

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 FILMES FINOS DOS ÓXIDOS BaTiO_3 , PbTiO_3 e
 $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ VIA *SOL-GEL* POLIMÉRICO E SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E
ELÉTRICAS**

Tiago Bender Wermuth

Engenheiro Ambiental

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 Minhas, Metalúrgica e Materiais

(PPGE3M)

**SÍNTESE DE FILMES FINOS DOS ÓXIDOS BaTiO₃, PbTiO₃ e
(Ba,Pb)TiO₃ VIA SOL-GEL POLIMÉRICO E SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓPTICAS E
ELÉTRICAS**

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 parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia

Tiago Bender Wermuth

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre, RS

2015

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

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Adriane de Assis Lawisch Rodriguez

Prof. Dr. Mário Norberto Baibich

Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Chegou o momento de parar e refletir sobre a caminhada realizada. Agradecer a todos que compartilharam comigo mais uma jornada de trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela amizade, orientação, disposição e pela confiança depositada nesses anos de mestrado. Obrigado pela oportunidade de fazer parte do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), oportunidade essa, que auxiliou no meu crescimento pessoal e profissional.

À Prof^a Dra. Nadir Ana Wiederkehr, pela amizade, paciência e por compartilhar toda sua sabedoria e seus ensinamentos ao longo desse período de mestrado.

À Prof^a Dra. Annelise Kopp Alves, por toda a ajuda, conselhos e ensinamentos e por ter proporcionado um momento único na minha caminhada na pós-graduação, que foi o de poder preparar uma aula e encarar uma sala de aula com alunos da graduação.

À Prof^a Dra. Adriane Lawisch Rodriguez, um agradecimento todo especial, pela amizade, paciência, confiança e, acima de tudo, pelo carinho transmitido nesses anos todos de trabalho. Período que tive a oportunidade de ampliar meus conhecimentos durante a execução de projetos de Iniciação Científica na Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC).

Ao Prof. Dr. Mário Norberto Baibich, pelo auxílio, disposição e ensinamentos durante a medição e interpretação dos resultados da resistividade elétrica dos filmes finos para os três sistemas investigados.

Ao Prof. Dr. Marcelo Pereira pela ajuda e disposição nas análises de espessura, índice de refração e coeficiente de extinção.

À Prof^a Dra. Tania Maria Basegio pela amizade e pelos conselhos transmitidos ao longo da minha caminhada nesse período do mestrado.

À minha família e, principalmente, aos meus pais André e Silvia, meus eternos incentivadores. Obrigado pela vida, pelo carinho e por acreditar que esse sonho pudesse ser realizado. Este trabalho é fruto do estímulo de vocês.

À Sabrina Arcaro, minha amada, obrigado pelo carinho, paciência, confiança, ajuda e, acima de tudo, mesmo que distante, pelo amor transmitido. Só nós sabemos o quanto foi difícil assimilar a saudade com o trabalho. Obrigado por sempre estar ao meu lado e ser o meu porto seguro.

Aos meus colegas e amigos do LACER, pelo incentivo, pela palavra amiga e pelos ótimos momentos de convivência ao longo desse período no laboratório.

Aos meus amigos de fé, pelos momentos de apoio, incentivo, alegria e descontração.

Aos funcionários do Laboratório de Desenvolvimento de Produtos da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC), em especial ao Cassio Denis de Oliveira, Vilson Vinicius Leonardi e Ítalo Rosa Policena e também aos funcionários do Laboratório de Usinagem (LAUS) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em especial ao Guilherme Vargas Schirmer e Guilherme Corteline, pelo auxílio na confecção do dispositivo de medição das propriedades elétricas dos filmes finos.

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) e à FAPERGS/CNPq-PRONEX pelo apoio financeiro recebido.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende”

Leonardo da Vinci (1452-1519)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	5
2.1	Objetivo geral	5
2.2	Objetivos específicos	5
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	6
4	REVISÃO DA LITERATURA.....	7
4.1	PEROVSKITAS	7
4.1.1	Titanato de bário ($BaTiO_3$).....	10
4.1.2	Titanato de chumbo ($PbTiO_3$).....	12
4.2	FILMES FINOS	13
4.2.1	Técnicas de deposição de filmes finos	14
4.2.1.1	<i>Spin Coating</i>	16
4.3	Métodos de síntese	17
4.3.1	Método <i>Sol-Gel</i>	18
4.4	Propriedades Ópticas	19
4.4.1	Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k)	20
4.4.2	Interferência da luz em Filmes finos	21
4.4.3	Transmitância	23
4.4.3.1	Curvas Envoltórias	23
4.5	Propriedades Elétricas	25
4.5.1	Teoria de bandas em sólidos.....	25
4.5.2	Materiais dielétricos	26
4.5.2.1	Ferroeletricidade	27
4.5.3	Resistividade Elétrica	29
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	31

5.1	MATERIAIS	32
5.1.1	Reagentes utilizados na síntese dos filmes finos e pós.....	32
5.2	MÉTODOS DE SÍNTESE	33
5.2.1	Obtenção dos sóis	33
5.2.2	Obtenção dos géis.....	33
5.2.3	Obtenção dos pós.....	34
5.2.4	Obtenção dos filmes	34
5.3	MÉTODOS de CARACTERIZAÇÃO	36
5.3.1	Análise térmica	36
5.3.2	Análise da cristalinidade	36
5.3.3	Ângulo de molhabilidade	36
5.3.4	Análise morfológica	37
5.3.5	Determinação da espessura	37
5.3.6	Análise de propriedades ópticas.....	38
5.3.6.1	Índice de refração.....	38
5.3.6.2	Transmitância.....	38
5.3.7	Determinação de propriedades elétricas	38
5.3.7.1	Dispositivo de medição.....	38
5.3.7.2	Determinação da resistividade elétrica (ρ)	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
6.1	OBTENÇÃO DOS TITANATOS	45
6.1.1	Determinação da temperatura de tratamento térmico	46
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS TITANATOS	48
6.2.1	Cristalinidade	48
6.2.2	Molhabilidade entre sóis dos titanatos e o substrato	51
6.2.3	Morfologia e espessura dos filmes finos de titanatos	51
6.2.4	Propriedades ópticas dos filmes finos de titanatos	54

6.2.4.1	Índice de Refração	54
6.2.4.2	Transmitância.....	57
6.2.5	Propriedades elétricas dos filmes finos de titanatos	60
6.2.5.1	Resistividade elétrica.....	60
7	CONCLUSÕES.....	75
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Número de artigos científicos publicados na base de dados do <i>Science Direct</i> utilizando os termos “ <i>Perovskite barium titanate</i> ” e “ <i>Perovskite lead titanate</i> ” [15].	3
Figura 4.1. Estrutura perovskita ideal ABO_3 de diferentes vistas da célula unitária, enfatizando a coordenação 12 do cátion A (a); destaque para a coordenação 6 do cátion B (b) e representação poliédrica, destacando os octaedros BO_6 (c) [22].	8
Figura 4.2. Célula unitária do $BaTiO_3$, tanto na estrutura (a) cúbica quanto na estrutura (b) tetragonal [39].	11
Figura 4.3. Representação esquemática do $BaTiO_3$ na sua fase cúbica acima da temperatura de Curie (T_0) e na forma tetragonal abaixo da temperatura de Curie [34, 40].	11
Figura 4.4. Célula unitária tetragonal do $PbTiO_3$ em temperatura inferior a temperatura de Curie (T_0) [48, 51].	13
Figura 4.5. Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos [65].	14
Figura 4.6. Representação do processo de obtenção dos filmes finos a partir da técnica <i>spin coating</i> [59, 76].	17
Figura 4.7. Esquema ilustrativo do processo sol-gel [51, 91].	19
Figura 4.8. Comportamento da luz ao atingir uma superfície transparente (sem absorção) [94] adaptado pelo autor (2015).	20
Figura 4.9. Reflexão e refração da luz para o caso de duas interfaces e os ângulo de incidência (θ_1), ângulo de reflexão (θ'_1) e o ângulo de refração (θ_2) [92] adaptado pelo autor (2015).	22
Figura 4.10. Representação de algumas das sucessivas reflexões e refrações do feixe de luz ao atravessar o conjunto filme-substrato [99].	24
Figura 4.11. Curva de histerese para materiais ferroelétricos [110].	28
Figura 4.12. Representação dos domínios ferroelétricos, onde (a) se tem uma orientação espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo, em (b) a aplicação de um campo elétrico externo onde os domínios tendem a se alinhar ao campo elétrico e em (c) mesmo havendo a remoção do campo elétrico os dipolos permanecem orientados [113, 115, 116].	28

Figura 5.1. Fluxograma da parte experimental desenvolvida neste trabalho.	31
Figura 5.2. Sistema de titanato de bário e chumbo geleificado.	34
Figura 5.3. a) Representação esquemática do equipamento utilizado para a obtenção de filmes finos de BaTiO ₃ , PbTiO ₃ e (Ba,Pb)TiO ₃ ; b) spin coater utilizado na obtenção de filmes finos com os sistemas investigados.	35
Figura 5.4. Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas, para líquidos: (a) perfeitamente molhante; (b) predominantemente molhante; (c) predominantemente não-molhante; (d) não-molhante [122].	37
Figura 5.5. Desenho esquemático do dispositivo desenvolvido para avaliação das propriedades elétricas dos filmes finos. a) Perspectiva superior em ângulo com imagem sólida e transparente b) corte longitudinal do suporte dimensionado para a avaliação das propriedades elétricas dos filmes finos.	40
Figura 5.6. (a) Dispositivo de medição de propriedades elétricas; (b) Sistema montado para a determinação da resistividade elétrica dos filmes finos.	41
Figura 5.7. Medidas do RFILME e RSUPORTE realizadas em paralelo na amostra de filme fino.	41
Figura 5.8. Equações utilizadas para determinar o valor de (R*) para as três camadas de filmes finos depositadas. Rs = a resistência elétrica do suporte e do substrato.	42
Figura 6.1. Análise termogravimétrica do gel polimérico obtido a partir dos sóis de titanato de bário e chumbo.	45
Figura 6.2. Imagens por MEV dos filmes de (Ba,Pb)TiO ₃ tratados termicamente a diferentes temperaturas: I) 50 °C, II) 80 °C, III) 110 °C e IV) 140 °C.	46
Figura 6.3. Imagens por microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de (Ba,Pb)TiO ₃ após tratamento térmico a diferentes temperaturas I) 50 °C, II) 80 °C, III) 110 °C e IV) 140 °C.	47
Figura 6.4. Difratogramas de raios X do pó obtido pelo processo sol-gel polimérico de BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , (Ba,Pb)TiO ₃ , após tratamento térmico a 80 °C.	48
Figura 6.5. Espectros Raman dos pós de titanato de bário (BaTiO ₃), titanato de chumbo (PbTiO ₃) e titanato de bário e chumbo (Ba,Pb)TiO ₃ , após tratamento térmico a 80°C.	50
Figura 6.6. Medida do ângulo de contato entre a gota de sol dos titanatos e o substrato de PMMA.	51

Figura 6.7. Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes finos de BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , (Ba,Pb)TiO ₃ com 1, 2 e 3 camadas, após tratamento térmico a 80 °C. Aumento de 2000 vezes.....	52
Figura 6.8. Valores do índice de refração (n) dos filmes finos de BaTiO ₃ , após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas depositadas sobre substratos de PMMA.	54
Figura 6.9. Valores do índice de refração (n) dos filmes finos de PbTiO ₃ , após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas depositadas sobre substratos de PMMA.	55
Figura 6.10. Valores do índice de refração (n) dos filmes finos de (Ba,Pb)TiO ₃ , após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas depositadas sobre substratos de PMMA.	55
Figura 6.11. Transmitância dos filmes finos BaTiO ₃ , após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas.	57
Figura 6.12. Transmitância dos filmes finos PbTiO ₃ , após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas.	58
Figura 6.13. Transmitância dos filmes finos (Ba,Pb)TiO ₃ , após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas.	58
Figura 6.14. Medidas de resistividade elétrica em função da frequência para filmes com 1, 2 e 3 camadas de BaTiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V.	60
Figura 6.15. Medidas de resistividade elétrica em função da frequência para filmes com 1, 2 e 3 camadas de BaTiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1V.	61
Figura 6.16. Medidas de resistividade elétrica em função da frequência para as camadas (1, 2 e 3 camadas) do filme fino de BaTiO ₃ depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5V.....	61
Figura 6.17. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de BaTiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V.	63
Figura 6.18. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de BaTiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1V.	64

Figura 6.19. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de BaTiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5V.	64
Figura 6.20. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de PbTiO ₃ , com 1, 2 e 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5 V.	65
Figura 6.21. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de PbTiO ₃ , com 1, 2 e 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1 V.	66
Figura 6.22. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de PbTiO ₃ , com 1, 2 e 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5V.	66
Figura 6.23. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de PbTiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V.	68
Figura 6.24. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de PbTiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1V.	69
Figura 6.25. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de PbTiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5V.	69
Figura 6.26. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de (Ba,Pb)TiO ₃ , com 1, 2 ou 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5 V.	70
Figura 6.27. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de (Ba,Pb)TiO ₃ , com 1, 2 ou 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1 V.	71
Figura 6.28. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de (Ba,Pb)TiO ₃ , com 1, 2 ou 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5 V.	71
Figura 6.29. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de (Ba,Pb)TiO ₃ , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V.	73

Figura 6.30. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de (Ba,Pb)TiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1 V.
.....73

Figura 6.31. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de (Ba,Pb)TiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5V.
.....74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Tipos de perovskitas e algumas aplicações do material.....	9
Tabela 5.1. Materiais utilizados na síntese dos titanatos BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$	32
Tabela 6.1. Medidas de espessura dos filmes finos de titanato, após tratamento térmico a 80°C , em função do número de camadas, obtidas pela técnica de elipsometria espectral.	53

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- θ_1 – Ângulo de Incidência
 θ_1' - Ângulo de Reflexão
 θ_2 - Ângulo de Refração
 A – Área da seção reta do substrato
 AC – Corrente Alternada
 ATG – Análise Termogravimétrica
 B_C – Banda de Condução
 B_V – Banda de Valência
 CVD – *Chemical Vapor Deposition*
 DC – Corrente Contínua
 ddp – Diferença de Potencial
 DRX – Difração de Raios – X
 E – Campo Elétrico
Envelope Method – Curvas Envoltórias
 $Et - OH$ – Álcool Etilico
 h – Espessura do Filme
 I_0 – Intensidade de radiação incidente não refletida
ICDD – The International Centre for Diffraction Standards
 I_t – Radiação transmitida ou não absorvida
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
 k – Coeficiente de Extinção
 l – Distância entre os Contatos
Lacer – Laboratório de Materiais Cerâmicos
Lbl - layer by layer
 $Me - OH$ – Álcool Metílico
 MEG – Monoetilenoglicol
 MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
 n – Índice de Refração
 n_0 – Índice de Refração (ar)
 n_1 – Índice de Refração (filme)
 n_2 – Índice de Refração (substrato)

P – Polarização

PEG – Polietilenoglicol

$PMMA$ - Polimetilmetacrilato

P_s – Polarização Espontânea Macroscópica

PVA – Álcool Polivinílico

PVD – *Physical Vapor Deposition*

R – Resistência Elétrica

R^* - Resistência Elétrica Média

R_1 – Refletividade da Luz ao atravessar o Filme (sentido $n_0 - n_1 - n_2$)

R_1 – Resistência Elétrica – 1 camada

R_2 – Refletividade da Luz ao atravessar o Filme (sentido $n_2 - n_1 - n_0$)

R_2 – Resistência Elétrica – 2 camada

R_3 – Resistência Elétrica – 3 camada

R_A - Resistência Elétrica da Amostra

R_s – Refletividade da Luz ao atravessar o Substrato

t – Espessura Média do Filme

T_1 – Transmissividade da Luz ao atravessar o Filme (sentido $n_0 - n_1 - n_2$)

T_2 – Transmissividade da Luz ao atravessar o Filme (sentido $n_2 - n_1 - n_0$)

T_c – Temperatura de *Curie*

T_s – Transmissividade da Luz ao atravessar o Substrato

$UFRGS$ – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

$UNISC$ – Universidade de Santa Cruz do Sul

UV – *Vis* – Radiação Ultravioleta e Visível

V – Tensão Elétrica

w – Largura da Amostra

α – Coeficiente de Absorção

ρ – Resistividade Elétrica

λ – Comprimento de Onda

RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção de filmes finos e pós de titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3) e titanato de bário e chumbo ($(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$), bem como sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas e elétricas. Os filmes foram obtidos por sol-gel polimérico a partir da reação de esterificação, utilizando como catalisadores ácido acético e uma mistura de alcoóis. Como precursores para a obtenção de BaTiO_3 , se utilizou butóxido de titânio e carbonato de bário; para a formação do PbTiO_3 , butóxido de titânio e acetato de chumbo. Para a formação do óxido contendo bário e chumbo, foi feita uma mistura equimolar [1:1] dos sóis de BaTiO_3 e PbTiO_3 . Os reticuladores de rede responsáveis pela poliesterificação foram: polietileno glicol, monoetileno glicol, e estearamida. Os sóis obtidos foram depositados sobre polimetilmetacrilato pela técnica de *spin coating* (1, 2 e 3 camadas). Parte dos sóis foram espontaneamente geleificados para a obtenção de pós, utilizados na caracterização dos sistemas. Tanto os filmes finos, quanto os pós, foram tratados termicamente a 80 °C por 120 min e analisados quanto ao comportamento térmico, e quanto à cristalinidade, morfologia e ângulo de molhamento entre os sóis e o substrato. Os resultados mostraram que o BaTiO_3 e o PbTiO_3 apresentaram estrutura amorfa. Já o óxido $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, apresentou uma estrutura cristalina (BaTiO_3 e PbTiO_3 como fases majoritárias) inserida numa estrutura aparentemente amorfa. Por espectroscopia Raman, foi possível observar picos característicos da simetria tetragonal para os três sistemas investigados. Os filmes formados apresentaram alguns aglomerados sobre a superfície. A espessura dos filmes de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ variou de 106 a 233 nm, 192 a 310 nm e 106 a 361 nm, respectivamente, sendo classificados como filmes finos com camadas espessas. O ângulo de molhamento entre a gota (sóis) e o substrato foi de 16,6° para o BaTiO_3 , 21,6° para o PbTiO_3 e 17,8° para o $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, caracterizando assim, o líquido como molhante. A resistividade elétrica alcançou valores de $1,81 \times 10^4$ a $3,40 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$, para o BaTiO_3 , $1,2 \times 10^4$ a $2,1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ para o PbTiO_3 , e $7,0 \times 10^3$ a $2,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ para o $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$. A transmitância e o índice de refração dos filmes variaram na faixa de 82 a 85% e 1,63 a 1,74 para o BaTiO_3 , de 80 a 90% e 1,75 a 1,88 para o PbTiO_3 , de 83 a 89% e 1,59 a 1,96 para o $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, respectivamente.

ABSTRACT

This study investigated the obtainment of thin films and barium titanate powders (BaTiO_3), lead titanate (PbTiO_3) and barium-lead-titanate ($(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$), as well as their microstructural characterization, optical and electrical properties. The films were obtained by sol-gel polymerization from the esterification reaction using acetic acid and a mixture of alcohols as catalyst. Titanium butoxide and barium carbonate were used as precursors to obtain BaTiO_3 ; titanium butoxide and lead acetate for the formation of PbTiO_3 . The formation of the oxide containing barium and lead was made by an equimolar mixture [1:1] with sols of BaTiO_3 and PbTiO_3 . The network cross-linkers responsible for the polyesterification were: polyethylene glycol, monoethylene glycol, and stearamide. The obtained sols were placed on polymethylmethacrylate by the spin coating technique (1, 2 and 3 layers). Parts of sols were spontaneously converted into gel in order to obtain powders which were used in the systems characterization. Both thin films and the powders were thermally treated at 80 °C for 120 min and analyzed considering thermal behavior, crystallinity, morphology, as well as the wetting angle between the sols and the substrate. The results showed that both BaTiO_3 and PbTiO_3 presented an amorphous structure. Yet the oxide $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, produced a crystal structure (BaTiO_3 and PbTiO_3 as prevalent phases) inserted into structure, which is apparently amorphous. It was possible to observe through Raman spectroscopy, the characteristic peaks of tetragonal symmetry on the three investigated systems. The formed films presented some clusters on the surface. The thickness of the films of BaTiO_3 , PbTiO_3 and $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ varied from 106 to 233 nm, 192 to 310 and 106 to 361 nm respectively and they were classified as thin films with thick layers. The wetting angle between the drop (sols) and the substrate was 16,4° for BaTiO_3 , 21,6° for and 17,8° for $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, which featured as a wetting liquid. The electrical resistivity reached the following values: $1,81 \times 10^4$ to $3,40 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$, for BaTiO_3 , $1,2 \times 10^4$ to $2,1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ for PbTiO_3 , and $7,0 \times 10^3$ to $2,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ for $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$. The transmittance and the refraction index of the films ranged from 82-85% and from 1.63 to 1.74 for the BaTiO_3 , from 80 to 90% and from 1.75 to 1.88 PbTiO_3 , from 83 to 89% and 1,59 to 1.96 $(\text{Ba,Pb}) \text{TiO}_3$, respectively.

1 INTRODUÇÃO

Uma das características do progresso da civilização humana foi à utilização de materiais cada vez mais sofisticados na busca de uma melhor qualidade de vida. Hoje, percebe-se isso, por exemplo, no desenvolvimento e aplicação de materiais avançados na coleta e armazenamento de energia e de dados. Nos últimos anos, essa área tem se valido de filmes finos de materiais cerâmicos ferroelétricos, capazes de apresentar propriedades elétricas e magnéticas inusitadas, propiciando novos dispositivos, menores e mais eficientes.

O interesse na tecnologia de filmes finos ferroelétricos está diretamente associado ao particular potencial que oferecem como dispositivos de memórias não voláteis devido à velocidade de acesso, alta densidade e operação a baixa voltagem. Outras aplicações incluem microacionador, aparelhos de guia de ondas óptica, capacitor de filme fino, detectores piroelétricos, entre outros [1]. A não limitação do tamanho dos elementos eletrônicos e a utilização de substratos de baixo custo tornam esta tecnologia cada vez mais barata e de grande interesse científico e tecnológico [2].

No campo dos materiais ferroelétricos, alguns cristais ferroelétricos podem apresentar uma estrutura conhecida tipo perovskita (ABO_3). Esses materiais apresentam fórmula química ABO_3 , onde suas características ferroelétricas, dielétricas, estruturais e microestruturais são controladas pela substituição dos elementos A e B por diferentes cátions [3]. Esta família de materiais é composta principalmente pelos titanatos, tais como $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ e $CaTiO_3$ [4].

O titanato de bário ($BaTiO_3$) foi o primeiro material ferroelétrico descoberto, em 1940, e desde então, tem sido extensivamente estudado por apresentar grandes possibilidades de aplicações tecnológicas. Apresenta uma estrutura tetragonal, de 0 até $\approx 125^\circ\text{C}$, fase em que é observado o fenômeno da ferroeletricidade. A partir dessa temperatura, ocorre a transição da fase ferroelétrica para paraelétrico. Esta temperatura de transição é chamada de temperatura de Curie (T_0), e acima dessa temperatura o $BaTiO_3$ encontra-se em uma simetria com estrutura cúbica [5, 6]. Em função dessas características, observa-se que o titanato de bário ($BaTiO_3$) tem sido usado como material base em uma série de aplicações, principalmente na área das

eletrocerâmicas, como capacitores cerâmicos multicamadas, devido, principalmente a sua alta constante dielétrica [6-8].

O titanato de chumbo (PbTiO_3) possui uma estrutura similar à do titanato de bário (BaTiO_3), no entanto, possui uma temperatura de transição (T_0) superior, chegando a 490°C . As possíveis aplicações desse material incluem moduladores eletro-ópticos, osciladores paramétricos, guias de onda e mostradores de cristal líquido.

Estudos realizados até o momento, no entanto, permitiram relacionar grande parte das propriedades das perovskitas, fundamentalmente a variações nas redes cristalinas destas estruturas impulsionadas pelo desvio do tamanho relativo dos íons nos sítios A ou B ou pela introdução de dopantes que substituem parcialmente os átomos A ou B numa dada proporção. Estudos mostram que a partir de uma mistura de titanato de bário e titanato de chumbo, é possível melhorar as propriedades ferroelétricas desses materiais. Com o aumento da concentração de Pb, a temperatura de Curie de soluções sólidas de titanato de bário e chumbo se desloca para temperaturas mais elevadas em relação ao titanato de bário, estendendo assim o campo de fase ferroelétrica, que é importante para a utilização de cerâmica elétrica, em eletrônica, principalmente no campo das comunicações [9].

A Figura 1.1 apresenta os resultados de um levantamento realizado junto ao banco de dados do *Science Direct* onde se buscou artigos científicos cujos termos principais pesquisados foram, “*perovskite barium titanate*” e “*perovskite lead titanate*” no período de 1995 a 2014. No total, foram encontradas 8607 publicações, onde 2631 estão relacionados ao termo “*perovskite barium titanate*” e 5975 publicações estão incluídas ao termo “*perovskite lead titanate*”. Nesse período, o número de estudos publicados referente a esses dois termos vem aumentando gradativamente, cerca de 22% (*perovskite barium titanate*) e 23% (*perovskite lead titanate*).

Nas últimas décadas, vários métodos de síntese têm sido utilizados para preparação e obtenção de filmes finos, a partir de óxidos com estrutura perovskita, dentre os quais se pode destacar: sol-gel, precursores poliméricos, precursores quelantes, gel-proteico, combustão e síntese hidrotérmica auxiliada por micro-ondas. Em geral, estes métodos visam à obtenção de um material com alta homogeneidade, baixa quantidade de impurezas, monofásico e com tamanho de partícula e área superficial adequados para diferentes finalidades, além de baixo

custo e simplicidade de processamento [10-13]. Ressalta-se a tecnologia *sol-gel* polimérico, rota estabelecida no presente estudo, como uma das técnicas de funcionalização para a obtenção de filmes finos. Essa tecnologia pode ser descrita de maneira sucinta como sendo um processo de obtenção de materiais sólidos, nanoestruturados de origem inorgânica ou híbrida (orgânico-inorgânico), resultante das reações de hidrólise e condensação do precursor com a formação de partículas de tamanho coloidal (*sol*) e posterior formação da rede tridimensional (*gel*) [14].

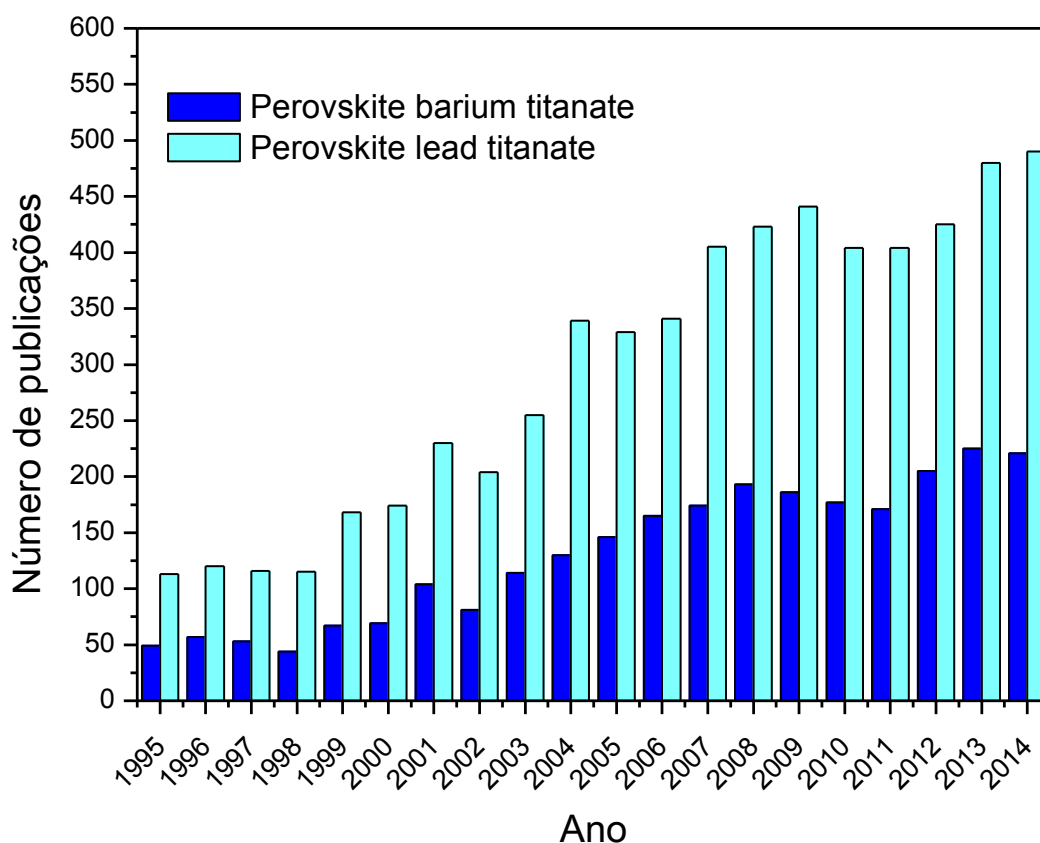


Figura 1.1. Número de artigos científicos publicados na base de dados do *Science Direct* utilizando os termos “*Perovskite barium titanate*” e “*Perovskite lead titanate*” [15].

A possibilidade de se preparar óxidos de titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3) e óxidos compostos de titanato de bário e chumbo $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, com propriedades ferroelétricas [16] e propriedades ópticas [17] para aplicações tecnológicas é o foco de interesse deste trabalho. Entre as rotas químicas existentes para a síntese de titanato e produção de filmes, a técnica de *sol-gel* combinada com a técnica de *spin coating*, oferece importantes vantagens devido ao baixo custo, excelente controle da composição e baixa temperatura de cristalização [18]. Conhecer a interrelação entre as características microestruturais de filmes finos de

titanato e os parâmetros de síntese é de suma importância para avaliar e desenvolver a capacidade dessas estruturas serem aplicadas tecnologicamente, a partir de suas propriedades elétricas e ópticas. É nesse contexto que se insere esta dissertação de mestrado.

Este trabalho de pesquisa foi estruturado e organizado apresentando inicialmente um capítulo introdutório, seguido dos objetivos e das limitações do trabalho de pesquisa realizado. Subsequentemente, são apresentados, em capítulo exclusivo, os materiais e métodos experimentais adotados para a produção das soluções de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, processadas via sol-gel, e depositadas na forma de filmes sobre substratos de PMMA, tratadas termicamente a baixa temperatura. Na sequência são apresentados os resultados obtidos seguidos de suas discussões. Para finalizar o texto principal, é apresentado um capítulo contendo as conclusões do trabalho realizado, bem como as sugestões para trabalhos futuros. Ao final, são listadas as referências utilizadas no estudo realizado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é investigar a obtenção de filmes finos e pós de titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3) e titanato de bário e chumbo (Ba,PbTiO_3) por *sol-gel* polimérico / *spin coating*, tratados termicamente a uma baixa temperatura, e caracterizá-los quanto a sua microestrutura, propriedades ópticas e elétricas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo proposto, será necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- i. Sintetizar via método *sol-gel* polimérico as perovskitas titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3) e titanato de bário e chumbo (Ba,PbTiO_3);
- ii. Obter filmes finos de BaTiO_3 , PbTiO_3 , e (Ba,PbTiO_3) depositados pela técnica *spin coating* em substratos de polimetilmetacrilato (PMMA);
- iii. Caracterizar os pós de BaTiO_3 , PbTiO_3 , (Ba,PbTiO_3) tratados termicamente quanto ao comportamento térmico (géis), microestrutura e composição química;
- iv. Caracterizar os filmes finos obtidos e tratados termicamente, quanto a sua microestrutura, propriedades ópticas e elétricas em função do número de camadas depositadas (1, 2 ou 3).

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho, devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

i. Durante o processo de obtenção, assim como na caracterização das amostras, não foi controlados fatores ambientais como temperatura, pressão e umidade atmosférica;

ii. O tratamento térmico dos filmes finos e pós cerâmicos foram realizados em um forno elétrico do tipo mufla maleta. A reprodução do tratamento térmico em fornos com geometria diferentes, ou processos de aquecimento diferentes, poder levar a outros resultados;

iii. A deposição dos sóis para a formação dos filmes finos ocorreu em substratos de PMMA (18x18mm²). A reprodutibilidade, quanto à homogeneidade dos filmes finos de BaTiO₃, PbTiO₃ e (Ba,Pb)TiO₃, em substratos maiores poder levar a resultados diferentes.

iv. A viscosidade, pH do sol, e a velocidade de rotação aplicada no *spin-coating* foram consideradas invariantes.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 PEROVSKITAS

A estrutura perovskita é uma das mais identificadas entre os minerais encontrados na natureza [19]. Alguns exemplos dessa classe são os titanatos (CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 e BaTiO_3), os zirconatos (SrZrO_3 , CaZrO_3), entre outros.

As perovskitas ficaram bem conhecidas nas últimas décadas na área de materiais devido a uma diversidade de fenômenos e propriedades, que apresentam, tais como piezeletricidade, piroeletricidade, supercondutividade, altas constantes dielétricas, altas permissividades, propriedades óticas, eletro-ópticas, bem como, mais recentemente, propriedades multiferróicas, isto é, possuem simultaneamente ferroeletricidade e ferromagnetismo [20, 21].

As estruturas cristalinas das perovskitas são caracterizadas em dois tipos: óxidos ternários do tipo ABO_3 , (onde A e B são cátions denominados elementos modificadores e formadores de rede) e óxidos complexos do tipo $\text{A}(\text{B}'^{1/3}\text{B}''^{2/3})\text{O}_3$, (onde B' e B'' são dois cátions diferentes e podem ter diferentes estados de oxidação) [22]. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo ideal à do tipo cúbica com arranjo de empacotamento compacto. A perovskita do tipo ABO_3 apresenta uma estrutura cristalina cúbica. Os íons que fazem parte desta composição são os cátions metálicos (A, B) e o ânion não-metálico (O). O maior íon é representado pelo cátion A e localiza-se na parte central do cubo, ocupando assim o sítio octaédrico com número de coordenação 12. O cátion B localiza-se nos oito vértices do cubo e se situa no sítio octaédrico com número de coordenação 6. Os ânions (O) localizam-se entre os vértices do cubo [18, 23].

A Figura 4.1 apresenta a estrutura cristalina (ABO_3) com o cátion A ou B na origem da célula unitária. Em temperaturas ambientes, materiais com estrutura perovskitas não apresentam simetria cúbica ideal. Aparecem com frequência com estruturas distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas [24, 25].

As características físicas desta classe de materiais são inúmeras e variam desde baixa condutividade elétrica até semicondutividade; transições de fase isolante para condutora em função da temperatura; condutividade elétrica

semelhante à de metais e supercondutores, propriedade de magnetorresistência gigante (alteração da resistência elétrica num material devido à aplicação de um campo magnético); entre outras. Devido às suas inúmeras características, esses materiais possuem uma ampla aplicação tecnológica, por exemplo, em dispositivos eletrônicos e ópticos [26, 27]. A Tabela 4.1 apresenta alguns tipos de perovskitas e suas principais propriedades e algumas aplicações de interesse tecnológico em eletrônica [28, 29].

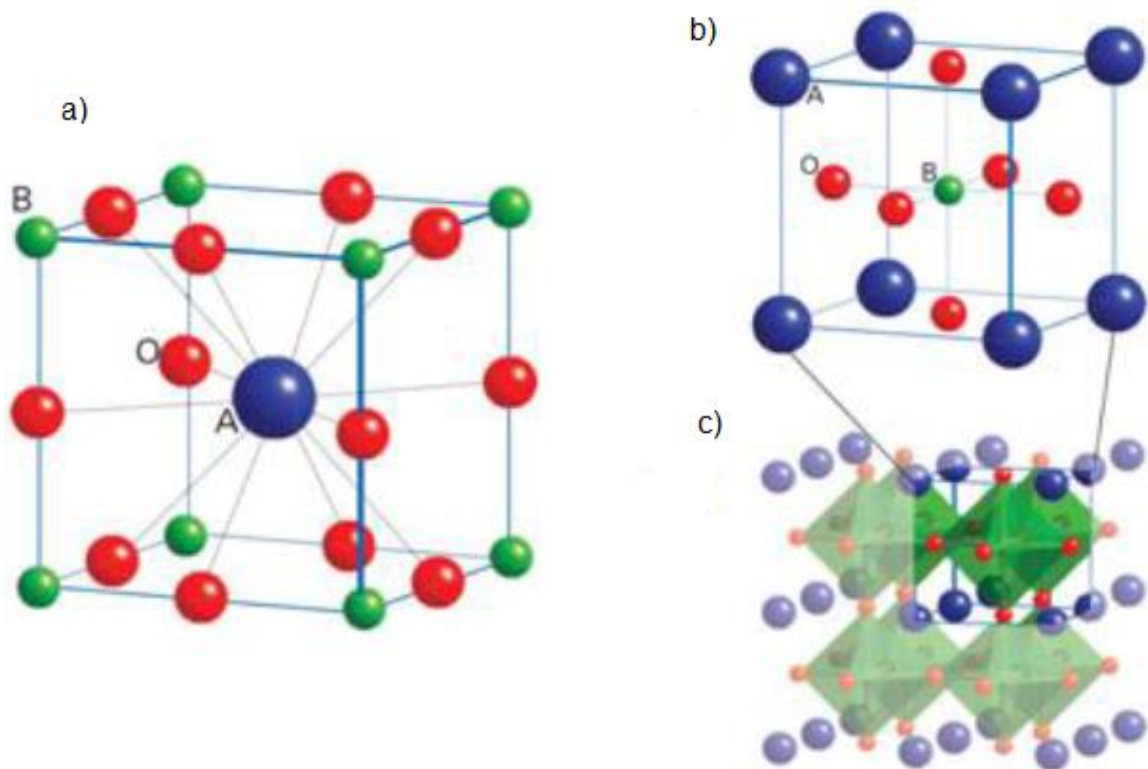


Figura 4.1. Estrutura perovskita ideal ABO_3 de diferentes vistas da célula unitária, enfatizando a coordenação 12 do cátion A (a); destaque para a coordenação 6 do cátion B (b) e representação poliédrica, destacando os octaedros BO_6 (c) [22].

Embora poucos compostos possuem a estrutura cúbica ideal, muitos óxidos têm variantes ligeiramente distorcidas com menor simetria (e.g., hexagonal e ortorrômbica). Existem vários tipos de distorções na estrutura perovskita que têm uma ligação fortemente com as propriedades, em particular, as ferromagnéticas e ferroelétricas [30]. Essas distorções para a ferroeletricidade de associada à falta de simetria são muito importantes, pois pequenos deslocamentos geram uma polarização espontânea que resulta em um dipolo elétrico permanente. Para as

distorções na estrutura cristalina do BaTiO_3 , os íons de Ba^{2+} estão localizados nos vértices da célula unitária que apresenta simetria tetragonal na fase ferroelétrica. O momento de dipolo resulta no deslocamento relativo dos íons O^{2-} e Ti^{4+} de suas posições simétricas [31].

Tabela 4.1. Tipos de perovskitas e algumas aplicações do material

Material	Propriedade	Aplicação
BaTiO_3	Dielétrica	Capacitores, sensores.
$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$	Piroelétrica	Sensor piroelétrico.
PbTiO_3	Piroelétrica Piezelétrica	Sensor piroelétrico, Transdutor acústico.
$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$	Dielétrica Piroelétrica Piezelétrica Eletro-ótica	Memória não volátil, Sensor piroelétrico, Dispositivo de ondas Acústicas Superficiais, Substratos, Guia de ondas.
$(\text{Pb,Lu})\text{ZrTiO}_3$	Piroelétrica Eletro-ótica	Sensor piroelétrico, Guia de ondas, Visor de memória óptica.
LiNbO_3	Piezelétrica	Sensor piroelétrico, Dispositivo de ondas Acústicas Superficiais.
$(\text{LiNbO}_3/\text{Ti})$	Eletro-ótica	Guia de ondas, Geração de segundo harmônico, Modulador ótico.
$\text{K}(\text{Ta,Nb})\text{O}_3$	Piroelétrica Eletro-ótica	Sensor piroelétrico Guia de ondas, Duplicador de frequência.
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	Dielétrica	Memórias, Capacitores.
CaTiO_3	Dielétrica	Sensores sensíveis à temperatura, resistores.
KNbO_3	Eletro-ótica	Guias de onda
$(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$	Dielétrico	Memória

As propriedades das perovskitas podem ser modificadas a partir do surgimento de defeitos estruturais na rede cristalina. Os defeitos estruturais podem ser classificados em sítios da rede vagos (as chamadas vacâncias), íons localizados

em sítios normalmente desocupados (íons intersticiais) e íons estranhos presentes como impurezas ou dopantes, cujas cargas são diferentes das esperadas para balancear a estequiometria global [32].

4.1.1 Titanato de bário (BaTiO_3)

O titanato de bário (BaTiO_3) é um material que apresenta inúmeras propriedades, tais como a polarização espontânea, alto valor de constante dielétrica e fotoluminescência, sendo essas propriedades fortemente influenciadas pelo método de síntese [33, 34]. Pelos altos valores de constante dielétrica, o BaTiO_3 se tornou um dos materiais ferroelétricos mais estudados, tendo como principais aplicações o emprego na fabricação de capacitores, transdutores, dispositivos eletro-ópticos [35, 36]. A maioria dos materiais denominados ferroelétricos tem como característica principal a mudança estrutural de fase em temperaturas mais baixas, onde predomina o caráter ferroelétrico. Já em temperaturas mais elevadas, o material apresenta uma fase característica paraelétrica [37], onde o material assume uma estrutura cúbica e seu comportamento ferroelétrico deixa de existir.

Destaca-se a morfologia estrutural do titanato de bário que é constituída de uma ampla quantidade de íons bário, o que gera um aumento da área da célula cúbica de face centrada. Em uma célula unitária de BaTiO_3 , cada íon bário localizado nos vértices da célula unitária contribuem com 1/8 de seu volume, já os íons de oxigênio, localizados no centro de cada face contribuem para a formação da célula com 1/2 de seu volume, o que leva então a que a célula unitária de BaTiO_3 apresente no total o volume em íons correspondente a 1 íon de bário, 3 íon de oxigênio e 1 de titânio.

A Figura 4.2 apresenta a célula unitária tetragonal do titanato de bário (BaTiO_3), que se transforma em estrutura cúbica perovskita a 120 °C. Abaixo de 120 °C, ocorre uma transformação sucessiva para três fases, onde, primeiramente é tetragonal, depois ortorrômbica em torno de 5 °C [38]. Na Figura 4.3, está representado um esquema ilustrativo da célula unitária do titanato de bário (BaTiO_3) na simetria cúbica e tetragonal.

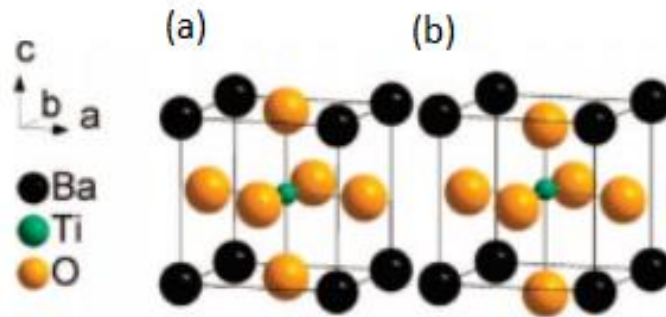


Figura 4.2. Célula unitária do BaTiO₃, tanto na estrutura (a) cúbica quanto na estrutura (b) tetragonal [39].

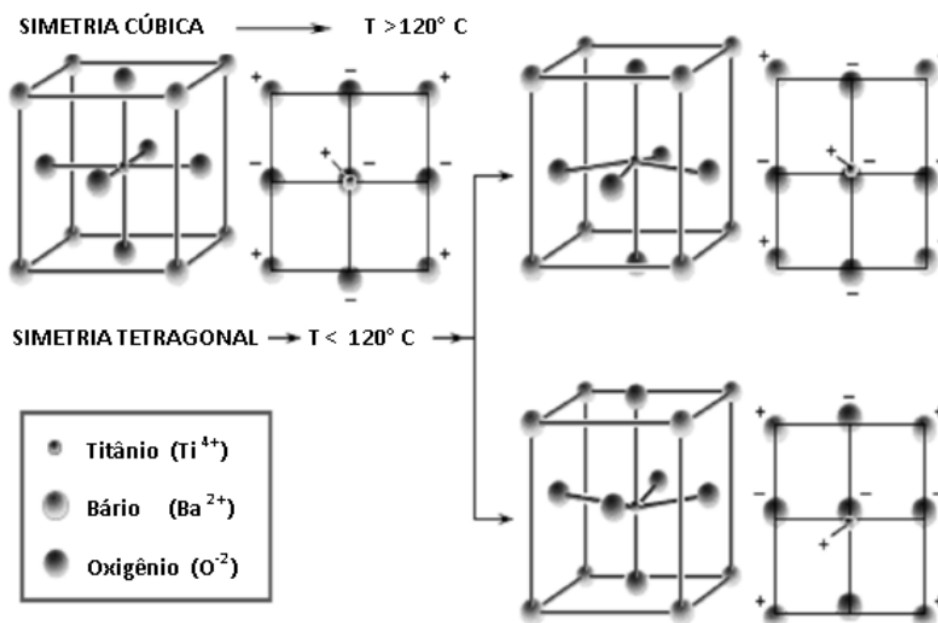


Figura 4.3. Representação esquemática do BaTiO₃ na sua fase cúbica acima da temperatura de Curie (T_0) e na forma tetragonal abaixo da temperatura de Curie [34, 40].

Uma das características importantes do titanato de bário é que sua constante dielétrica é fortemente dependente da temperatura. Altos valores dessa propriedade permitem a obtenção de elevada capacitância em capacitores de dimensões reduzidas. Esta dependência com a temperatura e outras propriedades pode ser modificada mantendo as características ferroelétricas. Uma das modificações seria trocar íons de Ba²⁺ por íons de Pb²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ e Cd²⁺ na estrutura do titanato [41].

Importante considerar ainda as propriedades ópticas do titanato de bário. Amostras de BaTiO₃ puras quando excitadas por uma radiação superior à energia de *gap*, geram uma grande faixa luminescente em baixas temperaturas. Os espectros

eletromagnéticos obtidos são compostos por várias cores, onde cada cor está associada a um tipo diferente de transição eletrônica que está acontecendo na estrutura do material [42].

O titanato de bário apresenta elevados valores de transmitância na região do visível, na faixa de comprimento de onda (380 – 760 nm), tornando-se assim um candidato para várias aplicações, tais como, espelhos dielétricos no campo eletro-óptico. Durante a última década, muitas tentativas estão sendo feitas para preparar filmes finos de BaTiO₃ com essas características [43].

4.1.2 Titanato de chumbo (PbTiO₃)

O titanato de chumbo (PbTiO₃) é um dos óxidos mais importantes dos materiais com estrutura perovskita em função das suas propriedades dielétricas, piezoelétricas [44], ferroelétricas [45], e ópticas [46]. Essas diferentes propriedades conferem a esse material diferentes aplicações industriais, tais como sensores de pressão, memórias e dispositivos eletrônicos [47-49].

O PbTiO₃ apresenta uma transição de fase cúbica para tetragonal ao atingir a temperatura de Curie (T_0), deixando então de apresentar características de ferroeletricidade para se tornar paraelétrico. A temperatura de Curie (T_0) para o titanato de chumbo (PbTiO₃) fica em torno de 490°C [50, 51]. A Figura 4.4 apresenta a célula unitária tetragonal do PbTiO₃ em uma temperatura inferior a (T_0) do material.

Para ambas as fases de PbTiO₃, a célula unitária é definida por um átomo de titânio no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio localizados nos centros da face do cubo, com átomos de chumbo situado nos vértices. Deslocamentos atômicos ocasionam uma perda de um centro de simetria na célula unitária, fazendo com que haja um momento de dipolo nesta célula, originando assim uma polarização [52, 53].

O PbTiO₃ pode ser obtido na forma de pó ou filmes finos, para isto tem sido utilizado diferentes métodos que envolvem reações no estado sólido até síntese químicas, como por exemplo, o método *sol-gel*, método de precursores poliméricos, hidrotermal, dentre outros [54-56].

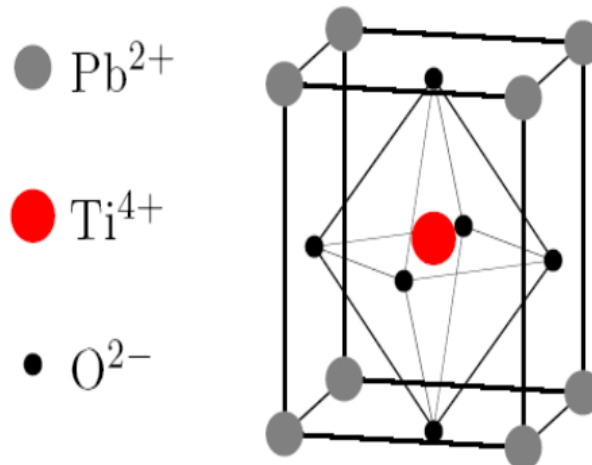


Figura 4.4. Célula unitária tetragonal do PbTiO_3 em temperatura inferior a temperatura de Curie (T_0) [48, 51].

Grande atenção tem se dado no campo óptico para a produção de filmes de PbTiO_3 e também com a inserção do Pb, originando outros compostos, tais como, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ (PLT), $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) [57] e $(\text{Ba},\text{Pb})\text{TiO}_3$ [9]. Esses materiais podem apresentar grandes coeficientes eletro-ópticos, tornando-os promissores candidatos para aplicações em dispositivos de guia de onda ópticos, por exemplo [57].

4.2 FILMES FINOS

Filmes finos são formados pela condensação (solidificação) de átomos que inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados *núcleos*, espalhados sobre a superfície do substrato. As forças de atração eletrostáticas são responsáveis pela fixação dos átomos à superfície. A este mecanismo de fixação denomina-se adsorção química onde ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada. Os átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos. Esse processo é chamado de *nucleação*. À medida que mais átomos interagem entre si, há um crescimento dos núcleos formados. Quando ocorre o contato entre núcleos, ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua formando canais e buracos de substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo [58].

Os filmes finos podem ser classificados em nanométricos, micrométricos e milimétricos, referindo-se às faixas de 0,1-100 nm, 0,1-100 μm e 0,1-100 mm, respectivamente [59].

O uso de revestimentos superficiais com capacidade de modificar propriedades específicas de determinados materiais vem se intensificando nas últimas décadas. A finalidade de aplicação destes revestimentos na forma de filmes pode variar desde aumento de dureza, maior proteção frente ataques corrosivos, maior resistência ao desgaste mecânico, entre outros [60, 61].

A partir da década de 1980, iniciou-se o estudo de filmes finos cerâmicos devido à crescente necessidade de miniaturização de dispositivos de alta tecnologia. Dentre as vantagens apresentadas por esses materiais, estão o menor tamanho, menor peso, fácil integração à tecnologia do circuito integrado, baixa voltagem de operação, alta velocidade de resposta e a possibilidade de fabricação de estruturas em nível microscópico [62]. Dentre os filmes finos cerâmicos, pode-se citar as cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita como objeto de pesquisa devido as suas aplicações potenciais em capacitores, memórias, óptica não-linear, entre outras [63].

4.2.1 Técnicas de deposição de filmes finos

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes finos, que podem ser classificadas de acordo com a fase do meio contendo seu precursor. Na Figura 4.5, estão relacionadas algumas técnicas de deposição de filmes a partir de precursores em fase sólida, líquida e gasosa [64].

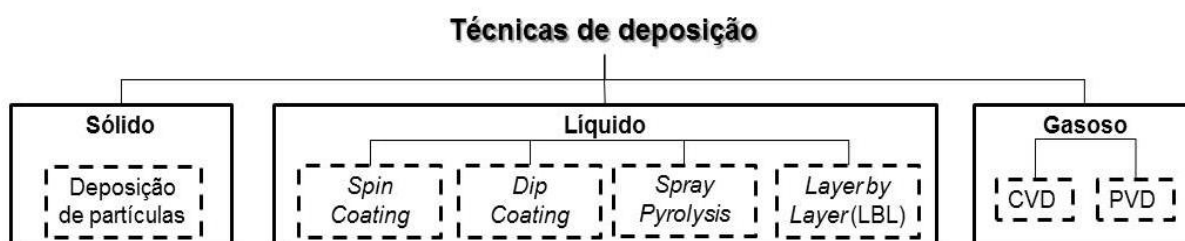


Figura 4.5. Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos [65].

Nos processos gasosos, tem-se os métodos *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*) e *PVD* (*Physical Vapor Deposition*) para obtenção de filmes finos. No processo *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*), o filme é formado por meio de reações químicas entre gases reagentes (precursores). O substrato é exposto a um ou mais gases precursores, que são injetados em uma câmara. São igualmente formados subprodutos indesejados, os quais são removidos por intermédio de fluxo de gás durante o processo [64]. Grandes áreas podem ser revestidas, o processo e a espessura do filme podem ser controlados basicamente pelo tempo de deposição.

O processo de deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition - PVD*) é uma técnica de deposição no qual o material a ser depositado é vaporizado a partir de uma fonte sólida ou líquida, sob a forma de átomos ou moléculas e transportado sob a forma de um vapor através de vácuo, baixa pressão ou plasma para o substrato onde se condensa. Por este processo, pode se obter filmes com espessuras manométricas [66]. Dentre as principais técnicas para se obter recobrimentos por *PVD*, a evaporação térmica (aquecimento de um material até que forme um vapor que condense sobre um substrato e, assim, forme um recobrimento) e *sputtering* (geração elétrica de um plasma entre as espécies do recobrimento e o substrato) [67].

Nos processos líquidos de obtenção de filmes finos, tem-se as técnicas de *spray-pirólise*, *dip-coating*, *layer by layer (LbL)* e *spin-coating*.

A técnica de deposição de filmes finos por *spray-pirólise* faz incidir um *spray* de uma solução aquosa contendo sais (cátions) solúveis com átomos do composto desejado, sobre um substrato previamente aquecido. No substrato, irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme. É uma técnica considerada simples e de baixo custo de energia e é empregada para recobrir grandes áreas superficiais [68].

A deposição dos filmes finos pela técnica *dip-coating* ocorre pelo mergulho do substrato na solução precursor, onde fica imerso por um tempo pré-determinado e posteriormente removido verticalmente do mergulho com uma velocidade constante. A espessura do filme é determinada pela viscosidade, densidade da solução, e pela velocidade de retirada do substrato da solução precursora. Diferentes autores

reportam que os defeitos comuns a partir dessa técnica é o aparecimento de furos, vazios, variações na espessura e superfícies onduladas [69].

A técnica *LbL* (*layer by layer*) consiste na imersão de um substrato sólido (geralmente com certo desequilíbrio de cargas em sua superfície) por um determinado intervalo de tempo numa solução aquosa, contendo o material a ser depositado. A carga deste material deve ser contrária à do substrato para que ocorra adsorção por atração eletrostática. Posteriormente, o conjunto (substrato mais monocamada) é lavado a fim de eliminar o excesso de material. Em seguida, o conjunto é seco (ar comprimido, nitrogênio) e então imerso numa solução contendo outro material, agora de carga contrária à do material inicialmente depositado, formando assim os filmes ultrafinos compostos por bicamadas moleculares catiônicas e aniônicas, alternadamente adsorvidas. O novo conjunto substrato + bicamada é lavado e seco novamente. A técnica *LbL* tem como vantagens a simplicidade dos materiais envolvidos para a formação de multicamadas. O substrato pode ser de qualquer geometria e o solvente comumente empregado é a água [70].

Outro método de obtenção de filmes finos em superfícies via sol-gel é o método *spin coating*. Esse método consiste em depositar gotas de uma solução sobre um substrato em movimento de rotação. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados com o contato com a umidade do ar ambiente [71].

4.2.1.1 *Spin Coating*

A técnica de deposição por *spin coating* apresenta características importantes para a produção de filmes finos, como alta taxa de deposição, homogeneidade em espessura e estequiometria para áreas de tamanho razoável, obtenção de nanoestrutura e baixo custo [72]. A técnica é simples e depende de equipamento de baixo custo (*spin coater*), consiste em um método de revestimento por rotação amplamente utilizada para depositar filmes finos sobre substratos planos. Essa técnica consiste em adicionar uma quantidade pré-definida de uma solução precursora sobre o centro de um substrato, o qual é submetido a uma força centrífuga de modo a espalhar essa solução formando um fino revestimento sobre o substrato [73, 74]. A velocidade em que o sistema é submetido influencia na camada

de precursor sobre o substrato, ou seja, quanto maior for a velocidade angular, mais fina vai ser a camada do filme. A espessura do filme também depende da viscosidade da solução precursora [75]. A Figura 4.6 mostra a representação do processo de obtenção dos filmes finos a partir da técnica *spin coating*.

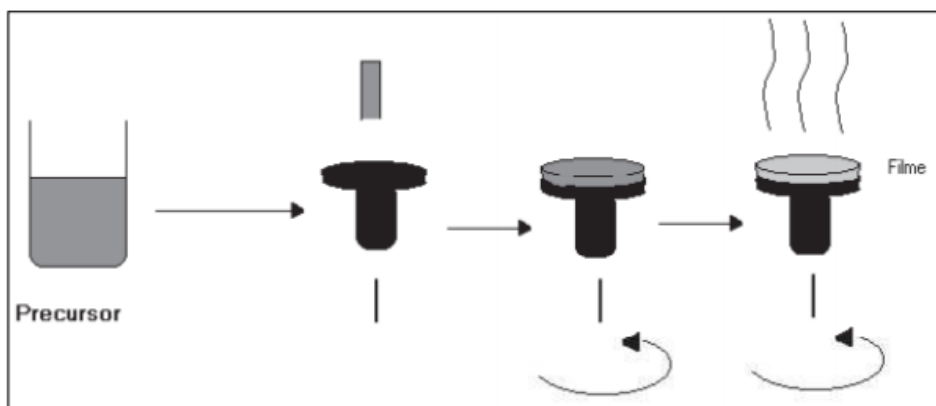


Figura 4.6. Representação do processo de obtenção dos filmes finos a partir da técnica *spin coating* [59, 76].

Dentre as principais vantagens apresentadas por esta técnica de deposição, destacam-se a facilidade na implementação e utilização do equipamento [77] e também a facilidade de controle dos parâmetros como velocidade de rotação, tempo ou viscosidade da resina. Esses parâmetros influenciam na espessura e, em alguns casos, na estrutura do filme [72].

4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE

Diversos são as técnicas para a síntese de perovskitas (ABO_3). Dentre os diferentes métodos, pode-se citar os mais utilizados para a produção de filmes finos: o método *Pechini* e o método *sol-gel*, foco do presente trabalho.

O método *Pechini* é fundamentado na formação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente [31, 78, 79]. Consiste na formação de um quelato entre um ácido carboxílico (ex. ácido cítrico) e o cátion metálico, com a adição de um poliálcool (etilenoglicol) para a formação de um poliéster resultante da esterificação entre um ácido e o etilenoglicol [31, 80, 81].

Entre as vantagens para a implementação desse método visando à obtenção de filmes finos está seu baixo custo de implementação, além de não necessitar de atmosfera especial. No entanto, algumas desvantagens desse processo são a baixa homogeneidade quando mais de uma espécie é precipitada, e a dificuldade de obtenção de um material composto com dopantes em baixas concentrações [82].

Outro método de obtenção de pós e filmes finos de óxidos perovskitas (ABO_3) é o método *sol-gel*. Este método de síntese é muito empregado atualmente na produção de materiais com microestrutura e/ou morfologia em escala nanométrica, começou a ser utilizado em meados do século XIX, com maior frequência a partir da metade do século XX [83].

4.3.1 Método Sol-Gel

O método *sol-gel* pode ser descrito como um processo químico utilizado para sintetizar óxidos inorgânicos por meio da preparação de um sol (sistema coloidal no qual o meio de dispersão é um líquido) [84], seguida de gelificação (formação do gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares do sol) que forma uma estrutura tridimensional interconectada a qual imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [85, 86]. Quando a fase líquida é removida por meio de secagem a pressão atmosférica, o gel úmido converte-se em um xerogel; e, quando a fase líquida é removida acima de uma pressão crítica, converte-se em um aerogel [82].

No método do tipo *sol-gel* polimérico, os óxidos que darão origem às perovskitas são formados a partir de géis poliméricos. Após a escolha dos precursores poliméricos, o método *sol-gel* segue com as partículas cristalinas obtidas por reações de polimerização baseada na hidrólise e condensação desses precursores. Estas reações podem ser realizadas em temperaturas mais baixas, como por exemplo, em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) [51, 87]. O gel é formado pela interação entre as cadeias poliméricas, resultantes da polimerização dos precursores. A decomposição do precursor leva à formação de partículas, geralmente de um sólido intermediário, formando um sol [88]. A etapa seguinte é a da gelificação, no qual se tem a formação do *gel* pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares do sol. Na etapa de gelificação, pode-se fazer a moldagem do gel em estruturas próximas à forma final do produto.

É um dos métodos de síntese mais utilizados para a síntese de titanatos. Os precursores utilizados para a síntese *sol-gel* podem ser soluções aquosas de sais inorgânicos ou solução de alcóxidos, acetatos, lactatos e oxalatos, entre outros. Alguns critérios de seleção devem ser adotados, como por exemplo, a solubilidade. Os precursores devem ser solúveis em solventes orgânicos e também devem ser facilmente convertidos para o produto de interesse por meio da hidrólise, ou por meios alternativos como reação química ou decomposição térmica ou oxidativa [51, 89, 90]. Na Figura 4.7, estão representadas as etapas do processo *sol-gel*.

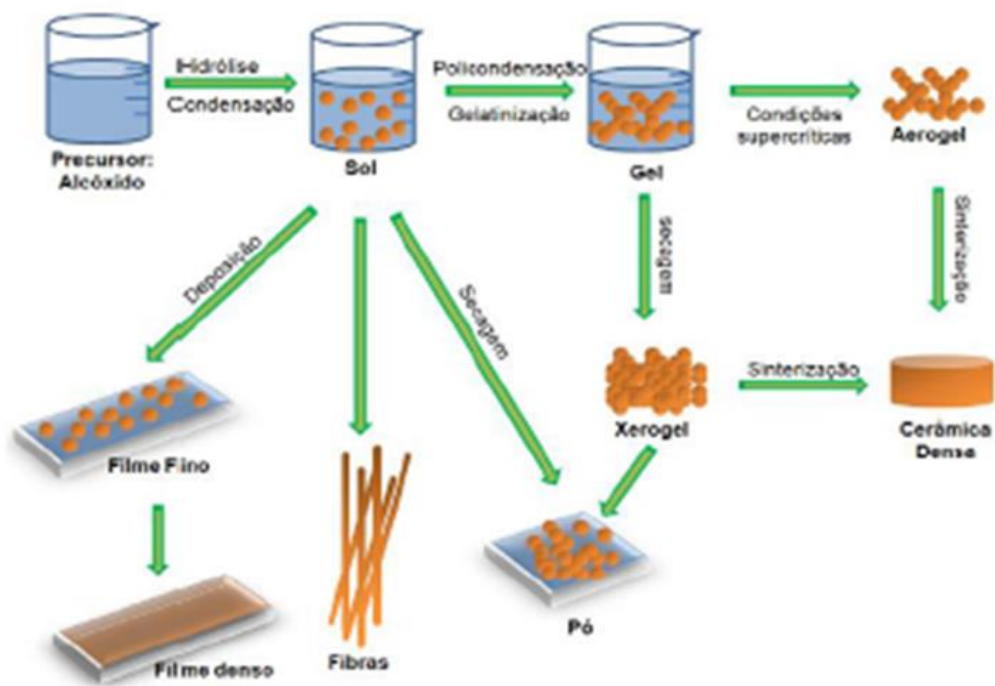


Figura 4.7. Esquema ilustrativo do processo sol-gel [51, 91].

4.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

A caracterização óptica de filmes finos compreende a avaliação de alguns parâmetros, tais como: a curva de dispersão real $n(\lambda)$, imaginária $k(\lambda)$ e *gap* óptico.

4.4.1 Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k)

O índice de refração real é uma quantidade adimensional definida como a razão entre a velocidade da luz no vácuo, c , e a velocidade da luz no meio de interesse, c_v [92, 93].

A Figura 4.8 ilustra o comportamento de um feixe de luz de comprimento de onda λ (incidência oblíqua) ao encontrar uma interface separando dois meios com índices de refração distintos. Usualmente, parte da luz é refletida de volta para o primeiro meio no mesmo ângulo de incidência, e parte é transmitida para o segundo meio.

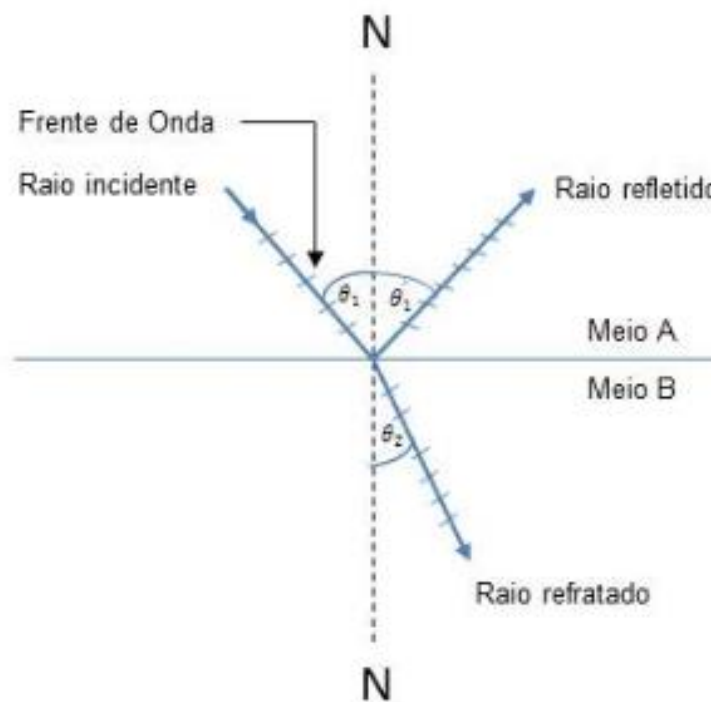


Figura 4.8. Comportamento da luz ao atingir uma superfície transparente (sem absorção) [94] adaptado pelo autor (2015).

No desenho, a partir do raio incidente, consegue-se determinar três ângulos em relação à normal, dos raios de luz que permanecem no mesmo plano, que são: o ângulo de incidência (θ_1), ângulo de reflexão (θ_1') e o ângulo de refração (θ_2) [94]. E desses ângulos pode-se relacionar as duas leis que determinam a reflexão e a refração de luz em interfaces:

Na Lei da Reflexão, os raios incidente e refletido possuem o mesmo ângulo com respeito à normal: $\theta'_1 = \theta_1$. Já a Lei da Refração, há uma relação entre o ângulo do raio incidente e o refratado, a chamada *Lei de Snell*:

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

O índice de refração real (n) é válido para materiais transparentes nos comprimentos de onda da luz incidente para o qual se define o índice, mas não considera efeitos de espalhamento e absorção de luz no material [95].

Em materiais que apresentam espalhamento e/ou absorção de luz, agrega-se à parte real do índice de refração um termo imaginário adimensional chamado coeficiente de extinção (k) que conterà as informações a respeito das propriedades de espalhamento e absorção do material. As propriedades ópticas de um material mudam ou afetam as características da propagação luz que passa através do mesmo, modificando sua direção e/ou intensidade. O índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) são duas das principais propriedades ópticas. Particularmente na perda de intensidade por absorção, o coeficiente de extinção está relacionado com o coeficiente de absorção do material (α) [96, 97], o qual é calculado a partir da intensidade de radiação transmitida ou não absorvida (I_t), intensidade de radiação incidente não refletida (I_0) e a espessura do filme (h).

$$\alpha = - \frac{1}{h} \ln \frac{I_t}{I_0} \quad \text{Equação 4.2}$$

A escolha do parâmetro (k) ou (α) depende da informação que se deseja obter. Um exemplo a ser citado, é que normalmente se utiliza o coeficiente de absorção para a determinação do *band-gap* de um determinado tipo de material [97, 98].

4.4.2 Interferência da luz em Filmes finos

Considerando filmes finos homogêneos e isotrópicos (espessura de algumas centenas de nanômetros) depositados sobre um substrato dielétrico (meio semi-infinito) e ambos imersos em um meio transparente, isotrópico e homogêneo, as constates ópticas são obtidas por meio da relação entre as duas interfaces, separando-se os três meios envolvidos (n_0 -ar; n_1 -filme fino e n_2 -substrato) [99].

Na Figura 4.9, está representada as primeiras reflexões e refrações da luz nesse sistema óptico (as ondas são representadas em termos de raios na figura). O total de luz refletida é dado pela soma de todas as ondas refletidas pelas interfaces, assim como o total de luz transmitida é dado pela soma de todas as ondas refratadas [99].

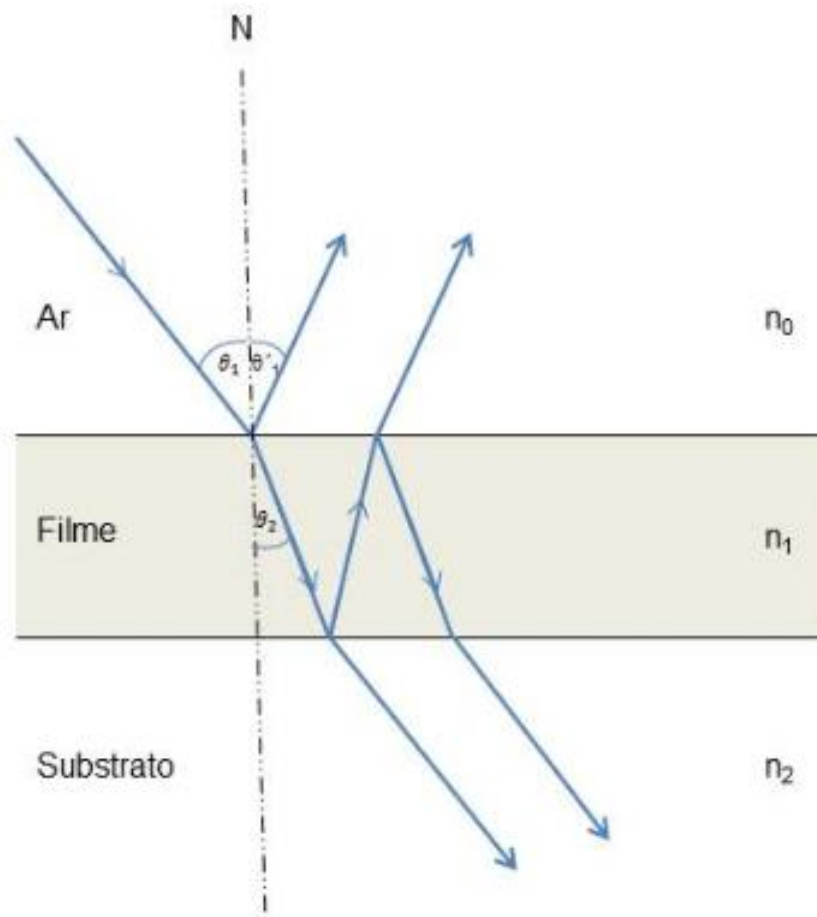


Figura 4.9. Reflexão e refração da luz para o caso de duas interfaces e os ângulo de incidência (θ_1), ângulo de reflexão (θ_1') e o ângulo de refração (θ_2) [92] adaptado pelo autor (2015).

Duas ondas principais de luz são refletidas pelo filme fino, que possui uma espessura uniforme (d), uma pela superfície superior e a outra pela superfície inferior, depois da onda refratada ter-se propagado através do filme. Destaca-se que as ondas refletidas e refratadas pelo filme são paralelas. Quando estas ondas distintas se sobrepõem em um ponto do espaço, a intensidade da onda resultante naquele ponto pode ser maior ou menor que a intensidade das ondas individuais. Esse efeito é chamado de interferência. A interferência pode ser tanto construtiva,

quando a resultante da intensidade é maior que as intensidades individuais, quanto destrutiva, quando a resultante de intensidade é menor que as intensidades individuais. A interferência é construtiva ou destrutiva dependendo da fase relativa entre as duas ondas [94]. Para determinar se as ondas refletidas interferem de forma construtiva ou destrutivamente, assume-se que:

- Uma onda eletromagnética propaga-se através de um meio cujo índice de refração é (n_1) em direção a um meio cujo índice de refração é (n_2) sofre uma mudança de fase de π (equivalente a $\lambda/2$ em caminho óptico) na reflexão quando $n_2 > n_1$. Não ocorre mudança de fase na onda refletida se $n_2 < n_1$;
- O comprimento da onda é função do índice de refração $\lambda_n = \frac{\lambda}{n}$

Onde λ (comprimento de onda da luz do vácuo).

Em geral a condição para a interferência construtiva em filmes finos é:

$$2nd + CO_R = \begin{cases} m\lambda & \text{(Construtiva)} \\ \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda & \text{(Destrutiva)} \end{cases} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde CO_R é o acréscimo em caminho óptico causado pela reflexão nas interfaces e $m = 0, 1, 2, \dots$

4.4.3 Transmitância

4.4.3.1 Curvas Envoltórias

A técnica de Curvas Envoltórias (*Envelope Method*) caracteriza filmes finos por meio da medição da transmitância especular de luz que atravessa o conjunto filme-substrato, em função do comprimento de onda. Na Figura 4.10, estão representadas as transmissões e reflexões internas que ocorrem quando um feixe de luz atravessa as três interfaces que separam os meios com índices de refração diferentes (filme fino sobre um substrato). As constantes R_1 e T_1 são respectivamente a refletividade e transmissividade da luz ao atravessar o filme (sentido $n_0 \rightarrow n_1 \rightarrow n_2$), R_2 e T_2 são respectivamente a refletividade e transmissividade da luz ao atravessar o filme (sentido $n_2 \rightarrow n_1 \rightarrow n_0$), e R_s e T_s são respectivamente a refletividade e transmissividade da luz ao atravessar o substrato [99].

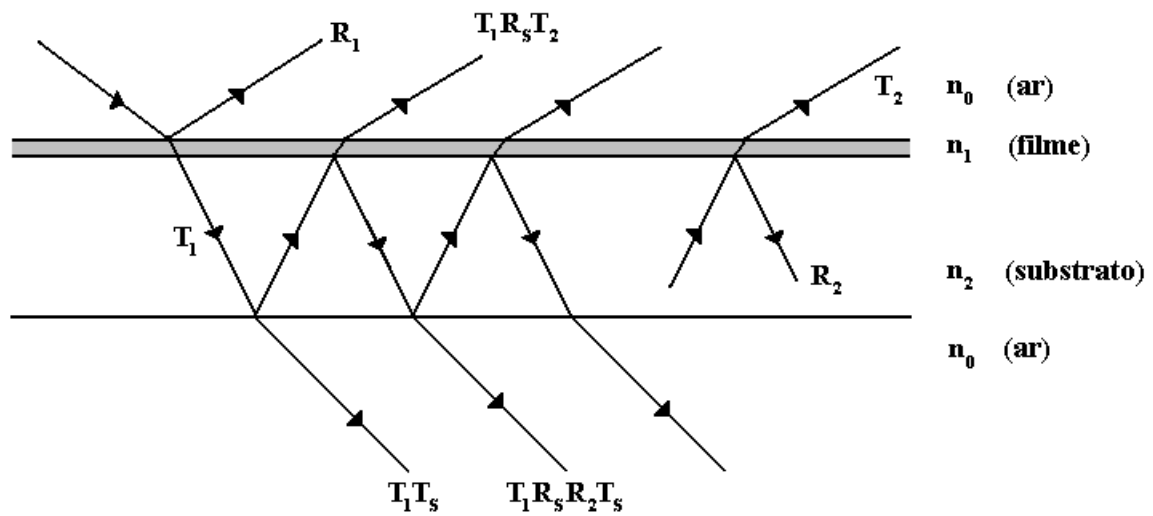


Figura 4.10. Representação de algumas das sucessivas reflexões e refrações do feixe de luz ao atravessar o conjunto filme-substrato [99].

A transmissividade total de luz é dada pela soma de todos os feixes que atravessam a amostra; sendo assim, tem-se como resultado desta soma, uma série infinita com a seguinte forma:

$$T = T_1 T_s [1 + (R_s R_2) + (R_s R_2)^2 + (R_s R_2)^3 + \dots] \quad \text{Equação 4.4}$$

Esta série é aproximada pela seguinte relação:

$$T = \frac{T_1 T_s}{1 - R_s R_2} \quad \text{Equação 4.5}$$

Onde T_1 é a transmissividade do sistema ar-filme-substrato, R_2 é a refletividade do sistema substrato-filme-ar, T_s é a transmissividade da interface substrato-ar e R_s é a refletividade da interface substrato-ar [99].

4.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

4.5.1 Teoria de bandas em sólidos

Em um cristal, há um grande número de átomos ligados, formando uma rede, onde os elétrons são influenciados por um determinado número de núcleos adjacentes e os níveis de energia dos átomos transformam-se em bandas de energia permitidas. Esta aproximação aos níveis de energia nos sólidos é muitas vezes conhecida por teoria das bandas, e ela explica como ocorre a condução elétrica em materiais sólidos.

As bandas de energias nos sólidos são formadas por níveis de energia com espaçamento que pode ser considerado contínuo, no qual os elétrons podem ocupar. Cada banda representa um grande número de estados quânticos permitidos, e entre as bandas existem algumas denominadas proibidas [100]. Nesta região onde não existem estados disponíveis, isto é, uma região de energia onde não é possível encontrar elétrons, é denominada de *gap* de energia [101-103]. Pode-se então definir qualquer tipo de sólido, em temperatura zero absoluto, com relação à largura energética do *gap*, e também em relação à ocupação das bandas de energia. No material puro, a banda de energia mais alta que está completamente preenchida com elétrons é chamada de “banda de valência” e a banda vazia ou parcialmente preenchida imediatamente acima da banda de valência, é conhecida como “banda de condução” [103].

O conceito de bandas de energia é particularmente importante para classificar os materiais em condutores, semicondutores e isolantes.

Os materiais metálicos são conhecidos pela boa condutividade elétrica, pois apresentam uma abundância de estados eletrônicos disponíveis e requerem pouca energia para a transição do estado mais próximo [104]. A banda de maior energia que contém elétrons está parcialmente ocupada. Existem estados vagos acima da energia de *Fermi* de tal forma que se aplicado um campo elétrico, cada elétron nesta banda é capaz de aumentar a sua quantidade de movimento no sentido do campo elétrico aplicado e assim existirá uma corrente.

Para os materiais semicondutores existe uma banda totalmente preenchida para $T = 0K$ onde existe um pequeno *gap* de energia para a próxima banda, e certa quantidade de energia é necessária para que haja excitação e posterior “salto” de

um portador de carga da banda de valência para a banda de condução. Materiais com características semicondutoras possuem uma banda de energia proibida pequena o suficiente para que os elétrons excitados termicamente possam atravessá-la até certo ponto. Isso faz com que os elétrons possam ocupar a banda de condução fazendo com que se tenha estados vagos, ou lacunas, na banda de valência [94]. Já no caso dos isolantes, o valor do *gap* de energia é bastante elevado se comparado com o *gap* dos semicondutores, fazendo com que a energia necessária para que haja promoção de portadores de carga de uma banda para outra seja muito elevada [105].

4.5.2 Materiais dielétricos

Os materiais dielétricos, são materiais utilizados no confinamento da energia elétrica, seja para fins de segurança (isolação) como no armazenamento de energia. Ao contrário dos materiais condutores e semicondutores, os materiais isolantes na presença de um campo elétrico (E), ou tensão elétrica aplicada (V), provoca um deslocamento das cargas sem liberá-las dos átomos ou moléculas, cuja consequência é a formação de dipolos elétricos. Deste modo, quando um material isolante é submetido a um campo elétrico externo, ele sofre uma polarização (P). Os dielétricos podem ser divididos em duas grandes classes: os dielétricos apolares e polares ou dipolares [106]. Os dielétricos polares apresentam dipolos mesmo em ausência de um campo elétrico externo. Já os dielétricos não-polares possuem dipolos induzidos que podem aparecer como consequência da aplicação de um campo elétrico externo. Os dielétricos polares podem ser divididos em dois grupos principais, dielétricos lineares e não lineares [107].

- **Dielétricos Lineares:** aqueles que apresentam uma dependência linear de polarização com campo elétrico e, portanto, não possuem uma polarização espontânea macroscópica (P_s) ao retirar o campo elétrico aplicado;
- **Dielétricos Não-Lineares:** esses materiais apresentam uma dependência não linear entre polarização e o campo elétrico aplicado, podendo apresentar uma polarização espontânea mesmo após a retirada do campo elétrico. Nesse grupo, pode-se encontrar um subgrupo em que a direção da polarização espontânea é fortemente dependente da direção do campo elétrico aplicado, chamado de *materiais ferroelétricos* [107, 108].

4.5.2.1 Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos pertencem à classe de sistemas dielétricos polares não-lineares e são caracterizados por apresentar uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo, podendo ainda, ocorrer uma inversão na orientação da polarização devido à ação de um campo. Estes materiais apresentam propriedades ferroelétricas até atingirem uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie (T_0).

Com o aumento de temperatura passando pelo ponto Curie, um cristal ferroelétrico com estrutura tetragonal sofre uma transição para uma fase paraelétrica com estrutura cúbica. A uma temperatura $T > T_0$, o cristal não exibe ferroeletricidade, como quando $T < T_0$ [109]. Esse fenômeno ocorre devido a uma distorção na estrutura cristalina enquanto a fase muda [56, 110]. A polarização espontânea no material pode não ser uniforme, pois exibem regiões de domínio ferroelétrico.

A polarização espontânea está relacionada ao deslocamento dos íons dentro da célula unitária, fazendo com que o centro de cargas positivas não coincida com o centro das cargas negativas, dando origem a um momento de dipolo permanente e reversível no interior do material [111, 112]. Quando um campo elétrico é aplicado ao material todos os dipolos elétricos passam a se orientar na direção desse campo, mantendo-se alinhado. Ao retirar esse campo, a polarização não volta à zero.

Quando o campo elétrico passa a ser zero, ainda existem domínios alinhados e uma polarização remanescente é produzida [56]. O momento dipolo é um vetor que se orienta da carga negativa para a positiva. O torque gerado pela presença de um campo elétrico aplicado fará com que o vetor momento de dipolo se oriente na direção do campo externo, processo esse chamado de polarização [112, 113]. Em um material ferroelétrico não polarizado, os domínios ferroelétricos apresentam direções aleatórias, exibindo uma polarização total nula do ponto de vista macroscópico.

A característica principal dos materiais ferroelétricos é a sua curva de histerese, que correlaciona à polarização (P) em função do campo elétrico aplicado. A polarização reversa dos domínios do material pode ser observada na Figura 4.12. A Figura 4.11 ilustra os domínios ferroelétricos.

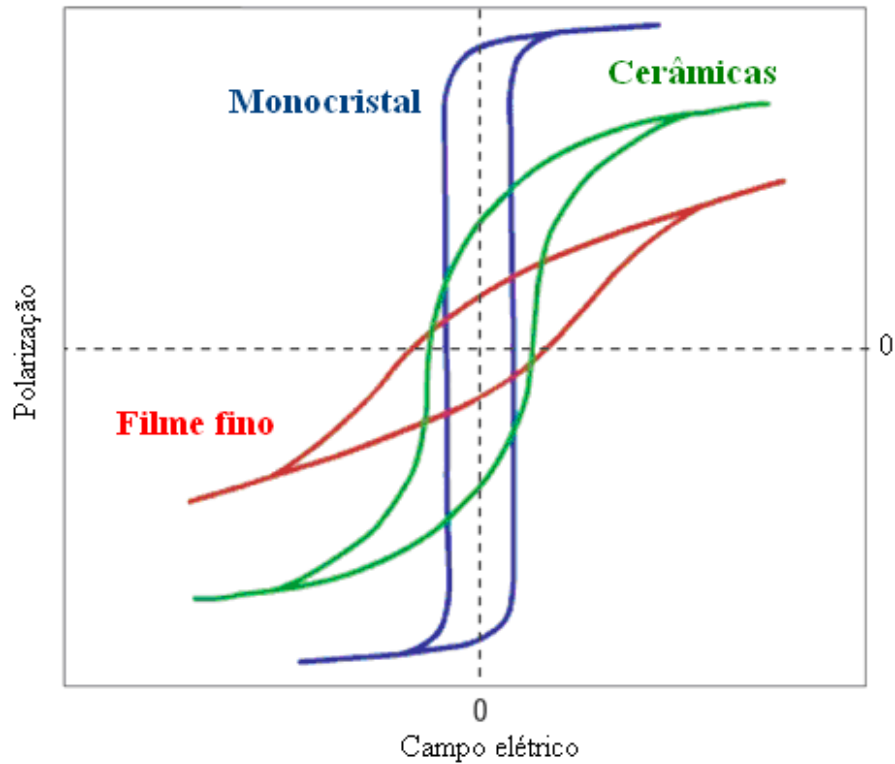


Figura 4.11. Curva de histerese para materiais ferroelétricos [110].

O ciclo de histerese acontece de forma que ao ser aplicado um campo elétrico nestes materiais a polarização (P) aumenta ao longo da direção deste campo, até a saturação. Quando se inverte o sentido do campo aplicado, desta vez no sentido negativo, os dipolos irão se alinhando até atingirem novamente o ponto de saturação [56, 110, 114].

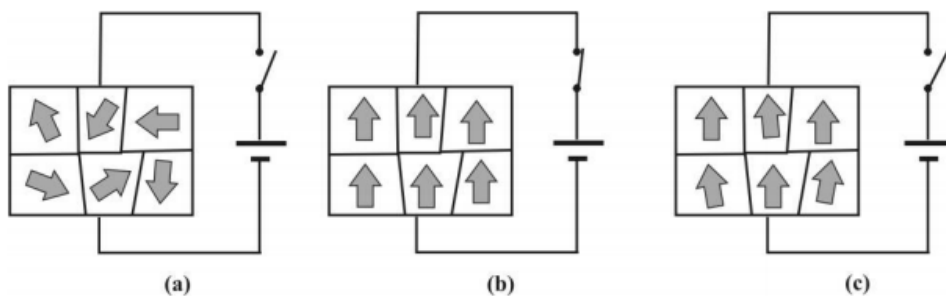


Figura 4.12. Representação dos domínios ferroelétricos, onde (a) se tem uma orientação espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo, em (b) a aplicação de um campo elétrico externo onde os domínios tendem a se alinhar ao campo elétrico e em (c) mesmo havendo a remoção do campo elétrico os dipolos permanecem orientados [113, 115, 116].

Os materiais ferroelétricos mais estudados são os que apresentam uma estrutura perovskita, tais como o BaTiO₃ e PbTiO₃ [116]. As propriedades de titanatos com estrutura do tipo perovskita (como o BaTiO₃, PbTiO₃, CaTiO₃ e SrTiO₃), têm sido bastante estudadas já que estes constituem uma das classes mais importantes de materiais ferroelétricos utilizados em diversas aplicações em material eletrônicos de alta tecnologia [56]. A redução de simetria na célula unitária é de extrema importância no que diz respeito à propriedade ferroelétrica, uma vez que esta redução de simetria é responsável pelo fenômeno da ferroeletricidade [117].

4.5.3 Resistividade Elétrica

Resistividade elétrica CC (ρ) é uma característica ou propriedade física intrínseca de um material. A resistência entre dois pontos de um condutor é determinada quando aplicado um diferencial de potencial V entre esses pontos e é medida a corrente i resultante [118]. A resistência R é definida pela Equação 4.6.

$$R = \frac{V}{i} \quad \text{Equação 4.6}$$

A lei de *Ohm* relaciona a corrente elétrica (i) (ou taxa temporal da passagem de cargas), à voltagem aplicada (V). A Equação 4.7 refere-se à determinação da resistência do material.

$$V = R * i \quad \text{Equação 4.7}$$

onde R representa a resistência do elemento de circuito ou dispositivo, isto é, uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga sujeitos à ação de um campo elétrico [119].

A resistividade elétrica (ρ) está relacionada à R pela da equação para corpos com dimensões regulares.

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \quad \text{Equação 4.8}$$

onde ℓ representa a distância entre dois pontos entre os quais é medida a voltagem e A é a área da secção reta perpendicular à direção da corrente elétrica.

5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta um fluxograma da parte experimental desenvolvida neste trabalho.

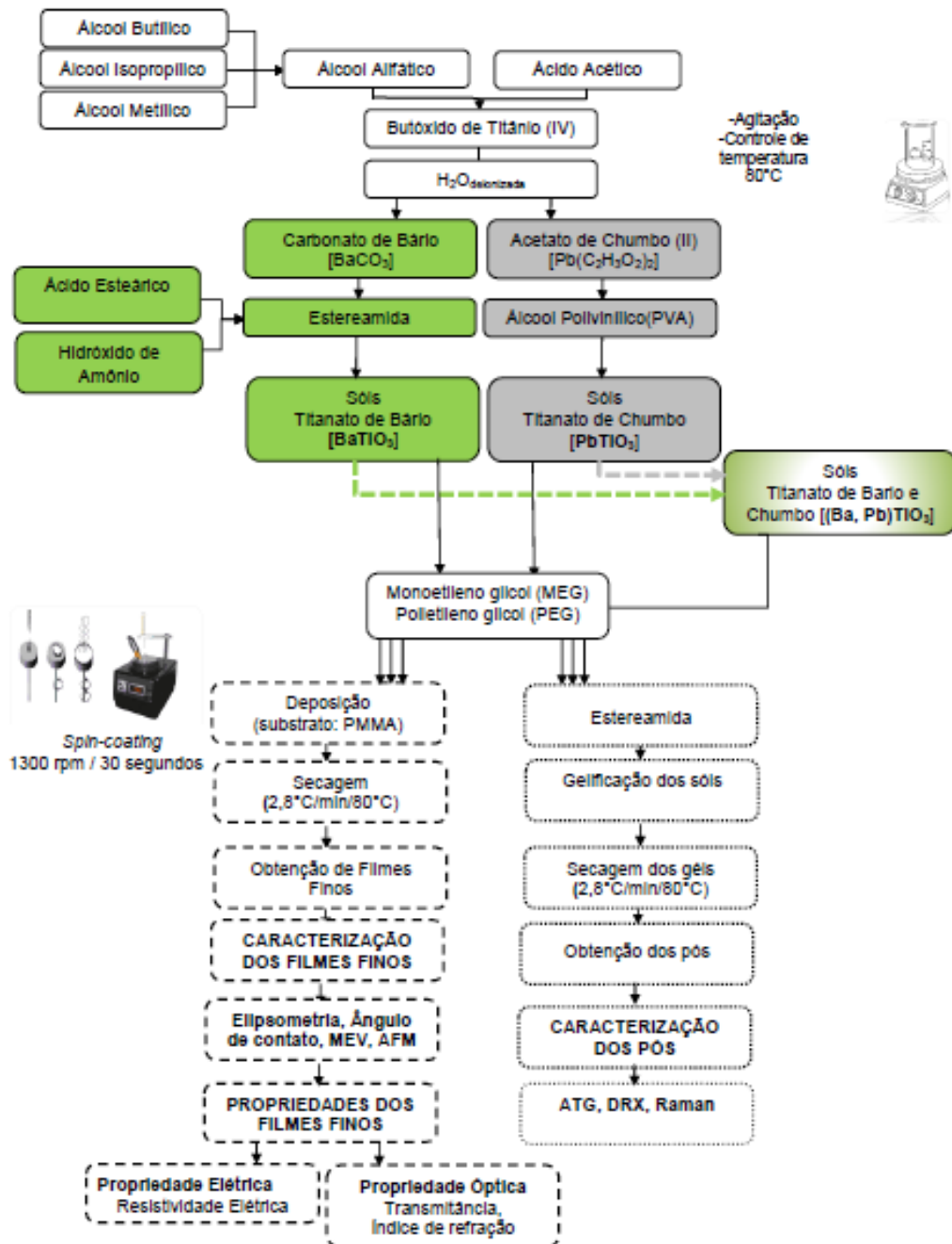


Figura 5.1. Fluxograma da parte experimental desenvolvida neste trabalho.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Reagentes utilizados na síntese dos filmes finos e pós

A Tabela 5.1 mostra os reagentes químicos utilizados para a síntese de filmes finos e pós preparados neste trabalho. Todos os solventes utilizados no presente trabalho foram submetidos ao processo de destilação [14]. Os demais reagentes de grau analítico foram utilizados sem previa purificação.

Tabela 5.1. Materiais utilizados na síntese dos titanatos BaTiO₃, PbTiO₃ e (Ba,Pb)TiO₃.

REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	FORNECEDOR	PUREZA (%)
ÁCIDO ACÉTICO	C ₂ H ₄ O ₂	Química Moderna	≥ 99,7
ÁLCOOL BUTÍLICO	C ₄ H ₁₀ O	Dinâmica	≥ 99,4
ÁLCOOL ISOPROPÍLICO	C ₃ H ₈ O	Anidrol	≥ 99,5
ÁLCOOL METÍLICO	CH ₄ O	Química Moderna	≥ 99,8
BUTÓXIDO DE TITÂNIO	(C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti)	Sigma - Aldrich	97
CARBONATO DE BÁRIO	(BaCO ₃)	Casa Americana	*
ESTEARAMIDA	[CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CON]	**	**
MONOETILENOGLICOL	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Farma Química	*
POLIETILENOGLICOL	H(OCH ₂ CH ₂) _n OH	Farma Química	*
ACETATO DE CHUMBO	(CH ₃ COO) ₂ Pb.3H ₂ O	Dinâmica	99
ÁLCOOL POLIVINÍLICO	[-CH ₂ CHOH-] _n	Sigma-Aldrich	99

* Valores de pureza não especificados pelo fornecedor;

** Produzido em laboratório.

5.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Os procedimentos utilizados para a síntese do BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ foram fundamentados em trabalho reportado na literatura [120]. Os sóis, os pós e os filmes finos dos titanatos (BaTiO_3 (A), PbTiO_3 (B) e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ (A+B)) foram preparados em diferentes etapas, que serão apresentados na sequência.

5.2.1 Obtenção dos sóis

A síntese dos compostos consistiu na reação de esterificação entre o ácido acético, utilizado como catalisador, e uma mistura de Álcool Metílico (Me-OH), Álcool Etilico (Et-OH) e álcool isopropílico. Sob agitação constante e aquecimento a 80 °C, o precursor butóxido de titânio foi adicionado em quantidades equimolares [1:1] à mistura de ésteres. Nessa solução, adicionou-se carbonato de bário [1:1] que levou à formação do titanato de bário (BaTiO_3).

Para a síntese do titanato de chumbo (PbTiO_3), utilizou-se a mesma mistura de ésteres com o butóxido de titânio a qual foi adicionada o acetato de chumbo [proporção 1:1]. Como agente polimerizante, foi utilizado o álcool polivinílico (PVA). Para a formação do óxido composto contendo bário (Ba) e chumbo (Pb) foi feita uma mistura (A+B) em quantidades equimolares [1:1] dos sóis de titanato de bário (BaTiO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3).

Posteriormente, com o objetivo de formar estruturas moleculares, utilizou-se como reticuladores de rede, responsáveis pela polimerização do sistema, o polietileno glicol (PEG), monoetileno glicol (MEG) e a estearamida, sendo esta última obtida em laboratório pela mistura de ácido esteárico e hidróxido de amônio até atingir o pH 7.

5.2.2 Obtenção dos géis

Para a geleificação do sistema, os sóis de titanato de bário e chumbo foram mantidos em repouso (temperatura ambiente). A Figura 5.2 apresenta uma imagem fotográfica do sistema geleificado, mediante o repouso dos sóis de titanato de bário e chumbo.

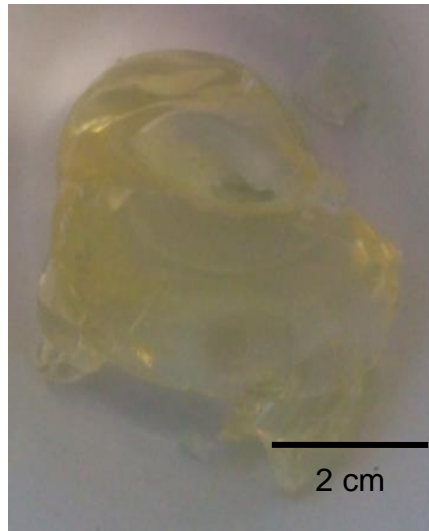


Figura 5.2. Sistema de titanato de bário e chumbo geleificado.

5.2.3 Obtenção dos pós

Os géis obtidos foram submetidos a um tratamento térmico em um forno mufla maleta (Jung, JV 0990) com uma taxa de aquecimento de 2,8 °C/min até a temperatura de 80 °C com um patamar de 60 minutos. Os géis tratados termicamente foram então macerados e resultaram em pós com coloração branca.

5.2.4 Obtenção dos filmes

Para a obtenção dos filmes finos de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, foi utilizada a técnica de deposição *spin coating*. Inicialmente foi realizada a fixação dos substratos de PMMA junto ao disco do equipamento. Para isso, utilizou-se uma fita adesiva (3M)[®], que serviu como base de fixação dos substratos junto ao disco. Para cada batelada de testes, foram fixados quatro substratos de polimetilmetacrilato – PMMA, conforme indicado na Figura 5.3.

Uma fração dos sóis foi retirada do becker em aquecimento (80 °C) com o auxílio de uma seringa acoplada a um filtro e aplicada sobre os substratos de polimetilmetacrilato – PMMA, com dimensões de 18 x 18 x 2 mm³. A deposição foi realizada via *spin coating* por meio de um equipamento TC 100 Spin Coater (MTI Corp.) (Figura 5.3) a uma rotação de 1300 rpm durante o período de 30 s.

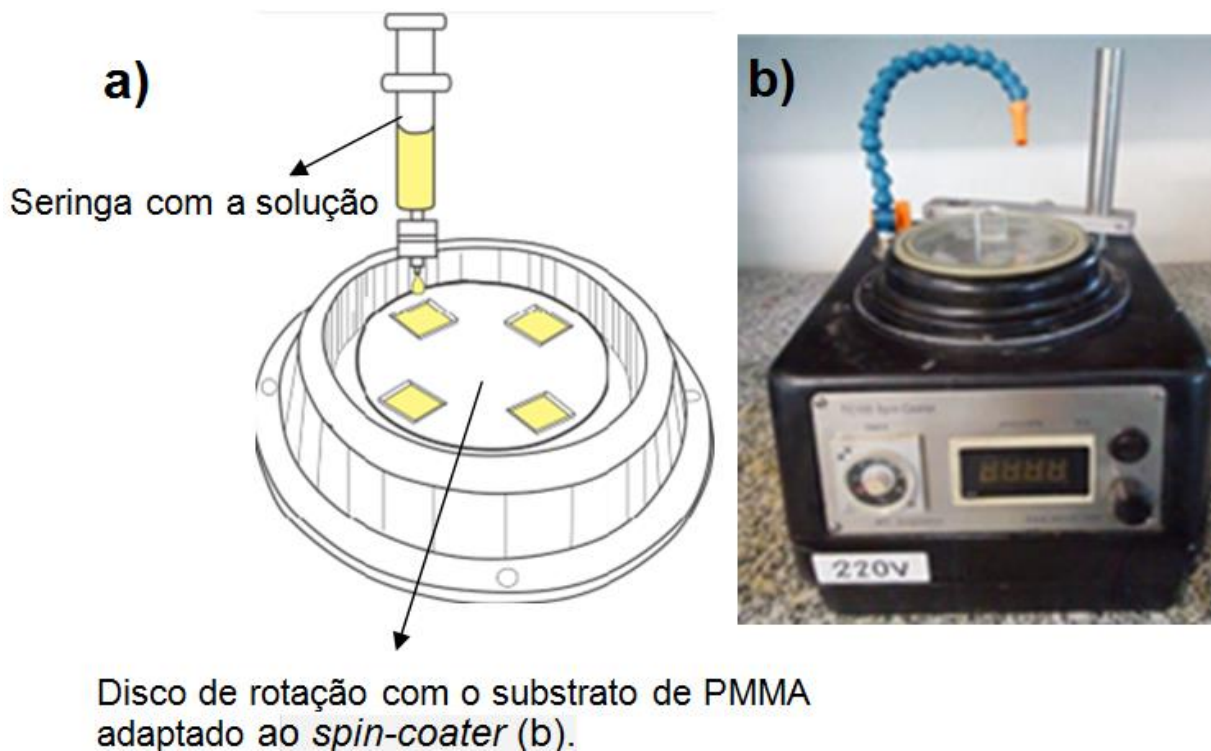


Figura 5.3. a) Representação esquemática do equipamento utilizado para a obtenção de filmes finos de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$; b) spin coater utilizado na obtenção de filmes finos com os sistemas investigados.

Após sua obtenção, os filmes finos foram colocados sobre uma chapa de aquecimento a $80\text{ }^\circ\text{C}$ com um tempo de permanência de cinco minutos a fim de realizar uma pré-secagem. Este procedimento foi repetido por até três vezes, formando assim filmes finos com 1, 2 e 3 camadas. Posteriormente, os filmes finos foram secos a temperatura ambiente, durante um período de 48 horas e então submetidos a um tratamento térmico em um forno mufla maleta (Jung, JV 0990) com uma taxa de aquecimento de $2,8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ com um patamar de 60 minutos. Esses parâmetros para o tratamento térmico dos filmes finos foram definidos a partir da análise térmica dos pós sintetizados de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ [121].

5.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho são a seguir descritas.

5.3.1 Análise térmica

A análise térmica dos géis foi realizada por meio da análise termogravimétrica (ATG). Essa caracterização visou obter dados a cerca dos processos de decomposição dos compostos orgânicos presentes nas formulações das perovskitas investigadas. Para tal, utilizou-se o equipamento Mettler Toledo (modelo TGA/SDTA851e) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em um intervalo de temperatura compreendido entre 30 a 800 °C, em atmosfera oxidante (ar sintético).

5.3.2 Análise da cristalinidade

As fases cristalinas presentes dos pós obtidos foram determinados por Difração de raios X (DRX). Para tanto, foi utilizado um equipamento da PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador curvado de grafite, radiação Cu K α (1,54184 Å) e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. O intervalo de ângulos 2 θ analisados foi de 20 a 50°, 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 0,01 °/3 s. Para a identificação das fases presentes foi utilizado o banco de dados ICDD - JCPDS.

Os pós de BaTiO₃, PbTiO₃ e (Ba,Pb)TiO₃ sintetizados também foram analisados por espectroscopia Raman, utilizando para tanto um equipamento fabricado pela RENISHAW (*Invia Spectrometer System*), com um laser de comprimento de onda de 532 nm. Os pós foram analisados sem prévia preparação.

5.3.3 Ângulo de molhabilidade

A fim de investigar o ângulo de molhabilidade entre o líquido (sóis) e a superfície (substrato de PMMA) foi utilizado um medidor de ângulo de contato LB-DX. A determinação do ângulo de contato foi realizada a temperatura ambiente e as gotas de cada solução foram depositadas com o auxílio de uma seringa, com volume útil de 0,1 mL. A imagem da gota em contato com a superfície foi capturada

por uma câmera digital acoplada ao equipamento, e o cálculo do ângulo de contato foi realizado por meio do *software* de análise de imagens *Image tools*.

Para a classificação do grau de molhabilidade entre um sol e o substrato, utilizou-se os valores de ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas, descritos na Figura 5.4.

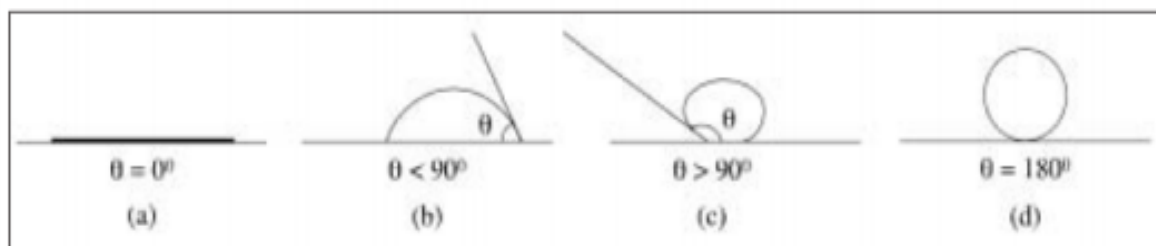


Figura 5.4. Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas, para líquidos: (a) perfeitamente molhante; (b) predominantemente molhante; (c) predominantemente não-molhante; (d) não-molhante [122].

5.3.4 Análise morfológica

Para avaliar as características morfológicas dos filmes finos preparados e depositados em diferentes camadas sobre o substrato polimetilmetacrilato (PMMA) foi utilizado um equipamento JEOL, (modelo JSM-6060), operado em uma tensão de 5 kV. As imagens foram feitas utilizando elétrons secundários (*SEI*). A preparação da amostra consistiu em depositá-la em um porta-amostra de alumínio, e posteriormente foi realizada a metalização da amostra com ouro. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

As características morfológicas foram também avaliadas por meio da técnica AFM utilizando um equipamento Shimadzu, (modelo SPM 9500J3), em uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, com uma sonda (não contato/*tapping mode*, tipo PPPNCL).

5.3.5 Determinação da espessura

A espessura dos filmes finos dos titanatos investigados foi determinada por meio de um elipsômetro espectral marca SOPRA GES-E, composto por uma lâmpada de xenônio, um polarizador rotativo, um polarizador analisador fixo e um

espectrômetro. As análises foram realizadas no Laboratório de Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

5.3.6 Análise de propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos filmes finos produzidos foram analisadas quanto ao seu índice de refração e transmitância.

5.3.6.1 Índice de refração

Para a determinação do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k) dos filmes finos foi utilizado um elipsômetro espectral marca SOPRA GES-E, composto por uma lâmpada de xenônio, um polarizador rotativo, um polarizador analisador fixo e um espectrômetro, permitindo assim, a obtenção das constantes ópticas de filmes finos na faixa espectral de 0,25 a 1,88 μm . Os dados obtidos foram analisados em um *software* de análise e modelamento do próprio equipamento. As análises foram realizadas no Laboratório de Laser & Óptica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

5.3.6.2 Transmitância

As medidas de transmitância no intervalo de $\lambda = 200$ a 800 nm dos filmes finos produzidos sobre substratos de polimetilmetacrilato – PMMA foram realizadas em um espectrofotômetro marca AGILENT CARY 7000 Universal.

5.3.7 Determinação de propriedades elétricas

A determinação da resistividade elétrica dos filmes finos preparados foi realizada a partir do método de duas pontas (ou de dois terminais).

5.3.7.1 Dispositivo de medição

Inicialmente, foi construído um dispositivo de medição que consistiu de um porta-amostra para os substratos recobertos com os filmes finos investigados, bem como os conectores (parafusos), responsáveis pelo contato elétrico. O porta-

amostra de polipropileno, com dimensões de $18 \times 18 \times 2 \text{ mm}^3$, e sua base foram confeccionados em uma impressora 3D (CLIEVER, CL1) no Laboratório de Desenvolvimento de Produtos da Universidade de Santa Cruz do Sul (UNISC). A Figura 5.5 apresenta o dispositivo de medição utilizado para acoplar os substratos contendo os filmes finos.

Como conectores, utilizou-se dois parafusos de aço de ponta cônica com comprimento de 13,32 mm (1/32 em polegada) por 0,188 mm de diâmetro, que alcançavam a superfície do filme fino passando pelos orifícios de 1,38 mm de diâmetro da placa de polipropileno (placa base dos conectores - parte branca na Figura 5.5) com 38,53 mm de comprimento, 38,53 mm de largura e 8,53 mm de espessura. O espaçamento entre os orifícios era de 1 mm entre os centros geométricos. O espaçamento entre os eletrodos foi o menor possível, para minimizar os erros provocados por variações nas dimensões da amostra [119].

A placa base dos conectores serviu como sede para a adaptação das duas porcas que fixavam os contatos/parafusos. Para cada contato, colocou-se duas porcas de aço onde uma ficou fixada internamente ao furo do suporte, servindo como guia de contato ao parafuso e a outra porca foi colocada sobre a placa de cobre, para assegurar o contato elétrico entre o parafuso e a placa de conexão.

A fim de se garantir uma maior confiabilidade dos resultados obtidos, acoplou-se uma caixa de blindagem ao suporte polimérico, para blindar sinais captados pelo amplificador, reduzindo assim a intensidade do ruído externo. Essa caixa de blindagem consistia de uma chapa metálica de aço estanhado, com boa permeabilidade magnética, de modo que campos induzidos ficassem restritos à espessura da chapa, mantendo o campo magnético sobre a amostra tão próximo de zero quanto possível. A Figura 5.6 apresenta o sistema montado.

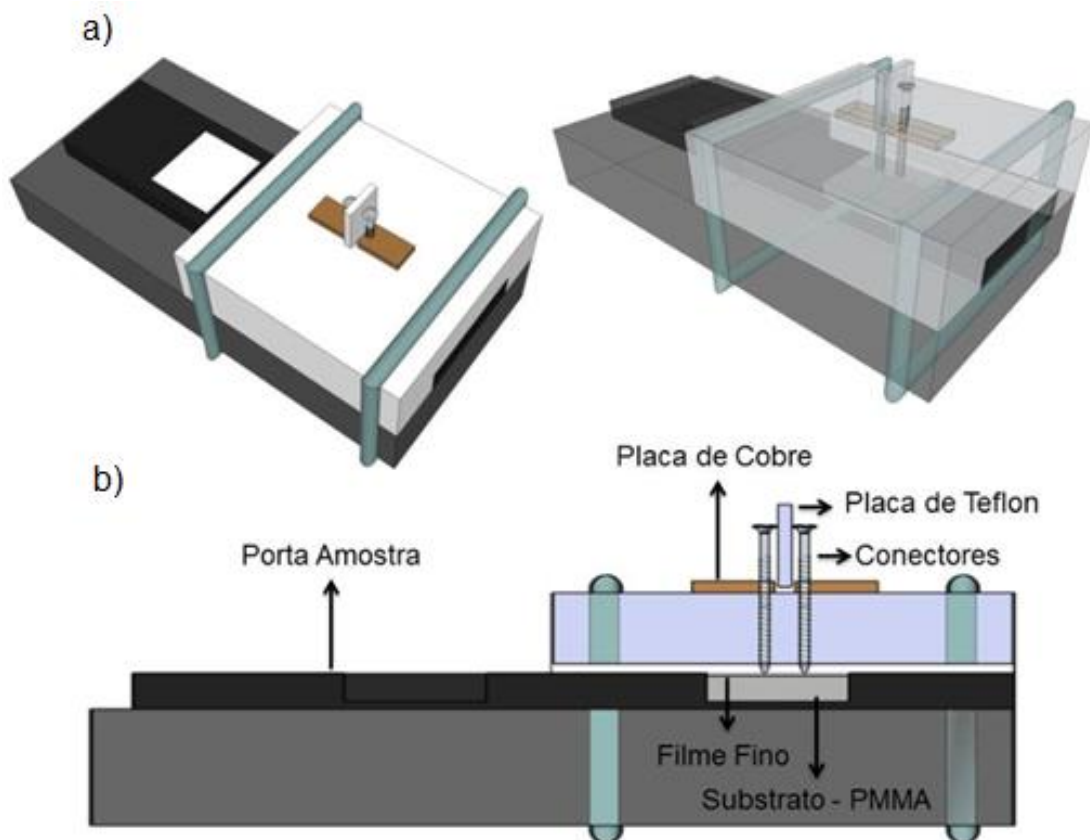


Figura 5.5. Desenho esquemático do dispositivo desenvolvido para avaliação das propriedades elétricas dos filmes finos. a) Perspectiva superior em ângulo com imagem sólida e transparente b) corte longitudinal do suporte dimensionado para a avaliação das propriedades elétricas dos filmes finos.

Para a determinação das medidas elétricas, o sinal elétrico do dispositivo de medição era conduzido por meio de cabos coaxiais com impedância nominal de 50 ohms, até um amplificador sensível a fase (STANFORD RESEARCH SYSTEMS, SR 830 DSP). Este amplificador *Lock-in* com detecção sensível a fase foi utilizado em função do processamento de sinais com baixa amplitude sujeitos a presença de ruídos oriundos de possíveis fontes externas (dispositivos eletrônicos, por exemplo). O objetivo da utilização deste amplificador foi separar a componente do sinal em uma fase e frequência específica eliminando assim a maior parte do ruído e com incertezas de medidas menores que 0,1%. O amplificador alcança esse nível de precisão, pois gera um sinal de corrente alternada (AC) na entrada de um demodulador que multiplicava uma onda senoidal de referência ao sinal útil para, a seguir, selecionar a componente em fase com a referência e, por meio de um filtro e conversor, fornecer um sinal de corrente contínua (DC), proporcional ao valor (AC) de entrada. O sinal passa então por um detector sensível à fase que realiza a

retificação e a conversão AC/DC. A saída do amplificador fornece uma tensão (DC) proporcional à tensão (AC) de frequência e fase “iguais” ao sinal injetado.

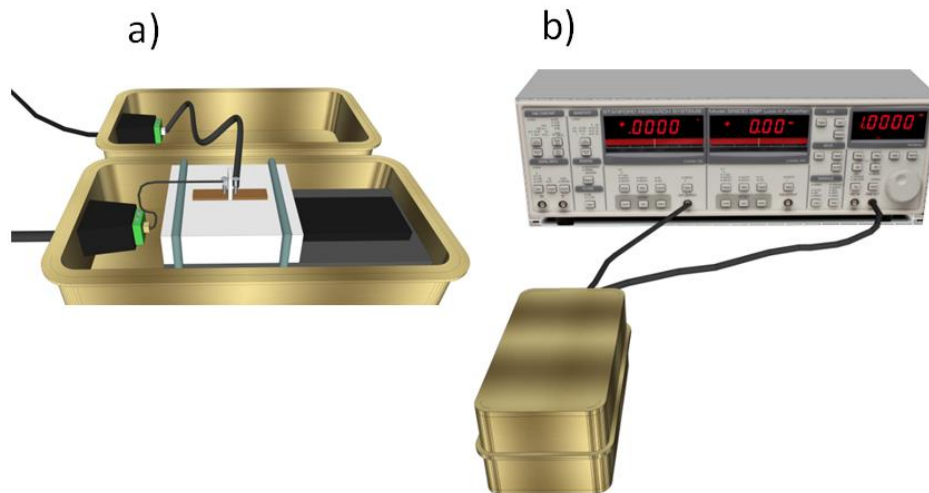


Figura 5.6. (a) Dispositivo de medição de propriedades elétricas; (b) Sistema montado para a determinação da resistividade elétrica dos filmes finos.

5.3.7.2 Determinação da resistividade elétrica (ρ)

Para a determinação da resistividade elétrica dos filmes finos, primeiramente foi medida em paralelo a resistência elétrica da amostra, composta por R_{FILME} e $R_{SUPORTE}$, esquematicamente ilustrado na Figura 5.7.

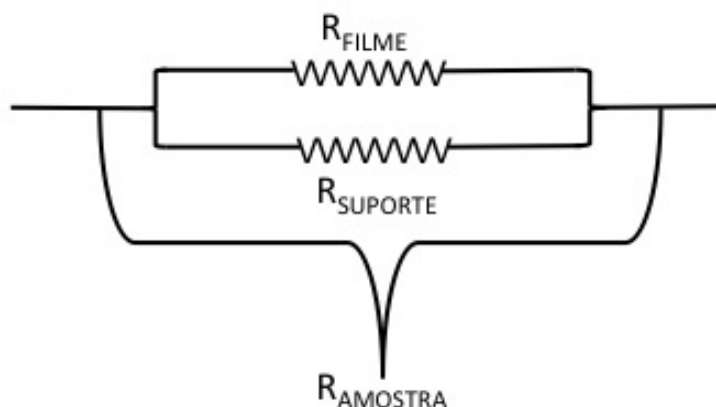


Figura 5.7. Medidas do R_{FILME} e $R_{SUPORTE}$ realizadas em paralelo na amostra de filme fino.

Para obter as medidas elétricas, aplicou-se uma diferença de potencial (ddp) sobre cada um dos filmes finos investigados, em diferentes frequências (na faixa de

7,9 Hz a 1,4 kHz), medindo-se então a corrente elétrica. Com o valor obtido da corrente elétrica (I), para uma ddp imposta ao sistema, foi possível determinar o valor de resistividade elétrica (ou condutividade = $1/\rho$) dos filmes finos. As medições foram realizadas no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A medição iniciava com a aplicada uma tensão elétrica entre os pontos de contato, medindo-se a condutividade e a resistência elétrica (R) dos filmes em diferentes frequências. Observou-se que houve uma modificação na resistência elétrica do conjunto filme + substrato de PMMA com a deposição de diferentes números de camadas nos filmes. Neste sentido, os valores de resistência elétrica foram recalculados para um valor médio, chamado de R^* , considerando um valor médio de espessura entre as camadas depositadas. A Figura 5.8 ilustra esquematicamente o substrato de PMMA com um filme com 3 camadas e a relação entre as resistências consideradas no sistema.

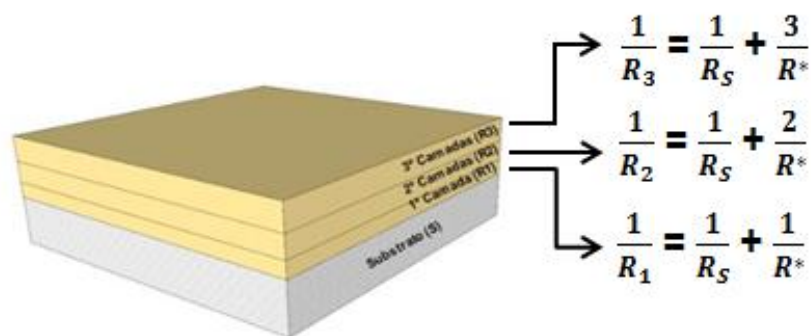


Figura 5.8. Equações utilizadas para determinar o valor de (R^*) para as três camadas de filmes finos depositadas. R_s = a resistência elétrica do suporte e do substrato.

A partir das equações descritas na Figura 5.8, foi determinada a resistência elétrica média (R^*) para as três camadas depositadas. A partir disso, foram calculadas as equações correspondentes para cada camada. Por exemplo, para a determinação do valor médio de resistência elétrica para a primeira camada, utilizou-se a Equação 5.3.

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R^*}$$

Equação 5.1

$$\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} = \frac{1}{R^*}$$

Equação 5.2

$$\frac{R_1 - R_2}{R_2 R_1} = \frac{1}{R^*}$$

Equação 5.3

A partir da relação entre R_1 e R_2 , foi calculada a resistência elétrica média (R^*) para a primeira camada, dada pela Equação 5.4.

$$R^* = \frac{R_2 R_1}{R_1 - R_2}$$

Equação 5.4

Para a determinação da resistência elétrica média (R^*) para a segunda camada, utilizaram-se as Equações 5.5 a 5.8.

$$\frac{1}{R_3} = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R^*}$$

Equação 5.5

$$\frac{1}{R_3} - \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R^*}$$

Equação 5.6

$$\frac{R_2 - R_3}{R_3 R_2} = \frac{1}{R^*}$$

Equação 5.7

$$R^* = \frac{R_3 R_2}{R_2 - R_3}$$

Equação 5.8

Para a determinação dos valores de resistência média para a terceira camada, utilizou-se as Equações 5.9 a 5.13, a partir da relação entre R_1 e R_3 , onde:

$$\frac{1}{R_3} = \frac{1}{R_1} + \frac{2}{R^*}$$

Equação 5.9

$$\frac{1}{R_3} - \frac{1}{R_1} = \frac{2}{R^*}$$

Equação 5.10

$$\frac{R_1 - R_3}{R_3 R_1} = \frac{2}{R^*}$$

Equação 5.11

$$R^* (R_1 - R_3) = 2R_3 R_1$$

Equação 5.12

$$R^* = \frac{2R_3 R_1}{R_1 - R_3}$$

Equação 5.13

De posse dos resultados de resistência elétrica para as três camadas depositadas sobre o substrato de PMMA calculou-se o valor da resistividade elétrica ($\Omega.m$), utilizando a Equação 5.14.

$$R^* = \frac{\rho \cdot l}{A}$$

Equação 5.14

o que leva à Equação 5.15.

$$\rho = \frac{A \cdot R^*}{l}$$

Equação 5.15

onde l = distância entre os contatos; A = área da seção reta do substrato determinada pela relação de $A = t.w$, com t sendo a espessura média do filme e w a largura da amostra.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 OBTENÇÃO DOS TITANATOS

A Figura 6.1 apresenta a curva termogravimétrica (ATG) do gel polimérico obtido a partir dos sós precursores de titanato de bário e chumbo.

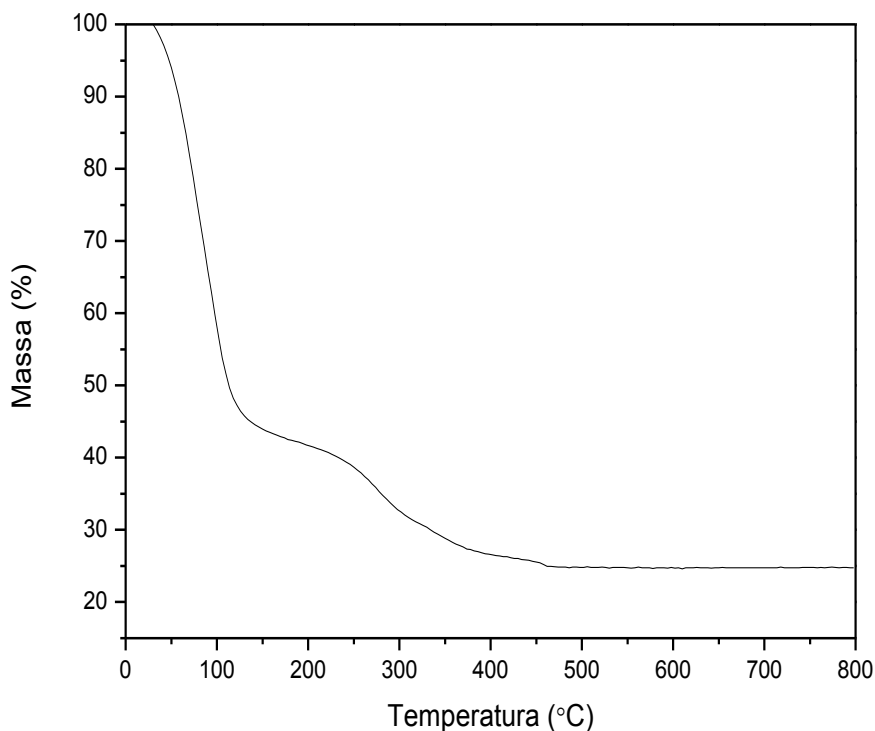


Figura 6.1. Análise termogravimétrica do gel polimérico obtido a partir dos sós de titanato de bário e chumbo.

A curva de decomposição térmica da amostra caracteriza-se por uma perda de massa na faixa de temperatura que vai de 30 °C até aproximadamente 450 °C. De acordo com a Figura 6.1, pode-se observar uma perda de massa de 50,3 % em uma temperatura de 120 °C. Essa perda de massa está associada à evaporação de água e solventes. Na faixa de 120 a 250 °C observa-se uma perda de massa de aproximadamente 10,9 %. Essa perda de massa pode estar associada à decomposição de glicóis (monoetilenoglicol e polietilenoglicol). Na faixa de temperatura de 250 a 450 °C há uma perda de massa de 13,1 %, devido à eliminação de compostos voláteis na decomposição dos precursores poliméricos.

6.1.1 Determinação da temperatura de tratamento térmico

A Figura 6.2 mostra imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes finos de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ após tratamento térmico a diferentes temperaturas (secagem): 50, 80, 110 e 140 °C.

Na temperatura de 50 °C observa-se a formação de defeitos estruturais no filme obtido. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, 80 °C, 110 °C e 140 °C, os filmes apresentam uma maior homogeneidade e continuidade estrutural, com menor incidência de poros. Desta forma, pode-se inferir uma relação entre a temperatura de recozimento e homogeneidade superficial dos filmes finos $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$.

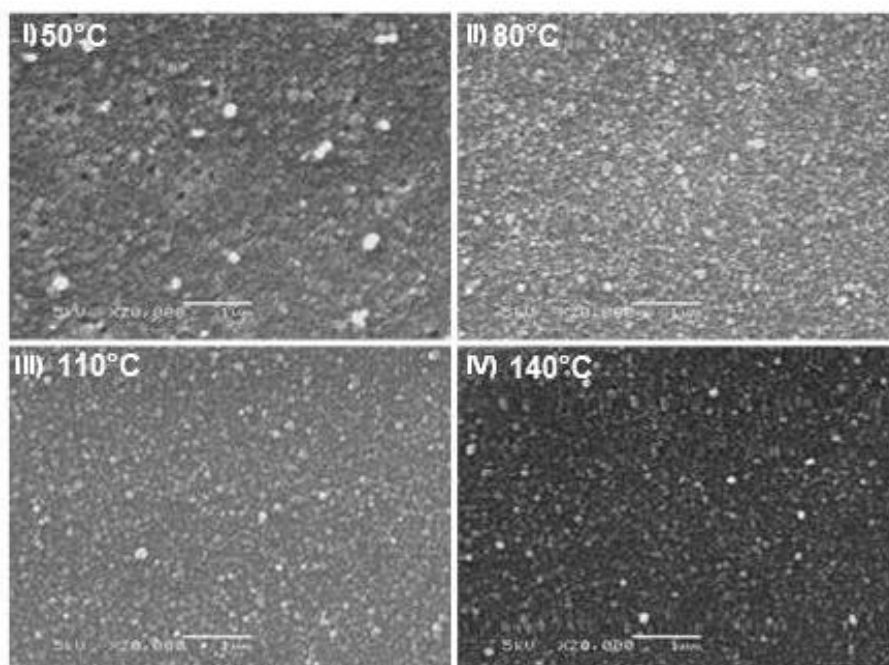


Figura 6.2. Imagens por MEV dos filmes de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ tratados termicamente a diferentes temperaturas: I) 50 °C, II) 80 °C, III) 110 °C e IV) 140 °C.

A Figura 6.3 apresenta imagens por microscopia de força atômica (AFM) dos mesmos filmes de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ após tratamento térmico a diferentes temperaturas 50 °C, 80 °C, 110 °C e 140 °C.

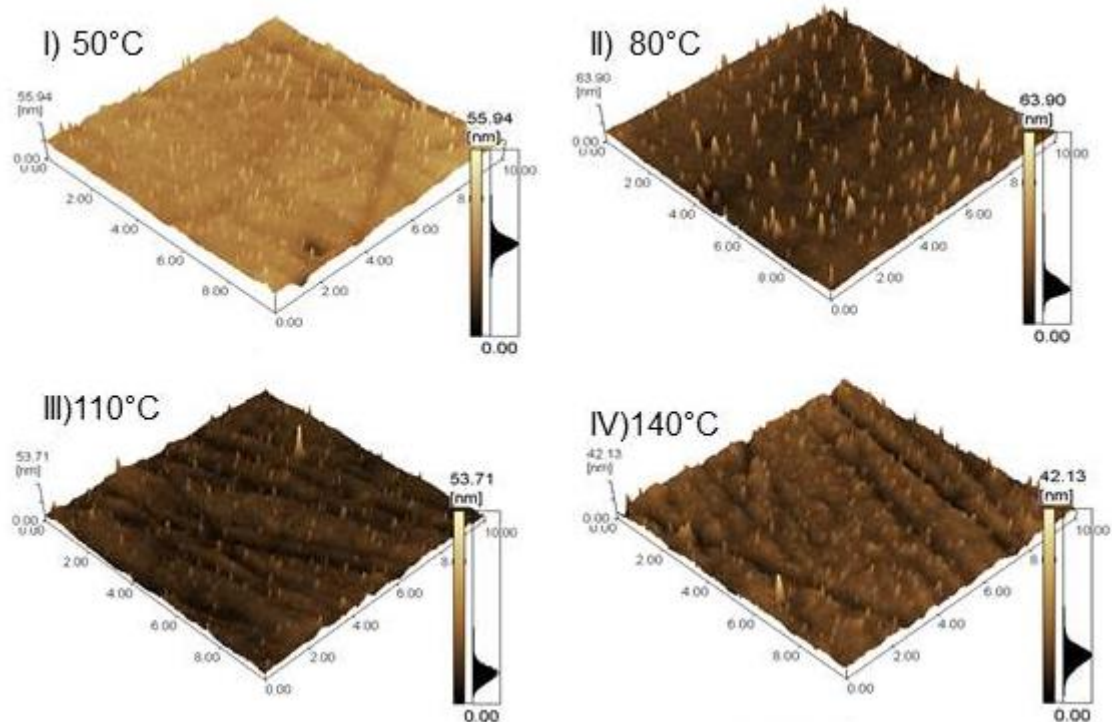


Figura 6.3. Imagens por microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ após tratamento térmico a diferentes temperaturas I) 50°C , II) 80°C , III) 110°C e IV) 140°C .

Pela Figura 6.3 II, a 80°C a rugosidade é estimada em aproximadamente 2,56 nm. Após tratamento térmico a temperaturas de 110°C e 140°C (Figura 6.3III e 6.3IV, respectivamente), o filme de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ apresentou trincas, cuja descontinuidade estrutural pode estar associada ao alívio de tensões residuais. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme poderia ser a razão para o surgimento dessas tensões residuais, causando tensões mecânicas no regime elástico [123]. O alívio destas tensões ocorreria pela formação das trincas.

Assim, pelo critério de integridade e homogeneidade dos filmes, definiu-se a temperatura de 80°C como temperatura de tratamento térmico (secagem) dos filmes de titanato investigados.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TITANATOS

6.2.1 Cristalinidade

A Figura 6.4 apresenta os resultados obtidos a partir da difração de raios X para os pós de titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3) e titanato de bário e chumbo $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ após tratamento térmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

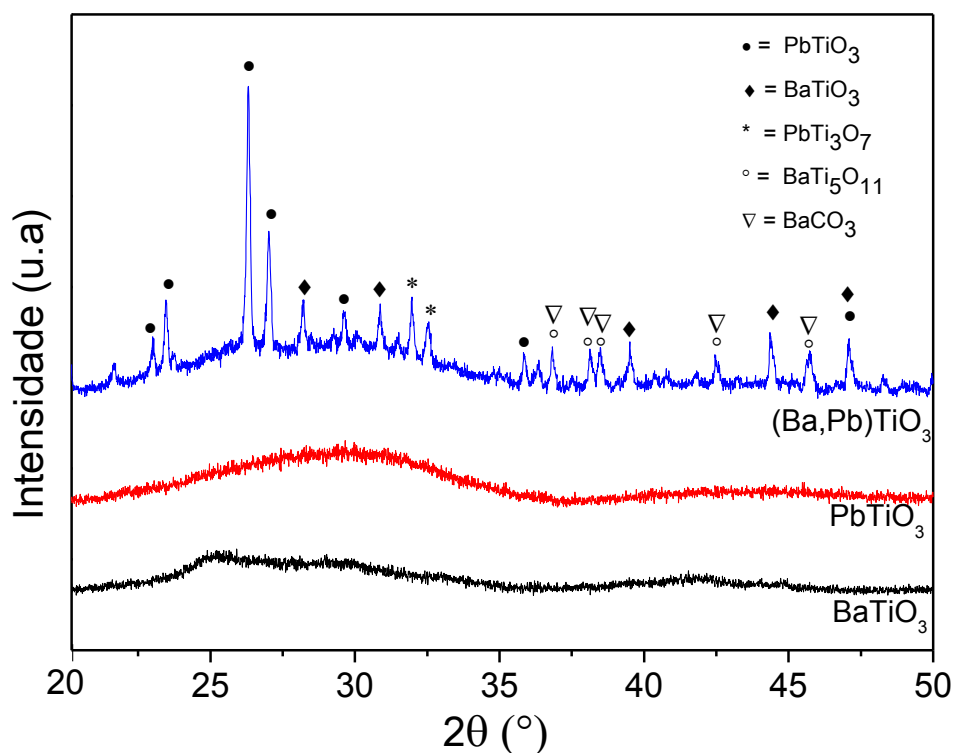


Figura 6.4. Difrátogramas de raios X do pó obtido pelo processo sol-gel polimérico de BaTiO_3 , PbTiO_3 , $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, após tratamento térmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Pela análise da Figura 6.4, os resultados indicam que os pós cerâmicos de BaTiO_3 e de PbTiO_3 apresentam-se amorfos (ausência de definição de picos) após tratamento térmico à temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$, a exemplo do que já reportado na literatura [124]. Para o óxido composto $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, é possível observar a presença de uma estrutura composta por porções cristalinas inseridas numa estrutura parcialmente cristalina. O pico alargado característico de materiais amorfos não está bem acentuado, e alguns picos estão bem definidos e intensos, sugerindo assim, a presença de uma estrutura amorfa com certo grau de ordem [125].

Para os picos que podem ser identificados é possível verificar a presença da estrutura perovskita BaTiO_3 , com simetria tetragonal (ICDD-JCPDS 00-005-0626).

Os picos característicos da perovskita BaTiO_3 podem ser identificados entre $2\theta = 44$ e 47° , característicos da simetria tetragonal [126]. Além disso, foi observado, conforme esperado, a presença da estrutura perovskita PbTiO_3 , com simetria tetragonal (ICDD-JCPDS 00-048-0105). Foi possível também identificar a presença de fases secundárias à formação das fases de interesse, tais como PbTi_3O_7 , $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ e BaCO_3 .

A fase secundária PbTi_3O_7 (ICDD-JCPDS 00-045-0533) encontrada é considerada deficiente em chumbo e pode ocorrer antes da formação da fase perovskita desejada e está relacionada à estequiometria utilizada na obtenção do sol-gel [127]. A transformação completa da fase PbTi_3O_7 para a perovskita PbTiO_3 com simetria tetragonal, de acordo com a literatura, ocorre apenas entre 600 e 700°C para os pós obtidos por hidrólise [128].

A fase secundária $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ (ICDD-JCPDS 01-074-0538), encontrada no óxido composto obtido neste trabalho, é um material que apresenta alta constante dielétrica e é formado a partir da reação entre BaO-TiO_2 a uma temperatura que pode variar de 0 a 700°C [129].

Outra fase secundária apontada no difratograma analisado é o BaCO_3 (ICDD-JCPDS 00-041-0373), oriundo de uma não reação entre BaCO_3 e TiO_2 [130]. Estas fases secundárias são produtos do estágio inicial das reações entre os óxidos constituintes, ou seja, fazem parte da cinética de reação da formação das fases perovskitas [87].

As fases cristalinas foram identificadas em um sistema gel, porém, devido à baixa espessura do filme, não foi possível confirmar a presença destas fases quando o material foi aplicado, na forma de sol, sobre o substrato.

As fases investigadas também puderam ser constatadas pelos espectros Raman dos pós dos três sistemas investigados, tratados termicamente a 80°C (Figura 6.5). Pode se observar que para os três sistemas analisados foi possível identificar espectros de bandas características do titanato de bário e titanato de chumbo na fase tetragonal.

Para o titanato de bário, as bandas encontradas variaram na faixa de 136 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , foram encontradas bandas características com simetria tetragonal e também da fase secundária de BaCO_3 .

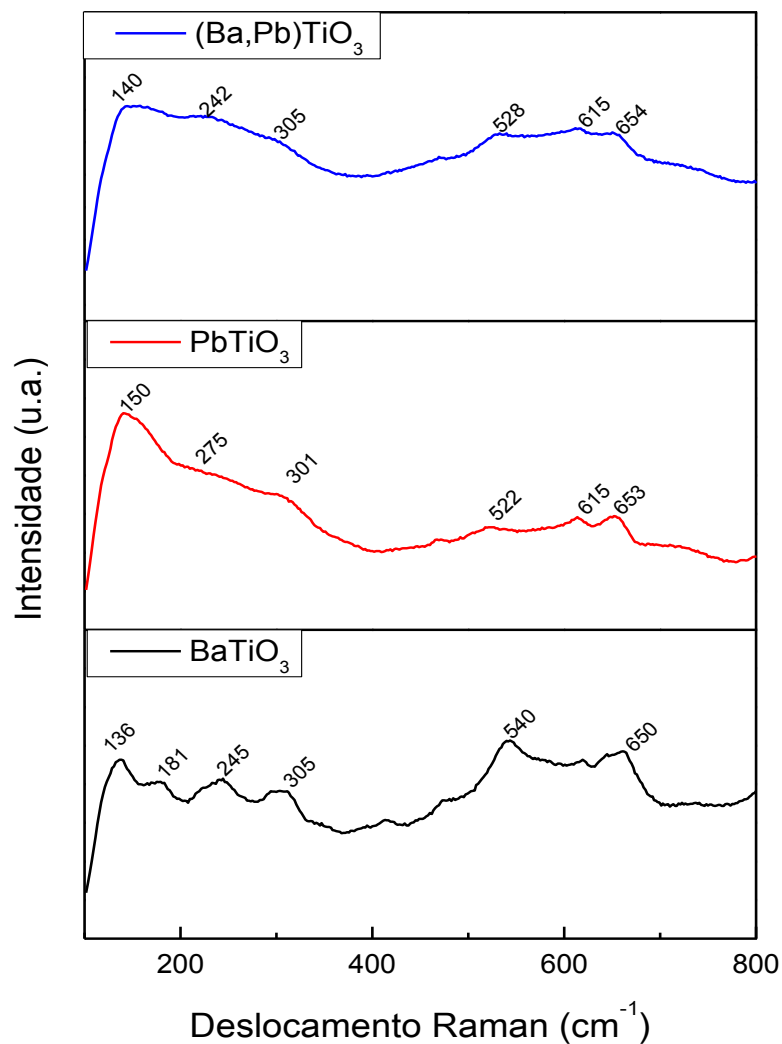


Figura 6.5. Espectros Raman dos pós de titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3) e titanato de bário e chumbo ($(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$), após tratamento térmico a 80°C .

Valores obtidos na literatura reportam que as bandas em torno de 245, 303, 510 cm^{-1} são características do titanato de bário com simetria tetragonal sintetizados via método sol-gel [131, 132]. Valores semelhantes foram encontrados na literatura, onde a banda em torno de 305 cm^{-1} é característico do BaTiO_3 com simetria tetragonal [133]. As bandas em torno de 136, 152 e 155 cm^{-1} , são atribuídas a fase BaCO_3 [134].

Para o titanato de chumbo as bandas características variaram na faixa de 150 cm^{-1} a 653 cm^{-1} . As bandas em torno de 150, 522 e 653 cm^{-1} são características da simetria tetragonal do PbTiO_3 . Valores da literatura reportam que a simetria

tetragonal do PbTiO_3 é identificada em espectros Raman nas bandas em torno de 89, 148, 220, 362, 508, 650 cm^{-1} em temperatura ambiente [135]. As bandas na faixa de 202, 287, 336, 501 e 605 cm^{-1} , são indicadas como sendo a formação de fase amorfa [136].

Já para o titanato de bário e chumbo $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ as bandas características variaram na faixa de 140 cm^{-1} a 654 cm^{-1} , e pode-se perceber que nesse material é possível encontrar bandas tanto características do BaTiO_3 tetragonal, como do PbTiO_3 tetragonal. As bandas características do BaTiO_3 tetragonal encontradas foram na faixa de 242 cm^{-1} , e 305 cm^{-1} . Por outro lado, as bandas localizadas nas faixas de 528, 615, e 654 cm^{-1} são características do PbTiO_3 tetragonal.

6.2.2 Molhabilidade entre sóis dos titanatos e o substrato

A Figura 6.6 é apresentado o ângulo de contato obtido entre os sóis de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ e o substrato de PMMA.

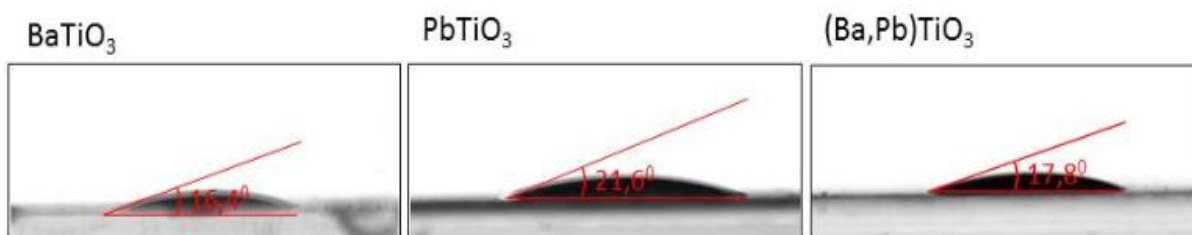


Figura 6.6. Medida do ângulo de contato entre a gota de sol dos titanatos e o substrato de PMMA.

O ângulo de contato medido foi de 16,6° para o BaTiO_3 , 21,6° para o PbTiO_3 e 17,8° para o $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, caracterizando assim, o líquido como molhante, o que favorece ao emprego da técnica *spin coating* para a obtenção dos filmes de titanato investigados.

6.2.3 Morfologia e espessura dos filmes finos de titanatos

A morfologia da superfície dos filmes finos de titanato, após tratamento térmico a 80 °C, com diferentes números de camadas (1, 2 e 3), foi avaliada por MEV. A Figura 6.7 apresenta as imagens obtidas.

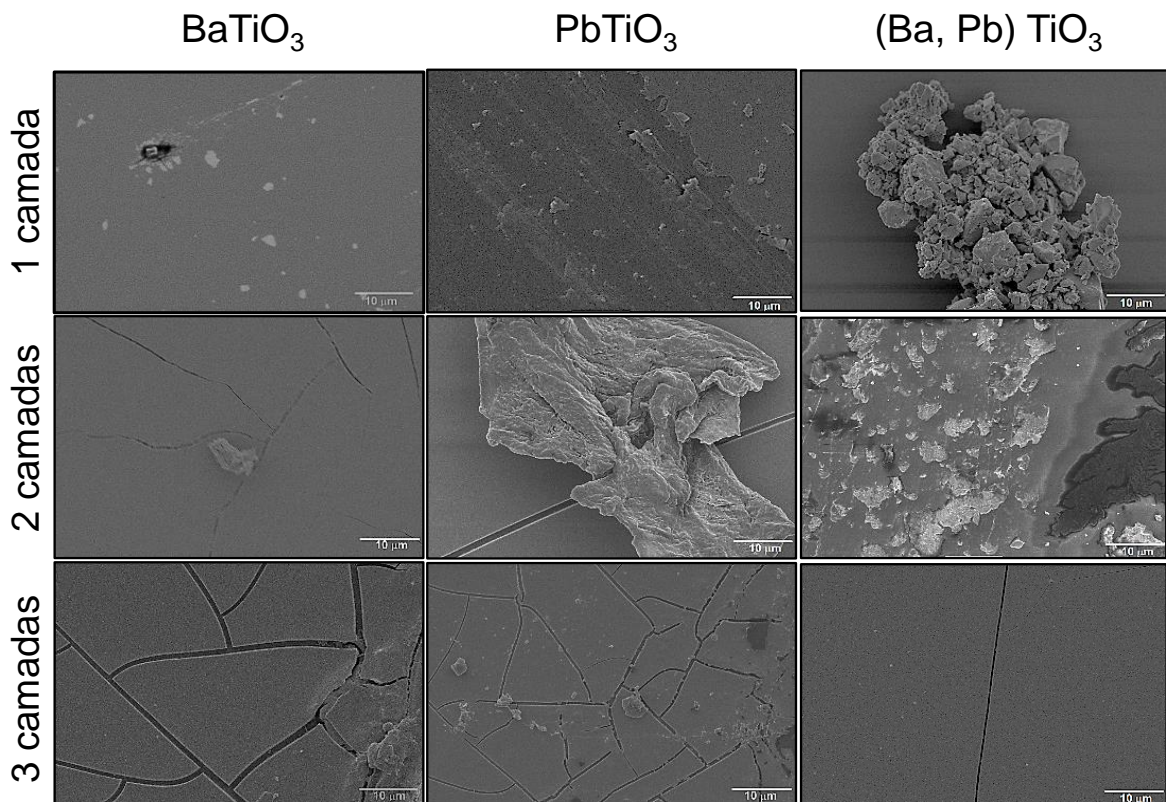


Figura 6.7. Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes finos de BaTiO₃, PbTiO₃, (Ba,Pb)TiO₃ com 1, 2 e 3 camadas, após tratamento térmico a 80 °C. Aumento de 2000 vezes.

Os filmes finos, independente do número de camadas e tipo de titanato, apresentaram trincas e irregularidades (como aglomerados e poros). As irregularidades podem estar associadas com a velocidade e tempo de deposição empregados no preparo dos filmes. Já as trincas podem ser associadas à diferença na retração térmica dos filmes finos e do substrato durante o resfriamento, que leva a tensões (mecânicas) residuais no filme. O alívio dessas tensões ocorre pelo surgimento e propagação da trinca, segundo diferentes autores que investigam síntese de filmes perovskitas [51, 137, 138].

A Tabela 6.1 apresenta os valores referentes à espessura dos filmes finos dos titanatos investigados, em função do número de camadas, após tratamento térmico a 80 °C, obtidos pela técnica de elipsometria espectral.

Tabela 6.1. Medidas de espessura dos filmes finos de titanato, após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas, obtidas pela técnica de elipsometria espectral.

Número de Camadas	Composição	Espessura (nm)	Desvio Padrão (\pm)
1	(Ba,Pb)TiO ₃	151	2,0.10 ⁻⁴
1	BaTiO ₃	106	2,6.10 ⁻³
1	PbTiO ₃	192	1,2.10 ⁻⁴
2	(Ba,Pb)TiO ₃	219	6,4.10 ⁻⁴
2	BaTiO ₃	171	8,4.10 ⁻⁴
2	PbTiO ₃	266	1,5.10 ⁻³
3	(Ba,Pb)TiO ₃	361	5,8.10 ⁻³
3	BaTiO ₃	233	7,3.10 ⁻⁴
3	PbTiO ₃	310	5,7.10 ⁻⁴

Como era esperado, a espessura aumentou, para um mesmo titanato, de acordo com o número de camadas de filmes finos depositados sobre a superfície do polimetilmetacrilato (PMMA). Para os filmes finos de BaTiO₃, a variação da espessura foi de 106, 171 a 233 nm, respectivamente para 1, 2 e 3 camadas. Já para os filmes finos compostos por PbTiO₃, a espessura obtida variou de 192, 266 a 310 nm, e para o filme de (Ba,Pb)TiO₃, a espessura variou de 151, 291 e 361 nm. Filmes finos são definidos como uma cobertura contínua de um material em estado sólido sobre um determinado substrato com espessura de até 1µm. Filmes finos com espessura superiores a 1µm são denominados como filmes de camadas espessas [117, 139]. Essa variação pode ser imputada à viscosidade do sol durante a formação dos filmes por *spin-coating*. De fato, a literatura informa que a viscosidades para deposições de sóis por *spin coating* devem ser baixas (1,2-1,5 mPs). Pequenas variações nos valores de viscosidade podem ocasionar variações

na espessura do filme, além de porosidade e diminuição da uniformidade dos mesmos [140-142].

6.2.4 Propriedades ópticas dos filmes finos de titanatos

6.2.4.1 Índice de Refração

As Figuras 6.8, 6.9 e 6.10 apresentam os resultados obtidos do índice de refração n dos filmes finos de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, após tratamento térmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$, em função do número de camadas depositadas sobre substratos de PMMA. Ressalta-se que o valor de n foi determinado em comprimentos de onda diferentes ($\lambda = 400$ a 800 nm).

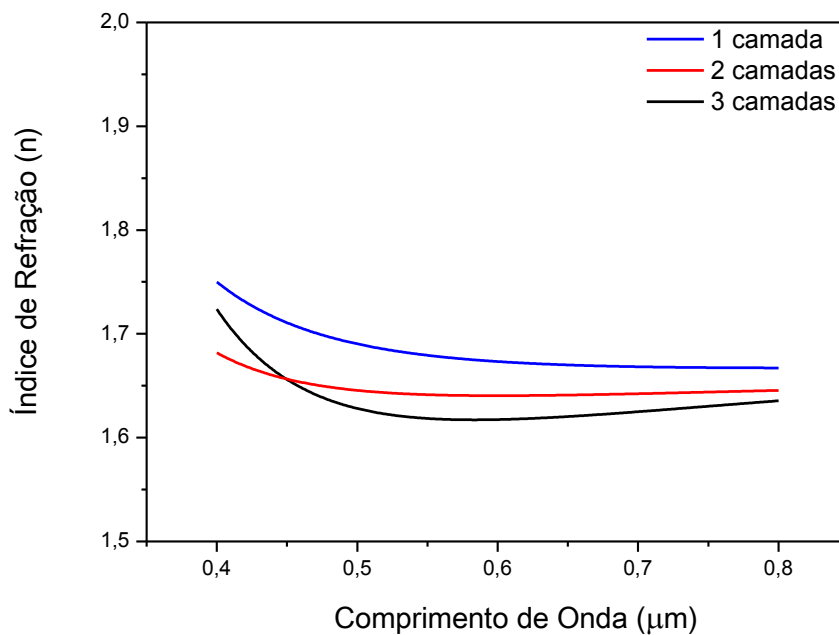


Figura 6.8. Valores do índice de refração (n) dos filmes finos de BaTiO_3 , após tratamento térmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$, em função do número de camadas depositadas sobre substratos de PMMA.

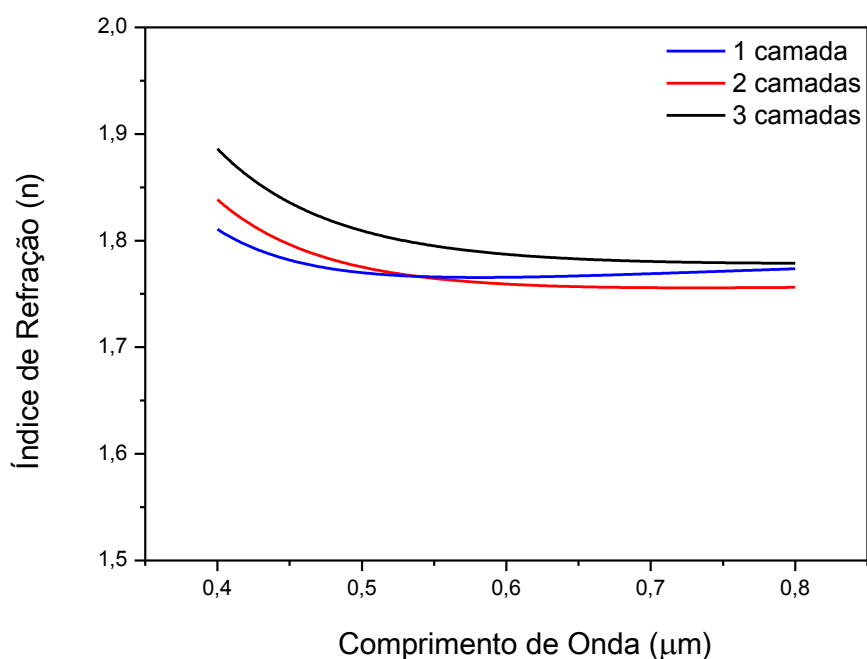


Figura 6.9. Valores do índice de refração (n) dos filmes finos de PbTiO_3 , após tratamento térmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$, em função do número de camadas depositadas sobre substratos de PMMA.

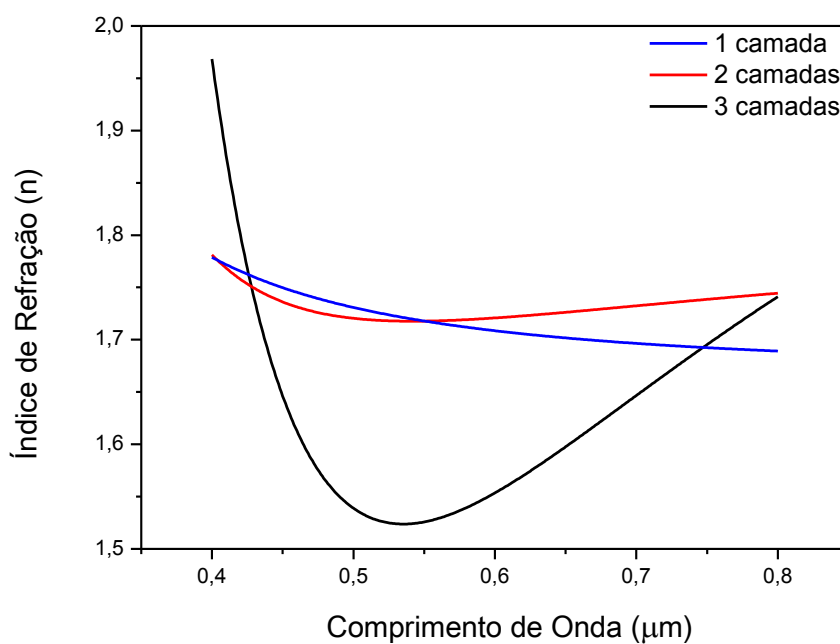


Figura 6.10. Valores do índice de refração (n) dos filmes finos de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, após tratamento térmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$, em função do número de camadas depositadas sobre substratos de PMMA.

Pelas Figuras 6.8, 6.9 e 6.10, observa-se que o índice de refração variou com o incremento do número de camadas depositadas, e em função do comprimento de onda da radiação incidente. Os filmes de BaTiO₃ com uma camada de filme depositada, apresentaram maiores valores de n , com um valor na faixa de 1,74 e $k = 6,59 \times 10^{-2}$ para $\lambda = 400$ nm. A terceira camada foi a que apresentou um menor índice de refração com um valor de 1,63 e $k = 3,10 \times 10^{-2}$ para $\lambda = 600$ nm. Esse comportamento pode estar associado à espessura do filme fino que variou de 106 a 233 nm.

Diferentes autores reportaram índices de refração semelhantes aos obtidos neste trabalho. Para filmes finos de BaTiO₃, espessura de 30 nm, foram encontrados índice de refração de 1,67 em um $\lambda = 632$ nm [43]. Destaca-se que esses valores são baixos, se comparados com valores reportados para filmes finos policristalinos [143, 144]. A cristalinidade [43] e a temperatura de tratamento térmico [145] do material podem interferir no índice de refração do filme. Com o aumento de temperatura (300 – 400 °C) pode ocasionar um decréscimo no índice de refração (2,4 – 2,2) [145].

Para os filmes de PbTiO₃, pequenas variações no índice de refração foram observadas para as diferentes camadas depositadas. Os maiores valores encontrados de índice de refração foram para a terceira camada, espessura de 310 nm, com valores na faixa de 1,88 e $k = 3,69 \times 10^{-2}$ para $\lambda = 400$ nm. Comparando com a literatura [146], o valor de índice de refração obtido neste trabalho é inferior ao encontrado para filmes de PbTiO₃, com espessura de 340 nm, onde o índice de refração encontrado foi de 2,1. No entanto, o trabalho citado tratou termicamente seus filmes a 500 °C. O autor descreve ainda que com o aumento da espessura do filme (~420 nm), houve um aumento no valor do índice de refração (2,24). Esse fato pode estar associado à baixa cristalinidade e à porosidade do filme [146]. Outros autores encontraram em suas pesquisas que filmes finos de PbTiO₃ com espessura de 50 nm, sintetizados via rota sol-gel, apresentaram um valor de índice de refração de 2,58 [147].

Para os filmes de (Ba,Pb)TiO₃, observou-se uma variação bastante significativa para a terceira camada de filme depositada. Para esta camada, o valor do índice de refração obtido ficou na faixa de 1,96 e $k = 0,23$ para $\lambda = 400$ nm. Para

a primeira e segunda camada, observou-se que não houve variações consideráveis nos valores do índice de refração na faixa do espectro analisado.

Pesquisas realizadas com filmes de $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{TiO}_3$ (PBT) com temperatura de recozimento na faixa de 650 °C, obtiveram um índice de refração de 2,14 para $\lambda = 600 \text{ nm}$ [148]. Este índice reportado na literatura é superior ao encontrado no presente estudo, visto que nele o valor obtido foi de 1,72 para $\lambda = 600 \text{ nm}$. Este fato pode estar associado à cristalinidade dos filmes finos, visto que a temperatura de tratamento térmico é superior à utilizada neste trabalho.

6.2.4.2 Transmitância

As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 apresentam os espectros de transmitância dos filmes de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas.

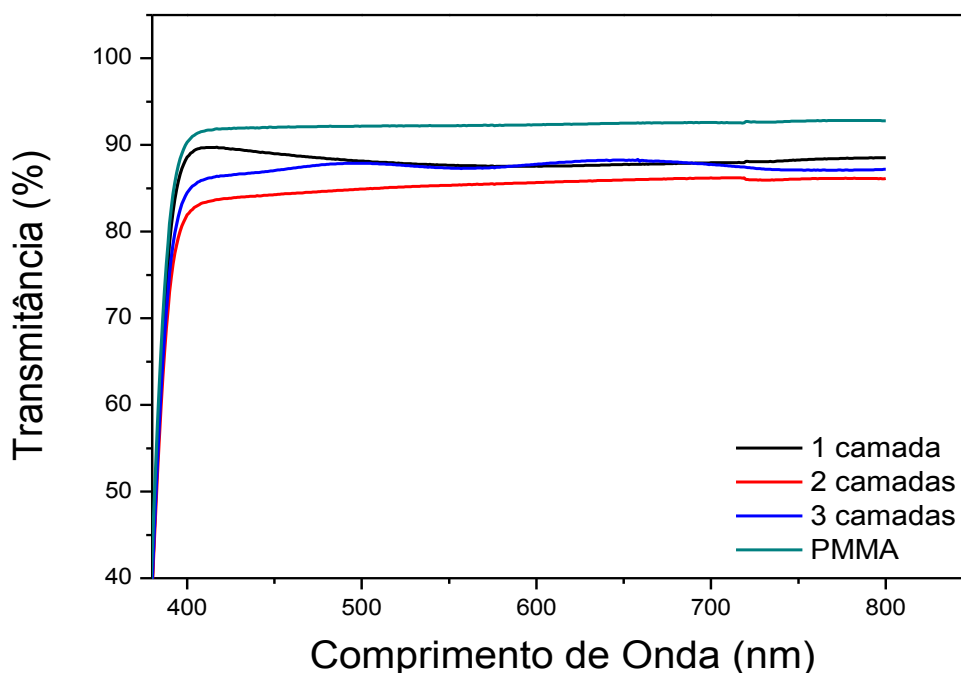


Figura 6.11. Transmitância dos filmes finos BaTiO_3 , após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas.

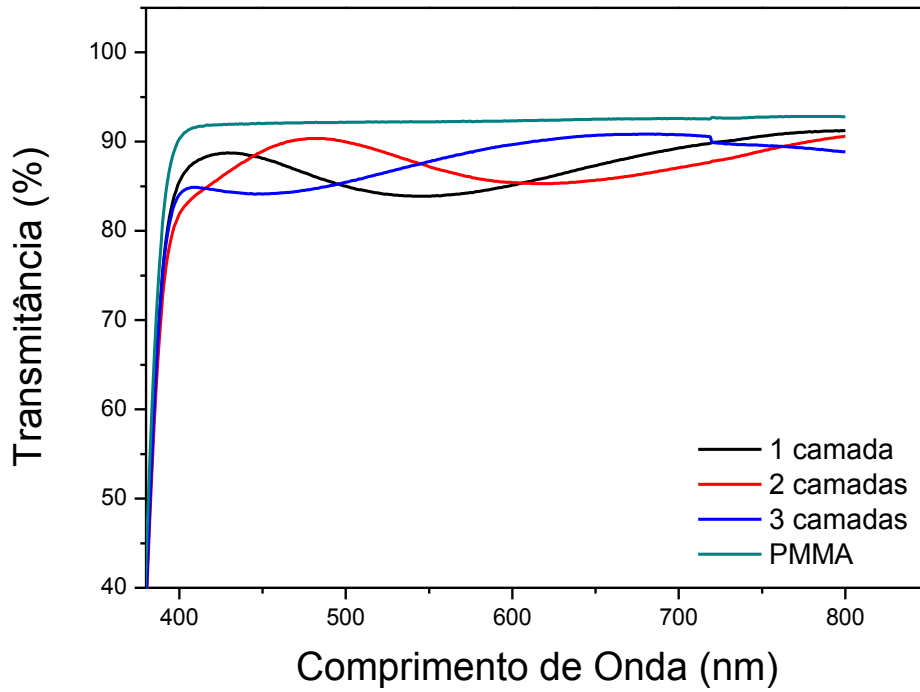


Figura 6.12. Transmitância dos filmes finos PbTiO_3 , após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas.

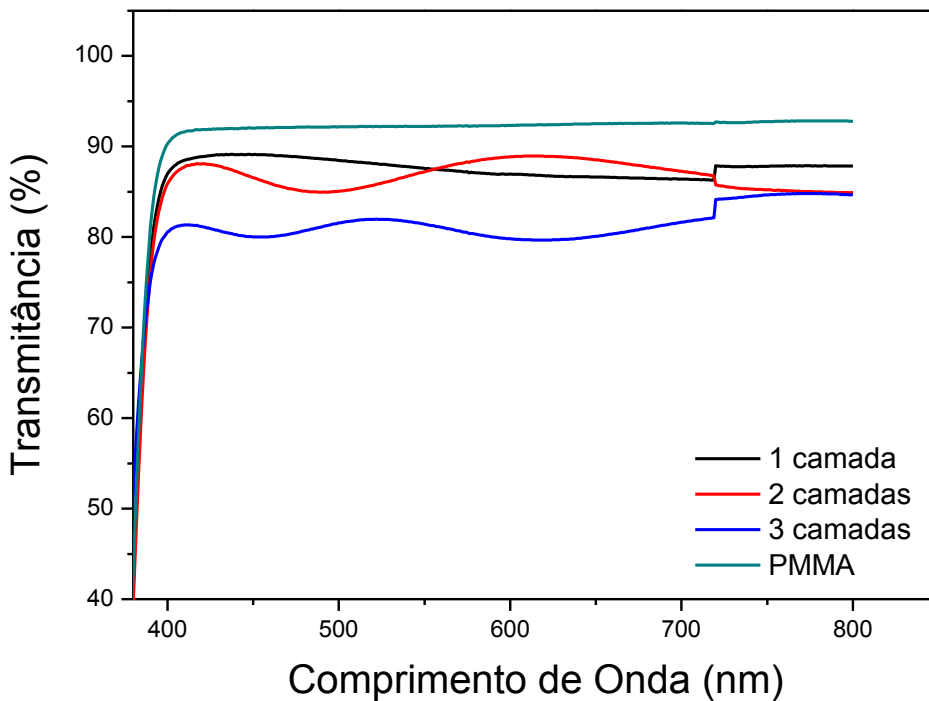


Figura 6.13. Transmitância dos filmes finos $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, após tratamento térmico a 80 °C, em função do número de camadas.

Pela Figura 6.11, observa-se valores altos de transmitância óptica na faixa de 400–800 nm para todas as camadas depositadas. Para um filme com 1 camada, pode-se observar um valor de transmitância de aproximadamente 85%. Resultados similares (86,5%) de transmitância foram encontrados na faixa de 400 a 1200 nm para o BaTiO_3 , depositado sobre substratos de vidro e tratados termicamente a 500 °C [43]. Para filmes com 2 e 3 camadas, os valores obtidos de transmitância variaram na faixa de 82%. Pode se observar ainda que a transmitância dos filmes diminui acentuadamente quando o comprimento de onda é reduzido a 400 nm. Esse comportamento pode estar associado à absorção da luz e fundamentalmente pela ocorrência de transições interbandas [43, 149].

A partir da Figura 6.12, percebe-se que os filmes de PbTiO_3 apresentaram boa transparência, com ondulações do espectro de transmitância apresentando uniformidade, com máximos e mínimos bem definidos. Os valores de transmitância ficaram na faixa de 80 a 90% indicando boa transparência. Nota-se que para o filme com 1 camada, o valor máximo de transmitância encontrado foi de 90%. Para filmes com 2 camadas, houve uma pequena redução no valor de transmitância, ficando na faixa de 89%. Já para os filmes com 3 camadas, o valor obtido foi de 88%. Valores semelhantes (85%) foram encontrados na literatura [146], onde filmes finos de PbTiO_3 (~0,41µm de espessura) foram depositados sobre vidro. Outros autores reportaram que os filmes de titanato de chumbo depositados sobre substratos de sílica fundida apresentaram boa transparência, com valores de transmitância na região do visível (UV-VIS) em torno de 75% [150].

A transmitância dos filmes de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, mostrada na Figura 6.13, variou na faixa de 80 a 89%. Observa-se que o número de camadas depositadas influenciou de maneira significativa o comportamento óptico em relação à transmitância dos filmes, quanto maior o número de camadas depositadas. Pode-se observar ainda que mesmo havendo um decréscimo nos valores de transmitância em função do número de camadas depositadas, os filmes de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ apresentaram valores de transmitância considerável na região de 400 – 800 nm. A literatura reporta que um filme de $(\text{Pb,Ba})\text{TiO}_3$ alcançou uma transmitância de 80% para um comprimento de onda de 400nm [148].

6.2.5 Propriedades elétricas dos filmes finos de titanatos

6.2.5.1 Resistividade elétrica

A Figura 6.14 apresenta os valores de resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de BaTiO₃ com 1, 2 e 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA, após tratamento térmico a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V. Nas Figuras 6.15 e 6.16, as tensões aplicadas foram de 1 e 1,5V respectivamente.

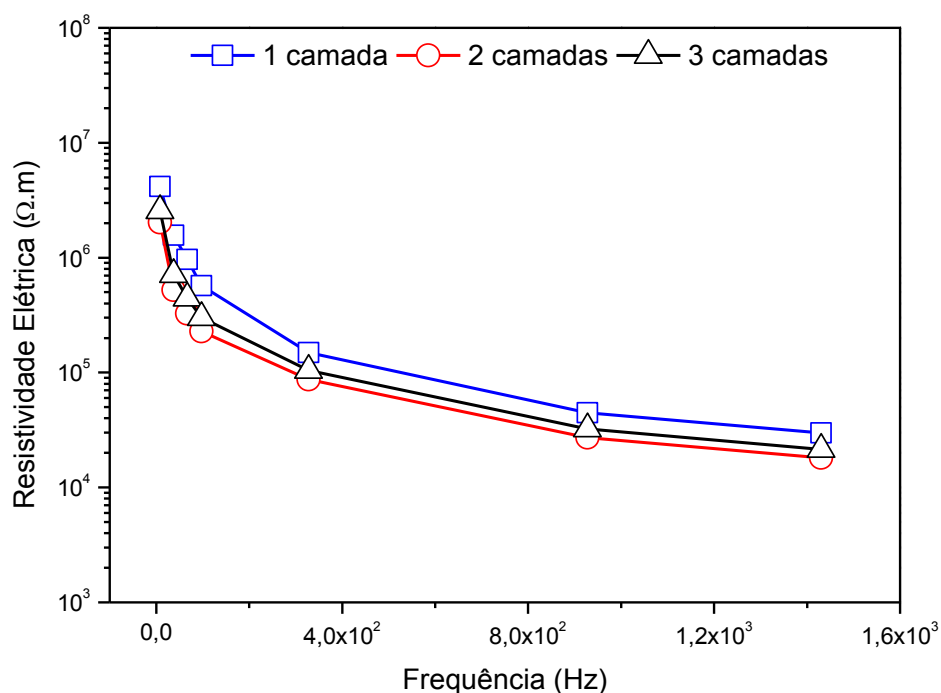


Figura 6.14. Medidas de resistividade elétrica em função da frequência para filmes com 1, 2 e 3 camadas de BaTiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V.

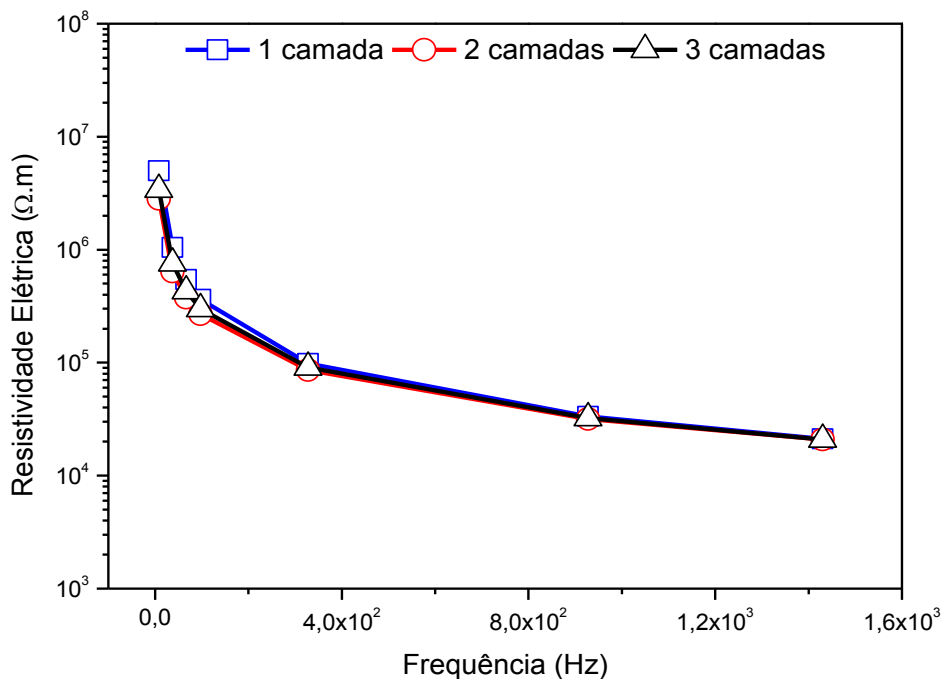


Figura 6.15. Medidas de resistividade elétrica em função da frequência para filmes com 1, 2 e 3 camadas de $BaTiO_3$, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a $80^\circ C$. A tensão aplicada foi de 1V.

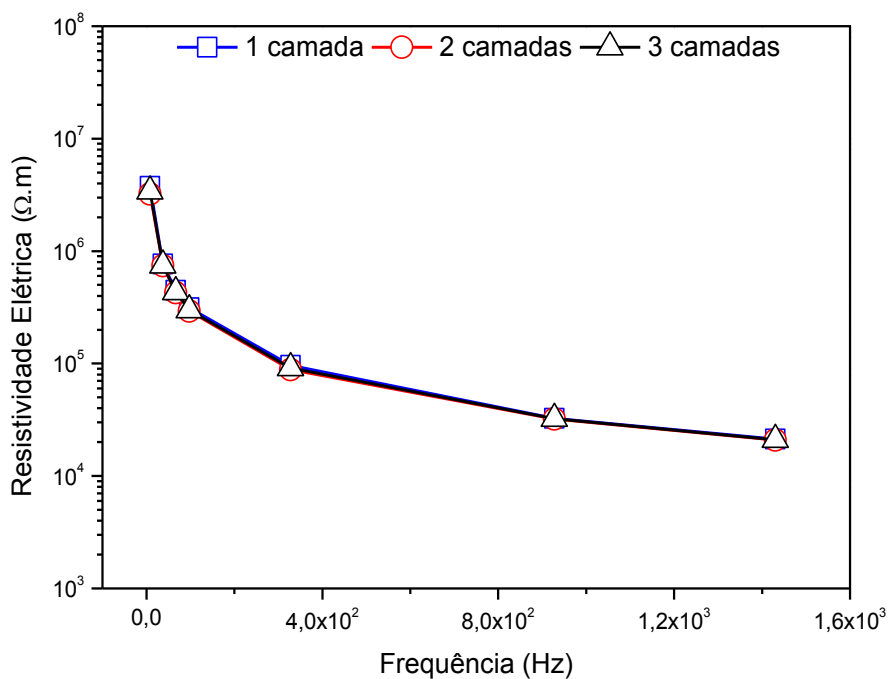


Figura 6.16. Medidas de resistividade elétrica em função da frequência para as camadas (1, 2 e 3 camadas) do filme fino de $BaTiO_3$ depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a $80^\circ C$. A tensão aplicada foi de 1,5V.

É possível observar pela análise das Figuras 6.14, 6.15 e 6.16 que para uma tensão aplicada de 0,5 V (Figura 6.14) os valores de resistividade elétrica foram da ordem de $2,03 \times 10^6$ a $3,9 \times 10^6 \Omega \cdot m$ para frequência na faixa de 7,9 Hz. Quando aumentada essa faixa de frequência (327,7 Hz), observa-se uma ligeira diminuição nos valores de resistividade elétrica, ficando na ordem de $8,69 \times 10^4$ a $1,49 \times 10^5 \Omega \cdot m$. Na faixa de 1430 Hz, há uma estabilização nos valores de resistividade.

Quando aplicada uma tensão maior (1V) (Figura 6.15), observa-se que o filme para ambas as camadas analisadas se torna mais resistivo, comparando com a tensão de 0,5V. Na faixa de 7,9 Hz os valores de resistividade elétrica encontrados foram de $2,81 \times 10^6$ a $5,01 \times 10^6 \Omega \cdot m$. É bem conhecido que o $BaTiO_3$ apresenta ferroeletricidade, tendo alta permissividade dielétrica e resistividade na ordem de ($10^7 \Omega \cdot m$) [151].

Com o aumento de frequência, na faixa de 327,7 Hz, ocorre uma diminuição dos valores da resistividade elétrica, fato esse também observado para uma frequência de 1430 Hz, onde os valores encontrados estão na faixa de $2,08 \times 10^4$ a $2,12 \times 10^4 \Omega \cdot m$. Quando aplicado uma tensão maior no sistema, observa-se que há uma redução no valor da resistividade elétrica para uma camada aplicada de filme sobre a superfície de PMMA. Esse fato pode estar associado a maior condutibilidade eletrônica dos portadores de carga contidos no sistema. Por outro lado, se observa para os filmes com 2 ou 3 camadas, na frequência de 7,9 Hz, um ligeiro aumento nos valores de resistividade elétrica, fato esse que pode estar associado à descontinuidade superficial do filme no qual reduz a mobilidade dos elétrons em função da descontinuidade estrutural apresentada pela camada de filme fino depositada. Quando aumentada a frequência, observa-se uma redução na resistividade elétrica.

Já para a frequência de 1430 Hz, ocorreu uma normalização nos valores referente à resistividade. Para ambas as tensões investigadas, observa-se que os filmes com uma camada, com uma menor espessura, se comparada com as demais, apresentou valores mais altos de resistividade elétrica. Pode-se constatar que à medida que as espessuras dos filmes diminuem a resistividade aumenta rapidamente. Isto se deve ao “efeito de tamanho” que são restrições geométricas impostas ao movimento dos elétrons, quando a espessura do filme se torna menor do que o seu livre caminho médio, impondo severas limitações geométricas ao

movimento dos elétrons. O efeito físico que aparece devido a estas limitações são denominadas efeito de tamanho (*size effect*) [119, 152].

A Figura 6.17 apresenta os valores de resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de BaTiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V. Nas Figuras 6.18 e 6.19, as tensões aplicadas foram de 1 e 1,5V respectivamente.

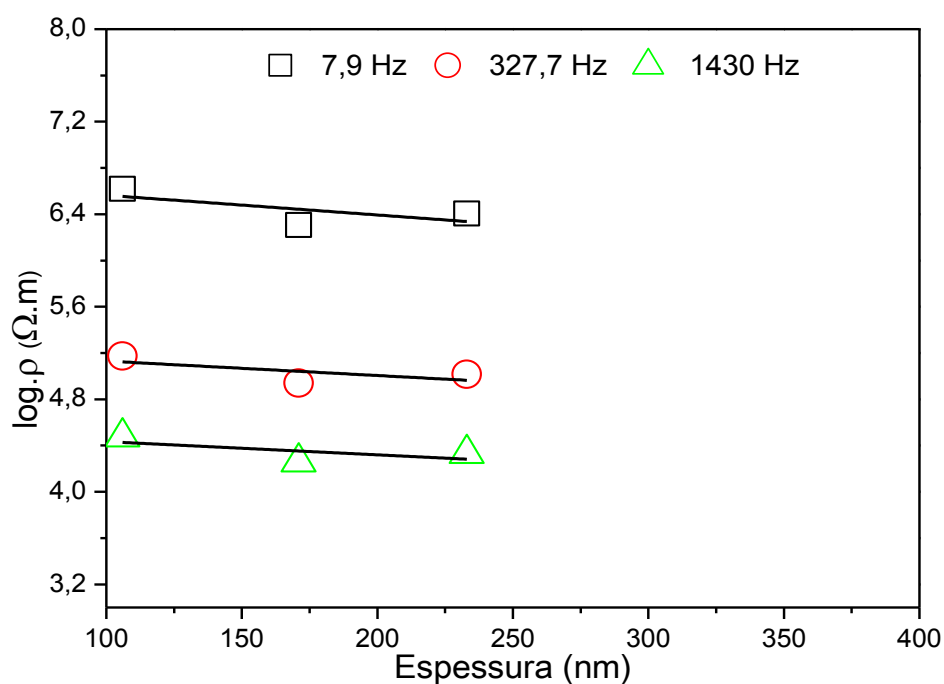


Figura 6.17. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de BaTiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V.

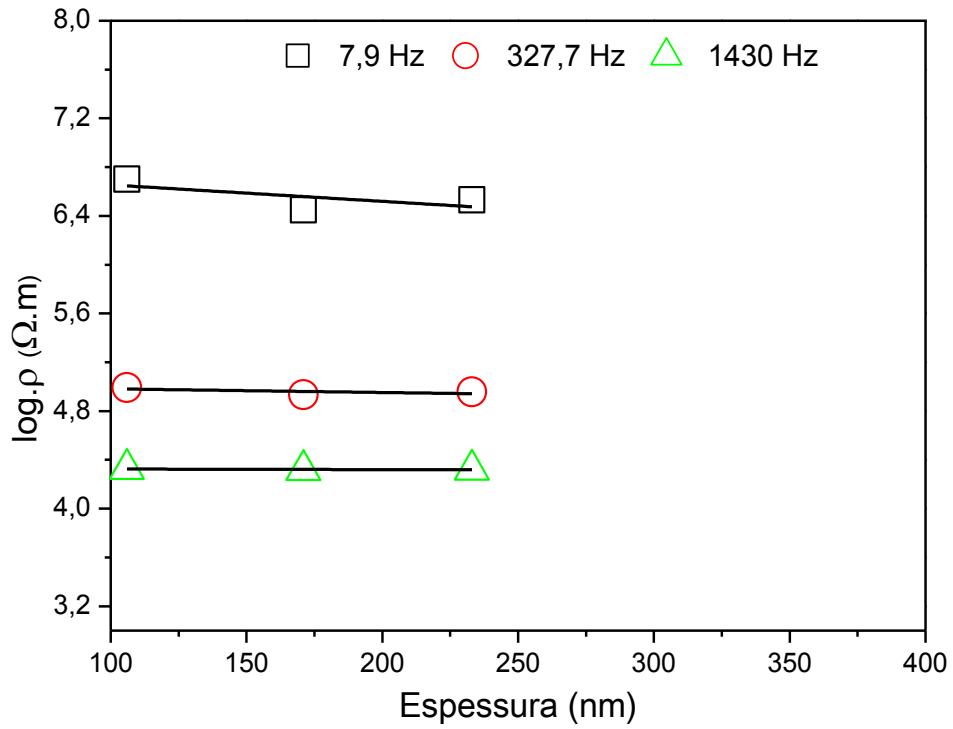


Figura 6.18. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de BaTiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1V.

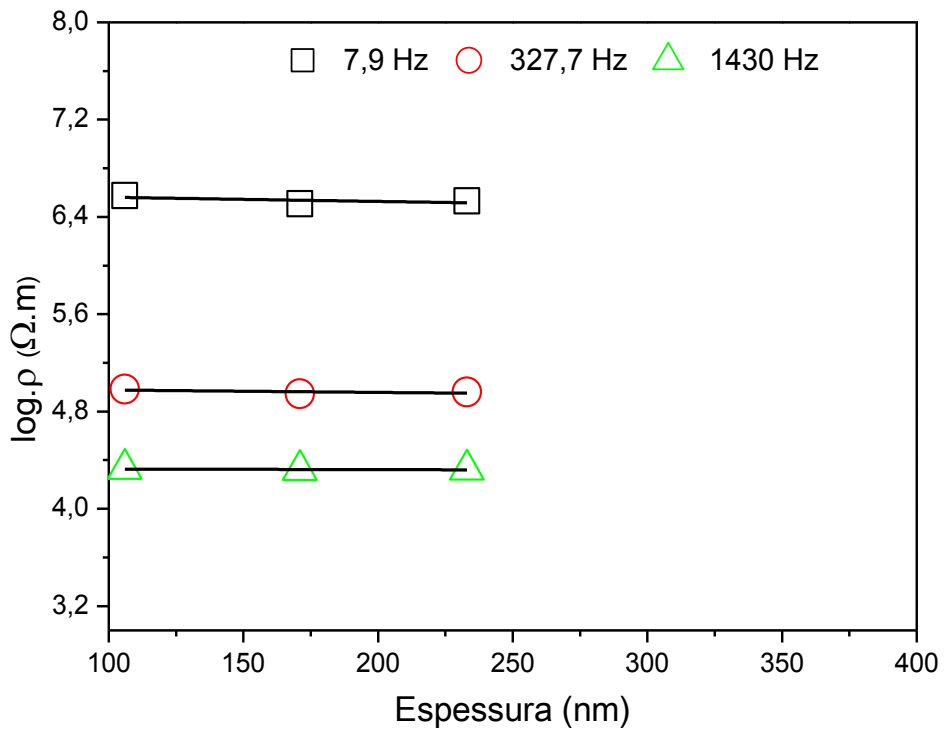


Figura 6.19. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de BaTiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5V.

Nota-se pela análise das Figuras 6.17, 6.18 e 6.19 que o filme com uma menor espessura apresentou um comportamento típico de material isolante, tendo valores na ordem de $10^6 \Omega.m$. Por outro lado, quando realizada a medida elétrica em filmes mais espessos, ocorreu uma diminuição nos valores de resistividade elétrica, apresentando valores na ordem de 10^4 a $10^5 \Omega.m$. Filmes finos de $BaTiO_3$ preparados pelo método sol-gel apresentaram uma resistividade elétrica que variou na faixa de 5 a $7 \times 10^6 \Omega.m$ para uma espessura de $1,2 \mu m$ [153].

A Figura 6.20 apresenta os valores de resistividade elétrica em função da frequência para os filmes com 1, 2 ou 3 camadas do filme fino de $PbTiO_3$, depositado sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a $80^\circ C$. A tensão aplicada foi de 0,5V. Nas Figuras 6.21 e 6.22, as tensões aplicadas foram de 1 e 1,5V respectivamente.

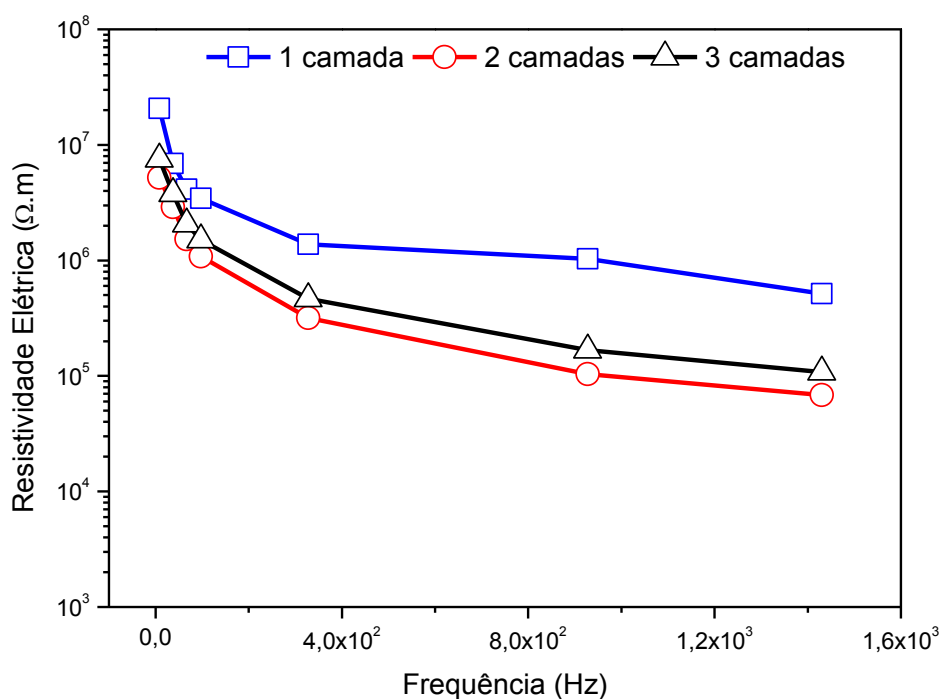


Figura 6.20. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de $PbTiO_3$, com 1, 2 e 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a $80^\circ C$. A tensão aplicada foi de 0,5 V.

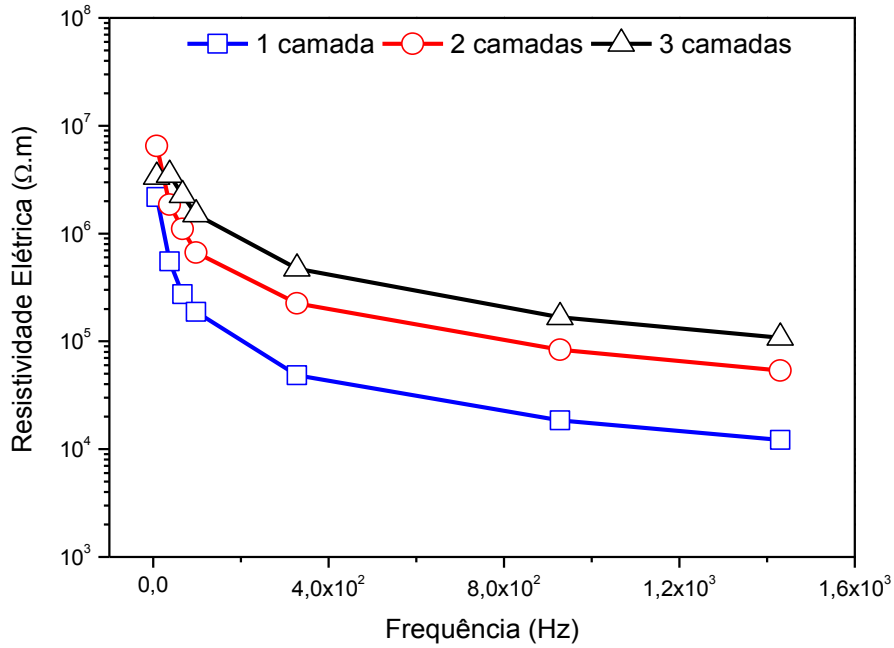


Figura 6.21. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de PbTiO_3 , com 1, 2 e 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80°C . A tensão aplicada foi de 1 V.

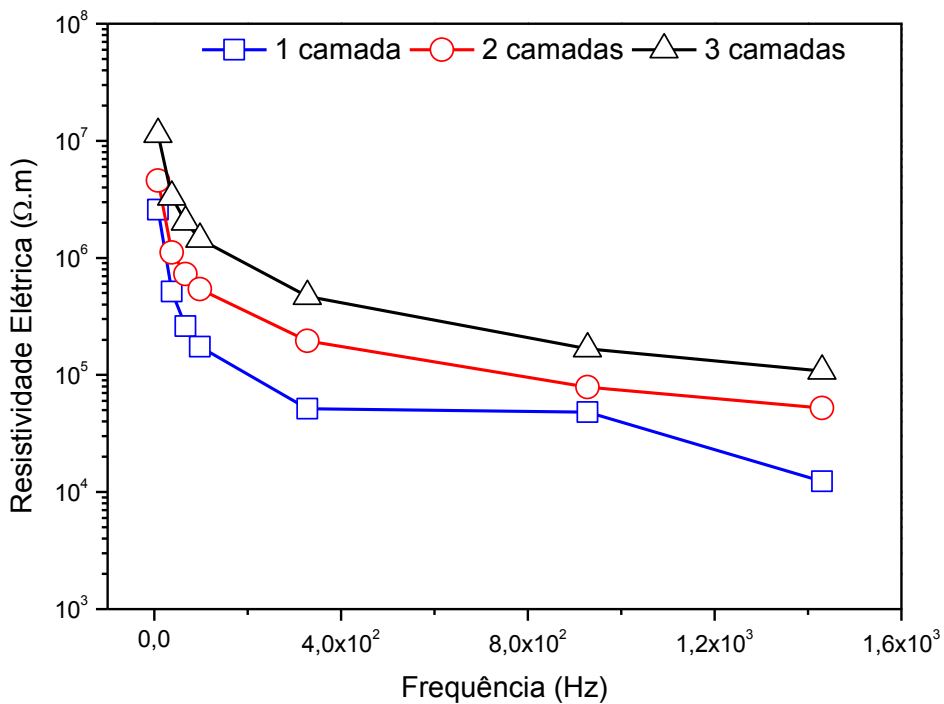


Figura 6.22. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de PbTiO_3 , com 1, 2 e 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80°C . A tensão aplicada foi de 1,5V.

Os valores de resistividade elétrica obtidos para uma tensão de 0,5 V variaram de $5,16 \times 10^5$ a $2,06 \times 10^7$ $\Omega \cdot m$ para uma frequência de 7,9 Hz. Nessa escala de frequência, observou-se que o filme fino com uma camada (Figura 6.20) é que obteve um valor expressivo de resistividade elétrica, se comparado aos filmes finos com 2 ou 3 camadas, respectivamente. Já para a frequência de 327,7 Hz houve uma redução nos valores de resistividade elétrica para ambas as camadas investigadas. Os valores obtidos ficaram na faixa de $3,17 \times 10^5$ a $1,38 \times 10^6$ $\Omega \cdot m$. Esse mesmo comportamento pode ser observado quando se aumenta a frequência para 1430 Hz, no qual tem-se um equilíbrio nos valores de resistividade elétrica.

Já para uma tensão de 1V, a resistividade elétrica foi maior para o filme com 2 camadas. Esse fato pode estar associado a uma possível interação entre o elemento chumbo e o substrato de polimetilmetacrilato (PMMA). Ressalta-se que esse comportamento pode ser observado na primeira camada, depositada da solução precursora polimérica pelo método de *spin coating*. Os valores obtidos ficaram na faixa de $2,17 \times 10^6$ a $6,50 \times 10^6$ $\Omega \cdot m$ para uma frequência de 7,9 Hz.

Na faixa de intermediária de frequência (327,7 Hz), houve uma redução nos valores de resistividade elétrica, ficando na ordem de $4,72 \times 10^4$ a $2,25 \times 10^5$ $\Omega \cdot m$. Se comparados à tensão de 0,5V, os valores obtidos são menores. Já para a faixa de frequência de 1430 Hz, pode se perceber um comportamento bastante semelhante ao encontrado para uma tensão menor. Os valores obtidos estão na faixa de $1,22 \times 10^4$ a $1,08 \times 10^5$ $\Omega \cdot m$.

Para uma tensão de 1,5 V, observa-se que houve uma variação nos valores máximos de resistividade elétrica, se comparados em função do número de camadas nos filmes, para uma frequência de 7,9 Hz. Os valores obtidos ficaram na faixa de $2,58 \times 10^6$ a $1,13 \times 10^7$ $\Omega \cdot m$, sendo o maior valor para os filmes com 3 camadas. Se comparado com a tensão de 1V, houve uma redução significativa nos valores de resistividade elétrica para o filme com 2 camadas da solução contendo o $PbTiO_3$. Esse comportamento pode ter ocorrido em função de eventuais descontinuidades entre as camadas depositadas, dificultando assim o transporte eletrônico entre camadas. É possível também considerar alguma interação entre elementos da família do chumbo Pb com o substrato de PMMA. Já para uma frequência de 327,7 Hz, o comportamento observado foi semelhante ao com a frequência de 7,9 Hz, onde os valores máximos de resistividade elétrica ficaram na

faixa de $4,68 \times 10^5 \Omega \cdot m$ para os filmes com 3 camadas. Com o aumento da frequência (1430 Hz), não se constatou uma inversão da resposta elétrica entre as camadas, onde o filme com 3 camadas apresentou maior valor ($1,08 \times 10^5 \Omega \cdot m$).

A Figura 6.23 apresenta os valores de resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9, 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de $PbTiO_3$, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a $80^\circ C$. A tensão aplicada foi de 0,5V. Nas Figuras 6.24 e 6.25, as tensões aplicadas foram de 1 e 1,5V respectivamente.

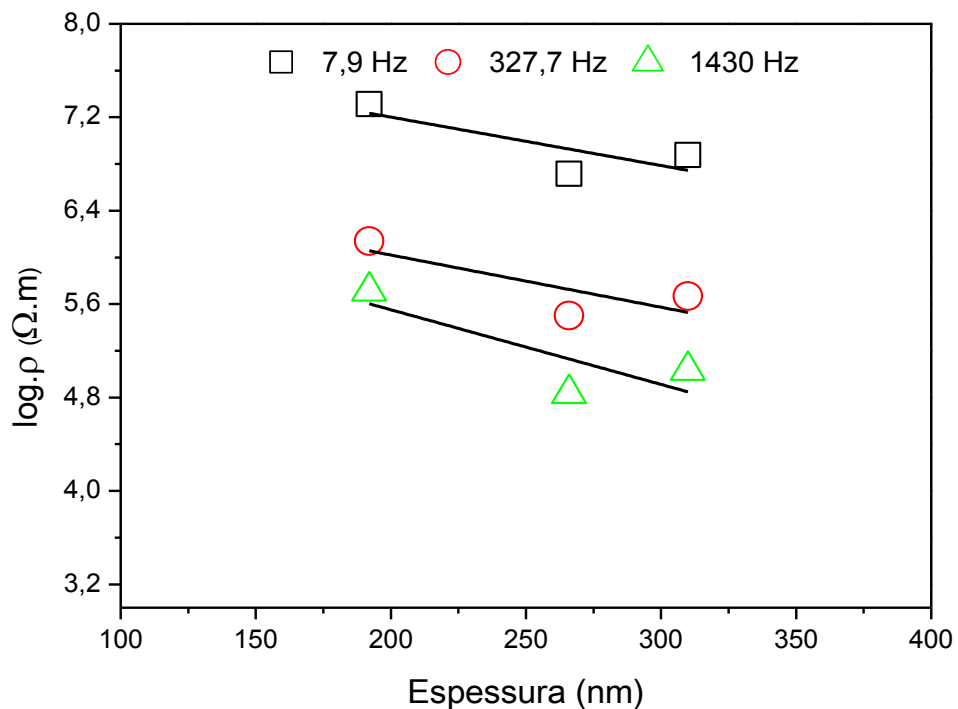


Figura 6.23. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de $PbTiO_3$, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a $80^\circ C$. A tensão aplicada foi de 0,5V.

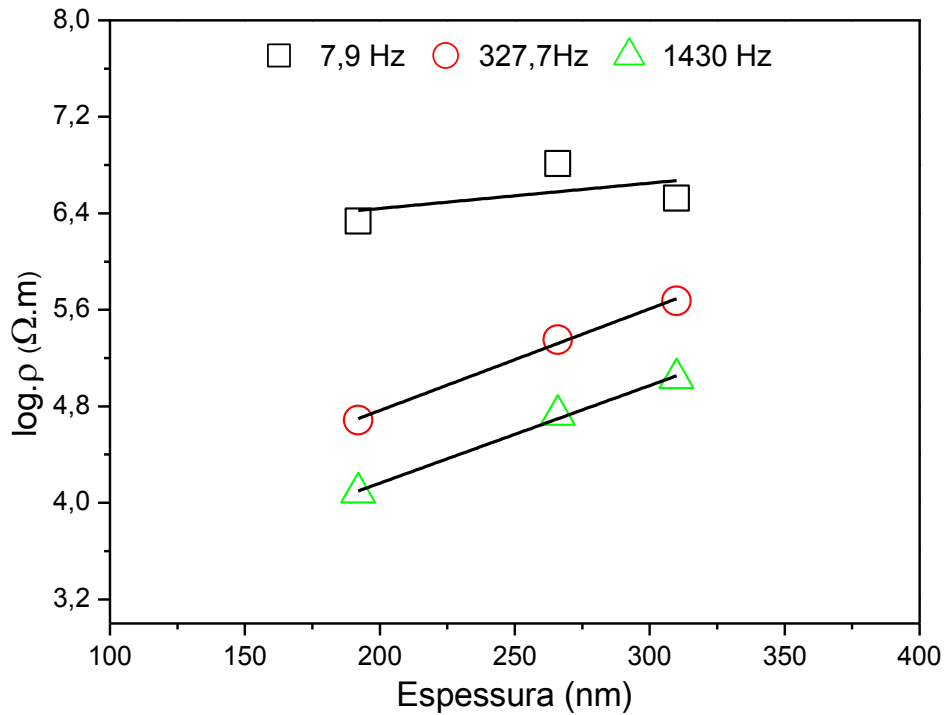


Figura 6.24. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de PbTiO_3 , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1V.

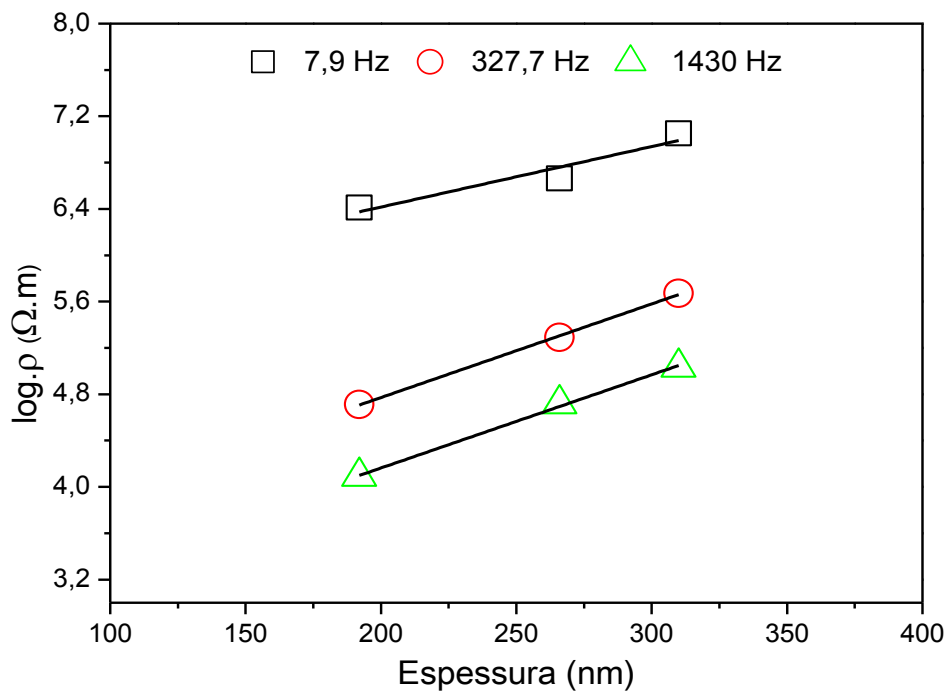


Figura 6.25. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de PbTiO_3 , depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5V.

Pela análise das Figuras 6.23, 6.24 e 6.25, é possível observar um comportamento diferente da resistividade elétrica em função da espessura dos filmes finos de PbTiO_3 . Para a tensão de 0,5V, observou-se um decréscimo nos valores da resistividade elétrica na faixa de $10^7 \Omega.m$ (7,9 Hz) a $10^4 \Omega.m$ (1430 Hz). Com o acréscimo da tensão no sistema, observou-se uma mudança no comportamento da resistividade elétrica em função da espessura dos filmes finos. Maiores espessuras apresentaram valores de resistividade elétrica na ordem de $10^4 \Omega.m$ (1430 Hz) a $10^6 \Omega.m$ (7,9 Hz). Filmes finos de PbTiO_3 preparados pelo método sol-gel descritos na literatura apresentaram uma resistividade elétrica que variou na faixa de 0,8 a $3 \times 10^7 \Omega.m$ para uma espessura de $1.2 \mu\text{m}$ [153].

A Figura 6.26 apresenta os valores de resistividade elétrica em função da frequência para filmes com 1, 2 ou 3 camadas de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80°C . A tensão aplicada foi de 0,5V. Nas Figura 6.27 e 6.28, as tensões aplicadas foram de 1 e 1,5V respectivamente.

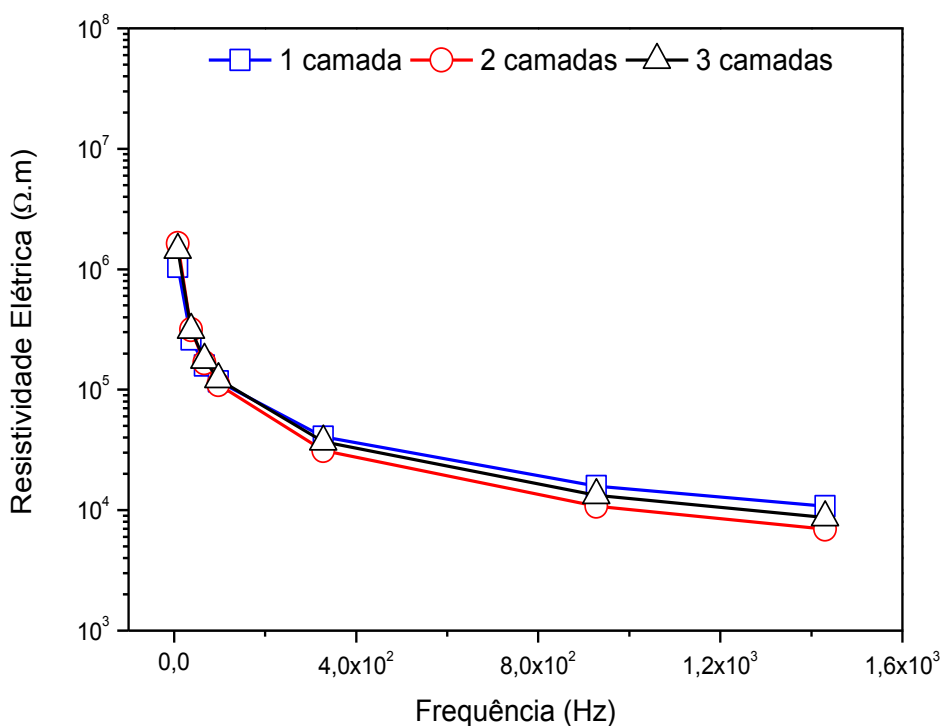


Figura 6.26. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$, com 1, 2 ou 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80°C . A tensão aplicada foi de 0,5 V.

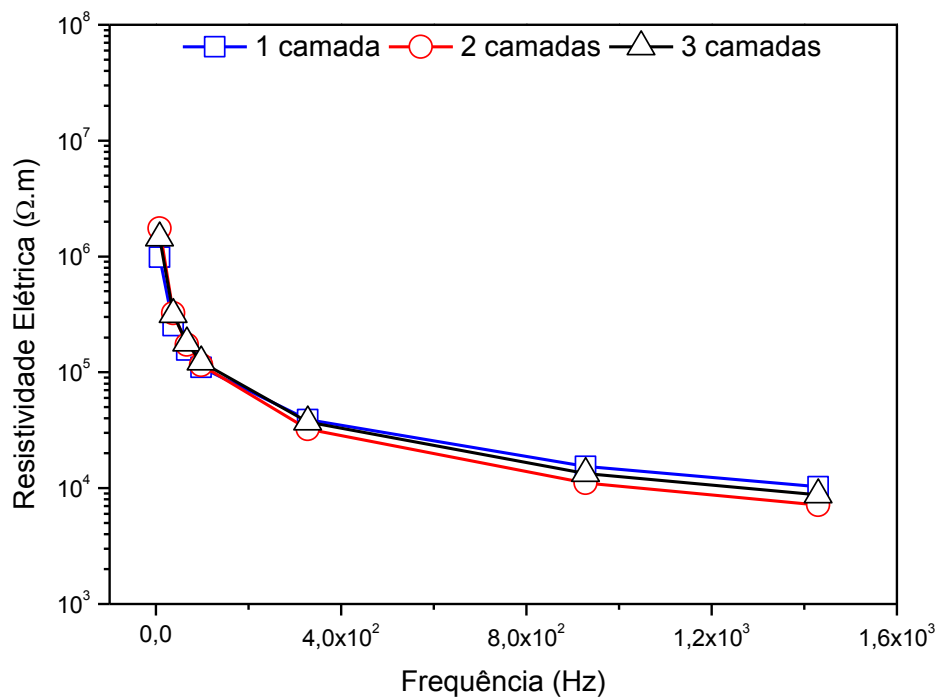


Figura 6.27. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de (Ba,Pb)TiO₃, com 1, 2 ou 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1 V.

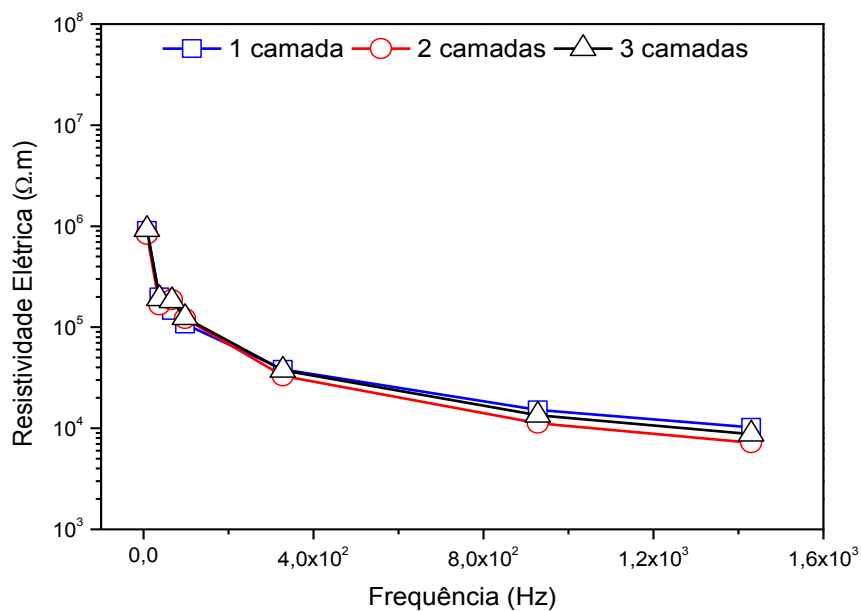


Figura 6.28. Resistividade elétrica em função da frequência para filmes finos de (Ba,Pb)TiO₃, com 1, 2 ou 3 camadas, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5 V.

É possível observar, pela análise das Figuras 6.26, 6.27 e 6.28, a influência da frequência sobre a resistividade elétrica para as três tensões investigadas. Para as tensões aplicadas de 0,5 V e 1 V, observou-se valores de resistividade elétrica na faixa de $9,0 \times 10^5$ a $1,8 \times 10^6$ $\Omega \cdot m$. Esse alto valor de resistividade em baixas frequências pode estar associado ao tipo de polarização que ocorre em dois elementos com fases distintas. Ressalta-se, que em materiais heterogêneos, pode ser encontrado um processo de polarização que se manifesta geralmente em frequências baixas, comumente abaixo de 10^6 Hz. Esse mecanismo é conhecido como *polarização interfacial*, sendo causada pela acumulação parcial ou total dos portadores de cargas em interfaces estruturais com características elétricas resistivas [106, 154].

A partir da frequência de 327,7 Hz, para as duas tensões mencionadas anteriormente, ocorre uma normalização nos valores de resistividade até a última faixa de frequência investigada (1430 Hz). Quando aplicado um valor de 1,5 V, ocorreu uma diminuição considerável nos valores de resistividade elétrica para filmes com 1, 2 ou 3 camadas.

A Figura 6.29 apresenta os valores de resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz) aplicadas sobre o filme fino de (Ba,Pb)TiO₃, depositado sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V. Nas Figuras 6.30 e 6.31, as tensões aplicadas foram de 1 e 1,5V respectivamente.

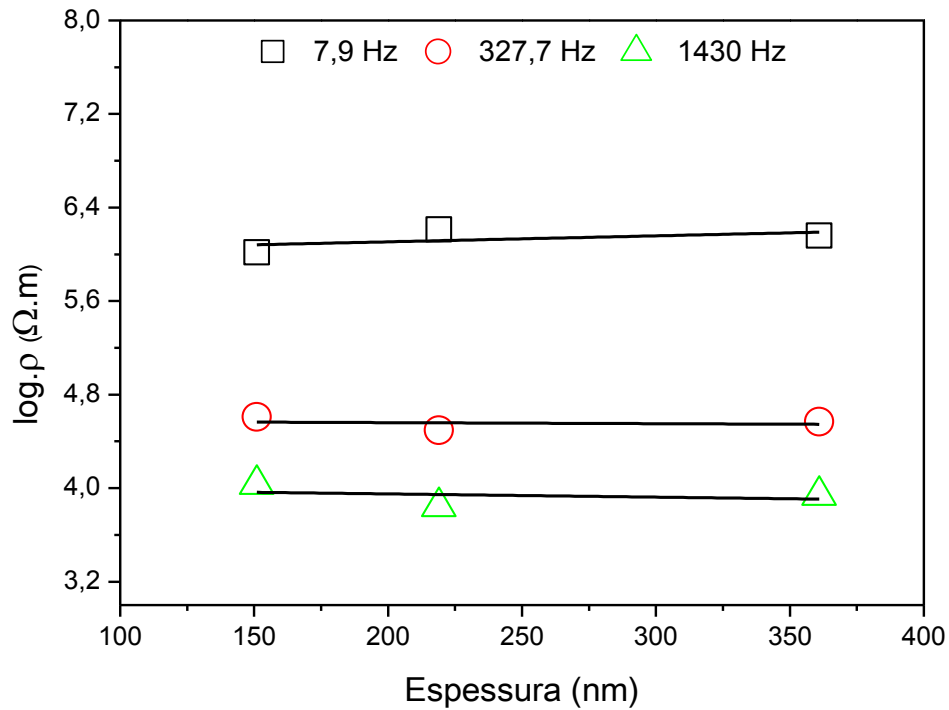


Figura 6.29. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de (Ba,Pb)TiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 0,5V.

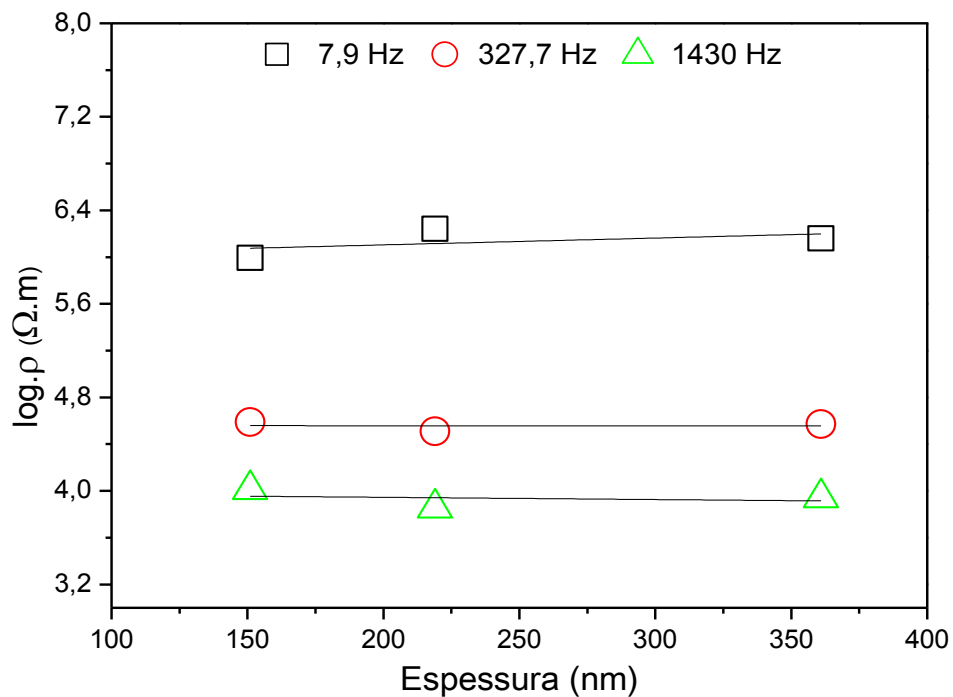


Figura 6.30. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de (Ba,Pb)TiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1 V.

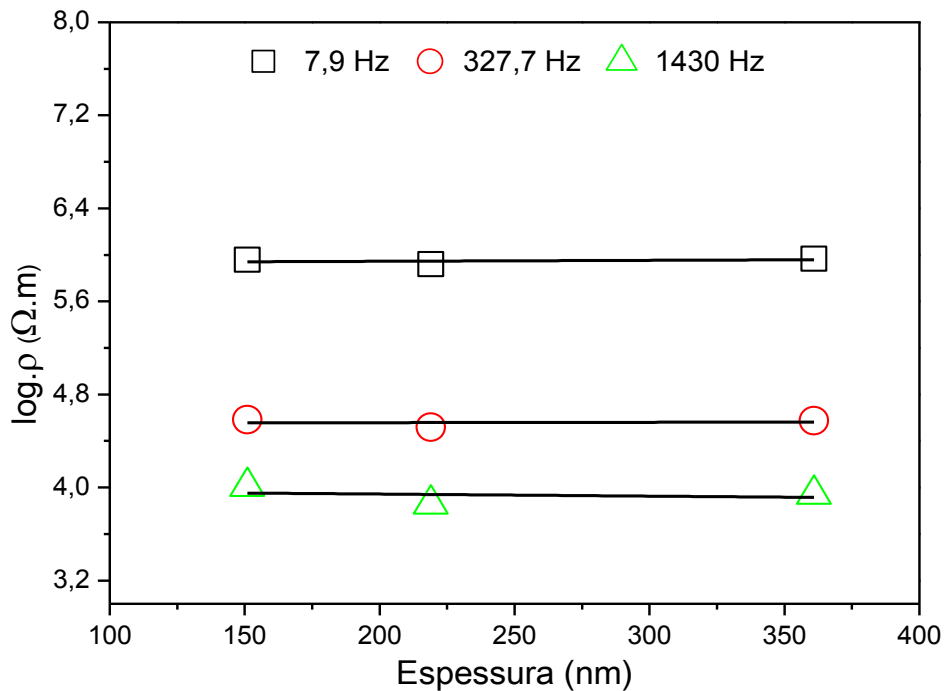


Figura 6.31. Resistividade elétrica em função da espessura para as frequências (7,9; 327,7 e 1430 Hz), aplicadas sobre o filme fino de (Ba,Pb)TiO₃, depositados sobre o substrato de PMMA e tratados termicamente a 80 °C. A tensão aplicada foi de 1,5V.

É possível observar nas Figuras 6.29, 6.30 e 6.31 um comportamento bastante uniforme dos valores de resistividade elétrica em função da espessura para os filmes finos de (Ba,Pb)TiO₃. Os resultados obtidos indicam que para as três espessuras investigadas, os valores da resistividade elétrica não tiveram significativas alterações, mantendo-se constantes para as três tensões aplicadas.

Generalizando para todos os titanatos e quantidades de camadas nos filmes investigados, o comportamento da resistividade elétrica está diretamente relacionada com a tensão aplicada, frequência e espessura do material. Quanto maior a tensão aplicada, a valores maiores de frequência para as camadas depositadas, menores eram os valores obtidos de resistividade elétrica, fazendo com que os filmes finos perdessem essa característica resistiva. Dessa forma, constatou-se que os filmes finos apresentaram maiores valores de resistividade para baixas tensões e baixas frequências.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter por meio da técnica sol-gel polimérico a uma baixa temperatura de tratamento térmico, filmes finos e pós de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$;
- As análises de DRX mostraram que os pós de BaTiO_3 e o PbTiO_3 apresentaram estrutura amorfa quando tratados termicamente à temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, o composto $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ apresentou-se parcialmente cristalino (ou parcialmente amorfo). As principais fases cristalinas identificadas foram BaTiO_3 e PbTiO_3 em uma simetria tetragonal;
- As análises por espectroscopia Raman nos pós indicaram bandas características com simetria tetragonal, evidenciando assim que a baixas temperaturas foi possível obter materiais com características ferroelétricas;
- O ângulo de molhamento entre a gota (sóis) e o substrato, foi de $17,8^\circ$, caracterizando assim os líquidos como molhantes;
- As microestruturas dos filmes finos tratados termicamente a $80\text{ }^\circ\text{C}$ mostram a formação do filme ao longo de todo o substrato, bem como a presença de trincas e irregularidades (como aglomerados e poros);
- A espessura dos filmes permite classificados como filmes finos, apresentando variações de espessura em função do número (1, 2 ou 3) camadas depositadas, variando de 106 a 233 nm para o BaTiO_3 , 192 a 310 nm para o PbTiO_3 e 106 a 361 nm para o $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$;
- Os valores de transmitância encontrados para as três composições analisadas se mostraram bastante promissor no que diz respeito à transparência óptica. Os resultados obtidos variaram na faixa de 80 a 90%, indicando a formação de filmes finos com uma boa transparência na região do espectro investigado. Já para o índice de refração, os resultados obtidos variaram na faixa de 1,59 a 1,96, observando um decréscimo com o aumento do comprimento de onda ($\lambda = 400\text{-}800\text{nm}$) para todos os sistemas investigados;

- A resistividade elétrica dos filmes finos alcançou valores na ordem de $1,81 \times 10^4$ a $3,40 \times 10^6 \Omega \cdot m$, para o $BaTiO_3$, $1,2 \times 10^4$ a $2,1 \times 10^7 \Omega \cdot m$ para o $PbTiO_3$, e $7,0 \times 10^3$ a $2,0 \times 10^6 \Omega \cdot m$ para o $(Ba,Pb)TiO_3$. O comportamento da resistividade elétrica dos filmes finos está diretamente relacionada com a tensão aplicada, frequência e espessura do material. Quanto maior a tensão aplicada a valores maiores de frequência para as camadas depositadas, menores foram os valores obtidos de resistividade elétrica, fazendo com que os filmes finos perdessem a característica resistiva. Dessa forma, conclui-se que os filmes finos apresentaram maiores valores de resistividade para baixas tensões e baixas frequências;

- Portanto, a rota sol-gel polimérica combinada com técnica de deposição *spin coating* foi eficaz para a obtenção de pós e filmes finos de $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ e $(Ba,Pb)TiO_3$, com boas propriedades ópticas e elétricas para aplicações como, por exemplo, capacitores para sistemas fotovoltaicos.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, pode-se sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Verificar características e propriedades dos materiais, modificando variáveis de processamento como, por exemplo, velocidade de rotação do *spin-coating*, viscosidade dos sóis;
- Produzir filmes por meio de outras técnicas de deposição, como por exemplo, *dip-coating*;
- Avaliar o efeito de outros substratos na preparação de filmes finos de BaTiO_3 , PbTiO_3 e $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$;
- Analisar as características morfológicas e estruturais e as propriedades ópticas e elétricas em função do acréscimo da temperatura de tratamento térmico;
- Estudar o *gap* óptico do material, e a possibilidade de adição de dopantes nos sistemas com a finalidade de melhorar as propriedades ópticas;
- Estudar a influência do Pb na temperatura de Curie (T_0) na composição $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ a fim de avaliar o comportamento da fase ferroelétrica do material.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nahime, B.O., *Síntese e caracterização estrutural de filmes finos $Bi_4Ti_3O_{12}$* , in *Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais*. 2007, Universidade Estadual Paulista: São Paulo.
2. Nunes, C.C.P., *Deposição de filmes finos de silício amorfo hidrogenado por Sputtering Reativo*, in *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, área de concentração: Microeletrônica*. 2010: São Paulo.
3. Pontes, D.S.L., et al., *Effects of strontium and calcium simultaneous substitution on electrical and structural properties of $Pb_{1-x-y}Ca_xSr_yTiO_3$ thin films*. Applied Physics A, 2009. **96**(3): p. 731-740.
4. Albarici, V.C., *Síntese e Caracterização de nanoilhas de PZT e $BaTiO_3$* , in *Programa de Pós-Graduação em Química*. 2007, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Paulo.
5. Xu, Y., *Ferroelectric materials and their applications*. 1991, Amsterdam; New York; New York, NY, USA: North-Holland ; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co.
6. Santos, J.C.A., *Estudo do comportamento PTCR em cerâmicas de BCT dopadas com íons terras raras*, in *Núcleo de Pós-Graduação em Física*. 2012, Universidade Federal do Sergipe: São Cristóvão, Sergipe.
7. Moulson, A.J. and J.M. Herbert, *Electroceramics : materials, properties, applications*. 2008, Chichester: Wiley.
8. Sakabe, Y., *Multilayer ceramic capacitors*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1997. **2**(5): p. 584-587.
9. Solodukha, A.M., G.S. Grigoryan, and A.N. Lukin, *Electrical and optical properties of ceramic barium lead titanate containing nonequilibrium oxygen vacancy concentration*. Inorganic Materials, 2015. **51**(5): p. 512-515.
10. Soares, A.B., et al., *Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskita $LaBO_3$ ($B= Mn, Ni, Fe$)*. Química Nova, 2007. **30**(5): p. 1061.

11. Le, N.T.H., et al., *LaNiO₃ nanopowder prepared by an 'amorphous citrate' route*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(4): p. 403-407.
12. Norman, A.K. and M.A. Morris, *The preparation of the single-phase perovskite LaNiO₃*. Journal of Materials Processing Technology, 1999. **92–93**: p. 91-96.
13. Fernandes, J., et al., *Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO₃ perovskite via Pechini method*. Materials Letters, 2002. **53**(1): p. 122-125.
14. Attia, S.M., et al., *Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY -SHENYANG-, 2002. **18**: p. 211-218.
15. Direct, S. "*perovskite barium titanate*" and "*perovskite lead titanate*". 1995-2014; Available from: <http://www.sciencedirect.com/>.
16. Arya, P.R., et al., *Polymeric citrate precursor route to the synthesis of nano-sized barium lead titanates*. Materials Research Bulletin Materials Research Bulletin, 2003. **38**(4): p. 617-628.
17. Diallo, P.T., et al., *Improvement of the optical performances of Pr³⁺ in CaTiO₃*. Journal of alloys and compounds., 2001. **323**(1): p. 218.
18. Fratello, V., *Nickel containing perovskites*. Journal of Crystal Growth Journal of Crystal Growth, 1996. **166**(1-4): p. 878-882.
19. Cheng, Z. and J. Lin, *Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering*. CrystEngComm, 2010. **12**(10): p. 2646-2662.
20. Byeon, D.-S., et al., *Oxide ion diffusion in Ba-doped LaInO₃ perovskite: A molecular dynamics study*. Journal of Power Sources, 2013. **222**: p. 282-287.
21. Magalhães, R.N.S.H., *Emprego de óxidos do tipo perovskita La_{1-x}M_xCoO₃ (M = Ce, Sr) na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX)*. 2010, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ-RJ: Rio de Janeiro.

22. Atkins, P.W., *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*. 2010, Oxford; New York: Oxford University Press.
23. Barros, J.V., *Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ a base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica*. 2003, Universidade Federal do Pernambuco: Recife.
24. Talantikite, D. and L. Taïbi-Benziada, *Phase transitions of $CaTiO_3$ ceramics sintered with the aid of NaF and MgF_2* . *SSSCIE Solid State Sciences*, 2009. **11**(1): p. 151-155.
25. Silva, P.R.N.d., *Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO*. *Química Nova*, 2004. **27**: p. 35-41.
26. Baedi, J., et al., *Structural, electronic and optical properties of lead zirconate*. *physica status solidi (b)*, 2008. **245**(11): p. 2572-2580.
27. Junqueira, A.C.E., *Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo $La(MT)O_3$ ($MT = METAIS DE TRANSIÇÃO Fe, Cr, Mn e Co$)*, in *Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações (TNA)*. 2004, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, IPEN-SP: São Paulo.
28. Mao, Y.Z., H. Wong, S.S., *Synthesis, properties, and applications of perovskite-phase metal oxide nanostructures*. *Material Matters*, 2010. **50**(5.2): p. 1-8.
29. Paes, C., *Transição de fases estruturais do sistemas PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho*. 2006, Universidade Estadual Paulista: Ilha Solteira.
30. Ishihara, T., *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. 2009, Dordrecht; London: Springer.
31. Oliveira, T.C., *Caracterização elétrica e dielétrica de cerâmicas titanato de bário e cálcio*, in *Programa de Pós-Graduação em Física*. 2011, Universidade Federal do Sergipe: Sergipe.

32. Toniolo, J.C., *Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 2009, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS): Porto Alegre.
33. Shen, C., Q. Liu, and Q.F. Liu, *Photoluminescence properties of Er³⁺-doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ prepared by sol-gel synthesis*. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B -LAUSANNE-, 2004. **111**(1): p. 31-35.
34. Cerconi, C., *Caracterização térmica e estrutural de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini*, in *Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada*. 2012, Universidade Estadual do Centro-Oeste: Guarapuava, Paraná.
35. Njuguna, J. and K. Pielichowski, *Polymer Nanocomposites for Aerospace Applications: Properties*. Advanced Engineering Materials, 2003. **5**(11): p. 769-778.
36. Souza, A.R., *Obtenção e Caracterização de compostos de Poli(éter – siloxano) e Titanato de bário*. 2010, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo.
37. Deshpande, S.B., et al., *Characterization of barium titanate: BaTiO₃ (BT) ceramics prepared from Sol-Gel derived BT powders*. Journal of Electroceramics, 2005. **15**(2): p. 103-108.
38. Nalwa, H.S. *Handbook of thin film materials*. 2002; Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780125129084>.
39. Smith, M.B., et al., *Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO₃*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(22): p. 6955-6963.
40. Tang, B., et al., *Influence of tetragonality and secondary phase on the Curie temperature for barium titanate ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2008. **19**(11): p. 1109-1113.

41. Jung, Y.-S., et al., *A study on the phase transition and characteristics of rare earth elements doped BaTiO₃*. Materials Research Bulletin Materials Research Bulletin, 2002. **37**(9): p. 1633-1640.
42. Pereira, R.A., A.A. Mendes Filho, and F.G.d.S. Araújo, *Influência do lantânio nas propriedades elétricas do titanato de bário obtido por síntese hidrotérmica*. Rem: Revista Escola de Minas, 2006. **59**: p. 207-212.
43. Ashiri, R., et al., *Characterization of optical properties of amorphous BaTiO₃ nanothin films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(50–51): p. 2480-2484.
44. Rasia, L.A., *Estudo e aplicação de materiais piezoresistivos para obtenção das propriedades elétricas, térmicas e mecânicas em transdutores*. 2009, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo.
45. Rezende, S.M., *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2004: Editora Livraria da Física.
46. Singh, J., *Optical properties of condensed matter and applications*. 2006, Chichester: John Wiley & Sons.
47. Paris, E.C., et al., *Synthesis of PbTiO₃ by use of polymeric precursors*. Materials Letters, 1998. **37**(1–2): p. 1-5.
48. Longo, E., et al., *Cerâmica Eletrônica: Grupo LIEC - UFSCar*. Cerâmica, 1999. **45**: p. 04-08.
49. Mestrić, R.A., *Local structure and symmetry of paramagnetic ions in ferroelectric ceramics*. 2006, Universidade de Tecnologia de Darmstadt.
50. Tichì, J. *Fundamentals of piezoelectric sensorics mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials*. 2010; Available from: <http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=603087>.
51. Bernardi, E., *Preparação e caracterização de pós e filmes de PbTiO₃ obtidos pelo método Pechini*, in *Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada*. 2012, Universidade Estadual do Centro-Oeste: Guarapuava, Paraná.

52. Lazaro, S.R., *Estudo da estrutura eletrônica dos materiais $PbTiO_3$ e $Pb_{1-x}M_xTiO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba$)*, in *Programa de Pós-Graduação em Química*. 2007, Universidade Federal de São Carlos: São Paulo.
53. Leal, S.H., et al., *Structural and morphological characteristics of $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ powders obtained by polymeric precursor method*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010. **53**(1): p. 21-29.
54. Deng, Y., C.-W. Cui, and H.-H. Ye, *Hydrothermal synthesis and dielectric properties of lead titanate ceramic*. *International Journal of Modern Physics B*, 2006. **20**(25-27): p. 25-27.
55. Liu, Y.-f., et al., *Synthesis and growth mechanism of donut-like lead titanate particles by hydrothermal method*. *Powder Technology*, 2010. **198**(1): p. 1-5.
56. Eliziário, S.A., *Síntese de perovskitas nanométricas com estrutura $Pb_{1-x}M_xTiO_3$ ($M=Ba, Ca$ e Sr)*, in *Programa de Pós-Graduação em Química*. 2010, Universidade Estadual Paulista: Araraquara, São Paulo.
57. Essahlaoui, A., et al., *Optical waveguiding properties of lead titanate thin films grown on quartz by pulsed-laser deposition*. *Optical Materials*, 2003. **24**(3): p. 465-470.
58. Tatsch, P.J. *Deposição de Filmes Finos*. [cited 2015 21/02/2015]; V Oficina de Microeletrônica]. Available from: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>.
59. Ter Minassian-Sarag, L., et al., *Thin films including layers: Terminology in relation to their preparation and characterization IUPAC Recommendations 1994*. *Thin Solid Films*, 1996. **277**(1-2): p. 7-78.
60. Hübler, R., *Revestimentos protetores com filmes finos de TiN e multicamadas de Ti/TiN*, in *Instituto de Física*. 1994, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS): Porto Alegre.
61. Tentardini, E.K., *Construção de um equipamento de deposição tipo Magnetron Sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes*

- finos de metais e compósitos*. 2000, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS): Porto Alegre.
62. Canal, G.P., *Desenvolvimento e caracterização de um dispositivo de limpeza a plasma para processos em nanotecnologia*, in *Programa de Pós-Graduação em Física*. 2009, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas: Rio de Janeiro.
63. Cerconi, C. and P.P. González-Borrero, *Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini*. *Matéria* (Rio de Janeiro), 2013. **18**: p. 1510-1524.
64. Smith, D.L., *Thin-film deposition : principles and practice*. 1994, New York [tc.]: McGraw-Hill.
65. Oliveira, A.R.M. and A.J.G. Zarbin, *Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório*. *Química Nova*, 2005. **28**: p. 141-144.
66. Mattox, D.M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. 1998; Available from: <http://www.engineeringvillage.com/controller/servlet/OpenURL?genre=book&isbn=9780815514220>.
67. Neto, J.T.d.S., *Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO₂ produzidos pelo método sol-gel*, in *Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Materiais*. 2013, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais: Belo Horizonte.
68. Souza, J., *Filmes finos de óxido de cério depositados por Spray-Pirólise*, in *Centro de Ciência e Tecnologia*. 2005, Universidade Estadual do Norte Fluminense: Campo dos Goytacazes, Rio de Janeiro.
69. Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering*. 2003, New York: M. Dekker.
70. Kitagawa, I.L., *Caracterização por espectroscopia vibracional de filmes "Layer-by-Layer" contendo ftalocianina, polímeros condutores e gomas*

- naturais, in *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais*. 2009, Universidade Estadual Paulista (UNESP): Presidente Prudente, São Paulo.
71. Nassar, E.J., et al., *Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating"*. *Química Nova*, 2003. **26**: p. 674-677.
72. de Lima, B.H.R., *Análise estrutural de filmes finos de hematita produzidas por spin-coating para geração de hidrogênio*, in *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais*. 2010, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Carlos, São Paulo.
73. Bornside, D.E., C.W. Macosko, and L.E. Scriven, *Spin Coating of a PMMA/Chlorobenzene Solution*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991. **138**(1): p. 317-320.
74. Hellstrom, S.L. *Basic Models of Spin Coating*. 2007; Available from: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>.
75. Pinar, M.B., *Síntesis de xerogeles y preparación de recubrimientos nanoparticulados de TiO₂ – Anatasa dopada com Er³⁺ o Eu³⁺ para aplicaciones fotoluminiscentes*, in *Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)*. 2013: Madrid, Espanha.
76. Faria, A.C.R., *Fotossensibilizadores nanoestruturados por sistemas camada por camada*, in *Programa de Pós-Graduação em Materiais*. 2011, Universidade de Caxias do Sul (UCS): Caxias do Sul.
77. Lobato, M.F., *Caracterização morfológica e microestrutural da perovskita BaCe_xPr_{1-x}O₃ sintetizada a partir do método de complexação combinado EDTA/Citrato*. 2011, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal.
78. Silva, R.S., *Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.30) sinterizadas a laser*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 2006, Universidade de São Paulo: São Carlos, São Paulo.
79. Brito, S.L., *Síntese, caracterização e modificação superficial de nano partículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini*, in

Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais. 2009, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo.

80. Lazarević, Z.Ž., et al., *The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(2): p. 623-628.
81. Nath, A.K., C. Jiten, and K.C. Singh, *Influence of ball milling parameters on the particle size of barium titanate nanocrystalline powders*. Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(1): p. 430-434.
82. Santos, A.G., *Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d}$ e $LaNi_{0,3}Co_{0,7}O_{3-d}$ para aplicação na reação de oxidação do CO*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química*. 2010, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal.
83. Melo, L.O., *Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb_2O_5 dopados com Li^+ visando possível aplicação em arquitetura*, in *Ciências e Engenharia de Materiais*. 2001, Universidade de São Paulo: São Carlos, São Paulo.
84. Parfitt, G.D., *Principles of the colloidal state*. 1967, London: Royal Institute of Chemistry.
85. Iler, R.K., *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. 1979, New York: Wiley.
86. Hanzl, E.R., *Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método Sol-Gel por template com surfactantes*, in *Programa de Pós-Graduação em Química*. 2008, Universidade de São Paulo: São Paulo.
87. Wang, Y., et al., *Preparation of single-crystal $PbTiO_3$ nanorods by phase transformation from $Pb_2Ti_2O_6$ nanorods*. Journal of Alloys and Compounds Journal of Alloys and Compounds, 2009. **481**(1-2): p. L27-L30.

88. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990, Boston: Academic Press.
89. Klein, L.C., *Sol-gel optics : processing and applications*. 1994, Boston: Kluwer Academic.
90. Pierre, A.C., *Introduction to sol-gel processing*. 1998, Boston: Kluwer Academic Publishers.
91. Marçal, A.L., *Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes*. 2010, Universidade de Franca: São Paulo.
92. Serway, R.A. and J.W. Jewett Jr, *Princípios de física*. 2004, São Paulo: Pioneira Thomson Learning.
93. Turri, R.G., *Propriedades estruturais e ópticas de filmes finos a-C:H:Cl obtidos por deposição à vapor químico assistido por plasma e deposição e implantação iônica por imersão em plasma*, in *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais*. 2011, Universidade Estadual Paulista: Sorocaba, São Paulo.
94. Walker, J., D. Halliday, and R. Resnick, *Fundamentos de física volume 4 : óptica e física moderna*. 2009, Rio de Janeiro: LTC.
95. Pazim, R.C., *Caracterização óptica de filmes finos*, in *Programa de Pós-Graduação em Física*. 2011, Universidade Federal do Mato Grosso: Cuiabá, Mato Grosso.
96. Koughia, K., et al., *Fundamental Optical Properties of Materials II*, in *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd. p. 27-46.
97. Scheidt, G., *Caracterização óptica de filmes finos de NbO_x obtidos por sputtering reativo*. 2014, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN): São Paulo.

98. Diamiani, L.R., *Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering*. 2010, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo.
99. Pereira, M.B., *Metrologia óptica de superfície e filmes finos dielétricos com extensão a recobrimentos de microestrutura inhomogênea*, in *Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 1998, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS): Porto Alegre.
100. Shriver, D.F., P.W. Atkins, and k. Harrison, *Química inorgânica*. 1999, Porto Alegre (RS): Bookman.
101. Cox, P.A., *The electronic structure and chemistry of solids*. 1987, Oxford: Oxford University Press.
102. Borges, C.A.M., *Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 2001, Universidade de São Paulo: São Paulo.
103. Rosselli, F.P., *Nova abordagem para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de Kohn-Sham e sua aplicação para sistemas atômicos e fragmentos de polímeros*, in *Instituto de Química de São Carlos*. 2006, Universidade de São Paulo: São Paulo.
104. Callister Jr, W.D., *Ciência e engenharia de materiais : uma introdução*. 2002, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.
105. Chaves, A.S., *Desenvolvimento de um criostato para caracterização elétrica do GaAs semi-isolante*, in *Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia*. 2012, Universidade Federal de Itajubá: Minas Gerais.
106. Nunes, L.M., *Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO₃*, in *Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais*. 2009, Universidade de São Paulo: São Paulo.

107. de Oliveira, M.A., *Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO₃ modificadas com Sm³⁺*, in *Programa de Pós-Graduação em Física*. 2012, Universidade Federal de Uberlândia: Minas Gerais.
108. Böttcher, C.J.F., *Theory of electric polarisation*. 1952, Amsterdam; Houston: Elsevier Pub. Co.
109. Guerra, J.d.I.S., *Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos*, in *Programa de Pós-Graduação em Física*. 2004, Universidade Federal de São Carlos: São Paulo.
110. Safari, A., R.K. Panda, and V.F. Janas, *Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications*. KEM Key Engineering Materials, 1996. **122-124**: p. 35-70.
111. Santos, V.B., *Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição Bi₄Ti₃O₁₂ contendo lantânio e érbio*, in *Departamento de Física*. 2009, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
112. Alves, M.F.S., *Cerâmicas nanoestruturadas de BaTiO₃: síntese e propriedades estruturais e ferróicas*, in *Departamento de Física*. 2012, Universidade Estadual de Maringá: Paraná.
113. Guarany, C.A., *Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância*, in *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais*. 2009, Universidade Estadual "Julio de Mesquita Filho": Ilha Solteira, São Paulo.
114. Chiang, Y.-m., D.P. Birnie, and W.D. Kingery, *Physical ceramics : principles for ceramic science and engineering*. 1997, New York: J. Wiley.
115. Lines, M.E. and A.M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. 2001; Available from: <http://dx.doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001>.
116. Kittel, C. *Introdução à física do estado sólido*. 2006; Available from: <http://alltitles.ebrary.com/Doc?id=10839613>.

117. Mesquita, A., *Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (R= La, Ba)*, in *Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais*. 2011, Universidade de São Paulo: São Paulo.
118. Halliday, D., R. Resnick, and J. Walker, *Fundamentos de física*. 2003, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.
119. Teixeira, J.D., *Desenvolvimento e caracterização de filmes de materiais fracamente condutores depositados por magnetron sputtering para uso em isoladores elétricos de porcelana*, in *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais*. 2007, Universidade Federal de Santa Catarina: Santa Catarina.
120. Wiederkehr, N.A., *BR Patent PI 0701478-3*. 2008.
121. Wermuth, T.B.W., N.A.; Alves, A.K.; Bergmann, C.P, *Síntese e caracterização de filmes finos de $Ba_{0,5}Pb_{0,5}TiO_3$ tipo - perovskita depositados por spin coating a baixas temperaturas*, in *21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 2014: Cuiabá, MT, Brasil. p. 1454-1461.
122. Ogeda, L.T. *Aula Experimental de Físico-Químico Experimental: Ângulo de Contato*. 2010; Available from: http://www2.iq.usp.br/pos-graduacao/images/documentos_pae/1sem2010/fisico_quimica/thais.pdf.
123. Lagatta, C.F., *Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição*, in *Engenharia Mecânica*. 2011, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo: São Paulo.
124. Zeng, X., et al., *Preparation of nanocrystalline $PbTiO_3$ by accelerated sol-gel process*. *Materials Chemistry and Physics*, 2003. **77**(1): p. 209-214.
125. Hufnagel, T.C., *Amorphous materials: Finding order in disorder*. *Nat Mater*, 2004. **3**(10): p. 666-667.
126. Baeten, F., et al., *Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006. **26**(4–5): p. 589-592.

127. Tartaj, J., et al., *Obtención de PbTiO₃ vía semillado de geles*. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 1999. **38**(05): p. 435-438.
128. Lee, C.-Y., et al., *The formation of perovskite PbTiO₃ powders by sol-gel process*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**(2-3): p. 468-471.
129. Natarajan, R., et al., *Synthesis of polytitanates by carbonate-gel precipitation route*. Materials Research Bulletin, 2005. **40**(8): p. 1408-1414.
130. Roy, A.C. and D. Mohanta, *Structural and ferroelectric properties of solid-state derived carbonate-free barium titanate (BaTiO₃) nanoscale particles*. Scripta Materialia, 2009. **61**(9): p. 891-894.
131. An, C., et al., *Generalized large-scale synthesis of MTiO₃ (M = Ba, Sr, Pb) nanocrystals*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(4): p. 932-938.
132. Garcia-Hernandez, M., *Luminescent systems of Ln (Ln=Er³⁺, Yb³⁺, Eu³⁺) doped BaTiO₃ nanostructured powders and films prepared by soft chemical routes*. 2010, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II National Polytechnic Institut, Mexico.
133. Hayashi, H., T. Nakamura, and T. Ebina, *In-situ Raman spectroscopy of BaTiO₃ particles for tetragonal-cubic transformation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. **74**(7): p. 957-962.
134. Shiratori, Y., et al., *Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO₃ Part I—isolated particles and aggregates*. Journal of Raman Spectroscopy, 2007. **38**(10): p. 1288-1299.
135. Fontana, M.D., et al., *Raman spectrum in PbTiO₃, re-examined: dynamics of the soft phonon and the central peak*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1991. **3**(44): p. 8695-8705.
136. Wang, C.H. and D.J. Choi, *Effect of the Pb/Ti Source Ratio on the Crystallization of PbTiO₃ Thin Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition at Low Temperature of 400°C*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(1): p. 207-213.

137. Ohno, T., et al., *Residual stress in lead titanate thin film on different substrates*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(6): p. 1669-1672.
138. Ohno, T., et al., *Effect of rapid thermal annealing on residual stress in lead titanate thin film by chemical solution deposition*. Ceramics International, 2004. **30**(7): p. 1487-1491.
139. Paris, E.C., *Estudo da influência do Sm e Er em cerâmicas de PbTiO₃*. 2005, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos.
140. Xu, J., J. Zhai, and X. Yao, *Structure and dielectric nonlinear characteristics of BaTiO₃ thin films prepared by low temperature process*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **467**(1–2): p. 567-571.
141. de Jesus, F.A.A., Macedo, Z. S., *Síntese de filmes finos de germanato de bismuto*. 2010: São Cristóvão-SE.
142. Xu, Y., C.H. Cheng, and J.D. Mackenzie, *Electrical characterizations of polycrystalline and amorphous thin films of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ and BaTiO₃ prepared by sol–gel technique*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **176**(1): p. 1-17.
143. Thomas, R., et al., *Optical and electrical properties of BaTiO₃ thin films prepared by chemical solution deposition*. Thin Solid Films, 1999. **346**(1–2): p. 212-225.
144. Harizanov, O., A. Harizanova, and T. Ivanova, *Formation and characterization of sol–gel barium titanate*. Materials Science and Engineering: B, 2004. **106**(2): p. 191-195.
145. Al-Rasoul, K.T.I., I.M.; Hussein, Q.A., *Structural and optical properties of BaTiO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition*. Iraqi Journal of Physics, 2012. **10**: p. 41-44.
146. Cheng, S.D., et al., *Sol–gel derived nanocrystalline thin films of PbTiO₃ on glass substrate*. Thin Solid Films, 2000. **375**(1–2): p. 109-113.

147. Moret, M.P.D., M.A.C.; Wörhoff, K.; Larsen, P.K. *Optical properties of PbTiO₃, PbZr_xTi_{1-x}O₃, and PbZrO₃ films deposited by Metalorganic Chemical Vapor on SrTiO₃*. 2002; Available from: <http://purl.utwente.nl/publications/78651>.
148. Giridharan, N.V. and R. Jayavel, *Fabrication of ferroelectric (Pb,Ba)TiO₃ thin films by sol-gel technique and their characterization*. Materials Letters, 2002. **52**(1-2): p. 57-61.
149. Xu, Z., et al., *Optical properties of amorphous Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films obtained by metal organic decomposition technique*. Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 2326-2331.
150. Yadav, H.O., *Optical and electrical properties of sol-gel derived thin films of PbTiO₃*. Ceramics International, 2004. **30**(7): p. 1493-1498.
151. Sharma, S., et al., *Properties of Barium Titanate thin films grown by Sol-Gel hydrothermal process*. adv sci lett Advanced Science Letters, 2014. **20**(5): p. 1143-1146.
152. Assumpção, R.T., *Variação da resistividade elétrica de um filme fino devido à difusão de impurezas*, in *Instituto de Física*. 1980, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.
153. Shcheglov, P.A., et al., *Modified sol-gel process for the preparation of BaTiO₃ and PbTiO₃ ferroelectric films*. Inorganic Materials, 2000. **36**(4): p. 380-384.
154. Kittel, C., *Introdução a física do estado sólido*. 1978, Rio de Janeiro (RJ): Guanabara Dois.