

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

(PPGE3M)

**SÍNTESE DE  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  E  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  VIA SOL-GEL  
POLIMÉRICO E PRODUÇÃO DE FILMES FINOS POR *SPIN-COATING*  
E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE  
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Por

Natasha Gruginskie

Bacharel em Engenharia em Energia

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

(PPGE3M)

**SÍNTESE DE  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  E  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  VIA SOL-GEL  
POLIMÉRICO E PRODUÇÃO DE FILMES FINOS POR *SPIN-COATING*  
E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE  
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre - RS

2015

Natasha Gruginskie

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

#### BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Felipe Antônio Lucca Sanchez

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Prof. Dr. Vânia Caldas de Sousa

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

*Dedico este trabalho ao meu companheiro Renato Bennemann,  
por acreditar nos meus sonhos e tomá-los como seus.*

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer inicialmente ao Professor Carlos Pérez Bergmann pela excelente orientação neste trabalho e à professora Annelise Kopp Alves pela co-orientação e contribuição.

Aos colegas Nadir Ana Wiederkehr e Tiago Bender Wermuth, pela parceria e apoio fundamentais para a execução deste trabalho. Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos pelo coleguismo e amizade oferecidos, em especial ao Daniel Gerchmann pelas conversas animadas, conselhos e auxílio.

Ao Renato Bennemann, meu companheiro de vida e de sonhos, cujo carinho e apoio foram fundamentais em todo este processo.

Um agradecimento muito especial ao meu pai, Gilson Gruginskie, por estar sempre em prontidão quando necessitei, e à minha mãe, Rosangela Bavaresco, por todo o carinho e suporte emocional. Sem vocês eu não teria conseguido.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo suporte financeiro. À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Laboratório de materiais Cerâmicos (LACER) e ao Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	V
SUMÁRIO .....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	XIII
ABSTRACT.....	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS .....	5
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA .....	6
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
4.1. ÓXIDOS TIPO $ABO_3$ .....	7
4.1.1. $PbTiO_3$ .....	8
4.1.2. $PbZrO_3$ .....	8
4.1.3. $Pb(Ti,Zr)O_3$ .....	9
4.2. DEPOSIÇÃO E CRESCIMENTO DE FILMES FINOS .....	9
4.2.1. SÍNTESE E DEPOSIÇÃO ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL .....	10
4.3. PROPRIEDADES ÓTICAS E ELÉTRICAS .....	12
4.3.1. PROPRIEDADES ÓTICAS .....	12
4.3.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS .....	17
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
5.1. MATERIAIS.....	22
5.2. MÉTODOS.....	23
5.2.2. DEPOSIÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES .....	24
5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PLUMBATOS SINTETIZADOS.....	26
5.2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS .....	28
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	30
6.1 SÍNTESE DOS PLUMBATOS.....	30
6.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS SINTETIZADOS .....	30

6.1.2 CRISTALINIDADE E FASES PRESENTES .....	34
6.2.1 MOLHABILIDADE DA SOLUÇÃO COM PLUMBATOS SOBRE O SUBSTRATO.....	39
6.2 FILMES FINOS COM OS PRECURSORES DE PLUMBATOS.....	39
6.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	40
6.2.2 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES.....	43
6.2.3 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.....	44
7. CONCLUSÕES.....	53
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Relação do número de publicações encontrados utilizando as palavras-chave “ <i>perovskite thin films</i> ” e “ <i>perovskite sol-gel</i> ” entre os anos 2005 e 2015 (agosto). .....	2
Figura 1.2: Relação do número de publicações encontrados utilizando as palavras-chave “ <i>PbTiO<sub>3</sub></i> , <i>PbZrO<sub>3</sub></i> e <i>PZT</i> ” entre os anos 2005 e 2015 (agosto). .....	3
Figura 4.1: Representação da rede cristalina da célula unitária da estrutura <i>perovskita</i> (ABO <sub>3</sub> ) (adaptado de LIU, 2011). .....	7
Figura 4.2: (a) Esquema do arranjo experimental para deposição da solução sobre o substrato através do método de <i>spin-coating</i> ; (b) Fotografia do equipamento <i>spin-coater</i> TC100. ....	10
Figura 4.3: Ilustração do mecanismo de formação de filmes através do método de <i>spin-coating</i> , dividido em: 1) deposição da solução por gotejamento manual, 2) aceleração do prato-suporte do equipamento, 3) uniformização dos filmes e 4) evaporação dos solventes. (OLIVEIRA, 2008) .....	11
Figura 4.4: Espectro eletromagnético (adaptado de CALLISTER, 1991). .....	13
Figura 4.5: Esquema mostrando um exemplo de reflexão e refração de um raio luminoso incidente sobre uma superfície horizontal de vidro. (HALLIDAY, 2001). ....	14
Figura 4.6: Representação esquemática do comportamento da luz incidente sobre uma superfície sobre a qual há um filme fino depositado (SOAVE, 2010). .....	15
Figura 4.7: Possíveis estruturas de banda eletrônica em sólidos a temperatura de zero K: (a) Disponíveis estados eletrônicos acima e adjacentes aos estados preenchidos, na mesma banda. (b) Superposição da banda de valência preenchida com uma banda de condução vazia. (c) Banda de valência preenchida está separada da banda de condução vazia por uma lacuna relativamente grande (> 2eV). (d) Encontrada nos semicondutores, que é a mesma para um isolante exceto que a lacuna de banda é relativamente estreita (< 2eV) (adaptada de CALLISTER, 1991). .....	19
Figura 5.1: Fluxograma ilustrando o procedimento experimental utilizado neste trabalho. ....	21

Figura 5.2: Fluxograma da rota sol-gel utilizada para a produção de compostos de $\text{PbTiO}_3$ , $\text{PbZrO}_3$ e $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ .	23
Figura 5.3: Classificação da molhabilidade de um líquido sobre um substrato em função do seu ângulo de contato. Os líquidos são caracterizados como (a) totalmente molhante (b) predominantemente molhante (c) predominantemente não-molhante e (d) não-molhante. (FERREIRA, 2004)	25
Figura 6.1: Imagem fotográfica do titanato/zirconato $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ gelificado.	30
Figura 6.2: Análise térmica ATG do composto $\text{PbTiO}_3$ gelificado a temperatura ambiente, apresentando a perda de massa (em %) da amostra em função da temperatura.	31
Figura 6.3: Análise térmica ATG do composto $\text{PbZrO}_3$ gelificado a temperatura ambiente, apresentando a perda de massa (em %) da amostra em função da temperatura.	31
Figura 6.4: Análise térmica ATG do composto $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ gelificado a temperatura ambiente, apresentando a perda de massa (em %) da amostra em função da temperatura.	32
Figura 6.5: Análise calorimétrica diferencial do pó de $\text{PbTiO}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$ .	33
Figura 6.6: Análise calorimétrica diferencial do pó de $\text{PbZrO}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$	33
Figura 6.7: Análise calorimétrica diferencial do pó de $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$ .	34
Figura 6.8: Espectro da análise de difração de raios-X do composto $\text{PbTiO}_3$ seco a $750^\circ\text{C}$ . Os picos assinalados são os picos que coincidem com o padrão <i>JCPDS#00-006-0452</i> .	35
Figura 6.9: Espectro da análise de difração de raios-X do composto $\text{PbZrO}_3$ seco a $750^\circ\text{C}$ . Os picos assinalados são os picos que coincidem com o padrão <i>JCPDS#00-048-1050</i> .	35
Figura 6.10: Espectro da análise por difração de raios-X do composto $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ seco a $750^\circ\text{C}$ . Os picos assinalados são os picos que coincidem com o padrão <i>JCPDS#00-033-0789</i> .	36
Figura 6.11: Espectro da análise por difração de raio-X para o composto $\text{PbTiO}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$ .	36
Figura 6.12: Espectro gerado através da análise por DRX para o composto $\text{PbZrO}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$ .	37

Figura 6.13: Espectro gerado através da análise por DRX para o composto $\text{PbZrO}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$ . .....	37
Figura 6.14: Espectros obtidos através de espectroscopia Raman para os compostos (a) $\text{PbTiO}_3$ , (b) $\text{PbZrO}_3$ e (c) $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ , todos tratados termicamente a $120^\circ\text{C}$ .....	38
Figura 6.15: Imagens fotográficas do ângulo de contato entre o substrato de PMMA e as soluções precursoras dos plumbatos (a) $\text{PbTiO}_3$ (b) $\text{PbZrO}_3$ e (c) $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ . 39	
Figura 6.16: Imagem fotográfica do substrato de PMMA em branco (marcado como I) e do substrato de PMMA com deposição de filmes com os precursores de $\text{PbTiO}_3$ (II), $\text{PbZrO}_3$ (III) e $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (IV), destacando-se a alta transparência dos filmes de obtidos.....	40
Figura 6.17: Imagens por MEV da superfície do substrato de PMMA sem filme.....	41
Figura 6.18: Imagens por MEV dos filmes com os precursores de $\text{PbTiO}_3$ com (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas e (d) 4 camadas. ....	41
Figura 6.19: Imagens por MEV dos filmes com os precursores de $\text{PbZrO}_3$ com (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas e (d) 4 camadas. ....	42
Figura 6.20: Imagens por MEV dos filmes com os precursores de $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ com (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas e (d) 4 camadas. ....	42
Figura 6.21: Variação da espessura dos filmes com os precursores do composto indicados no gráfico, tratados a $120^\circ\text{C}$ , em função do número de camadas depositadas.....	44
Figura 6.22: Relação do índice de refração em função do comprimento de onda para os três filmes com os precursores dos plumbatos obtidos com 4 camadas de deposição.....	45
Figura 6.23: Espectro da transmitância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes com os precursores de $\text{PbTiO}_3$ em função do números de camadas de deposição por <i>spin-coating</i> .....	46
Figura 6.24: Espectro da transmitância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes com os precursores de $\text{PbZrO}_3$ em função do números de camadas de deposição por <i>spin-coating</i> .....	47
Figura 6.25: Espectro da transmitância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes com os precursores de $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ em função do números de camadas de deposição por <i>spin-coating</i> .....	47

Figura 6.26: Espectro da transmitância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes monocamada com os precursores de $\text{PbTiO}_3$ em função da temperatura de tratamento térmico. ....	48
Figura 6.27: Espectro da transmitância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes monocamada com os precursores de $\text{PbZrO}_3$ em função da temperatura de tratamento térmico. ....	49
Figura 6.28: Espectro da transmitância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes monocamada com os precursores de $\text{Pb(Ti,Zr)O}_3$ em função da temperatura de tratamento térmico. ....	49
Figura 6.29: Determinação da energia de <i>Band gap</i> para o filme com quatro camadas com os precursores de $\text{PbTiO}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$ , utilizando o valor de espessura determinada por elipsometria espectral e os valores de transmitância encontrados por espectroscopia UV-Visível.....	50
Figura 6.30: Determinação da energia de <i>Band gap</i> para o filme com quatro camadas com os precursores de $\text{PbZrO}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$ , utilizando o valor de espessura determinada por elipsometria espectral e os valores de transmitância encontrados por espectroscopia UV-Visível.....	51
Figura 6.31: Determinação da energia de <i>Band gap</i> para o filme com quatro camadas com os precursores de $\text{Pb(Ti,Zr)O}_3$ tratado a $120^\circ\text{C}$ , utilizando o valor de espessura determinada por elipsometria espectral e os valores de transmitância encontrados por espectroscopia UV-Visível.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Exemplos de índices de refração médios de alguns materiais comerciais transparentes (CALLISTER, 1991).....	16
Tabela 5.1: Reagentes químicos (e seus fornecedores) utilizados neste trabalho....	22
Tabela 5.2: Padrões da JCPDS utilizados na análise das fases presentes sintetizadas. ....	28
Tabela 6.1: Relação entre espessura dos filmes e número de camadas depositadas. ....	43
Tabela 6.2: Constantes da equação de Cauchy geradas pelas análises elipsométricas para filmes com 4 camadas de deposição. ....	44

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

DRX: Difração de raios X

ATG: Análise Termogravimétrica

ACD: Análise Calorimétrica Diferencial

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

AFM: Microscopia de força atômica

PMMA: Polimetilmetacrilato

PT: Plumbato de titânio

PZ: Plumbato de zircônio

PZT: Plumbato de zircônio e titânio

CVD: Chemical vapour deposition

PVD: Physical vapour deposition

PVA: Álcool polivinílico

PPG: Polipropileno glicol

PEG: Polietileno glicol

MEG: Monoetileno glicol

RAM: Rapid access memory

$\alpha$ : coeficiente de absorvidade

$\lambda$ : comprimento de onda

$n$ : índice de refração

$\theta$ : ângulo de incidência

$\nu$ : frequência da onda luminosa

$d$ : espessura dos filmes

$h$ : constante de Plank

$c$ : velocidade da luz no vácuo

rpm: rotações por minuto

$\epsilon_0$ : permissividade elétrica do vácuo

$\mu_0$ : permeabilidade magnética do vácuo

$T$ : Transmitância do material

$E_g$ : Energia de *band gap*

## RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese dos plumbatos de estrutura tipo *perovskita* ( $ABO_3$ )  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  e  $Pb(Ti,Zr)O_3$  por rota sol-gel não aquosa, bem como da produção de filmes finos dos precursores desses compostos sobre substratos de polimetilmetacrilato. Os compostos  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  e  $Pb(Ti,Zr)O_3$  foram preparados e em seguida caracterizados pela técnica de difração de raios X (DRX) e por análise termogravimétrica (ATG). A molhabilidade entre a solução precursora e o substrato foi avaliada pela medida do ângulo de contato. A deposição dos filmes sobre substratos de PMMA foi feita pelo método de *spin-coating*, e os filmes produzidos foram caracterizados por espectrofotometria UV-Visível, elipsometria espectral e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compostos preparados apresentaram a fase *perovskita* quando tratados a  $750^\circ\text{C}$ , no entanto, com tratamentos térmicos a temperaturas abaixo do ponto de fusão do PMMA ( $120^\circ\text{C}$ ) ainda há alta quantidade de matéria orgânica, o que impossibilita a verificação clara das fases cristalinas. A solução não aquosa do sol-gel apresentou-se molhante ao substrato, o que valida a utilização do método de *spin-coating* para deposição dos filmes. Os filmes obtidos apresentam transparência na faixa de luz visível, elevada uniformidade na espessura e presença de trincas cuja quantidade aumentou com o número de camadas de deposição. Os valores de índice de refração variaram de 1,7 e 2,0, sendo crescente na ordem  $PbZrO_3$ ,  $Pb(Ti,Zr)O_3$  e  $PbTiO_3$ . Os valores de energia de *band gap* óptico determinados com base nos valores de transmitância e espessura dos filmes foram entre 3,3 e 3,4 eV para todos os plumbatos investigados.

**Palavras-chaves:** Plumbatos de titânio e de zircônio; Síntese por sol-gel polimérico; Estrutura *perovskita*; Filmes finos; *spin-coating*, Propriedades fotofísicas.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis of plumbates of *perovskite-type* structure ( $ABO_3$ )  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  and  $Pb(Ti,Zr)O_3$  by non-aqueous sol-gel route as well as the production of thin films of these compounds precursors on polymethyl methacrylate substrates. The compounds  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  and  $Pb(Ti,Zr)O_3$  were prepared and then characterized by of X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The wettability between the precursor solution and the substrate was evaluated by measuring the contact angle. The deposition of the films on PMMA substrates were made by spin-coating method, and the produced films were characterized by UV-Visible, spectral ellipsometry and scanning electron microscopy (SEM). The compounds had the perovskite phase when treated at 750 °C, however, with thermal treatments at temperatures below the melting point of PMMA (120 ° C) there is still high amount of organic matter, making it impossible to clear verification of crystalline phases. The non-aqueous sol-gel showed up wetting to the substrate, which validates the use of the spin-coating method for films deposition. The obtained films exhibit transparency in the visible light range, high uniformity in thickness and presence of cracks whose amount increased with the number of deposited layers. The refractive index values ranged from 1.7 to 2.0, and increasing in the order  $PbZrO_3$ ,  $Pb(Ti,Zr)O_3$  and  $PbTiO_3$ . The optical *band gap* energy values based on the transmittance values and thickness of the films were between 3.3 and 3.4 eV for all investigated plumbates.

**Keywords:** Titanium and zirconium plumbates; Synthesis by polymeric sol-gel; *Perovskite* structure; Thin films; Spin-coating; Photophysical properties.

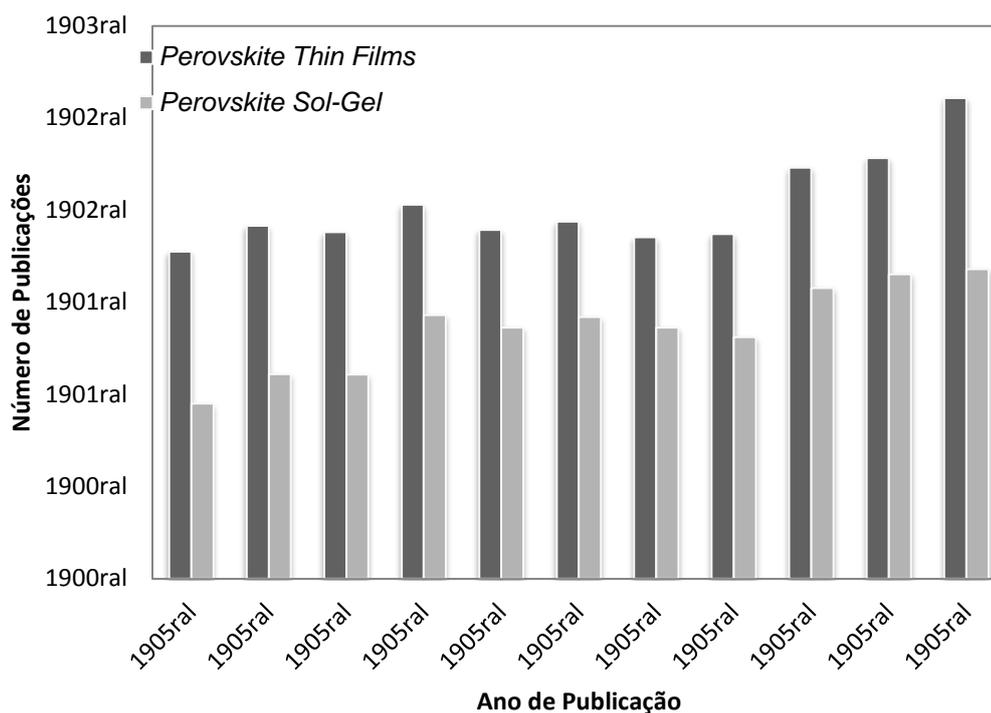
# 1. INTRODUÇÃO

A fabricação de dispositivos eletrônicos busca a produção de materiais com características elétricas interessantes juntamente com facilidade de fabricação e baixo custo. Materiais da classe perovskita abrangem características físicas desde isolantes até semicondutores, transição de fase isolante para condutora em função da temperatura e alteração da resistência elétrica à aplicação de um campo magnético, tornando-se uma classe de materiais atraentes para este fim.

Óxidos do tipo perovskita possuem a formulação  $ABO_3$ , sendo  $A$  um cátion metálico, geralmente mono, di ou trivalente (como Pb, Sr ou Ba), localizados nos vértices da célula unitária,  $B$  são cátions tri, tetra ou pentavalente (como Ti, Zr, W, Nb), que localizam-se no centro da célula unitária e O são os ânions oxigênio ( $O^{2-}$ ), que geralmente são encontrados nas faces da célula (TEIXEIRA, 2011). Filmes finos destes compostos, devido a seus aspectos interessantes de ferroeletricidade e transporte de carga, podem ser usados como materiais dielétricos em capacitores, gravadores óptico-magnético e leitores (aparelhos de RAM), sensores, moduladores de luz, detector piroelétrico e chaves ópticas, permitindo a produção de dispositivos eletrônicos em pequena escala.

Dentre as formas de obtenção de filmes finos, o método sol-gel tem recebido atenção em função da simplicidade de preparação, qualidade e homogeneidade do filme formado. Além disso, métodos de obtenção de filmes finos a baixas temperaturas possibilitam a utilização de substratos comerciais de baixo ponto de fusão e baixo impacto de produção, tais como o polimetilmetacrilato (PMMA), o que permite a redução dos custos e o desenvolvimento de tecnologias de processamento mais limpas.

Utilizando-se a ferramenta de busca do site *Science Direct*, é possível perceber que o estudo de filmes finos de materiais do tipo perovskita tem aumentado, assim como a utilização do método sol-gel para a sua obtenção. A Figura 1.1 mostra o aumento de publicações ao longo dos anos, encontradas utilizando-se as palavras-chave “*perovskite thin films*” e “*perovskite sol-gel*”, no intervalo de tempo de 2005 a 2015 (agosto).



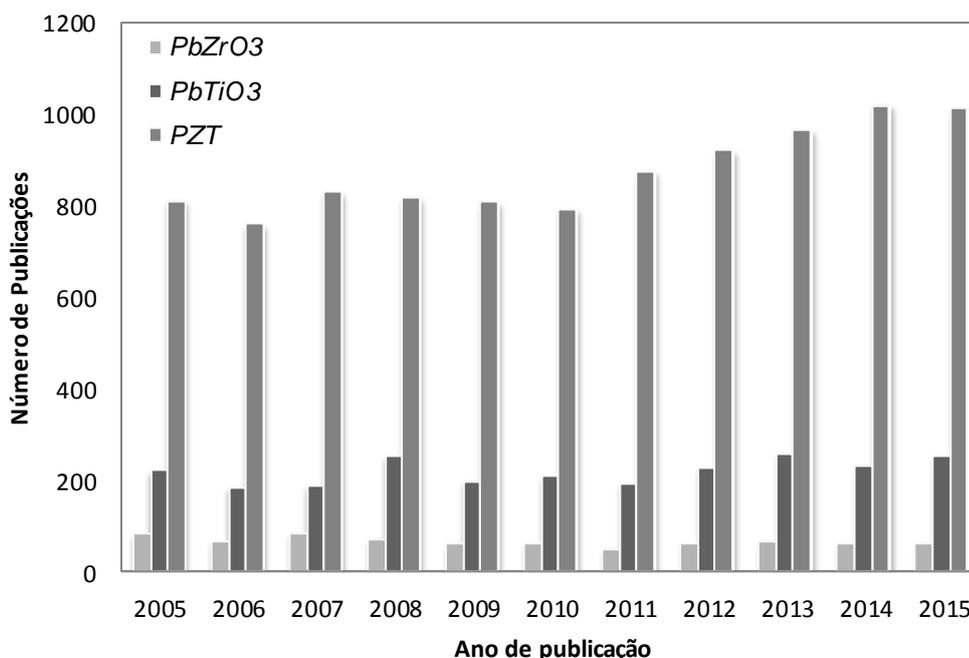
**Figura 1.1:** Relação do número de publicações encontrados utilizando as palavras-chave “*perovskite thin films*” e “*perovskite sol-gel*” entre os anos 2005 e 2015 (agosto).

Dentre as inúmeras aplicações para essa classe de materiais, plumbatos de titânio e zircônio, tem-se encontrado como objeto de pesquisa as características piezoelétricas destes compostos. Materiais piezoelétricos apresentam dipolos elétricos permanentes que podem ser alternados; como exemplo, o plumbato de titânio (ou titanato de chumbo) ( $\text{PbTiO}_3$ ), cujo momento de dipolo local é induzido pelo deslocamento do átomo de titânio no centro da estrutura do óxido. Sistemas de filmes finos similares ao plumbato de titânio têm sido estudados, principalmente substituindo-se o titânio pelo zircônio ( $\text{PbZrO}_3$ ). O íon  $\text{Zr}^{4+}$  é mais estável que o íon  $\text{Ti}^{4+}$  e tem um tamanho iônico maior, conferindo expansão da rede na estrutura perovskita (SARANGUI, 2013).

Alem disso, o plumbato de zircônio (ou zirconato de chumbo) é tipicamente um material antiferroelétrico a temperatura ambiente, e possui estrutura ortorrômbica tipo perovskita (KAHN, 2008). Assume-se que materiais antiferroelétricos possuam grande potencial de armazenagem de energia (ZAHNG, 2016), o que tem gerado

grande interesse de estudo deste composto. A solução sólida entre o plumbato de titânio e o plumbato de zircônio, chamada de plumbato de zircônio e titânio (PZT, ou zirconato titanato de chumbo), tem sido extensamente estudada em função de seu comportamento piezoelétrico e ferroelétrico, e em alguns estudos, em função da luminescência apresentada pelo composto (TEIXEIRA, 2011).

Utilizando-se novamente do banco de dados da plataforma *Science Direct*, a Figura 1.2 mostra o número de publicações relacionadas aos compostos  $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  e PZT no período de 2005 a 2015 (agosto). É possível perceber que o número de publicações encontradas para o composto PZT é expressivamente maior, mas que os três compostos são constantemente estudados.



**Figura 1.2:** Relação do número de publicações encontrados utilizando as palavras-chave “ $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  e PZT” entre os anos 2005 e 2015 (agosto).

A fim de investigar a produção destes compostos, este trabalho apresenta a síntese de plumbatos de titânio e zircônio através da técnica sol-gel e a sua deposição sobre substratos de PMMA, um material de baixo custo e impacto

ambiental, através do método de *spin-coating*. O trabalho está estruturado da seguinte forma: um capítulo introdutório para contextualização, seguido dos objetivos e limitações do trabalho de pesquisa, seguido da revisão teórica dos assuntos tratados e propriedades estudadas. São descritos, então, os materiais e métodos de produção dos compostos e deposição dos filmes, bem como suas caracterizações. Por fim, são apresentados os resultados obtidos e suas discussões e as conclusões deste trabalho, seguidos das sugestões para trabalhos futuros.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese de  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  via sol-gel polimérico, produção de filmes finos por *spin-coating* e sua caracterização microestrutural e de propriedades fotofísicas.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para realização deste trabalho, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar os compostos  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  por rota sol-gel não aquosa e a baixas temperaturas;
- Caracterizar as soluções não aquosas formadas quanto à molhabilidade do substrato, perda de massa em função da temperatura de tratamento térmico e cristalinidade;
- Realizar a deposição de filmes finos pela técnica de *spin-coating* sobre substratos de polimetilacrilato;
- Caracterizar os filmes em relação à sua microestrutura e propriedades fotofísicas.

### 3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

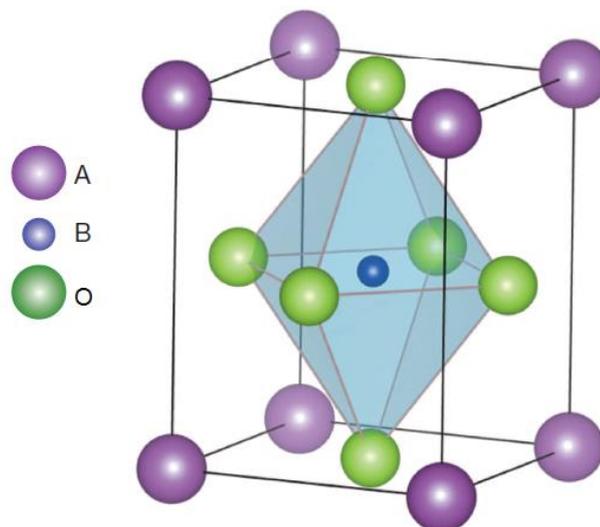
- O sistema desenvolvido para a síntese dos compostos é sensível a impurezas, o que diminui a qualidade do composto e filme produzidos em relação ao que seria obtido em ambiente como uma sala-limpa.
- O método de deposição de *spin-coating* sem vácuo apresenta dificuldades de reprodutibilidade, pois a fixação dos substratos no prato giratório e o gotejamento da substância são feitos manualmente, o que pode causar diferenças no tempo entre gotejamento e início da rotação.
- A escolha de substratos de baixo ponto de fusão restringiu a amplitude de temperaturas de tratamento térmico que poderiam ser investigadas.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida em três seções. A seção 4.1 versa sobre os óxidos de formação  $ABO_3$  e as principais aplicações. A seção 4.2 apresenta os métodos de deposição e formação de filmes finos. A seção 4.3 aborda as principais propriedades óticas e elétricas estudadas neste trabalho.

### 4.1. ÓXIDOS TIPO $ABO_3$

O interesse inicial pelo estudo de materiais do tipo *perovskita* foi motivado por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Comercialmente, *perovskitas* têm sido utilizadas na fabricação de eletrodos e dispositivos eletrônicos, na redução seletiva de óxido nítrico com propeno e em oxidações de CO e hidrocarbonetos (SILVA, 2004). Dentre os métodos de produção destes compostos, o método de sol-gel tem vantagens como o baixo custo dos reagentes (via-de-regra), baixa temperatura de processamento e a facilidade de integração do sistema com tecnologias existentes (ASHIRI, 2009).



**Figura 4.1:** Representação da rede cristalina da célula unitária da estrutura *perovskita* ( $ABO_3$ ) (adaptado de LIU, 2011).

A estrutura *perovskita* (representada na Figura 4.1) é uma combinação da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC), com diferentes átomos, ocupando as posições dos vértices (*A*), do centro da célula (*B*) e dos centros das faces ( $O^{2-}$ ).

Óxidos com cádmio na posição *A* são comumente estudados em relação à suas propriedades luminescentes, e compostos com bário ou estrôncio nesta posição, têm sido investigadas por suas funções dielétricas. Óxidos com chumbo na posição *A*, no entanto, são o foco deste trabalho. Estes compostos são amplamente estudados em função de suas características óticas e elétricas. Quando a estrutura apresenta zircônio ( $Zr^{4+}$ ) na posição *B*, têm-se a fase romboédrica  $PbZrO_3$ . Já quando o titânio ( $Ti^{4+}$ ) ocupa o sítio *B*, têm-se a presença da fase tetragonal  $PbTiO_3$  (GASPAROTTO, 2003).

#### **4.1.1. $PbTiO_3$**

O plumbato de titânio (PT) ou titanato de chumbo tem sido extensivamente estudado em função de suas características ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas, e suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos, transdutores, sensores e memórias não voláteis. Sua deposição sobre substratos mono ou policristalinos já foi amplamente estudada e em alguns casos, sobre substratos amorfos, como o vidro comercial (CHENG, 2000).

#### **4.1.2. $PbZrO_3$**

O íon  $Zr^{4+}$  é mais estável que o íon  $Ti^{4+}$  e tem um tamanho iônico maior, conferindo expansão da estrutura *perovskita* (SARANGUI, 2013). O plumbato de zircônio ou zirconato de chumbo (PZ) foi o primeiro material com esta estrutura a ser registrado como uma cerâmica antiferroelétrica (XU et al, 2016). Trata-se de um material tipicamente antiferroelétrico à temperatura ambiente, com polarização espontânea igual a zero, pois os dipolos, devido a um deslocamento dos íons  $Zr^{4+}$  em relação ao centro geométrico dos seis íons  $O^{2-}$  em seu entorno, são alternadamente direcionados em sentidos opostos. Foi calculado que este composto

apresenta alto potencial de aplicação em dispositivos de armazenamento de energia (ZHANG et. al, 2016), aumentando ainda mais o interesse por seus estudos. Sua temperatura de Curie é de 230°C, e acima desta temperatura, apresenta comportamento ferroelétrico sob um campo elétrico aplicado (KAHN, 2008).

#### 4.1.3. $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$

O plumbato de titânio e zircônio (PZT) ou titanato-zirconato de chumbo é a solução sólida entre zirconato de chumbo ( $\text{PbZrO}_3$ ) e titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), e também pertence à classe das perovskitas. Este composto apresenta comportamento ferroelétrico e piezoelétrico que permitem importantes aplicações tecnológicas em transdutores, amplificadores e sensores, e em alguns processos de fabricação pode apresentar luminescência. No entanto, suas propriedades estão diretamente relacionadas com a estequiometria e a razão Ti/Zr (GASPAROTTO, 2003).

De forma geral, a produção de materiais do tipo perovskita se dá pelo método Sol-Gel, especificado na seção 4.2.1. No entanto, para aplicações não analíticas, é comum encontrar estudos que utilizam o composto PZT comercial, amplamente disponível no mercado (LIU et al, 2015).

## 4.2. DEPOSIÇÃO E CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

O termo **filme fino** é frequentemente empregado para designar um conjunto de materiais processados de forma que resultem em camadas com espessura total que pode alcançar a ordem de micrômetros depositados sobre um substrato (LAGATTA, 2011). Os processos de deposição existentes são variados, podendo ser métodos químicos – como a deposição química por vapor (*Chemical Vapour Deposition, CVD*) e eletrodeposição – e físicos – como *e-beam, sputtering, dip-coating* e *spin-coating*.

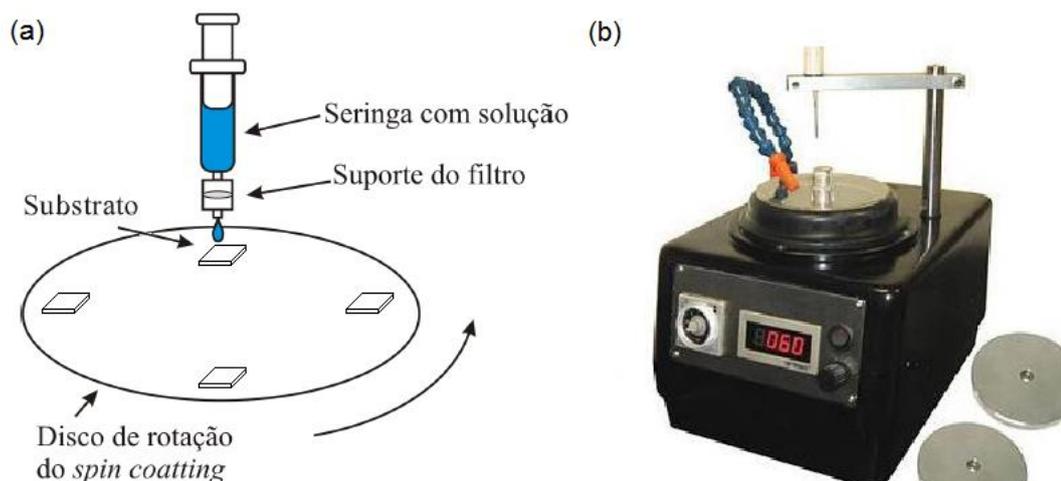
Os métodos químicos permitem processos a altas temperaturas e possuem ótima ligação entre o filme e o substrato. Já as técnicas físicas são versáteis e

podem ser usadas para quase todo tipo de material, apresentando altas taxas de deposição e simplicidade de uso (BONATTO, 2009).

#### 4.2.1. SÍNTESE E DEPOSIÇÃO ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL

Sol-gel é uma técnica de síntese química para preparar vidros, géis e pós cerâmicos. No processo, um sistema coloidal de partículas em uma solução (sol) se torna um material macroscópico (gel), que é interpenetrado por um líquido. Uma vez que o líquido evapora, o material resultante vítreo ou cerâmico permanece. A relação básica de sol-gel consiste em duas reações que produzem um filme fino quando o sol é aplicado na superfície de um substrato. A primeira reação é de hidrólise, que produz o sol. A segunda é a de condensação, na qual o gel macroscópico é formado no substrato dando origem ao filme fino.

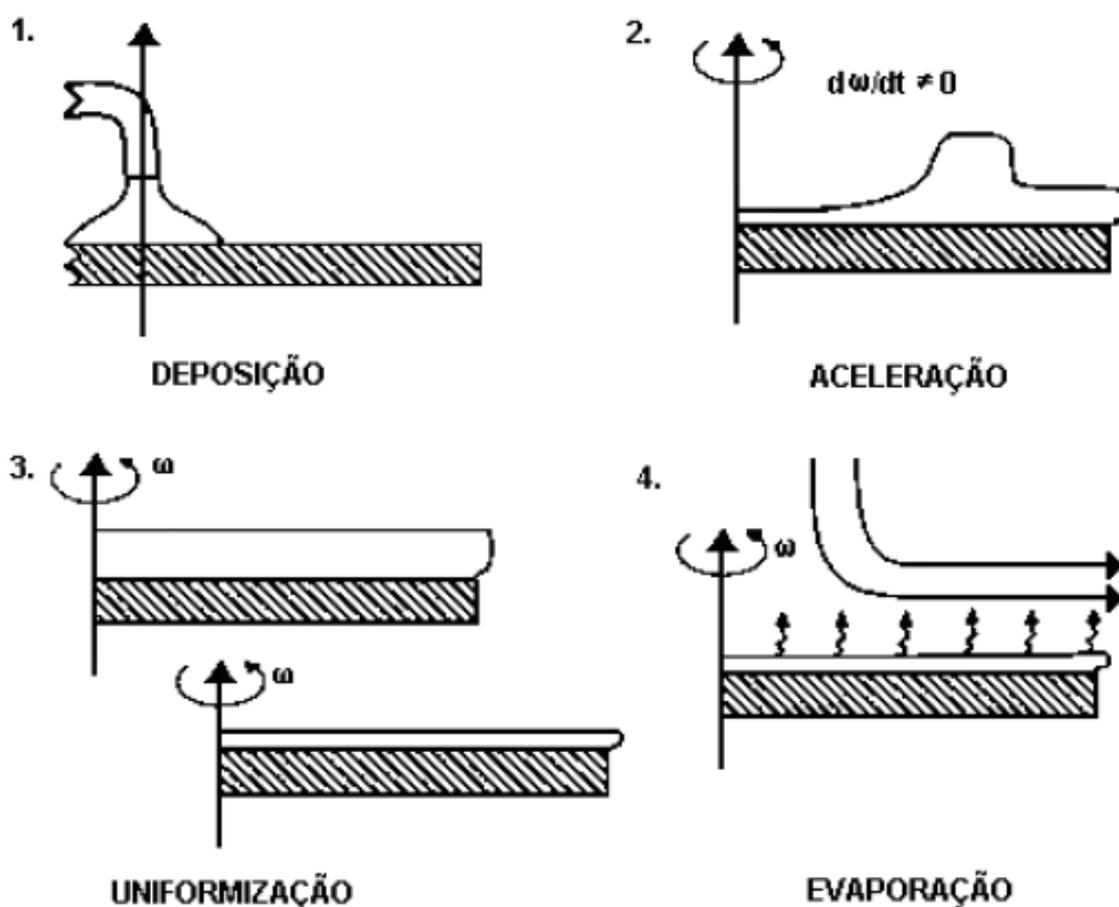
O método mais comum de deposição utilizado em conjunto com esta técnica é o *spin-coating*, que consiste no gotejamento do composto sobre um substrato plano que sofre rotação. A Figura 4.2 ilustra o sistema de deposição através deste método (a) e apresenta a fotografia de um equipamento utilizado para a realização desta deposição (b).



**Figura 4.2:** (a) Esquema do arranjo experimental para deposição da solução sobre o substrato através do método de *spin-coating*; (b) Fotografia do equipamento *spin-coater* TC100.

A técnica de deposição por *spin-coating* pode ser dividida em quatro etapas: deposição, aceleração, uniformização e evaporação.

Uma quantidade em excesso de líquido é depositada na superfície do substrato durante a etapa de deposição. Durante a aceleração, o líquido flui radialmente para fora. O excesso de líquido flui para as beiradas e para fora do substrato no período de uniformização.



**Figura 4.3:** Ilustração do mecanismo de formação de filmes através do método de *spin-coating*, dividido em: 1) deposição da solução por gotejamento manual, 2) aceleração do prato-suporte do equipamento, 3) uniformização dos filmes e 4) evaporação dos solventes. (OLIVEIRA, 2008)

Conforme o filme afina, a quantidade de líquido removida durante o processo de uniformização diminui, pois quanto mais fino o filme, maior a sua viscosidade. No

último estágio, a evaporação age como principal mecanismo para afinar o filme (BRINKER, 1992). Assim, a espessura final do filme depende de alguns fatores, como: viscosidade da solução, rotação utilizada, tempo de rotação, grau de volatilidade do solvente, temperatura de deposição e atmosfera externa.

Uma vez depositado, o filme necessita de tratamento térmico para obter uma estrutura compacta. Enquanto o gel encolhe, toda rede cristalina é continuamente sinterizada e o líquido remanescente é transportado para fora do filme através dos poros.

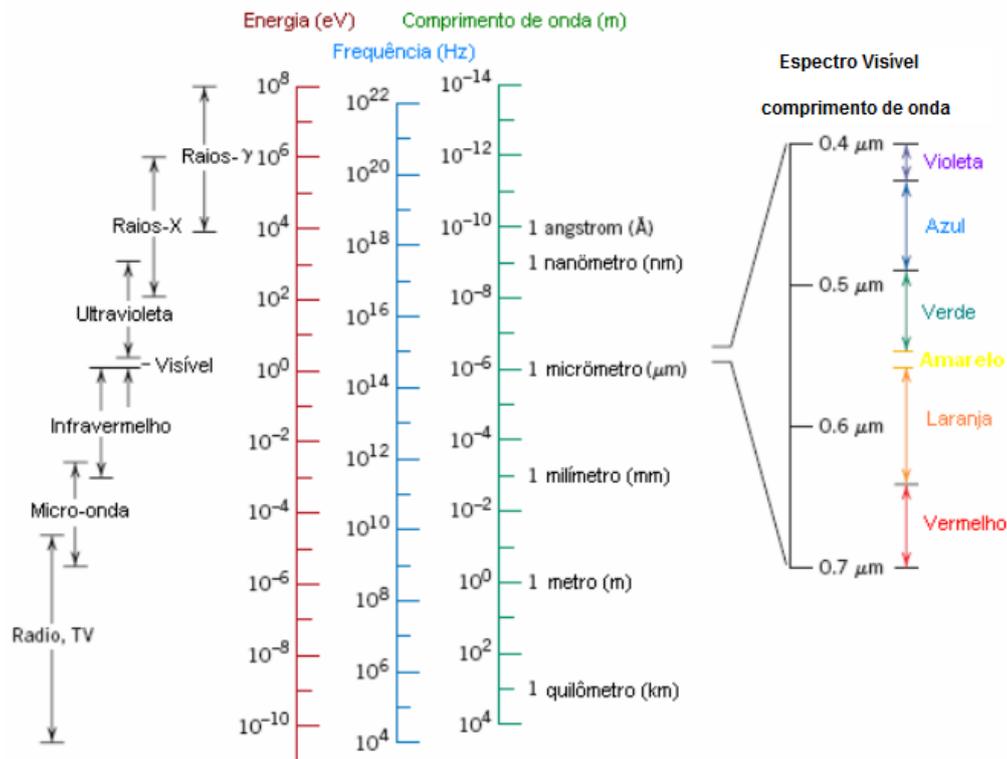
### **4.3. PROPRIEDADES ÓTICAS E ELÉTRICAS**

Os próximos itens consistem da revisão de algumas propriedades óticas e elétricas importantes, utilizadas neste estudo.

#### **4.3.1. PROPRIEDADES ÓTICAS**

Por **propriedade ótica**, entende-se uma resposta de um material quando exposto à radiação eletromagnética e, em particular, à luz visível. No sentido clássico, radiação eletromagnética é considerada como sendo do tipo ondulatório, consistindo de componentes de campos elétrico e magnético que são perpendiculares entre si e também em relação à direção de propagação (CALLISTER, 1991).

O espectro eletromagnético de radiação (ilustrado na Figura 4.4) abrange uma faixa que inicia nos raios- $\gamma$  (emitidos por materiais radioativos) com comprimentos de onda da ordem de  $10^{-12}$  m ( $10^{-3}$  nm), indo até ondas de rádio com comprimentos de onda tão grandes quanto  $10^5$ m.



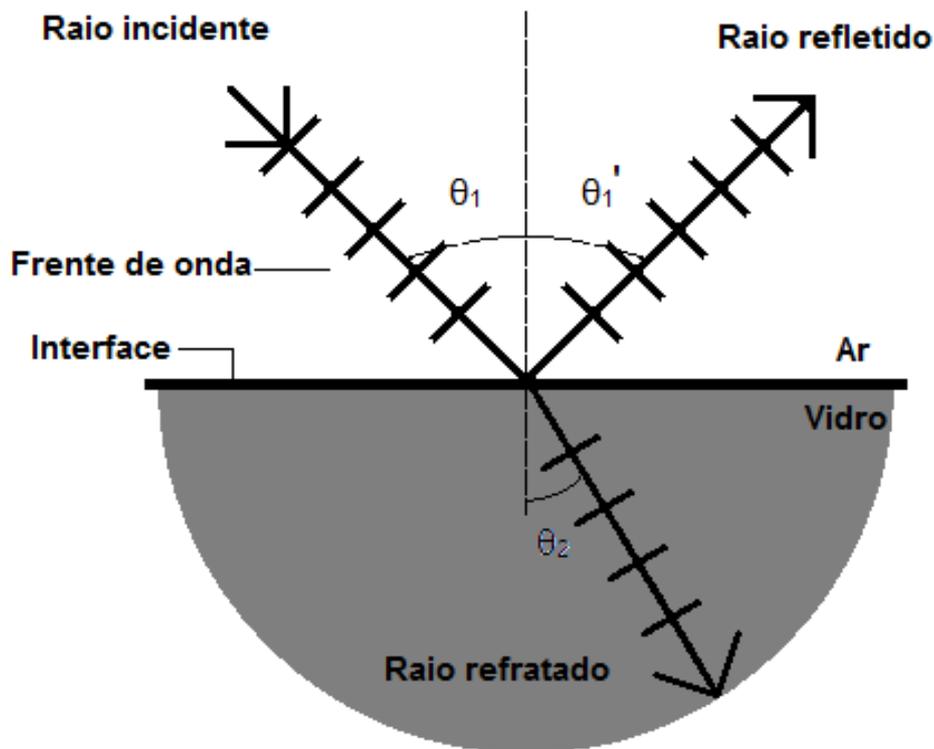
**Figura 4.4:** Espectro eletromagnético (adaptado de CALLISTER, 1991).

Supondo-se que a onda eletromagnética espalha-se em linha reta, quando um feixe luminoso encontra uma interface, parte da luz é refletida pela superfície e parte da luz a penetra. A passagem da luz por uma interface entre dois meios chama-se refração.

O ângulo de reflexão do raio luminoso refletido é sempre igual ao ângulo de incidência, enquanto o ângulo de refração está relacionado ao ângulo de incidência através da Equação 4.1:

$$n_2 \cdot \text{sen} \theta_2 = n_1 \cdot \text{sen} \theta_1 \quad (4.1)$$

Onde  $n_1$  e  $n_2$  são constantes adimensionais chamadas de índices de refração. Este mecanismo está ilustrado na Figura 4.5. Quando  $n_2 = n_1$ ,  $\theta_2 = \theta_1$ , e a trajetória do raio luminoso se mantém retilínea. No caso de  $n_2 > n_1$ , então  $\theta_2 < \theta_1$  e o raio luminoso se aproxima da normal. Quando  $n_2 < n_1$ ,  $\theta_2 > \theta_1$  e o raio se afasta da normal. (HALLIDAY, 2001).

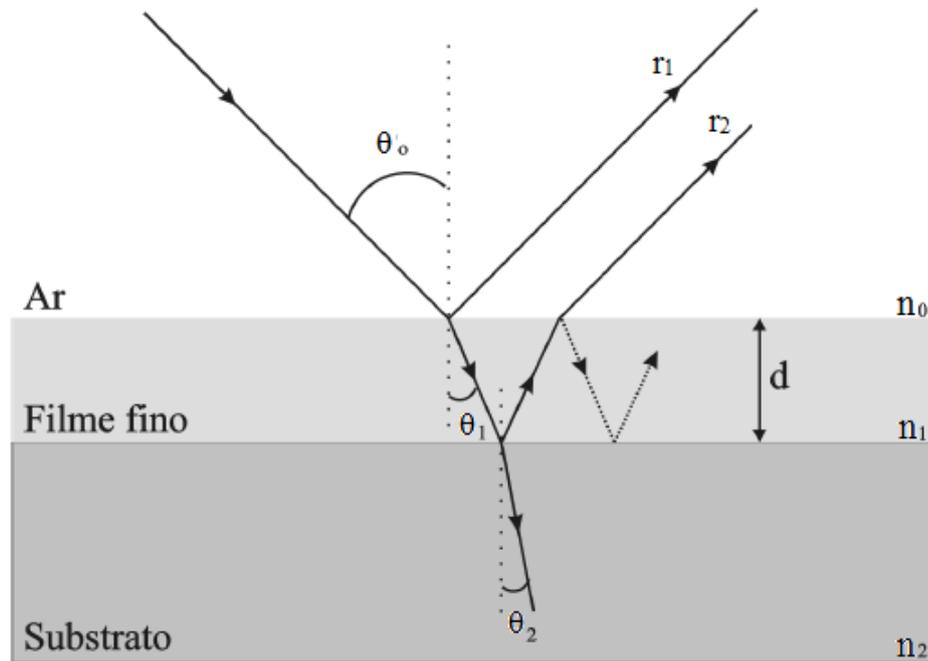


**Figura 4.5:** Esquema mostrando um exemplo de reflexão e refração de um raio luminoso incidente sobre uma superfície horizontal de vidro. (HALLIDAY, 2001)

Quando sobre uma superfície está depositado um filme fino, sua espessura está na mesma faixa de grandeza que o comprimento de onda. Nesse caso, a análise da luz refletida deve levar em consideração as propriedades óticas do substrato. Este sistema está representado na Figura 4.6, que mostra um filme fino com espessura ( $d$ ) e índice de refração ( $n_1$ ) iluminado por raios de luz de comprimento ( $\lambda$ ).

Toda a radiação eletromagnética atravessa o vácuo na velocidade da luz ( $c$ ), que é  $3 \times 10^8$  m/s. Esta velocidade está relacionada à permissividade elétrica do vácuo ( $\epsilon_0$ ) e a permeabilidade magnética do vácuo ( $\mu_0$ ) através da Equação 4.2:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (4.2)$$



**Figura 4.6:** Representação esquemática do comportamento da luz incidente sobre uma superfície sobre a qual há um filme fino depositado (SOAVE, 2010).

Além disso, pode-se dizer que a frequência de uma onda eletromagnética ( $\nu$ ) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) estão relacionados com a velocidade da luz pela Equação 4.3:

$$c = \lambda \nu \quad (4.3)$$

Em algumas situações, é mais conveniente visualizar a radiação eletromagnética como formada por fótons. Nesses casos, diz-se que a energia quantizada ( $E$ ) de um fóton é definida pela Equação 4.4:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (4.4)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck, cujo valor é  $6,63 \times 10^{-34}$  J.s, ou  $4,13 \times 10^{-15}$  eV.s.

Para se transmitir luz sem grandes perdas, e por grandes distâncias é utilizado o efeito de reflexão interna total, fenômeno que acontece na interface, quando a luz passa de um meio com maior índice de refração para um índice com menor índice de refração (SOAVE, 2010).

De acordo com o objetivo do dispositivo em estudo, os materiais podem ser associados com outros materiais de maior ou menor índice de refração. A Tabela 4.1 apresenta alguns exemplos de índice de refração médios de materiais comerciais.

**Tabela 4.1:** Exemplos de índices de refração médios de alguns materiais comerciais transparentes (CALLISTER, 1991).

<b>Materiais</b>	<b>Índice de refração médio</b>
<b>Cerâmicos</b>	
Vidro de sílica	1,458
Vidro de boro-silicato (Pyrex)	1,47
Vidro comum	1,51
Quartzo	1,55
Vidro <i>flint</i> ótico denso	1,65
Espinélio (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	1,72
Periclásio (MgO)	1,74
Coríndon	1,76
<b>Polímeros</b>	
Politetrafluoretileno	1,35
Polimetil metacrilato	1,49
Polipropileno	1,49
Polietileno	1,51
Poliestireno	1,6

#### 4.3.1.1. Medidas do índice de refração

O índice de refração é uma das propriedades ópticas mais relevantes em materiais. Sua parte real ( $n$ ) correlaciona a velocidade de propagação da luz no meio material ( $v$ ) com a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) pela relação  $n=c/v$ . Sua parte complexa ( $k$ ) está relacionada ao espalhamento e absorção de luz pelo meio material. Tanto a parte real do índice de refração como sua parte complexa são dependentes do comprimento de onda da luz ( $\lambda$ ) (SOAVE, 2010).

Existem várias técnicas experimentais para a medição do índice de refração em materiais sólidos, sejam eles em forma de *bulk* ou de filme fino óptico (espessura da ordem do comprimento de onda da luz incidente). Destacam-se a técnica de

linhas-m, Abelès-Hacskaylo, Reflexão Total Atenuada, Elipsométrica Espectral e Curvas Envoltórias.

A técnica de elipsometria espectral utiliza a relação de dispersão de Cauchy para a determinação da parte real (Equação 4.5) e imaginária do índice de refração:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (4.5)$$

Percebe-se que o índice de refração não é uma função apenas do material, mas também do comprimento de onda da radiação incidente.

### 4.3.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

#### 4.3.2.1. Comportamento Dielétrico de Materiais

Os materiais dielétricos são materiais isolantes e não-metals, que apresentam três comportamentos diferenciados: ferroelétricos, piezoelétricos, e antiferroelétricos.

Em materiais ferroelétricos, os íons que se deslocam em um cristal sobre a ação de um campo elétrico externo, causam o aparecimento de um dipolo e geralmente retornam às suas posições originais após a retirada do campo elétrico. Em certos materiais, no entanto, abaixo de uma temperatura crítica (temperatura de Curie) este comportamento não ocorre. (MORA, 2010)

Em materiais antiferroelétricos, os momentos de dipolos elétricos de células unitárias vizinhas se orientam antiparalelamente, resultando em uma polarização total nula. Neste caso, também há uma temperatura crítica em que o material perde essa propriedade. A diferença essencial entre um material ferroelétrico e um antiferroelétrico é que este último não apresenta o fenômeno de histerese abaixo de uma temperatura de transição.

Em materiais piezoelétricos, a deformação mecânica causa a polarização de determinados cristais. Isto ocorre devido ao deslocamento relativo entre os íons no cristal, e só ocorre quando este não possui centro de simetria. Esse tipo de material se alonga ou se contrai quando sujeito a um campo elétrico, pois os comprimentos dos dipolos são alterados por gradientes de tensão. Essa é uma forma de se converter energia elétrica em mecânica (e vice-versa), pois o cristal vibra com a

frequência do campo alternado nele aplicado, e em proporção de diferencial de voltagem. Alguns materiais comumente utilizados por seu efeito piezoelétrico são o  $\text{SiO}_2$ , o  $\text{BaTiO}_3$  e o  $\text{PbZrO}_3$  (MORA, 2010).

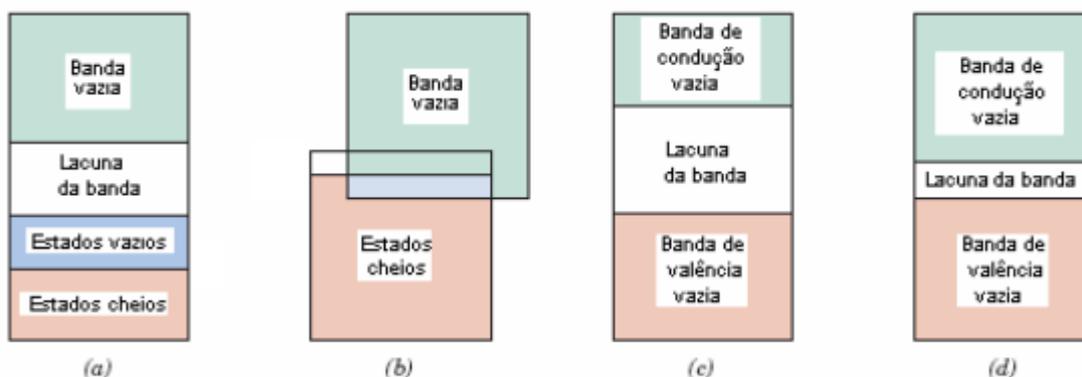
#### 4.3.2.2 Bandas de Energia

Em distâncias de separação relativamente grandes, cada átomo é independente de todos os outros e terá níveis de energia atômicos e configurações eletrônicas como se ele estivesse isolado. Entretanto, na medida em que os átomos se aproximam entre si, os elétrons são perturbados pelos elétrons da eletrosfera vizinha e pelos núcleos dos átomos vizinhos.

Esta influência é tal que cada estado atômico distinto pode se dividir numa série de estados eletrônicos estreitamente espaçados no sólido, para formar o que é denominada uma **banda** de energia eletrônica. As propriedades elétricas de um material sólido são uma consequência de sua estrutura de banda eletrônica. Neste sentido, a banda que contém os elétrons de mais alta energia ou elétrons de valência é denominada **banda de valência**; a banda de condução é a próxima banda de maior energia, que é, sob muitas circunstâncias, virtualmente desocupada por elétrons (CALLISTER, 1991).

À temperatura de zero K, quatro diferentes tipos de estruturas de banda são possíveis. Estas estruturas estão exemplificadas na Figura 4.7. No primeiro, a banda de valência é apenas parcialmente preenchida com elétrons. Esta estrutura de banda de energia é tipificada por alguns metais, em particular por aqueles que têm um único elétron de valência no orbital s (por exemplo, cobre).

A segunda estrutura de banda, também encontrada em metais, possui a banda de valência cheia, mas ela se sobrepõe à banda de condução, que, na ausência de qualquer sobreposição estaria completamente vazia. O magnésio tem esta estrutura de banda. Cada átomo de magnésio isolado tem dois elétrons de valência 3s. Entretanto, quando um sólido é formado, as bandas 3s e 3p se sobrepõem.



**Figura 4.7:** Possíveis estruturas de banda eletrônica em sólidos a temperatura de zero K: (a) Disponíveis estados eletrônicos acima e adjacentes aos estados preenchidos, na mesma banda. (b) Superposição da banda de valência preenchida com uma banda de condução vazia. (c) Banda de valência preenchida está separada da banda de condução vazia por uma lacuna relativamente grande ( $> 2eV$ ). (d) Encontrada nos semicondutores, que é a mesma para um isolante exceto que a lacuna de banda é relativamente estreita ( $< 2eV$ ) (adaptada de CALLISTER, 1991).

As duas estruturas seguintes de banda são semelhantes; para cada uma, todos os estados na banda de valência estão completamente preenchidos com elétrons, mas sem ocorrência de sobreposição com a banda de condução. A lacuna de banda de energia entre as duas bandas é conhecido como *band gap*. Para materiais que são isolantes, energia de *band gap* é relativamente alta, enquanto que para semicondutores, é relativamente pequena (CALLISTER, 1991).

#### 4.3.2.3. Determinação do *Band gap*

O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e o *band gap* de filmes finos são determinados utilizando-se o espectro de transmitância obtido via espectroscopia UV-Visível e a espessura obtida por elipsometria espectral. O coeficiente de absorção pode ser determinado pela Equação 4.6.

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[ \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.6)$$

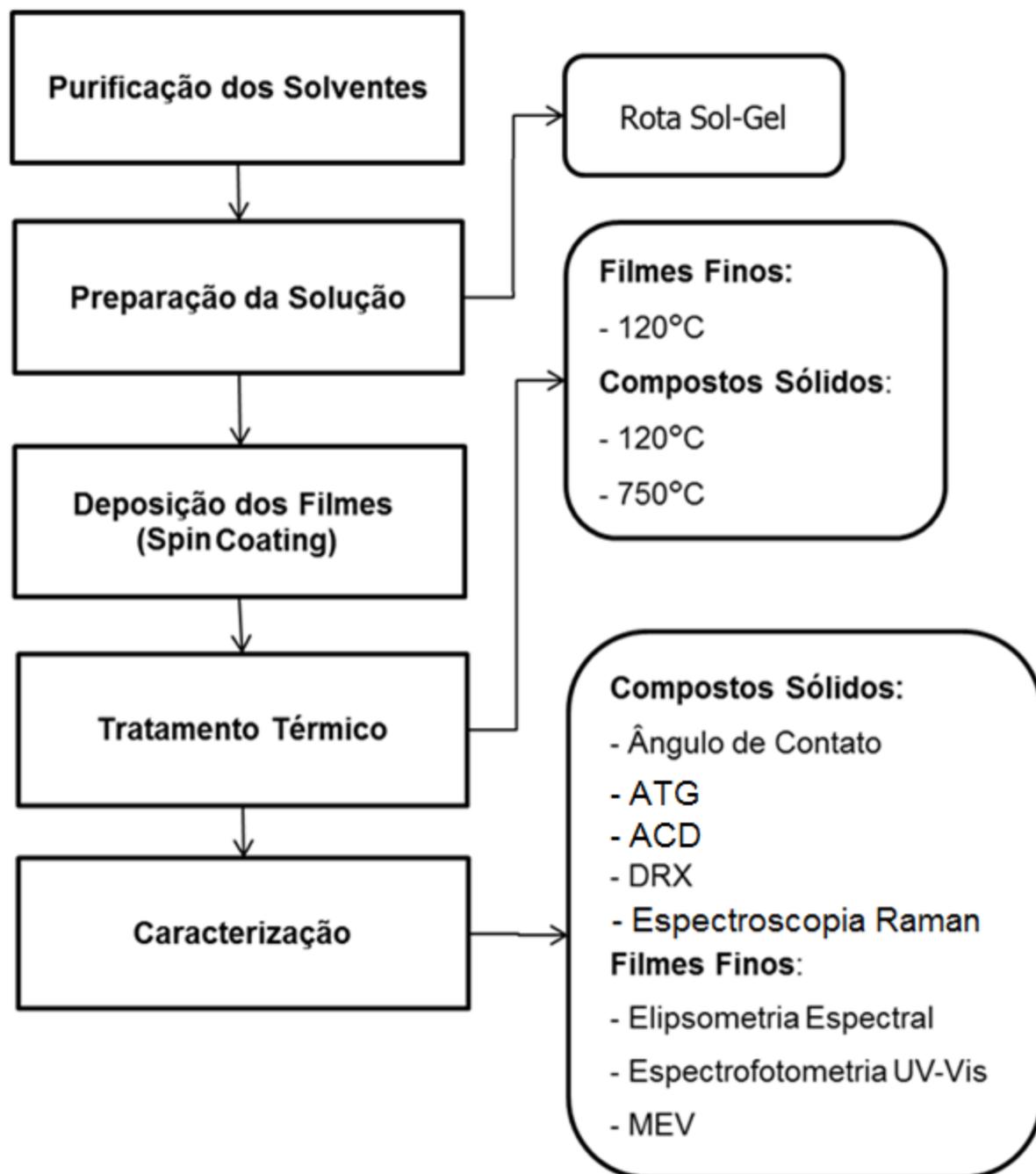
Onde  $d$  é a espessura do filme e  $T$  é a transmitância. O coeficiente de absorção está relacionado com a energia de *band gap* através da Equação 4.7.

$$\alpha = \frac{[B(h\nu - E_g)^{1/2}]}{h\nu} \quad (4.7)$$

Onde  $B$  é uma constante,  $h\nu$  é a energia do fóton e  $E_g$  é a energia de *band gap*. É possível estimar o *band gap* de um filme fino através da curva de  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$ . Para tal, é preciso fazer a extrapolação da parte linear do gráfico (SREEMANY, 2004).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 5.1 apresenta um fluxograma da rota experimental adotada neste trabalho para a preparação e caracterização de compostos e de filmes do tipo  $ABO_3$ .



**Figura 5.1:** Fluxograma ilustrando o procedimento experimental utilizado neste trabalho.

## 5.1. MATERIAIS

Os reagentes químicos (e seus fornecedores) utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Reagentes químicos (e seus fornecedores) utilizados neste trabalho.

<b>Reagente</b>	<b>Fornecedor</b>
<b>Ácido Acético Glacial (p.a.)</b>	Química Moderna
<b>Metanol (p.a.)</b>	Química Moderna
<b>Butanol-1 (p.a.)</b>	Dinâmica
<b>Isopropanol (p.a.)</b>	Nuclear
<b>Butóxido de titânio IV (pureza 97% em peso)</b>	Sigma - Aldrich
<b>Butóxido de zircônio IV (pureza 80% em peso)</b>	Sigma - Aldrich
<b>Acetato de chumbo II neutro (p.a.)</b>	Dinâmica
<b>Monoetileno glicol</b>	Farmaquímica
<b>Polietileno glicol</b>	Farmaquímica
<b>Polopropileno glicol</b>	Farmaquímica

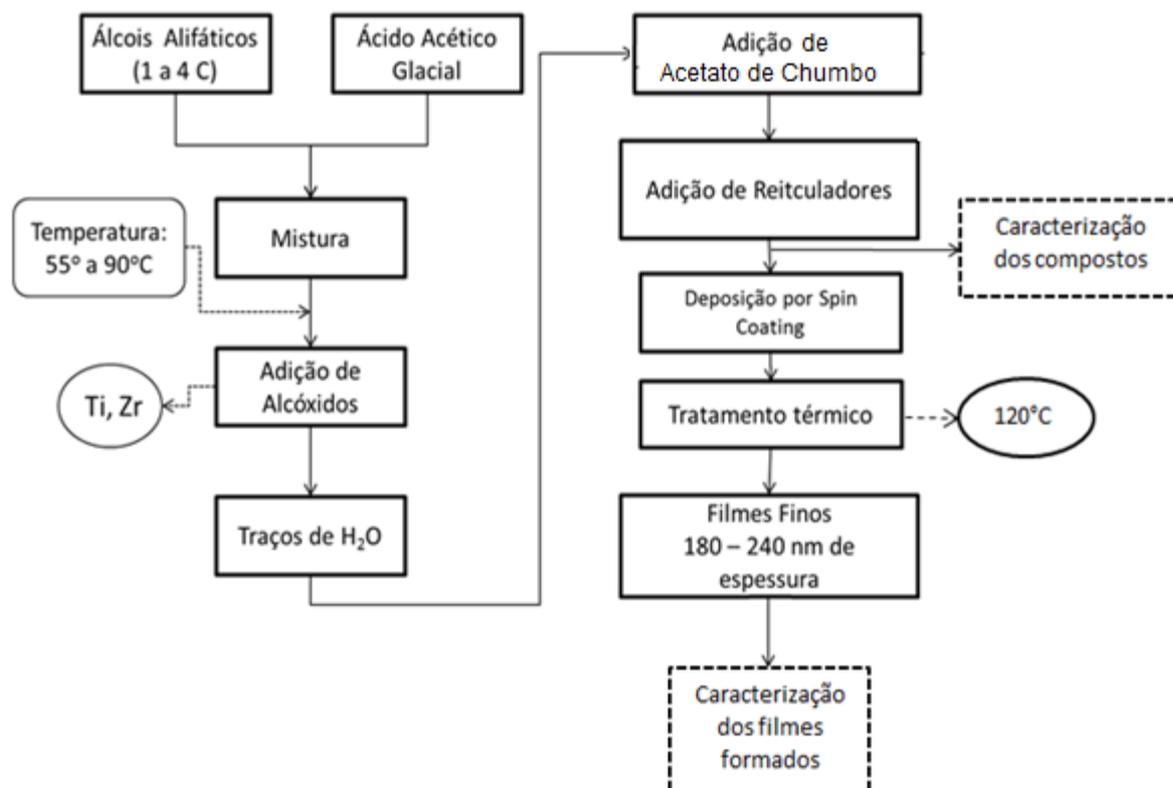
Para a produção dos compostos, os solventes foram purificados duas vezes através de destilação fracionada, observando-se seus pontos de ebulição e descartando-se a primeira fração. Os reagentes de grau analítico foram utilizados sem prévia purificação.

Para a produção dos filmes, foram utilizados substratos de polimetilmetacrilato (PMMA), contendo película de proteção nas faces superior e inferior, com área superficial de 324mm<sup>2</sup> e espessura de 2,5mm.

## 5.2. MÉTODOS

### 5.2.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

A Figura 5.2 apresenta os detalhes da rota sol-gel utilizada para a preparação dos plumbatos investigados.



**Figura 5.2:** Fluxograma da rota sol-gel utilizada para a produção de compostos de  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  e  $\text{Pb(Ti,Zr)O}_3$ .

A síntese dos compostos consistiu em uma reação de esterificação para a qual se utilizou o ácido acético como catalisador e uma mistura de alcoóis (contendo metanol, butanol-1 e isopropanol). Os reticuladores de rede responsáveis pela poliesterificação dos sistemas preparados foram: polietileno glicol (PEG), monoetileno glicol (MEG) e polipropileno glicol (PPG). Todas as soluções foram preparadas em chapas de aquecimento e agitador magnético.

#### 5.2.1.1. $\text{PbTiO}_3$

A produção do  $\text{PbTiO}_3$  se deu mediante agitação constante e aumento gradativo de temperatura (80°C a 90°C). O precursor butóxido de titânio IV ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ) e acetato de chumbo II neutro  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram misturados em quantidades equimolares [proporção 1:1 (m/m)] à mistura de ésteres, obtendo-se assim a completa dissolução na forma de uma solução límpida e transparente. Ao final, foram adicionados os reticuladores de rede (PPG, PEG e MEG).

#### 5.2.1.2. $\text{PbZrO}_3$

Para produção de filmes de  $\text{PbZrO}_3$ , seguiu-se a rota descrita para  $\text{PbTiO}_3$ , substituindo apenas o butóxido de titânio IV por butóxido de zircônio IV ( $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ ), igualmente em proporções equimolares.

#### 5.2.1.3. $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$

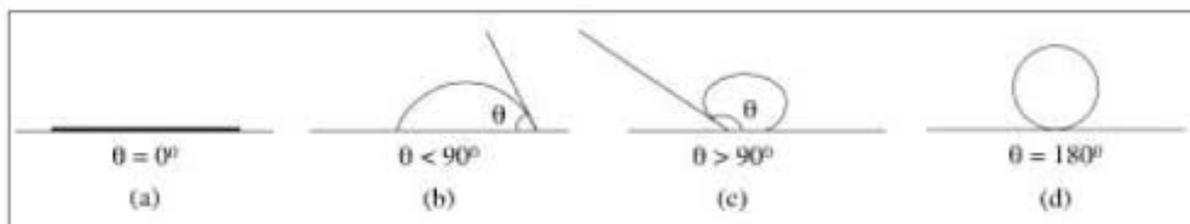
O composto  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  foi preparado seguindo-se as mesmas rotas que para a produção dos compostos anteriores, buscando uma proporção 1:1 entre o Titânio e o Zircônio. Para tal, utilizou-se a proporção molar 1:0,5 (m/m) entre o acetato de chumbo II neutro e o butóxido de titânio IV, e entre o acetato de chumbo II neutro e o butóxido de zircônio.

### 5.2.2. DEPOSIÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES

#### 5.2.2.1. Determinação do ângulo de contato

O ângulo de contato foi verificado entre a solução precursora recém-preparada e o substrato, através de um medidor de ângulo de contato LB-DX, com imagem capturada por uma câmera digital. Neste processo, é feita a captura da imagem de uma gota da solução sobre o substrato, e a determinação do ângulo de contato é realizada pela análise desta imagem através do *software Image tools*.

Segundo Karmakov (2000), ângulos abaixo de  $90^\circ$  (e maiores que zero) caracterizam o líquido como predominantemente molhante. Esta classificação pode ser observada na Figura 5.3.



**Figura 5.3:** Classificação da molhabilidade de um líquido sobre um substrato em função do seu ângulo de contato. Os líquidos são caracterizados como (a) totalmente molhante (b) predominantemente molhante (c) predominantemente não-molhante e (d) não-molhante. (FERREIRA, 2004)

#### 5.2.3.2. Deposição dos filmes de plumbatos

Imediatamente após a preparação dos compostos, foi feita a deposição dos filmes pelo método de *spin-coating* sem vácuo, utilizando-se o equipamento TC100 *Spin Coater* (Figura 4.2). Os substratos foram fixados em posições opostas ( $90^\circ$  e  $180^\circ$ ) do disco base com fita dupla face comum e tiveram a proteção superior retirada. Foram depositadas de 4 a 6 gotas da solução sobre eles, e em seguida foram submetidos à rotação de 1300 RPM por 30 segundos.

Após a primeira deposição, as amostras foram colocadas para secagem na chapa de aquecimento a  $80^\circ\text{C}$  por 5 minutos. O processo se repete para as amostras que receberam mais de uma camada (2, 3 ou 4 camadas). As amostras foram identificadas e armazenadas de forma que pudesse ocorrer a evaporação do restante dos solventes.

#### 5.2.3.3. Tratamento térmico dos filmes de plumbatos

Em um período de 72 horas após a deposição dos filmes, foi feito o tratamento térmico das amostras em fornos elétricos, com taxa de aquecimento de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatura de patamar de  $120^\circ\text{C}$  e tempo de patamar de 90 minutos. A

fim de se analisar o efeito do tratamento térmico do filme sobre o substrato, algumas amostras monocamadas foram selecionadas para receberem tratamento térmico diferenciado a 90°C e a 60°, e algumas amostras não receberam tratamento térmico após a secagem na chapa de aquecimento. As taxas de aquecimento e tempo de patamar foram os mesmos em todos os tratamentos.

### **5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PLUMBATOS SINTETIZADOS**

Os compostos sintetizados foram submetidos às seguintes técnicas de análise instrumental:

#### **5.2.3.1. Análise Termogravimétrica**

Após o preparo, os compostos foram deixados por um período próximo de dez dias armazenados ao abrigo da luz e cobertos com folha de alumínio, e devidamente identificados para que houvesse sua completa gelificação. Uma fração dos géis foi submetida à análise termogravimétrica (ATG), que verifica a perda de massa dos compostos em função do aumento de temperatura. Utilizou-se um equipamento da marca Mettler Toledo (modelo TGA/SDTA851e) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e uma temperatura de queima que variou de 20 a 800°C em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 40 ml/min.

#### **5.2.3.2. Análise Calorimétrica Diferencial**

Para o estudo das reações que acontecem no tratamento térmico dos compostos, foi feita a análise calorimétrica diferencial. Para tal, foi feita a secagem de uma parte dos géis nas mesmas condições de tratamento térmico dos filmes.

A análise foi feita em um equipamento da marca *Netzsch*, modelo *DSC 404 F1 Pegasus*, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura variando de 20 a 600°C em atmosfera de ar sintético.

### 5.2.3.3. Análise da Cristalinidade

Para o estudo da cristalinidade (fases presentes), foram realizadas análises de difração de Raios-X e Espectroscopia Raman.

A difração de raios-X foi feita para os compostos sólidos tratados a duas temperaturas diferentes. A primeira análise utilizou os pós tratados termicamente com taxa de aquecimento de 4°C/min, temperatura de patamar de 120°C e tempo de patamar de 120 minutos.

Para a segunda análise, uma fração dos géis passou por secagem a 120°C (sob mesmas condições) e posterior calcinação a taxa de aquecimento de 5°C/min, com temperatura de patamar de 750°C e tempo de patamar de 120 minutos. Após o tratamento térmico, todos os compostos foram moídos e passados por peneira #325 *mesh*.

A análise por Difração de Raios-X dos pós secos a 120°C foi feita com intervalo de ângulos ( $2\theta$ ) de 5° a 75°, com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1/2°, fenda programável de recebimento de 0,1 mm e máscara de 10 mm. O passo utilizado foi de 0,05°/s.

Para as análises de DRX dos pós calcinados a 750°C, os ângulos analisados foram igualmente de 5° a 75°, mas com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1°. Da mesma forma que na análise anterior, utilizou-se fenda programável de recebimento de 0,1 mm e máscara de 10 mm e passo de 0,05°/s. Para todas as análises, foi utilizado um difratômetro de Raios X da marca Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA.

Para análise dos espectros gerados, foi utilizado o *software X'Pert High Score Plus*. Os padrões da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizados na análise das fases presentes são apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Padrões da JCPDS utilizados na análise das fases presentes sintetizadas.

<b>Composto</b>	<b>Padrão JCPDS</b>
<b>PbTiO<sub>3</sub> tetragonal</b>	#00-006-0452
<b>PbZrO<sub>3</sub></b>	#00-048-1050
<b>Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> (utilizado Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub>)</b>	#00-033-0789

Foi realizada, também, a análise por Espectroscopia Raman nos compostos sintetizados e tratados a 120°C, nas mesmas condições de secagem utilizadas na técnica de DRX. Utilizou-se um equipamento da marca RENISHAW (InVia Spectrometer System) com laser de comprimento de onda de 532 nm.

#### **5.2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS**

Os filmes finos depositados sobre os substratos de PMMA foram submetidos às seguintes técnicas experimentais.

##### **5.2.4.1. Espectrofotometria UV-Visível**

Esta técnica forneceu os valores de transmitância, informação que permite verificar o grau de transparência e a determinação do *band gap* das amostras. Todos os filmes depositados foram submetidos à análise, para a qual se utilizou o espectrofotômetro da marca Agilent CARY 7000, com o acessório de medida UMA (*Universal Measurement Accessory*). As leituras foram feitas na faixa de comprimentos de onda de 350nm a 800nm.

##### **5.2.4.2. Elipsometria Espectral**

A análise por elipsometria espectral mede o estado de polarização da luz quando interagindo com um meio material, constituindo-se assim em uma propriedade fotofísica (LAGATTA, 2011). O estado de polarização da luz é

correlacionado com a reflexão da luz na amostra, com ou sem a deposição de filmes sobre o substrato.

Esta análise foi realizada nos filmes tratados a 120°C, utilizando-se um Elipsômetro Espectral SOPRA GES-E, com angulação de 68° e comprimentos de onda de 400nm a 800nm. Com os dados obtidos, foi possível determinar o índice de refração, e a espessura dos filmes formados.

#### 5.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir desta técnica, obteve-se imagens da superfície dos filmes, possibilitando a avaliação da sua uniformidade sobre o substrato. Todas as amostras receberam metalização com ouro previamente à análise. Utilizou-se o equipamento JEOL, (modelo JSM-6060), operado em uma tensão de 5 KV.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 SÍNTESE DOS PLUMBATOS

Os plumbatos sintetizados apresentaram-se como soluções límpidas e transparentes, que se gelificaram por completo em temperatura ambiente e mantiveram a transparência a olho nu, conforme ilustrado pela Figura 6.1.

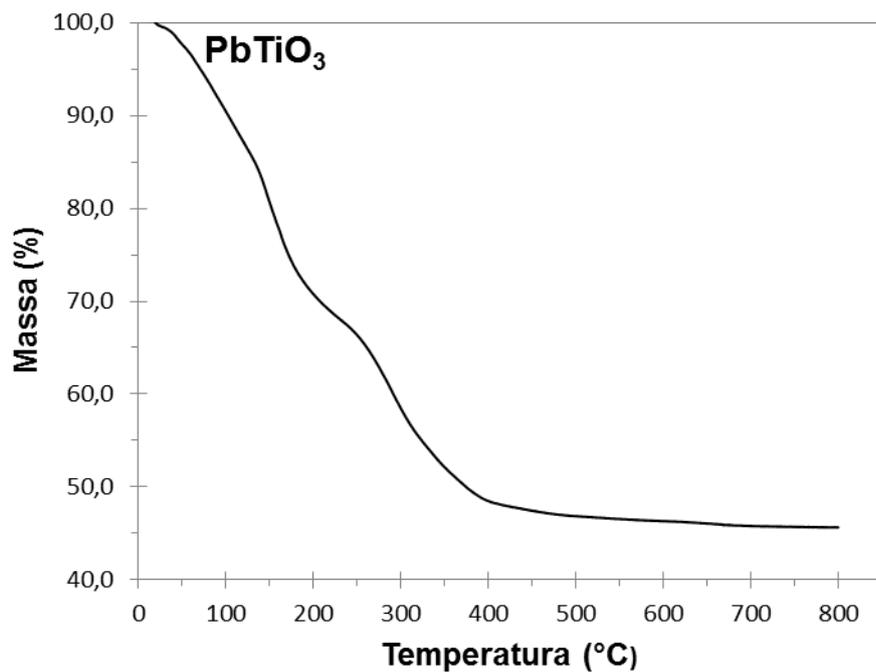


**Figura 6.1:** Imagem fotográfica do titanato/zirconato  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  gelificado.

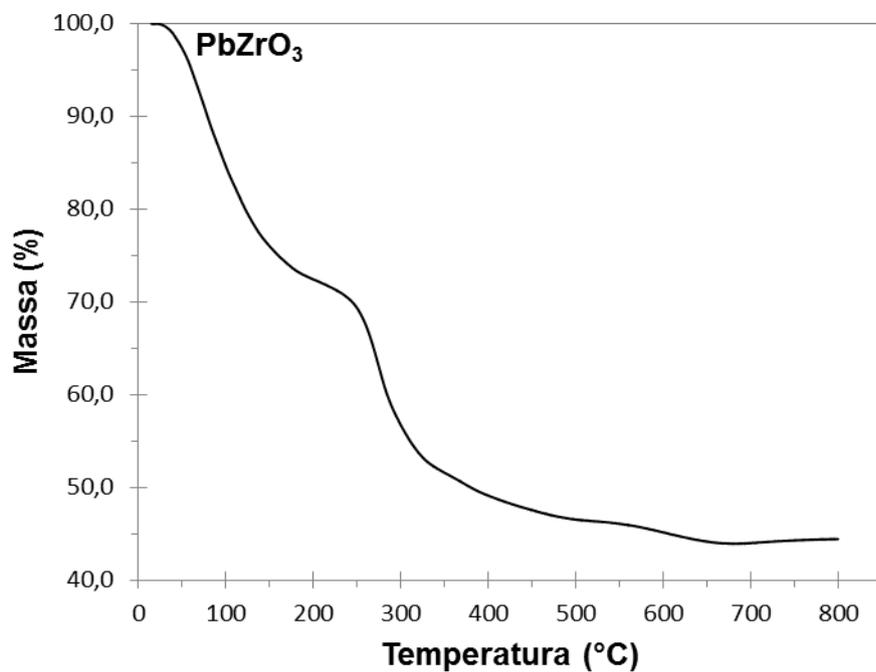
#### 6.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS PRODUTOS SINTETIZADOS

A análise termogravimétrica mostrou a perda de massa dos plumbatos sintetizados em função da temperatura. As Figuras 6.2, 6.3 e 6.4 apresentam os gráficos da análise ATG obtidos respectivamente para o  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ .

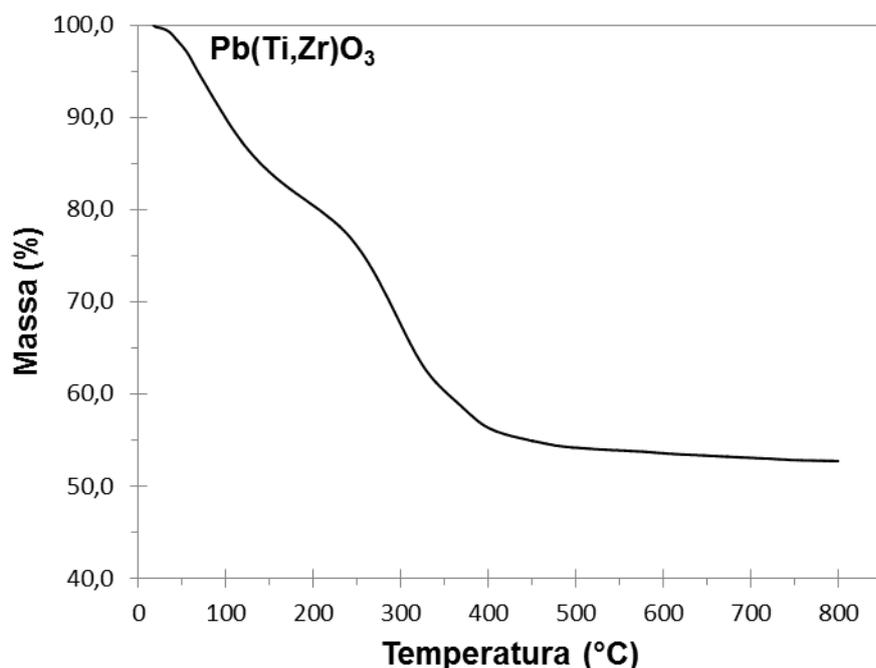
Percebe-se que em todos os plumbatos sintetizados ocorreram duas perdas de massa significativas. A primeira ocorreu no intervalo da temperatura ambiente até aproximadamente  $150^\circ\text{C}$  (cerca de 30% de perda). Como todos os solventes utilizados possuem temperatura de ebulição inferior a  $120^\circ\text{C}$ , pode-se atribuir essa perda à evaporação dos solventes empregados na síntese. A segunda perda significativa ocorreu entre as temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , que pode ser relacionada à degradação da fração orgânica dos precursores (ASHIRI, 2009).



**Figura 6.2:** Análise térmica ATG do composto  $\text{PbTiO}_3$  gelificado a temperatura ambiente, apresentando a perda de massa (em %) da amostra em função da temperatura.



**Figura 6.3:** Análise térmica ATG do composto  $\text{PbZrO}_3$  gelificado a temperatura ambiente, apresentando a perda de massa (em %) da amostra em função da temperatura.

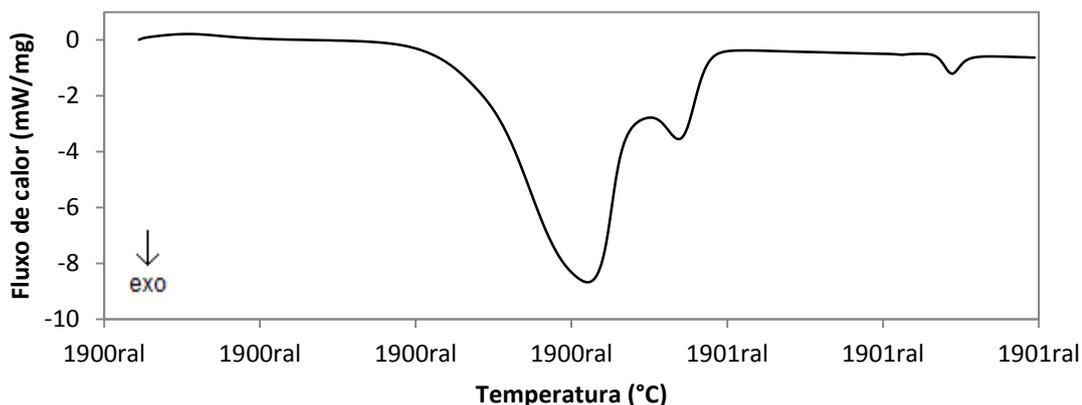


**Figura 6.4:** Análise térmica ATG do composto  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  gelificado a temperatura ambiente, apresentando a perda de massa (em %) da amostra em função da temperatura.

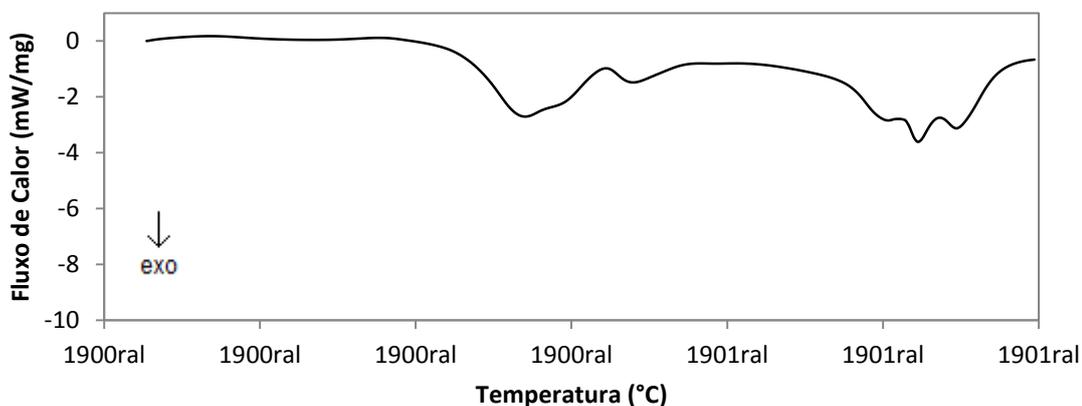
Estes resultados demonstram que os compostos tratados a  $120^\circ\text{C}$  já teriam a maior parcela de seus solventes evaporados, no entanto ainda apresentariam uma fração orgânica residual significativa. Como não há perdas representativas a partir da temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , presume-se que toda a fração orgânica já teria evaporado nessa temperatura, e que os compostos tratados a  $750^\circ\text{C}$  possuiriam maior grau de cristalinidade.

Os gráficos gerados pela análise calorimétrica diferencial dos compostos sólidos tratados a  $120^\circ\text{C}$  estão representados nas figuras 6.5, 6.6 e 6.7. De forma geral, para os três compostos foi possível verificar duas regiões de picos exotérmicos: a primeira entre  $300^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$  e a segunda próxima de  $550^\circ\text{C}$ . A reação que ocorre na primeira faixa de temperatura é associada à eliminação dos solventes residuais e degradação dos acetatos (cadeias orgânicas menores). Os picos a  $550^\circ\text{C}$  correspondem à degradação dos butóxidos precursores (cadeias maiores) (DARÉ, 2013).

No composto  $\text{PbTiO}_3$  (figura 6.5) percebe-se que pico a  $300^\circ\text{C}$  e mais acentuado, permitindo inferir que as frações orgânicas se degradam mais facilmente. Já para composto  $\text{PbZrO}_3$  (figura 6.6) percebe-se que a reação é bem dividida entre as duas faixas de temperatura, sugerindo que a quebra das cadeias orgânicas maiores neste sistema requer maior energia.

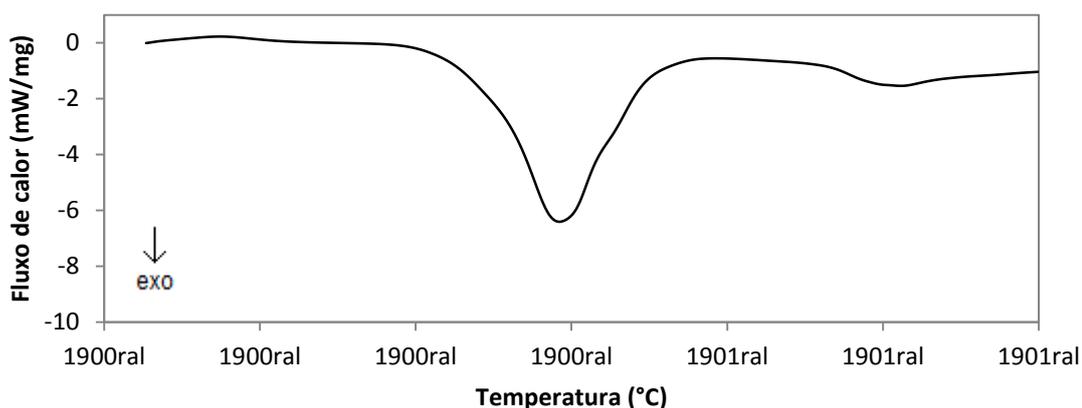


**Figura 6.5:** Análise calorimétrica diferencial do pó de  $\text{PbTiO}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$



**Figura 6.6:** Análise calorimétrica diferencial do pó de  $\text{PbZrO}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$

Para a solução sólida  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ , a reação exotérmica que ocorre a  $500^\circ\text{C}$  e pouco perceptível, e a maior parte das cadeias orgânicas se degradam a temperatura de  $300^\circ\text{C}$ .



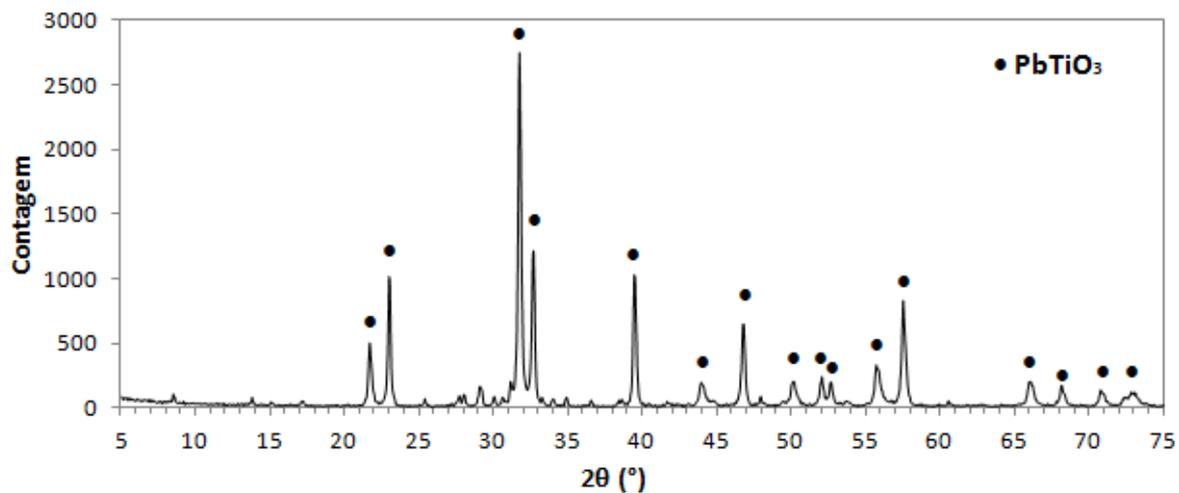
**Figura 6.7:** Análise calorimétrica diferencial do pó de  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$

Como visto na ATG, os compostos tratados a  $120^\circ\text{C}$  já tiveram a maior parte de seus solventes evaporados, portanto, não apareceram picos nesta faixa de temperatura.

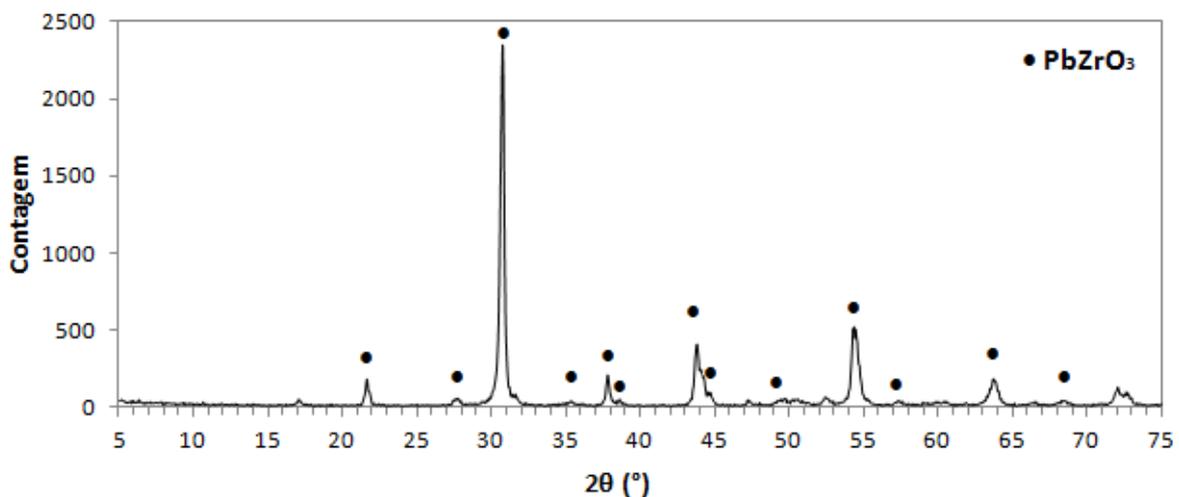
### 6.1.2 CRISTALINIDADE E FASES PRESENTES

O espectro de difração de raio-X (DRX) do composto  $\text{PbTiO}_3$ , calcinado a  $750^\circ\text{C}$  (Figura 6.8), coincidiu os picos com o padrão *JCPDS* #00-006-0452, referente ao  $\text{PbTiO}_3$  tetragonal. O espectro encontrado para o composto  $\text{PbZrO}_3$ , também calcinado a  $750^\circ\text{C}$ , coincidiu picos com o padrão *JCPDS* #00-048-1050 referente ao  $\text{PbZrO}_3$  (Figura 6.9). Ambas as fases encontradas correspondem aquelas objetivadas na síntese.

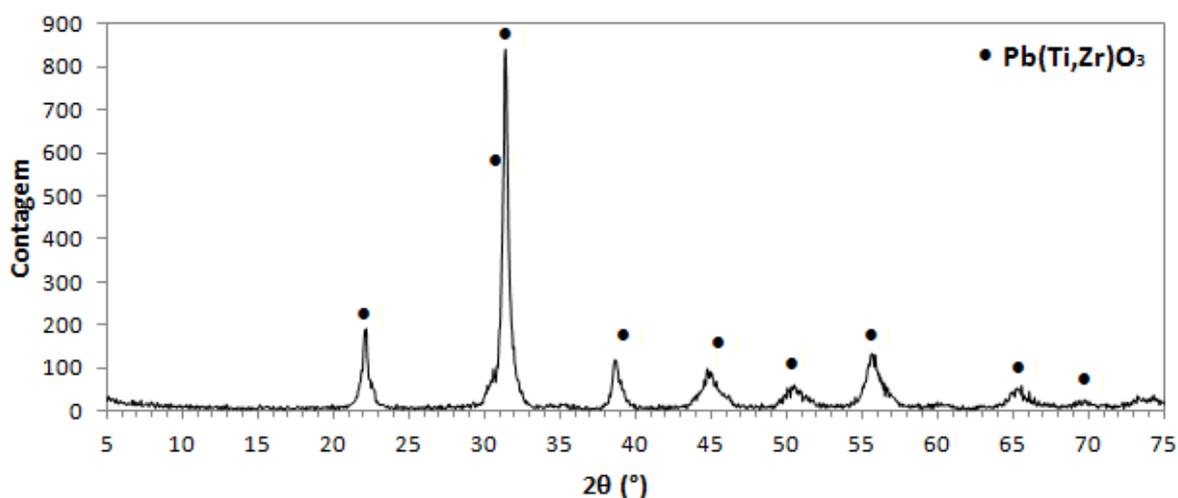
O espectro de DRX do composto  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  apresentou picos coincidentes com o padrão *JCPDS* #00-033-0789, que é referente ao composto  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  tetragonal (Figura 6.10). A proporção encontrada no padrão entre o titânio e o zircônio é semelhante à proporção equimolar, objetivada na preparação do composto.



**Figura 6.8:** Espectro da análise de difração de raios-X do composto  $\text{PbTiO}_3$  seco a  $750^\circ\text{C}$ . Os picos assinalados são os picos que coincidem com o padrão *JCPDS#00-006-0452*.

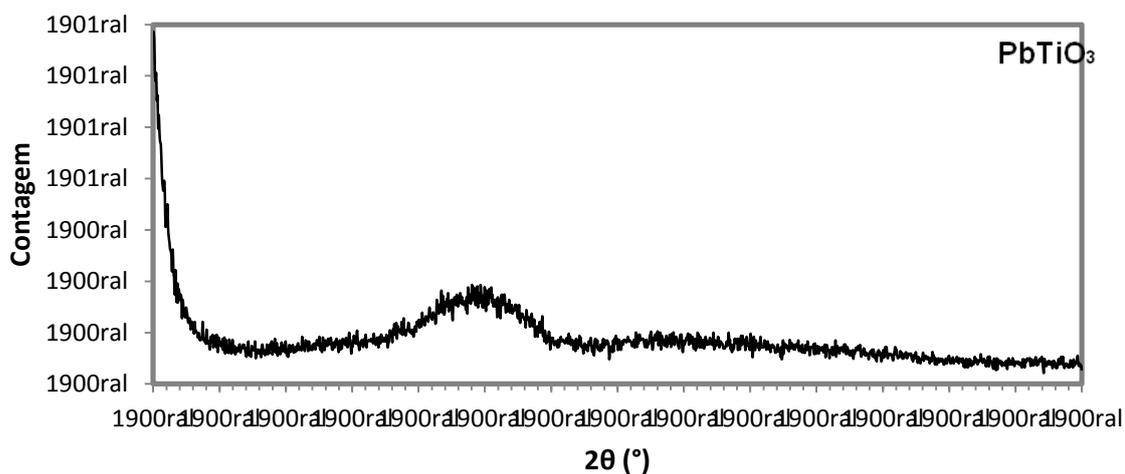


**Figura 6.9:** Espectro da análise de difração de raios-X do composto  $\text{PbZrO}_3$  seco a  $750^\circ\text{C}$ . Os picos assinalados são os picos que coincidem com o padrão *JCPDS#00-048-1050*.

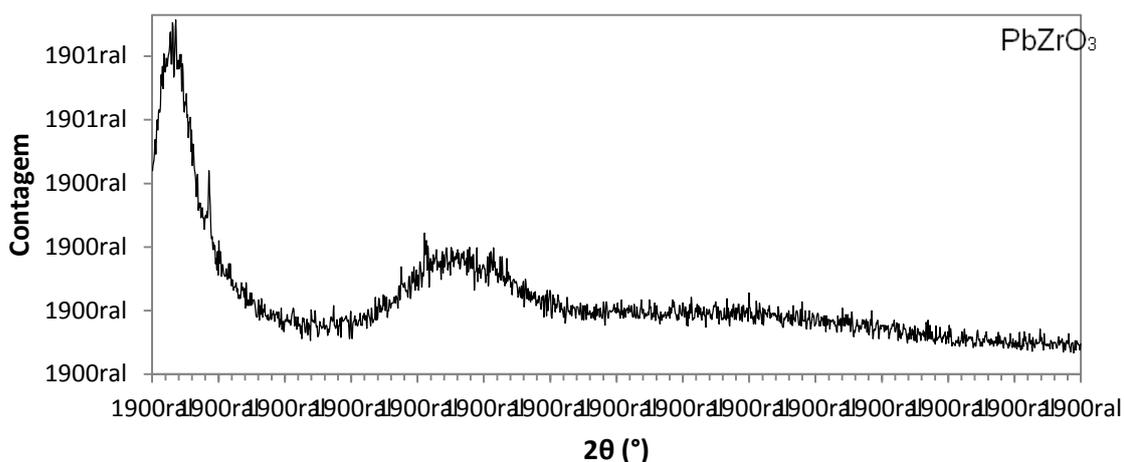


**Figura 6.10:** Espectro da análise por difração de raios-X do composto  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  seco a  $750^\circ\text{C}$ . Os picos assinalados são os picos que coincidem com o padrão *JCPDS#00-033-0789*.

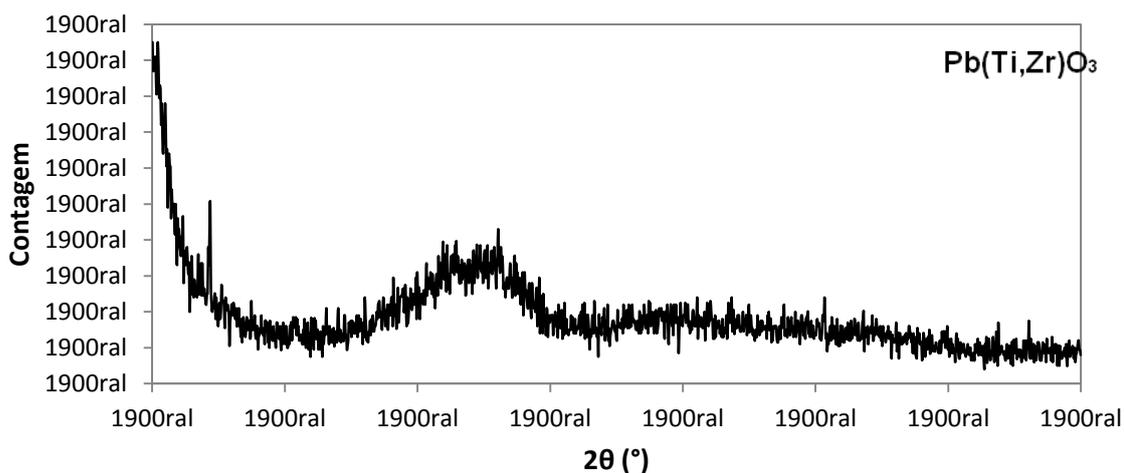
Os compostos tratados a  $120^\circ\text{C}$  geraram espectros com baixa definição de picos e grande quantidade de ruídos, conforme pode ser verificado nas imagens das Figuras 6.11, 6.12 e 6.13.



**Figura 6.11:** Espectro da análise por difração de raio-X para o composto  $\text{PbTiO}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$ .



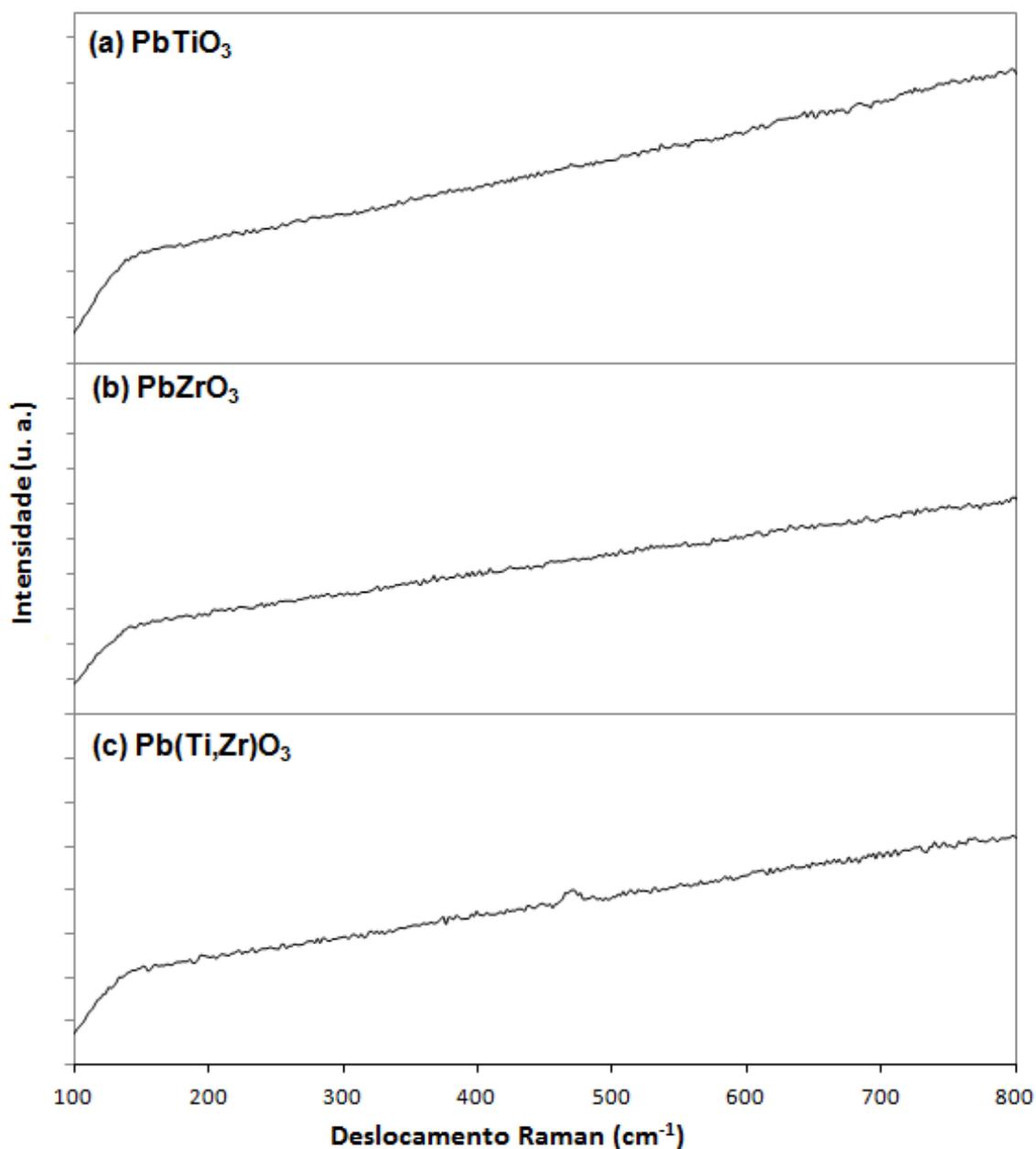
**Figura 6.12:** Espectro gerado através da análise por DRX para o composto  $\text{PbZrO}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$ .



**Figura 6.13:** Espectro gerado através da análise por DRX para o composto  $\text{PbZrO}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$ .

Conforme o previsto pela análise por ATG, não foi possível verificar o caráter cristalino das amostras secas a  $120^\circ\text{C}$ , devido à alta quantidade de matéria orgânica. No entanto, percebe-se o aumento de picos na região próxima de  $30^\circ$  referente à posição do pico de maior intensidade nos padrões encontrados para os três compostos secos a  $750^\circ\text{C}$ .

Os espectros obtidos por espectroscopia Raman estão apresentados nas Figuras 6.14a, 6.14b e 6.14c.



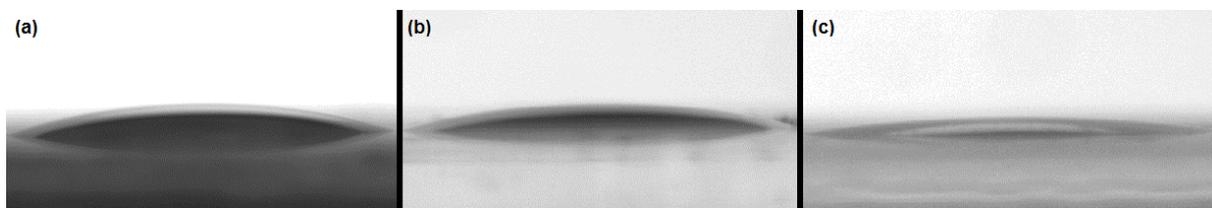
**Figura 6.14:** Espectros obtidos através de espectroscopia Raman para os compostos (a) PbTiO<sub>3</sub>, (b) PbZrO<sub>3</sub> e (c) Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub>, todos tratados termicamente a 120°C.

Analogamente ao DRX, a alta quantidade de matéria orgânica presente na amostra tratada a 120°C não permitiu a visualização de picos no espectro gerado por espectroscopia Raman, confirmando o provável caráter amorfo dos filmes,

igualmente tratados a 120°C. Ashiri (2009) obteve filmes nanométricos do tipo perovskita calcinados a 500°C que apresentaram caráter amorfo, e cita menores perdas de propagação ótica em relação aos compostos policristalinos.

### 6.2.1 MOLHABILIDADE DA SOLUÇÃO COM PLUMBATOS SOBRE O SUBSTRATO

As imagens capturadas na análise do ângulo de contato entre as soluções dos plumbatos e o substrato de PMMA são apresentadas nas Figuras 6.15a, 6.15b e 6.15c para os compostos  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  respectivamente.



**Figura 6.15:** Imagens fotográficas do ângulo de contato entre o substrato de PMMA e as soluções precursoras dos plumbatos (a)  $\text{PbTiO}_3$  (b)  $\text{PbZrO}_3$  e (c)  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ .

Verificaram-se os ângulos  $15,32^\circ$  para as soluções contendo  $\text{PbTiO}_3$ ,  $11,54^\circ$  para a solução contendo  $\text{PbZrO}_3$  e  $9,57^\circ$  para a solução contendo  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ . Esses valores de ângulo de contato permitem classificar as soluções como molhantes. Essa característica de molhabilidade entre o líquido e o substrato é fundamental para a viabilidade de deposição através da técnica de *spin-coating*.

## 6.2 FILMES FINOS COM OS PRECURSORES DE PLUMBATOS

Os filmes produzidos e tratados termicamente apresentaram-se sobre o substrato de PMMA igualmente transparentes a olho nu (Figura 6.16).

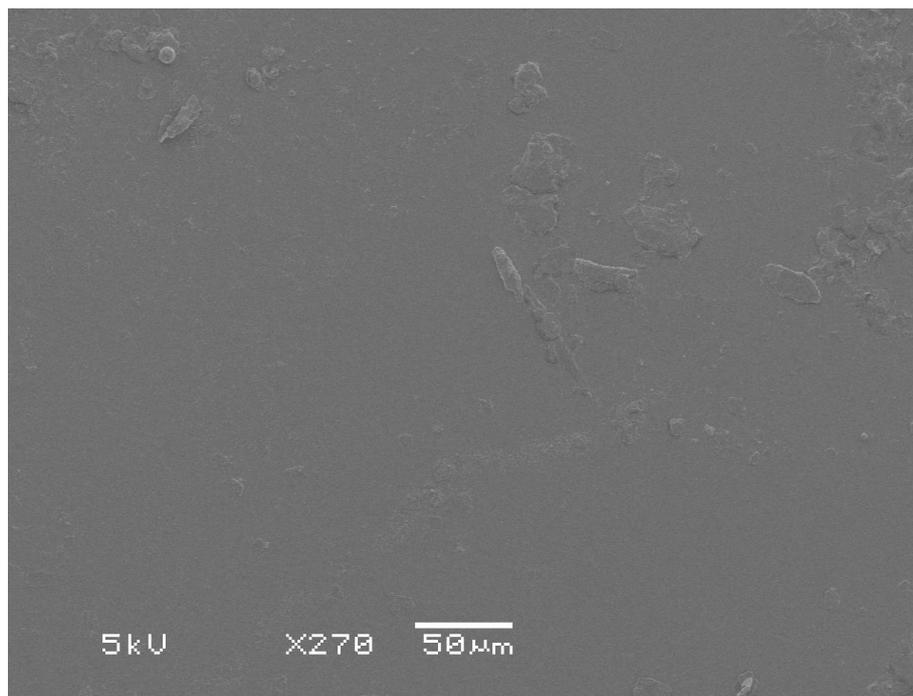


**Figura 6.16:** Imagem fotográfica do substrato de PMMA em branco (marcado como I) e do substrato de PMMA com deposição de filmes com os precursores de  $\text{PbTiO}_3$  (II),  $\text{PbZrO}_3$  (III) e  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  (IV), destacando-se a alta transparência dos filmes de obtidos.

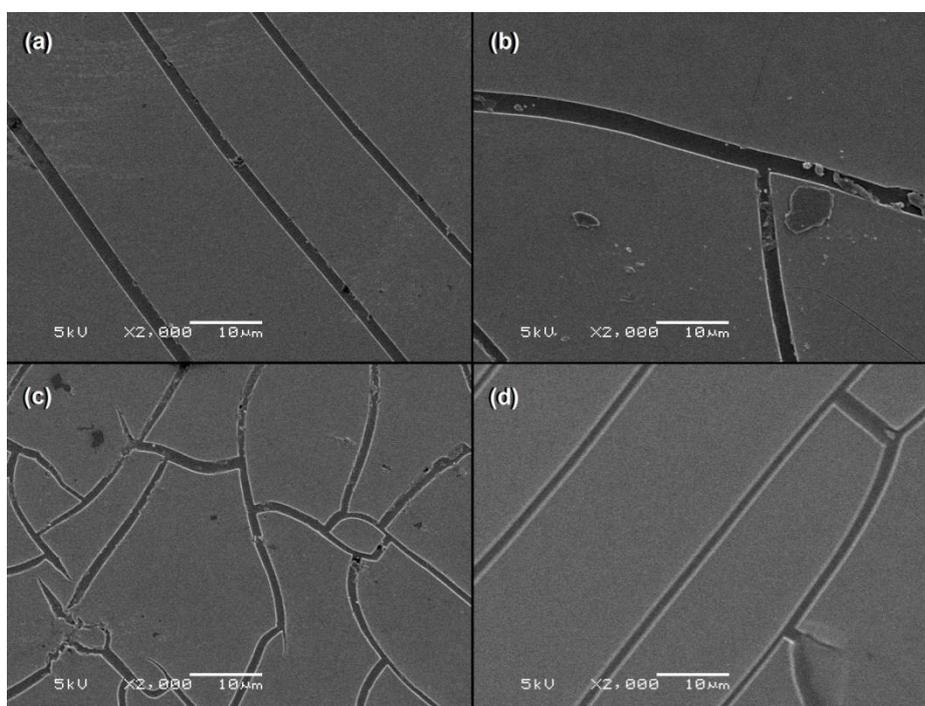
### 6.2.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A Figura 6.17 apresenta uma imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do substrato de PMMA sem filme, para efeito de comparação com as imagens das Figuras 6.18, 6.19 e 6.20, que mostram imagens por MEV respectivamente dos filmes com precursores de  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  obtidos. Estes filmes foram tratados termicamente a  $120^\circ\text{C}$ , tendo diferentes números de camadas de deposição. As imagens sugerem que os filmes obtidos possuem uma distribuição homogênea por todo o substrato, no entanto indicam uma presença notória de trincas.

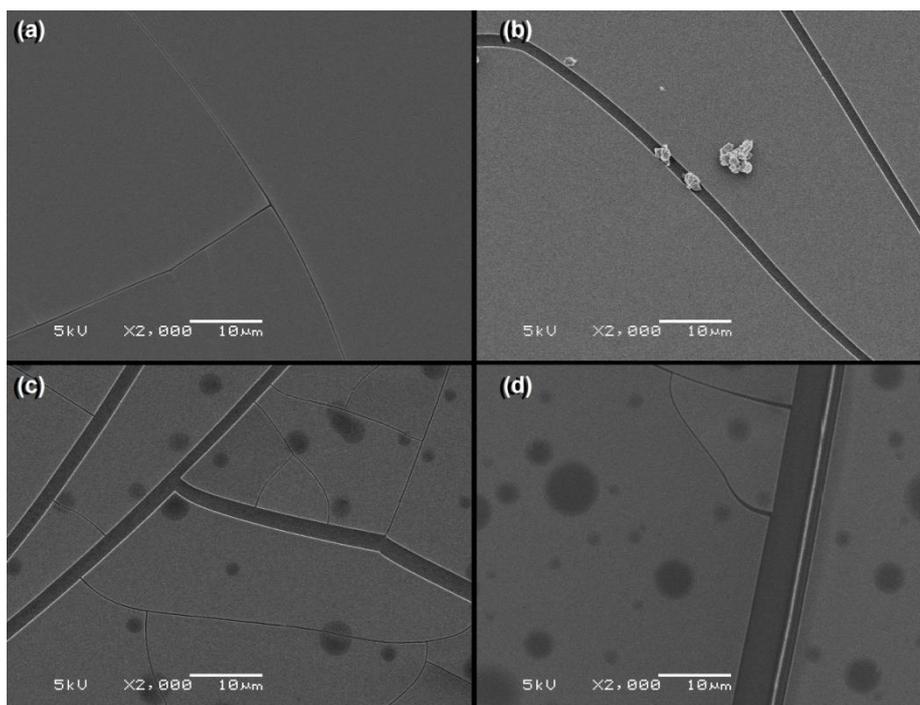
A formação de trincas em filmes finos é genericamente associada à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e dos filmes, que levam ao surgimento de tensões residuais (LAGATTA, 2011). Quando as tensões residuais se tornam maior do que o filme pode suportar, este rompe, formando as trincas, aliviando as tensões atuantes no filme. Essas tensões são tão mais elevadas quanto maior for a espessura do filme. De fato, é possível notar que as trincas formadas são mais pronunciadas nos filmes com mais camadas de deposição, isto é, com maior espessura.



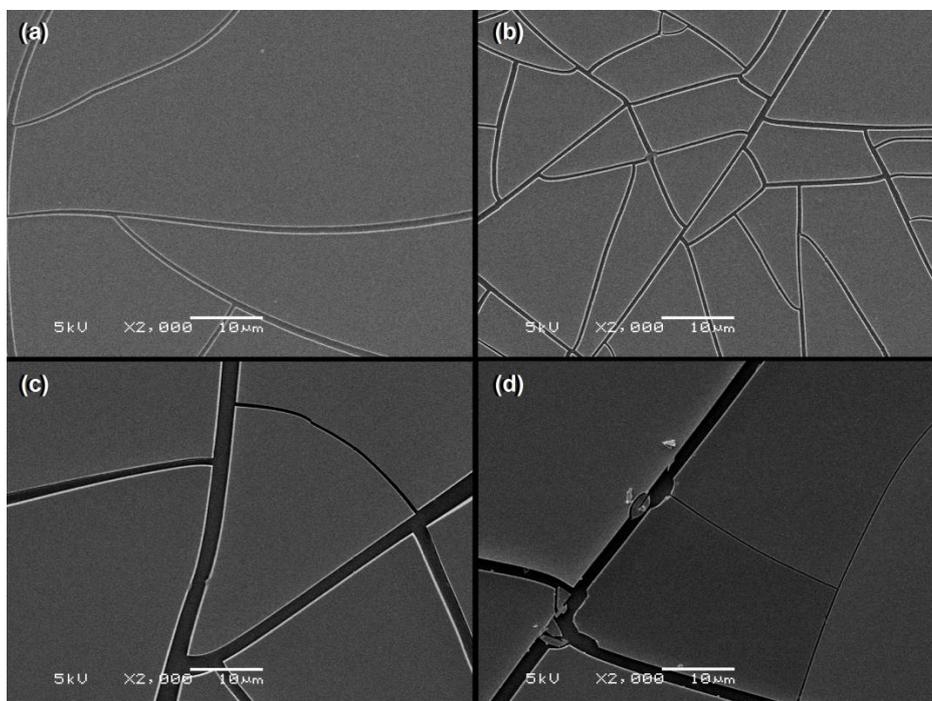
**Figura 6.17:** Imagens por MEV da superfície do substrato de PMMA sem filme.



**Figura 6.18:** Imagens por MEV dos filmes com os precursores de PbTiO<sub>3</sub> com (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas e (d) 4 camadas.



**Figura 6.19:** Imagens por MEV dos filmes com os precursores de  $\text{PbZrO}_3$  com (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas e (d) 4 camadas.



**Figura 6.20:** Imagens por MEV dos filmes com os precursores de  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  com (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas e (d) 4 camadas.

A formação de trincas pronunciadas restringem a utilização destes sistemas. Para evitar a formação de trincas pronunciada, pode ser estudada a utilização de substratos com coeficiente de expansão aproximado aos do filme.

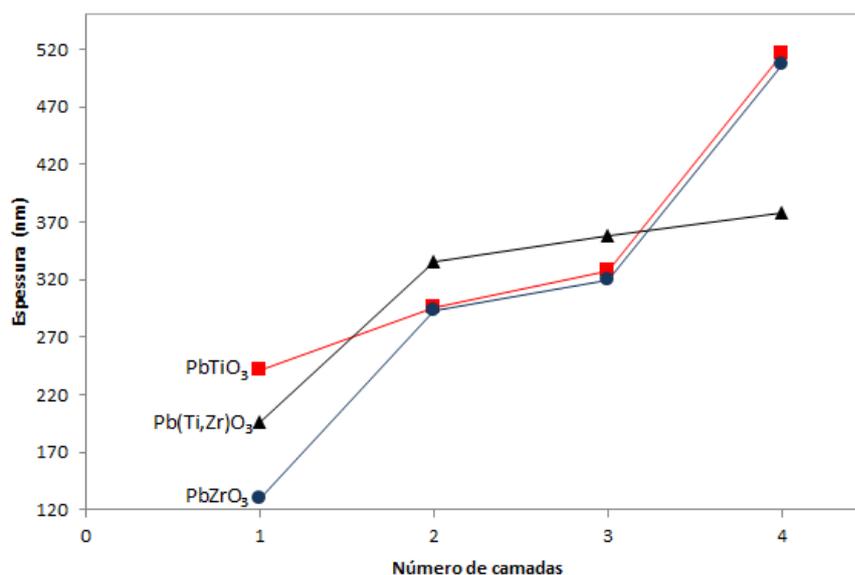
### 6.2.2 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DOS FILMES

A espessura dos filmes foi determinada pela técnica de elipsometria espectral. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 6.1, e graficamente pela Figura 6.21, em função do número de camadas de deposição por *spin-coating*.

Para os filmes com uma única camada de deposição, os filmes com os precursores de  $\text{PbTiO}_3$  possuem bem maior espessura (quase que o dobro) que os filmes com os precursores de  $\text{PbZrO}_3$ . Os filmes monocamadas com os precursores de  $\text{Pb(Ti,Zr)O}_3$  apresentam espessura com valor intermediário. A partir da segunda camada de deposição, pode-se supor que o aumento não linear da espessura ocorra pela ação de fenômenos associados à diluição das camadas inferiores pelos solventes, a variações na umidade do ar, no tempo de secagem e intervalo entre o gotejamento da solução e início da rotação do *spin-coating* durante a deposição.

**Tabela 6.1:** Relação entre espessura dos filmes e número de camadas depositadas.

Precursos de	Número de camadas	Espessura (nm)
<b>PbTiO<sub>3</sub></b>	1	241,3
	2	295,8
	3	327,3
	4	515,9
<b>PbZrO<sub>3</sub></b>	1	129,3
	2	293,4
	3	319,7
	4	506,4
<b>Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub></b>	1	196,1
	2	335,7
	3	357,9
	4	378,5



**Figura 6.21:** Variação da espessura dos filmes com os precursores do composto indicados no gráfico, tratados a 120°C, em função do número de camadas depositadas.

## 6.2.3 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

### 6.2.3.1. Índice de Refração

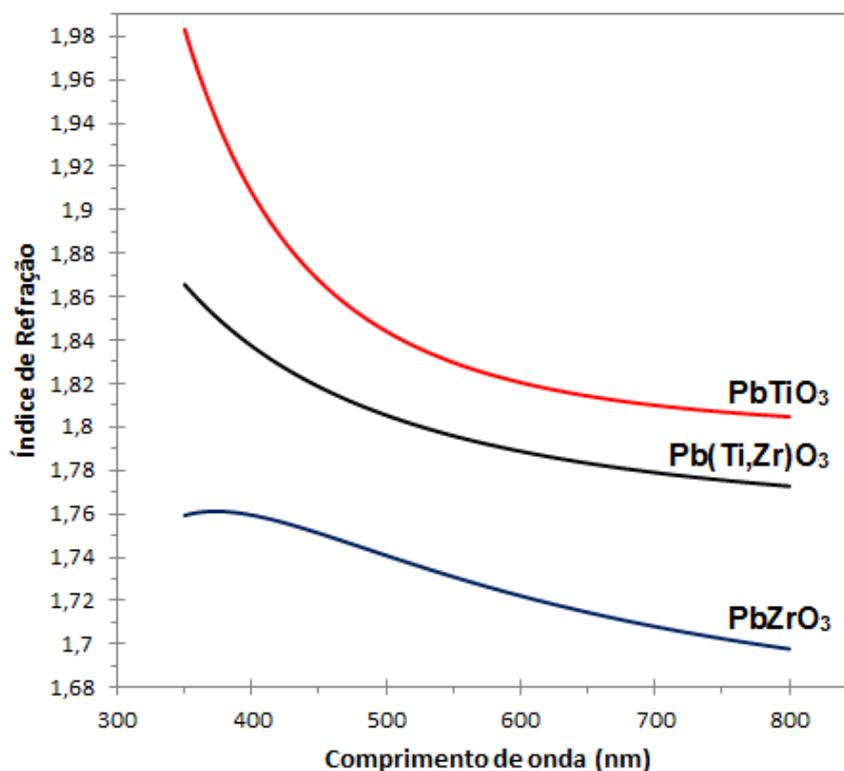
As análises elipsométricas também geram as constantes  $A$ ,  $B$  e  $C$  da fórmula de Cauchy, que relaciona o índice de refração com o comprimento da onda incidente (Equação 4.5). Dessa forma, é possível expressar as curvas de dispersão dos filmes produzidos. A Tabela 6.2 apresenta os coeficientes gerados pela análise.

**Tabela 6.2:** Constantes da equação de Cauchy geradas pelas análises elipsométricas para filmes com 4 camadas de deposição.

Precursos de	$A$	$B$	$C$
PbTiO <sub>3</sub>	1,80	$1,64 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-3}$
PbZrO <sub>3</sub>	1,66	$2,88 \times 10^{-2}$	$- 2,01 \times 10^{-3}$
Pb(Ti,Zr)O <sub>3</sub>	1,75	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-4}$

Aplicando estes coeficientes à fórmula de Cauchy, é possível expressar as curvas de índice de refração em função do comprimento de onda (Figura 6.22). Estes resultados foram gerados a partir dos dados de filmes com quatro camadas de deposição, pois possuem maior quantidade do material produzido.

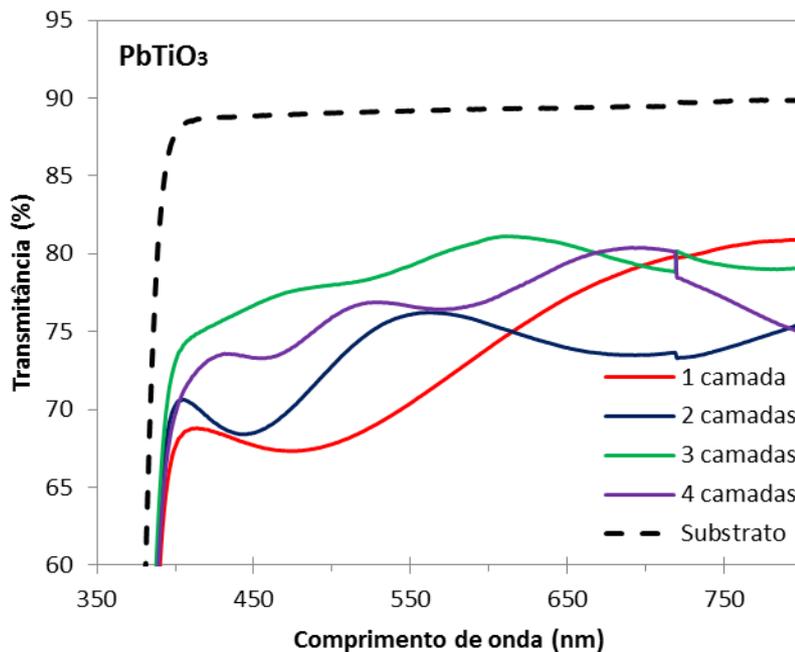
O filme com os precursores de  $\text{PbTiO}_3$  possui índice de refração maior que o filme com os precursores de  $\text{PbZrO}_3$ . O filme com os precursores de  $\text{Pb(Ti,Zr)O}_3$  possui valores intermediários. Todos os resultados encontram-se na faixa de 1,7 a 2,0. Pode-se considerar que, em comparação com materiais comerciais (Tabela 4.1), os filmes destes compostos apresentaram índice de refração médio elevado. No entanto, o índice de refração é diretamente relacionado à cristalinidade do material e para filmes com maior cristalinidade espera-se que estes valores sejam maiores.



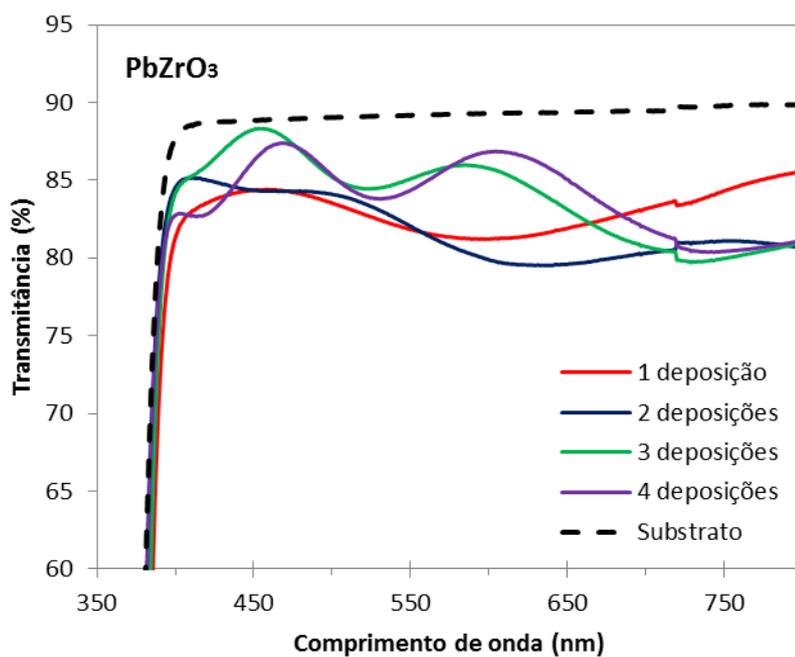
**Figura 6.22:** Relação do índice de refração em função do comprimento de onda para os três filmes com os precursores dos plumbatos obtidos com 4 camadas de deposição.

### 6.2.3.2. Transmitância

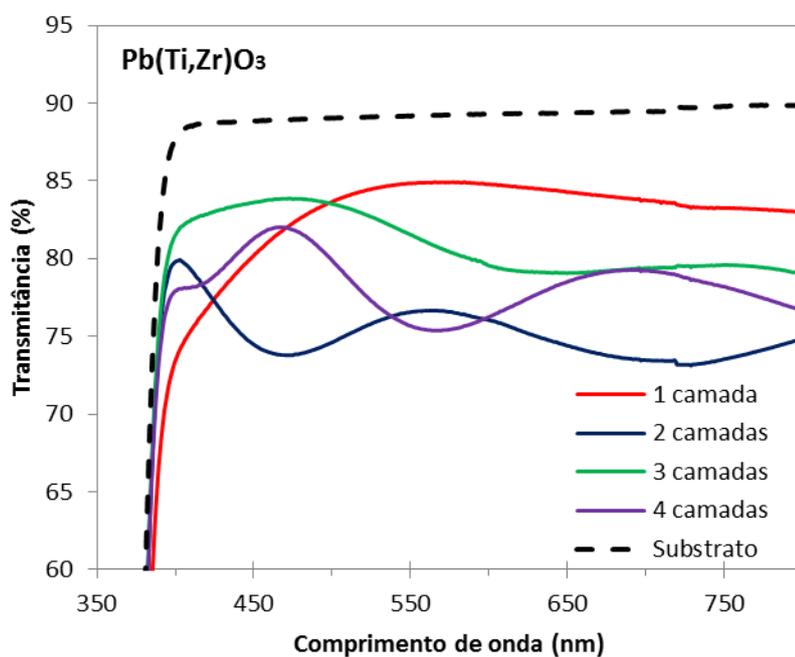
Os espectros de transmitância dos filmes com os precursores de plumbatos, tratados termicamente a 120°C, em função do número de camadas de deposição por *spin-coating* estão representadas nas Figuras 6.23, 6.24 e 6.25. O espectro mostra que os filmes sobre o substrato de PMMA acarretam em uma diminuição na transmitância de 5% a 15% em relação ao substrato em branco. Este resultado caracteriza os filmes formados como transparentes na faixa de luz visível, o que acarreta em baixa perda de energia por absorção e reflexão em possíveis aplicações óticas dos filmes (ASHIRI, 2009).



**Figura 6.23:** Espectro da transmitância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes com os precursores de PbTiO<sub>3</sub> em função do número de camadas de deposição por *spin-coating*.



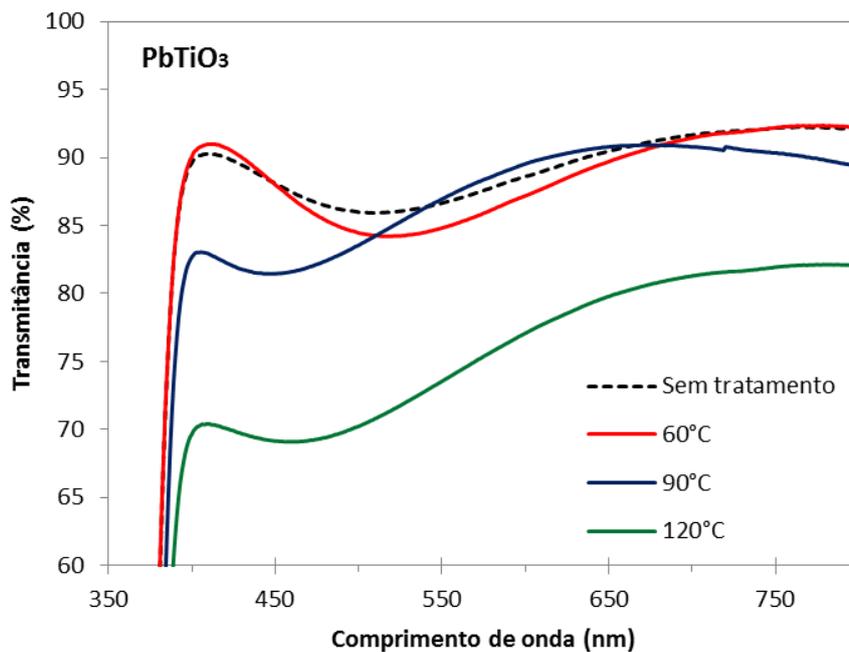
**Figura 6.24:** Espectro da transmissância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes com os precursores de  $\text{PbZrO}_3$  em função do número de camadas de deposição por *spin-coating*.



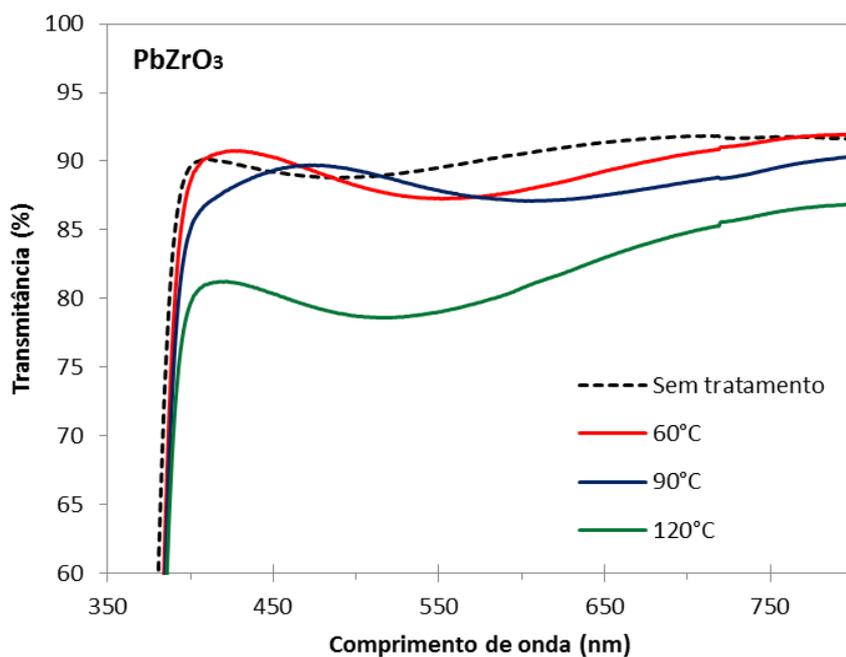
**Figura 6.25:** Espectro da transmissância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes com os precursores de  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  em função do número de camadas de deposição por *spin-coating*.

A fim de verificar o efeito do tratamento térmico nos filmes e substratos, foi feita a medida da transmitância dos filmes com tratamento térmico em diferentes temperaturas e em filmes sem tratamento térmico além da pré-secagem. Os espectros gerados para os três compostos estão apresentados na Figura 6.26, 6.27 e 6.28.

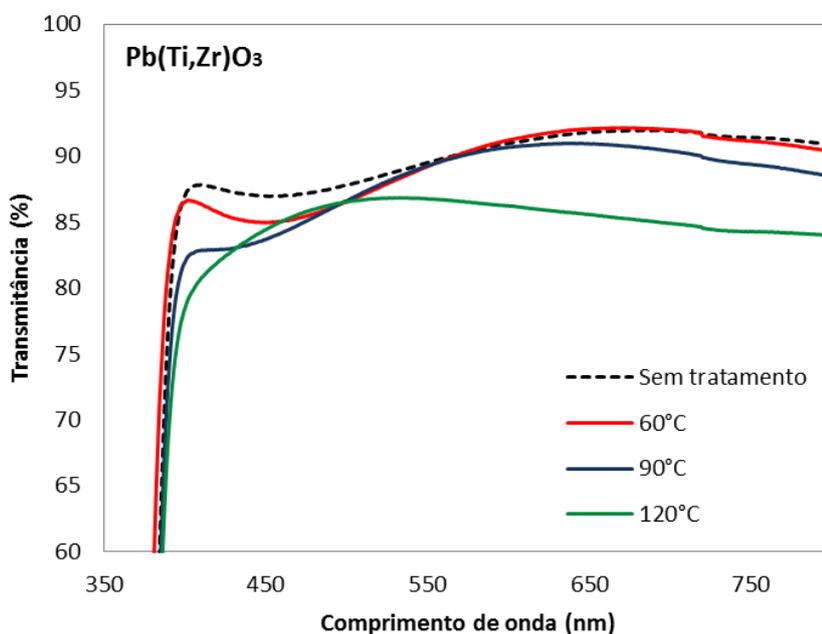
Percebe-se a diminuição da transmitância em função do aumento da temperatura de tratamento térmico. Isto se deve possivelmente a dois fatores importantes: o aumento da cristalinidade do filme e a proximidade da temperatura de tratamento térmico com o ponto de amolecimento do substrato de PMMA, que é de aproximadamente 160°C.



**Figura 6.26:** Espectro da transmitância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes monocamada com os precursores de PbTiO<sub>3</sub> em função da temperatura de tratamento térmico.



**Figura 6.27:** Espectro da transmittância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes monocamada com os precursores de  $\text{PbZrO}_3$  em função da temperatura de tratamento térmico.

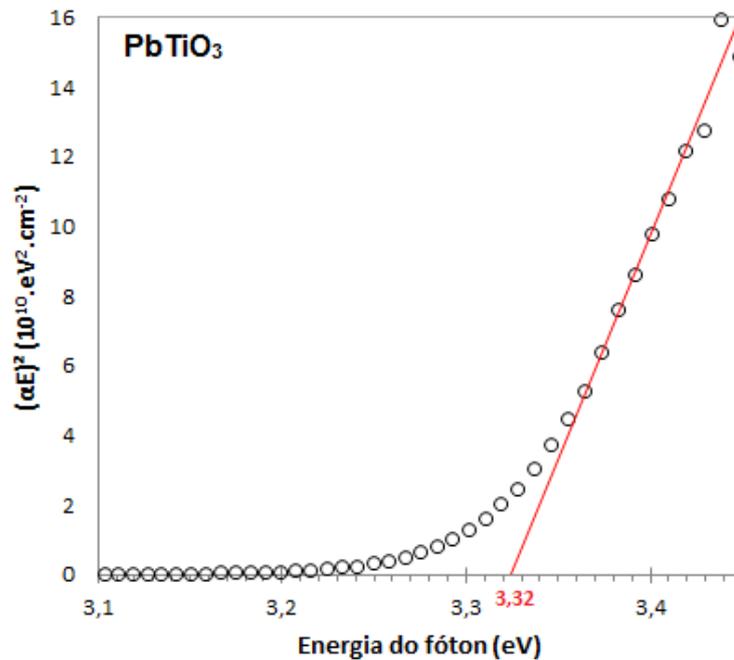


**Figura 6.28:** Espectro da transmittância obtido por espectroscopia UV-Visível de filmes monocamada com os precursores de  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  em função da temperatura de tratamento térmico.

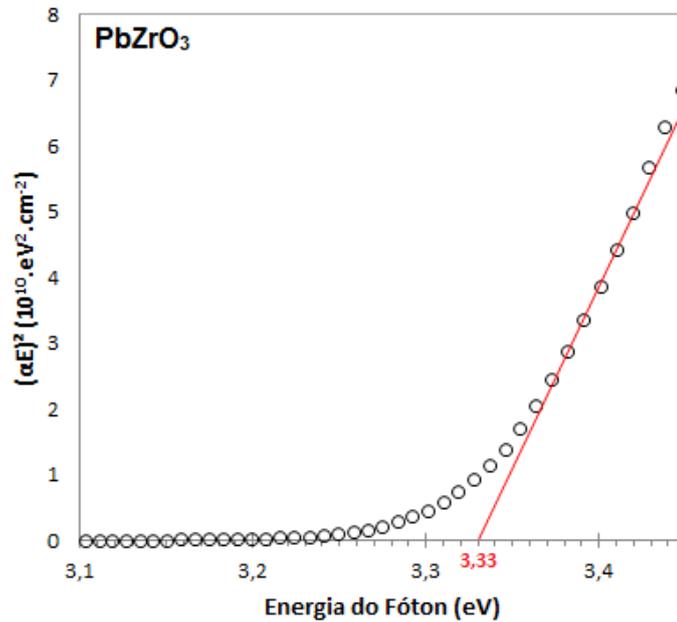
### 6.2.3.3. Determinação da energia de *band gap*

Utilizando-se o espectro de transmitância e a espessura do filme calculada por elipsometria, é possível realizar a determinação do *band gap* óptico dos plumbatos investigados.

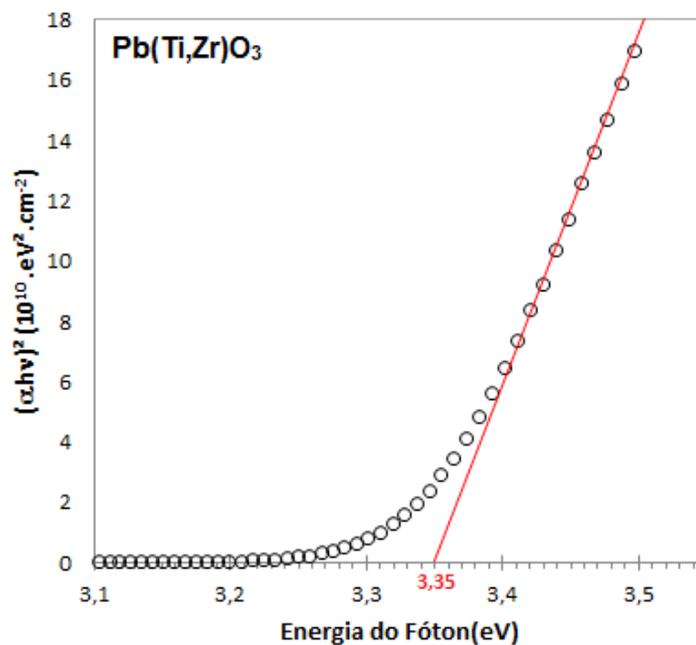
O *band gap* pode ser estimado pela extrapolação do trecho linear da curva  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  até que intercepte o eixo da energia do fóton  $h\nu$ . Encontra-se o coeficiente de absorção através da Equação 4.6. Desta forma, utilizando os dados gerados para os filmes com 4 camadas de deposição, foram elaborados os gráficos das Figuras 6.29, 6.30 e 6.31.



**Figura 6.29:** Determinação da energia de *Band gap* para o filme com quatro camadas com os precursores de  $\text{PbTiO}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$ , utilizando o valor de espessura determinada por elipsometria espectral e os valores de transmitância encontrados por espectroscopia UV-Visível.



**Figura 6.30:** Determinação da energia de *Band gap* para o filme com quatro camadas com os precursores de  $\text{PbZrO}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$ , utilizando o valor de espessura determinada por elipsometria espectral e os valores de transmitância encontrados por espectroscopia UV-Visível.



**Figura 6.31:** Determinação da energia de *Band gap* para o filme com quatro camadas com os precursores de  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  tratado a  $120^\circ\text{C}$ , utilizando o valor de espessura determinada por elipsometria espectral e os valores de transmitância encontrados por espectroscopia UV-Visível.

Para os três filmes, a energia de *band gap* foi entre 3,3 e 3,4 eV. Esta faixa de *band gap* é o esperado para materiais dielétricos, correspondendo ao encontrado na revisão bibliográfica para este tipo de material. Ashiri (2009) sugere que filmes finos de materiais com alto valor de *band gap* (>3 eV) podem encontrar aplicações em dispositivos ópticos integrados, entre outros.

## 7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização deste trabalho experimental, é possível inferir as seguintes conclusões:

### - QUANTO À SÍNTESE:

- Foi possível obter por sol-gel os compostos  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ . As soluções desses compostos na rota sol-gel permitiu a obtenção de filmes finos pela técnica de *spin-coating*.

- A análise termogravimétrica das soluções mostrou duas faixas de perda de massa significativas para os três compostos analisados, sendo a primeira perda até a temperatura de  $150^\circ\text{C}$ , relacionada à evaporação dos solventes, e a segunda de  $250^\circ$  a  $400^\circ\text{C}$ , associada à degradação da fração orgânica dos precursores. Os produtos das sínteses secos à  $120^\circ\text{C}$  apresentam caráter amorfo devido à presença da parcela orgânica não degradada.

- A análise calorimétrica diferencial das amostras mostrou que a degradação das frações orgânicas ocorre em duas principais etapas, a primeira entre  $300$  e  $400^\circ\text{C}$ , referente às cadeias orgânicas menores, e a segunda a aproximadamente  $550^\circ\text{C}$ , associada à degradação de cadeias maiores (butóxidos).

- A análise do ângulo de contato entre as soluções com os plumbatos formados e o substrato de PMMA mostra que as soluções apresentam-se molhantes, característica fundamental para validação do uso da técnica de *spin-coating* para formação de filmes.

### - QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS:

- Os filmes finos com os precursores de plumbatos sobre o substrato de PMMA mostraram-se homogêneos na superfície do substrato, apresentando trincas cuja quantidade aumentou com o número de camadas de deposição por *spin-coating*.

- A elipsometria espectral definiu a espessura dos filmes monocamadas em torno de 200 nm.
- As fases identificadas por DRX para os produtos das sínteses após tratamento térmico a 750°C foram  $\text{PbTiO}_3$  tetragonal na síntese do  $\text{PbTiO}_3$ ;  $\text{PbZrO}_3$  na sua própria síntese e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  para a síntese do composto  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ .
- A 120°C os compostos apresentam alta quantidade de matéria orgânica não degradada, que confere ao material um caráter amorfo. Desta forma, não foi possível fazer a determinação das fases presentes nos filmes por DRX ou por espectroscopia Raman em compostos tratados a esta temperatura.

#### **- QUANTO ÀS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS:**

- A elipsometria espectral permitiu o cálculo do índice de refração, cujos valores variaram entre 1,7 e 2,0 na faixa de luz visível, sendo crescente na ordem dos precursores de  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  e  $\text{PbTiO}_3$ .
- A transmitância das amostras mostra que os filmes caracterizam-se como filmes transparentes na área do visível, e a energia do *band gap* dos filmes finos obtidos apresentou-se entre 3,3 e 3,4 eV, valor característico de materiais ferroelétricos e condizente com a literatura encontrada.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização desse trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Determinar as propriedades elétricas dos plumbatos investigados, incluindo a determinação de seu caráter piezoelétrico;
- Investigar a síntese de outros plumbatos do sistema Ti-Zr-Pb-O a partir de diferentes estequiometrias e verificar alterações nas características microestruturais e propriedades elétricas e fotofísicas.
- Estudar a formação de filmes através do sistema estudado neste trabalho sobre substratos com maior temperatura de amolecimento, como o vidro comum, que mantém o baixo custo e baixo impacto ambiental e permite temperaturas de tratamento térmico mais altas, com o intuito de obter-se as propriedades fotofísicas e de microestrutura de filmes com maior cristalinidade. A partir destes resultados, comparar as características dos filmes depositados sobre diferentes substratos.
- Desenvolver dispositivos piezoatuadores multicamadas utilizando os compostos estudados neste trabalho em diferentes substratos.

## REFERÊNCIAS

ASHRI, R. et al.: Characterization of Optical Properties of amorphous BaTiO<sub>3</sub> nanothin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 335 (2009) 2480-2484.

BAILEY, S.T.; LOKEY, G.E.; HANES, M.S.; SHEARER, J.D.M.; MCLAFFERTY, J.B.; BEAUMONT, G.T.; BASELER, T.T.; LAYHUE, J.M.; BROUSSRD, D.R.; ZHANG, Y.Z.; WITTMERSHAUS, B.P. Optimized excitation energy transfer in a three-dye luminescent solar concentrator. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, n. 1, p. 67-75, 2007.

BALL, J. M.; LEE, M. M.; HEY, A.; SNAITH, H. J.: Low-temperature processed meso-superstructured to thin film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1739-1743.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G.: Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 5, 849-855, 2002.

BONATTO, F.: Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio. *Dissertação de Mestrado*. UFRGS, 2009.

BRINKER, C. J.; HURD, A. J.; SCHUNK, P. R.; FRY, G. C.; ASHLEY, C. S.: Review of sol-gel thin film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 147&148 (1992) 424-436.

CALLISTER, W. D. JR.: *Materials Science and Engineering, An introduction*. John Wiley & Sons, Inc., Nova York, NY, 1991.

CHENG, S. D.; KAM, C. H.; QUE, Y. L.; CHAN, Y. C.; GAN, W. S.: Sol-gel derived nanocrystalline thin films of PbTiO<sub>3</sub> on glass substrate. *Thin Solid Films* 375 (2000) 109-113.

DARÉ, D.: Estudo térmico, caracterização e análise de compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto das cidades de São Carlos-SP e Jaú-SP. *Universidade Estadual Paulista. Dissertação de Mestrado*. 2013.

FERREIRA, J. P. M.: Tensão superficial – sua natureza e efeitos. Boletim da sociedade portuguesa de química. Abril - Junho (2004) 43-48.

FOWLES, G. R.: Introduction to modern optics. Second Edition. Dover Publications, INC. New York, 1975.

GALIZIA, P. et al.: Bilayer thick structures based on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  composite and niobium-doped PZT obtained by electrophoretic deposition. Journal of the European Ceramic Society 36 (2016) 373–380.

GASPAROTTO, G. et al.: Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário. Cerâmica 49 (2003) 110-115.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J.: Fundamentos de física - Vol. 4, 6ª edição. LTC Editora, 2001.

HERMI F. B. et. al. – Defects and charge compensation in  $\text{CdSiO}_3$ : A DFT and synchrotron study - 10th International Conference on Solid State Chemistry, Pardubice, Czech Republic, 2013.

JUNQUEIRA, J.; GHOSEZ, P.: Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. Nature Publishing Group. Vol. 422, 2003.

KHAN, A. A.; ARIF, M.; IQBAL, Y.: Processing and characterization of lead-zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ) via mix-oxide sintering route. J. Pak. Mater. Soc. (2008) 2(2) 87-90.

KARMAKOV, I.: Wetting or non-wetting liquids. Phys. Educ. (2000) 35(6) 435-438.

KRENZINGER, A.; PRIEB, C. W. M.; GASPARIN, F. P.; HAAG, R. - GRUPO DE ENERGIA SOLAR DA UFRGS: Radiação solar e conversão fotovoltaica da energia solar – Porto Alegre, 2010.

LAGATTA, C. F.: Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição. Dissertação de mestrado. Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, 2011

LI, S.; CODRATE, R. A.; JANG, S. D.; SPRIGGS, R. M.: FTIR and Raman spectral study of the preparation of lead zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ) by a sol-gel process in a non-flowing air atmosphere. *Journal of Materials Science*, 24 (1989) 3873-3877.

LIU, M.; JOHNSTON, M. B.; SNAITH H. J.: Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, Vol. 51. (2013) 395 – 398.

LIU, W. et al.: Preparation and properties of 3–1 type PZT ceramics by a self-organization method. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 3467–3474.

LUQUE, A.; HEGEDUS, S.: Handbook of photovoltaic science and engineering – 2<sup>nd</sup> ed. United Kingdom, 2011.

MORA, N. D.: Apostila de materiais elétricos. Universidade estadual do oeste do Paraná - Unioeste. Foz do iguaçu, 2010

MOTT, N. F.; DAVIS, E. A.: Electronic processes in non-crystalline materials Clarendon Press. Oxford, 1971.

OLIVEIRA, L. L.: Obtenção por *spin-coating* de filmes finos do sistema  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  e caracterização microestrutural e de propriedades de interesse para utilização como camadas absorvedoras em células fotovoltaicas. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 2008.

PENZKOFER, A.; HOLZER, W.; TILLMANN, H. HÖRHOLD, H. H.: Leaky-mode emission of luminescent thin films on transparent substrates. *Optics Communications* 229 (2004) 279 – 290.

QU, X.; CAO, L.; LIU, W.; SU, G.: Preparation and properties of  $\text{CSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  phosphor – *Ceramics International* 38 (2012) 1765 – 1769.

SANTANA, L. P.; ALMEIDA, E. P.; SOARES, J. L.; VICHI, F. M.: Low temperatures synthesis of  $\text{CdSiO}_3$  nanostructures. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 22. No. 10, 2011.

SARANGI, S.; BADAPANDA, T.; BEHERA, B.; ANWAR, S. Frequency and temperature dependence dielectric behavior of barium zirconate titane

nanocrystalline powder obtained by mechanochemical synthesis. J. Mater. Sci: Mater Electron. (2013).

SHOLIN, V.; OLSON, J. D.; CARTER, S. A.: Semiconducting polymers and quantum dots in luminescent solar concentrators for solar energy harvesting – Journal of Applied Physics 101. USA, 2007.

SILVA, P. .R. N.: Emprego de óxidos tipo *perovskita* nas oxidações do propano e CO. Quim. Nova, Vol. 27, No.1 (2004) 35-41.

SOAVE, P. A.; Estudo de filmes PC/PMMA voltado para aplicações em dispositivos termo-ópticos. UFRGS, 2010.

SREEMANY, M.; SEN, S.: A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and *band gap* energy of multilayer TiO<sub>2</sub> thin films. Materials Chemistry and physics 83 (2004) 169-177.

SWANEPOEL, R.: Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. Phys. E: Sci. Instrum, Vol. 17, 1984. Great Britain.

TEIXEIRA, G. F.: Otimização das propriedades fotoluminescentes nanoestruturadas preparadas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara. SP, 2011.

WIEDERKEHR, N. A.; MICHELS, A. F.: Characterization of low-temperature processing *Perovskite*-type thin films. Proceedings Latin Display (2007) 65-66.

WIEDERKEHR, N. A.; WIEDERKEHR, R. S.; NIYAMA, E.: Characterization of low-temperature Luminescent films deposited onto commercial plastics. Proceedings Latin Display (2008), 168-169.

XU, J.; ZHAI, J.; YAO, X.: Structure and dielectric nonlinear characteristics of BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by low temperature process. Journal of Alloys and Compounds 467 (2009) 567-571.

YADAV, H. O.: Optical and electrical properties of sol-gel derived thin films of PbTiO<sub>3</sub>. Ceramics International 30 (2004) 1493-1498.

YANG, J.; GAO, Y.; HUANG, Z.; MENG, X.; SHEN, M.; YIN, H.; SUN, J.; CHU, J.: Dielectric functions of ferroelectric  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  film determined by transmittance spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2009) 215403.

ZHANG, T.F. et al.: Optical and dielectric properties of  $\text{PbZrO}_3$  thin films prepared by a sol–gel process for energy-storage application. *Materials and Design* 90 (2016) 410–415.

ZHAO, Y. et al.: Enhanced energy-storage performance and electrocaloric effect in compositionally graded  $\text{Pb}(1-3x/2)\text{La}_x\text{Zr}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$  antiferroelectric thick films *Ceramics International* 42 (2016) 1679–1687.