

## Síntese e caracterização de pós e filmes de titanato de chumbo obtidos através do método *Pechini*

### *Synthesis and characterization of powders and films of lead titanate obtained by the Pechini method*

E. Bernardi<sup>a,\*</sup>, G. Melchior do Prado<sup>b</sup>, M. Taras da Cunha<sup>a</sup>, P.P.G. Borrero<sup>b</sup>, R. Molina Ferrari<sup>a</sup>

<sup>a</sup>UFFS – Universidade Federal da Fronteira Sul, BR 158, Km 405 + 700m, Laranjeiras do Sul – PR, Brasil

<sup>b</sup>UNICENTRO – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Rua Camargo Varela de Sá, 03 Vila Carli - CEP 85040-080, Guarapuava – PR, Brasil

#### Resumo

O titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$  (PT), é uma material que em sua fase amorfa apresenta propriedades fotoluminescentes, propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletromecânicas e as propriedades ferroelétricas, que atribuem ao PT diversas aplicações. Neste presente trabalho pós e filmes de PT foram obtidos e a influência do tratamento térmico e pH dos sóis foram investigados a fim de minimizar o aparecimento de fases secundárias na fase amorfa de PT. Os pós de PT foram caracterizados via análises térmicas, espectrofotometria no infravermelho, difração de raios X, os filmes de PT obtidos foram caracterizados por difração de raios x e por microscopia eletrônica de varredura. As análises térmicas dos pós de PT sugeriram o início de sua cristalização em temperatura de 600° C, confirmada por medidas de DRX que indicaram a obtenção da fase desordenada de  $\text{PbTiO}_3$  em temperatura de tratamento térmico de 400° C partindo da resina precursora de pH 2 e pH 10.

© 2014 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados.

*Palavras chave:* titanato de chumbo; método Pechini; material amorfo.

#### Abstract

The lead titanate,  $\text{PbTiO}_3$  (PT), is a material in its amorphous phase has photoluminescent properties, dielectric, piezoelectric and electromechanical and ferroelectric properties, which give the PT various applications. In this work PT powders and films were obtained and the influence of pH and heat treatment of sols were investigated in order to minimize the appearance of a secondary phase in the amorphous phase of PT. The PT powders were characterized via thermal analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, while the PT films were characterized by diffraction of x-rays by scanning electron microscopy. The thermal analysis of powders PT suggested the beginning of its crystallization temperature of 600 ° C, confirmed by measurements of XRD which indicated to obtain the disordered phase of  $\text{PbTiO}_3$  at annealing temperature of 400 ° C starting from the resin precursor pH 2 and 10. The analyzes in the film PT to indicate that certain factors should be considered for films to have the expected properties such as pH, heat treatment time and the number of deposited layers.

© 2014 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L. All rights reserved.

*Keywords:* Lead titanate; Pechini method; amorphous material.

### 1. Introdução

Na indústria em geral, pós e filmes de materiais ferroelétricos ganharam destaque atualmente devido ao emprego em componentes tecnológicos, cobertura de

lentes, coberturas de ferramentas de corte e proteção ambiental. Na indústria de semicondutores tiveram sua importância realçada na tecnologia de gravação de dados. Filmes finos também vêm sendo empregados com grande importância na comunicação entre

\* Corresponding author.

E-mail address: [ellen.bernardi@uffs.edu.br](mailto:ellen.bernardi@uffs.edu.br) (E. Bernardi)

dispositivos eletrônicos, onde são aplicados como isolantes de camadas condutoras e como fonte de dopante. Com a crescente importância deste segmento tecnológico, os materiais ferroelétricos vêm despertando grande interesse, o titanato de chumbo é um importante representante desta classe de materiais e além desta propriedade, apresenta propriedades dielétricas, piezoelétricas, eletromecânicas e ópticas que conferem a este material diversas aplicações, entre elas, sensores, memórias e dispositivos eletrônicos, sendo empregado como material piroelétrico estável e material piezoelétrico para altas temperaturas ou altas frequências, como transdutor ultrassônico em aplicações médicas e sonares entre outras [1-3].

A produção de pós e filmes de titanato de chumbo está diretamente ligada ao método obtensão escolhido, pois a presença de impurezas e de fases intermediárias altera muitas de suas propriedades, limitando sua aplicabilidade [4-6]. Pós e filmes de PT podem ser obtidos através de diversos métodos, entre eles ganham destaque a síntese hidrotérmica, a combustão, moagem de alta energia, método sol gel e o método Pechini – uma variação do método sol gel. Neste trabalho foram obtidos a partir do método *Pechini*, pois este método apresenta diversas vantagens como o controle da microestrutura, a possibilidade de deposição de filmes de óxidos mistos, a facilidade de introdução de uma variedade de dopantes que podem ser adicionados em diferentes concentrações, homogeneidade química e baixo custo de produção [7]. O método de deposição empregado para obtenção de filmes de PT foi à técnica *dip coating*. Esta técnica tem chamado a atenção devido a sua vasta e simples utilização, permitindo a obtenção de depósitos sobre substratos com dimensões e formas variadas, razoável controle de espessura, baixo custo, reprodutibilidade, controle da estequiometria, entre outras [8].

Este trabalho apresenta o estudo de pós de PT através de análises térmicas, espectrofotometria no infravermelho, difração de raios X, além de sintetizar a partir do método *Pechini* filmes de PT depositados pela técnica *dip coating*. O estudo dos filmes de PT foi feito mediante caracterização por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura.

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Preparação dos sóis de PT

Os sóis de PT foram preparados através do método *Pechini*, onde preparou-se o citrato de chumbo, adicionou-se ácido cítrico a fim de se obter a relação molar de 1:3. Na etapa seguinte, preparou-se o citrato de titânio, obedecendo à relação molar de 1:6 de

isopropóxido de titânio em relação ao ácido cítrico. As soluções resultantes foram misturadas, homogeneizadas e em seguida adicionado o agente polimerizante, etilenoglicol, elevando-se a temperatura a aproximadamente 120° C, resultando em uma resina polimérica de pH 2. Hidróxido de amônio fora adicionado antes da adição do agente polimerizante, sob agitação constante, a fim de alterar o pH da solução quando necessário. A fig. 1 ilustra as etapas da preparação dos sóis de PT.

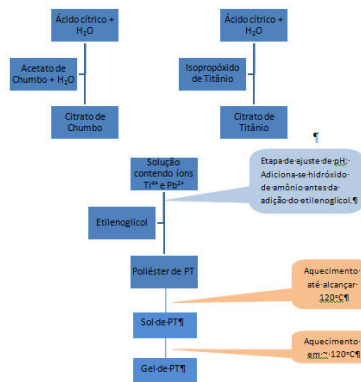


Fig. 1. Fluxograma de preparação dos sóis.

### 2.2. Preparação dos pós de PT

Os pós de PT foram obtidos através de tratamentos térmicos dos sóis de PT. Realizou-se variações nas temperaturas e no tempo dos tratamentos térmicos das resinas de PT com o objetivo de desenvolver uma metodologia para a obtenção de pó de PT na fase amorfa livre de resíduos orgânicos e de fases secundárias, a tabela 1 apresenta estas variações utilizadas na etapa de otimização do processo. Após os tratamentos térmicos de todas as amostras, houve a formação de resina expandida levemente amarelada, “*puff*”. Efetuado o tratamento térmico e formado o “*puff*” de PT, a maceração das resinas expandidas se faz necessária para que os pós de PT sejam obtidos.

Tabela 1. Amostras de pós de PT obtidas em diferentes valores de pH e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (T) e tempos (t)

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

### 2.3. Preparação dos Filmes de PT

No processo de deposição de filmes, as lâminas de vidro utilizadas foram previamente limpas, após, as lâminas foram mergulhadas no sol de PT pela técnica *dip coating* em temperatura ambiente, ficaram imersas por 20 minutos, foram retiradas verticalmente com uma velocidade constante de 0,1 cm/s. Na fig. 2, está representado o processo de deposição dos filmes.

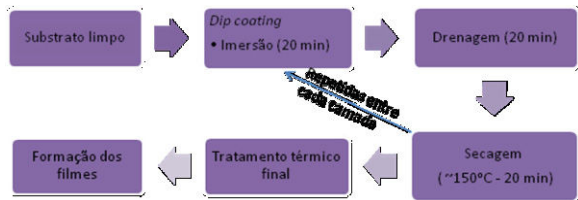


Fig. 2. Fluxograma da preparação de filmes de PT sobre substrato de vidro.

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

Tabela 2. Filmes de PT obtidos em diferentes valores de pH, tratados termicamente em diferentes tempos e em temperatura de 400 °C

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

No processo *dip coating*, utilizado na metodologia descrita na fig. 2, o substrato após a deposição (etapa de imersão e escoamento) foram secos em estufa e no tratamento térmico final de modo que ficassem dispostos retilineamente. A fim de investigar possíveis alterações na estrutura dos filmes, foram realizadas alterações nesta etapa da deposição, dispondo os filmes de forma inclinada, tanto na etapa de secagem quanto na etapa do tratamento térmico final. Além disso, um filme foi preparado via gotejamento (com disposição inclinada nos tratamentos térmicos) para comparação com o processo *dip coating*. Na técnica de gotejamento, a resina polimérica é depositada utilizando-se um conta-gotas, o qual ao gotejar a resina

cobre o substrato formando uma camada da resina polimérica. As etapas de secagem e de tratamento térmico ocorrem da mesma forma empregada na técnica *dip coating* descrita anteriormente. A tabela 3 descreve os filmes preparados mediante estas alterações no preparo, com pH fixado em 10, temperatura de tratamento térmico em 400° C por 10 horas para ambas as amostras. Os filmes descritos na tabela 3 como *dip coating* (retilíneo) se referem a filmes preparados conforme a metodologia usada inicialmente para os filmes da tabela 2, com o intuito de investigar a influência do número de camadas na estrutura. O que difere as formas de deposição inclinado e retilíneo é a etapa de secagem entre as camadas depositadas e a secagem final, como descrita no esquema da figura 3.

Tabela 3. Filmes de PT obtidos através de variações nas condições de preparação

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

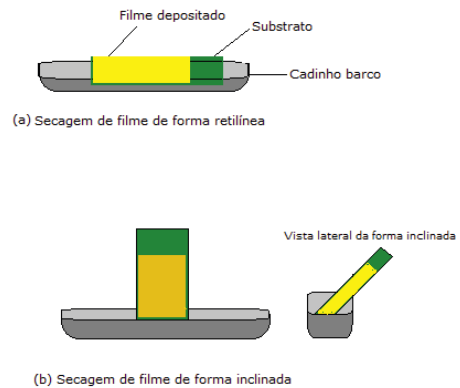


Fig. 3. Esquema representativo ilustrando as formas de secagem dos filmes (a) forma retilínea e (b) forma inclinada.

## 3. Resultados e Discussões

### 3.1 Pós de PT

#### 3.1.1. Análises térmicas

A figura 4 ilustra as curvas de DSC/DTG/TG do "puff" para o PbTiO3 (amostra PT-01, a qual fora estudada a

fim de obter informações térmicas e estrutural de  $\text{PbTiO}_3$ , para que fosse possível obtê-lo em sua fase amorfa). A curva de decomposição térmica da amostra caracteriza-se por uma perda de massa, desde a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) até próximo de  $300^\circ\text{C}$ , referente à perda de água residual e desidratação dos precursores, com volatilização do etilenoglicol, na faixa em torno de  $60\text{--}150^\circ\text{C}$ . No intervalo de  $200^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$  ocorrem reações de combustão/oxidação, onde o material orgânico é liberado. Em  $\sim 340^\circ\text{C}$  observa-se uma pequena mudança no comportamento da curva de DSC. Esta mudança não é observada na curva de TG, sugerindo assim, a ocorrência de alteração de fase do material. Próximo a  $600^\circ\text{C}$  inicia-se a cristalização do PT considerada completa em  $700^\circ\text{C}$  [9].

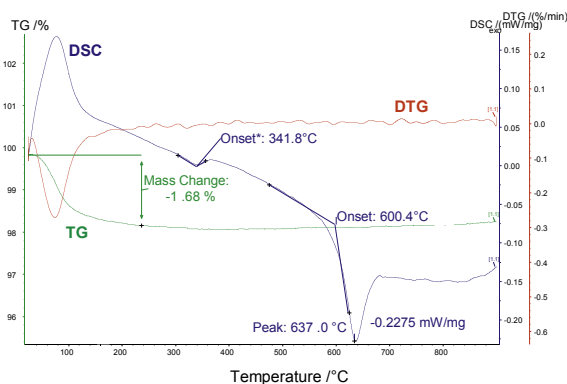


Fig. 4. Curvas de DSC, e DTG da amostra PT-01 em atmosfera de ar seco.

### 3.1.2 Espectrofotometria na região do Infravermelho por transformada de Fourier

Os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) para a amostra PT-01 (tratada termicamente a  $700^\circ\text{C}$  por 2 h) estão mostrados na figura 5. Esses resultados sugerem a presença de resíduos orgânicos devido às bandas de adsorção na faixa de  $1250\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  decorrente da deformação axial de C-O. Tal informação pode ser confirmada através dos picos em  $\sim 920\text{ cm}^{-1}$  onde ocorrem as vibrações da ligação O-H decorrente da deformação angular fora do plano da C=O de ácidos carboxílicos. O aparecimento de banda em  $\sim 3780\text{--}3540\text{ cm}^{-1}$  sugere vibrações provenientes de O-H livre. Em  $\sim 2390\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$  as vibrações são decorrentes da ligação de hidrogênio intramolecular em quelatos. A possível presença de PbO está associada a uma absorção em torno de  $1390\text{ cm}^{-1}$  [10]. A banda em  $\sim 820\text{ cm}^{-1}$  pode representar vibrações correspondentes a ligação C-H fora do plano. Absorção na região de  $580\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao sítio octaédrico  $\text{TiO}_6$ . A banda entre  $600$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  sugere a vibração da ligação (Ti-O) [11, 12].

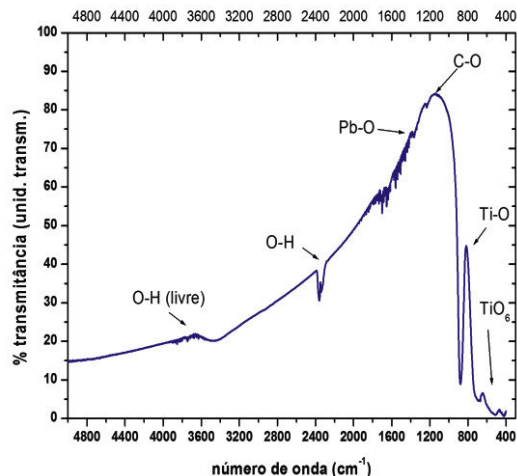


Fig. 5. FTIR para a amostra PT -01.

### 3.1.3. Difração de raios X

A partir da comparação dos difratogramas dos pós com padrões de difração JCPDS do programa *X'pert Highscore* (marca PHILIPS), foi possível estabelecer o nível de organização microestrutural dos pós, baseado na comparação de intensidades relativas de difração dos planos cristalinos. Os resultados de difração de raios X para a amostra PT-pó-01 são mostrados na figura 6 e sugerem a presença de picos relacionados na literatura [13] que correspondem a fase de  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$  [14] considerada deficiente de chumbo.

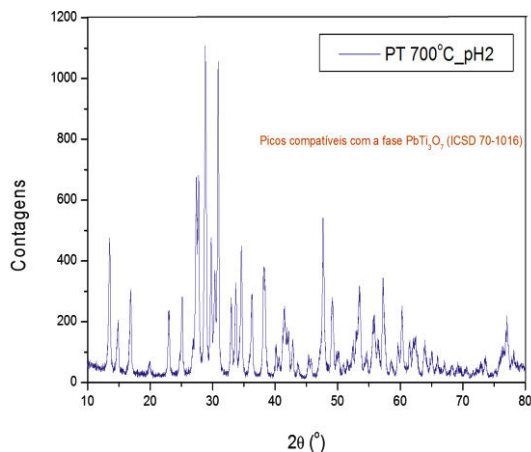


Fig. 6. Difração de raios X para a amostra PT-pó-01.

Esta fase é uma fase secundária que pode ocorrer antes da formação da fase perovskita e está relacionada com a estequiometria utilizada na obtenção das resinas de PT. Com o aparecimento desta fase, considerada paraletrica e de baixa constante dielétrica, ocorrem percas em relação às propriedades dielétricas e

ferroelétricas deste material [13]. A fase PbTiO<sub>7</sub> também pode ser detectada [15]. Estas fases secundárias são produtos do estágio inicial das reações entre os óxidos constituintes, ou seja, fazem parte da cinética de reação da formação da fase perovskita [16]. O difratograma de raios X para a amostra PT-pó-02, mostrada na fig. 7, sugere a presença da fase secundária, PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [17]. A adição de chumbo e tratamentos superiores a 600° C podem ser feitos a fim de evitar a formação desta fase, no entanto, um excesso de chumbo prejudica a obtenção da fase PbTiO<sub>3</sub> pelos métodos sol-gel e de *Pechini* [13], e portanto tal recurso não foi utilizado neste trabalho devido a ocorrência de formação de cristais de Pb que minimizam a homogeneidade química do material. Em temperaturas superiores a 600° C pode-se obter a fase cristalina de PT, porém dificulta a obtenção de PT no estado amorfo. Nota-se a presença de alguns picos que indicam a presença de TiO<sub>2</sub> [18], e alguns picos referentes a Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [19], óxido considerado não-estequiométrico, como indicado na fig. 6.

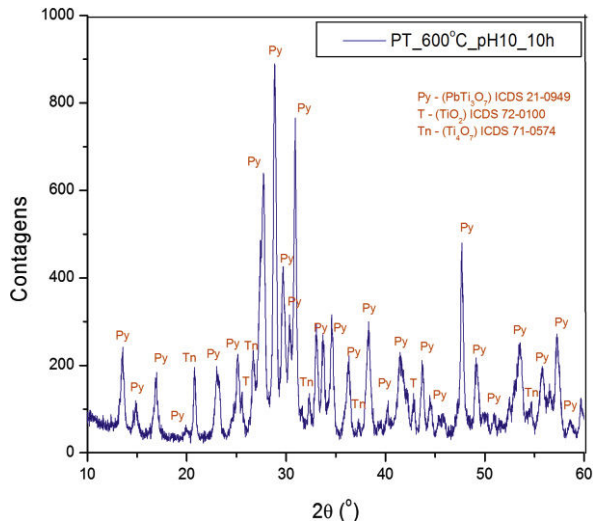


Fig. 7. Difração de raios X da amostra PT-pó-02.

Para a amostra PT-pó-03 observa-se no difratograma (fig. 6), picos compatíveis com a fase PbTiO<sub>3</sub>, tetragonal e de grupo espacial P4/mmm [20]. No entanto, os picos definidos caracterizam uma amostra parcialmente amorfa, ou seja, obteve-se a fase desejada (PbTiO<sub>3</sub>), porém, não apresenta características marcantes do estado amorfo. Os difratogramas das amostras PT-pó-01e PT-pó-02 apresentam sutis diferenças na apresentação dos picos, porém, para a amostra PT-pó-02, observa-se a formação da fase requerida de PT, mas ainda contendo fases secundárias, fases distintas da observada para a amostra PT-pó-01. A amostra de PT-pó-03 tratada em temperatura inferior as amostras PT-pó-01 e PT-pó-02 apresenta um

difratograma mais característico de um material cristalino com fase amorfa, que confirma a informação das análises térmicas as quais sugerem que há uma ausência de ordenação na estrutura do titanato de chumbo em temperaturas inferiores a 600°C, como indicado no difratograma da figura 8.

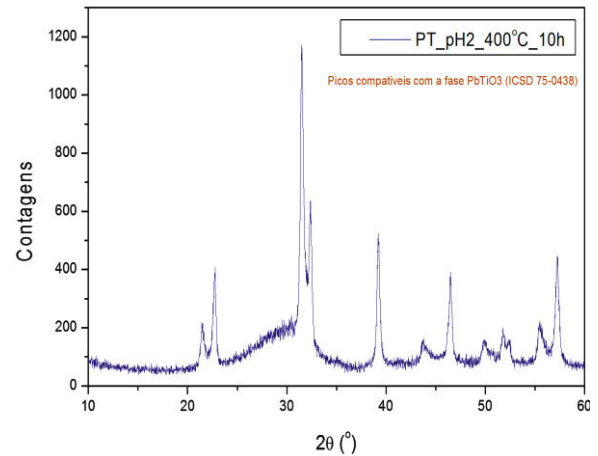


Fig. 8. Difração de raios X da amostra PT –pó-03.

O difratograma da amostra PT-pó-04, apresentado na fig. 9 não mostra picos bem definidos, podendo sugerir a presença de uma estrutura composta por porções cristalinas inseridas numa estrutura aparentemente amorfa, ou seja, parcialmente cristalina. O pico alargado característico de materiais amorfos não está bem acentuado, sugerindo assim, a presença de uma estrutura amorfa com certo grau de ordem [21]. Os sinais (P\*) sugerem a presença da fase PbTiO<sub>3</sub>, tetragonal e de grupo espacial I [22], e devido à ausência de picos acentuados, pode-se considerar, então, a presença da fase desordenada (ou amorfa) de PbTiO<sub>3</sub>. Sinais (T e T1 respectivamente) indicam a presença de fases secundárias, como TiO<sub>2</sub> (rutilo) [23] e TiO<sub>2</sub> (anatase) [24], estas fases prejudicam a formação da fase amorfa de PbTiO<sub>3</sub>, e interferem nas propriedades do material.

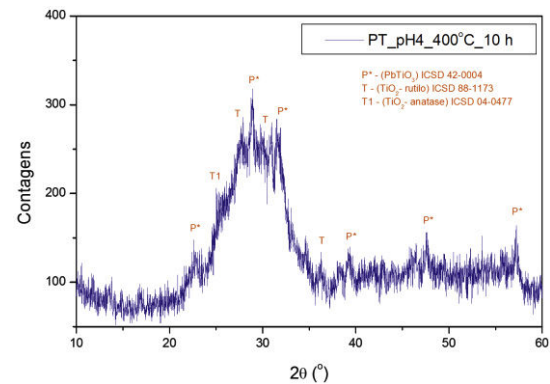


Fig. 9. Difração de raios X do pó de PT –pó-04.



No difratograma da fig. 10 está representado o difratograma da amostra PT-pó-05. Para esta amostra de PT, observa-se um típico difratograma de material amorfo, e quando comparado com os difratogramas das amostras PT-pó-01, PT-pó-02 e PT-pó-03 demonstra ser uma amostra com condições de preparo mais adequadas para a obtenção de PT em fase amorfa, contudo ainda apresenta fases secundárias. Os picos indicam a presença da fase  $\text{PbTiO}_3$ , tetragonal e grupo espacial  $P4mm$  [25], porém estes picos não estão bem definidos, descartando a existência de uma fase cristalina de  $\text{PbTiO}_3$ , neste material. Em materiais amorfos, um sinal largo é bem característico, no entanto, para a amostra PT-pó-05 este sinal não é marcante, sugerindo, assim, a presença de uma fase estrutural parcialmente desordenada de  $\text{PbTiO}_3$ . A fase anatase de  $\text{TiO}_2$  [26] também pode ser detectada.

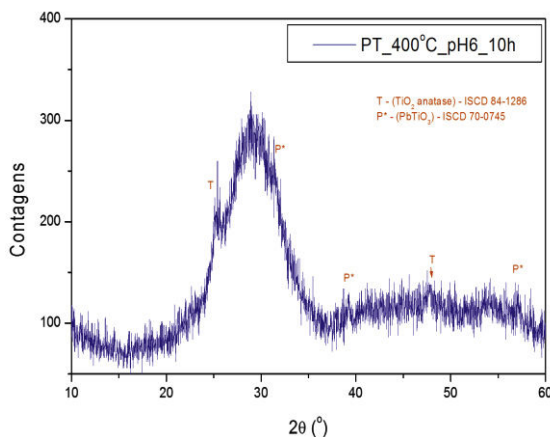


Fig. 10. Difração de raios X do pó de PT-pó-05.

Para a amostra PT-pó-06, picos observados no difratograma (fig. 11) sugerem a presença da fase  $\text{PbTiO}_3$ , tetragonal, com grupos espaciais  $P4mm$  [27] e  $I$  [22]. O sinal alargado pode ser observado nesse difratograma, o que poderia sugerir a presença de uma estrutura amorfa, se não houvesse a formação de alguns picos em sua extensão. Estes picos, no entanto, não são acentuados, evidenciando a presença de uma estrutura parcialmente amorfa de  $\text{PbTiO}_3$ , livre de fases secundárias. Esta amostra de PT (PT-pó-06), entre as demais discutidas nesta seção, pelo difratograma apresentado, bem como pelas fases de PT tetragonal, detectadas com ausência de fases secundárias, demonstra possuir as melhores condições de preparo para a obtenção do material desejado, apontando o pH como fator diferencial. Através dos resultados das análises por difração de raios X dos pós cerâmicos, foi possível ajustar as condições de preparo para a obtenção da fase amorfa de PT.

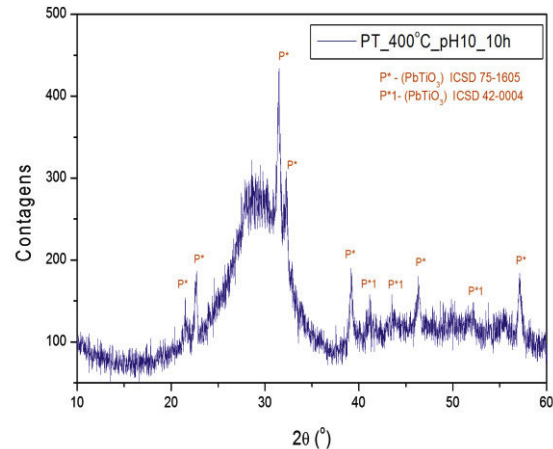


Fig. 11. Difração de raios X da amostra PT-pó-06.

Baseado nestas condições otimizadas, foram preparadas resinas poliméricas para a deposição dos filmes de PT. Destas resinas precursoras dos filmes foram retiradas alíquotas e a partir delas foram preparadas pós cerâmicos, para investigar possíveis similaridades nas formas de obtenção da fase amorfa de PT. O estudo de cinética de cristalização do pó, proveniente do tratamento térmico dos sóis utilizados na obtenção dos filmes, contribui para o ajuste dos parâmetros de cristalização dos filmes. A temperatura de tratamento térmico foi estabelecida em  $400^\circ\text{C}$  onde o material orgânico é retirado, enquanto que o tempo de tratamento térmico foi variado, a fim de investigar possíveis modificações estruturais.

### 3.2. Filmes de PT

Com a finalidade de identificar as fases presentes nos filmes formados, realizaram-se medidas de difração de raios X. A temperatura de tratamento térmico para os filmes obtidos foi fixada em  $400^\circ\text{C}$  para a remoção dos grupos orgânicos. Além disso, foram realizadas variações no tempo de tratamento térmico com o objetivo de investigar sua influência na morfologia dos filmes, com o mesmo intuito foram feitas variações no pH das resinas precursoras dos filmes. Com isso, foi possível otimizar as condições de trabalho através das quais foi possível obter filme de PT na fase amorfa e livre de fases secundárias. O pH 10 foi o que melhor respondeu as análises de raio x, confirmando as análises feita nos pós deste material.

A fig 12 ilustra o difratograma da amostra PT-filme-04, os picos foram compatíveis com a fase  $\text{PbTiO}_3$ , tetragonal,  $I4$  [20]. Há alguns picos intensos, porém com pouca definição sugerindo uma estrutura de material amorfo.

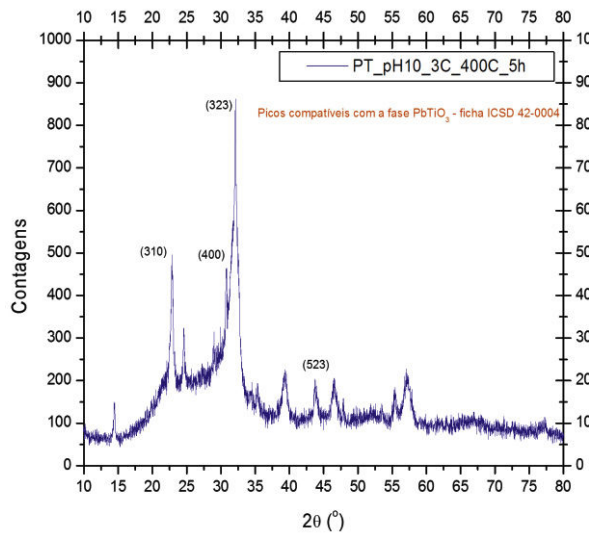


Fig. 12. Difração de raios X da amostra PT-filme-04.

As imagens de MEV do filme de PT (vide fig 13) sugerem a ocorrência de degradações no filme ocasionada por deformações em sua estrutura morfológica. Estas deformações podem ser causadas tanto pelo stress gerado a partir da interação do filme depositado com o substrato, tanto pela interferência de contaminantes como poeiras. As deformações em forma de trincas com formato de estrelas são consideradas geralmente ranhuras ocasionadas tão somente pelo stress gerado no filme [28].

A região do filme apresentou rachaduras, indicando que para estas condições de temperatura e tempo de tratamento térmico obtém-se uma heterogeneidade na microestrutura do filme. Acredita-se que estas características morfológicas são modificadas mediante as condições da síntese química e do tratamento térmico [29].

A homogeneidade química da resina polimérica pode ser influenciada pela reatividade das espécies alcóxido na água. Além disso, em deposições feitas pela rota química, a quantidade de etilenoglicol é muito importante como solvente, aumentando a solubilidade dos sais dos metais na solução. Com isso, na resina polimérica a presença de partículas com alta reatividade química, bem como a presença em excesso de material orgânico pode favorecer a formação de aglomerados [30].

As trincas observadas nas micrografias dos filmes de PT podem ainda ter sido causadas pela diferença no coeficiente de dilatação térmica do filme de PT e do substrato, pela retração natural e por tensões internas [31,32]. Com tudo, nas micrografias mostradas nesta seção, observou-se que o recobrimento foi bom, não havendo porções sem deposição da resina polimérica.

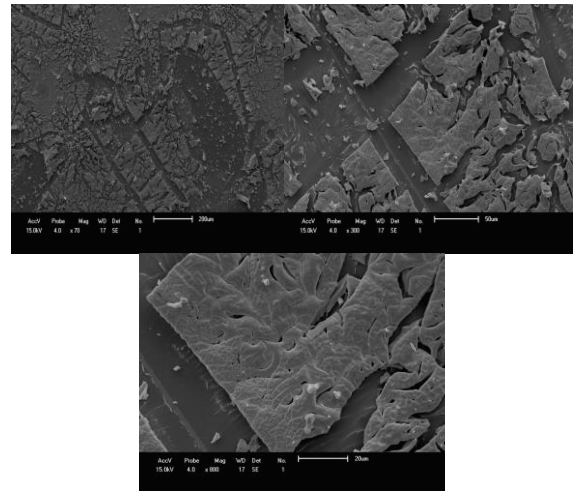


Fig. 13. Micrografias da amostra PT-filme-04.

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostraram que o método *Pechini* é eficiente na obtenção de pós de  $\text{PbTiO}_3$ . As análises térmicas dos pós de PT sugeriram o início de sua cristalização em temperatura de 600 °C, confirmadas por medidas de DRX que indicaram a obtenção da fase desordenada de  $\text{PbTiO}_3$  em temperatura de tratamento térmico de 400 °C.

Alguns fatores foram importantes na obtenção da fase desordenada de PT na forma de pós, como o pH das soluções de partida dos pós. O pH se mostrou um fator que contribui para que a fase amorfa de PT fosse obtida livre de fases secundárias sem a necessidade de adição de excesso de chumbo na etapa de preparação do sol e em tratamentos térmicos inferiores a 600° C, como foi o caso das amostras em pó de PT de pH2 e pH10, ambas tratadas na temperatura de 400° C por 10 horas. As análises dos filmes de PT, a técnica de *dip coating* a partir do método *Pechini* mostrou-se eficiente na obtenção de filmes de  $\text{PbTiO}_3$ . Porém alguns fatores devem ser considerados como o pH entre outros.

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

## Agradecimentos

A capes, ao programa de pós graduação em Física da UEM, ao Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara DEFIS- Unicento, ao Prof. Dr. Luis Fernando Cótica – DEFIS- UEM.

## Referências

- [1] C. Kittel, Introdução a física do estado sólido. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006
- [2] K. Rajogopal, Textbook of Engineering physics. Part. II. 1.ed. Patparganj: PHI learning, 2008.
- [3] P.R. Lucena, F.M. Pontes, C.D. Pinheiro, E. Longo, P.S. Pizani, S. Lázaro, A.G. Souza, I. M. G. Dos Santos, *Cerâmica*, São Paulo, **50**, 314 (2004).
- [4] E.C. Paris, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, *Materials Letters*, **37** (1998).
- [5] R. Thomas, D.C. Dube, M. Kamalasanan, S. Chandra, *Thin Solid Films*, **346**, 212(1999).
- [6] L. C. Klein, Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes. New Jersey: Noyes, 1988.
- [7] S. M. Hosseini, T. Movlarroy, A. Kompany, *Condensed matter and complex systems*, **46**, 4 (2005).
- [8] H. E. Zorel, C.A. Ribeiro, M.S. Crespi, *Journal of materials science letters*, **20**, 621(2001).
- [9] C.A. Guarany, J. C. S. Moraes, E. B. Araújo, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **22**, 78 (2003).
- [10] P. A. P. Wendhausen, Análises Térmicas. Curso de caracterização de materiais III da Universidade Federal de Santa Catarina p. 94.
- [11] S. H. Leal, J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, M. T. Escote, J. M. E. Matos, M. R. M. Santos, F. M. Pontes, E. Longo, J. A. Varela, *J Sol-Gel Sci Technol.* **53**, 21 (2010).
- [12] L. F. Silva, Síntese e caracterização do composto SrTi<sub>x</sub>FexO<sub>3</sub> nanoestruturado. 2009, 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, SP.
- [13] J. Tartaj, M. E. Villafuerte-Castrejon, J. Saniger, J. F. Fernandez, C. Moure, P. Duran, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **38**, 5 (1999).
- [14] K. Kato, I. Kawada, K. Muramatsu, *Acta Crystallographica*, **30**, 1634 (1974). Ficha cristalográfica ICDS 70-1016 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [15] P. Martin, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 143 (1965). Ficha cristalográfica ICDS 20-0601 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [16] Y. Wang, G. Xu, L. Yang, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Zhen, G. Han, *Journal of Alloys and Compounds*, (2009).
- [17] J. Aykan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 577 (1968). Ficha cristalográfica ICDS 21-0949 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [18] W.H. Baur, *Acta Crystallographica*, **14**, 214 (1961). Ficha cristalográfica ICDS 72-0100 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [19] S. Andersson, L. Jahnberg, *Ark. Kemi*, **21**, 413 (1963). Ficha cristalográfica ICDS 71-0574 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [20] S. Naray-Szabo, *Naturwissenschaften*, **31**, 466 (1943). Ficha cristalográfica ICDS 75-0438 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [21] T. C. Hufnagel, *Nature Materials*, **3**, 666 (2004).
- [22] S. Uedaira, *Eur. Pat. Appl.*, **186**, 199 (1986). Ficha cristalográfica ICDS 42-0004 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [23] Y. Kudoh, H. Takeda, *Physica B+C (Amsterdam)*, **139**, 333 (1986). Ficha cristalográfica ICDS 88-1173 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [24] Z. Parker, *Cristallographica*, **59**, 1 (1923). Ficha cristalográfica ICDS 04-0477 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [25] A.M. Glazer, S.A. Mabud, *Acta Crystallographica, Sec. B*, **34**, 1065 (1978). Ficha cristalográfica ICDS 70-0745 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [26] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3639 (1987). Ficha cristalográfica ICDS 84-1286 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [27] G. Shirane, R. Pepinsky, B.C. Frazer, *Phys. Rev.*, **97**, 1179 (1955). Ficha cristalográfica ICDS 75-1605 disponível pelo programa X`Pert Score da marca Philips.
- [28] A. Bartaszyte, O. Chaix-Pluchery, J. Kreisel, C. Jimenez, *Journal of Applied Physics*, **103** (2008).
- [29] S.H. Leal, J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, M. T. Escote, J.M.E. Matos, M. R. M. Santos, F.M. Pontes, E. Longo, J. A. Varela, *J Sol-Gel Sci Technol.* **53** 21 (2010).
- [30] A. T. Chien, J. Sachleben, J. H. Kim, J.S. Speck, F. F. Lange, *J. Mater. Res.*, **14**, 8 (1999).
- [31] T. Ohno, D. Fu, H. Suzuki, H. Miyazaki, K. Ishikawa, *J. European Ceramic Society*, **24**, 1669 (2004).
- [32] O. Toshitaka, T. Ohno, D. Fu, H. Suzuki, H. Miyazaki, K. Ishikawa, *Ceramics International*, **30**, 1487 (2004).