As amostras de PT na forma de pó e de filme tiveram suas estruturas caracterizadas através de medidas de difração de raios X (DRX). Estas medidas foram realizadas através de um difratômetro *Shimadzu* (UEM-PR), modelo D6000, com fonte de Cu 40kV e 30 mA e filtro de Níquel, Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS, disponíveis pelo programa *X`Pert Score* da marca Philips.

Métodos de difração possibilitam a determinação da estrutura cristalina dos materiais, sendo que, difração de raios x, difração de elétrons e difração de nêutrons são os principais. Através destes métodos de difração é possível obter informações sobre a natureza, parâmetros do reticulado, detalhes sobre o tamanho, a perfeição e orientação dos cristais. A difração de elétrons é geralmente usada em conjunto com a microscopia eletrônica de transmissão. Quanto à difração de nêutrons, apresenta limitações devido a sua disponibilidade de certa forma restrita. Entretanto, a difratometria de raios X é uma das técnicas de caracterização microestrutural de materiais amplamente utilizada, possuindo várias aplicações em diversos setores do conhecimento [65].

Na difração de raios X o princípio do seu funcionamento baseia-se nos raios X que ao incidirem em um material podem ser dispersos (sem perda de energia) pelos elétrons de um átomo. Posteriormente a colisão com o elétron, o fóton de raios X tem seu curso mudado, mas mantém do fóton incidente a mesma energia e a mesma fase. A Figura 4.5 apresenta o esquema ilustrativo dos raios X obtidos pela interação de um átomo com os elétrons.

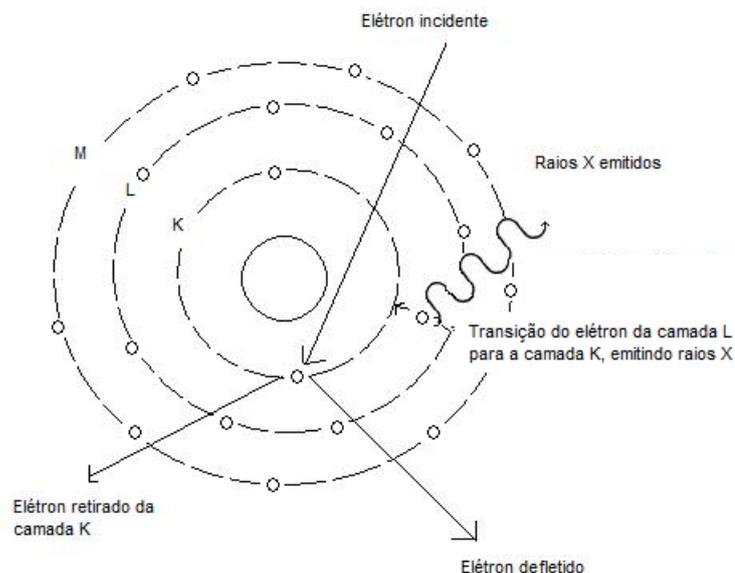


Figura 4.5. Raios X obtidos pela interação de um átomo com os elétrons [66].

Quando os átomos responsáveis por este espalhamento encontrarem-se de forma arranjada sistematicamente, ou seja, possuírem ordenação em seu arranjo como uma estrutura cristalina terão as distâncias entre os átomos próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente. Com isso, é possível observar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser visualizados em vários ângulos. Em uma estrutura cristalina, quando considerado de dois a mais planos, para que ocorra a difração de raios X, existem condições que dependem da diferença de caminho percorrida pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição pode ser expressa pela lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta.$$

Sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente, n corresponde a um número inteiro,

indicando ordem de difração, d corresponde à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (entre o feixe incidente e os planos cristalinos) [66, 67]. Na Figura 4.6 apresenta-se uma representação esquemática do processo de Difração de X.

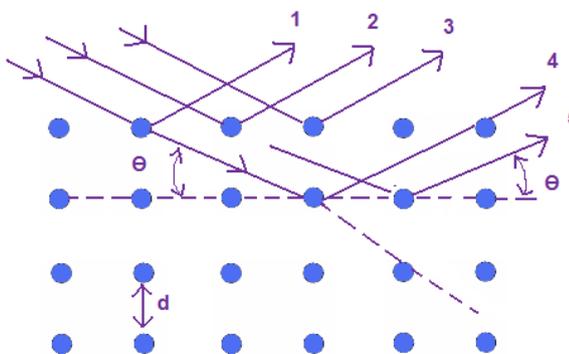


Figura 4.6. Representação esquemática do processo de Difração de X [67].

Fatores como densidade atômica do plano em questão, natureza dos átomos que o compõe, número de planos, ângulo de incidência e temperatura influenciam na intensidade do difratado.

A difração de raios X tem como principal utilização a capacidade de identificar compostos cristalinos, tanto orgânicos como inorgânicos. Cada substância cristalina possui características particulares e singulares, que podem ser obtidas através dos planos de difração, suas respectivas distâncias interplanares e das densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino. Sendo assim, o padrão difratométrico originado de cada substância corresponde a sua impressão digital [68].

As informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas dos compostos cristalinos estão contidas em um banco de dados que é mantido e continuamente atualizado pelo ICDD, *International Center for Diffraction Data*. As informações mais importantes para identificar compostos são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas (relativas a 100%) para vários planos que difratam construtivamente os raios X [68, 69].

Para identificar compostos através de difratogramas de raios X, são empregadas várias estratégias, porém, a dificuldade de identificação aumenta quanto maior forem o número de fases cristalinas presentes na amostra. Alguns difratogramas apresentam certas características que podem revelar o tipo de estrutura encontrada na amostra. Na figura 4.7 estão representados difratogramas característicos para a) sólidos cristalinos, com picos bem definidos, b) sólidos amorfos ou materiais líquidos, com picos alargados e em c) para gases monoatômicos.

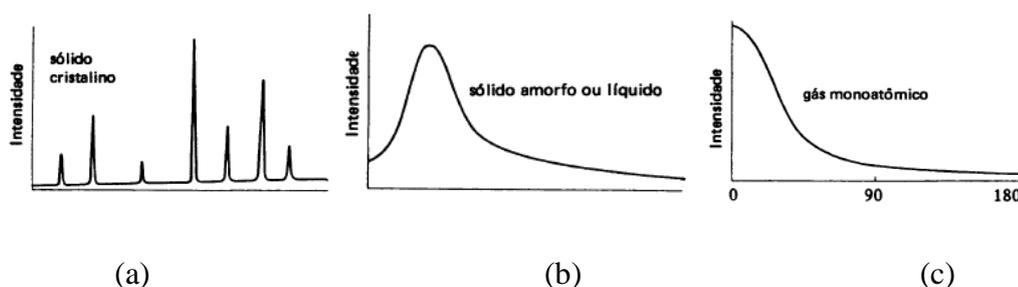


Figura .4.7. Difratogramas esquemáticos típicos de (a) sólidos cristalinos, (b) sólidos amorfos ou líquidos e (c) gases monoatômicos [66].

4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na irradiação da região analisada por um fino feixe de elétrons, que interage com a amostra e desencadeiam a emissão de uma série de radiações como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, etc. A Figura 4.8 ilustra alguns dos sinais que podem ser gerados através da incidência do feixe de elétrons. O microscópio eletrônico de varredura é geralmente usada para observações da superfície, devido à sua alta resolução e a grande profundidade de foco, estas características resultam em imagens de aparência tridimensional [70, 71].

No princípio de funcionamento do MEV, dispersões ocorrem através de espalhamento elástico, onde a direção da trajetória do elétron é alterada, porém sem alterar sua energia. Outra forma de dispersão que ocorre é a inelástica, onde tanto a direção da trajetória quanto a

energia do feixe de elétrons são alterados. Portanto, o espalhamento inelástico contribui na emissão de radiação secundária, incluindo elétrons secundários [71-73].

Os elétrons secundários e os retroespalhados são os sinais mais importantes na formação da imagem. Os elétrons primários varrem a amostra, e conforme as variações da superfície, os sinais sofrem mudanças. Os elétrons secundários (elétrons de baixa energia) são sinais responsáveis pela imagem de topografia e pelas imagens de alta resolução, fornecem, portanto, as informações da superfície [74,75]. Os elétrons retroespalhados (elétrons de alta energia) são sinais responsáveis pela imagem atribuída a variação da composição do material, fornecendo assim, as informações sobre número atômico ou orientação. Os sinais de raios X revelam informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra analisada [71, 75], como indicado na Figura 4.8.

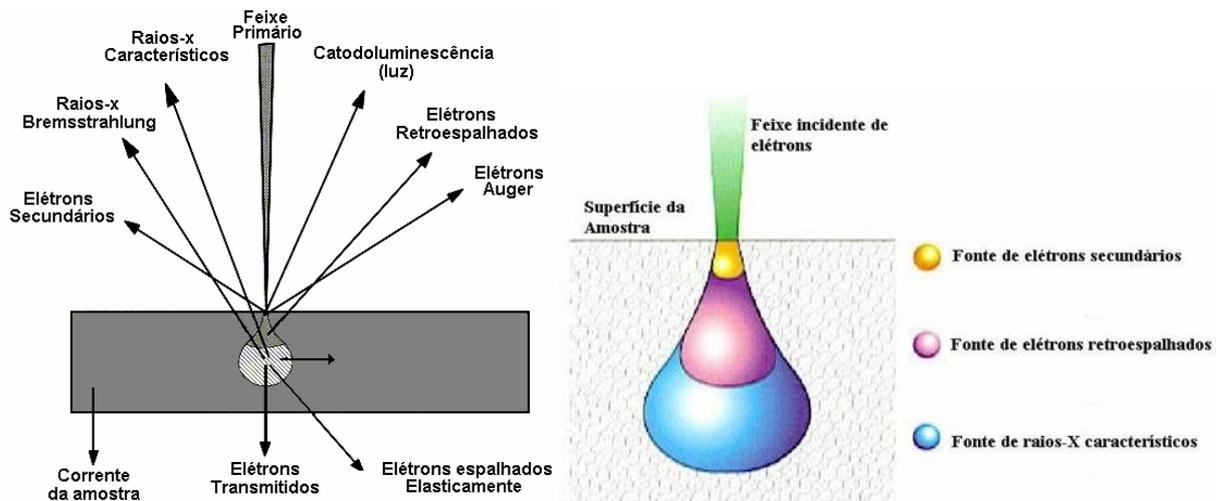


Figura 4.8. Interação de um feixe de elétrons com a amostra gerando sinais [73,74]

Um sistema de aquisição de raios X por energia dispersiva (EDS) tem seu princípio de funcionamento baseado na possibilidade de determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras. Esta possibilidade se deve a emissão de raios X característicos [76]. A Figura 4.9 apresenta um esquema representativo de um sistema de energia dispersiva.

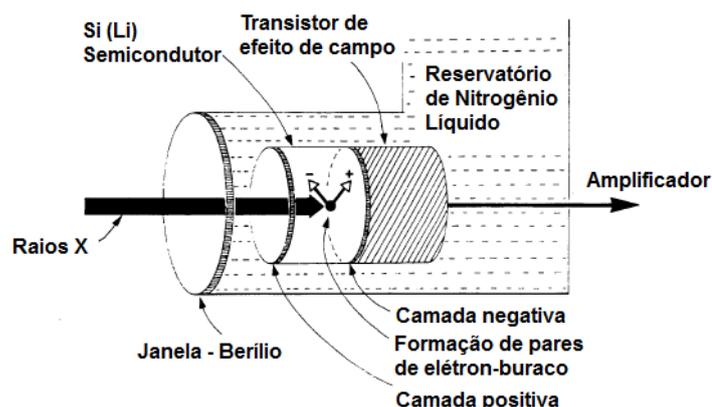


Figura 4.9. Representação ilustrativa do sistema de detecção de reenergia dispersiva [77].

Quando se obtém a interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra, pode-se gerar raios X pela excitação de raios X Bremsstrahlung ou raios X contínuos; ou pela ionização de camadas internas, dando origem a emissão dos raios X característicos. Tais radiações fornecem dois diferentes componentes do espectro de raios X. Um destes componentes tem sua radiação característica originada da interação dos elétrons incidentes com os elétrons dos orbitais internos dos átomos do material. A partir disto pode-se identificar o átomo resultante da interação fornecendo assim, os picos no espectro. Outro componente do espectro dos raios X é o componente contínuo que tem sua radiação contínua originada a partir da desaceleração dos elétrons incidentes no núcleo. Em decorrência disto têm-se a emissão eletromagnética na frequência dos raios X. Assim é gerado o ruído no espectro, denominado background [75-77].

A característica de maior interesse no EDS é a possibilidade de determinar a composição química a nível micrométrico. E de acordo com as características do feixe de elétrons e da composição química da amostra, a ordem de 1 μm em dimensões lineares pode ser alcançada para o volume de interação [71-75].

As medidas de MEV foram realizadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, SHIMADZU SSX-550 SUPERSCAN. As micrografias das amostras de PT foram obtidas utilizando o pó de PT que foram metalizados com uma fina camada de ouro e para os filmes, foram obtidas imagens de MEV da superfície, sendo também os mesmos recobertos com ouro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão abordados os resultados provenientes das análises dos pós cerâmicos e dos filmes de PT.

5.1. Caracterização dos pós cerâmicos de PT

A Figura 5.1 apresenta a fotografia dos pós cerâmicos (amostra PT-pó-01) após a etapa final de tratamento térmico. Os demais pós cerâmicos obtidos apresentaram-se da mesma forma e coloração.



Figura 5.1. Fotografia dos pós cerâmicos após tratamento térmico final, a direita o “*puff*” e a esquerda o pó proveniente da maceração do “*puff*”.

5.1.1. Análises térmicas

A Figura 5.2 ilustra as curvas de DSC/DTG/TG do “*puff*” para o PbTiO_3 (amostra PT-01, a qual fora estudada a fim de obter informações térmicas e estrutural de PbTiO_3 , para que fosse possível obtê-lo em sua fase amorfa). A curva de decomposição térmica da amostra caracteriza-se por uma perda de massa, desde a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) até próximo de 300°C , referente à perda de água residual e desidratação dos precursores, com volatilização

do etilenoglicol, na faixa em torno de 60-150°C. No intervalo de 200°C a 600°C ocorrem reações de combustão/oxidação, onde o material orgânico é liberado. Em ~ 340° C observa-se uma pequena mudança no comportamento da curva de DSC . Esta mudança não é observada na curva de TG, sugerindo assim, a ocorrência de alteração de fase do material. Próximo a 600° C inicia-se a cristalização do PT considerada completa em 700°C [45].

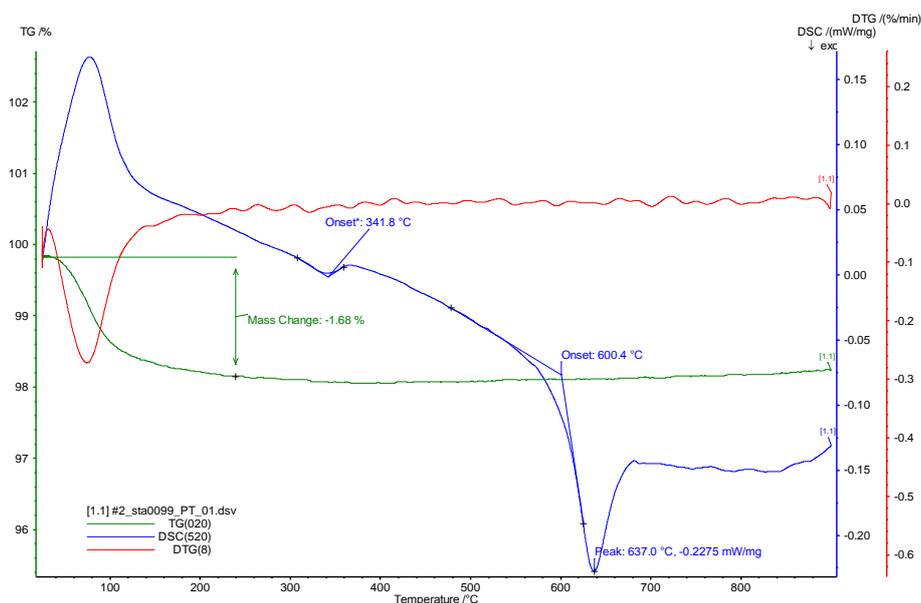


Figura 5.2. Curvas de DSC (em azul), TG (em verde) e DTG (em vermelho) da amostra PT-01 em atmosfera de ar seco.

As curvas de DSC/TG, em diferentes atmosferas, são apresentadas para a amostra PT-01 na Figura 5.3. Os resultados de DSC em ar seco indicam um pico de reação exotérmica em torno de 340° C, enquanto que para a amostra calcinada sob uma atmosfera de nitrogênio, observa-se que este mesmo pico apresenta-se com tendência endotérmica. Os resultados das curvas de TG mostram que a amostra PT-01 calcinada sob atmosfera de nitrogênio sofre uma perda de massa mais acentuada do que sob atmosfera de ar seco. Estas pequenas modificações sugerem a influência da atmosfera durante a calcinação das amostras. O aquecimento em atmosfera de ar seco pode levar a processos exotérmicos de degradação oxidativa de compostos orgânicos, combustão, oxidação de cátions metálicos, entre outros. No entanto, em

atmosferas inertes como a de nitrogênio, esses processos podem não ocorrerem levando, assim, a uma modificação no perfil da curva de DSC [62].

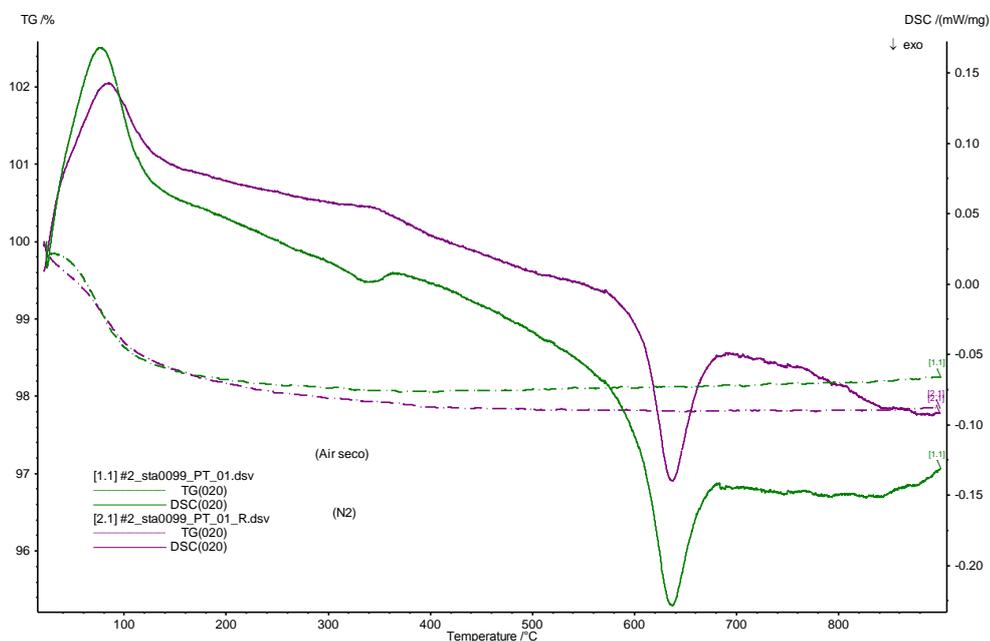


Figura 5.3. Curvas de TG e DSC, em atmosfera de ar seco e nitrogênio, para a amostra PT-01.

O material precursor é rico em matéria orgânica. Com a elevação da temperatura e conseqüente ruptura da parte polimérica, ocorrem transformações estruturais no material. Assim, na faixa de temperatura compreendida entre 400° C e 500° C é esperado certo grau de ordem-desordem estrutural para o material. Pode-se dizer que a amostra não se encontra totalmente desordenada e nem totalmente ordenada. A partir de 600° C não se observa variação na massa (vide curva de TG na Figura 5.1) com isso, espera-se que a estrutura esteja arranjando-se de tal forma a estabelecer um alto grau de ordem estrutural no sistema alcançado em 700° C, com formação do óxido desejado.

5.1.2. Espectrofotometria na região do Infravermelho por transformada de Fourier

Os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) para a amostra PT-01 (tratada termicamente a 700° C por 2 h) estão mostrados na Figura 5.4. Esses resultados sugerem a presença de resíduos orgânicos devido às bandas de adsorção na faixa de 1250 – 1150 cm^{-1} decorrente da deformação axial de C-O. Tal informação pode ser confirmada através dos picos em $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ onde ocorrem as vibrações da ligação O-H decorrente da deformação angular fora do plano da C=O de ácidos carboxílicos. O aparecimento de banda em $\sim 3780\text{-}3540 \text{ cm}^{-1}$ sugere vibrações provenientes de O-H livre. Em $\sim 2390 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ as vibrações são decorrentes da ligação de hidrogênio intramolecular em quelatos. A possível presença de PbO está associada a uma absorção em torno de 1390 cm^{-1} [63]. A banda em $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$ pode representar vibrações correspondentes a ligação C-H fora do plano. Absorção na região de 580 cm^{-1} pode ser atribuída ao sítio octaédrico TiO_6 . A banda entre 600 e 800 cm^{-1} sugere a vibração da ligação (Ti-O) [28, 43].

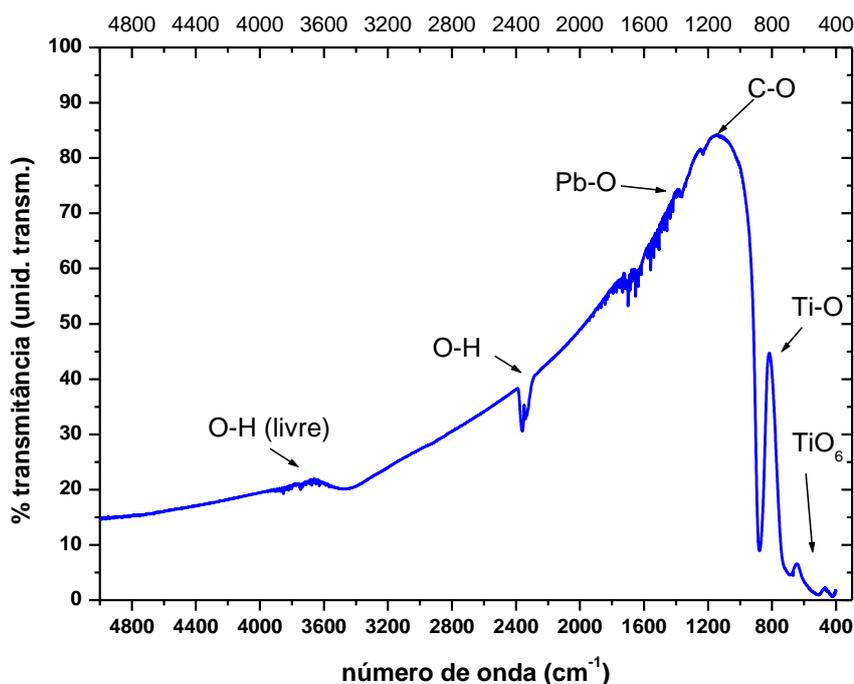


Figura 5.4. FTIR para a amostra PT -01.

5.1.3. Difração de raios X

A partir da comparação dos difratogramas dos pós com padrões de difração JCPDS do programa *X'pert Highscore* (marca PHILIPS), foi possível estabelecer o nível de organização microestrutural dos pós, baseado na comparação de intensidades relativas de difração dos planos cristalinos.

Os resultados de difração de raios X para a amostra PT-pó-01 são mostrados na Figura 5.5 e sugerem a presença de picos relatados na literatura [78] que correspondem a fase de PbTi_3O_7 [79] considerada deficiente de chumbo. Esta fase é uma fase secundária que pode ocorrer antes da formação da fase perovskita e está relacionada com a estequiometria utilizada na obtenção das resinas de PT. Com o aparecimento desta fase, considerada paraelétrica e de baixa constante dielétrica, ocorrem percas em relação às propriedades dielétricas e ferroelétricas deste material [78]. A fase PbTi_2O_7 também pode ser detectada [80]. Estas fases secundárias são produtos do estágio inicial das reações entre os óxidos constituintes, ou seja, fazem parte da cinética de reação da formação da fase perovskita [36].

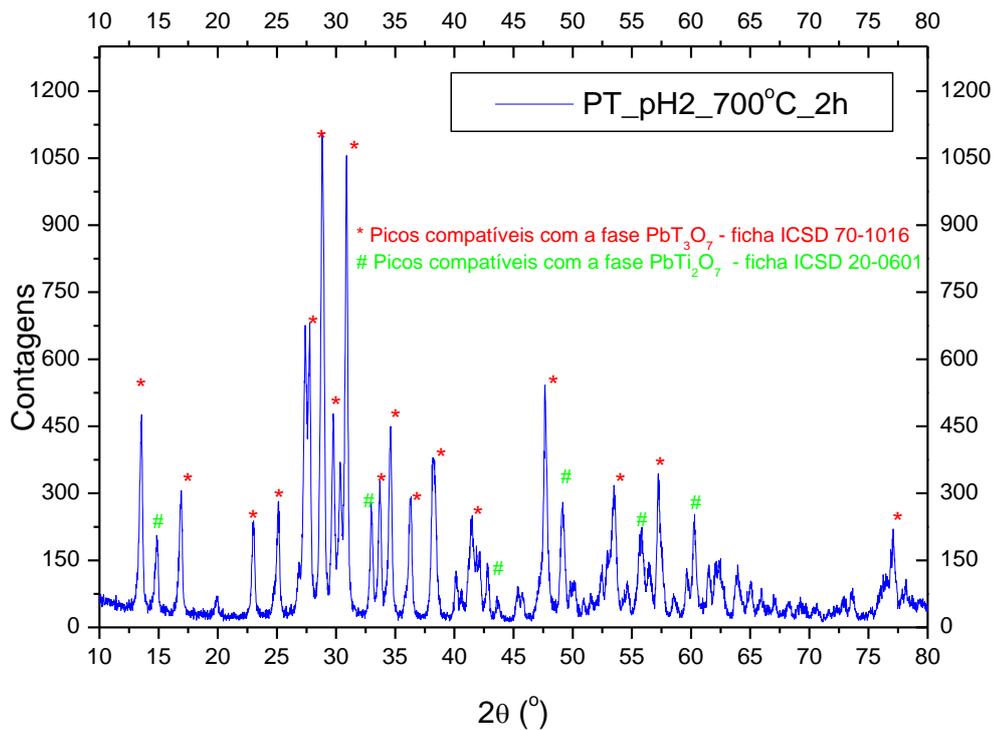


Figura 5.5. Difração de raios X para a amostra PT-pó-01.

O difratograma de raios X para a amostra PT-pó-02, mostrada na Figura 5.6, sugere a presença da fase secundária, PbTi_3O_7 [81]. A adição de chumbo e tratamentos superiores a 600°C podem ser feitos a fim de evitar a formação desta fase, no entanto, um excesso de chumbo prejudica a obtenção da fase PbTiO_3 pelos métodos sol-gel e de *Pechini* [78], e portanto tal recurso não foi utilizado neste trabalho devido a ocorrência de formação de cristais de Pb que minimizam a homogeneidade química do material. Em temperaturas superiores a 600°C pode-se obter a fase cristalina de PT, porém dificulta a obtenção de PT no estado amorfo. Nota-se a presença de alguns picos que indicam a presença de TiO_2 [82], e alguns picos referentes a Ti_4O_7 [83], óxido considerado não-estequiométrico, como indicado na Figura 5.6.

Para a amostra PT-pó-03 observa-se no difratograma (Figura 5.7), picos compatíveis com a fase PbTiO_3 , tetragonal e de grupo espacial $P4/mmm$ [84]. No entanto, os picos definidos caracterizam uma amostra parcialmente amorfa, ou seja, obteve-se a fase desejada (PbTiO_3), porém, não apresenta características marcantes do estado amorfo. Os difratogramas das amostras PT-pó-01 e PT-pó-02 apresentam sutis diferenças na apresentação dos picos, porém, para a amostra PT-pó-02, observa-se a formação da fase requerida de PT, mas ainda contendo fases secundárias, fases distintas da observada para a amostra PT-pó-01.

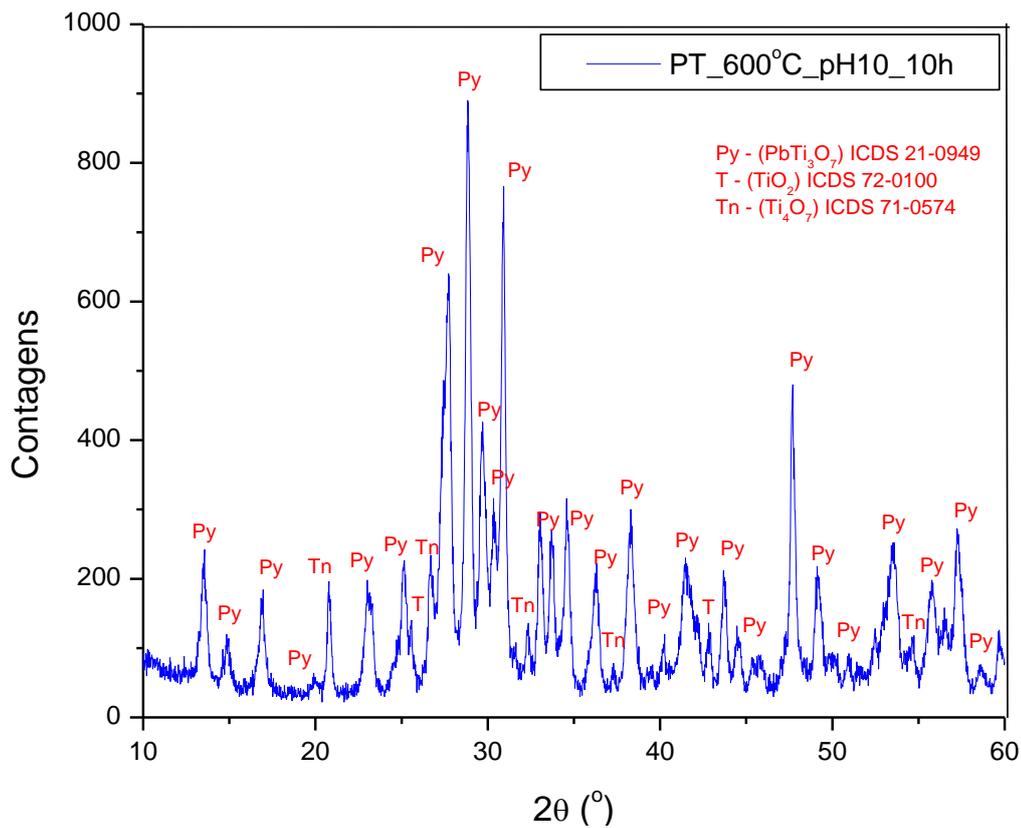
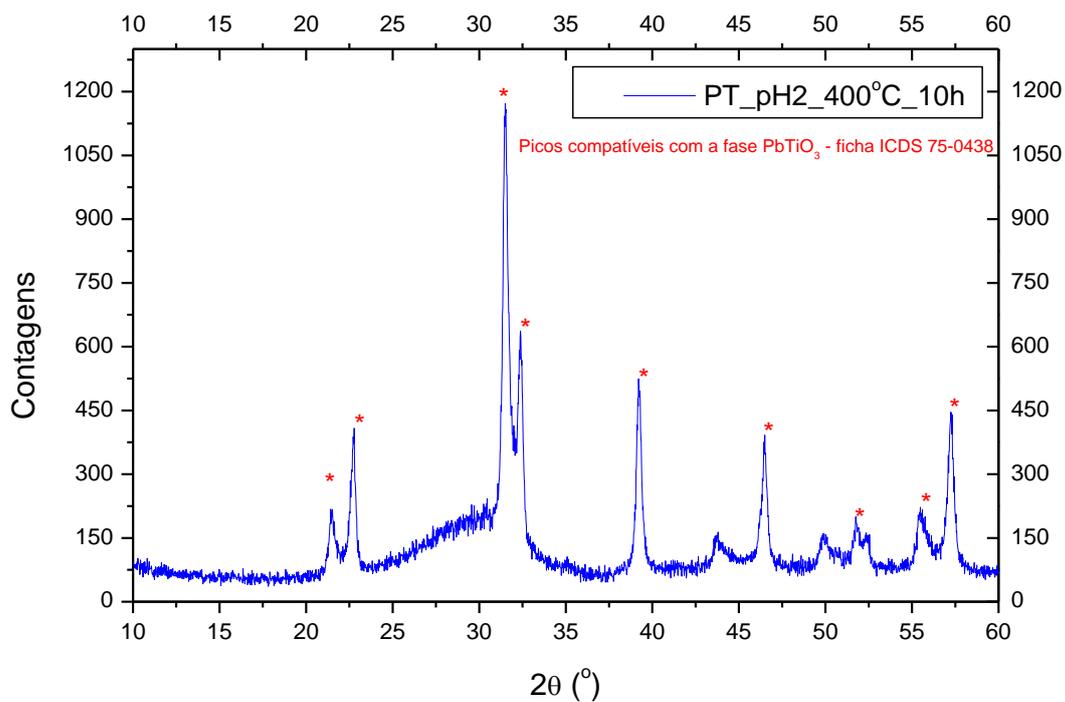


Figura 5.6. Difração de raios X da amostra PT-pó-02.

A amostra de PT-pó-03 tratada em temperatura inferior as amostras PT-pó-01 e PT-pó-02 apresenta um difratograma mais característico de um material cristalino com fase amorfa, que confirma a informação das análises térmicas as quais sugerem que há uma ausência de ordenação na estrutura do titanato de chumbo em temperaturas inferiores a 600°.



C

Figura 5.7. Difração de raios X da amostra PT –pó-03.

O difratograma da amostra PT-pó-04, apresentado na Figura 5.8, não mostra picos bem definidos, podendo sugerir a presença de uma estrutura composta por porções cristalinas inseridas numa estrutura aparentemente amorfa, ou seja, parcialmente cristalina. O pico alargado característico de materiais amorfos não está bem acentuado, sugerindo assim, a presença de uma estrutura amorfa com certo grau de ordem [20]. Os sinais (P*) sugerem a presença da fase PbTiO_3 , tetragonal e de grupo espacial I [85], e devido à ausência de picos acentuados, pode-se considerar, então, a presença da fase desordenada (ou amorfa) de PbTiO_3 . Sinais (T e T1 respectivamente) indicam a presença de fases secundárias, como TiO_2 (rutilo) [86] e TiO_2 (anatase) [87], estas fases prejudicam a formação da fase amorfa de PbTiO_3 , e interferem nas propriedades do material.

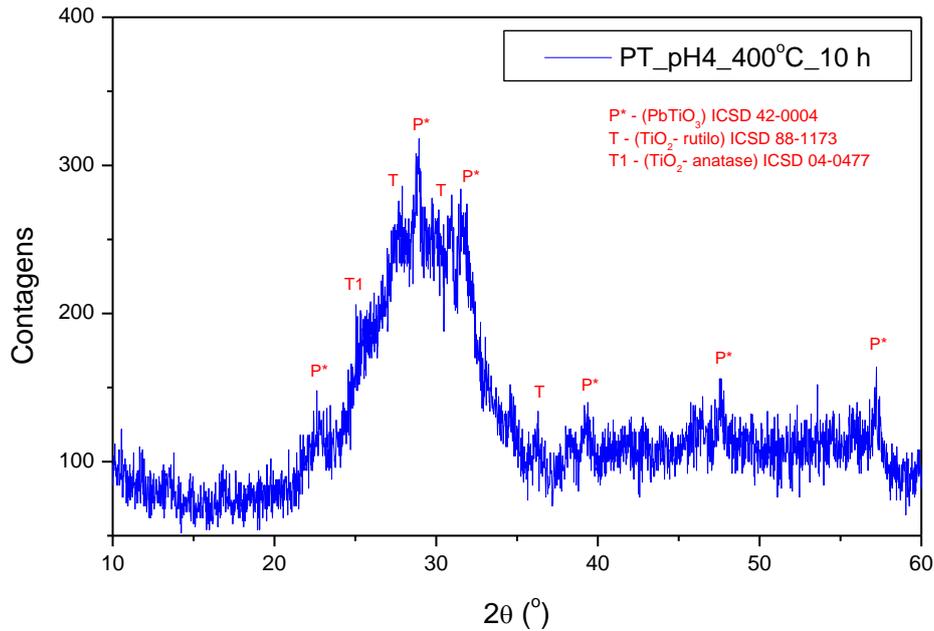


Figura 5.8. Difração de raios X do pó de PT –pó-04.

No difratograma da Figura 5.9 está representado o difratograma da amostra PT-pó-05. Para esta amostra de PT, observa-se um típico difratograma de material amorfo, e quando comparado com os difratogramas das amostras PT-pó-01, PT-pó-02 e PT-pó-03 demonstra ser uma amostra com condições de preparo mais adequadas para a obtenção de PT em fase amorfa, contudo ainda apresenta fases secundárias. Os picos indicam a presença da fase PbTiO_3 , tetragonal e grupo espacial $P4mm$ [88], porém estes picos não estão bem definidos, descartando a existência de uma fase cristalina de PbTiO_3 , neste material. Em materiais amorfos, um sinal largo é bem característico, no entanto, para a amostra PT-pó-05 este sinal não é marcante, sugerindo, assim, a presença de uma fase estrutural parcialmente desordenada de PbTiO_3 . A fase anatase de TiO_2 [89] também pode ser detectada.

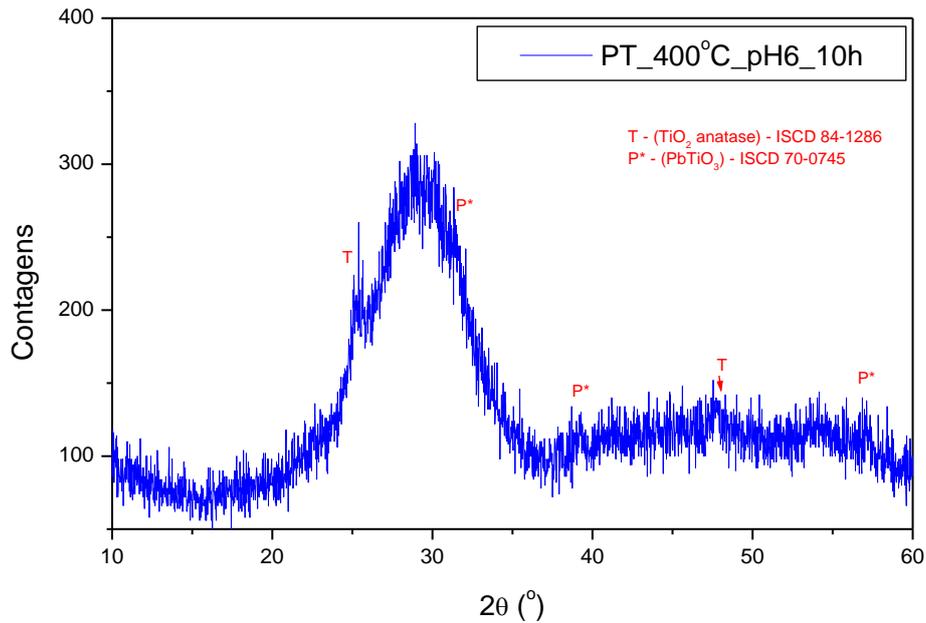


Figura 5.9. Difração de raios X do pó de PT-pó-05.

Para a amostra PT-pó-06, picos observados no difratograma (Figura 5.10) sugerem a presença da fase PbTiO_3 , tetragonal, com grupos espaciais $P4mm$ [90] e I [85]. O sinal alargado pode ser observado nesse difratograma, o que poderia sugerir a presença de uma estrutura amorfa, se não houvesse a formação de alguns picos em sua extensão. Estes picos, no entanto, não são acentuados, evidenciando a presença de uma estrutura parcialmente amorfa de PbTiO_3 , livre de fases secundárias. Esta amostra de PT (PT-pó-06), entre as demais discutidas nesta seção, pelo difratograma apresentado, bem como pelas fases de PT tetragonal, detectadas com ausência de fases secundárias, demonstra possuir as melhores condições de preparo para a obtenção do material desejado, apontando o pH como fator diferencial.

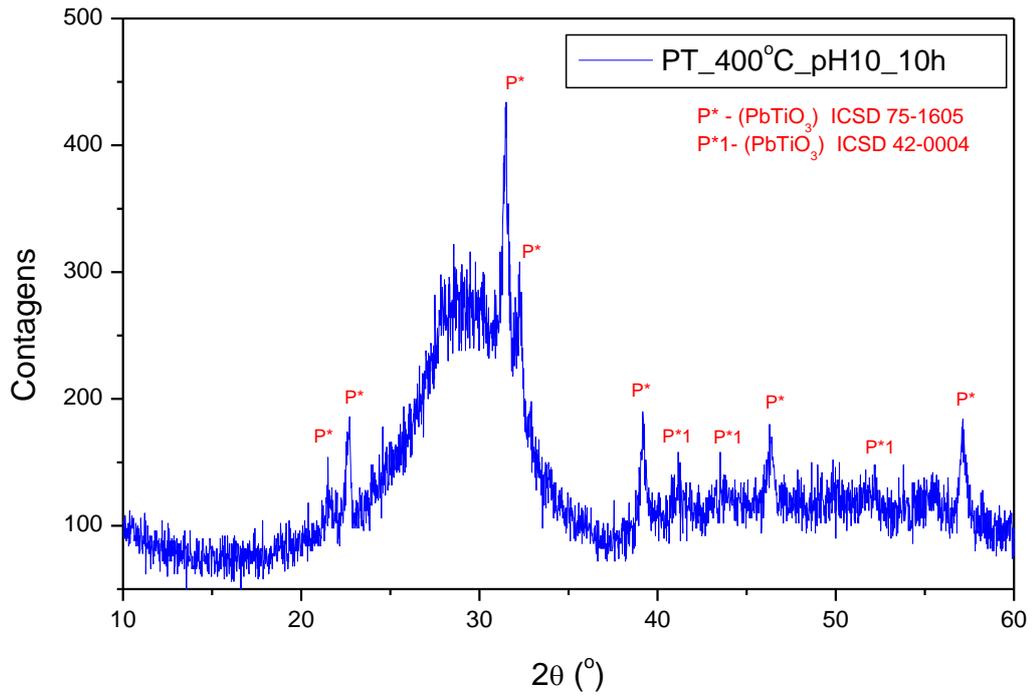


Figura 5.10. Difração de raios X da amostra PT-pó-06.

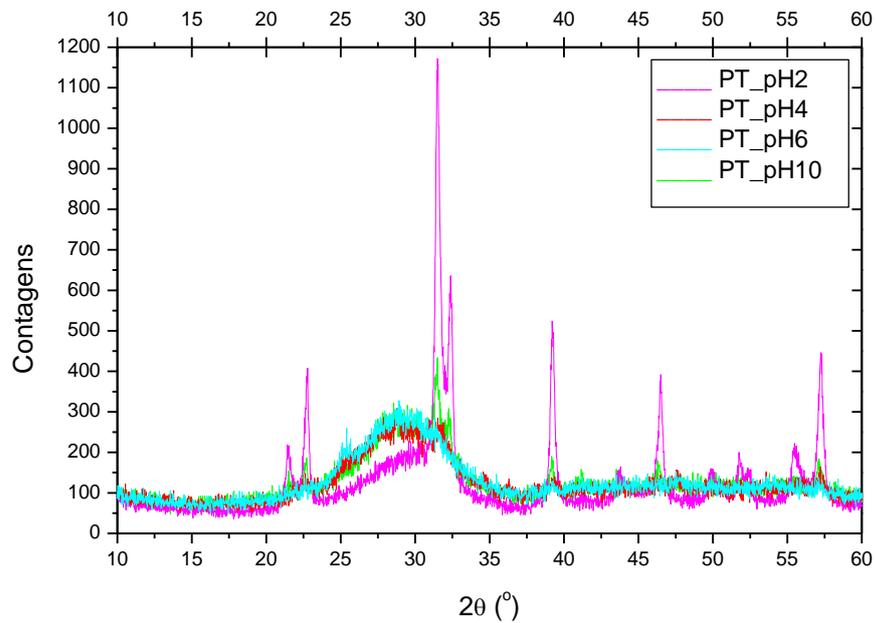


Figura 5.11. Difratoogramas dos pós de PT com diferentes valores de pH, tratados termicamente em 400° C por 10 horas.

Levando em consideração as análises para os difratogramas da Figura 5.11, evidencia-se a influência do valor do pH. Nota-se diferenças referentes ao formato dos picos observados

nos difratogramas. Para pH 4 e 6, observam-se formatos de picos plausíveis com os relatados na literatura [1,91,92] para a fase de PbTiO_3 amorfa. Esta influência do pH pode estar associada com a ação do etilenoglicol, que em meio ácido propicia uma maior facilidade na eliminação do material orgânico, no entanto, dificulta a polimerização devido a um afastamento entre os grupos citratos. Assim, o meio ácido provoca a formação de pequenos cristais de Pb^{2+} , podendo resultar em uma resina com pouca homogeneidade [93].

Através dos resultados das análises por difração de raios X dos pós cerâmicos, foi possível ajustar as condições de preparo para a obtenção da fase amorfa de PT. Baseado nestas condições otimizadas, foram preparadas resinas poliméricas para a deposição dos filmes de PT. Destas resinas precursoras dos filmes foram retiradas alíquotas e a partir delas foram preparadas pós cerâmicos, para investigar possíveis similaridades nas formas de obtenção da fase amorfa de PT. O estudo de cinética de cristalização do pó, proveniente do tratamento térmico dos sóis utilizados na obtenção dos filmes, contribui para o ajuste dos parâmetros de cristalização dos filmes. A temperatura de tratamento térmico foi estabelecida em 400°C onde o material orgânico é retirado, enquanto que o tempo de tratamento térmico foi variado, a fim de investigar possíveis modificações estruturais.

Na Figura 5.12 está apresentada o difratograma da amostra de PT em pó (obtido da resina precursora dos filmes) de pH 10 tratadas termicamente em 400°C por 5 horas. Os picos apresentados mostraram-se compatíveis com a fase de PbTiO_3 tetragonal, grupo espacial $P4/mmm$ [94], alguns picos com a fase PbTiO_3 tetragonal, grupo espacial $I4$ [95], e ainda alguns picos com a fase PbTiO_3 ortorrômbica [96], estes porém em pequeníssimas intensidades.

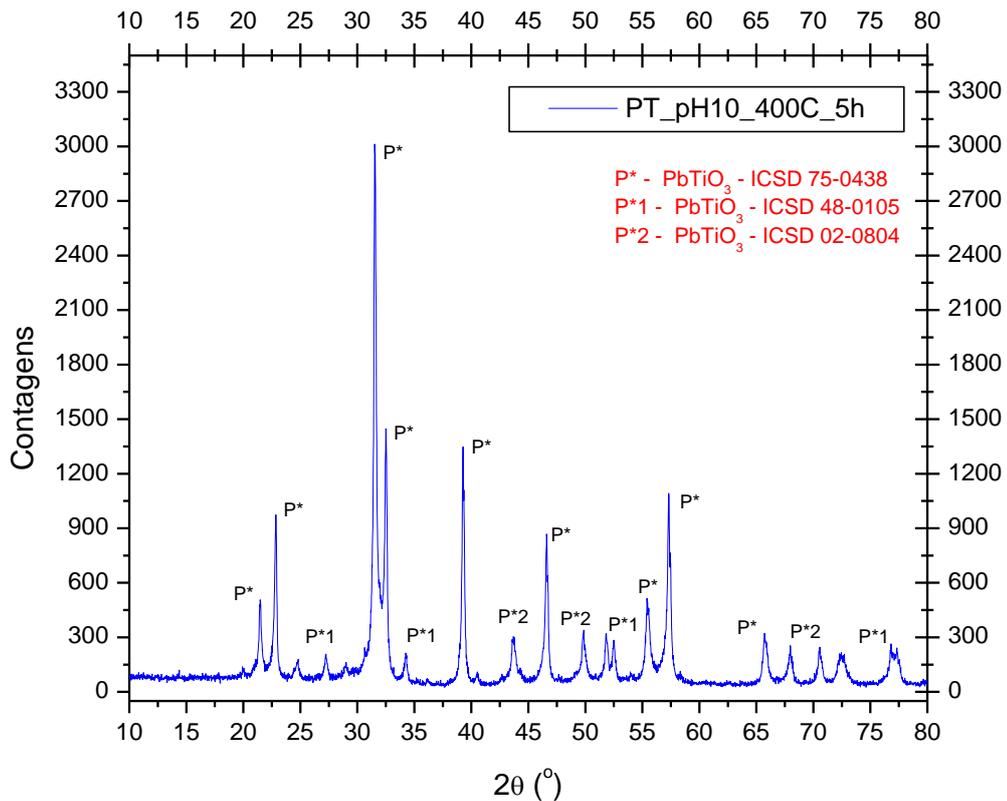


Figura 5.12. Difratoograma da difração de raios X da amostra PT em pó (pH10, tratamento térmico de 400°C por 5h).

O difratograma da Figura 5.13 apresenta a compatibilidade dos picos com a fase PbTiO_3 tetragonal, grupo espacial $P4\text{mm}$ [97] e também com a fase PbTiO_3 tetragonal, grupo espacial $I4$ [95]. Para esta amostra de PT, o difratograma apresenta-se com menor quantidades de picos com o aparecimento de apenas duas fases de PT.

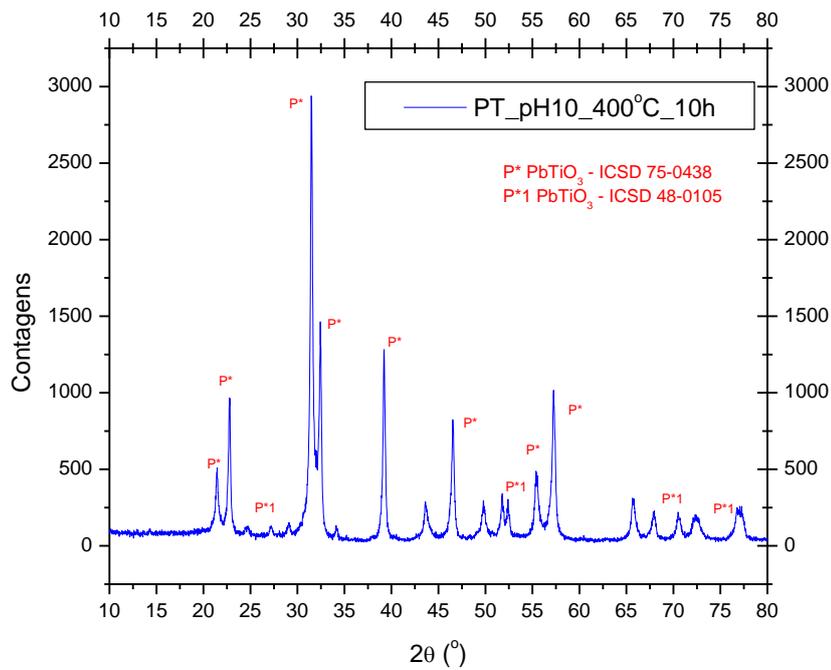


Figura 5.13. Difratoograma de raios X da amostra PT em pó (pH10, tratamento térmico de 400° C por 10h).

Na Figura 5.14, o modo comparativo mostra a discreta diferença entre os difratogramas dos pós de PT de pH10 tratados a 400° C, com tempos distintos de 5 h e 10 h. Com isso, sugere-se que a diferença de tempos adota para o presente estudo é de certa forma pequena, não causando portanto, significativas diferenças quanto a estrutura do material.

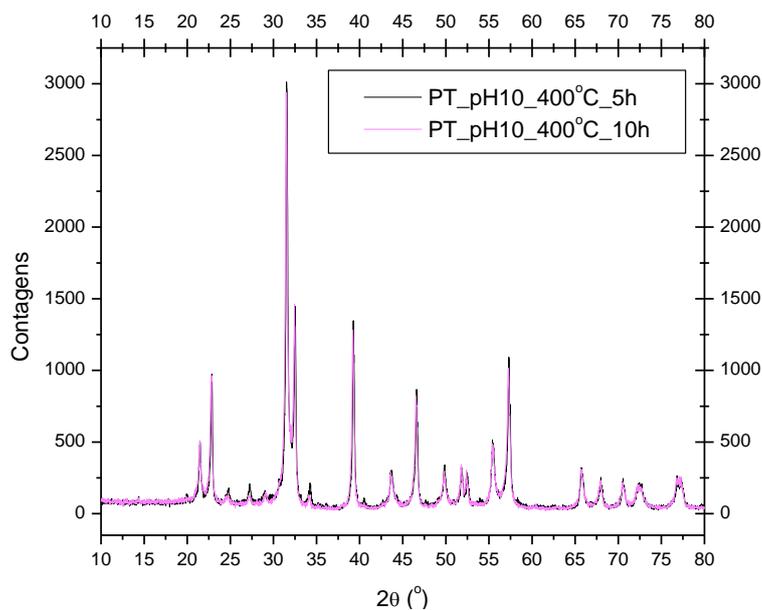


Figura 5.14. Difração de raios X, modo comparativo entre os pós de pH10 tratados em 400° C por 5 e 10 horas.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia Dispersiva (EDS).

Observações de MEV e EDS foram realizadas nas amostras em pó de PT tratadas a 400° C por 5 h (Figuras 5.15 e 5.16, respectivamente) e por 10 h (vide Figuras 5.17 e 5.18, respectivamente) a fim de investigar a morfologia dos pós bem como a presença dos precursores nas amostras. Para amostra tratada termicamente por 5 horas, através do sistema de energia dispersiva é possível observar a presença de titânio e chumbo, como ilustrado na Figura 5.15. Os picos observados para Al e Au são referentes ao porta amostras e também ao recobrimento feito com ouro para realização da análise da amostra de PT.

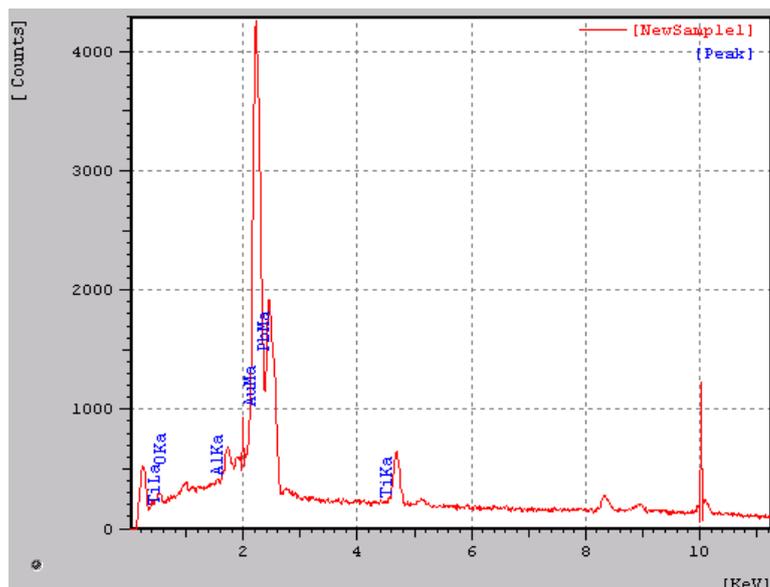


Figura 5.15. Espectro de EDS para o pó de PT (obtido a partir do sol de pH10) tratado termicamente a 400°C por 5 horas.

Nas micrografias da Figura 5.16, observa-se ausência de semelhança no tamanho dos cristais. A forma de apresentação da amostra através desta análise de MEV sugere um material com estrutura amorfa.

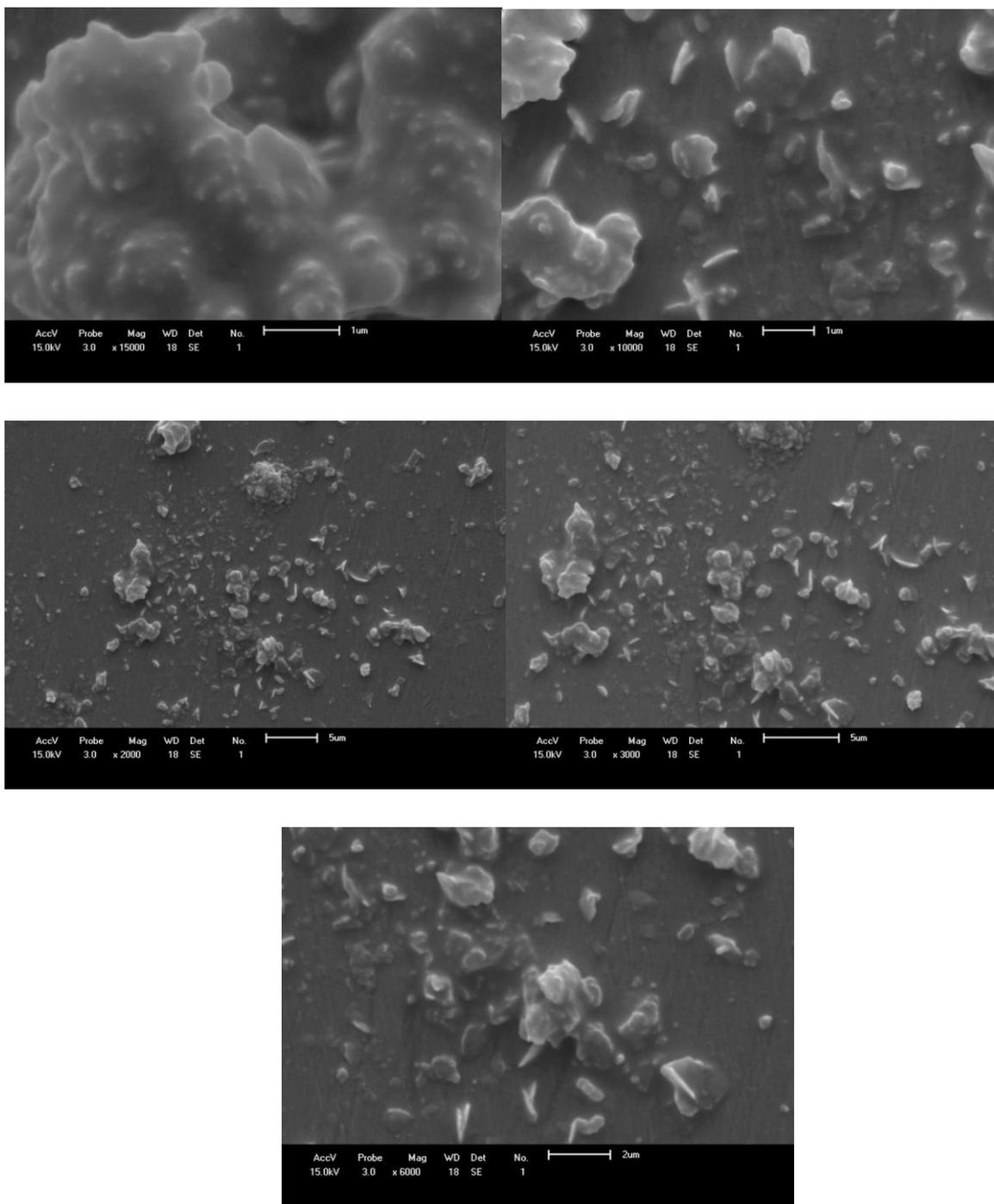


Figura 5.16. Micrografias para os pós de PT (sol pH10) tratado termicamente a 400°C por 5 h.

Pelo EDS apresentado na Figura 5.17 é perceptível a presença de titânio, chumbo e oxigênio, comparativamente, onde os picos observados para Al e Au são referentes ao porta amostras e também ao recobrimento feito com ouro para realização da análise da amostra de PT.

Os pós tratados termicamente por 10 horas apresentaram um pico ligeiramente maior de chumbo em relação aos pós tratados por 5 horas, sugerindo que a forma das partículas é homogênea. A sutil diferença entre estas amostras pode ser verificada através dos difratogramas sobrepostos na Figura 5.14.

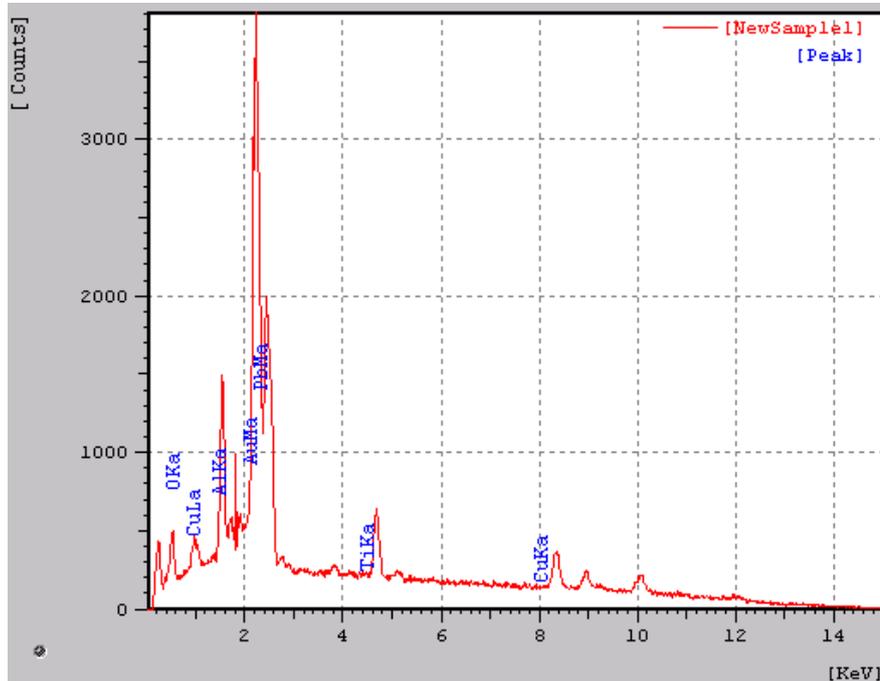


Figura 5.17. Espectro de EDS para o pó de PT (obtido do sol de ph10) tratado termicamente a 400°C por 10 horas.

Nas micrografias da Figura 5.18 observa-se pós aglomerados em forma de placas com tamanhos irregulares, mas a sua forma de apresentação que sugere um material com estrutura mais cristalina. Em comparação com a amostra tratada termicamente por 5 horas, nota-se uma leve diferença no tamanho dos aglomerados, bem como na forma dos mesmos, que para a o pó cerâmico de PT tratado por 10 horas apresentam-se de forma mais densa, ou seja, nota-se uma maior aglomeração das partículas.

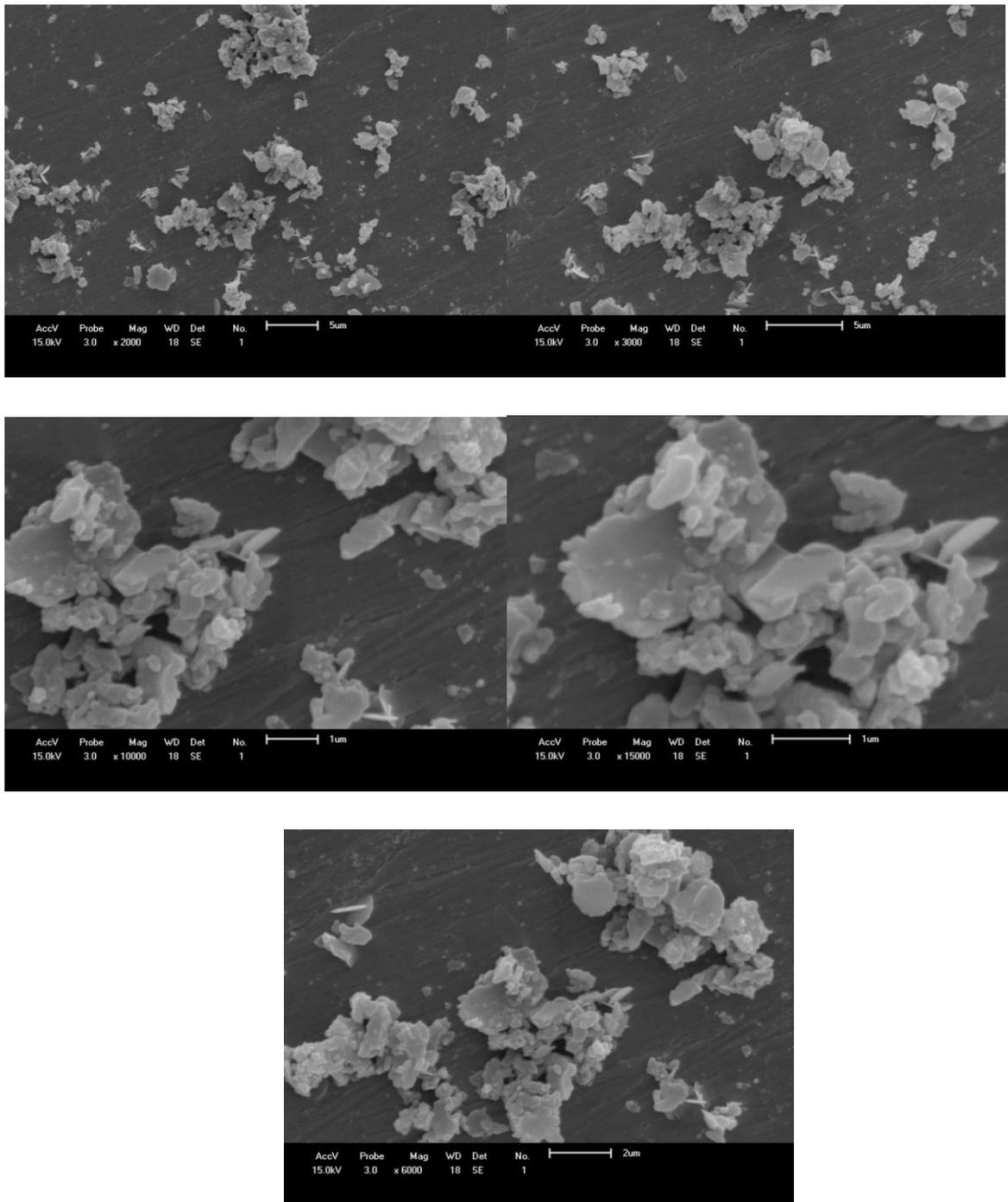


Figura 5.18. Micrografias do pó de PT (sol pH10) tratado termicamente a 400°C por 10 horas.

5.2. Caracterização dos Filmes de PT

Na Figura 5.19 estão apresentadas as fotografias da etapa de deposição dos filmes de PT (a) e após o tratamento térmico final (b) para amostra Pt-filme-01. As demais amostras de filmes de PT apresentaram-se de forma análoga.

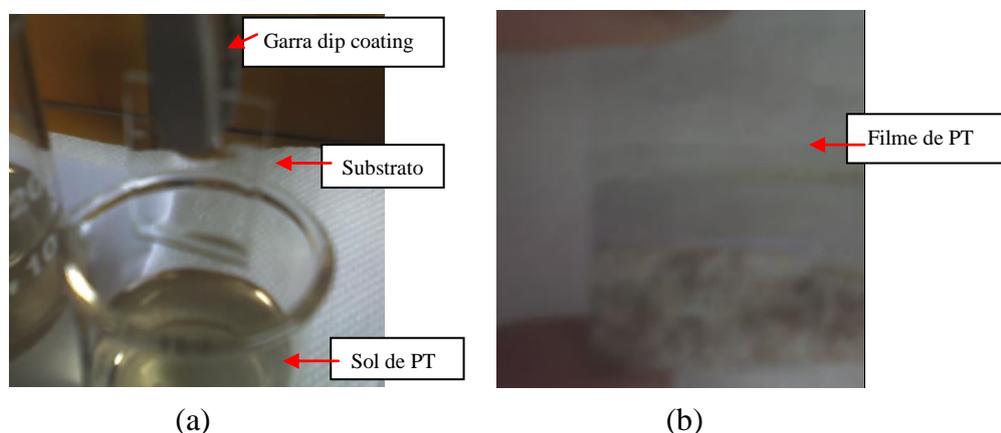


Figura 5.19. Fotografias (a) da etapa de deposição dos filmes via *dip coating* e (b) o filme depositado após a etapa final de tratamento térmico.

Medidas de difração de raios X, de MEV e de EDS foram previamente realizadas, com as resinas de partida utilizadas na obtenção dos filmes de PT, a fim de investigar a formação da fase amorfa de PT e sua morfologia, como forma de otimização do processo de deposição dos filmes, bem como estudo comparativo com os resultados provenientes dos filmes produzidos pelas mesmas.

5.2.1. Difração de raios X (DRX)

Com a finalidade de identificar as fases presentes nos filmes formados, realizaram-se medidas de difração de raios X. A temperatura de tratamento térmico para os filmes obtidos foi fixada em 400° C para a remoção dos grupos orgânicos. Além disso, foram realizadas variações no tempo de tratamento térmico com o objetivo de investigar sua influência na morfologia dos filmes, com o mesmo intuito foram feitas variações no pH das resinas precursoras dos filmes. Os difratogramas de raios X obtidos a partir das análises das amostras de filmes foram comparados com os planos de difração fornecidos pelo programa HighScore (PHILIPS) em fichas cristalográficas JCPDS-ICDD.

O difratograma do filme de PT de pH 2, com 3 camadas depositadas, e tratado termicamente em 400°C por 5 horas (amostra PT-filme-01) está ilustrado na Figura 5.20, os picos detectados mostraram-se compatíveis com a fase de PbTiO_3 , tetragonal, com grupo espacial $P4/mmm$ [94]. Não foram detectados picos relacionados com fases intermediárias. O difratograma não apresenta uma linha base retilínea, mas alguns picos estão bem definidos e intensos, sugerindo uma parcial cristalização da amostra.

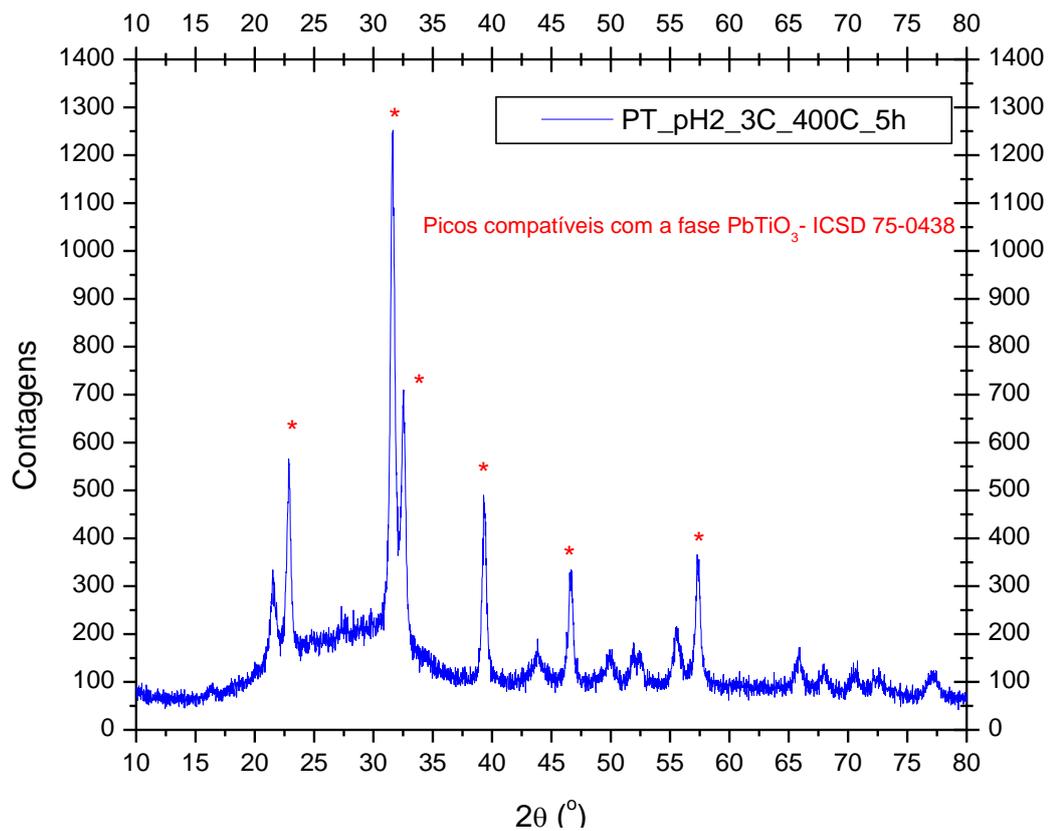


Figura 5.20. Difração de raios X da amostra PT-filme-01, filme de PT de pH 2, com 3 camadas depositadas, tratado termicamente em 400°C por 5 horas.

Na Figura 5.21 o difratograma da amostra PT-filme-02 (filme de PT de pH 2, com 3 camadas depositadas, tratado termicamente em 400° C por 8 horas) está ilustrado, os picos foram compatíveis com a fase de PbTiO_3 , tetragonal, com grupo espacial $P4mm$ [94] e $I4$ [85]. Os picos apresentam-se intensos, porém caracterizaram a forma de apresentação dos picos que

indicam a presença de desordem estrutural no material, portanto, sugere uma cristalização incompleta.

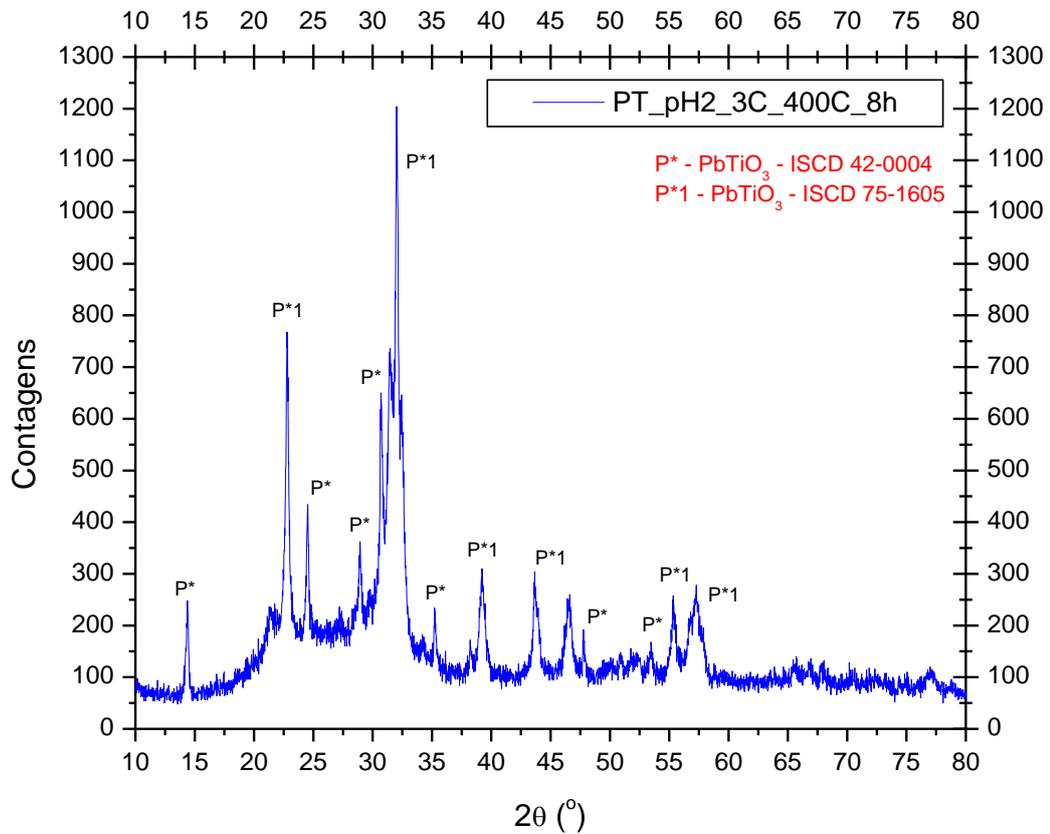


Figura 5.21. Difração de raios X da amostra PT-filme-02.

No difratograma do filme de PT de pH 2, com 3 camadas depositadas, tratado termicamente em 400° C por 10 horas indicado como amostra PT-filme-03 na Figura 5.22. Os picos detectados foram compatíveis com a fase de PbTiO_3 , tetragonal, com grupo espacial $P4mm$ [90]. O difratograma indica pouca cristalinidade, observado através da banda característica de materiais amorfos. Os picos intensos confirmam uma cristalização incompleta, indicando assim a presença de uma fase desordenada no material.

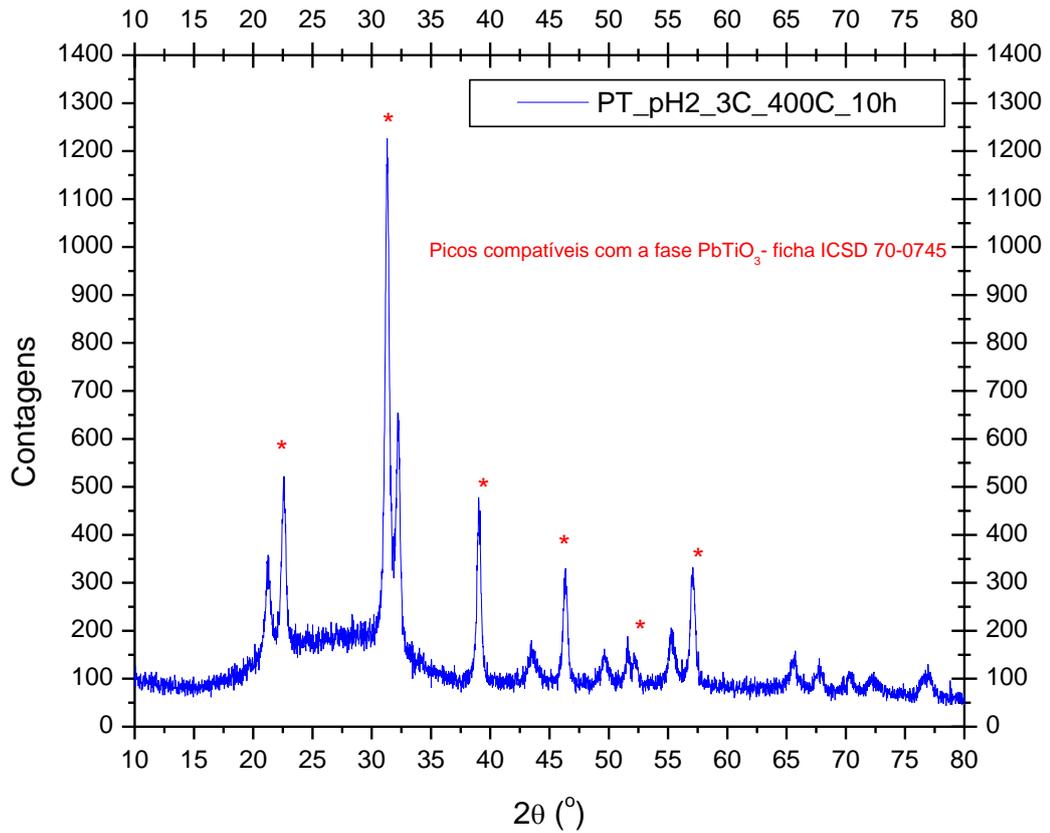


Figura 5.22. Difração de raios X da amostra PT-filme-03.

A Figura 5.23 ilustra o difratograma da amostra PT-filme-04 (filme de PT de pH 10, com 3 camadas depositadas, tratado termicamente em 400° C por 5 horas), os picos foram compatíveis com a fase PbTiO₃, tetragonal, I4 [85]. O alargamento dos picos em torno de $2\theta = 30^\circ$ sugerem ausência de uma fase cristalina completa. A presença da fase amorfa para esta amostra pode ser confirmada pela ausência de definição dos picos detectados, bem como a presença evidente de um pico alargado típico de materiais em sua fase amorfa.

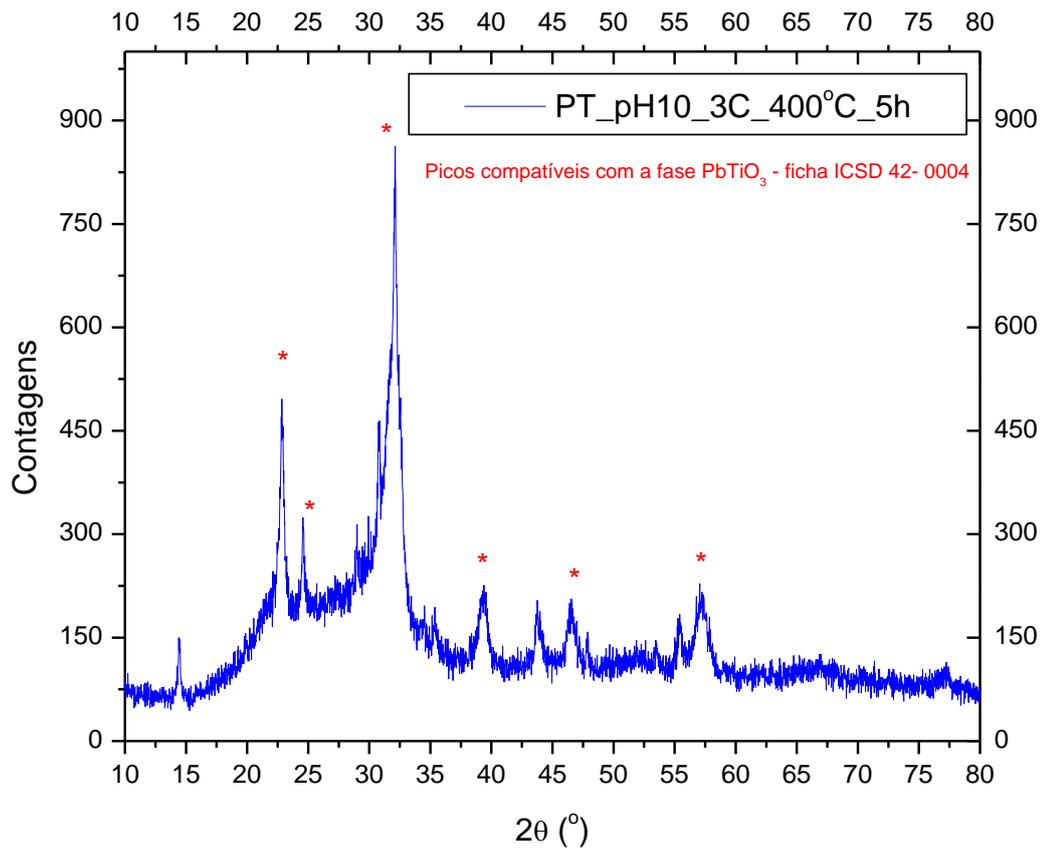


Figura 5.23. Difração de raios X da amostra PT-filme-04.

O difratograma da amostra de PT-filme-05 (filme de PT de pH 10, com 3 camadas depositadas, tratado termicamente em 400° C por 8 horas) mostra picos compatíveis com a fase de PbTiO₃ tetragonal, com grupos espaciais I4 [85] e P4mm [90] da Figura 5.24. Estes picos conferem ao difratograma apresentado uma quantidade de fase amorfa ao material, baseado na ausência de uma linha base definida, assim como a presença de uma região onde os picos então alargados formando uma típica saliência de um difratograma dito de material amorfo.

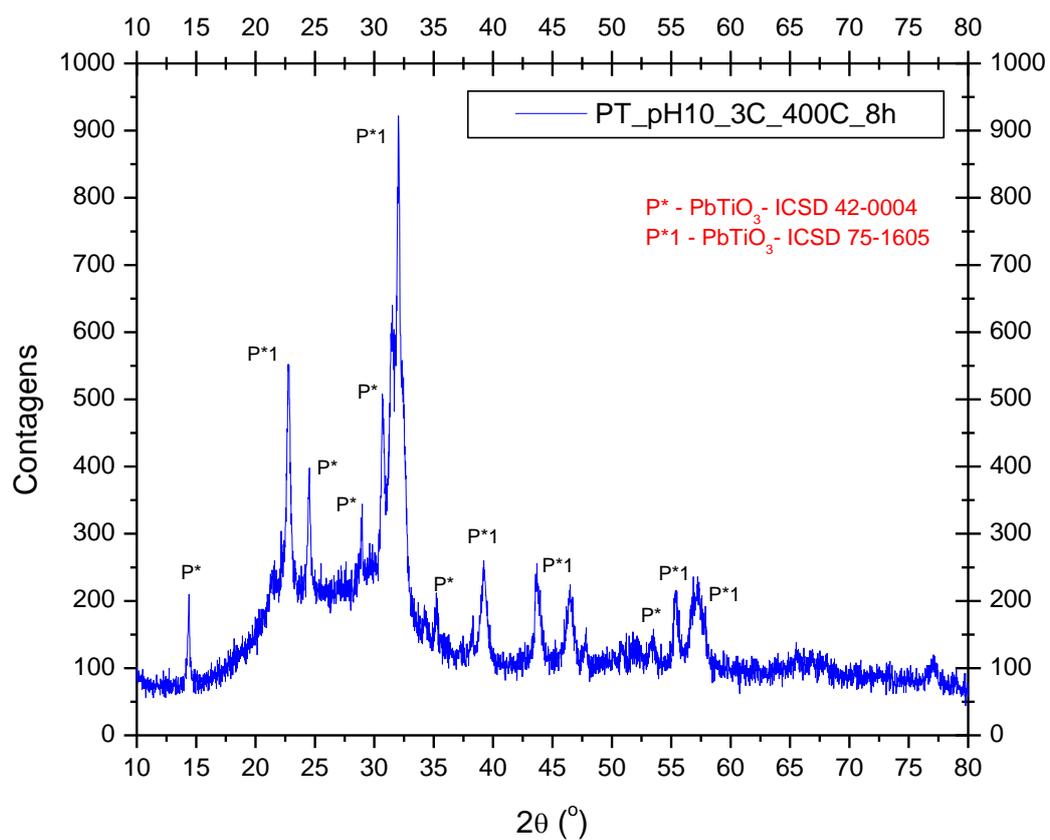


Figura 5.24. Difração de raios X da amostra PT-filme-05.

O filme de PT de pH 2, com 3 camadas depositadas, tratado termicamente em 400° C por 10 horas (amostra PT-filme-06) apresenta-se de forma similar aos demais difratogramas apresentados. O que os diferem, no entanto, são as fases de PT detectadas. Para a amostra PT-filme-06, a fase amorfa de PbTiO₃ tetragonal, de grupos espaciais P4/mmm [94] e I4 [95] foi encontrada e apresenta-se no difratograma da Figura 5.25.

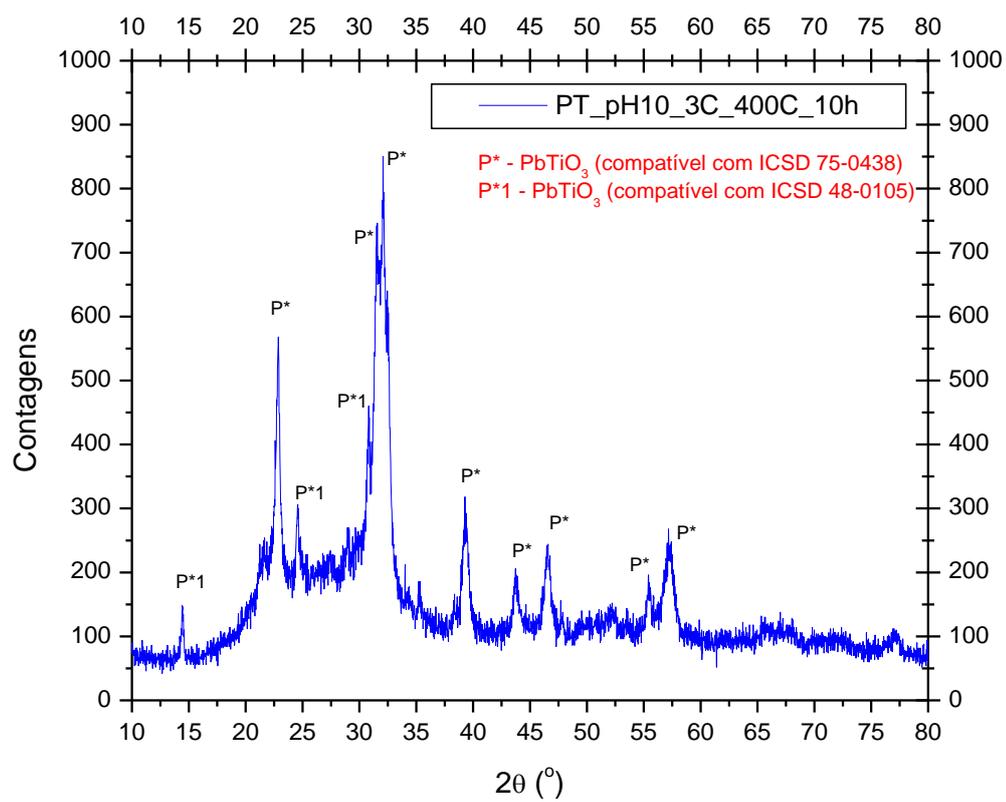
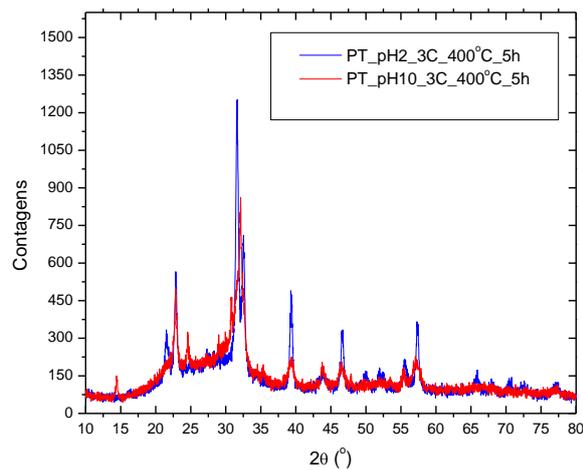
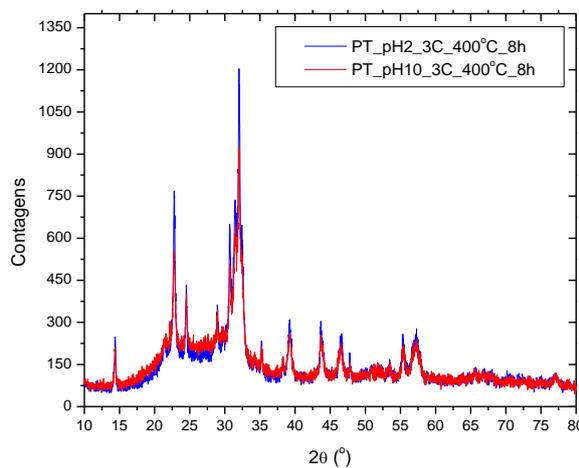


Figura 5.25. Difração de raios X da amostra PT-filme-06.

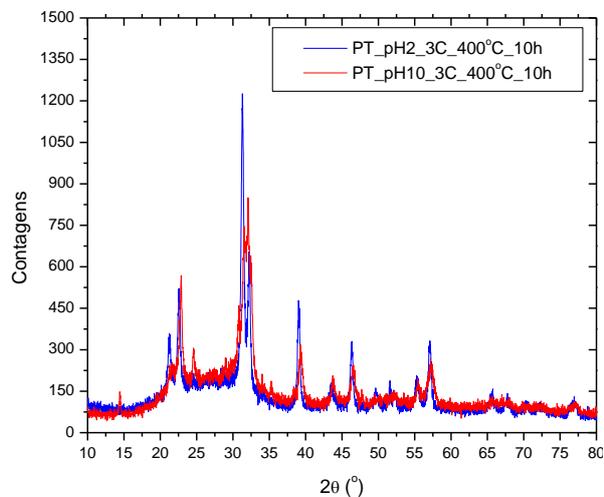
Os difratogramas comparativos dos filmes de PT de pH2 e pH10 tratados termicamente em 400°C em diferentes tempos são apresentados na Figura 5.26.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.26. Difratoigramas comparativos dos filmes de PT de pH2 e p10 tratados a 400° C por (a) 5 horas, (b) 8 horas e (c) 10 horas.

Os difratogramas dos filmes de PT, sugerem a influência do pH na obtenção da fase amorfa de PT. Isto pode ser evidenciado, visto que, as amostras de PT em filmes de pH 2 apresentaram em seus difratogramas características evidentes para materiais ditos parcialmente cristalinos. Porém, os filmes de PT de pH 10 mostraram possuir características que melhor representam a ocorrência de uma fase amorfa no material. Ou seja, os filmes depositados a partir da suspensão com pH 10 apresenta a melhor definição do espectro de raios X parcialmente associado a um material amorfo. A intensidade dos picos diminui com o aumento do pH.

Estas constatações podem estar relacionadas ao fato de que em pH básico pode ocorrer que o material orgânico seja eliminado com maior dificuldade do que em meio ácido [93].

Os difratogramas da Figura 5.26 apresentaram características de materiais parcialmente amorfos, sendo assim, com o intuito de obter filmes de PT com uma estrutura mais desordenada, algumas variações no preparo dos filmes foram realizadas (vide seção 4). Os filmes da Tabela 4.3 foram analisados por difração de raios X (Figura 5.27).

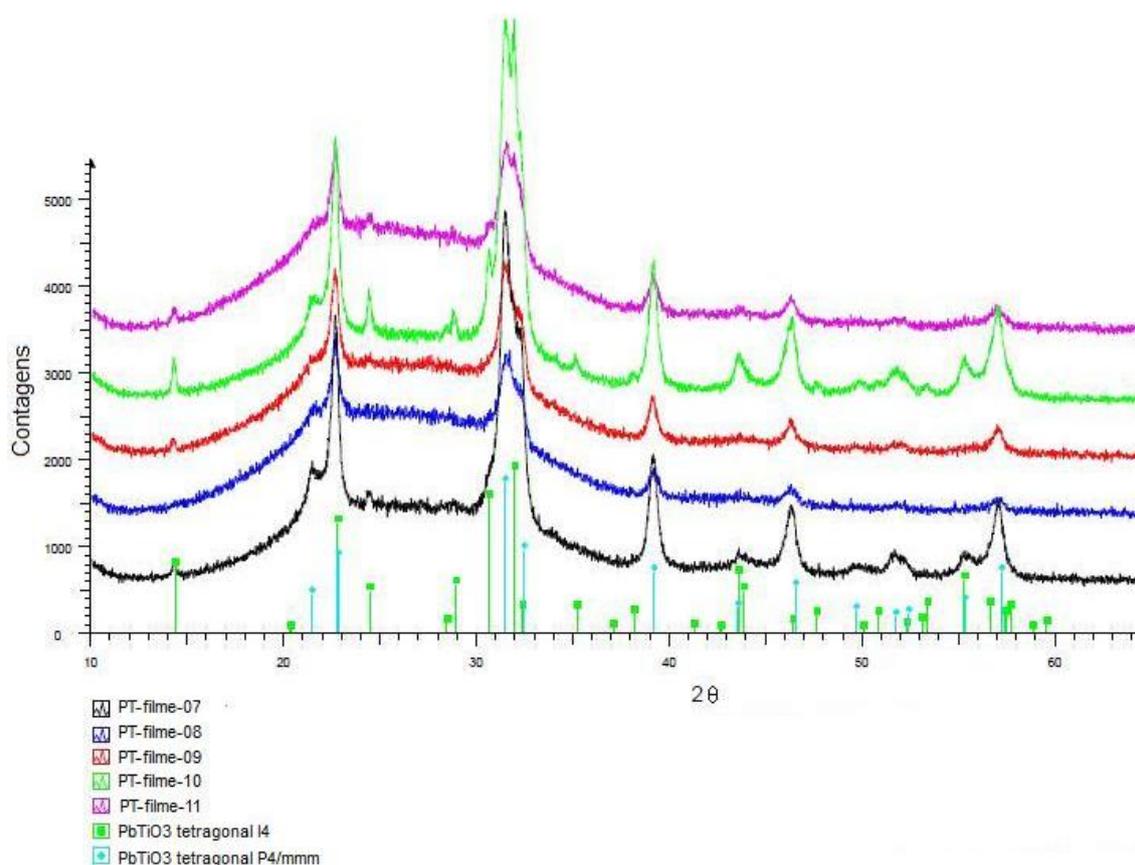


Figura 5.27. Difratomogramas dos filmes de PT de pH10 tratados termicamente a 400° C por 10 horas. Difrátograma em preto refere-se a amostra de PT-filme- 07, em azul PT-filme-08, em vermelho a amostra PT-filme-09, em verde o difratograma da amostra PT-filme-10 e em rosa o difratograma para a amostra PT-filme-11.

A partir destes difratogramas é possível observar que para estas amostras de filmes de PT a fase tetragonal está presente. Os picos de maneira geral apresentam-se característicos da presença da fase amorfa.

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes de PT (vide Tabela 4.3) foram fotografados gerando micrografias que representam as características da superfície dos filmes. Nas micrografias apresentadas na

Figura 5.28 observam-se uma homogeneidade na microestrutura do filme de PT de pH 2, com 3 camadas, tratado termicamente em 400° C por 5 horas (PT-filme-01). A superfície deste filme mostra-se relativamente rugosa, com a presença de deformidades em formato de trincas, onde as partículas são grandes. A espessura obtida a partir desta imagem classifica o filme como sendo espesso, ou seja, sugere apresentar uma espessura superior a 1 μm .

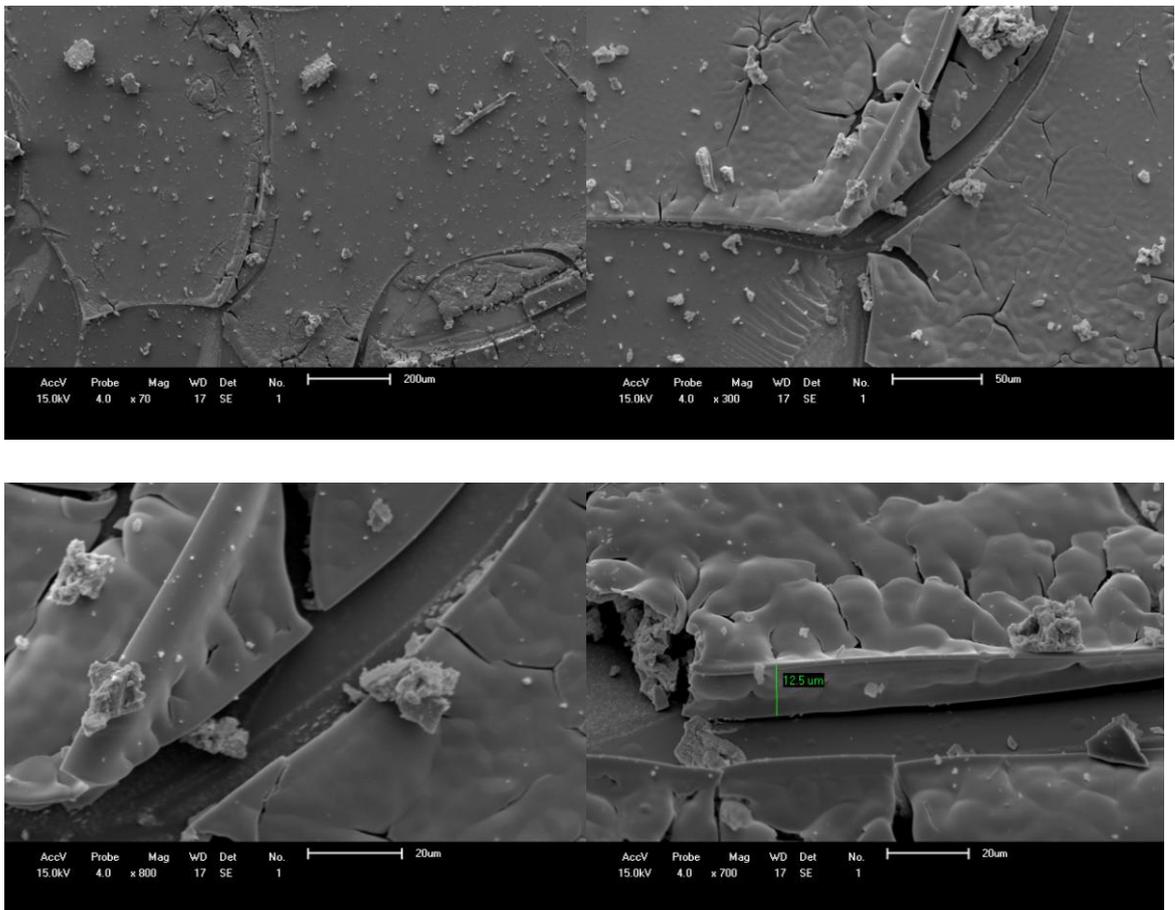


Figura 5.28. Micrografias da amostra PT-filme-01.

As micrografias dos filmes de PT de pH 2, com 3 camadas, tratados termicamente em 400° C por 8 e 10 são apresentadas respectivamente nas Figuras 5.29 e 5.30. Observa-se que as microestruturas destes filmes apresentam cristais sem definição, com presença de segregações entre eles. Tendo em vista as análises de raios X, estas micrografias sugerem que possa ter havido uma reação parcial de formação da fase PbTiO_3 e que a fase

PbO esteja relacionada com a segregação apresentada. Porém a fase PbO não pode ser detectada previamente provavelmente por estar localizada intersticialmente e em quantidade a qual não a tornou estruturalmente relevante, porém microestruturalmente pode comprometer nas propriedades dos filmes obtidos.

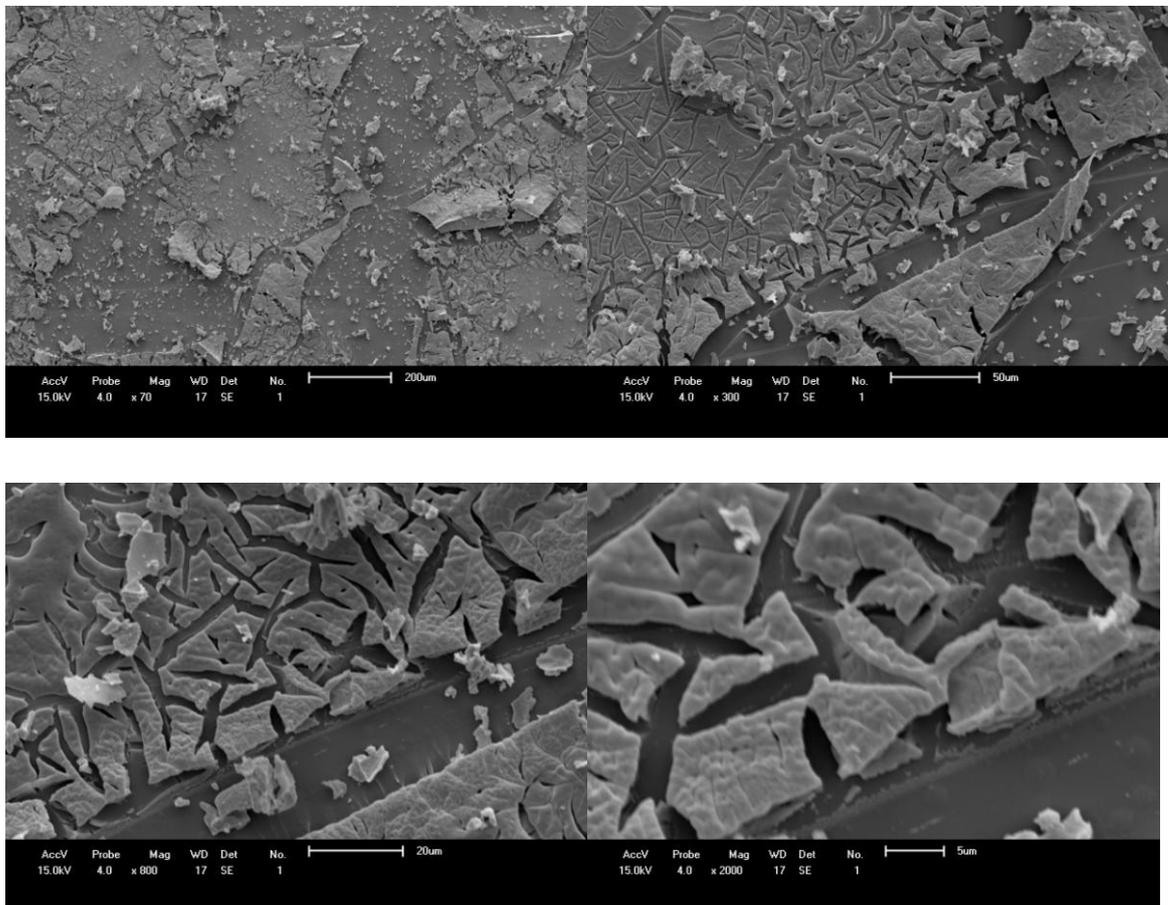


Figura 5.29. Micrografias da amostra PT-filme-02.

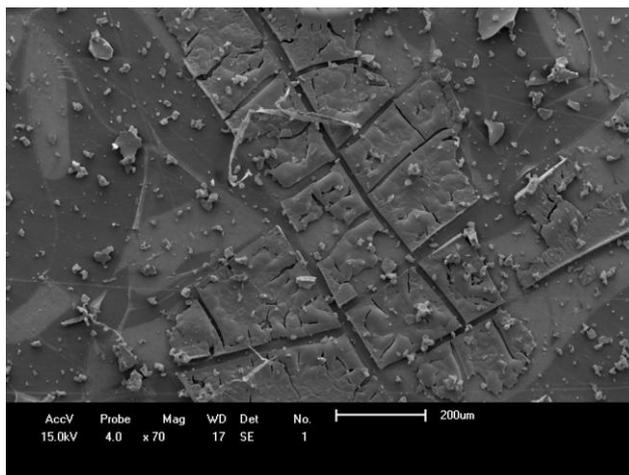
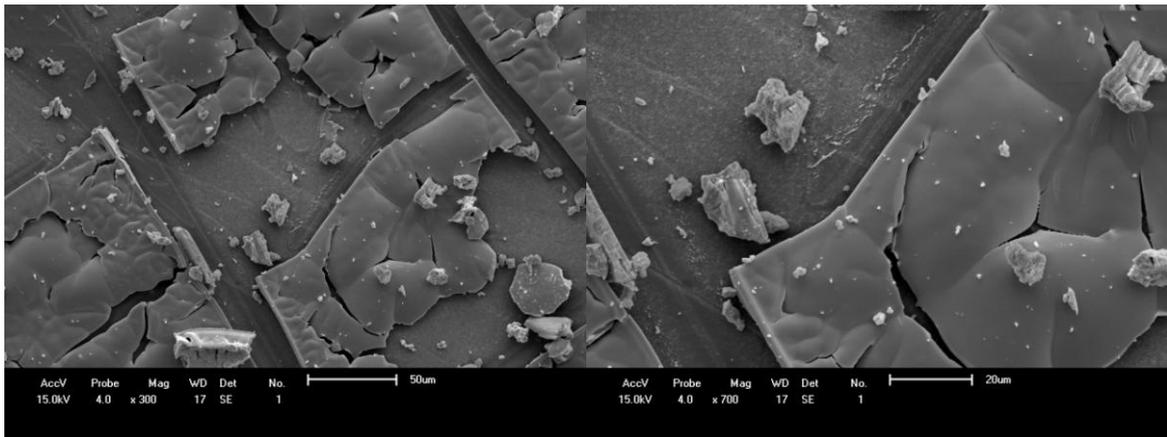


Figura 5.30. Micrografias da amostra PT-filme-03.

As Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 apresentam as micrografias dos filmes de PT de pH 10, com 3 camadas, tratados termicamente em 400° C por 5, 8 e 10 respectivamente. Através destas micrografias é possível observar que com o aumento do tempo de tratamento térmico o tamanho entre as trincas diminui, contribuindo para uma microestrutura mais homogênea. No entanto, para todas observa-se a ocorrência de trincas.

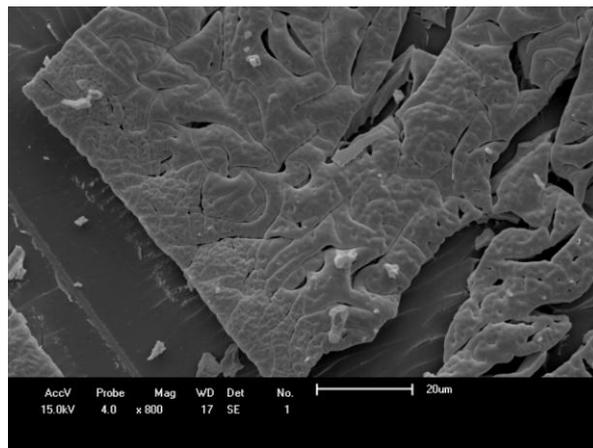
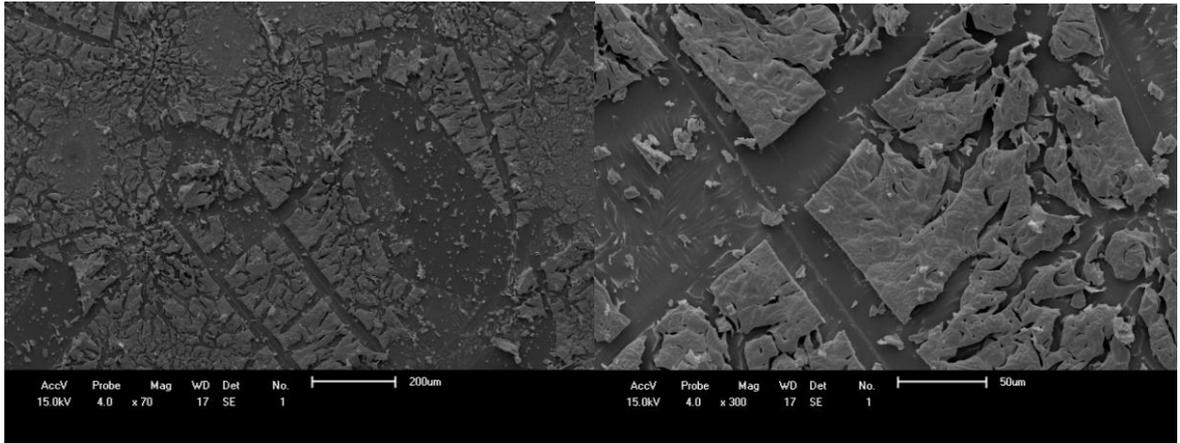


Figura 5.31. Micrografias da amostra PT-filme-04.

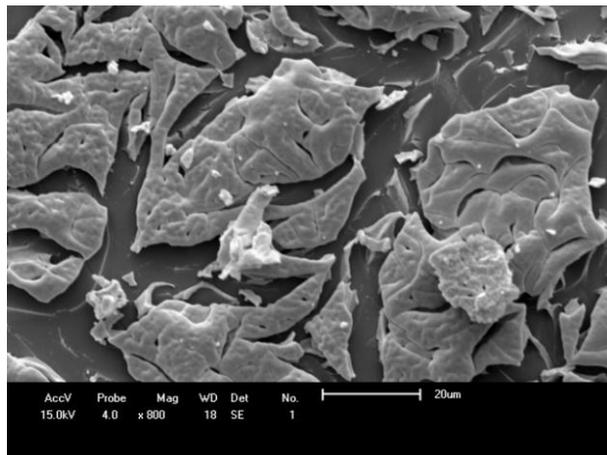
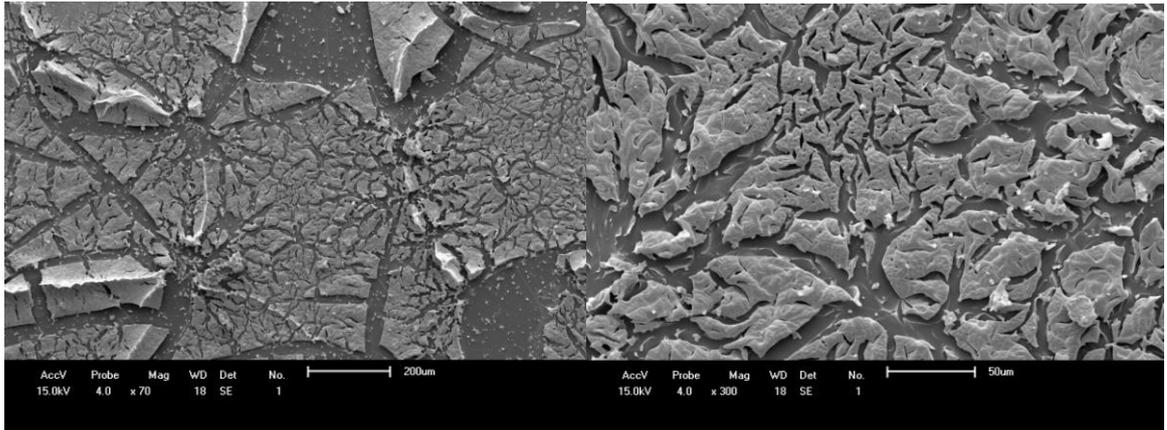


Figura 5.32. Micrografias da amostra PT-filme-05.

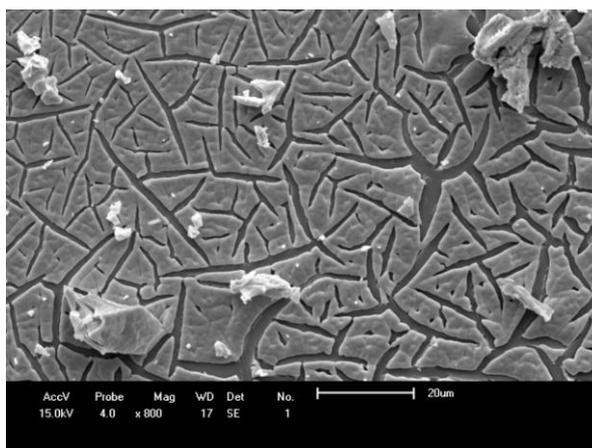
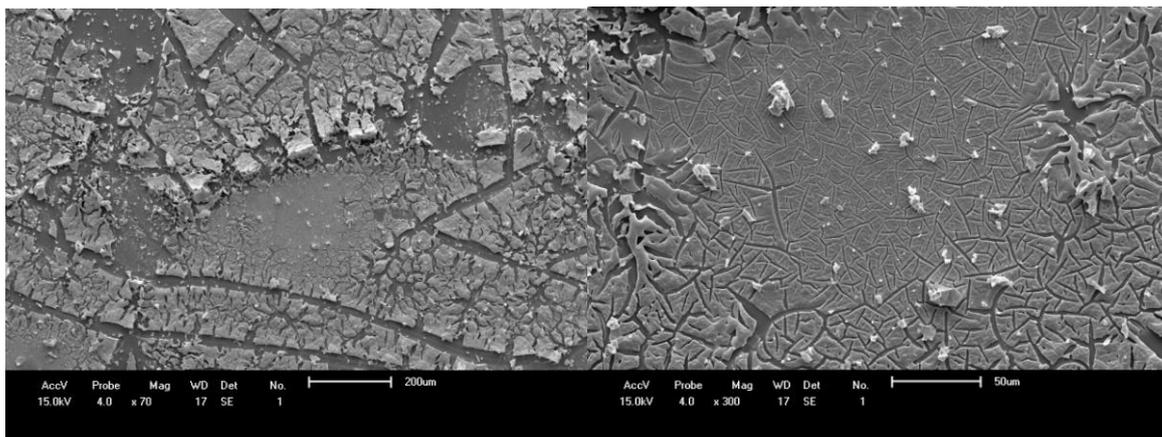


Figura 5.33. Micrografias da amostra PT-filme-06.

Analisando as micrografias apresentadas, é possível observar que a amostra PT-filme-01, apresenta uma microestrutura com menos trincas.

As imagens de MEV dos filmes de PT sugerem a ocorrência de degradações nos filmes ocasionadas por deformações em suas estruturas morfológicas. Estas deformações podem ser causadas tanto pelo stress gerado a partir da interação do filme depositado com o substrato, tanto pela interferência de contaminantes como poeiras. As deformações em forma de trincas com formato de estrelas são consideradas geralmente ranhuras ocasionadas tão somente pelo stress gerado no filme [98].

As regiões dos filmes apresentaram-se na uniformes, com rachaduras, indicando que para estas condições de temperatura e tempo de tratamento térmico obtém-se uma heterogeneidade na microestrutura do filme. Estas irregularidades e rachaduras observadas ao

longo das microestruturas dos filmes podem estar relacionadas com a temperatura, com a quantidade de camadas depositadas, com a velocidade de deposição e ainda com o tempo de deposição empregado no preparo dos filmes, ou seja, acredita-se que estas características morfológicas são modificadas mediante as condições da síntese química e do tratamento térmico [99].

A homogeneidade química da resina polimérica pode ser influenciada pela reatividade das espécies alcóxido na água. Além disso, em deposições feitas pela rota química, a quantidade de etilenoglicol é muito importante como solvente, aumentando a solubilidade dos sais dos metais na solução. Com isso, na resina polimérica a presença de partículas com alta reatividade química, bem como a presença em excesso de material orgânico pode favorecer a formação de aglomerados [100].

As trincas observadas nas micrografias dos filmes de PT podem ainda ter sido causadas pela diferença no coeficiente de dilatação térmica do filme de PT e do substrato, pela retração natural e por tensões internas [101,102]. Com tudo, nas micrografias mostradas nesta seção, observou-se que o recobrimento foi bom, não havendo porções sem deposição da resina polimérica.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostraram que o método *Pechini* é eficiente na obtenção de pós de PbTiO_3 . As análises térmicas dos pós de PT sugeriram o início de sua cristalização em temperatura de 600°C , confirmadas por medidas de DRX que indicaram a obtenção da fase desordenada de PbTiO_3 em temperatura de tratamento térmico de 400°C .

Alguns fatores foram importantes na obtenção da fase desordenada de PT na forma de pós, como o pH das soluções de partida dos pós. O pH se mostrou um fator que contribuiu para que a fase amorfa de PT fosse obtida livre de fases secundárias sem a necessidade de adição de excesso de chumbo na etapa de preparação do sol e em tratamentos térmicos inferiores a 600°C , como foi o caso das amostras em pó de PT de pH2 e pH10, ambas tratadas na temperatura de 400°C por 10 horas.

As análises dos filmes de PT, a técnica de *dip coating* a partir do método *Pechini* mostrou-se eficiente na obtenção de filmes de PbTiO_3 . Porém alguns fatores devem ser considerados como o pH, a viscosidade da solução, o número de camadas dos filmes, o tempo de tratamento térmico das amostras de filmes além da inclinação do substrato na etapa de tratamento térmico.

As trincas observadas nos filmes podem ter sido causadas pela espessura das camadas, interferindo na interação do filme com o substrato e também pela diferença no coeficiente de dilatação térmica do filme e do substrato empregado. Sendo assim, as observações feitas através das micrografias dos filmes indicam a necessidade de novos estudos a fim de minimizar/evitar o stress gerado nos filmes.

7. TRABALHOS FUTUROS

A seguir apresentam-se algumas sugestões de trabalhos que dão seqüência aos estudos aqui iniciados.

- Investigar a influência do teor de agente complexante (EG) na homogeneidade da resina precursora dos pós e filmes de PT;

- Aprofundar as investigações referentes a influência do pH e tratamento térmico sobre a estrutura final dos pós e filmes de PT;

- Estudar a influência da viscosidade das resinas precursoras na morfologia dos pós e filmes de PT;

- Realizar caracterizações dielétricas, piroelétricas e ferroelétricas nos pós cerâmicos de PT;

- Preparar filmes de PT pela técnica de *spin coating*;

- Investigar a influência do substrato empregado na deposição do filme;

- Estudar a fotoluminescência dos filmes de PT;

- Estudar os filmes e pós de PT através dos parâmetros de rede e através de refinamento pelo método *Rietveld*;

- Caracterizar os pós e filmes cerâmicos de PT pelas técnicas de Espectroscopia Micro-Raman, Área de superfície específica, Microscopia eletrônica de transmissão;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. PARIS, E.C.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Synthesis of PbTiO by use of polymeric precursors. **Materials Letters**, volume 37, 1998.
- [2]. LIU, S.; XIU, Z.; LIU, J.; XU, F.; PAN, J.; CUI, X.; YU, J. Combustion synthesis and photoluminescence of perovskite PbTiO₃ nanopowders. **Jornal of Alloys and Compounds**, vol. 441, L 7-L9, 2007.
- [3]. ZOREL, H. E.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. PbTiO₃ preparation through coprecipitation methods. **Journal of materials science letters**, vol. 20, 621-623, 2001.
- [4]. KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. Pgs. 297 -355.
- [5]. RAJOGOPAL, K. **Textbook of Engineering physics**. Part. II. 1.ed. Patparganj:PHI learning, 2008. Pgs. 153-162.
- [6]. LUCENA, P.R.; PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.; PIZANI, P.S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A.G.; DOS SANTOS, I.M.G. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, São Paulo, vol.50, nº.314, out 2004.
- [7]. THOMAS, R.; DUBE, D. C.; KAMALASANAN, M. N.; CHANDRA, S. Optical and electrical properties of BaTiO₃ thin films prepared by chemical solution deposition. **Thin Solid Films**, v. 346, p. 212–225, 1999.
- [8] KLEIN, L. C. **Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes**. New Jersey: Noyes, 1988. 407 p.
- [9]. HOSSEINI, S. M.; MOVLARROY, T.; KOMPANY, A. First-principles study of the optical properties of PbTiO₃. **Condensed matter and complex systems**, vol. 46, n. 4, 463-469, 2005.
- [10]. ISHIHARA, T. Perovskite Oxide for solid oxide fuel cells (Fuel cells and hydrogen energy). **Japan:Springer**, 2009. Pgs. 2-23.

- [11]. EWING, R. C.; WANG, L. **Office of basic energy sciences particle induced amorphization of complex ceramics**. 1997. Tese (Doutorado) - Amova-kostova.
- [12] LAZARO, S. R. **Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO_3 e $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (M= Ca, Sr, Ba)**. 2006. 98 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, SP.
- [13]. HE, F.; WELLS, B. O.; BAND, Z-G.; ALPAY, S. P.; GRENIER, S.; SHAPIRO, S. M.; SI, W.; CLARK, A.; XI, X. X. Structural phase transition in epitaxial perovskite films. **Physical Review**, V 70, 2004.
- [14]. FERRÉ, D.; CARREZ, P.; CORDIER, P. Peierls dislocation modelling in perovskite (CaTiO_3): comparison with tausonite (SrTiO_3) and MgSiO_3 perovskite. **Physics and chemistry of minerals**, v. 36, n. 4, p. 233-239, 2009.
- [15]. HENRIQUES, J. M.; BARBOZA, C. A. ; ALBUQUERQUE, E. L.; FREIRE, V. N.; CAETANO, E. W. S.; DA COSTA, J. A. P. First-principles Calculations of Structural, Electronic, and Optical Properties of Orthorhombic CaPbO_3 . **Journal of Physics. D, Applied Physics**, v. 41, p. 1-6, 2007.
- [16]. BARBOZA, C.A.; HENRIQUES, J.M.; ALBUQUERQUE, E.L.; CAETANO, E.W.S.; FREIRE, V.N.; DA COSTA, J.A.P. $\text{CdXO}_3\text{CdXO}_3$ (X=C, Si, Ge, Sn, Pb) electronic band structures. **Chemical Physics Letters**, v. 480, p. 273-277, 2009.
- [17] Growth of ferroelectric $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ single crystals in oxygen and hydrogen atmospheres, and investigation of their dielectric properties. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, v. 9, p. 268-270, 2007.
- [18] DIPPEL, A.C. **Microstructure evolution and crystallisation kinetics of pure and isovalently substituted lead titanate thin films derived by chemical solution deposition**. 2009, 109p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Engenharia e Recursos de Materiais de Rheinisch-Westfalische.
- [19] GROOVER, M. P. **Fundamentos de manufactura moderna: materials, procesos y sistemas**. 1. ed. Naucalpan de Juarez :Pearson Prentice Hall, 1997. Pgs. 38-44.

- [20] HUFNAGEL, T. C. Amorphous materials: Finding order in disorder. **Nature Materials** v. 3, 2004, 666 – 667p.
- [21] RASIA, L. A. **Estudo e aplicação das propriedades elétricas, térmicas e mecânicas de materiais amorfos piezorevestidos em transdutores de pressão.** 2009. 190 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP.
- [22] WEISS, S. M. **Tunable porous silicon photonic bandgap structures: mirrors for optical interconnects and optical switching.** 2005. 144p. Tese (Doutorado em Phisic) – Unisersity of Rochester, NY.
- [23]. REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos.** 2 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. xii, 547 p.
- [24]. SINGH, J. **Optical properties of condensed matter and applications.** Wiley, 2006. 75-82 pgs.
- [25]. LONGO, E.; LEITE, E.R.; PASKOCIMAS, C.A.; VARELA, J.A.; ZAGHETE, M.A.; CILENSE, M. R. Cerâmica Eletrônica: Grupo LIEC- UFSCar. **Cerâmica.** Vol. 45, 294. July, 1999.
- [26]. ME`STRIC, R.A. **Local structure and symmetry of paramagnetic ions in ferroelectric ceramics.** 2006. 151p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Tecnologia de Darmstadt.
- [27]. TICHÝ, J.; ERHART, J.; KITTINGER, E.; PRÍVRATSKÁ, J. **Fundamentals of Piezoelectric sensorics: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials.** 1. ed. New York: Springer, 2010. Pgs.147-158.
- [28]. LEAL, S. H.; SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; ESCOTE, M. T.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R. M. C.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural and morphological characteristics of $(\text{Pb}_{12x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ powders obtained by polymeric precursor method. **J Sol-Gel Sci Technol.** Vol 53, pgs 21–29, 2010.
- [29]. LAZARO, S.; LONGO, E.; SAMBRANO,N.J. R.; BELTRAN, A. Structural and electronic properties of PbTiO_3 slabs:a DFT periodic study. **Surface Science.** Vol. 552, pgs. 149–159, 2004.

- [30]. SAFARI, A. E.; AKDOGAN, K. Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications. Piscataway: **Springer**, 2008. Pgs. 59-65.
- [31] LEITE, E.R.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E.; SANTOS, L. P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; LANCIOTTI, F.; PIZANI, P. S. Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling. **Applied physics letters**, vol. 78, num. 15, 2001.
- [32] BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, vol.56, num. ,339, jul. 2010.
- [33] BRITO, S. L. M. **Síntese, Caracterização e Modificação superficial de nano partículas de Titanato de Bário produzidas pelo método Pechini**. 2009, 136 p. Tese (Doutorado em Engenharia) –Universidade de São Paulo, SP.
- [34] YU, T.; SHEN, Z. X.; XUE, J. M.; WANG, J. Nanocrystalline PbTiO₃ powders from an amorphous Pb–Ti–O precursor by mechanical activation. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 75, 216–219, 2002.
- [35]. CHIEN, A.T.; SACHLEBEN, J.; KIM, J.H.; SPECK, S.; LANGE, F. F. Synthesis and characterization of PbTiO₃ powders and heteroepitaxial thin films by hydrothermal synthesis. **J. Mater. Res.**, vol. 14, n. 8, 1999.
- [36]. Wang, Y., Xu, G., Yang, L., Ren, Z., Wei, X., Weng, W., Du, P., Shen, G., Han, G.. Preparation of single-crystal PbTiO₃ nanorods by phase transformation from Pb₂Ti₂O₆ nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, 2009.
- [37]. BRINKER, C. J; SCHERER, G. W. **Sol –gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
- [38]. SHAW, D. J. **Introducción a la química de superficies y coloides**. Madrid: Alhambra, 1970. 205 p
- [39]. PIERRE, A. C. **Introduction to sol-gel processing**. Norwell: Kuwer, 1998. 394 p.
- [40] KLEIN, L. C. **Sol-gel optics: processing and applications**. Boston: Kluwer, 1994. 592 p.].

- [41]. MARÇAL, A. L. **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes**. 2010. (Mestrado em Ciências) – Universidade de Franca, SP.
- [42]. CHILIBON, I.; MARAT-MENDES, J.; IGREJA, R.; DIAS, C. J. Ultrasound role in sol-gel processing of PbTiO₃ ceramics. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, Vol. 7, n. 5, p. 2727 – 2735, October 2005.
- [43]. SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto SrTi_xFe_xO₃ nanoestruturado**. 2009, 98 p. **Dissertação** (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, SP.
- [44]. CARREÑO N. L.V.; GARCIA, I. T. S.; SANTOS, L. P. S.; FABBRO, M. T.; KEYSON, D.; LEITE, E.; FAJARDO, H. V.; PROBST, L. F. D. Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 5, 962-968, 2008.
- [45]. GUARANY, C.A.; MORAES, J. C. S.; ARAÚJO, E. B. Estudo de filmes finos de PbTiO₃ pela técnica de espectroscopia em infravermelho. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 22, n. 2, 78-81, 2003.
- [46] SAKKA, S. **Handbook of sol-gel science and technology: processing characterization and applications**. Norwell: Kluwer, 2005. 680 p.
- [47]. SANTOS, L. P. S. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO₃ nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. 2002. 63p. **Dissertação** (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, SP.
- [48] HEAVENS, O. S. **Optical properties of thin solid films**. Courier Dover Publications, 1991. 288 p.
- [49] NASSAR, E. J; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por spin e dip-coating. **Quim. Nova**, Vol. 26, No. 5, 674-677, 2003.
- [50] JESUS, F. A. A.; MACEDO, Z. S. Síntese de Filmes Finos de Germanato de Bismuto. **Scientia plena** vol. 6, num. 3, 2010.

- [51] DELGADO, E.; CORTÉS, A.; LOPERA, W.; PRIETO, P. Correlación entre estados de enlace de plomo y oxígeno con las propiedades ferroeléctricas de películas delgadas de pzt. **Revista colombiana de física**, vol. 38, no. 1, 2006.
- [52] SMITH, D. L. **Thin-film deposition: principles and practice**. McGraw-Hill Professional; 1995. 616 p.
- [53] RIAD, A. E.; BARLOW, F. D. **Thin film technology handbook**. New York :McGraw-Hill Professional; 1997. 640 p.
- [54] TATSCH, PETER J., Deposição de Filmes Finos. V Oficina de Microeletrônica, p.22, 2000.
- [55] BRINKER, J. C.; HURD, A. J. **Fundamentals of sol-gel dip-coating**. **J. Phys. III Fiance** 4 (1994) 1231-1242.
- [56] SDHMIDT, H.; MENNING, M. Wet Coating Technologies for Glass. **Sol gel gateway**, nov. 2000.
- [57] BACH, H.; KRAUSE, D. **Thin films on glass**. Germany: Springer, 2003. 432p.
- [58] RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. Dekker, 2003. 880p.
- [59] WYPYCH, G. **Handbook of plasticizers**. ChemTec, 2003. 687p.
- [60] SDHMIDT, H.; MENNING, M. Wet Coating Technologies for Glass. **Sol gel gateway**, nov. 2000.
- [61] **SOL GEL. DIP COATING**.
http://www.free-hotos.biz/photographs/science/chemistry/90768_solgel_dipcoating2.php.
Acesso em:16 de junho de. 2011.
- [62] ANÁLISE TÉRMICA. **Nomenclatura em análise térmica-Parte II**. Disponível em: <http://www.abratec.com.br/download/nomenclatura_anal_termica_parteII.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2010.
- [63] WENDHAUSEN, P. A.P.; Análises Térmicas. Curso de caracterização de materiais III da UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

- [64] GABBOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis**. Wiley-Blackwell, 2007. 480 p.
- [65] GRIFFITHS, Peter R; HASETH, James A. **Fourier transform infrared spectrometry**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2007. 529 p.
- [66] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. pgs. 410-458.
- [67] PADILHA, A. F. E AMBROZIO FILHO, F.; **Técnicas de Análise Microestrutural**. Editora Hemus, 2004. Pgs 46-78.
- [68] LÁZARO, S.R.; LONGO, E.; SAMBRANO, J.R. Propriedades eletrônicas e estruturais do PbTiO_3 : teoria do funcional de densidade aplicada a modelos periódicos. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.1, out 2005.
- [69] SURYANARAYANA, C.; NORTON, G. M. **X-Ray diffraction: a practical approach**. Springer, 1998. 292 p.
- [70] CLARKE, A. R.; EBERHARDT, C. N. **Microscopy techniques for materials science**. CRC Press LLC, 2002. 429 p.
- [71] GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. Springer, 2003. 689 p.
- [72] MURAT, M; “La microscopie électronique à balayage”. **La Chimica e l’Industria**. 1975. 99-113 p.
- [73] Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 21 set. 2011.
- [74] Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia. Disponível em : <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>. Acesso em: 22 out. 2011.
- [75] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus, São Paulo, 1997. 349 p.

- [76] MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002. 226 p.
- [77] CHANDLER, J. A. **X-Ray Microanalysis in the Electron Microscope**. Elsevier Science, 1981. 548 p.
- [78] TARTAJ, J.; VILLAFUERTE-CASTREJON, M. E.; SANIGER, J.; FERNANDEZ J. F.; MOURE, C.; DURAN, P. Obtención de PbTiO₃ vía semillado de geles. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. Vol. 38, n. 5, Septiembre-Octubre 1999.
- [79] KATO, K.; KAWADA, I.; MURAMATSU, K.; **Acta Crystallographica**, Sec. B, 30, 1634, (1974). Ficha cristalográfica ICDS 70-1016 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [80] MARTIN. P. **Phys. Chem. Glasses**, 6, 143, (1965). Ficha cristalográfica ICDS 20-0601 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [81] AYKAN., J. **Am. Ceram. Soc.**, 51, 577, (1968). Ficha cristalográfica ICDS 21-0949 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [82] BAUR, W.H. **Acta Crystallographica**, 14, 214, (1961). Ficha cristalográfica ICDS 72-0100 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [83] ANDERSSON, S., JAHNBERG, L. **Ark. Kemi**, 21, 413, (1963). Ficha cristalográfica ICDS 71-0574 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [84] NARAY-SZABO, S. **Naturwissenschaften**, 31, 466, (1943). Ficha cristalográfica ICDS 75-0438 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [85] UEDAIRA, S. **Eur. Pat. Appl.**, EP 186,199 (1986). Ficha cristalográfica ICDS 42-0004 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [86] KUDOH, Y., TAKEDA, H. **Physica B+C (Amsterdam)**, 139, 333, (1986). Ficha cristalográfica ICDS 88-1173 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [87] PARKER., Z. **Cristallographica.**, 59, 1, (1923). Ficha cristalográfica ICDS 04-0477 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [88] GLAZER, A.M., MABUD, S.A. **Acta Crystallographica.**, Sec. B, 34, 1065, (1978).

Ficha cristalográfica ICDS 70-0745 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.

[89] BURDETT, J.K., HUGHBANKS, T., MILLER, G.J., RICHARDSON, J.W., SMITH, J.V., **J. Am. Chem. Soc.**, 109, 3639, (1987). Ficha cristalográfica ICDS 84-1286 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.

[90] SHIRANE, G., PEPINSKY, R., FRAZER, B.C., **Phys. Rev.**, 97, 1179, (1955). Ficha cristalográfica ICDS 75-1605 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.

[91] FERNANDEZ, R.; CALZADA, M. L.; JIMÉNEZ, R.; RICOTE, J. Effects of the crystallization parameters on the fabrication of ultrathin capacitors of PbTiO₃. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica**. V. 49, n.1, 75-80, 2010.

[92] WANG, J.; PANG, X.; AKINC, M.; LIN, Z. Synthesis and characterization of perovskite PbTiO₃ nanoparticles with solution processability. **Journal of Materials Chemistry**. Vol. 20, 5945–5949. June, 2010.

[93] RANGEL, J. H. G.; PONTES, F. M. L.; LEITE, R; VARELA, A. Filmes finos de titanato de chumbo e lantânio - PLT: influência do pH. **Cerâmica**. Vol. 46 (300) pg 181 -185, 2000.

[94] NARAY-SZABO, S., *Naturwissenschaften*, **31**, 466, (1943). Ficha cristalográfica ICDS 75-0438 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.

[95] CHENG, H., MA, J., ZHAO, Z., QIANG, D., LI, Y., YAO, X., **J. Am. Ceram. Soc.**, **75**, 1123, (1992). Ficha cristalográfica ICDS 48-0105 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.

[96] COLE, E. **J. Phys. Chem.**, **41**, 449, (1937). Ficha cristalográfica ICDS 02-0804 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.

[97] FEDULOV, S.A., VENEVTSEV, Y.N., ZHDANOV, G.S., SMAZHEVSKAYA, E.G., REZ, I.S., **Kristallografiya**, **7**, 77, (1962). Ficha cristalográfica ICDS 74-2495 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.

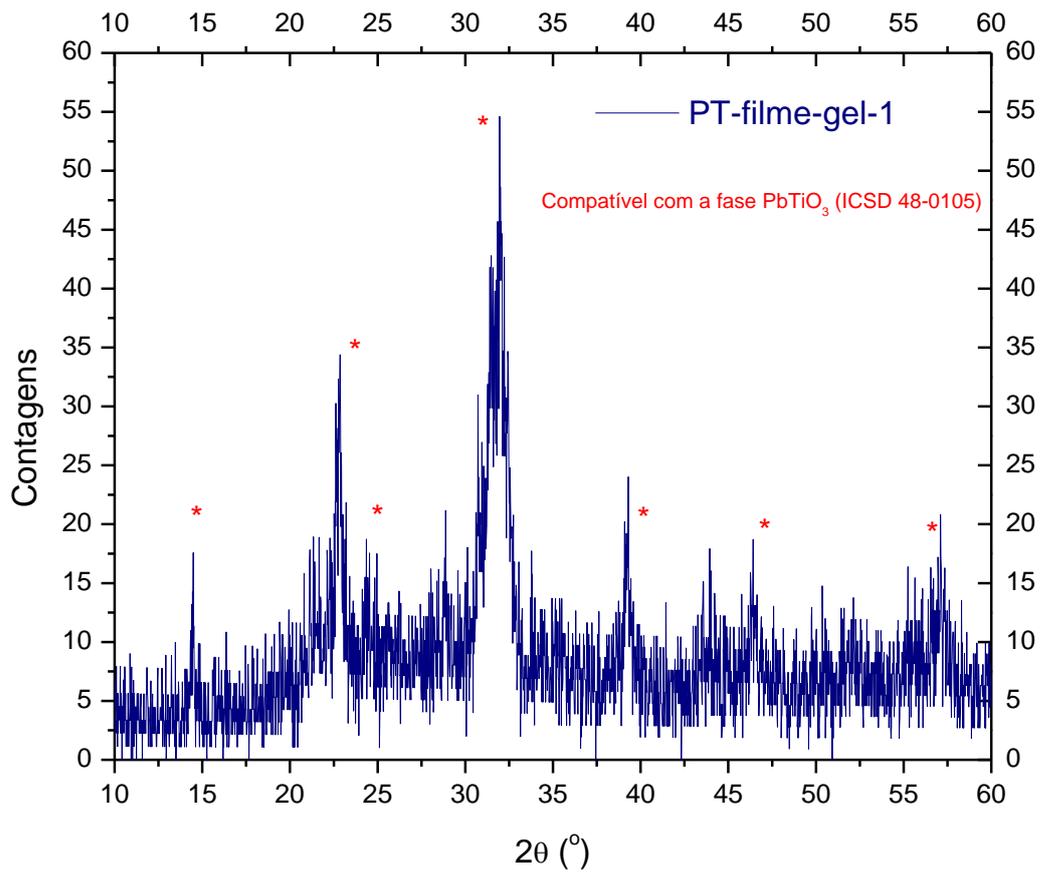
- [98] BARTASYTE, A.; CHAIX-PLUCHERY, O.; KREISEL, J.; JIMENEZ, C.; WEISS. Investigation of thickness-dependent stress in PbTiO₃ thin films. **Journal of Applied Physics** (103), 2008.
- [99] LEAL, S. H.; SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; ESCOTE, M. T.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R. M. C.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A.. Structural and morphological characteristics of (Pb_{12x}Sr_x)TiO₃ powders obtained by polymeric precursor method. **J Sol-Gel Sci Technol**. Vol.53, pgs. :21–29, 2010.
- [100] CHIEN, A. T.; SACHLEBEN, J.; KIM, J.H.; SPECK, J.S.; LANGE, F. F..Synthesis and characterization of PbTiO₃ powders and heteroepitaxial thin films by hydrothermal synthesis. **J. Mater. Res.**, Vol. 14, No. 8, 1999.
- [101] OHNO, T.; FU, D.; SUZUKI, H.; MIYAZAKI, H.; ISHIKAWA, K. Residual stress in lead titanate thin film on different substrates. **J. European Ceramic Society**, Vol 24, pgs. 1669–1672, 2004.
- [102] TOSHITAKA, O.; OHNO, T.; FU, D.; SUZUKI, H.; MIYAZAKI, H.; ISHIKAWA, K. Effect of rapid thermal annealing on residual stress in lead titanate thin film by chemical solution deposition. **Ceramics International**, Vol 30, pgs 1487–1491, 2004.

9. ANEXOS

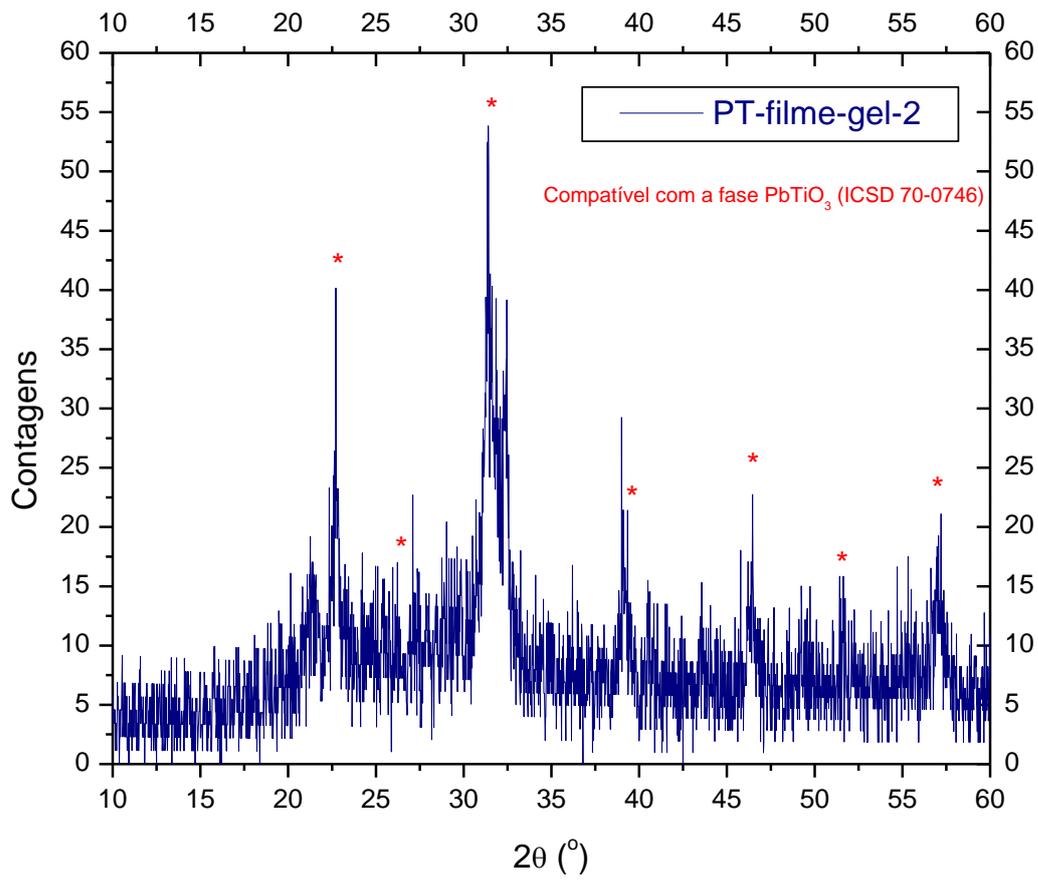
A seguir serão apresentadas as análises por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de PT elencadas na Tabela a seguir, com as respectivas condições de preparo. A temperatura de tratamento térmico foi fixada em 400° C por 10 horas.

Tabela. Filmes com variações nas condições de preparo via método *Pechini*, tratados termicamente em 400° C por 10 horas.

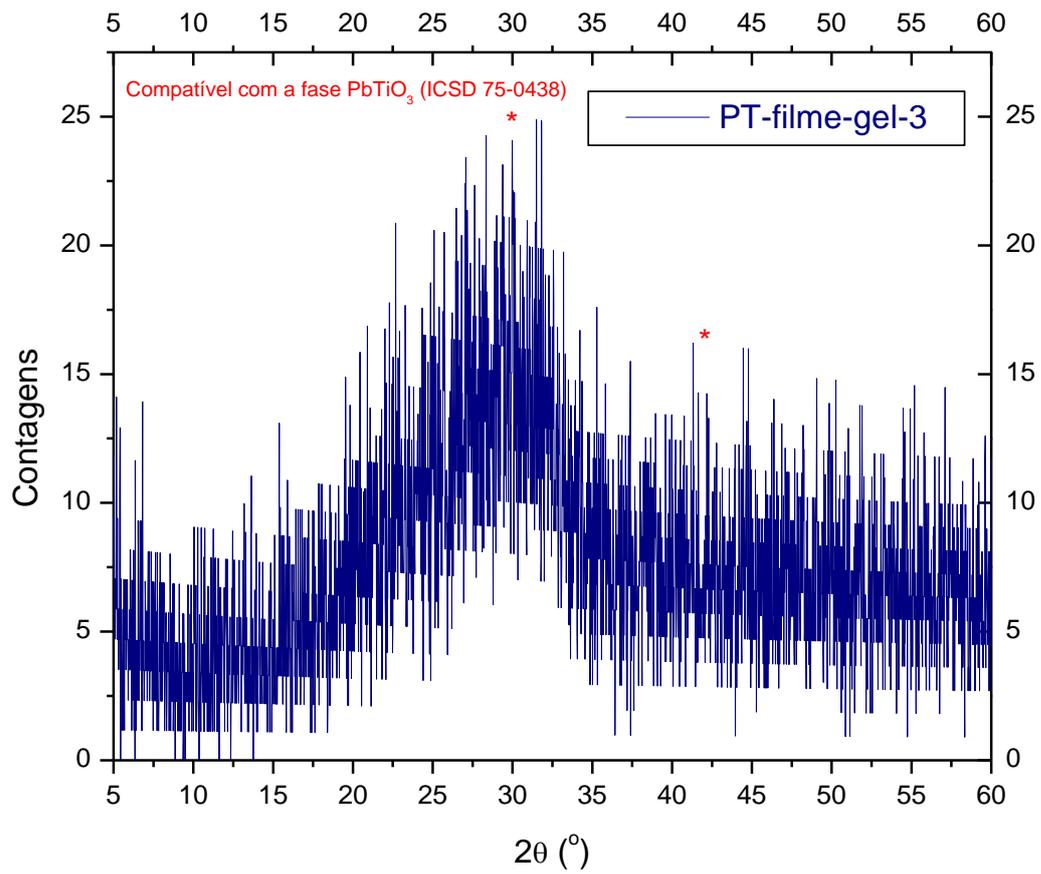
Amostra	pH	Viscosidade visual	Nº camadas
PT-filme-gel-1	2	Gel	1
PT-filme-gel-2	10	Gel	1
PT-filme-gel-3	10	Gel	2
PT-filme-sol-1	10	Sol	2



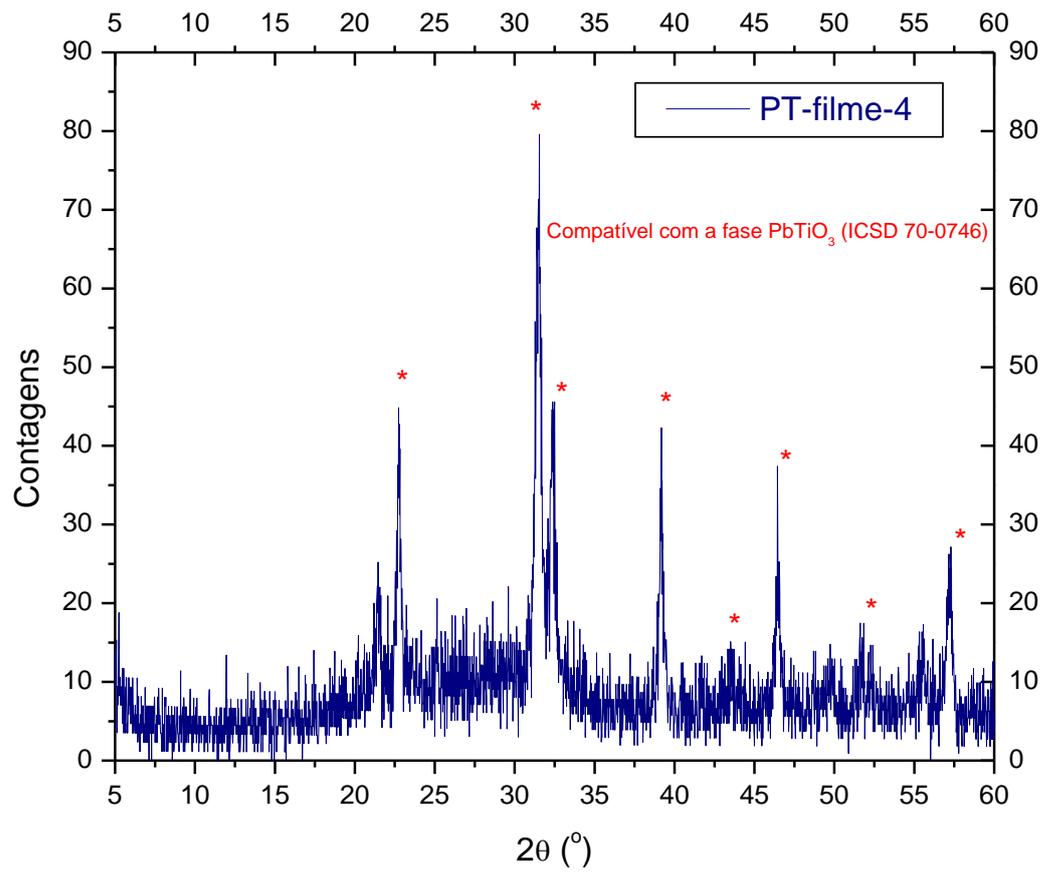
Difratograma da amostra PT-filme-gel-1.



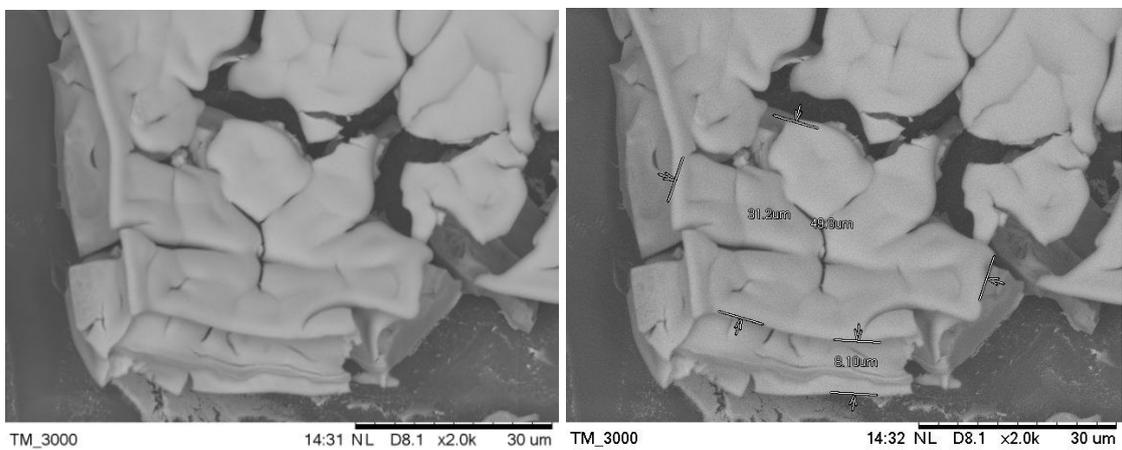
Difratograma da amostra PT-filme-gel-2.



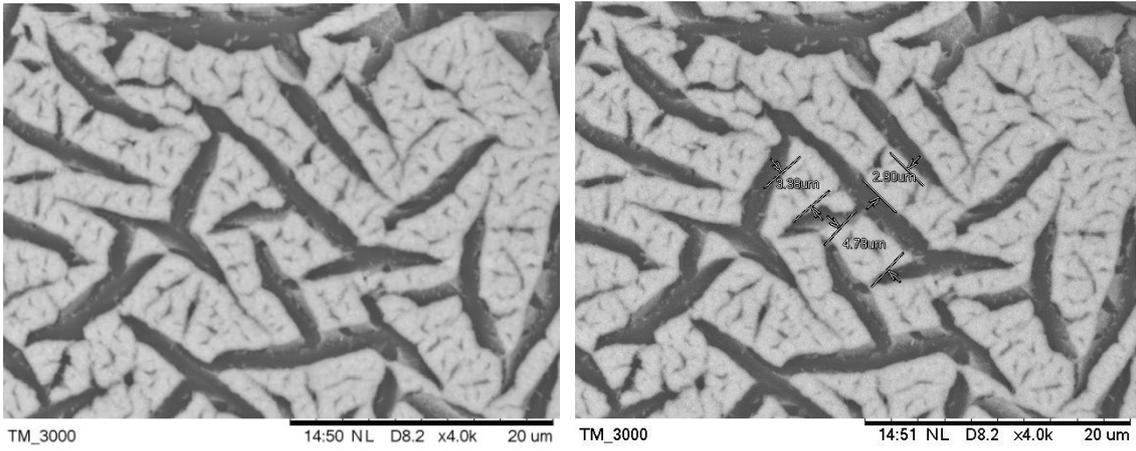
Difratograma da amostra PT-filme-gel-3.



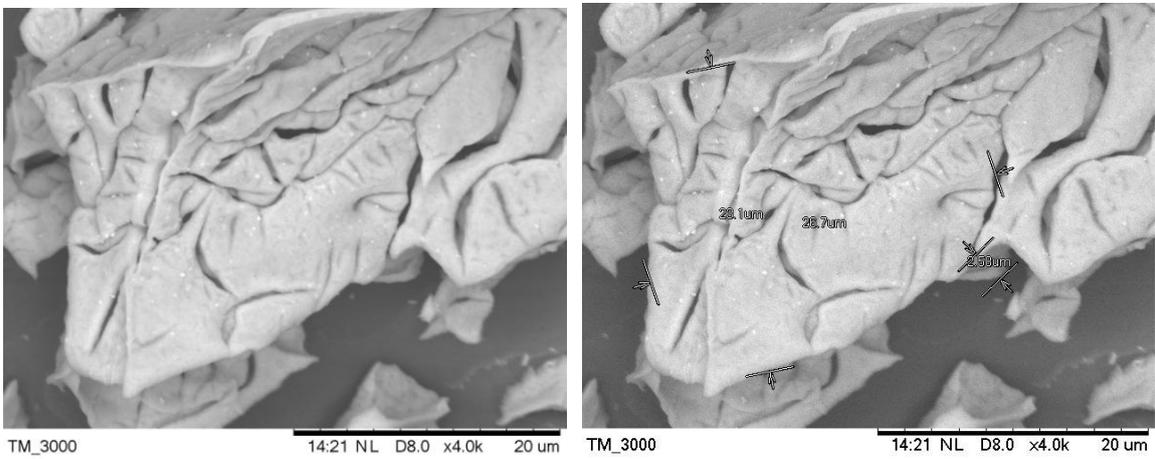
Difratograma da amostra PT-filme-gel-4.



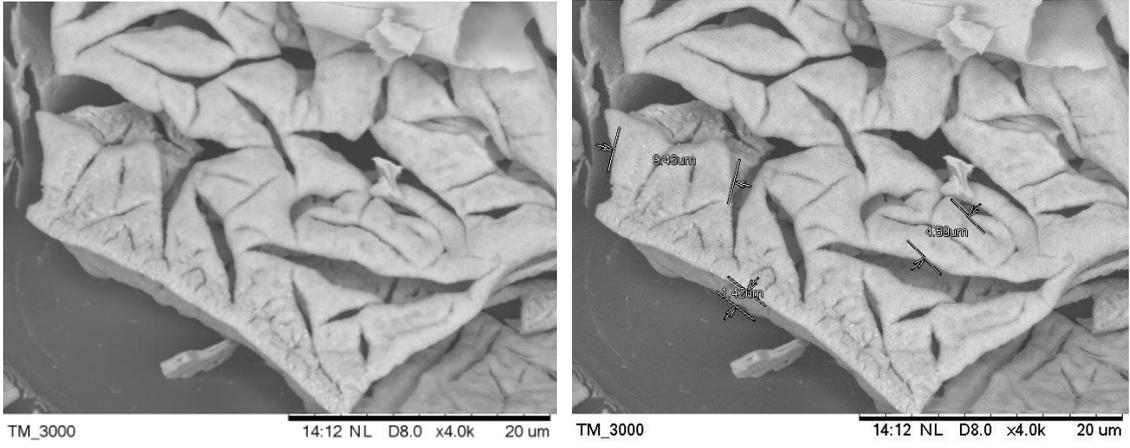
Micrografias da amostra de PT-filme-gel-1.



Micrografias da amostra de PT-filme-gel-2.



Micrografias da amostra de PT-filme-gel-3.



Micrografias da amostra de PT-filme-gel-4.