



Universidade Estadual Paulista - Unesp

Instituto de Química de Araraquara

Departamento de Físico-Química

Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC

TESE DE DOUTORADO

“Preparação de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ puro e dopado com tungstênio, obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos”

NORBERTO LUIZ AMSEI JUNIOR

PROF. DR. JOSÉ ARANA VARELA

Orientador

Araraquara, Abril de 2007.



Universidade Estadual Paulista - UNESP
Instituto de Química de Araraquara
Departamento de Físico-Química
Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC

NORBERTO LUIZ AMSEI JÚNIOR

“Preparação de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ puro e dopado com tungstênio, obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos”

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara IQ/UNESP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química

Orientador:
Prof. Dr. José Arana Varela

Araraquara, Abril de 2007.

FICHA CATALOGRÁFICA

A528p	Amsei Junior, Norberto Luiz Preparação de filmes finos ferroelétricos de $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ puro e dopado com tungstênio, obtidos pelo método dos precursores poliméricos / Norberto Luiz Amsei Junior. – Araraquara : [s.n], 2007 110 f. : il. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: José Arana Varela 1. Filmes Finos - Materiais. 2. Precursores poliméricos. 3. Ferroelétrico. I. Título.
-------	--

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela dádiva da vida.

Ao professor José Arana Varela, um grande exemplo de vida, vontade e capacidade. Obrigado pela orientação, motivação, paciência e liberdade de trabalho durante todos esses anos.

À Dra. Sônia M. Zanetti pela confiança, ficam aqui os meus mais profundos agradecimentos.

Ao professor Elson Longo, meu muito obrigado por todo aprendizado que me foi concedido.

Ao Dr. Alexandre Z. Simões pela amizade, aprendizado, orientações, discussões, críticas e sugestões que surgiram durante a realização deste trabalho. Muito obrigado.

Aos professores Maria Ap. Zaghete, Leinig Perazolli, Mario Cilense, Ednan Joanni, Massao Ionashiro, Fernando Fertonani, Carlos Paiva, Sandra Santili, Antonio Talarico, Paulo R. Bueno, pelas discussões e conhecimentos transmitidos.

Ao Dr. Alberto Cavalheiro, Dra. Alejandra M. Hortência e a Dra. Talita Mazon pelas discussões que vieram engrandecer este projeto.

À Luiza, secretária do Departamento de Química Tecnológica, obrigado.

As funcionárias da Secção de Pós-Graduação pelo tempo cedido, obrigado.

As funcionárias da Biblioteca pela eficiência, competência e carisma, meus agradecimentos.

Aos amigos de trabalho, as doutoras e doutores Ederson C. Aguiar, Eder Souza, Gisele Gasparoto, Daniela Leite, Marcio Bertolin, Márcio Goes, Francisco Moura, Ronald Tararan, Raimundo Siqueira, Graça, Mírzia, Camila Xavier, Dilton, Amauri Jardim, Selma Gutierre, Raluka, Rossano Gimenez, Ursa Pirnat, pela amizade e companherismo, muito obrigado.

À Dona Maria, funcionária do Departamento de Química Tecnológica, pela amizade e auxílio.

À Neide pelas análises de Raios-X, ao Rorivaldo pelas análises de MEV e FEG, a Maria Tereza e Francisco pelas análises de MFA, obrigado.

Aos meus companheiros de república Eduardo “Dú” Ciapina, Aldo Mortean, Marcelo “Fusca” André, Fernando “Sakura” Ichikawa, Wesley “Soró” Rosa, Tiago “Nemo” e Jorge. Em especial para meu “primo” Allynson T. Fujita, amigo e irmão que tivemos nossa amizade

consolidada durante todos esses anos de convívio, “arigatô”, e aos super amigos Marcos “Tomate” Machado e Ioanis “Dunha” Leptokarides, Cristine Machado e Cláudia Fujita pelo convívio e incentivo, muito obrigado.

Ao Prof. Dr. Emanuel Carlos Rodrigues pela amizade.

Gostaria de agradecer também aos meus super pais, Norberto “Baby” Amsei e Meire Ferreira Amsei e ao meu grande irmão, Chafei Amsei Neto e a Jane Segatto por estarem sempre me incentivando a buscar novos desafios e estarem sempre ao meu lado nesta busca.

Um agradecimento especial para minha noiva, futura esposa, Regina C. Molezini, seus pais Dourival Molezini, Nadir Molezini, seus irmãos, Roberto Molezini, e Eliana Molezini e seu cunhado Fábio Rezende e cunhada Naiara, e em especial à minha “sobrinha” Ana Luiza. A todos vocês meu muito obrigado pelas palavras certas nos momentos certos.

Aos amigos feitos ao longo destes anos, Patto, Kinder, Zeca, Xuriço, Paca, Quézia, Zailene, Wilson, Alessandra, Mirela, Heliandro, Japonês, Camilinha, Ivan, Lucas, Deise, Zulinha, Carol, Kinoushi, Katrin, muito obrigado.

Ao José Ricardo “Cadim” dos Santos, Antônio “Mosquito” de Oliveira, Ana “Aninha” Beatriz Santos Pedro, Angélica “Keka” Santos Pedro, amigos de infância, e seus(as) companheiros(as) Valéria, Patrícia e Carlão, que também contribuíram para que este projeto fosse concluído. E ao Igor pelos incentivos.

E a toda minha família, sempre disposta a me incentivar. E aos amigos que por algum motivo não foram lembrados aqui, mas sintam-se incluído neste agradecimento, agradeço de coração.

Agradeço também a FAPESP pelo apoio financeiro e aos órgãos de fomento CNPq e CAPES.

Aos meus pais,

Norberto Luiz Amsei

Meire Ferreira Amsei

*“Que mais uma vez acreditaram em mim e
persistiram para que esta etapa fosse cumprida.
Vocês sempre serão os meus verdadeiros
heróis”*

Muito obrigado, seu filho

Ao meu grande irmão,

Chafei Amsei Neto

Pelos incentivos e paciência...

À minha futura esposa,

Regina C. Molezini

*Pelo amor, carinho, paciência,
dedicação e sempre presente...*

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Norberto Luiz Amsei Junior

Data de nascimento: 03 de Maio de 1978.

Nacionalidade: Brasileira.

Naturalidade: Barretos-SP

Filiação: Norberto Luiz Amsei e Meire Ferreira Amsei.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Doutorado em Química

Curso de Doutorado em Química, área de concentração: Química, junto ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - IQ/UNESP, concluído em 2007.

2.2 Mestrado em Ciência dos Materiais

Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais, área de concentração: Física da Matéria Condensada junto a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – FEIS/UNESP, concluído em 2002.

2.3 Licenciatura em Química

Curso de Licenciatura Plena em Química junto a Faculdade de Ciências de Barretos da Fundação Educacional de Barretos – FEB, concluído em 1999.

3. ATIVIDADES CIENTÍFICAS

3.1 Trabalhos Publicados em Periódicos Especializados

1. SIMÕES, A. Z.; RICCARDI, C. S.; MOURA, F.; RIES, A.; AMSEI JÚNIOR, N. L. ; ZAGHETE, M. A. ; STOJANOVIC, B. ; LONGO, E.; VARELA, J. A. Characterization of lanthanum-doped bismuth titanate thin films prepared by polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 58, p. 2842-2847, 2004.

2. AMSEI JÚNIOR, N. L.; SIMÕES, A. Z.; CAVALHEIRO, A. A.; ZANETTI, S. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural and microstructural characterization of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.48}\text{W}_{0.02})_2\text{O}_9$ powders. **Journal of Alloys and Compounds**, 2006, IN PRESS.

3. AMSEI JÚNIOR, N. L.; SIMÕES, A. Z.; PIANNO, R. F. C.; ZANETTI, S. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural and electrical properties of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_9$ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, 2007, IN PRESS.

3.2. Trabalhos Publicados em Anais de Congressos

1. AMSEI Jr, N. L.; SIMÕES, A. Z.; CAVALHEIRO, A. A; ZAGHETE, M. A.; ZANETTI, S. M.; VARELA, J. A. “The effect of tungsten addition in the structural and microstructural properties of $\text{SrBi}_2(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_9$ obtained by the soft chemical method” apresentado no **III Encontro da SBPMat - BRAZILIAN MRS MEETING 2004** em Foz do Iguaçu-PR.

2. AMSEI Jr, N. L. ; SIMÕES, A. Z.; ZANETTI, S. M.; VARELA, J. A. “Characterization of pure and tungsten-doped $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ thin films obtained by soft chemical spin-coating technique”, apresentado no **11th IMF 2005** em Foz do Iguaçu-PR

4. ATIVIDADES PROFISSIONAIS

4.1 FUNDAÇÃO EDUCACIONAL DE BARRETOS – FEB
Av. Prof. Roberto Frade Monte, 389 – Barretos-SP.
Cargo Ocupado: Professor PS-IV

4.2 COLÉGIO OBJETIVO
R. Joaquim José de Lima, 1152 – Bebedouro-SP.
Cargo Ocupado: Professor

4.3 ANGLO ALIMENTOS S/A.
Av. Centro, S/N – Barretos – SP
Período: de 07/10/1999 a 10/01/2000
Cargo Ocupado: Analista de Laboratório

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Capacitância.....	5
2.2 Fator de perda.....	8
2.3 Estrutura dos materiais ferroelétricos.....	10
2.3.1 Estrutura dos óxidos tipo Aurivillius.....	12
2.4 Tantalato, niobato de bismuto e estrôncio (SBTN).....	15
2.5 Métodos de deposição de filmes finos.....	19
2.6 O uso de aditivos	25
3. OBJETIVOS	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 - Materiais Utilizados	28

4.2	Preparação das Soluções Estoques	28
4.2.1	Solução de citrato de nióbio	29
4.2.2	Solução de citrato de tântalo	30
4.2.3	Solução de citrato de tungstênio	30
4.3	Métodos de padronização das soluções estoque.....	30
4.4	Preparação das resinas precursoras	31
4.5	Determinação das viscosidades das soluções	33
4.6	Determinação da densidade e da concentração iônica das soluções	33
4.7	Limpeza dos substratos	33
4.8	Preparação dos filmes a base de SBTN	34
4.9	Métodos utilizados para caracterização do precursor e dos filmes	36
4.9.1	Análise Térmica	36
4.9.1.1	Termogravimetria (TG).....	36
4.9.1.2	Análise Térmica Diferencial (ATD).....	37
4.9.2	Difratometria de raios X (DRX)	37
4.9.2.1	Método de Rietveld	38
4.9.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.9.4	Microscopia De Força Atômica (MFA)	40
4.9.5	Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	Caracterização das resinas precursoras	43
5.2	Caracterização dos pós de SBTN50, SBT50-NW e SBN50-TW	44
5.3	Influência da rota de cristalização e da razão Ta/Nb nas propriedades	

estruturais e elétricas dos filmes de SBTN	53
5.4 Influência do Tungstênio nas características estruturais e morfológicas dos filmes finos de SBTN	75
5.5 Efeito da variação tungstênio nas propriedades estruturais e elétricas nos filmes de SBTN	78
5.6 Efeito da atmosfera	93
6. CONCLUSÕES	102
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
8. REFERÊNCIAS	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Configuração MFM utilizada em circuitos integrados.....	3
Figura 2: Corrente de carga e corrente de perda de um capacitor.....	10
Figura 3: Célula unitária ABO_3 da estrutura perovskita de um material ferroelétrico.....	11
Figura 4: “Loop” de histerese característico de um material ferroelétrico.....	12
Figura 5: Estrutura de camada de bismuto: (a) octaédro do grupo 2; (b) octaédro do grupo 3.....	15
Figura 6: Estrutura cristalina do SBTN.....	17
Figura 7: Esquema das reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos.....	23
Figura 8: Fluxograma da preparação do citrato de níbio.....	29
Figura 9: Fluxograma da preparação da resina SBTN.....	31
Figura 10: Diferentes rotas de cristalização para obtenção de filmes finos.....	35
Figura 11: Variação da tensão versus taxa de cisalhamento para solução precursora.....	44
Figura 12: TG/DTA para pós de a) SBTN50; b) SBT50-TW e c) SBN50-T calcinados a 300° por 4 h, em função da temperatura.....	46
Figura 13: Difratoograma de raios X dos pós de SBTN50 calcinados por 2 horas a: a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C; d) 700°C e e) 800°C.....	47
Figura 14: Difratoograma de raios X dos pós de SBT50-NW calcinados por 2 horas a: a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C; d) 700°C e e) 800°C.....	48
Figura 15: Difratoograma de raios X dos pós de SBN50-TW calcinados por 2 horas a: a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C; d) 700°C e e) 800°C.....	48
Figura 16: Gráfico do refinamento de Rietveld para o SBTN50, calcinado a 800°C por 2 horas.....	49

Figura 17: Espectro de FTIR dos pós tratados a 800 C/2h.....	52
Figura 18: Difração de raios x dos filmes de: a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 cristalizados segundo a RCIA.....	54
Figura 19: Imagens de MEV dos filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas a partir da RCIA.....	55
Figura 20: Imagens de MFA dos filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas a partir da RCIA.....	56
Figura 21: Curva J-V para os filme finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas através da RCIA.....	58
Figura 22: Permissividade dielétrica e perda dielétrica para os filme finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas através da RCIA.....	59
Figura 23: Curva de histerese para os filme finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas através da RCIA.....	60
Figura 24: Difração de Raios X dos filmes de SBTN: a) SBTN30; b) SBTN50; c) SBTN70 cristalizados segundo a RCIC.....	62
Figura 25: Micrografias de MEV dos filmes de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 cristalizados segundo a RCIC.....	63
Figura 26: Raios X dos filmes de SBTN: a) SBTN50 em substrato de Si; b) SBTN50 em substrato de SiO ₂ ; c) SBTN70 em substrato de Si; d) SBTN70 em substrato de SiO ₂ cristalizados segundo RCIC.....	65
Figura 27: Imagens de Microscopia Eletrônica Exploratória por Emissão de Campo dos filmes de a) SBTN30 - RCIA; b) SBTN50 - RCIA; c) SBTN70 - RCIA; d) SBTN30 - RCIC; e) SBTN50 - RCIC; f) SBTN70 – RCIC.....	66

Figura 28: Imagens de MFA dos filmes finos de a) SBTN30 e b) SBTN50 700°C/2horas a segundo a RCIA.....	69
Figura 29: Imagens de MEV dos filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas a partir da RCIC.....	70
Figura 30: Imagens de MFA dos filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 tratado a 700°C/2horas a partir da RCIC.....	71
Figura 31: Permissividade dielétrica e perda dielétrica para os filme finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas a partir da RCIC.....	72
Figura 32: Curva J-V para o filme fino de SBTN50 tratado a 700°C/2horas através da RCIC.....	73
Figura 33: Curva de histerese para os filme finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas segundo a rota RCIC2.....	74
Figura 34: Imagens de MEV da superfície e espessura dos filmes finos de (a) SBTN50; (b) SBT50-NW e (c) SBN50-TW.....	76
Figura 35: Imagens de MFA dos filmes finos de (a) SBTN50; (b) SBT50-NW e (c) SBN50-TW tratados a 700°C por 2 h.....	75
Figura 36: Raios X dos filmes de SBTN dopado com tungstênio: a) 0,5 mol%; b) 1,0 mol%; c) 2,0 mol% e d) 3,0 mol%.....	79
Figura 37: Imagens de MEV de filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W10; c) SBTN50-W20 e d) SBTN50-W30 tratado a 700°C/2horas.....	80
Figura 38: Imagens de MFA de filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W10; c) SBTN50-W20 e d) SBTN50-W30 tratado a 700°C/2horas.....	81
Figura 39: Permissividade dielétrica e perda dielétrica dos filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W10; c) SBTN50-W20 e d) SBTN50-W30 tratado a 700°C/2horas.....	83

Figura 40: Histerese Ferroelétrica dos filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W10;	
c) SBTN50-W20 e d) SBTN50-W30 tratado a 700°C/2horas.....	87
Figura 41: Histerese Ferroelétrica dos filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W10;	
c) SBTN50-W20 tratado a 700°C/2horas.....	88
Figura 42: Curva C-V dos filmes finos de SBTN50-W05; b) SBTN50-W10;	
c) SBTN50-W20 e d) SBTN50-W30 tratado a 700°C/2horas.....	90
Figura 43: Curvas de fadiga por polarização para os filmes de SBTN dopados com tungstênio cristalizado a 700°C por duas horas segundo a RCIA: () SBTN50-W05;	
() SBTN50-W10 e () SBTN50-W20.....	92
Figura 44: Difração de Raios X dos filmes (a) SBTN50-W05, (b) SBTN50-W10 e	
(c) SBTN50-W20 cristalizados a 700 °C/2h em atmosfera de O ₂	93
Figura 45: Imagens de MFA de filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W10;	
c) SBTN50-W20 tratado a 700°C/2h em atmosfera de O ₂	95
Figura 46: Permissividade dielétrica e perda dielétrica dos filmes tratados em atmosfera de oxigênio a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W10;	
c) SBTN59-W20atmosfera de O ₂	96
Figura 47: Histerese Ferroelétrica dos filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W10 e	
c) SBTN50-W20 tratado a 700°C/2horas em atmosfera de O ₂	98
Figura 48: Curvas de fadiga por polarização para os filmes de SBTN dopados com tungstênio cristalizado a 700°C por duas horas em atmosfera de O ₂ :	
() SBTN50-W05; () SBTN50-W10 e () SBTN50-W20.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características	8
Tabela 2: Estequiometria e abreviação das resinas para a obtenção de pós e filmes	32
Tabela 3: Valores de viscosidade, densidade e concentração das soluções medidas a 25°C.....	43
Tabela 4: Índices de refinamento obtidos pelo Método de Rietveld para amostras de SBTN puro e dopado com W^{6+}	50
Tabela 5: Dados da fase secundária $Sr(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ (STN) obtidos do refinamento	51
Tabela 6: Atribuições das bandas de absorção para pós de SBTN50, SBT50-NW e SBN50-TW tratados termicamente a 800 °C/2h	53
Tabela 7: Tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIA	57
Tabela 8: Dados da caracterização elétrica dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIA	61
Tabela 9: Valores de espessura, tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes finos de SBTN variando a rota de cristalização e a razão Ta/Nb	68
Tabela 10: Dados da caracterização elétrica dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIA e RCIC	69
Tabela 11: Valores de espessura, tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes finos de SBTN segundo a RCIC2	72
Tabela 12: Dados da caracterização elétrica dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIC2	73
Tabela 13: Espessura, tamanho médio dos grãos e rugosidade superficial dos filmes de SBTN puro e dopado com tungstênio	78

Tabela 14: Espessura, tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes finos de SBTN modificados com tungstênio.....	83
Tabela 15: Dados da caracterização elétrica dos filmes de SBTN modificados com tungstênio	87
Tabela 16: Dados da caracterização microestrutura e elétrica dos filmes de SBTN modificados com tungstênio e cristalizados em atmosfera de oxigênio	100
Tabela 17: Propriedades elétricas dos filmes de SBN, SBT e SBTN de acordo com a literatura	101

RESUMO

Neste trabalho, filmes finos de $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ (SBTN) puros e modificados com tungstênio foram preparados através do método dos precursores poliméricos. Os reagentes básicos utilizados na preparação foram: complexo amoniacal de nióbio, carbonato de estrôncio, óxido de bismuto, etóxido de tântalo e óxido de tungstênio. O ácido cítrico foi utilizado como agente complexante e o etilenoglicol e etilenodiamina como agente polimerizante. Os filmes foram depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100). As propriedades estruturais e microestruturais foram avaliadas por difratometria de raios-X (DRX), microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). “Loops” de histerese foram obtidos para avaliar as propriedades ferroelétricas. As propriedades dielétricas foram determinadas através das medidas de capacitância em função da frequência. DRX dos pós de SBTN mostraram que a fase perovskita forma a uma temperatura acima de 600 °C e que abaixo desta temperatura existe uma fase secundária tipo fluorita. O refinamento pelo método de Rietveld indicou uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial 2A1ma. Os filmes cristalizados segundo a rota de cristalização intermediária amorfa mostrou-se mais promissora aos obtidos pela rota de cristalização intermediária cristalina. A razão Ta/Nb foi avaliada no sistema SBTN onde foi observado grãos menores com adição de tântalo. Os filmes multicamadas apresentaram uma microestrutura densa, livres de trincas e com tamanho médio de grãos da ordem de 100 nm. A adição de tungstênio no sistema SBTN melhorou as propriedades ferroelétricas. Filmes modificados com 2,0 mol% de tungstênio mostrou polarização remanescente e campo coercitivo de 8,0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 165 kV/cm, respectivamente e constante dielétrica e fator de dissipação de 114 e 0,03, respectivamente. Os filmes de SBTN modificados com tungstênio e cristalizados a 700°C/2h em atmosfera de oxigênio apresentou propriedades dielétricas e ferroelétricas melhores. Foram encontradas polarização remanescente e campo coercitivo de 8,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 85 kV/cm, respectivamente para o filme modificado com 2 mol% de tungstênio. Além disso, este apresentou resistência a fadiga de 82% acima de 10⁹ ciclos. Estes resultados são melhores quando comparados com os filmes tratados em atmosfera de ar estático.

Palavras-chave: $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$; filmes finos; precursores poliméricos; ferroelétrico; tungstênio; perovskita.

ABSTRACT

In this work, pure and tungsten doped $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ (SBTN) thin films and powders were synthesized by the polymeric precursor method. Niobium ammonium complex, strontium carbonate, tantalum ethoxide, tungsten oxide and bismuth oxide were used as cation sources. Citric acid was used as complexing agent and ethylene glycol and ethylenediamine as polymerization agent. The films were deposited successfully on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrates by spin-coating technique. The structural and microstructural properties of the films were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) techniques. Hysteresis loops were obtained to evaluate the ferroelectric properties. The dielectric properties were evaluated by capacitance analyses as function of frequency. XRD analysis of the SBTN powders showed that perovskite phase forms at temperature as low as 600 °C through an intermediate fluorite phase. Rietveld refinement indicated an orthorhombic structure with 2A1ma space group. The films crystallized by intermediate amorphous route is more promising than intermediate crystalline route. Ta/Nb ratio were evaluated in the SBTN thin films and showed decrease of grain size when tantalum was added. The multilayered films presented a dense and crack free with spherical grains around 100 nm. Tungsten addition in the SBTN system improved the ferroelectric properties. 2.0 mol% in W⁶⁺ in the SBTN thin film showed remanent polarization and coercive field values of 8.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 165 kV/cm, respectively and dielectric constant and dissipation factor values of 114 and 0.030, respectively. Tungsten doped SBTN thin films were annealing at 700 °C in oxygen atmosphere to improve the ferroelectric properties. The films showed good ferroelectric and dielectric properties. The remanent polarization and coercive field values of 8.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 85 kV/cm, respectively, were found for the 2.0 %mol tungsten doped SBTN film. In addition, the films are not fatigue-free, showing a decrease of 18% up 10⁹ cycles to the SBTN thin film doped with 2.0 %mol in tungsten. These results are better when compared with SBTN thin films annealing in static air.

Keywords: $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$; thin films; precursor polymeric; ferroelectric; tungsten doped SBTN; perovskite.

1. INTRODUÇÃO

A história da ferroeletricidade começou nos meados do século XVII, quando Elie Signette criou seu famoso “Sal de Rochelle”, um sal utilizado, por mais de dois séculos, para fins medicinais como uma droga leve. Aproximadamente 250 anos depois, Joseph Valasek descobriu suas peculiares propriedades dielétricas, introduzindo o conceito de “Ferroeletricidade” [1]. E desde a descoberta da ferroeletricidade em materiais moncristalinos e sua expansão dentro do ramo das cerâmicas policristalinas nos anos 40, houve uma contínua descoberta de novos materiais, bem como o desenvolvimento de novas tecnologias, permitindo um número significativo de aplicações industriais e comerciais destes materiais, atribuídos ao fenômeno da ferroeletriciade.

Estimulados pela necessidade de se produzir capacitores de alta constante dielétrica, para o armazenamento de informações, durante a Segunda Grande Guerra, o qual poderia ser obtido de mica, TiO_2 , MgTiO_3 e CaTiO_3 , surgiu o BaTiO_3 como um novo tipo de capacitor cerâmico com valor de constante dielétrica superior aos existentes na época. Em meados de 1940, inúmeras publicações começaram a aparecer na literatura, levando países como Estados Unidos, Reino Unido, ex-URSS e Japão a concorrerem na produção de capacitares de alta constante dielétrica de materiais a base de BaTiO_3 . Logo depois disso, em 1945 e 1946, alguns trabalhos estabeleceram que o BaTiO_3 apresentava alta constante dielétrica devido a sua natureza ferroelétrica [2].

Sendo assim, neste início de século, dispositivos com preços acessíveis, para o armazenamento e transporte de informações vez mais eficientes estão entre os principais interesses científicos e tecnológicos. Tem-se buscado dispositivos que apresentem maiores capacidades de armazenamento de dados e a transmissão rápida destes dados. E a idéia de se

trabalhar com materiais eletrocerâmicos com propriedades ferroelétricas está em destaque desde 1950 [3]. No entanto, apenas com o desenvolvimento de métodos de deposição de filmes finos ferroelétricos com espessura menor que $1\mu\text{m}$, que novos tipos de memórias ferroelétricas não voláteis atraíram a atenção de muitos pesquisadores para o desenvolvimento de filmes eletrocerâmicos, gerando um campo interdisciplinar capaz de arrecadar bilhões de dólares em investimentos em todo o mundo [4].

Nos últimos anos, memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FeRAM) tem sido considerado essencial para o desenvolvimento tecnológico. Isto se deve ao fato de que as memórias FeRAMs estão se combinando com o DRAMs (memória de acesso aleatória dinâmica) favorecendo a diminuição do tamanho da célula, baixa voltagem de operação ($< 5\text{V}$) , rápido tempo de acesso ($\sim 60\text{ ns}$), maior durabilidade e alta densidade de memória, incluído convencionais DRAMs, que são memórias voláteis, isto é, a informação permanece armazenada somente quando uma tensão é aplicada no circuito integrado. Desta forma, combinando a alta velocidade e a baixa voltagem de gravação faz com que o FeRAMs e DRAMs usem menos energia que as memórias do tipo EEPROM (memória somente de leitura programável apagável eletricamente).

As memórias não-voláteis são uma parte essencial nos dispositivos eletrônicos em relação ao armazenamento de dados e o funcionamento destas memórias baseia-se no fenômeno da ferroeletricidade, onde um cristal ferroelétrico de estrutura perovskita tetragonal pode apresentar dois estágios de polarização distintos que pode ser atribuídos aos estados “0” e “1” da álgebra booleana das memórias binárias [5].

A possibilidade de utilizar-se filmes finos como memórias não voláteis, com estas propriedades, apresenta a grande vantagem de resolver problemas de velocidade de memória e

volatilidade encontrados nas tecnologias de memórias magnéticas [6]. Porém, um dos inconvenientes ligados à utilização de filmes finos é a escolha do método de deposição que produza filmes com características reprodutíveis e alta eficiência. Visando superar esta dificuldade grande parte das pesquisas atuais se concentra em sistemas compactos, constituídos por circuitos integrados planares (Figura 1).

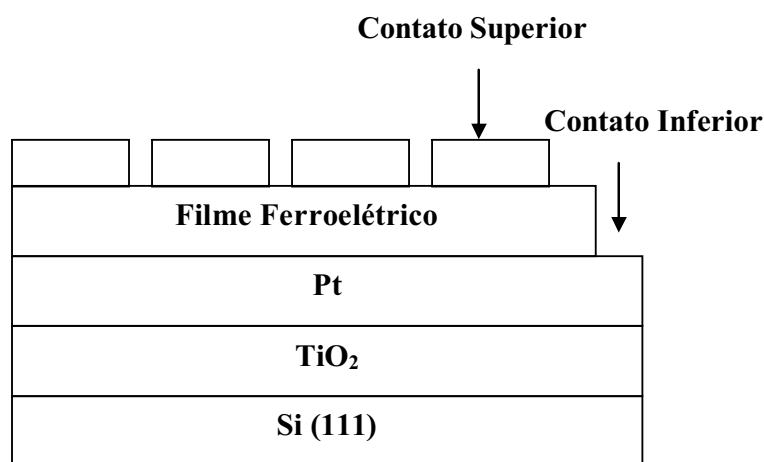


Figura 1: Configuração MFM utilizada em circuitos integrados.

Dentre os materiais ferroelétricos, o titanato zirconato de chumbo $\{Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 - PZT\}$ tem sido considerado o mais promissor para aplicações em memória não volátil, por causa de sua elevada temperatura de Curie e boas propriedades ferroelétricas [7]. Entretanto, filmes de PZT em eletrodos de platina sofrem sérios problemas de degradação, tais como: “fadiga por polarização” (diminuição da polarização remanescente após vários ciclos de polarização/despolarização), envelhecimento e alta corrente de fuga [8]. Uma vez que a polarização deve ser revertida para ler ou escrever os dados na cela de memória, a fadiga torna-se um grande obstáculo para a utilização prática de PZT com eletrodo de platina. Visando controlar o problema de fadiga em capacitores ferroelétricos com eletrodos de platina, novos materiais ferroelétricos têm sido desenvolvidos. Recentemente, demonstrou-se que filmes finos com

estruturas em camadas de bismuto depositados em eletrodo de platina não apresentam problemas de degradação em aplicações como memórias. Nos últimos anos tem-se estudado extensivamente os óxidos ferroelétricos de camadas de bismuto tais como: $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) [9].

Diversos trabalhos em deposição de filmes finos, sob substratos monocristalinos, utilizando soluções de precursores poliméricos foram produzidos pelo Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (UNESP/UFSCar) e publicados nas principais revistas da área. Os filmes obtidos por esse processo apresentam propriedades elétricas que os caracteriza como promissores para aplicação tecnológica. Este método, atualmente, vem sendo largamente utilizado na preparação de filmes óxidos simples e mistura de óxidos, apresentando grande versatilidade na preparação dos filmes.

Sendo assim, considerando que a possibilidade de preparar filmes finos de camada de bismuto em substratos recobertos com platina para a utilização em dispositivos de memória ferroelétrica formada por metal- filme ferroelétrico-metal utilizado em circuitos integrados de computadores, cartões inteligentes, e outros dispositivos eletrônicos e ainda, pelo fato do país ter efetuado grandes investimentos financeiros em tecnologia de informação, propõe-se, neste trabalho, desenvolver um capacitor ferroelétrico, a base de SBT e SBN, com propriedades dielétricas e ferroelétricas satisfatórias para aplicações em FeRAMs utilizando método dos precursores poliméricos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais cerâmicos são utilizados tanto como isolantes elétricos quanto como parte funcional de um circuito elétrico e eletrônicos. Quando usados como isolantes, os materiais devem ser apenas eletricamente inertes e isolar os condutores em diferentes potenciais elétricos.

Quando usados como componentes funcionais de circuitos elétrico-eletrônicos, deve haver uma interação entre o campo elétrico e as cargas presentes no material.

Os materiais ferroelétricos são materiais dielétricos caracterizados por apresentarem uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico. Esta polarização espontânea provém de um arranjo não-centrossimétrico dos íons em sua célula unitária que produz um momento dipolar, onde as células unitária adjacentes tendem a polarizarem na mesma direção formando assim os domínios ferroelétricos [10].

2.1 Capacitância

Capacitância é a definida como a capacidade de dois condutores separados por uma distância d , de armazenar uma quantidade de carga Q quando uma diferença de potencial V é aplicada, como mostrado na relação abaixo:

$$Q = C.V \quad (5),$$

onde Q é a densidade de carga, C é a capacitância e V é a tensão elétrica aplicada. A tensão elétrica é diretamente proporcional à soma das cargas armazenadas:

$$V = \frac{Q}{C} = \frac{\int Idt}{C} \quad (6)$$

e a corrente no capacitor é dada por:

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (7)$$

A tensão elétrica senoidal pode ser escrita por:

$$V = V_0 \text{sen}(i\omega t) \quad (8)$$

onde V_0 é a amplitude da tensão elétrica senoidal e ω é a frequência angular.

Como ocorre em um circuito de corrente elétrica alternada (c.a.), uma corrente de carregamento resulta em:

$$I_C = i\omega CV \quad (9)$$

A corrente alternada avança por um ângulo de fase de 90° em relação à tensão elétrica aplicada. Na equação (8) e (9) $i = \sqrt{-1}$ e $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência em Hz.

A capacitância pode ser escrita por um fator geométrico e um fator material. Para um capacitor de placas paralelas, de área A , separadas por uma distância d , a capacitância no vácuo é escrita por:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (10)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

Se um material cerâmico de permissividade ϵ' é introduzido entre as placas deste capacitor, tem-se:

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 k' \quad (12)$$

onde k' é a permissividade relativa ou constante elétrica relativa.

Nos materiais dielétricos, existe uma grande diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução e quando este é colocado entre as placas de um capacitor e

submetido a um campo elétrico externo $\mathbf{E}$, a corrente elétrica gerada é muito pequena. Em consequência, o material sofre uma polarização $\mathbf{P}$ relacionada com o campo elétrico externo aplicado por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (13)$$

Onde: D é o deslocamento relacionado com as cargas livre do capacitor

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo

A constante dielétrica do material, k , é a razão entre as permissividades dielétrica do ϵ e do vácuo ϵ_0 :

$$k = \epsilon / \epsilon_0 \quad (14)$$

Os vetores deslocamento D e polarização P podem ser relacionados com a constante dielétrica do material da seguinte forma:

$$\mathbf{D} = k\epsilon_0 \mathbf{E} \quad (15)$$

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(k - 1)\mathbf{E} \quad (16)$$

O deslocamento de cargas que ocorre no interior do dielétrico, pela aplicação do campo elétrico, pode ocorrer por vários mecanismos, sendo os principais:

a) **Polarização eletrônica:** deslocamento de nuvens eletrônicas em relação ao centro de cargas positivas;

b) **Polarização iônica:** deslocamento de íons negativos em relação aos íons positivos;

c) **Polarização por orientação de dipolos:** presença de dipolos elétricos natural permanente. A direção do dipolo pode mudar de acordo com a orientação do campo elétrico externo.

2.2 Fator de perda

Para um campo elétrico alternado existe uma perda da polarização devido ao tempo de relaxação do mecanismo de polarização com a frequência. Ao invés de 90° avançado, como mostrado na equação (9), este é avançado por um ângulo $90-\delta$, onde δ é o ângulo de perda. O fator de perda não depende da geometria do capacitor, possuindo uma grande influência na utilidade do dielétrico nas aplicações tecnológicas. Representando o campo elétrico e o deslocamento em notação complexa, tem-se:

$$E = E_0 \exp(i\omega t) \quad (17)$$

$$D = D_0 \exp i(\omega t - \delta) \quad (18)$$

Usando a relação:

$$D = k^* E \quad (20)$$

Obtem-se:

$$k^* = k_s \exp(i\delta) = k_s (\cos\delta - i \sin\delta) \quad (21)$$

onde $k_s = D_0/E_0$ é a constante dielétrica estática. Em termos de constante dielétrica complexa:

$$k^* = k' - ik'' = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_0} (\epsilon' - i\epsilon'') \quad (22)$$

Para a equação (21):

$$k' = k_s \cos \delta \quad (23)$$

$$k'' = k_s \sin \delta \quad (24)$$

onde para as equações (23) e (24), a tangente de perda ($\tan \delta$) é dada por:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{k''}{k'} \quad (25)$$

Esta fase corresponde ao deslocamento a um tempo de atraso entre a tensão elétrica aplicada e a corrente induzida, causada pela perda da corrente e a dissipação no circuito do tipo c.a. que não requer uma migração de portadores de carga. O fator de dissipação representa a relação entre a capacidade de conduzir e a capacidade de armazenar cargas do material em função da frequência. Para um capacitor simples com voltagem elétrica senoidal aplicada, a corrente carregada é dada por $I_c = i\omega \varepsilon' E$ e a corrente de perda por $I_l = \omega \varepsilon'' E$. Estes componentes são demonstrados na Figura 2, sendo representados por:

$$I = (i\omega \varepsilon' + \omega \varepsilon'') \frac{C_0 V}{\varepsilon_0} = i\omega C_0 k * V \quad (26)$$

Na equação 26, o primeiro termo descreve a carga armazenada no dielétrico e k' é chamada de constante de carga ou somente de constante dielétrica e ε' e k'' se referem ao fator de perda dielétrica. A tangente de perda, ângulo de perda ou fator de dissipação é o termo $\tan \delta$ da equação (25).

O fator de dissipação representa o consumo relativo de energia para obter uma dada quantidade de carga armazenada. O produto, k'' ou $k' \tan \delta$, é às vezes, chamado de fator de perda total e é um dos principais critérios para o uso do dielétrico como isolante.

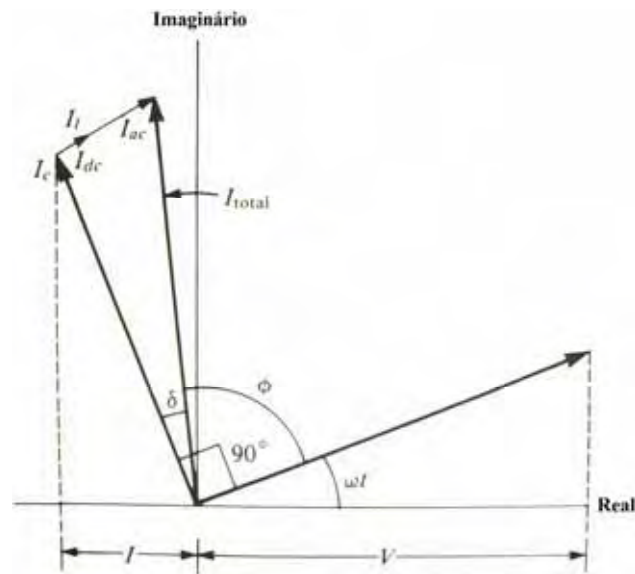


Figura 2: Corrente de carga e corrente de perda de um capacitor

2.3 Estrutura dos materiais ferroelétricos

A estrutura dos materiais ferroelétrico mais comum é a estrutura perovisquita do tipo ABO_3 [10]. Nesta estrutura estão inseridos materiais a base de PZT, PLZT e o titanato de bismuto, por exemplo. A estrutura perovisquita ABO_3 pode ser visualizada na Figura 3. A uma certa temperatura, este material passa a apresentar uma estrutura centrossimétrica, perdendo assim, toda sua polarização espontânea. Neste estado, o material passa a ser chamado de paraelétrico e a temperatura onde ocorre a transformação da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica é chamada de Temperatura de Curie (T_C). Na fase ferroelétrica, o íon central está deslocado da posição central e a célula unitária deforma-se assumindo uma estrutura não-centrossimétrica, tal como, tetragonal ou romboédrica.

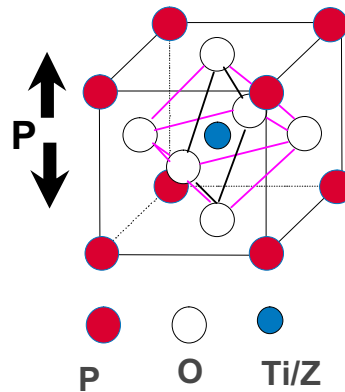


Figura 3: Célula unitária ABO_3 da estrutura perovisquita de uma material ferroelétrico [10]

Quando um campo elétrico externo é aplicado ao ferroelétrico, obtém-se uma histerese ferroelétrica que caracteriza-se por um “loop” de polarização, como mostrado na Figura 4. No estágio inicial, os domínios ferroelétricos são orientados no sentido do campo elétrico até uma polarização de saturação (P_{sat}). Se o campo elétrico é removido, alguns dos domínios não retornam para o seu estado de orientação inicial. A polarização neste estágio é chamada de polarização remanescente (P_r). O campo elétrico necessário para conduzir a uma polarização igual a zero é chamado de campo coercitivo (E_c).

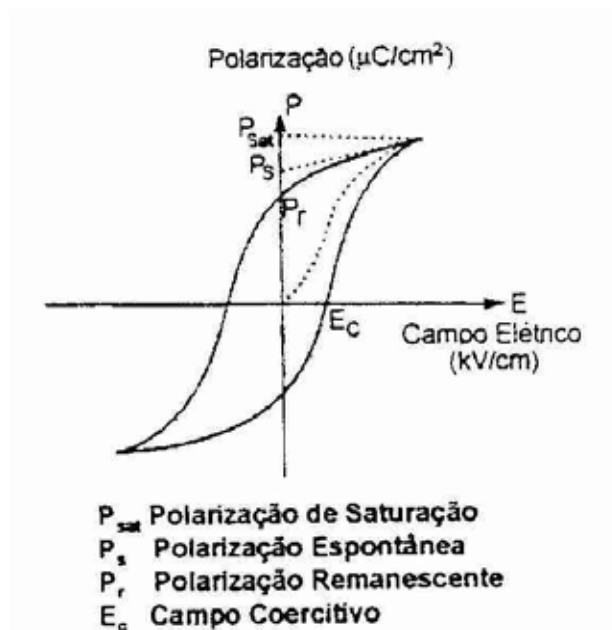


Figura 4: “Loop” de histerese característico de um material ferroelétrico [6]

O estado de polarização remanescente positiva ($+P_r$) e negativa ($-P_r$) são distintos e estáveis, podendo ser atribuído aos estados “0” e “1” ou “sim” e “não” dos dispositivos de memórias que utilizam a álgebra Booleana dos dispositivos de memória.

2.3.1 Estrutura dos óxidos tipo Aurivillius

O material mais explorado para aplicação em memórias ferroelétricas têm sido o PZT, devido a sua baixa temperatura de cristalização, propriedades ferroelétricas promissoras e sua compatibilidade com a tecnologia do silício. Entretanto, como mencionado anteriormente, este material apresenta uma alta degradação após os vários ciclos de polarização e despolarização.

Os óxidos com estruturas de camadas de bismuto, o qual inclui o SBTN, tem sido extensivamente pesquisados. Estes materiais fazem parte dos óxidos tipo Aurivillius, reportado

primeiramente em 1949 [11]. Estes óxidos apresentam estruturas do tipo perovisquitas intercaladas com camadas de óxido de bismuto, podendo ser representados por $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{-2}$, onde A é um íon de coordenação 12 (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ou Bi^{3+}), B é um íon de coordenação (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ou W^{6+}) e m pode ser um número inteiro ou meio inteiro. Polarização espontânea pode ser atribuída ao deslocamento dos cátions B, bem como a inclinação do octedro BO_6 .

A Figura 5 mostra a representação esquemática dos tipos de estrutura dos materiais formado por camadas de bismuto, onde a diferença entre eles está nos números dos octaedros entre as camadas de bismuto. A estrutura da Figura 5b, onde se enquadra o SBT e SBN consiste de camada de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ intercaladas com camadas de $(\text{AB}_2\text{O}_7)^{2-}$ tipo perovisquita. O cátion A está coordenado a 12 átomos de oxigênio enquanto o cátion B está coordenado a 4 átomos de oxigênio em uma geometria quadrática piramidal, com o cátion B ocupando a posição BO_6 na camada perovisquita. A sequência O-B-O não são apenas interrompidas, ao longo do eixo c por camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, mas também por translação do plano perovisquita perpendicular ao eixo c com relação ao plano perovisquita vizinhos. Por outro lado, cadeia de O-B-O não quebradas estão presentes no plano perpendicular ao eixo c.

Materiais na forma de filmes finos de camada de bismuto, são bastante atrativos para as aplicações como memórias devido às suas boas propriedades ferroelétricas, como fadiga, retenção e características elétricas. SBT tem sido um material promissor para aplicações em memórias devido a sua baixa corrente de fuga e boas características de fadiga e retenção. Entretanto, a maior limitação para a aplicação deste é sua alta temperatura de cristalização ($\sim 800^\circ\text{C}$), baixo P_r e baixa Temperatura de Curie, o que torna sua integração nos circuitos integrados mais difícil. Os

principais pontos de comparação (vantagens e desvantagens) entre o PZT e SBT baseado na tecnologia de capacitores são:

- Capacitores de PZT apresentam alta polarização remanescente ($40\text{-}50\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) quando comparado aos capacitores de SBT;
- Camadas de PZT com uma estrutura perovisquita pura e boas propriedades ferroelétricas podem ser obtidas a baixas temperaturas ($\sim 600^\circ\text{C}$) quando comparada com o SBT ($750\text{-}800^\circ\text{C}$), dependendo da técnica de deposição dos filmes;
- Capacitores de PZT requer eletrodos óxidos ou híbridos para que apresentem boas propriedades de resistência a fadiga e tais eletrodos, em muitos casos, são de difícil obtenção;
- Capacitores de PZT apresentam em sua estrutura o chumbo, considerando um contaminante ambiental;
- Filmes de SBT, depositados em substrato de Pt, apresentam propriedades de resistência à fadiga superiores aos filmes a base de PZT;

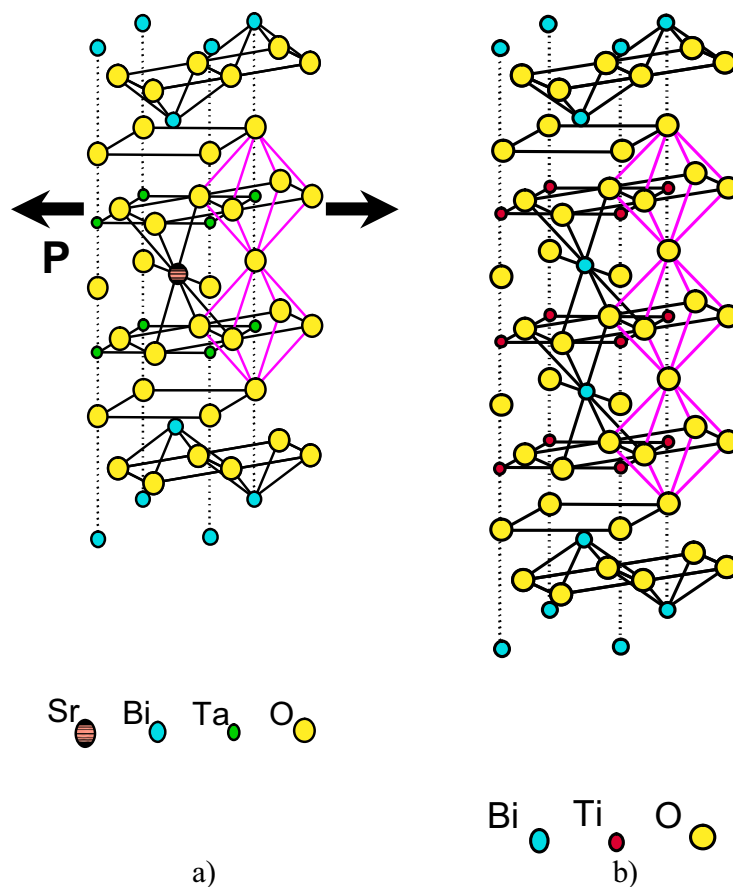


Figura 5: Estrutura de camada de bismuto: (a) octaédro do grupo 2; (b) octaédro do grupo 3

2.4 Tantalato, niobato de bismuto e estrôncio (SBTN)

Atualmente, muitas pesquisas tem sido feitas na busca de propriedades dielétricas e ferroelétricas compatíveis com os materiais já existentes, tanto na obtenção de novos materiais quando na otimização das propriedades. Nos últimos anos, as pesquisas tem sido focadas nos materiais a base de camadas de bismuto, tais como SBT, SBN, BBT ($\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$), BBN ($\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) e BT ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), onde tem sido reportado com um material alternativo ao uso do PZT e promissor para aplicações como memórias não-voláteis.

Para a aplicação dos filmes de SBTN ($\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$) em dispositivos de memórias FeRAM, é necessário que algumas características básicas sejam alcançadas, tais como: alta polarização remanescente ($>5,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), baixa voltagem coercitiva ($< 5\text{V}$), alta temperatura de Curie, alta constante dielétrica (200 – 11000), baixa perda dielétrica (0,1 – 7%), alta resistência elétrica e baixa fadiga por polarização ($< 15\%$), sendo este último, um dos principais fatores limitantes para o uso do material como memória [12].

A fadiga ferroelétrica é a taxa de fadiga por polarização que o filme sofre após vários ciclos de polarização/despolarização, levando a uma diminuição da polarização remanescente. O fenômeno de fadiga ferroelétrica pode ser explicado em termos das vacâncias de oxigênio geradas após os ciclos de polarização, que migram através do material até encontrar a interface filme/eletrodo. O acúmulo de vacâncias de oxigênio nesta interface, degrada as propriedades ferroelétricas do material.

Embora nem todas as principais características podem ser obtidas em um único material em seu estado natural, pode-se realizar algumas modificações, como por exemplo, modificação composicional, modificação estrutural, modificação morfológica e modificação em sua condutividade elétrica, para que se alcance propriedades ferroelétricas e dielétricas promissoras.

Um exemplo da modificação composicional, é a otimização das propriedades ferroelétricas do SBT pela substituição parcial do Ta pelo Nb. Segundo Shimakawa et al. [13], o SBT apresenta temperatura de Curie de 300°C . Pode-se aumentar a temperatura de Curie para 400°C utilizando uma razão Ta/Nb de 20/80. Além disso, filmes de SBT apresentam altas temperaturas de cristalização. Para contornar este problema, nióbio tem sido utilizado para diminuir esta temperatura, bem como o aumento da polarização remanescente com o aumento da quantidade de Nb no sistema SBT.

A estrutura cristalina do SBT e SBN consiste de camadas de Bi_2O_2 e unidades tipo perovisquitas com camadas de duplos octaédros (Figura 6). Cada $(\text{Ta,Nb})\text{O}_6$ octaedro consiste de átomos Ta/Nb, O1, O2, O4 e O5 com Ta/Nb localizado no centro do octaedro. Por outro lado, a camada Bi_2O_2 consiste de átomos de Bi e O3. No SBT e SBN, distorção estrutural ortorrômbica com grupo espacial não-centrossimétrico $A21am$ é que causa a polarização espontânea ao longo do eixo a .

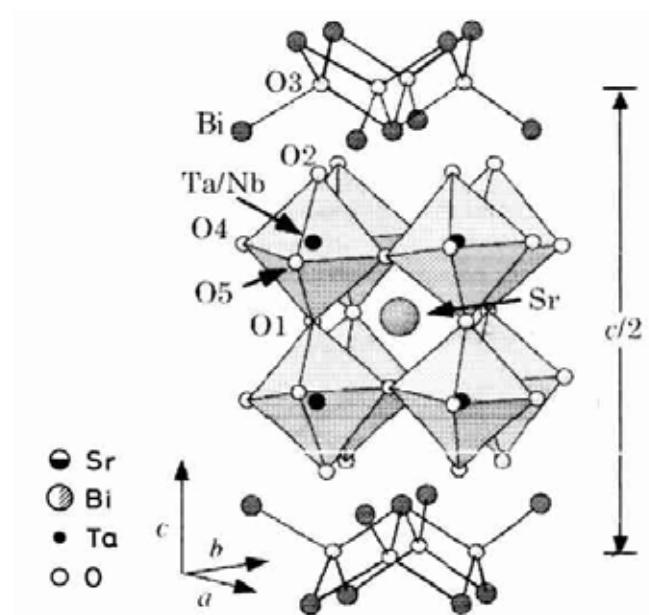


Figura 6: Estrutura cristalina do SBTN [13]

Existem inúmeros trabalhos na literatura para a preparação de filmes finos ferroelétricos de SBTN com propriedades promissoras para aplicação como memórias FeRAM. Recentemente, Yang [14] preparou filmes de SBTN em substrato de silício recoberto com platina pela técnica PLD. Os filmes foram depositados a uma temperatura de 750 °C e em seguidas tratados em atmosfera controlada de oxigênio. O autor observou boas propriedades de resistência a fadiga, mostrando que os filmes não apresentaram perdas significativas de P_r durante ciclos de

polarização e despolarização durante 10^{10} ciclos. Os valores de polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) encontradas pelo autor foi de $7,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $32,9 \text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente.

Bhattacharyya et al. [15] prepararam filmes de SBTN depositados em silício recoberto com platina pela técnica PLD. Os filmes foram tratados na faixa de temperatura de $725\text{-}750^\circ\text{C}$ por 1 h em atmosfera de oxigênio. Os autores mostraram que os filmes como crescidos apresentavam uma natureza cristalina e uma orientação preferencial ao longo do eixo c (008). Estes filmes depois de tratados a 750°C por 1h mostraram uma estrutura policristalina com a presença de picos de baixa intensidade. O tamanho dos cristalitos foram calculados pela fórmula de Scherrer apresentando valores de 30 nm ao longo de todas as direções, revelando uma estrutura granular fina. Segundo os autores, as propriedades ferroelétricas estão consistentes com os exigidos para a atual geração das memórias não-voláteis. Foram encontrados P_r e E_c de $7,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $75 \text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente e uma constante dielétrica de 220 a 100 kHz.

Park et al. [16] investigaram a influência da composição de Nb nos filmes de $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{2,3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_{9+\alpha}$ preparado pelo método sol-gel, depositados em substrato de silício recoberto com platina e tratados a 800°C por 1 h. Os autores observaram que não houve diferenças significantes na cristalinidade e estrutura dos grãos nos filmes de SBTN com diferentes composições de Nb.

Desu et al. [17] depositaram filmes finos de $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_9$ ($0 < x < 2$) por PLD em substrato de $\text{MgO}(100)/\text{Pt}(100)$. Os autores observaram por DRX que existem picos de difração predominante associados com dispersões dos planos (00 l) e baixas intensidades dos picos de difração dos planos (115) e (200). Os filmes mostraram boas propriedades ferroelétricas, a temperatura ambiente, e livres de fadiga acima de 10^9 ciclos. Os filmes com $x = 0,8$ mostraram polarização remanescente de $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo de $45 \text{ kV}/\text{cm}$.

Tsai et al. [18] estudaram o efeito da razão de mistura $O_2/(Ar + O_2)$ (“*Oxygen Mixture Ratio*” - OMR) durante a deposição dos filmes de $Sr_{0,8}Bi_{2,5}Ta_{1,2}Nb_{0,9}O_{9+x}$ em substrato de Ir/SiO₂/Si a 570°C por *rf-magnetron sputtering*. Os filmes foram depositados a 570°C e OMR de 0, 25, 40 e 50%. Observa-se que os filmes depositados a OMR de 0% apresentavam os picos de difração do Ir e picos da estrutura perovisquita SBTN (008), (115), (028) e (220), sem a presença dos picos (200) e (0010). Aumentando a OMR para 50%, os autores observaram a presença dos picos (200) e (0010) e ainda uma melhora na cristalinidade destes filmes comparados com OMR baixos. Os filmes depositados a OMR de 40% apresentou constante dielétrica da ordem de 700 com uma perda dielétrica de 4% e polarização remanescente de 20 $\mu C/cm^2$ e campo coercitivo de 77 kV/cm.

Saito et al. [19] estudaram o efeito da orientação preferencial e quantidades de impurezas nas propriedades ferroelétricas dos filmes de SBTN utilizando a técnica de DRX. Os filmes foram depositados por MOCVD pulsado em substratos de Pt/TiO₂ e substratos de Ir/TiO₂. Os filmes depositados em substratos de Ir/TiO₂ apresentaram uma maior orientação no eixo *c* que os filmes depositados em Pt/TiO₂. E ainda, os filmes crescidos em substrato de Pt/TiO₂ apresentaram grande quantidade de fase fluorita.

2.5 Métodos de deposição de filmes finos

Existem vários trabalhos, na literatura, sobre a preparação de filmes finos de niobato tantalato de bismuto e estrôncio (SBTN) por diferentes métodos, tais como processamento sol-gel [20], crepitação (*sputtering*) [21], ablação a laser (*laser ablation*) [22], decomposição de vapor químico de organometálico (MOCVD) [23], etc e depositados em diferentes tipos de substratos.

Este material tem apresentado boas propriedades ferroelétricas e dielétricas, sendo bastante atrativo para aplicações em memórias ferroelétricas. No entanto, suas propriedades são freqüentemente afetadas por parâmetros do processo de fabricação, tais como: adição de dopante, temperatura de tratamento térmico, natureza do substrato, efeito da atmosfera utilizada, entre outros. Desta forma, estabelecer os melhores parâmetros durante o processamento se torna fundamental.

Os dois métodos básicos para deposição de filmes finos incluem: (a) deposição física em vapor (PVD), a qual inclui técnicas de evaporação e *sputtering* (crepitação) e (b) processos químicos de deposição os quais incluem deposição química em fase vapor (CVD) e processo químico úmido incluindo o processo sol-gel e decomposição de organometálico (MOD).

Os principais problemas apresentados pelos processos químicos são formação de trincas, durante o processo de recozimento, após deposição, dificuldade de incorporar este processo em semicondutores de circuitos integrados devido à presença de contaminantes e o manuseio dos gases empregados nesses sistemas. Esses gases são tipicamente tóxicos, inflamáveis e corrosivos.

Alguns fatores que distingue PVD de CVD são 1 - Confiabilidade em fontes sólidas ou fundidas. 2 - Mecanismos físicos (evaporação ou impacto colisional) pelo qual os átomos de origem entram para fase gasosa. 3 - Redução da pressão ambiente por intermédio da qual a fase gasosa é transportada. 4 - Ausência geral das reações químicas na fase gasosa e na superfície do substrato (processos PVD reativos são a exceção).

A pureza química dos filmes evaporados depende da natureza e nível de impurezas que estão inicialmente presentes na fonte, que contaminam a fonte aquecedora, os cadinhos ou materiais de suporte e que originam os gases residuais presentes no sistema a vácuo.

Os dois métodos físicos mais utilizados para deposição de filmes finos são a evaporação e o “*sputtering*” [24]. O objetivo destes processos de deposição é controlar a transferência dos

átomos de uma fonte de origem para o substrato, em que a formação do filme e o crescimento procedem atomisticamente. Na evaporação, os átomos são removidos em uma fonte de origem por meios térmicos. No “sputtering” os átomos são expulsos da superfície de um alvo sólido (origem) por intermédio do impacto de íons gasosos. As primeiras experiências em ambas as técnicas são datadas do século XIX.

O CVD é um método onde os constituintes do material na fase gasosa reagem quimicamente para formar uma camada condensada no substrato [25]. Para este método a técnica mais promissora é a deposição química de vapor metalorgânico (MOCVD), por apresentar vantagens tais como: equipamentos simples, uniformidade do filme, controle da composição, alta densidade, altas taxas de deposição e processamento em alta escala [26].

O processo sol-gel é de grande versatilidade, permitindo preparar pós finos com morfologia controlada, corpos monolíticos vítreos ou cerâmicos, fibras e filmes finos com excelentes propriedades [27]. Este processo envolve geralmente, a preparação de uma suspensão coloidal aquosa ou alcoólica, de um óxido na forma hidratada, a qual é gelatinizada por intermédio de variações de pH, de adição de eletrólitos à suspensão ou da evaporação parcial do solvente. As maiores vantagens do uso deste processo são pureza e homogeneidade da suspensão inicial, a facilidade de se obter filmes finos com aditivos, devido ao princípio do método, simplicidade tecnológica da transformação da fase sol e do filme depositado. Além do mais, leva-se em conta a preparação à temperatura ambiente ou pouco elevada, homogeneidade e reprodutibilidade dos filmes obtidos, controle da espessura e da eventual porosidade das camadas, facilidades de obtenção de multicamadas e possibilidade de realizar depósitos sobre substratos de grande tamanho e forma complexa. Entretanto, as desvantagens deste método são: o custo elevado das matérias-primas empregadas, como é o caso dos alcóxidos; a reatividade com a umidade do ambiente exigindo que a reação se processe em atmosfera inerte e livre de umidade;

necessidade de um controle rigoroso da superfície do substrato para eliminação dos grupos orgânicos e hidroxilas.

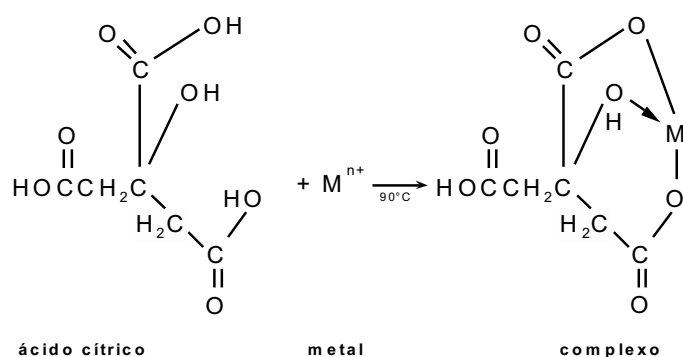
Dentre os fatores que influenciam na preparação de filmes finos, pelo processo sol-gel, podemos citar a estrutura do precursor e as condições de deposição. As possíveis estruturas do precursor variam desde soluções com espécies poliméricas ramificadas até partículas uniformes que podem ou não estar agregada. A densidade aparente da camada dependerá do tamanho das ramificações ou agregados ou das reações de condensação. A adesão dos filmes é dependente da velocidade de condensação.

Outro método químico, por via úmida, para preparação de filmes finos é o método dos precursores poliméricos, também conhecido por Método Pechini [28] que se caracteriza como uma variação do processo sol-gel. Este método é baseado na capacidade de certos ácidos fracos (ácido α -hidroxicarboxílico, por exemplo, ácido cítrico) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polidroxílico (etilenoglicol), para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos (Figura 7).

Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. Os íons metálicos desejados são fornecidos por vários sais inorgânicos e a adição de etilenoglicol à mistura leva a formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma resina orgânica. Assim, a resina retém estes cátions distribuídos de maneira homogênea ao longo da cadeia polimérica mesmo durante a queima. Por haver uma grande proximidade dos íons e a reação ser altamente exotérmica, o polímero pode ser queimado a baixas temperaturas (300 - 400°C) com a formação de fases cristalinas com composição

química homogênea e com alta reatividade superficial (no caso de pós). Para os filmes, a temperatura pode ser ainda menor, para queima, e a matéria orgânica pode ser eliminada mais rapidamente, pois a razão superfície/massa é muito maior. Este método permite a redução de custos, controle da estequiometria da composição e produção em grande escala.

REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO DO METAL COM ÁCIDO CÍTRICO



REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ENTRE CITRATO E ETILENO GLICOL

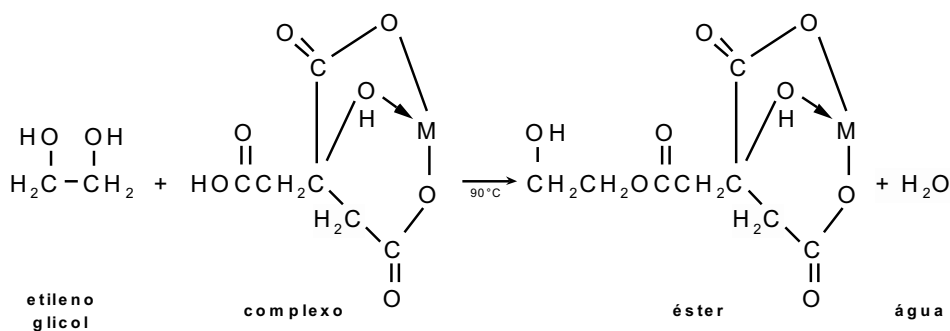


Figura 7: Esquema das reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos

A patente original do método de Pechini descreve a formação de um poliéster entre o complexo metal-citrato, usando ácidos alfa-hidrocarboxílicos e um polihidroxiálcool. Ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) são muito utilizados no processo Pechini por apresentarem certas características peculiares, como as citadas abaixo:

- I. A maioria dos íons metálicos formam complexo do tipo quelato estáveis com AC (metal-AC);
- II. O complexo metal-AC formado pode ser estabilizado em EG que possui dois grupos funcionais hidroxil-álcool com forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos;
- III. Como o AC contém três grupos carboxílicos (-COOH) e o EG contém dois grupos hidroxilas (-OH), reações sucessivas de esterificação entre o AC e o EG podem ocorrer para a formação de um poliéster.

Com o aquecimento da resina polimérica a altas temperaturas (aproximadamente 300°C) ocorre a degradação do polímero. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a degradação menos pronunciada de vários cátions ocorra durante tratamento térmico, por causa da baixa mobilidade dos cátions nos polímeros ramificados.

A preparação de filmes finos a partir do poliéster formado pelo complexo (metal - AC + EG) pode ser realizada pela técnica de “spin-coating” ou “dip-coating” sobre um substrato, com posterior calcinação do mesmo em temperatura relativamente baixa, garantindo um controle sobre a estrutura, estequiometria e morfologia destes filmes.

Na técnica “spin-coating” a solução é gotejada sobre o substrato espalhando-se uniformemente em sua superfície o qual gira a milhares de rotações por minuto, removendo o excesso de líquido, e formando um filme amorfo.

Zanetti et al. [29] prepararam filmes a base de SBT e SBN através do método dos precursores poliméricos e depositaram por “spin-coating” em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) e SrTiO₃. Os filmes depositados em Pt são policristalinos, sem nenhuma orientação preferencial com as propriedades ferroelétricas necessárias para aplicação em FeRAM (P_r de 7,6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 9,2

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para SBN e SBT, respectivamente). Já os filmes depositados em substrato de SrTiO_3 apresentaram orientação preferencial no eixo c.

2.6 O uso de aditivos

Um outro fator que tem contribuído para a obtenção de propriedades dielétricas e ferroelétricas melhores para estes materiais é o uso de alguns tipos de aditivos, por vezes chamados de dopantes. Estes aditivos têm promovido a alteração destas propriedades, como por exemplo, o aumento na polarização remanescente, a alteração da condutividade do sistema, além de, em alguns casos, diminuir a fadiga ferroelétrica, ambas características desejáveis para aplicação em memórias não voláteis [30].

Os aditivos podem atuar como doadores ou aceitadores de elétrons, dependendo do sítio que venham ocupar na estrutura perovskita. Na escolha das espécies para a substituição do sítio-A ou sítio-B da família Aurivillius, um dos fatores mais importantes é o raio iônico, o qual deve satisfazer um fator de tolerância na formação da fase perovskita [31].

Materiais a base de SBN ou SBT tem tido suas propriedades ferroelétricas modificadas, geralmente, pela substituição dos íons Ta^{+5} ou Nb^{+5} pelos íons V^{+5} ou W^{6+} [32]. Comparado com o vanádio, é visto que o tungstênio apresenta uma menor solubilidade na rede do SBN, mesmo o íon tungstênio apresentando raio iônico (~ 64 pm) próximo ao raio iônico do íon nióbio pentavalente (~ 69 pm) e o mesmo número de coordenação ($\text{NC} = 6$). Este efeito ainda não está bem esclarecido, mas é possível que o alto estado de valência do tungstênio ($6+$) possa influenciar a estabilidade da estrutura cristalina da rede perovskita. Por outro lado, tungstênio em

grandes quantidades poderia ocasionar a formação de fases secundárias no sistema, o que seria indesejável.

Em alguns estudos, é observado que a adição dopantes doadores do grupo V (Nb, Ta, V) e grupo VI (W) em materiais a base de titanato de bismuto tem diminuído ou eliminado defeitos tais como vacâncias de oxigênio e outros tipos de vacâncias mais complexas pela incorporação de vacâncias catiônicas e íons oxigênio [31]. Além disso, estes dopantes afetam significativamente os domínios ferroelétricos conduzindo a uma redução do campo coercitivo do filme.

Kim et al. [33] obtiveram filmes finos de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ puro e dopado com tungstênio pela técnica sol-gel. Os filmes dopados com tungstênio apresentaram propriedades ferroelétricas superiores aos filmes puros, obtidos sob as mesmas condições. Os autores encontraram polarização remanescente passou de $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o filme puro e $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ quando se utilizou o tungstênio como dopante.

Toh et al. [34] preparam filmes de SBT dopados com tungstênio depositados em substrato de silício recoberto com platina utilizando a técnica de “magnetron sputtering”. Os autores obtiveram “loops” de histerese bem definido com polarização remanescente de $12,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercitivo de $137,5 \text{ kV}/\text{cm}$. A permissividade dielétrica foi de 382 com uma perda dielétrica de 8 %.

Sendo assim, é observado que a adição de tungstênio ao sistema SBT tem se mostrado bastante promissor, uma vez que a fadiga ferroelétrica é minimizada devido à diminuição das espécies condutoras, como as vacâncias de oxigênio. Os filmes de camada de bismuto dopados com tungstênio obtidos por métodos físicos são homogêneos e densos até um limite de 2,0 mol% de tungstênio [32]. Acredita-se que até este limite de concentração o W^{6+} substitua o Nb^{5+} ou Ta^{5+} no retículo cristalino do SBTN. No entanto, o limite de solubilidade do W^{6+} , pode ser outro

quando se utiliza métodos químicos que permitem maior homogeneidade e menor temperatura de tratamento térmico. Neste sentido, este material tem apresentado boas propriedades ferroelétricas e dielétricas, sendo bastante atrativo para aplicações em memórias ferroelétricas. Por outro lado, propriedades são dependentes do processo de fabricação, da quantidade do aditivo, da temperatura de tratamento térmico, da natureza do substrato, do efeito da atmosfera utilizada, dentre outros. Por esta razão, torna-se fundamental um estudo do efeito desses parâmetros durante o processamento de filmes finos.

3. OBJETIVOS

- Obter filmes monofásicos de $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ puro e modificado com tungstênio a partir do método dos precursores poliméricos visando a aplicação em memórias não-voláteis;
- Avaliar a influência das rotas de cristalização nos filmes $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ puro e modificados com tungstênio nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas;
- Avaliar a influência da variação de Ta/Nb nos filmes $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ nas propriedades ferroelétricas visando buscar a estequiometria ideal para o uso do tungstênio;
- Compreender o papel do tungstênio e da atmosfera de oxigênio nas propriedades dielétricas e ferroelétricas com potencial de aplicação em dispositivos FeRAM.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

Na Tabela 1 estão indicados os reagentes químicos utilizado neste projeto, com suas respectivas características.

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados com suas respectivas características.

Reagentes	Pureza (%)	Fornecedor	Fórmula
Complexo amoniacal de nióbio	99,5	CBMM	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Carbonato estrôncio	99,5	Alfa Aesar	SrCO_3
Óxido de bismuto	99,9	Alfa Aesar	Bi_2O_3
Etóxido de tântalo	99,5	Alfa Aesar	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$
Etilenoglicol	99,5	Synth	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Ácido cítrico	99,5	Synth	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ácido nítrico	99,5	Merck	HNO_3
Hidróxido de amônio	25,0 em NH_3	Merk	NH_4OH
Etilenodiamina	98,0	Vetec	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$
Óxido de tungstênio (VI)	99,8	Alfa Aesar	WO_3

4.2 Preparação das Soluções Estoques

A preparação das soluções estoques de citrato de nióbio e citrato de tântalo são baseadas nos trabalhos de Zanetti et al. [35], para a preparação das resinas precursoras de SBT e SBN.

4.2.1 Solução de citrato de nióbio

Numa primeira etapa, dissolveu-se o complexo amoniacal de nióbio em água sob agitação e aquecimento (80°C). A seguir, o pH desta solução foi elevado com hidróxido de amônio para um valor entre 8 e 9. Nesta etapa formou-se possivelmente o hidróxido de nióbio, que consiste num pó branco e muito fino. A solução foi filtrada e o precipitado foi lavado com água até a eliminação da amônia. Após a eliminação da amônia, o hidróxido de nióbio foi dissolvido numa solução aquosa de ácido cítrico sob agitação e aquecimento (60°C), obtendo-se assim a solução de citrato de nióbio. Esta solução de citrato foi concentrada e filtrada, seguido de padronização e estocagem em frasco de vidro. O fluxograma da preparação do citrato de nióbio pode ser visualizado na Figura 8. A razão molar obedecida para os cálculos estequiométricos foi de 1:3 (metal:ácido cítrico).

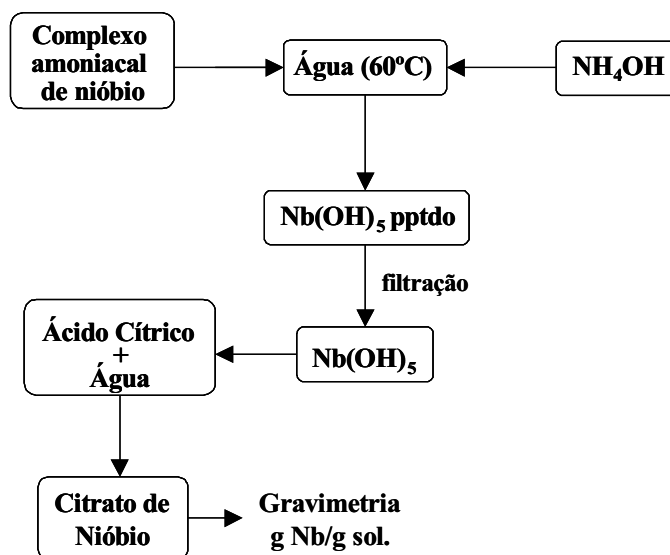


Figura 8: Fluxograma da preparação do citrato de nióbio [35]

4.2.2 Solução de citrato de tântalo

O etóxido de tântalo foi dissolvido em etilenoglicol, sem adição de água. Em seguida foi adicionado ácido cítrico formando-se assim o citrato de tântalo, uma solução límpida de coloração amarelo claro. A razão molar obedecida para os cálculos estequiométricos foi de 1:4:16 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol). A solução estoque foi então padronizada por gravimetria.

4.2.3 Solução de citrato de tungstênio

O óxido de tungstênio foi dissolvido, sob agitação e aquecimento em uma solução aquosa de ácido cítrico com pH entre 9-10, ajustado com hidróxido de amônio. Em seguida adicionou-se etilenoglicol. A solução foi filtrada e padronizada por gravimetria.

A razão molar obedecida para os cálculos estequiométricos foi de 1:4:16 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol).

4.3 Métodos de padronização das soluções estoques [36]

A padronização é utilizada para se obter a concentração exata de metal em cada solução estoque de citrato e garantir a estequiometria do SBTN puro e dopado, as quais serão formados pela mistura das soluções dos precursores citratos-metal. Parte-se de uma massa bem conhecida de solução estoque de citrato de metal, a qual é colocada em um cadinho de alumina pré-tarado. A seguir, o resíduo é calcinado e sua massa determinada a fim de calcular

a concentração de metal por grama de solução. Foi determinado a quantidades de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e WO_3 por grama de solução de citrato estoque.

4.4 Preparação das resinas precursoras

Para a preparação das resinas precursoras de SBTN, tanto para a obtenção de pós quanto filmes, utilizou-se o fluxograma geral mostrado na Figura 9. A estequiometria das resinas e a abreviação das mesmas estão ilustradas na Tabela 2.

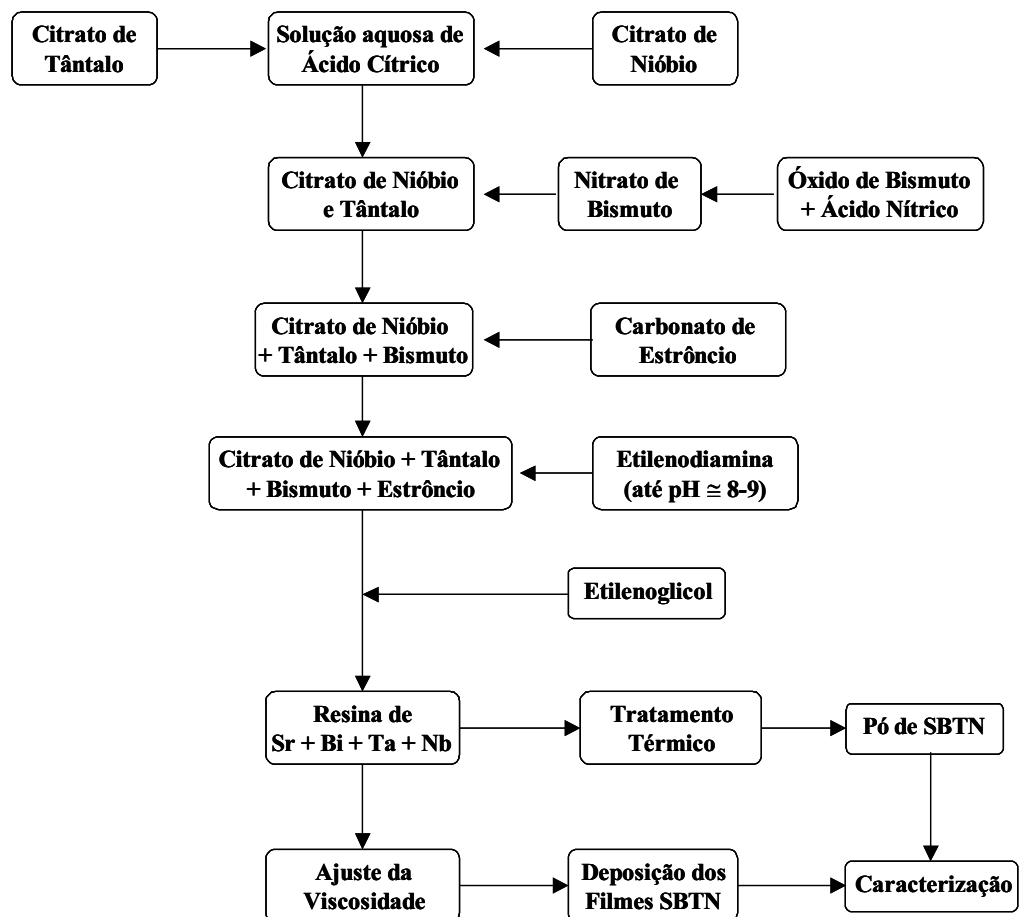


Figura 9: Fluxograma da preparação da resina SBTN.

Tabela 2: Estequiometria e abreviação das resinas precursoras base de SBTN.

ESTEQUIOMETRIA	ABREVIACÃO
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})_2\text{O}_9$	SBTN30
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})_2\text{O}_9$	SBTN50
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3})_2\text{O}_9$	SBTN70
$\text{SrBi}_2(\text{Nb}_{0,5}\text{Ta}_{0,48}\text{W}_{0,02})_2\text{O}_9$	SBN50-TW
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,48}\text{W}_{0,02})_2\text{O}_9$	SBT50-NW
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})_2\text{O}_9$ com 0,5 mol% de W^{+6}	SBTN50-W05
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})_2\text{O}_9$ com 1,0 mol% de W^{+6}	SBTN50-W1
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})_2\text{O}_9$ com 2,0 mol% de W^{+6}	SBTN50-W2
$\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7})_2\text{O}_9$ com 3,0 mol% de W^{+6}	SBTN50-W3

A metodologia para a preparação das resinas baseou-se na mistura do citrato de nióbio ao citrato de tântalo juntamente com um excesso de ácido cítrico, que será utilizado para complexar os cátions Bi^{+3} e Sr^{+2} . Separadamente, sob agitação e aquecimento, dissolveu-se o óxido de bismuto em pequenas quantidades de ácido nítrico. Em seguida, adicionou-se quantitativamente esta solução de nitrato de bismuto à solução de citrato de nióbio e tântalo. Posteriormente, foi adicionado a esta mistura quantidade estequiométrica de carbonato de estrôncio. Adicionou-se etilenodiamina até a obtenção de uma solução límpida e homogênea com pH entre 8-9. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol na proporção 60/40 (m/m) ácido cítrico/etilenoglicol. A solução foi mantida a 90°C sob agitação para a evaporação do excesso de água. Para a preparação das resinas dopadas com tungstênio, quantidades adequadas de citrato de tungstênio foram adicionadas ao citrato de nióbio e tântalo, seguindo o procedimento descrito anteriormente. As resinas assim obtidas foram utilizadas para a

deposição dos filmes, por intermédio do ajuste de viscosidade e também para a obtenção dos pós, após tratamento térmico conveniente para a decomposição e pirólise do polímero.

4.5 Determinação das viscosidades das soluções

As viscosidades das resinas precursoras ajustadas pela evaporação ou adição de água e foram determinadas por intermédio de um reômetro de cilindro concêntrico. (Brookfield, modelo DV III) a 25°C. Neste procedimento, uma certa quantidade do fluido é colocada dentro de uma câmara, na qual um “spindle” (agitador que movimenta a solução) realiza a leitura dos dados sendo analisada a tensão de cisalhamento do fluido em função da taxa de cisalhamento, obtendo-se assim o valor da viscosidade.

4.6 Determinação da densidade e da concentração iônica das soluções

Depois de ajustado a viscosidade, 1 cm³ das mesmas, foram coletadas e pesadas, determinando assim a densidade da resina, expressando o valor em g/cm³. Para determinar a concentração iônica da solução precursora, utilizou-se a massa total dos íons dividida pelo mol do SrBi₂(Nb_{0,5}Ta_{0,5})₂O₉ (número de mols), o qual foi dividido pelo volume total da solução precursora que continha os íons, sendo o resultado expresso em mol L⁻¹.

4.7 Limpeza dos substratos

Os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100), utilizados para deposição dos filmes finos foram limpos da seguinte maneira:

- 1) Primeiramente foram cortados em pedaços de 1cm^2 , com o auxílio de uma ponte de diamante ou cortador apropriado;
- 2) Foram imersos em solução extran e submetidos a um banho de ultra-som por 30 min;
- 3) Enxaguados com água deionizada em abundância várias vezes e submetidos a banho de ultra-som por 20 min;
- 4) Armazenados imersos em água deionizada;
- 5) Para uso, foram secos em placa de aquecimento a 100°C por 10 min.

4.8 Preparação dos filmes a base de SBTN

As soluções precursoras com viscosidades em torno de 20cP foram depositadas sobre os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) utilizando-se o método “spin-coating”. Visando a obtenção de filmes homogêneos, as soluções foram depositadas com velocidade de rotação do substrato igual a 5000 rpm por 30 s.

Após a deposição, os substratos, contendo os filmes, foram colocados sobre uma chapa aquecida a 90°C para volatilização do excesso de solvente. A temperatura da chapa foi controlada utilizando-se de um Mini Laser MINOLTA/LAND Cyclops.

Após a secagem na chapa procedeu-se ao tratamento térmico, em forno tipo mufla, para a eliminação da matéria orgânica, cristalização da fase desejada e densificação. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas: (a) lenta ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) até a temperatura de decomposição térmica dos orgânicos (400°C) e (b) acima de 400°C utilizou-se $5^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura de 700°C visando obter filmes com a fase desejada, morfologia sem trincas e homogênea.

Duas rotas diferentes de cristalização foram utilizadas para a cristalização dos filmes que pode ser visualizada no fluxograma da Figura 10.

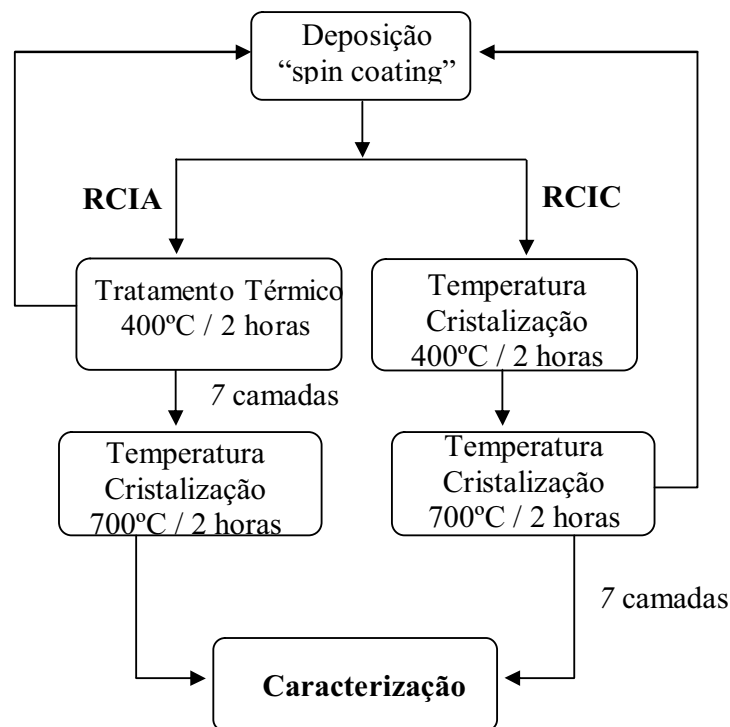


Figura 10: Diferentes rotas de cristalização para obtenção de filmes finos [35].

As rotas de cristalizações foram as seguintes: a primeira rota passa por um pré-tratamento a uma temperatura intermediária (400°C), por 2 h, gerando uma camada amorfa antes da deposição da próxima camada. E esta foi chamada de Rota de Cristalização Intermediária Amorfa (RCIA); a Rota de Cristalização Intermediária Cristalina (RCIC) caracterizou-se por cada camada pré-tratada a 400 °C por 2 horas e seguida de cristalização a 700 °C por 2 horas antes da próxima deposição.

4.9 Métodos utilizados para caracterização do precursor e dos filmes

4.9.1 Análise Térmica

4.9.1.1 Termogravimetria (TG)

Esta técnica mede a variação de massa da amostra em função da temperatura, a uma taxa constante de aquecimento, permitindo acompanhar o comportamento térmico das amostras por reações que envolvam variação de massa. Os resultados são apresentados pela curva termogravimétrica (TG), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos.

Visando determinar a melhor condição de calcinação para obtenção da fase SBTN puro e dopado com tungstênio, fez-se TG simultaneamente com a Análise Térmica Diferencial (DTA) dos pós calcinados a 300°C, por 4 h, que além de avaliar a perda de massa, acompanha os processos endotérmicos e exotérmicos das reações de decomposição da matéria orgânica e formação dos óxidos cerâmicos. O aparelho utilizado foi o SDT 2960 da TA Instruments (Unesp – Departamento de Química Analítica - Araraquara). O padrão utilizado, foi a alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt/Pt-Rh 13% e submetidas à velocidade de aquecimento de 5°C/min e fluxo de ar sintético de 50 cm³/min.

4.9.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância analisada e o material referencia é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma taxa constante de aquecimento até uma dada temperatura.

O registro é a curva térmica diferencial; as diferenças de temperatura devem ser colocadas em ordenadas, e a temperatura deve ser colocada na abcissa com valores crescentes da esquerda para a direita.

4.9.2 Difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos de um cristal é dada pela relação [37] $\sin\theta = n\lambda$, que é a lei fundamental da cristalografia de raios X, conhecida como lei de Bragg em que: n = número de ondas, d = distância interplanar, λ = comprimento de onda do feixe monocromático e θ = ângulo de difração. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda (λ), o raio refletido emergirá apenas nos ângulos (θ), para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar d_{hkl} .

A formação das fases cristalinas, em função da variação dos parâmetros estudados, foi acompanhada mediante difratometria de raios X. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku 2000 com radiação $K\alpha$ de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de varredura usada foi $0,02^\circ/3s$.

4.9.2.1 Método de Rietveld

O método de Rietveld para refinamento da estrutura cristalina resolve muito dos problemas usuais em difração de raios X. Por exemplo, possibilita obter dimensões precisas de células unitárias, posições atômicas, estequiometria, tamanho de cristalito, deformação e análise quantitativa de fases sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração, problemas comuns na análise quantitativa de fases (AQF). Os efeitos da orientação preferencial, extinção e outras aberrações matemáticas são "diluídas" sobre todo o padrão de difração, usado no método de Rietveld. A orientação preferencial pode ser minimizada com a preparação cuidadosa do pó no porta amostra para análise de raios X, pode também ser corrigida teoricamente por intermédio do método de March-Dollase [38]. Recomenda-se uma perfeita homogeneização para que a amostragem do material na superfície seja representativa de toda a amostra. O programa utilizado para refinamento da estrutura cristalina foi o DBWS 9807. Para acompanhar a evolução de um refinamento alguns parâmetros foram utilizados. Os principais deles são:

$R_{exp} \Rightarrow$ É uma análise estatística dos dados com intenção de prever o valor final do refinamento, ou seja, do R_{wp} ;

$R_{wp} \Rightarrow$ É o R ponderado. Indica a qualidade do refinamento. Quanto mais próximo de R_{exp} estiver o R_{wp} , melhor será o refinamento, pois indica que tudo o que poderia ser calculado, realmente foi;

$S \Rightarrow$ É a razão entre R_{wp} e R_{exp} . Deve ser a mais próxima de um. Aceita-se usualmente como um bom refinamento valores de S até 1,8. Entretanto é preciso ter cuidado ao analisar os valores de S. Se a coleta de dados não for adequada, o R_{exp} e o R_{wp} terão valores altos, mas o S pode estar muito próximo de um, sem, no entanto que isto indique que aquele refinamento está muito

próximo da estrutura real do material. O inverso também pode ocorrer.

4.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [39]

A investigação microscópica é uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais, e permite correlacionar a microestrutura com diversas características e propriedades.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual a superfície de uma espécie pode ser examinada e varrida por um feixe colimado de elétrons. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons secundários, fótons por catodo-luminescência, raios X ou no retroespalhamento de elétrons.

O feixe de elétrons refletido é coletado, então, exibido em uma mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (similar a uma tela de TV). A imagem que aparece na tela, a qual pode ser fotografada, representa a superfície característica do espécime. A superfície pode ou não ser polida, mas deve ser eletricamente condutora; um recobrimento de superfície metálica extremamente fino deve ser aplicado para materiais não condutores.

Os equipamentos possibilitam ampliações que variam de 10 a 50000 vezes. Uma sonda EDS permite análises semiquantitativas da composição do elemento em diversas áreas superficiais.

A superfície dos filmes obtidos foi investigada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Topcom SM-300 e Zeiss modelo DSM940A com incidência de elétrons secundários. A espessura foi analisada a partir das seções transversais dos filmes. Neste caso, utilizou-se elétrons retroespalhados (Unesp-Instituto de Química – Araraquara e Ufscar - Departamento de Química -LIEC - São Carlos).

4.9.4 Microscopia De Força Atômica (MFA) [40]

As técnicas de microscopia de força atômica têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido a possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar no nível atômico.

A microscopia de varredura por força, “Scanning Force Microscopy”- SFM, é uma das técnicas mais recentes no estudo de materiais cerâmicos. A alta resolução da imagem obtida, a facilidade na preparação de amostras para análise e a disponibilidade de instrumentos comerciais de alta qualidade fazem desta técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de materiais.

O microscópio de força atômica “Atomic Force Microscopy” - AFM, o primeiro da linha do SFM, abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfícies dos materiais cerâmicos até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. Embora os materiais cerâmicos tenham uma grande importância tecnológica, muito ainda deve ser feito para o melhor conhecimento de sua morfologia e nanoestrutura.

As principais vantagens da MFA quando comparada a MEV, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, além do menor custo dos microscópios quando comparado aos microscópios eletrônicos.

Neste tipo de microscópios as imagens são geradas através de medidas das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta de sonda ou agulha bem fina que

varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e / ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra-sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z, reconstrui-se a imagem por intermédio de software adequado. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, esta força deve ser controlada para que não ocorram danos ao sistema amostra-agulha.

A rugosidade e o tamanho de grãos dos filmes finos obtidos foram avaliados em função dos parâmetros estudados, utilizando um microscópio de força atômica Digital Instruments, modelo Nanoscope IIIA (Ufscar - Departamento de Química -LIEC - São Carlos).

4.9.5 Caracterização Dielétrica e Ferroelétrica [41]

A fim de se estudar as propriedades elétricas e ferroelétricas dos filmes, eletrodos circulares de ouro com área de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ foram depositados na superfície dos filmes por meio do uso de uma máscara com furos de diâmetros de 171 μm . A constante dielétrica relativa ϵ_r , fator de dissipação e a resistência foram medidos em função da frequência usando um

impedancímetro (modelo 4192 A, Hewlett Packard), que trabalhou na região de frequências de 100 Hz a 1 MHz, aplicando um pequeno sinal ac de 10 mV (Unesp-Instituto de Química - Araraquara). O equipamento está interfaciado com um microcomputador e um programa responsável pela aquisição dos dados. O programa fornece os resultados, em forma de tabela, da constante dielétrica em função da frequência os quais depois são desenhados com um programa de gráficos.

As curvas de capacitância em função da tensão elétrica foram medidas usando de um pequeno sinal AC de 10 mV e frequência de 100 kHz. O sinal ac foi medido na amostra enquanto varreu-se o sinal dc do bias positivo para o negativo.

A obtenção do campo coercitivo, E_c , e da polarização remanescente, P_r , foi feita a partir da curva de histerese do material. O sistema que mede a histerese é composto de um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas pontas, as quais são conectadas aos eletrodos de ouro e platina e acoplado a um software onde é registrada a curva de histerese (Unesp-Instituto de Química - Araraquara).

Para os ensaios de fadiga, submeteu-se o capacitor a histereses subsequentes para avaliar o desempenho do mesmo após diversos ciclos de polarização e despolarização. Para acelerar o processo, utilizou-se alta frequência para alterar os ciclos de polarização e despolarização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das resinas precursoras

As resinas precursoras foram caracterizadas segundo sua viscosidade, densidade e concentração iônica. A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é uma quantificação da fricção interna do mesmo. Quanto maior essa fricção interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia. Uma solução tem comportamento reológico do tipo Newtoniano quando a variação da taxa e tensão de cisalhamento for linear. Por intermédio desta curva foi possível medir o valor da viscosidade, o qual foi obtido pelo coeficiente angular da mesma. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para cada solução precursora.

Tabela 3: Valores de viscosidade, densidade e concentração das soluções medidas a 25°C.

Solução	pH	η (cP)	ρ (g/cm ³)	C (mol L ⁻¹)
SBTN30	8,0	19,8	1,22	0,10
SBTN50	8,0	20,0	1,25	0,10
SBTN70	8,0	20,1	1,23	0,10
SBTN50-W05	8,0	20,8	1,28	0,10
SBTN50-W1	8,0	20,9	1,21	0,10
SBTN50-W2	8,0	19,8	1,25	0,10
SBTN50-W3	8,0	20,6	1,24	0,10
SBT50-NW	8,0	21,5	1,27	0,10
SBN50-TW	8,0	20,8	1,24	0,10

A Figura 11 ilustra a propriedade reológica obtida para a resina de SBTN50. As demais resinas apresentaram o mesmo comportamento reológico. As características reológicas das soluções precursoras indicam que a tensão varia linearmente em função da taxa de cisalhamento, o que é característico de um líquido com comportamento tipo pseudo-Newtoniano. Um comportamento semelhante foi observado para as demais resinas precursoras.

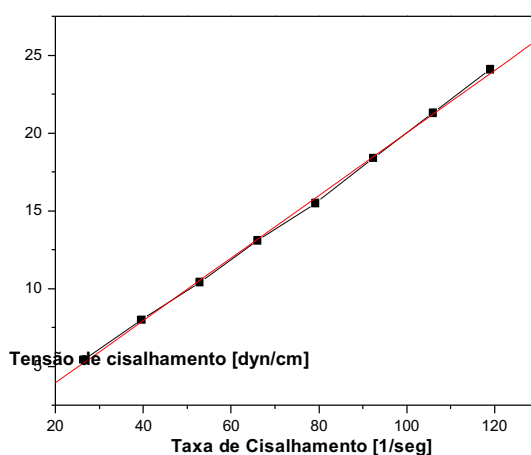


Figura 11: Variação da tensão versus taxa de cisalhamento para a solução precursora.

5.2 Caracterização dos pós de SBTN50, SBT50-TW e SBN50-TW

Para verificar a melhor temperatura de tratamento térmico para a obtenção de filmes finos com propriedades adequadas, realizou-se um estudo prévio com os pós a base de SBTN puro de modificados com 2,0 mol% de tungstênio. Este estudo fornece informações importantes para determinar a melhor temperatura de decomposição da matéria orgânica e tratamento térmico do material, a fim de otimizar as condições para a obtenção dos filmes cristalinos.

O comportamento térmico dos pós obtidos pela calcinação das resinas a 300°C, por 4 h, os quais, neste estágio, estão carbonizados foi avaliado pela perda de massa em função da

temperatura e pela análise de DTA, representada na curva termogravimétrica (TG/DTA) da Figura 12. Em todas as análises, observa-se um comportamento semelhante independente da dopagem com tungstênio. As curvas termogravimétricas indicam que a decomposição dos precursores ocorre basicamente em duas etapas: a primeira etapa (40 a 150°C) seguida por uma leve perda antes de 300°C que pode estar relacionado com a perda de água adsorvida e resíduos carbonáceos; a segunda etapa (300-520°C) é caracterizada por uma perda contínua associada a decomposição das carboxilas ligadas aos metais, liberando CO₂ e H₂O, formando uma fase estável metal-oxigênio.

As curvas DTA, para o pó preparado pela calcinação das resinas a 300°C por 4 horas indicam a presença de uma banda exotérmica intensa entre 300 a 540°C verificando-se o máximo de calor liberado referente à decomposição das carboxilas complexadas com metal e a combustão da cadeia polimérica. O máximo de calor liberado para os pós SBT50-TW e SBN50-TW ocorrem numa temperatura de 430°C, enquanto que para o pó SBTN50 é 440°C. Nesta etapa ocorre o início do processo de cristalização da fase SBTN, indicando que o tungstênio estaria diminuindo a temperatura de decomposição da matéria orgânica, ou seja, a uma temperatura menor, é possível eliminar o material orgânico dos pós com tungstênio. No processo de decomposição da matéria orgânica, há uma perda de 60 a 70% para os pós precursores. A partir de 580°C, é estabelecido um patamar até 1000°C, mostrando que não há mais qualquer tipo de reação ocorrendo. Um sinal endotérmico na faixa de 50-90°C foi atribuído a evaporação de água.

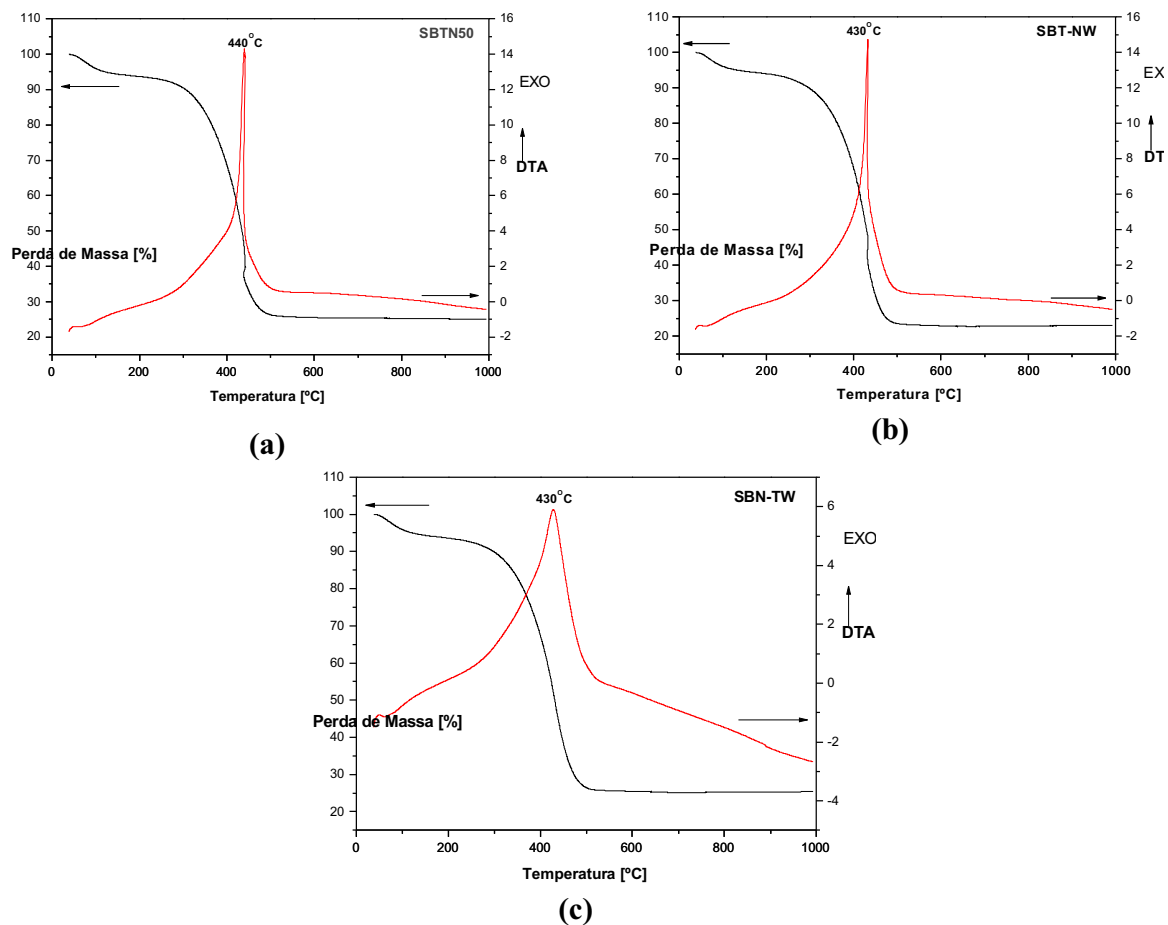


Figura 12: TG/DTA para pós de a) SBTN50; b) SBT50-TW e c) SBN50-TW calcinados a 300° por 4 h, em função da temperatura.

Os pós de SBTN50, SBT50-TW e SBN50-TW tratados no intervalo de 400°C a 800°C foram analisados por DRX, Figuras 13 a 15. Os difratogramas de raios X indicam picos característicos da fase cristalina para os pós de SBTN em diferentes temperaturas (Figura 16). Observa-se também que o aumento da temperatura de calcinação entre 500°C e 700°C melhora a cristalinidade do material devido ao estreitamento do pico de máxima intensidade localizado em $2\theta = 29^\circ$. Para os pós calcinados a 700°C, por 2 h, os picos relativos a fase SBT50-TW e SBN50-TW (Figuras 14 e 15) estão melhores definidos do que o pó de SBTN50 (Figura 13) tratado na mesma temperatura. É observado nos difratogramas até 600 °C, em todas as amostras,

a presença da fase intermediária tipo fluorita em $2\theta = 33,4^\circ$ da qual se origina a fase perovisquita. Esta fase intermediária é caracterizada por uma estrutura deficiente em bismuto com simetria cúbica Fm-3m. Quando aumentamos a temperatura, o fornecimento de energia transforma a fase fluorita na fase perovisquita SBTN. A 800°C os pós estão bem cristalizados, mas uma pequena quantidade de $\text{Sr}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ foi observada (Figura 13), o que será discutida mais adiante. Verifica-se, também, que os picos de difração apresentados estão perfeitamente de acordo com os dados da ficha cristalográfica da fase SBT (81-0557) e SBN (86-1190), dos dados JCPDS (International Centre for Diffraction Data) e com dados da literatura [42].

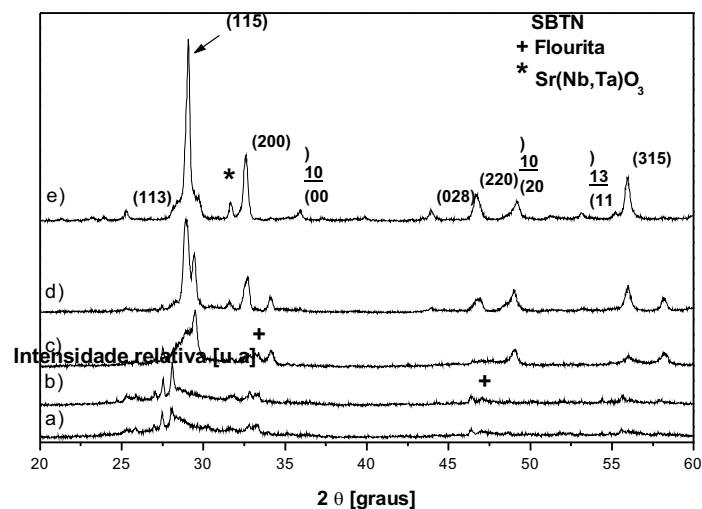


Figura 13: Difratoograma de raios X dos pós de SBTN50 calcinados por 2 horas a: a) 400°C ; b) 500°C ; c) 600°C ; d) 700°C e e) 800°C .

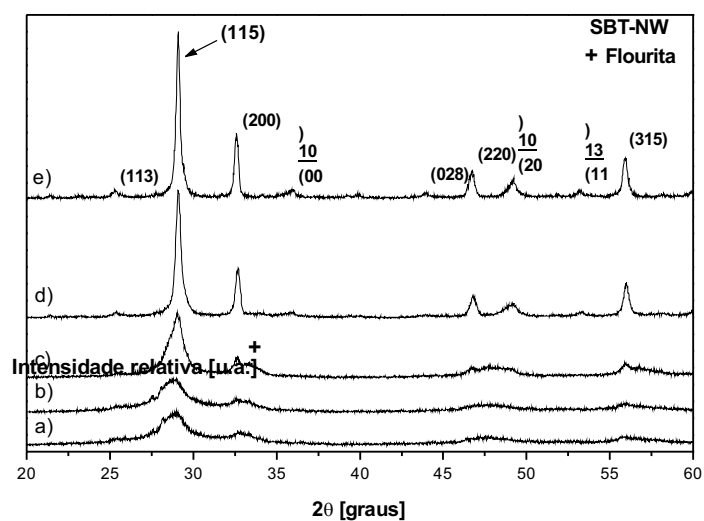


Figura 14: Difratoograma de raios X dos pós de SBT50-NW calcinados por 2 horas a: a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C; d) 700°C e e) 800°C.

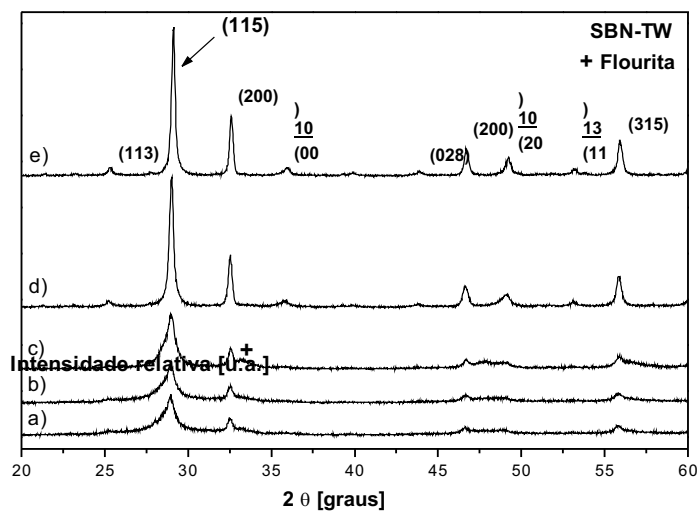


Figura 15: Difratoograma de raios X dos pós de SBN50-TW calcinados por 2 horas a: a) 400°C; b) 500°C; c) 600°C; d) 700°C e e) 800°C.

A determinação dos parâmetros de rede dos filmes puros e modificados com tungstênio, bem como a estrutura cristalina destes materiais, foram avaliadas mediante refinamento pelo Método de Rietveld. Os dados de difração foram obtidos para os pós calcinados a 800 °C por 2 h. O gráfico do refinamento da amostra SBTN50 pode ser observado na Figura 16. A linha próxima ao eixo da abscissa mostra a diferença entre o perfil calculado e o observado. A Tabela 4 mostra os indicadores para os refinamentos R_{WP} , R_{EXP} , e S , além dos parâmetros de rede e volume da célula unitária (V). O valor de FWHM está associado à cristalinidade, sendo que baixos valores implicam em maior tamanho relativo de cristalito.

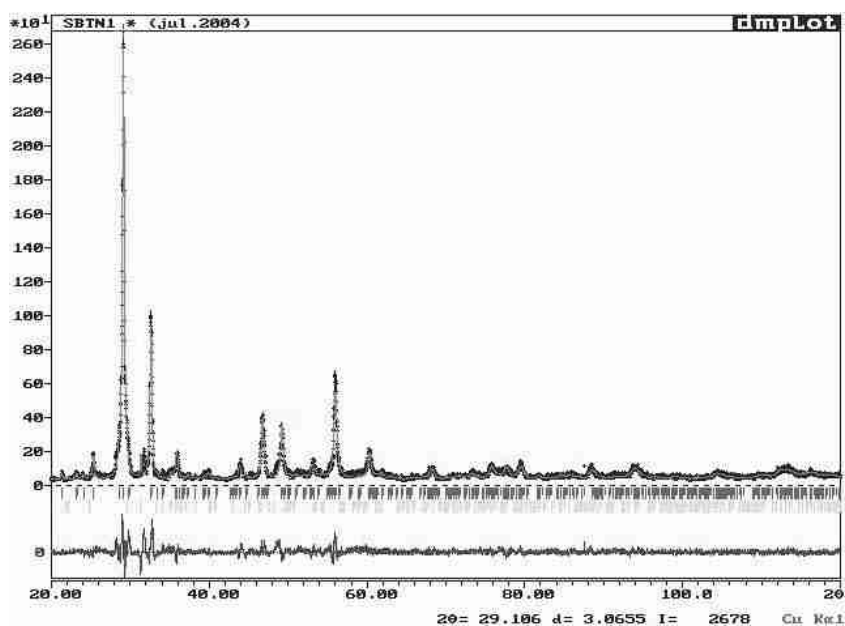


Figura 16: Gráfico do refinamento de Rietveld para o SBTN50, calcinado a 800°C por 2 horas.

Tabela 4: Índices de refinamento obtidos pelo Método de Rietveld para amostras de SBTN puro e dopado com 2,0 mol% de W^{6+}

Amostra	Mol%	R_{WP}	R_{Exp}	S	R_{BRAGG}	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	FWHM (2 θ)
SBTN50	93,7	18,00	10,92	1,64	8,49	5,509	5,495	25,08	759,2	0,14
SBT50-TW	97,5	14,96	10,12	1,47	6,17	5,510	5,490	25,04	757,5	0,14
SBN50-TW	98,2	16,05	12,21	1,30	5,49	5,511	5,509	25,01	759,3	0,08

O índice R_{BRAGG} tem como objetivo mostrar o grau de concordância do refinamento dos dados observados com o modelo de estrutura adotado. Valores entre 5 e 6 podem ser considerados confiáveis, implicando que o modelo de estrutura refinado pode ser representativo do modelo real.

Os resultados indicam que a estrutura cristalina dos pós é ortorrômbica, com grupo espacial $A21am$, similar as estruturas do SBN e SBT (cartão PDF nº 88-473 e 87-722). Observa-se que todas amostras apresentaram valores relativamente altos para os índices R_{WP} em consequência dos altos valores de R_{EXP} . No entanto, a qualidade do refinamento pode ser monitorada pelos valores de S, que é obtido segundo a expressão $S = R_{WP}/R_{EXP}$, os quais devem apresentar baixos valores.

Analisando a Tabela 5, observa-se que uma quantidade da uma secundária $Sr(Ta_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ (STN) com grupo espacial $Pmna$ foi identificada para todas as amostras, onde a Tabela 7 ilustra a característica desta fase .

A presença desta fase poderia estar associada a perda por evaporação do óxido de bismuto durante o tratamento térmico [43] ou ainda uma estequiometria diferente da estequiometria desejada inicialmente. Embora na análise de TG/DTA dos pós SBTN50 não mostre perda de

massa significativa após a decomposição da matéria orgânica, e ainda, que os pós foram preparados sem excesso de bismuto (estequiométrico), supõe-se que na preparação destes pós, a estequiometria estaria deficiente em bismuto, o que conduziria a presença desta fase STN mostrada no difratograma da Figura 13. Sendo assim, podemos dizer que o tungstênio entra na rede perovisquita do SBTN formando uma solução sólida e que acima de 700°C é possível obter a fase cristalina, podendo assim, cristalizar os filmes nesta temperatura.

Tabela 5: Dados da fase secundária $\text{Sr}(\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ (STN) obtidos do refinamento

Amostra	mol% STN	a (Å)	B (Å)	c (Å)	V (Å ³)	FWHM (2 θ)
SBTN50	6,3	5,792	8,087	5,719	267,9	0,012
SBT50-NW	2,5	5,793	8,087	5,710	267,5	0,033
SBN50-TW	1,8	5,797	8,092	5,697	267,2	0,051

Materiais a base de SBT e SBN, com grupo espacial 2A1ma, mostram que a variação das quantidades Nb e Ta permite mudanças na estrutura cristalina, como por exemplo modificação nos valores de parâmetros de rede. Segundo as bases de dados, o SBN apresenta valores menores dos parâmetros a e b ($a = 5,514 \text{ Å}$ e $b = 5,520 \text{ Å}$) quando comparado com os valores do SBT ($a = 5,552 \text{ Å}$ e $b = 5,553 \text{ Å}$). Por outro lado, o parâmetro c é menor para o SBT ($c = 24,98 \text{ Å}$) do que para o SBN ($c = 25,08 \text{ Å}$). Isso mostra que o Ta na estrutura do SBN permite diminuir os parâmetros de rede a e b.

Sendo assim, podemos observar nos dados da Tabela 6, que o parâmetro de rede a aumentou ligeiramente, enquanto o c diminuiu com a adição do dopante, mostrando que o W^{6+} pode estar diminuindo a tetragonalidade (c/a) do cristal. De acordo com as análises de DRX dos

pós modificados com tungstênio, podemos inferir que o W^{6+} substitui os cátions do sítio B, formando uma solução sólida, devido a proximidade de seus raios iônicos, pois o tungstênio possui raio de 0,62 Å, e o Ta^{5+} e Nb^{5+} possuem ambos raio de 0,68 Å, enquanto o Sr^{2+} e o Bi^{3+} possuem raios iônicos de 1,16 Å e 1,4 Å, respectivamente. Sendo assim, assumiremos que o W^{6+} esteja substituindo o Nb^{5+} no sistema SBT50-NW e o Ta^{5+} no sistema SBN50-TW, como proposto inicialmente.

Na Figura 17 podemos visualizar as medidas de infravermelho dos pós de SBTN50, SBT50-NW e SBN50-TW calcinados a 800 °C por 2 h.

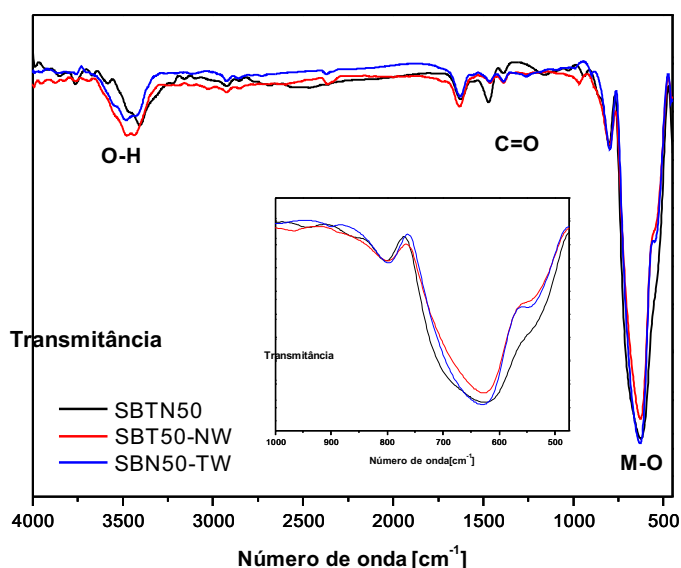


Figura 17: Espectro de FTIR dos pós tratados a 800 C/2h

Nesta, a banda típica da estrutura perovisquita está localizada entre 500 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , a qual é atribuída a ligação metal-oxigênio (M-O) [45]. Entretanto, com a adição de 2 mol% de tungstênio observa-se uma maior definição da banda localizada em 560 cm^{-1} , sugerindo a incorporação do tungstênio na estrutura perovisquita SBTN (Figura 17 ampliada). Bandas

correspondendo ao grupo hidróxido e ligações de carbono, particularmente grupos carboxílicos são visíveis no intervalo de 1000-3000 cm^{-1} . Uma pequena banda de adsorção localizada a 1460 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração C=O devido a absorção de carbonato do ambiente. No intervalo de 3300-3620 cm^{-1} bandas correspondendo a ligação O-H é observada. Esta banda pode ser atribuída a adsorção de água durante a medida devido ao contato da amostra com o meio ambiente. Os dados são comparáveis aos dados da literatura e mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Atribuições das bandas de absorção para pós de SBTN50, SBN50-TW e SBN50-TW tratados termicamente a 800 °C/2h.

Frequência Vibracional (cm^{-1})				
Literatura [44, 45]	SBTN50	SBT50-NW	SBN50-TW	Atribuição
3419-3451	3414	3435	3440	$\nu(\text{O-H})$
2339	-	2365	2342	$\nu(\text{C=O})$
1638	1626	1631	1625	$\delta(\text{O-H})$
1380-1435	1377	1387	1390	$\nu(\text{C-O}), \nu(\text{C=O})$
630-640, 560	630	631, 560	632, 560	$\nu(\text{M-O})$

Abreviações: ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular

5.3 Influência da rota de cristalização e da razão Ta/Nb nas propriedades estruturais e elétricas dos filmes de SBTN.

Neste estudo avaliou-se a influência das rotas de cristalizações e da razão Ta/Nb para filmes finos de SBTN nas propriedades morfológicas e elétricas. Para a deposição dos filmes, foi utilizada a técnica de “spin coating” multicamadas, onde os filmes foram depositados com uma

velocidade controlada de 5000 rpm/30s. A espessura foi controlada pelo número de camadas depositadas. A razão Ta/Nb, nos filmes de SBTN variaram de: 30/70, 50/50 e 70/30, respectivamente e o foram depositadas 7 camadas.

A Figura 18 ilustra os difratogramas de raios X dos filmes de SBTN depositados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100), com velocidades de 5000 rpm e cristalizados segundo a RCIA. Observa-se os picos de difração referente à fase SBTN, sem a presença de fase secundária. A variação da razão Ta/Nb não alterou a fase SBTN, e todos os picos indexados estão de acordo com as fichas JCPDS dos sistemas SBT e SBN.

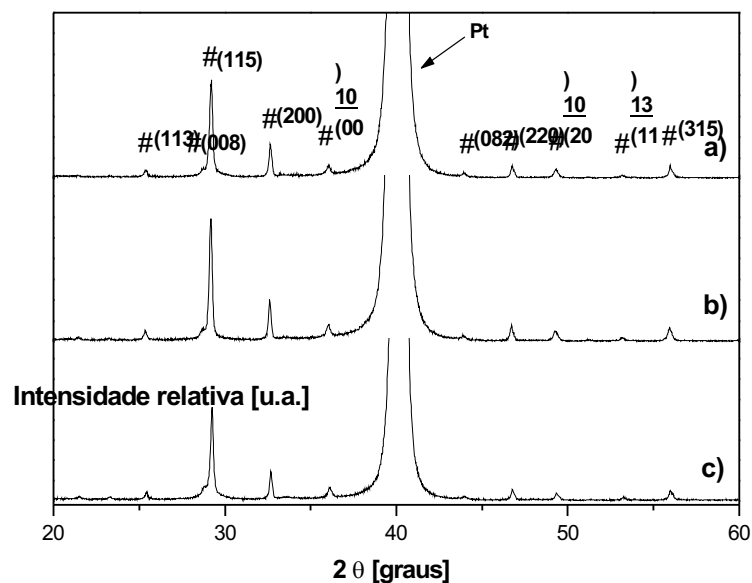


Figura 18: Difração de raios-x dos filmes de: a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 cristalizados segundo a RCIA.

A Figura 19 ilustra as micrografias de MEV obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de SBTN tratados a partir da RCIA. Observa-se uma superfície lisa,

homogênea e de baixa porosidade, livre de tricas. Não se observa alteração na microestrutura com a variação da quantidade de Ta e Nb.

A Figura 20 mostra as imagens de MFA destes filmes. Observa-se a presença de grãos arredondados e com uma certa homogeneidade em seu tamanho, estando na faixa de 140 a 110 nm e a rugosidade superficial diminuiu com o aumento da quantidade de tântalo. Os valores de tamanho médio de grãos e rugosidade superficial podem ser visualizados na Tabela 7.

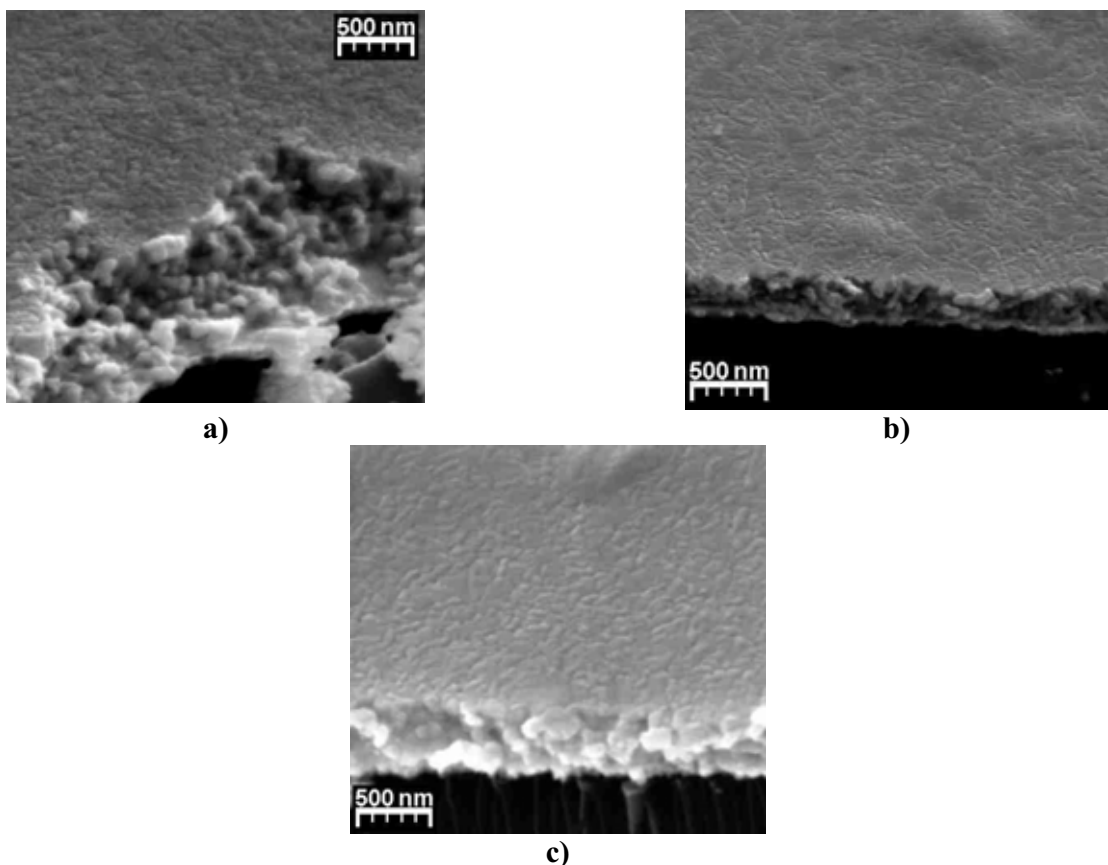


Figura 19: Imagens de MEV dos filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2h a partir da RCIA.

Embora nas análises de MEV os filmes não apresentaram diferenças significativas em sua microestrutura, nas análises de MFA mostra que a adição de tântalo no sistema conduz a uma

microestrutura com tamanho de grãos menores quando comparados com filmes com maiores quantidades de nióbio, embora os filmes SBTN30, SBTN50 e SBTN70 apresentem morfologia semelhante. Estes resultados estão concordantes com os resultados encontrados na literatura [16].

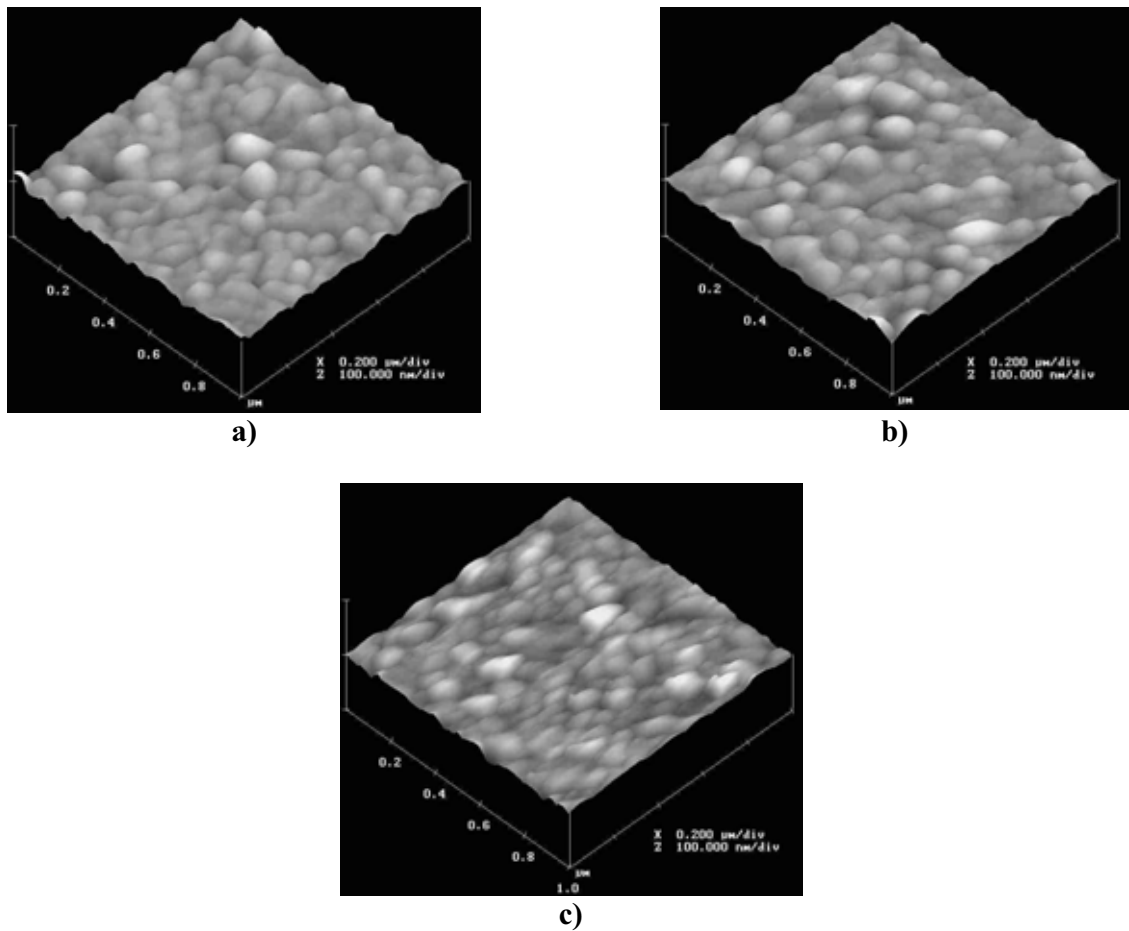


Figura 20: Imagens de MFA dos filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2h a partir da RCIA.

Tabela 7: Tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIA.

Rota de Cristalização	Sistema	Espessura (nm)	Tamanho Médio dos Grãos (nm)	Rugosidade Superficial Média (nm)
RCIA	SBTN30	470	140	5,4
RCIA	SBTN50	440	120	3,5
RCIA	SBTN70	440	110	3,4

Os resultados de densidade de corrente em função da tensão elétrica aplicada são mostrados na Figura 21 para os filmes finos SBTN30, SBTN50 e SBTN70 cristalizados segundo a RCIA. Uma baixa densidade de corrente é um fator importante para aplicações de filmes em dispositivos de memória. Observa-se uma simetria entre os lados positivos e negativos, mostrando que não existem grandes diferenças entre o eletrodo inferior (Pt) e o eletrodo superior (Au). A 10V, a corrente de fuga é da ordem de 10^{-6} A/cm². Como mostrado na Figura 21, não houve mudanças no comportamento da curva em função da razão Ta/Nb. Duas regiões diferentes foram observadas. Na primeira região, a densidade de corrente aumenta linearmente com o campo elétrico externo na região baixo campo elétrico, sugerindo uma condução ôhmica. Para tensões elétricas elevadas, a densidade de corrente aumenta exponencialmente o que implica que pelo menos uma parte da condutividade resulta do mecanismo de emissão do tipo Schottky ou Poole-Frenkel.

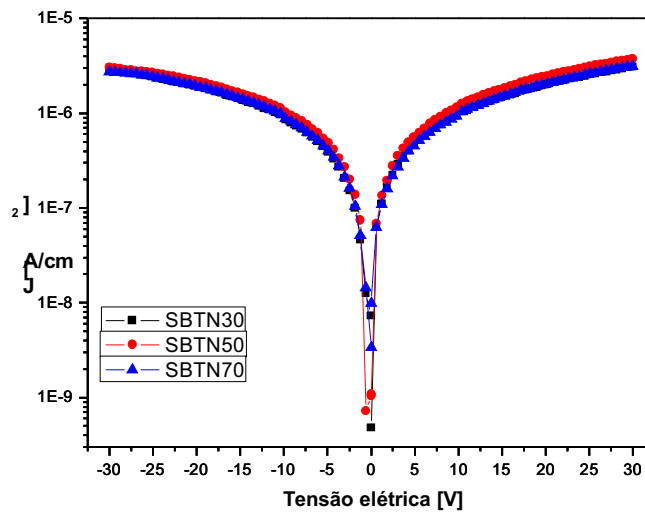


Figura 21: Curvas J-V para os filmes SBTN tratados a 700°C/2h.

A permissividade dielétrica e o fator de dissipação dos filmes de SBTN cristalizados segundo a RCIA estão apresentados na Figura 22. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em função da frequência no intervalo de 10 kHz a 1 MHz. Como pode ser observado na Figura 22, a constante dielétrica apresenta pouca dispersão com a frequência indicando que esses filmes, provavelmente possuem baixa quantidade de defeitos na interface filme-substrato. A baixa dispersão da constante dielétrica e a ausência de qualquer pico de relaxação em $\tan \delta$ indicam que a polarização interfacial do tipo Maxwell Wagner e aquela causada pela barreira do eletrodo podem ser desprezadas.

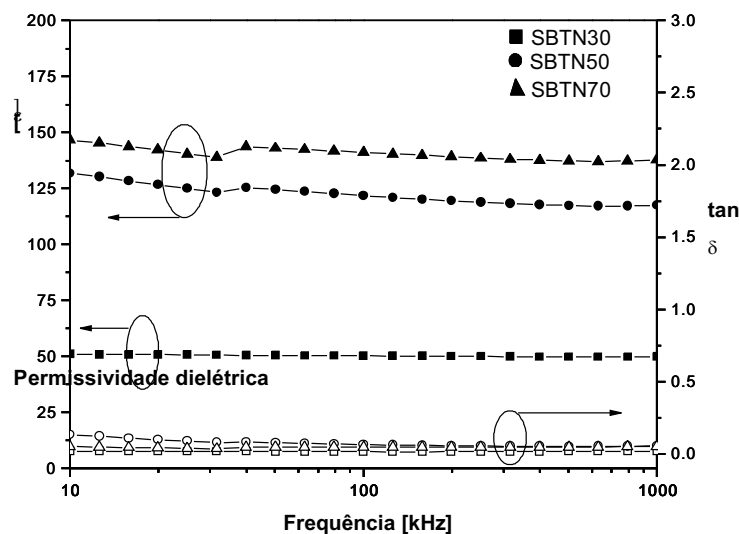


Figura 22: Permissividade dielétrica e perda dielétrica para os filmes de SBTN30, SBTN50 e SBTN70, tratados a 700°C/2h.

Observa-se que os filmes SBTN50 e SBTN70 apresentam valores de permissividade dielétrica superiores ao filme SBTN30. Um comportamento semelhante foi mostrado por Park et al. [16] que relatou que a propriedade elétrica dos filmes de SBTN depositados por sol-gel dependem da quantidade de Nb no sistema. O autor obteve uma constante dielétrica de 278 e fator de dissipação 0,041 para filme de $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ com $x = 0,7$. Foram obtidos, para a mesma composição, permissividade dielétrica e fator de dissipação de 140 e 0,04 respectivamente estando estes de acordo com resultados obtidos na literatura.

As medidas ferroelétricas destes filmes foram investigadas com um analisador ferroelétrico para frequência de 100 Hz e uma tensão elétrica de 15 V e os resultados são mostrados na Figura 23. Observa-se um comportamento ferroelétrico dos filmes e uma curva de histerese saturada quando a quantidade de nióbio é reduzida no sistema.

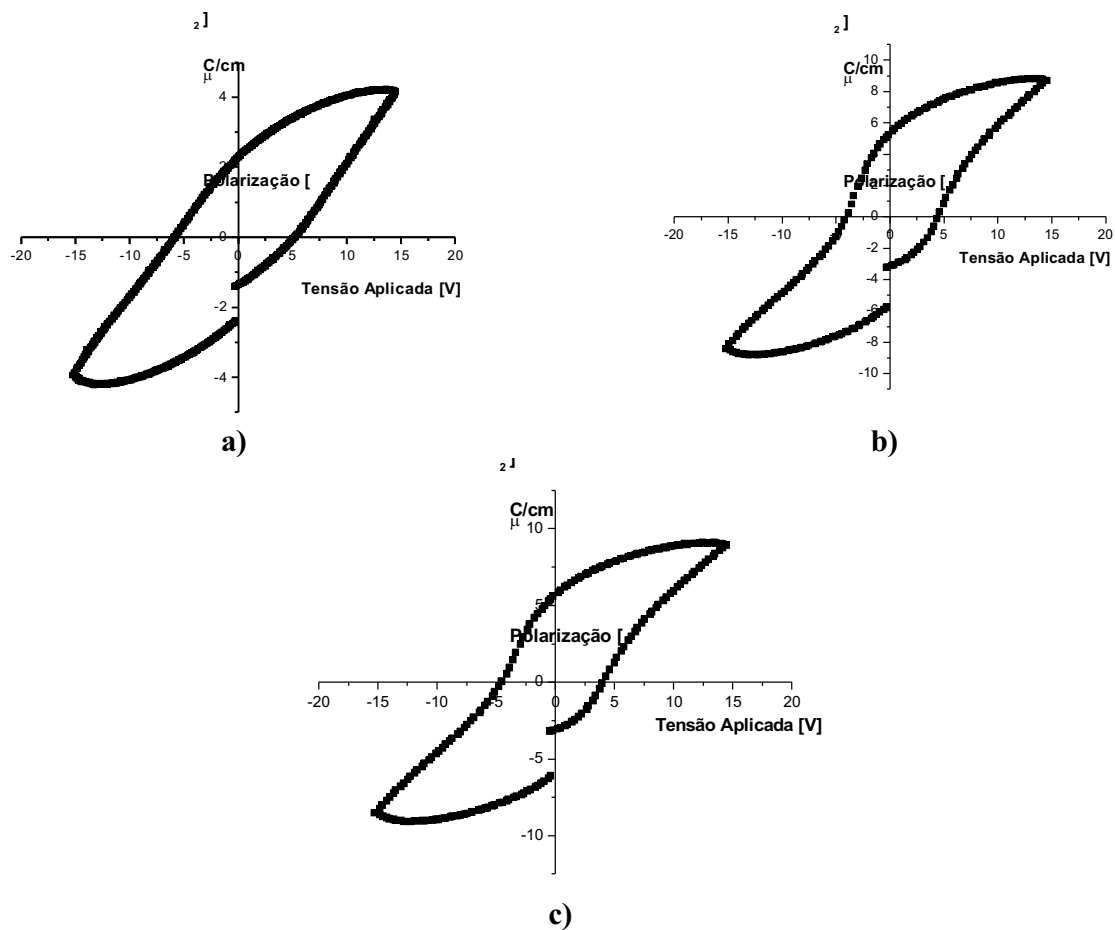


Figura 23: Curva de histerese para os filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2h pela RCIA.

É importante salientar que em todas curvas de histerese, observa-se uma pequena assimetria ao longo do eixo x que pode ser atribuído à presença de dipolos complexos que criam um campo interno e dificulta a reversão dos domínios ferroelétricos. Esta assimetria é observada como um deslocamento ao longo do eixo do campo coercitivo em direção ao lado positivo, fenômeno este conhecido como “imprint”, devido a presença de cargas espaciais.

Os resultados da caracterização dielétrica e ferroelétrica dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIA estão sumarizados na Tabela 8. Observa-se que a composição SBTN50 apresentou os melhores resultados em termos de P_r e E_c . Estes resultados são semelhantes aos

obtidos por Park et al. [16] para os filmes de SBTN preparados pelo método sol-gel e com diferentes razões Ta/Nb. Segundo o autor, filmes de $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ apresentaram aumento na polarização remanescente até o limite de $x = 0,2$ e a partir deste ponto, houve uma diminuição da polarização remanescente com o aumento da quantidade de nióbio, sugerindo que a quantidade ideal de nióbio seria $x \leq 0,5$.

Tabela 8: Dados da caracterização elétrica dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIA.

Sistema	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Permissividade dielétrica (100 kHz)	$\tan \delta$	J (A/cm^2)
SBTN30	2,3	106	50	0,02	$1,00 \times 10^{-6}$
SBTN50	5,5	100	122	0,04	$1,22 \times 10^{-6}$
SBTN70	5,3	102	141	0,04	$1,02 \times 10^{-6}$

Já a Figura 24 ilustra os difratogramas de raios X dos filmes de SBTN depositados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100), com velocidades de 5000 rpm e cristalizados segundo a RCIC. Observa-se somente picos de difração referente à fase SBTN, livre de fases secundárias. Comparados com os filmes depositados segundo a RCIA, apresentados na Figura 18, os filmes cristalizados segundo a RCIC apresentam picos de difração mais alargados, quando comparado aos filmes cristalizados segundo a RCIA. Embora os filmes tenham sido cristalizado segundo a RCIC, não se observa nenhuma orientação preferencial, bem como nenhuma modificação estrutural foi observada com a variação da razão Ta/Nb. O pico de difração localizado em $2\theta = 32,9^\circ$ é atribuído ao silício presente no substrato e ao $2\theta = 40^\circ$ à platina.

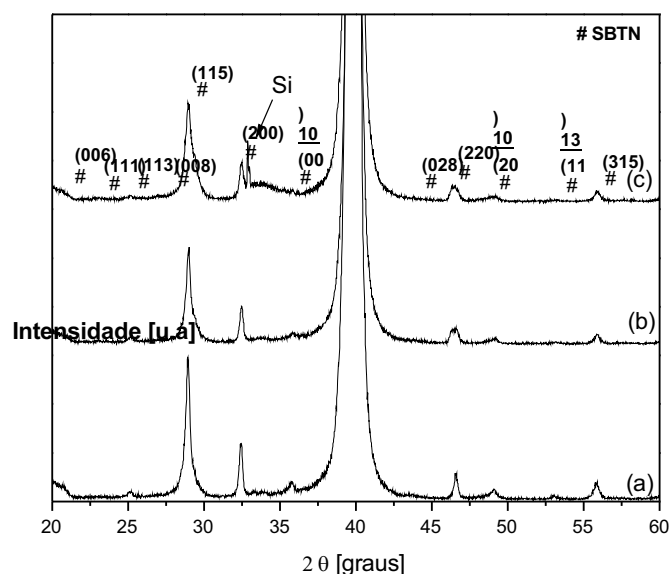


Figura 24: Difração de Raios X dos filmes de SBTN: a) SBTN30; b) SBTN50; c) SBTN70 cristalizados segundo a RCIC.

Um estudo semelhante foi elaborado por Zanetti et al. [46]. Neste, os autores obtiveram filmes a base de SBN, cristalizados segundo a RCIA e RCIC. Para os filmes cristalizados segundo a RCIA houve um aumento na intensidade dos picos de difração de raios X com o aumento do número de camadas, caracterizando um filme policristalino. Já os filmes cristalizados segundo a RCIC mantiveram a orientação preferencial na direção (115). O que se pode observar ainda é uma menor intensidade em alguns picos de difração para os filmes cristalizados segundo a RCIC.

A Figura 25 mostra as micrografias de MEV dos filmes de SBTN cristalizados segundo a RCIC e as espessuras dos filmes foram avaliadas por meio da secção transversal, mostrando uma espessura homogênea. De acordo com os resultados obtidos na Figura 25, os filmes são densos, livre de trincas, com baixa porosidade. Em contrapartida, de acordo com as micrografias apresentadas, os filmes mostram uma camada heterogênea com presença de pontos superficiais,

apesar das análises de raios X não terem sido capazes de identificar a natureza desta camada. Análises de Microscopia de Transmissão ou EDX precisariam ser feitas para identificar a natureza desta.

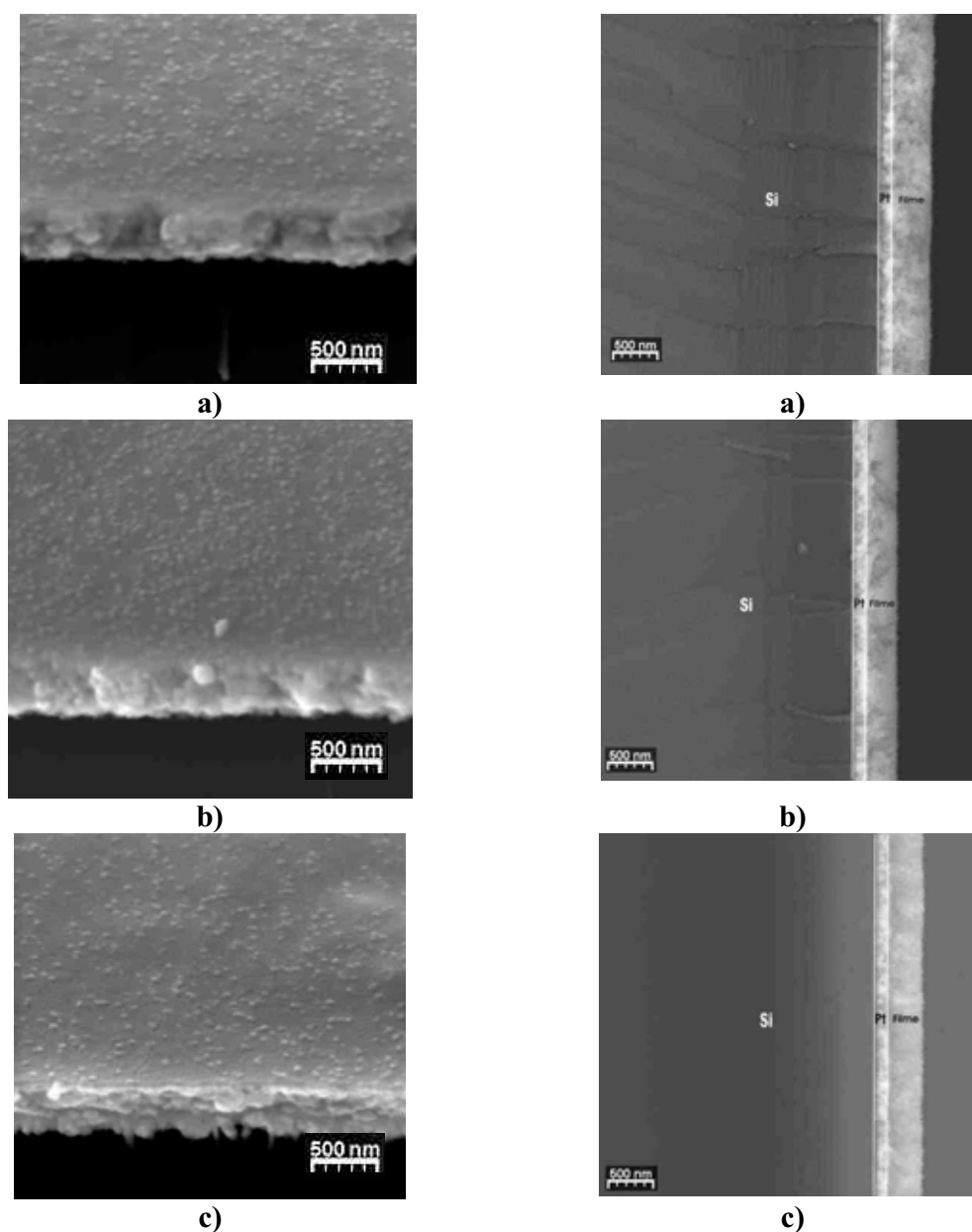


Figura 25: Micrografias obtidas de MEV dos filmes de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 cristalizados segundo a RCIC

Acredita-se que a presença destes pontos superficiais mostrados nas micrografias estaria conduzindo a obtenção de filmes com aspecto não especular, como era de se esperar, uma vez que os filmes de SBTN, cristalizados segundo a RCIA, são especulares, mostrando uma superfície densa e homogênea (Figura 19).

Este efeito poderia ser devido ao tratamento térmico que os filmes, preparados segundo a RCIC, estaria sendo submetido, uma vez que, os filmes depositados em substrato de platina eram submetidos a uma temperatura de 700°C por inúmeras vezes, o que poderia estar degradando as suas propriedades devido ao intenso tratamento térmico neste substrato. Sendo assim, preparamos filmes de SBTN50 e SBTN70 depositados em substrato de Si e SiO₂ cristalizado segundo a RCIC. A Figura 26 ilustra os DRX para estes filmes. Os filmes apresentam picos de difração referentes à fase SBTN, com ausência de fase secundária. Comparados com o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100), os filmes depositados em substrato de Si e SiO₂ apresentaram um aspecto especular, entretanto em um menor grau, o que nos levou a descartar uma possível influência do substrato de platina na qualidade dos filmes e sim uma possível degradação dos filmes quando submetidos a altas temperaturas por tempos prolongados.

Para confirmar esta diferença na morfologia dos filmes, segundo as rotas de cristalização, a Figura 27 mostra as micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG) dos filmes de SBTN depositados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100), variando a razão Ta/Nb, cristalizados segundo as duas rotas de cristalização.

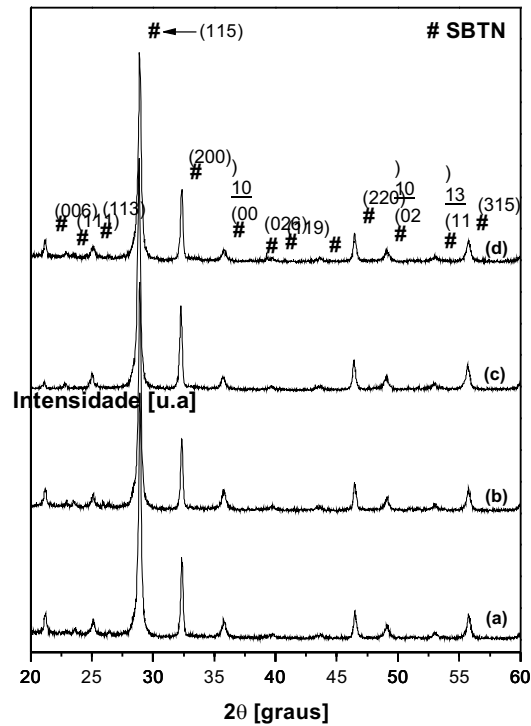


Figura 26: Raios X dos filmes de SBTN: a) SBTN50 em substrato de Si; b) SBTN50 em substrato de SiO₂; c) SBTN70 em substrato de Si; d) SBTN70 em substrato de SiO₂ cristalizados segundo RCIC.

Uma nítida diferença foi observada quando se compara as duas rotas. Os filmes cristalizados segundo a RCIA apresentam uma microestrutura tipo “rodlike”, típica para este material, com orientação aleatória dos grãos. Já os filmes cristalizados segundo RCIC apresentam uma microestrutura mais densa, com a presença de uma estrutura não identificada, já mostrada nas micrografias de MEV. Um outro fator a considerar é uma ligeira mudanças na morfologia dos filmes, onde o filme SBTN30 apresenta grãos ligeiramente maiores quando comparamos com o filme SBTN70 para a rota de cristalização RCIA.

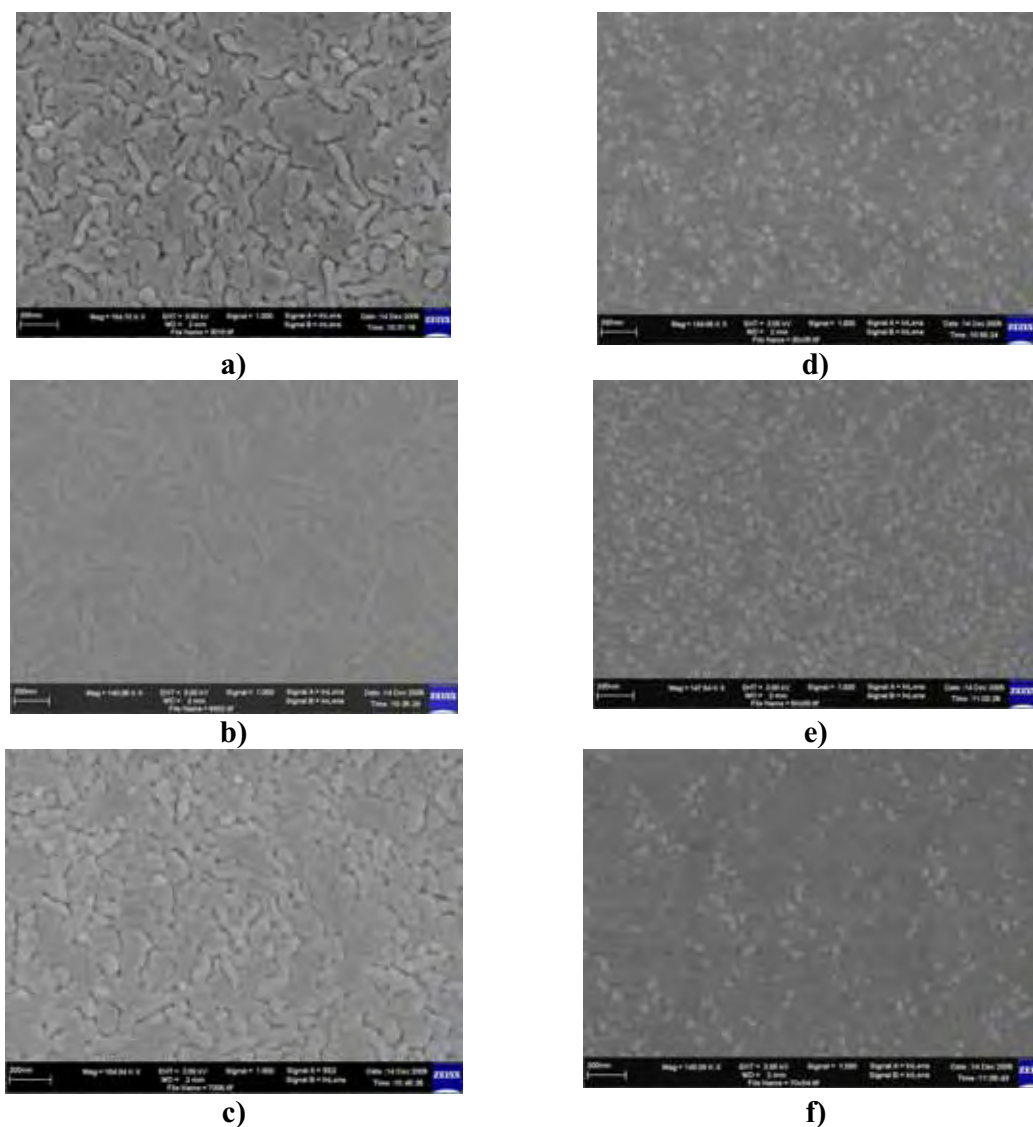
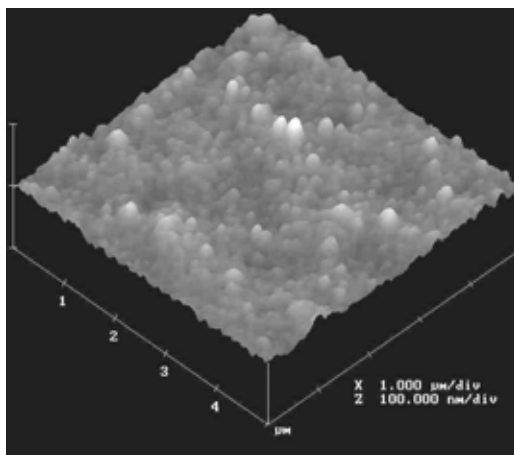
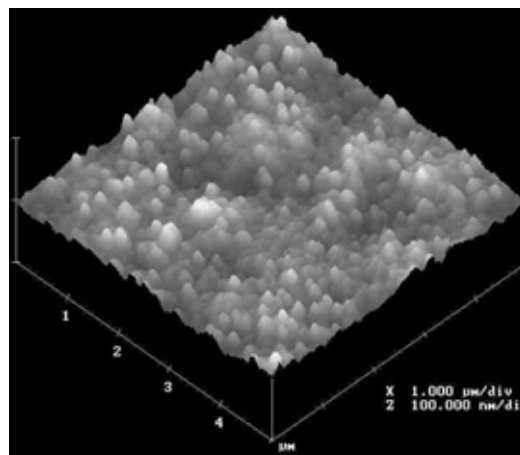


Figura 27: Imagens de Microscopia Eletrônica Exploratória por Emissão de Campo dos filmes de a) SBTN30 - RCIA; b) SBTN50 - RCIA; c) SBTN70 - RCIA; d) SBTN30 - RCIC; e) SBTN50 - RCIC; f) SBTN70 - RCIC.

A Figura 28 ilustra as imagens de MFA dos filmes de SBTN30 e SBTN50 cristalizados segundo a RCIC. Observam-se grãos arredondados com tamanho médio semelhante aos filmes cristalizados segundo a RCIA. O tamanho médio dos grãos foram de 120 nm e 125 nm, para os filmes SBTN30 e SBTN50, respectivamente. A rugosidade superficial é de 5,9 nm e 5,5 nm para os filmes SBTN30 e SBTN50, respectivamente.



a)



b)

Figura 28: Imagens de MFA dos filmes finos de a) SBTN30 e b) SBTN50 700°C/2h a segundo a RCIC.

Variando-se apenas a rota de cristalização e mantendo-se constante a composição tem-se valores maiores de rugosidade. Os valores da rugosidade superficial para os filmes SBTN30 e SBTN50, cristalizados segundo RCIC são 5,4 nm e 3,5 nm, respectivamente.

A Tabela 9 apresenta os valores de espessura, rugosidade superficial e tamanho médio dos grãos obtidos para os filmes SBTN30, SBTN50 e SBTN70 cristalizados segundo as duas rotas de cristalização.

Simões et al. [47], em um estudo semelhante, prepararam filmes de $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ segundo a rota de cristalização intermediária amorfa e a rota de cristalização intermediária cristalina. Segundo os autores, independente da rota de cristalização, os filmes apresentaram rugosidade superficial em torno de 11 nm, entretanto, microestruturas diferentes foram obtidas em função da rota de cristalização. Os grãos, segundo a RCIA, são alongados, com tamanho

médio de 250 nm enquanto que para a RCIC, os grãos são arredondados com tamanho médio de 200 nm.

Tabela 9: Valores de espessura, tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes finos de SBTN variando a rota de cristalização e a razão Ta/Nb.

Rota de Cristalização	Sistema	Espessura (nm)	Tamanho Médio dos Grãos (nm)	Rugosidade Superficial Média (nm)
RCIA	SBTN30	490	120	5,4
RCIA	SBTN50	440	140	3,5
RCIA	SBTN70	440	130	3,4
RCIC	SBTN30	400	120	5,9
RCIC	SBTN50	350	125	5,5

A constante dielétrica e o fator de dissipação (perda dielétrica), em função da frequência de 1 kHz a 1 MHz dos filmes de SBTN cristalizados segundo a RCIC foram determinadas a temperatura ambiente. Embora os filmes apresentem medidas reprodutivas, baixos valores de constante dielétrica foram encontrados, o que não é característico deste material. Os baixos valores de constante dielétrica podem estar associados à camada esbranquiçada formada na superfície dos filmes, a qual poderia estar levando a um aumento da condutividade elétrica dos mesmos. Do mesmo modo, isto se reflete nas propriedades ferroelétricas dos filmes, que apresentaram baixos valores de polarização remanescente, mesmo com a aplicação de tensões elétricas altas, mostrando um comportamento de um material não-ferroelétrico. A polarização remanescente não ultrapassa valores de $0,02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para uma tensão elétrica de 15 V, o que estaria indicando que os filmes estariam em curto-circuito. A Tabela 10 mostra os dados

comparativos das propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes de SBTN cristalizados segundo a RCIA e RCIC.

A RCIA conduz a filmes finos de SBTN com propriedades dielétricas e ferroelétricas superiores aos dos filmes preparados segundo a RCIC. Os filmes cristalizados segundo a RCIC estariam sofrendo algum processo de degradação devido a sua excessiva exposição a altas temperaturas, pois cada camada depositada, além de tratada a 400°C/2h, é levada a cristalizar a 700°C/2h pelo mesmo número de vezes de suas camadas, enquanto os filmes cristalizados segundo a RCIA são mantidos a 700°C/2h.

Tabela 10: Dados da caracterização elétrica dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIA e RCIC.

Sistema	Rota de Cristalização	Espesura (nm)	P _r (μC/cm ²)	E _c (kV/cm)	Constante dielétrica (100 kHz)	Perda dielétrica (100 kHz)
SBTN30	RCIC	420	0,01	74	4,0	0,03
SBTN50	RCIC	350	0,02	186	4,7	0,03
SBTN70	RCIC	400	0,02	140	4,3	5,0 x 10 ⁻⁴
SBTN30	RCIA	490	2,3	106	50	0,02
SBTN50	RCIA	440	5,8	100	122	0,05
SBTN70	RCIA	440	5,3	102	141	0,04

A fim de otimizar a RCIC, uma modificação foi feita nesta rota. Chamamos esta de RCIC2. Cada camada do filme era cristalizada diretamente a 700°C antes da próxima deposição. A razão de aquecimento e resfriamento foi de 2°C/min e 5°C/min, respectivamente.

A Figura 29 ilustra as micrografias obtidas por MEV dos filmes de SBTN tratados segundo a rota de cristalização intermediária cristalina, RCIC2, que consistiu em depositar o

filme de SBTN em substrato de silício recoberto de platina e tratar termicamente cada camada em 700°C por duas horas, até que se obtenha a espessura desejada. Observa-se uma superfície homogênea e com baixa rugosidade indicando que o método dos precursores poliméricos mostra-se apropriado para obtenção de filmes com boas propriedades morfológicas.

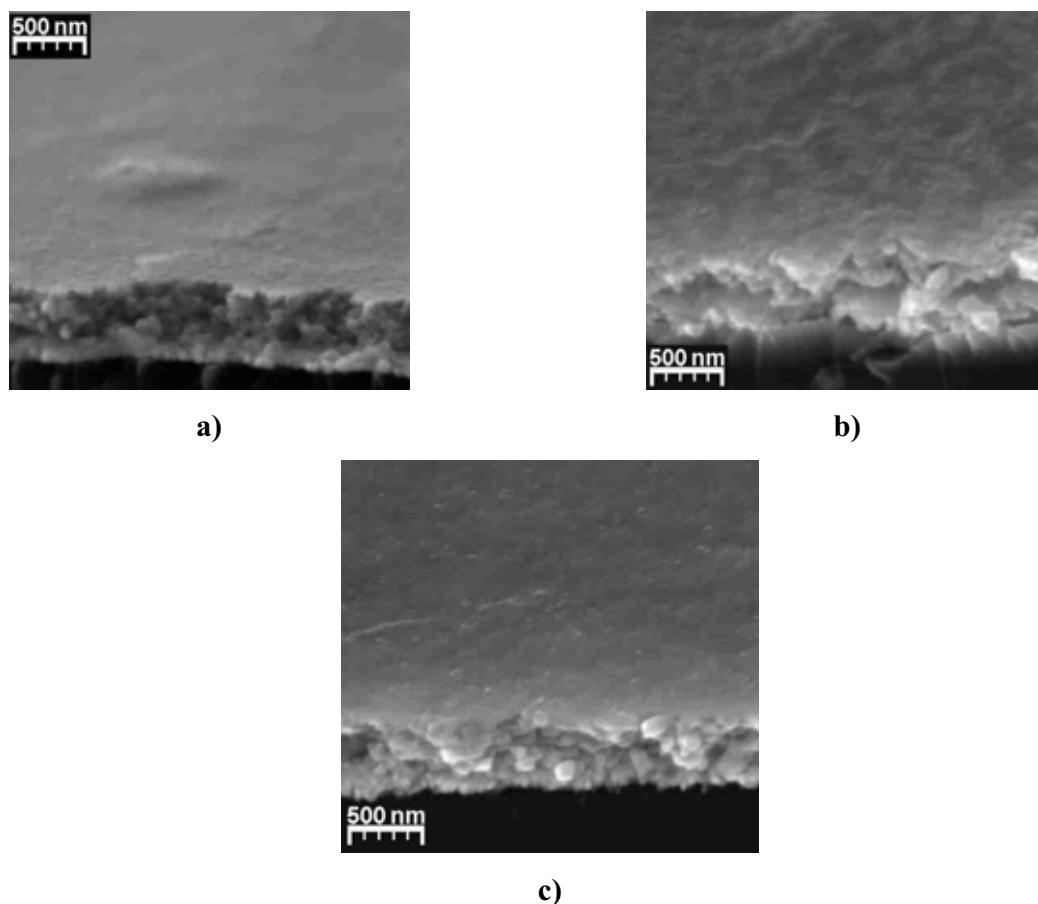


Figura 29: Imagens de MEV dos filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2h a partir da RCIC2.

A Figura 30 mostra as micrografias de microscopia de força atômica dos filmes de SBTN30 e SBTN50 tratados pela RCIC2.

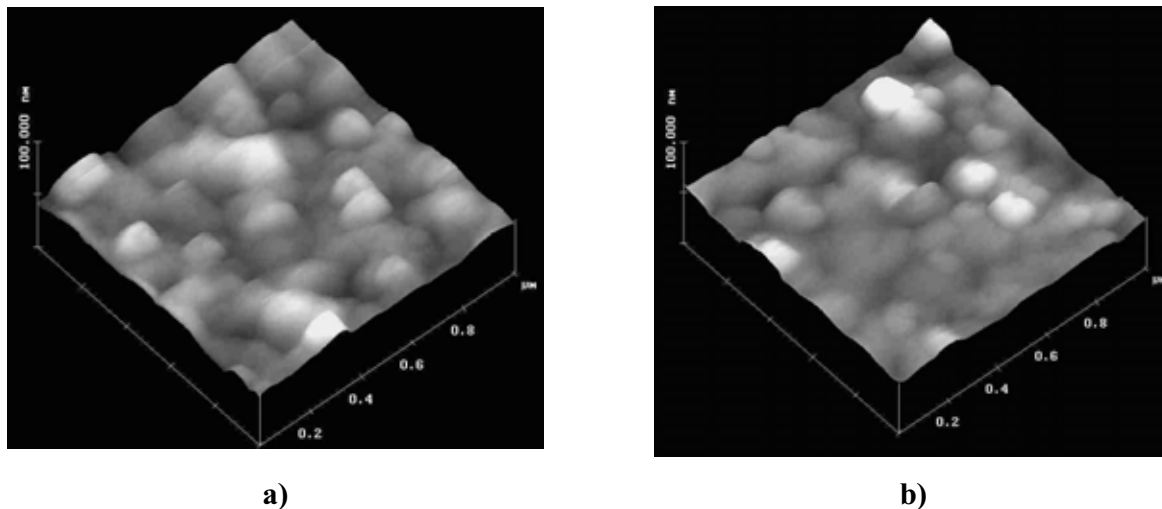
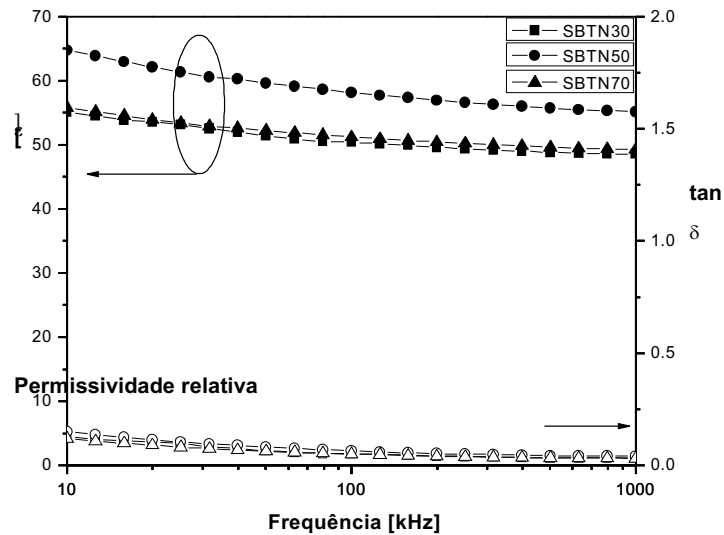


Figura 30: Imagens de MFA dos filmes finos de a) SBTN30; b) SBTN50 tratado a 700°C/2h a partir da RCIC.

Observam-se grãos arredondados, não muito bem definidos, com tamanhos médios semelhantes aos dos filmes tratados a partir da rota intermediária amorfa. Independente da rota de cristalização, a morfologia dos grãos é semelhante, indicando que a rota de cristalização não está texturizando os filmes na direção onde as propriedades elétricas sejam maximizadas. Na Tabela 11 estão sumarizados os resultados da avaliação morfológica dos filmes SBTN, segundo a razão Ta/Nb e a rota de cristalização.

A Figura 31 mostra a permissividade dielétrica e o fator de dissipação dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIC2. Similarmente aos filmes tratados segundo a RCIA, os filmes apresentaram baixa dispersão com a frequência. Entretanto, os valores de permissividade dielétrica são inferiores aos dos filmes tratados segundo a rota de cristalização intermediária amorfa. Uma possível explicação para este comportamento deve-se as diferenças existentes entre o eletrodo inferior e superior quando os filmes são cristalizados segundo a RCIC. Isto pode ser mostrado na Figura 32, onde a curva J-V para o filme fino de SBTN50 apresentou uma assimetria entre os lados positivos e negativos.



c)

Figura 31: Permissividade dielétrica e perda dielétrica para os filme finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas a partir da RCIC.

Tabela 11: Valores de espessura, tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes finos de SBTN segundo a RCIC2.

Rota de Cristalização	Sistema	Espessura (nm)	Tamanho Médio dos Grãos (nm)	Rugosidade Superficial Média (nm)
RCIC2	SBTN30	400	140	4,0
RCIC2	SBTN50	420	150	4,3
RCIC2	SBTN70	410	--	--

As curvas de histerese destes filmes foram observadas na Figura 33, onde verifica-se que o filme que apresentou a melhor resposta ferroelétrica foi o de SBTN50, embora os valores de polarização remanescente e campo coercitivo sejam inferiores aos filmes tratados segundo a

RCIA. Os dados da caracterização dielétrica e ferroelétrica destes filmes podem ser observados na Tabela 12.

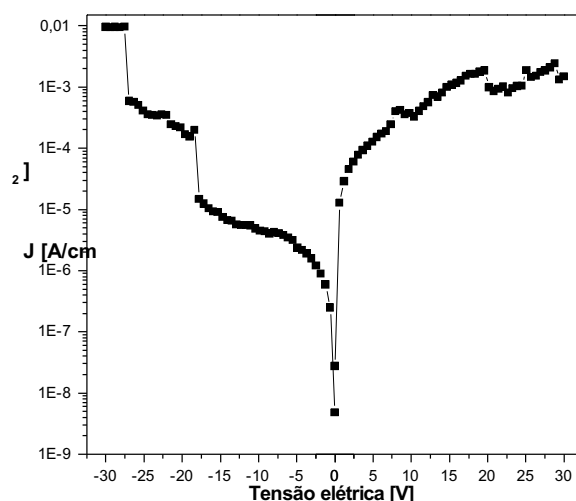


Figura 32: Curva J-V para o filme fino de SBTN50 tratado a 700°C/2h pela RCIC.

Tabela 12: Dados da caracterização elétrica dos filmes de SBTN tratados segundo a RCIC2.

Sistema	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Permissividade dielétrica (100 kHz)	$\tan \delta$	J (A/cm^2)
SBTN30	3,1	230	50	0,05	--
SBTN50	2,7	150	58	0,06	$4,3 \times 10^{-6}$
SBTN70	4,2	197	51	0,05	--

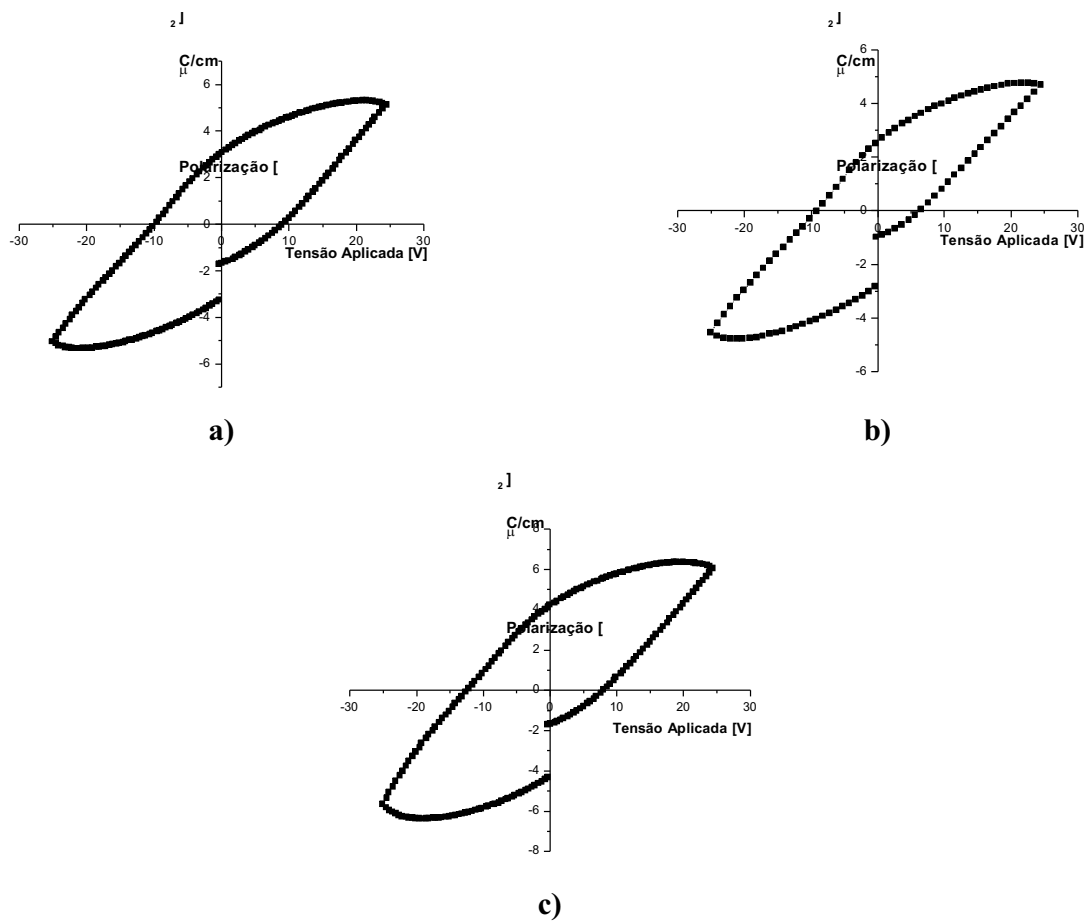


Figura 33: Curva de histerese para os filme finos de a) SBTN30; b) SBTN50 e c) SBTN70 tratado a 700°C/2horas segundo a rota RCIC2.

Apesar do estudo de Simões et al. [47], mostrar que a RCIC conduz a filmes com propriedades ferroelétricas superiores aos filmes cristalizados segundo a RCIA, neste projeto, esta rota mostra-se inviável, mesmo a RCIC2. Sendo assim, os filmes cristalizados segundo a RCIA mostrou-se mais promissoras para a obtenção de filmes de boa qualidade. Um estudo mais sistemático do mecanismo de formação do filme, segundo a rota cristalina seria necessário, como por exemplo, análises de microscopia de transmissão, para se averiguar a natureza desta camada que se forma na superfície do filme e o papel que esta desempenha nas propriedades dielétricas e ferroelétricas dos mesmos.

Sendo assim, para o estudo da variação de tungstênio nas propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes de SBTN, optou-se pela preparação dos filmes segundo a RCIA, que mostrou-se mais promissora para obtenção de filmes finos com boas propriedades estruturais e elétricas.

5.4 Influência do Tungstênio nas características estruturais e morfológicas dos filmes finos de SBTN

Em uma primeira etapa, preparou-se filmes de SBTN puro e modificado com 2 mol% de tungstênio, visando avaliar seu comportamento nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas. As composições foram idênticas as empregadas no estudo dos pós, sendo filmes de SBTN50, SBT50-NW e SBN50-TW.

A Figura 34 ilustra as micrografias obtidas por MEV, dos filmes de SBTN puro e dopado com tungstênio e tratados a 700°C por 2h. Observa-se uma superfície livre de trincas e baixa porosidade, indicando que o método dos precursores poliméricos permite a obtenção de filmes homogêneos. As espessuras dos filmes estão na ordem de 300-400 nm.

A Figura 35 ilustra as micrografias de MFA dos filmes de SBTN puro e dopado com tungstênio, cristalizados a 700°C por 2h. Os valores da espessura, tamanho médio de grãos e rugosidade estão mostrados na Tabela 13. Observa-se uma microestrutura com grãos esféricos densa e homogênea, com baixa rugosidade superficial para os filmes modificados com 2 mol% de tungstênio. O efeito positivo do tungstênio nas propriedades estruturais e microestruturais tem sido reportado em diversos trabalhos na literatura. Alguns trabalhos mostram a adição de um metal de alto ponto de fusão como controlador do crescimento de grãos. Villegas et al. [48] mostraram que a dopagem com W^{6+} favoreceu a obtenção de cerâmicas mais densas e com

microestrutura controlada quando sinterizada a 1100°C. Mazon et al. [49] observaram que camadas de WO_3 entre as camadas de BBT induzia a formação de uma microestrutura mais densa e homogênea, obtendo assim melhores propriedades dielétricas.

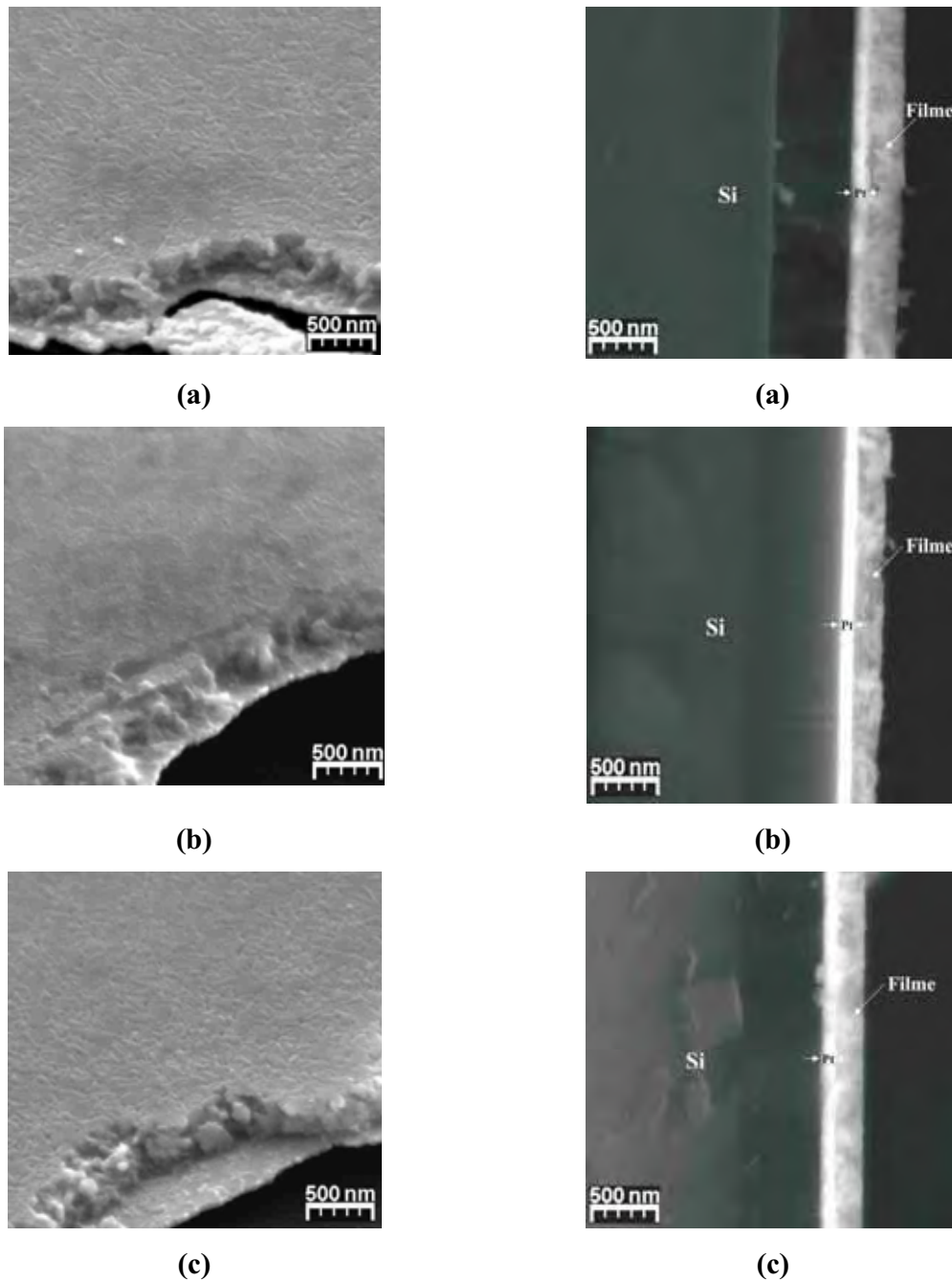


Figura 34: Imagens de MEV da superfície e espessura dos filmes finos de (a) SBTN; (b) SBT50-NW e (c) SBN50-TW .

Observando ainda a Figura 35, vê-se que os filmes apresentam microestrutura com grãos esféricos com tamanhos médios variando de 100 a 200 nm e ainda o filme de SBTN50 apresenta uma rugosidade maior quando comparado com os filmes SBT50-NW e SBN50-TW. Supõe-se que a adição de 2 mol% de tungstênio estaria favorecendo o crescimento mais homogêneos dos grãos, conduzindo a formação de um filme com baixa rugosidade superficial. Uma possível explicação para diferença de rugosidade superficial dos filmes dopados em comparação com o filme puro, está no fato deste íon possuir alta pressão de vapor, inibindo a perda de bismuto por volatilização, levando assim, o sistema, a um crescimento e nucleação mais homogênea.

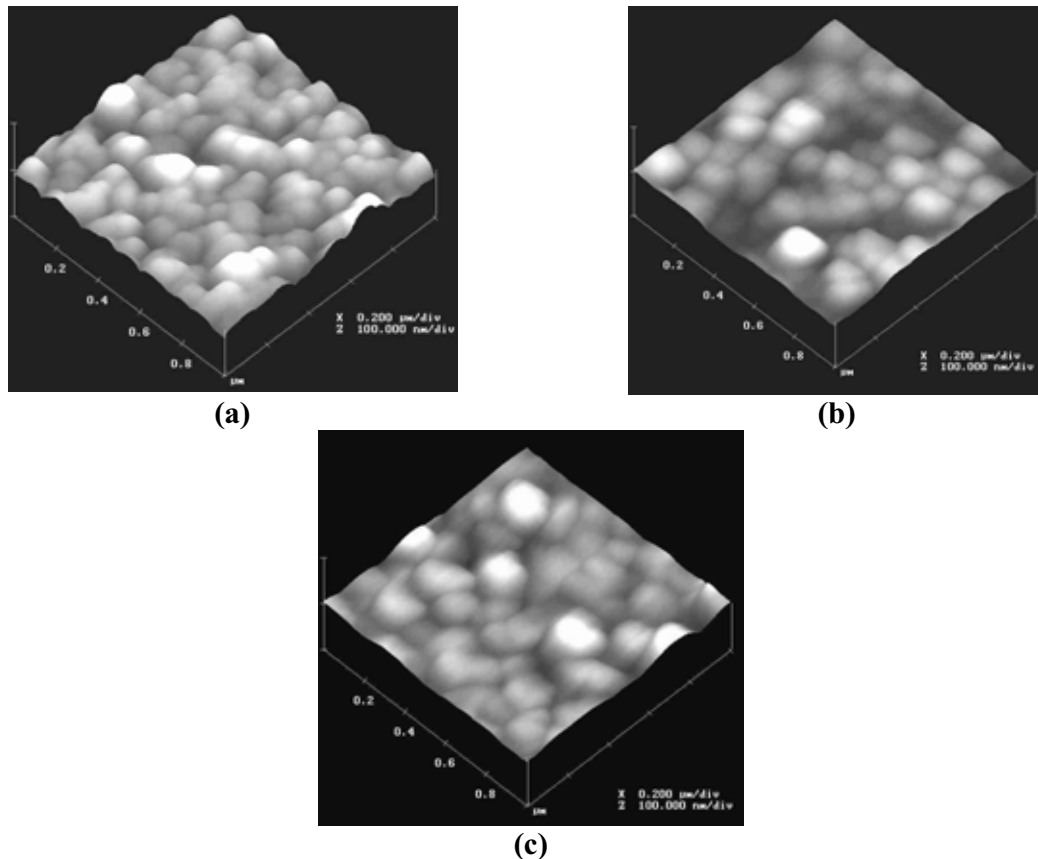


Figura 35: Imagens de MFA dos filmes finos de (a) SBTN50; (b) SBT50-NW e (c) SBN50-TW tratados a 700°C por 2 h.

Tabela 13: Espessura, tamanho médio dos grãos e rugosidade superficial dos filmes de SBTN puro e dopado com tungstênio.

Sistema	Espessura (nm)	Tamanho Médio dos Grãos (nm) $\pm$ 3%	Rugosidade Superficial Média (nm)
SBTN50	400	168	7,1
SBT50-NW	300	162	3,2
SBN50-TW	350	190	3,2

5.5 Efeito da variação tungstênio nas propriedades estruturais e elétricas nos filmes de SBTN

A influência do tungstênio (2 mol%) nas propriedades estruturais e morfológicas foi avaliada nos filmes de SBTN mostrando resultados satisfatórios. Sendo assim, nesta etapa, quantidades estequiométricas de tungstênio foram adicionados ao sistema SBTN. Para tal estudo utilizou-se quantidade de 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 mol% de W^{6+} ao sistema. Acredita-se que o íon tungstênio incorpora no sistema SBTN, ocupando o sítio do Nb^{5+} ou Ta^{5+} , uma vez que a escolha da espécie para substituição deve satisfazer algumas condições, como por exemplo, apresentar valores de raio iônico semelhantes para a formação da fase perovisquita.

A Figura 36 mostra os difratogramas de raios X dos filmes de SBTN com várias concentrações de tungstênio e tratados a 700°C por 2 horas. Observam-se picos de difração correspondente à fase SBTN, sem a presença de fases secundárias, o que mostra que o W^{6+} está substituindo o Nb na rede cristalina. Não houve mudanças no comportamento estrutural dos filmes em função da quantidade de tungstênio.

Já na Figura 37 são mostradas as micrografias de MEV destes filmes de SBTN. Observa-se uma superfície lisa e homogênea, exceto para a micrografia (b), onde se observa a presença de poros, que podem comprometer as propriedades deste filme. Em geral, os filmes são livres de trincas e apresentam um aspecto denso. A adição de tungstênio não afeta a morfologia dos filmes.

Entretanto, observa-se que a adição de tungstênio leva a uma modificação na morfologia dos grãos (Figura 38). O filme de SBTN50-W05 apresenta uma morfologia de grãos arredondados, com uma rugosidade superficial média de 3,6 nm. Com 1,0 mol% de tungstênio, os grãos sofrem modificação, onde além de grãos arredondados, existem alongados. Este efeito é minimizado no filme SBTN50-W2. No filme SBTN50-W3 os grãos têm tamanho médio menores e a presença de grãos alongados é mais significativa e o valor da rugosidade superficial maior.

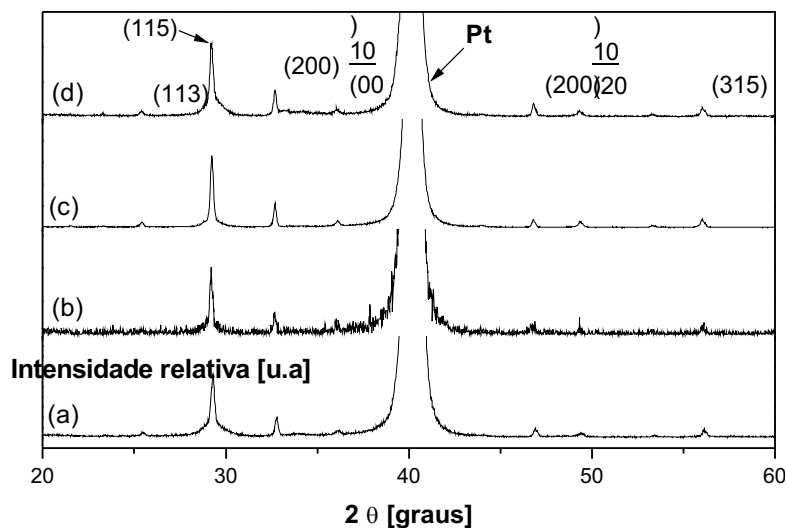
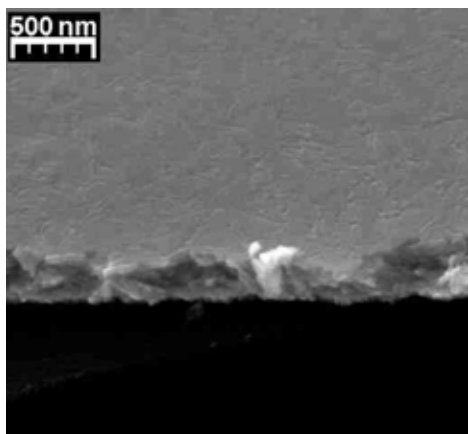
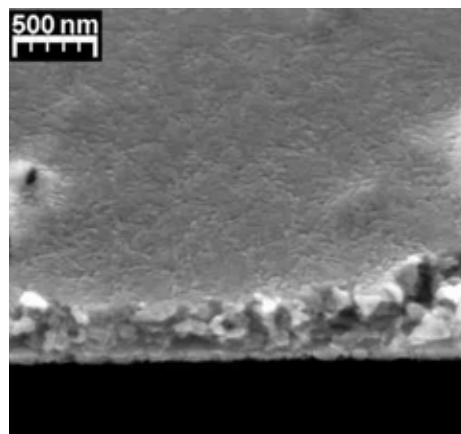


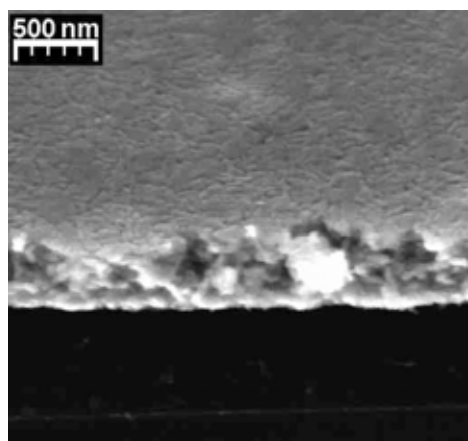
Figura 36: Raios X dos filmes de SBTN dopado com tungstênio: a) 0,5 mol%; b) 1,0 mol%; c) 2,0 mol% e d) 3,0 mol%.



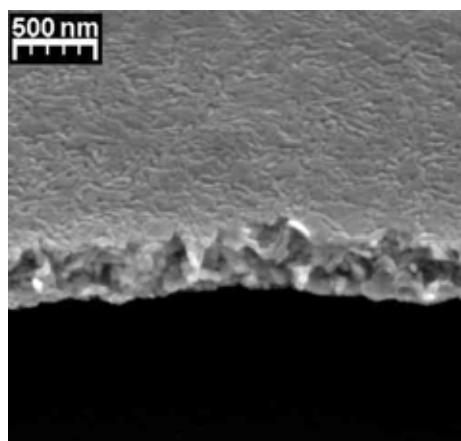
a)



b)

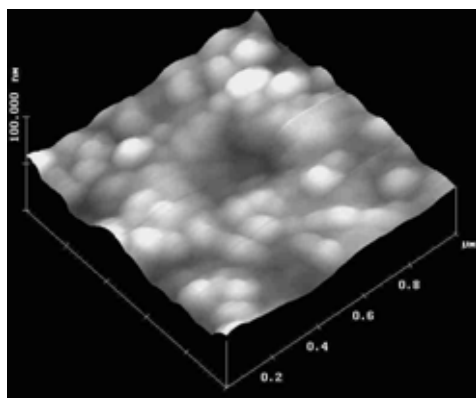


c)

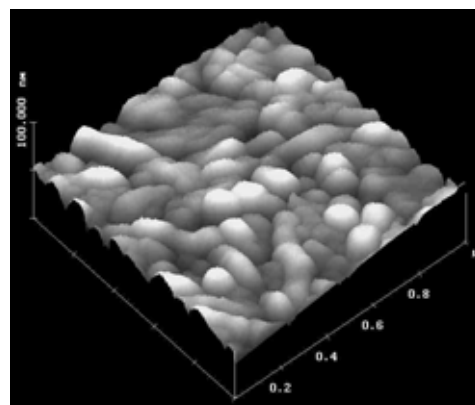


d)

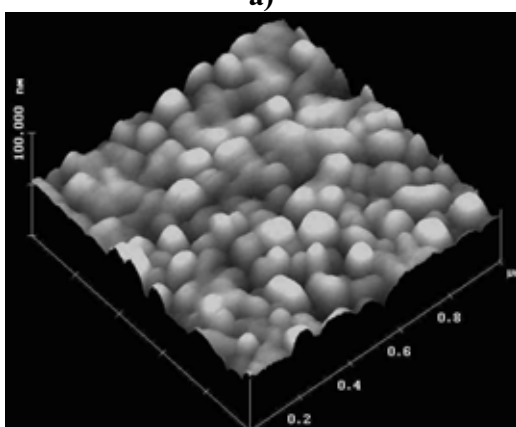
Figura 37: Imagens de MEV de filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W1; c) SBTN50-W2 e d) SBTN50-W3 tratado a 700°C/2h.



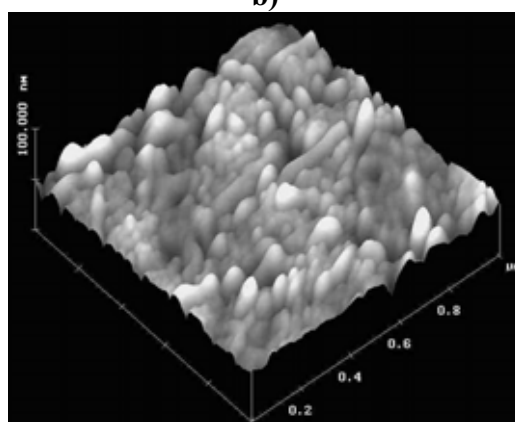
a)



b)



c)



d)

Figura 38: Imagens de MFA de filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W1; c) SBTN50-W2 e d) SBTN50-W3 tratado a 700°C/2h.

Esta modificação pode ser devido aos defeitos gerados pela substituição do íon $(\text{Ta/Nb})^{5+}$ pelo íon W^{6+} na estrutura cristalina do SBTN. Entretanto, esta modificação pode afetar as propriedades ferroelétricas e dielétricas do material, uma vez que grãos maiores são desejados, pois permitem maior acúmulo de carga e menor interação dos domínios e sua parede. No estudo de Kim et al. [32], os autores mostram que filmes finos de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopados com tungstênio apresentaram microestrutura significativamente diferente quando comparado com os filmes puros, devido a orientação do filme em função do tungstênio.

Os valores de espessura, tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes de SBTN dopados com tungstênio estão sumarizado na Tabela 14. Os dados obtidos em nosso estudo são semelhantes aos resultados obtidos por Vasconcelos [50], em que o autor mostra que os filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ dopado com 10 mol% de tungstênio, obtido pelo método dos precursores poliméricos, apresentam uma microestrutura densa, livre de trincas, e com a formação de grãos arredondados e alongados, característico da fase peroviskita SBN. Embora os filmes preparados por Vasconcelos [50] apresentem quantidades maiores de aditivos quando comparados com os filmes obtidos neste estudo, acredita-se que o aumento da quantidade de tungstênio no sistema, acima do limite de solubilidade, leva a formação de fases secundárias, como mostrado no estudo de Wu et al. [30], onde o autor mostrou que a incorporação de tungstênio na estrutura cristalina do SBN alcança um ponto de saturação de aproximadamente 2,5 mol%, formando fases secundárias para quantidades maiores deste aditivo.

A permissividade dielétrica e o fator de dissipação destes filmes estão ilustrados na Figura 39. Os filmes apresentam pouca dispersão com a frequência. A permissividade dielétrica varia de 159 a 100 kHz, para o filme com 0,5 mol% em tungstênio, de 114 a 100 kHz para o filme modificado com 2,0 mol% em tungstênio, o que sugere a redução da permissividade dielétrica com o aumento da quantidade de dopante. A perda dielétrica variou de 7 a 3%.

Os valores encontrados são considerados satisfatórios para esta material. Entretanto, para o filme modificado com 3,0 mol% em tungstênio, a permissividade dielétrica foi de 1,2 (não inserido no texto), uma vez que fisicamente este valor não tem sentido físico, já que muitos óxidos apresentam constante dielétrica acima de 4, com por exemplo o SiO_2 . A baixa permissividade dielétrica do filme pode estar relacionada com um aumento da condutividade elétrica em função da quantidade de tungstênio. Para 3,0 mol% em tungstênio, a propriedade

dielétrica é degradada, mostrando que este seria a quantidade limite de tungstênio no sistema SBTN.

Tabela 14: Espessura, tamanho médio de grãos e rugosidade superficial dos filmes finos de SBTN modificados com tungstênio.

Sistema	Espessura (nm)	Tamanho Médio dos Grãos (nm)	Rugosidade Superficial Média (nm)
SBTN50-W05	490	130	3,2
SBTN50-W1	440	140	3,3
SBTN50-W2	450	120	3,7
SBTN50-W3	500	100	4,5

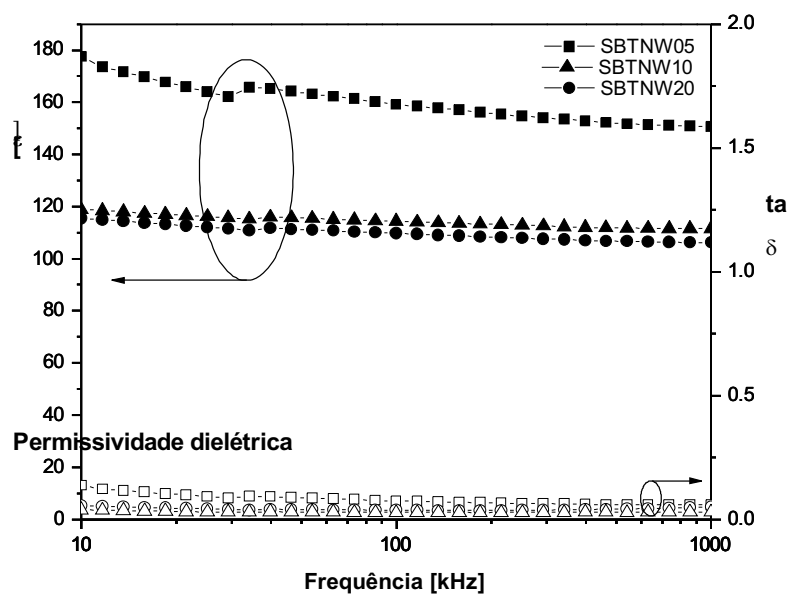
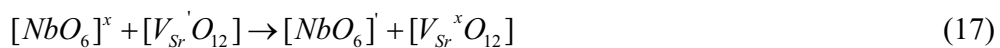
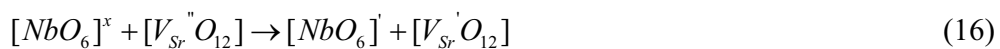
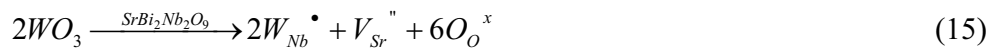


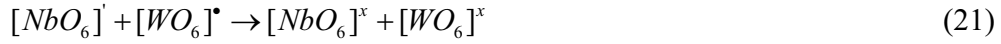
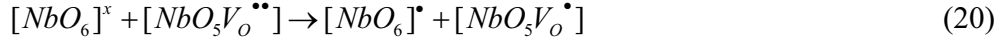
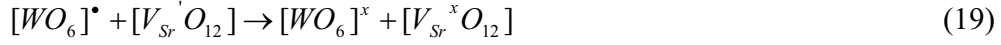
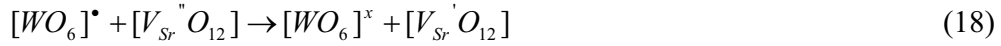
Figura 39: Permissividade dielétrica e perda dielétrica dos filmes finos de SBTN tratados a 700 °C/2h, modificados com tungstênio.

Segundo dados da literatura, a diminuição da permissividade dielétrica pode estar relacionada com a natureza do dopante. Por ser o W^{6+} um doador de elétrons na estrutura SBTN,

ocorre um aumento da condutividade elétrica acima de um limite de adição deste element devido a substituição de um elemento com carga (5+) para um elemento de carga (6+), o que deixaria o filme menos resistivo [33]. Resultado semelhante pode ser encontrado na literatura para cerâmica de SBT dopada com tungstênio. Há uma diminuição da permissividade dielétrica com o aumento da concentração de dopante. Este efeito pode ser atribuído ao valor de raio iônico menor quando comparado com o nióbio ou tântalo, resultando em uma diminuição da polarização.

Uma explicação possível seria que na substituição do nióbio ou tântalo pelo tungstênio, haveria a formação de vacâncias catiônicas dos cátions do sítio A, devido à valências dos elementos [51], suprindo assim, as vacâncias de oxigênio geradas no tratamento térmico. Este processo de compensação de cargas pode ser ilustrado através da notação de Kröger-Vink [52]. Na substituição do tungstênio pelo nióbio, haveria a formação de um cluster $[WO_6]^{\bullet}$ (positivo) e formação de vacâncias de estrôncio (V_{Sr}'') ou bismuto (V_{Bi}''') para a compensação de carga no sistema. Logo, há a formação de novas espécies de “cluster”, ou seja, $[WO_6]^x$ neutras e as oriundas da vacância de Bi, $[V_{Bi}'''O_{12}]$ ou Sr, $[V_{Sr}''O_{12}]$. Estas novas espécies interagem entre si para que o sistema cristalino como um todo, mantenha uma compensação de carga dinâmica, ou seja, apresentem regiões altamente polarizadas (alta concentração de dipolos) e regiões neutras, dependendo da variações configuracionais do sistema [53]. Desta forma, pode-se analisar estas interações com uma série de equações, considerando que exista uma transferencia de cargas entre os “cluster” de acordo com as seguintes reações:





Neste caso, analisou-se as vacâncias de estrôncio formadas na substituição do Nb^{5+} ou Ta^{5+} pelo W^{6+} . A mesma analogia pode-se aplicar para as vacâncias de bismuto geradas na substituição. Na equação (18) e (19), podemos visualizar o consumo das vacâncias metálicas, no caso o estrôncio pelo tungstênio, mostrando assim, como a propriedade ferroelétrica melhoraria com a substituição de tungstênio até um limite de 2,0 mol%, como mostrado nas curvas de histerese para os sistema SBTN (Figura 40 e 41).

A Figura 40 mostra as medidas de histerese ferroelétricas dos filmes modificados com tungstênio. Observa-se curvas de histerese saturadas para uma tensão elétrica aplicada de 10 V. Este resultado é bastante positivo, pois até então, os “loops” de histerese eram obtidos com uma tensão elétrica acima deste valor, ou seja, uma tensão elétrica aplicada de 15 V ou mais, indicando um aumento da polarizabilidade em função da adição de tungstênio, o que foi discutido em termos das vacâncias consumidas. Entretanto, o formato da curva de histerese sugere a presença de cargas espaciais no sistema.

De acordo com a Figura 40, com a adição de dopante, a polarização remanescente aumentou ligeiramente de $4,7 \mu C/cm^2$ para $5,0 \mu C/cm^2$ para o filme SBTN50-W05 e SBTN50-W2, respectivamente. Para o filme dopado com 3,0 mol% de tungstênio, a polarização remanescente apresentou um baixo valor devido a um possível aumento da condutividade do filme como resultado da transferência de carga para os octaedros de TaO_6 e NbO_6 . Isto pode ser

explicado observando as equações (20) e (21), onde a concentração do par $[\text{NbO}_6]^\bullet$ e $[\text{NbO}_5\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ diminui, levando a despolarização do sistema. A permissividade dielétrica diminui com o aumento da concentração de tungstênio, uma vez que a condutividade elétrica cresce pela presença das espécies $[\text{WO}_6]^\bullet$ e $[\text{NbO}_5\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$.

Outra possível explicação para o fenômeno observado pode ser devido a presença de estados de oxidação do tungstênio menores que (6+). Neste sentido, num estudo similar, S. Ezhilvalavan et al. [54] observou que vacâncias de oxigênio foram geradas durante o processo de sinterização no $\text{Sr}_2\text{Bi}_2(\text{V}_{0,1}\text{Nb}_{0,9})_2\text{O}_9$ devido à presença de íons V com estados de valência menor (V^{4+}). Embora no caso do tungstênio o estado de valência (6+) seja termodinamicamente favorecido [55], é possível que estado de oxidação menores deste íon estejam presentes nos filmes de SBTN, contribuindo assim para a presença vacâncias de oxigênio adicionais.

Para uma tensão elétrica aplicada de 15 V, há um aumento na polarização remanescente, bem como o campo coercitivo, assumindo valores de polarização remanescente de 6,6 e 8,0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para os filmes SBTN50-W05 e SBTN50-W2, respectivamente (Figura 41). O campo coercivo para estes filmes é da ordem de 125 kV/cm e 165 kV/cm para os filmes SBTN50-W05 e SBTN50-W2, respectivamente, como pode ser visto na Figura 48. Uma melhor simetria pode ser observada para o filme SBTN50-W2.

Os resultados da caracterização dielétrica e ferroelétrica dos filmes de SBTN dopados com diferentes quantidades de tungstênio estão sumarizados na Tabela 15.

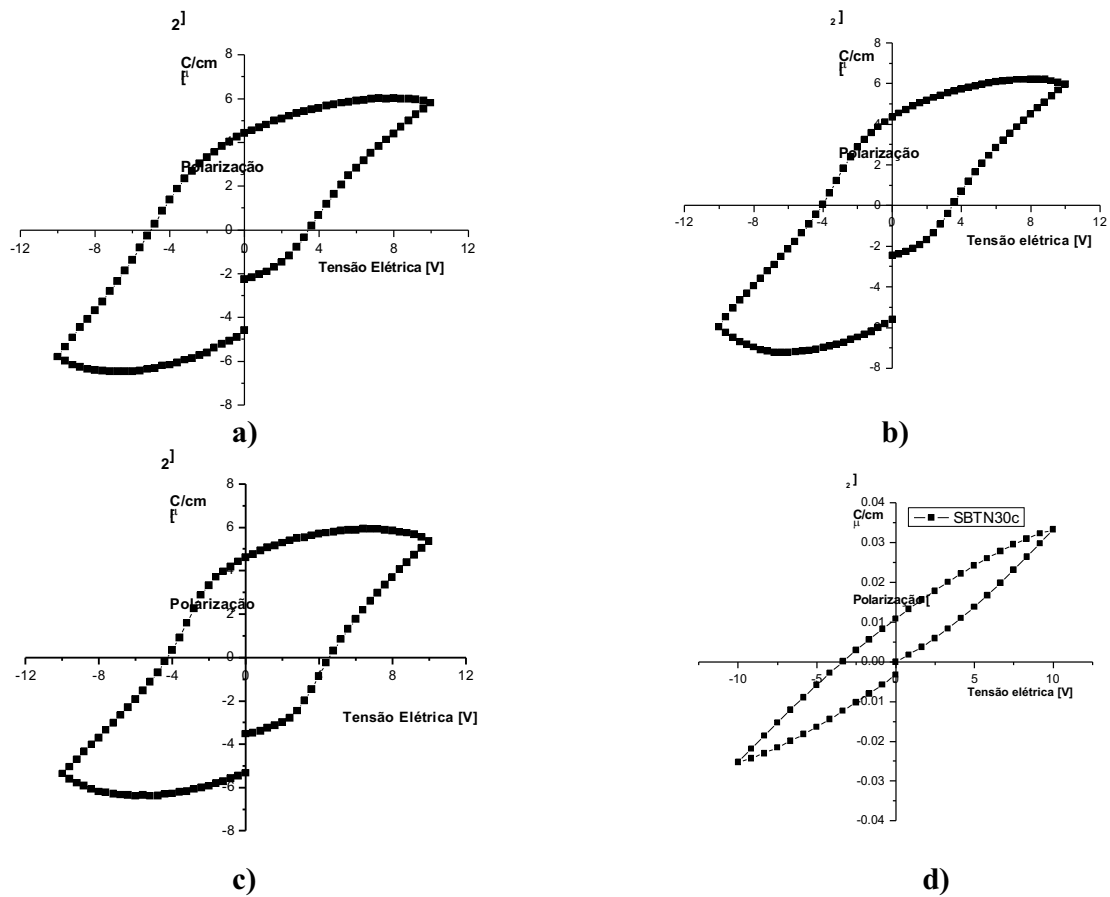


Figura 40: Histerese Ferroelétrica dos filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W1; c) SBTN50-W2 e d) SBTN50-W3 tratado a 700°C/2horas.

Tabela 15: Dados da caracterização elétrica dos filmes de SBTN modificados com tungstênio.

Sistema	Espesura (nm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Permissividade dielétrica (100 kHz)	Perda dielétrica (100 kHz)
SBTN50-W05	430	6,6	125	159	0,070
SBTN50-W1	420	6,8	152	110	0,040
SBTN50-W2	400	8,0	165	114	0,030

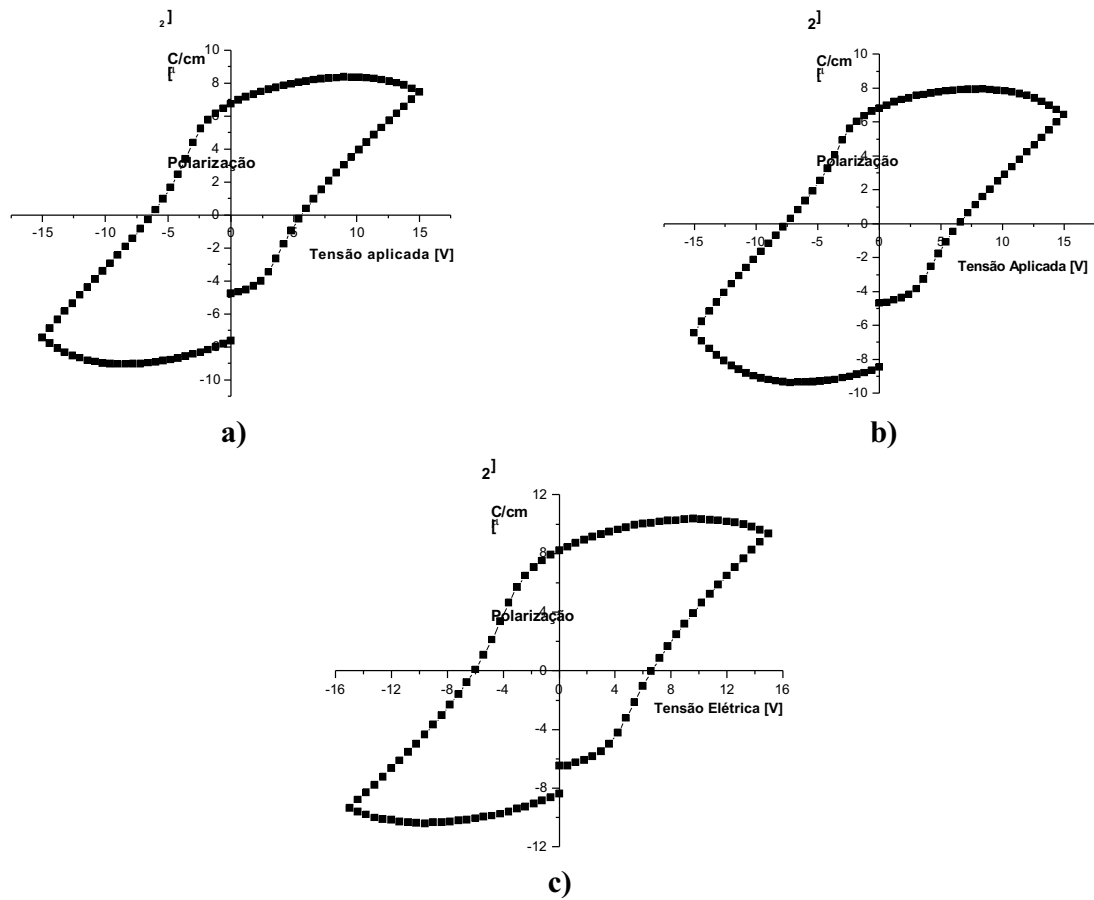


Figura 41: Histerese Ferroelétrica dos filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W1 e c) SBTN50-W2 tratado a 700°C/2h.

Como mencionado anteriormente, as propriedades ferroelétricas são afetadas por defeitos, tais como vacâncias de oxigênio e/ou vacâncias metálicas dentro da estrutura do material. No caso do SBTN, vacâncias de oxigênio podem ser geradas juntamente com vacâncias de bismuto, as quais são associadas a volatilização do Bi_2O_3 durante o processo de síntese (defeitos Schottky). Segundo Kim et al. [39], as vacâncias de oxigênio são consideradas as cargas móveis mais efetivas nos materiais ferroelétricos, tendo um papel importante na determinação da fadiga de polarização e processo de condução elétrica. Para filmes de PZT, vacâncias de oxigênio se

movem e permanecem na interface filme/eletrodo, e são armadilhadas em “trap sites”. Então, cargas espaciais são criadas na fronteira/interface e fadiga ocorre no material. Acredita-se que a adição de tungstênio ao sistema SBTN conduz a uma estabilização química e estrutural da camada perovisquita por meio de uma possível compensação de cargas na camada $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, facilitando a obtenção de “loops” de histerese com tensões menores do que os obtidos para os filmes puros.

Entretanto, em todas as curvas de histerese, observa-se uma assimetria no eixo x. Esta assimetria pode ser devido ao fenômeno chamado “imprint”, atribuído a presença de cargas espaciais e dipolos complexos que criam um campo elétrico interno, dificultado assim a reversão dos domínios. Esse fenômeno é uma aparente perda de polarização de um dos estados remanescentes causados pelo deslocamento horizontal. O deslocamento da tensão elétrica pode levar a uma falha do capacitor em virtude da diferença nos valores de polarização positiva e negativa. Se esses valores foram muito discrepantes, os dispositivos não conseguem atribuir a cada estado de polarização a correspondência com a linguagem binária 0 e 1. Uma outra consequência gerada com o deslocamento da curva é que o campo elétrico torna-se maior em uma das direções, o que prejudica os dispositivos que trabalham com tensões elétricas específicas. E ainda, observando as Figuras 40 e 41, as curvas de histerese não se fecham, indicando ainda que no sistema existe cargas espaciais, devido as vacâncias instáveis de oxigênio, que não foram totalmente eliminadas. Entretanto, comparando-se estes resultados com os obtidos para os filmes de SBTN puros, observa-se valores de polarização remanescentes melhores aos filmes puros.

Os resultados obtidos estão de acordo com o estudo de Wang et al. [37] onde os autores mostraram que um aumento na concentração de tungstênio no sistema $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ levou a um aumento de polarização de $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectivamente. Segundo os autores,

as propriedades ferroelétricas destes tipos de materiais são controladas por defeitos no material, tais como vacâncias de oxigênio, vacâncias metálicas, deslocamento iônico, orientação, etc.

Determinou-se a variação da capacitância em função de uma tensão dc aplicada (Curva C-V). Para tanto, foi aplicado um pequeno sinal ac de 500 mV de amplitude e frequência de 100 kHz. Primeiramente foi aplicado um campo crescente de um valor negativo até um valor positivo, em seguida o campo foi invertido, sendo medida toda faixa inicial. Os resultados podem ser observados na Figura 42.

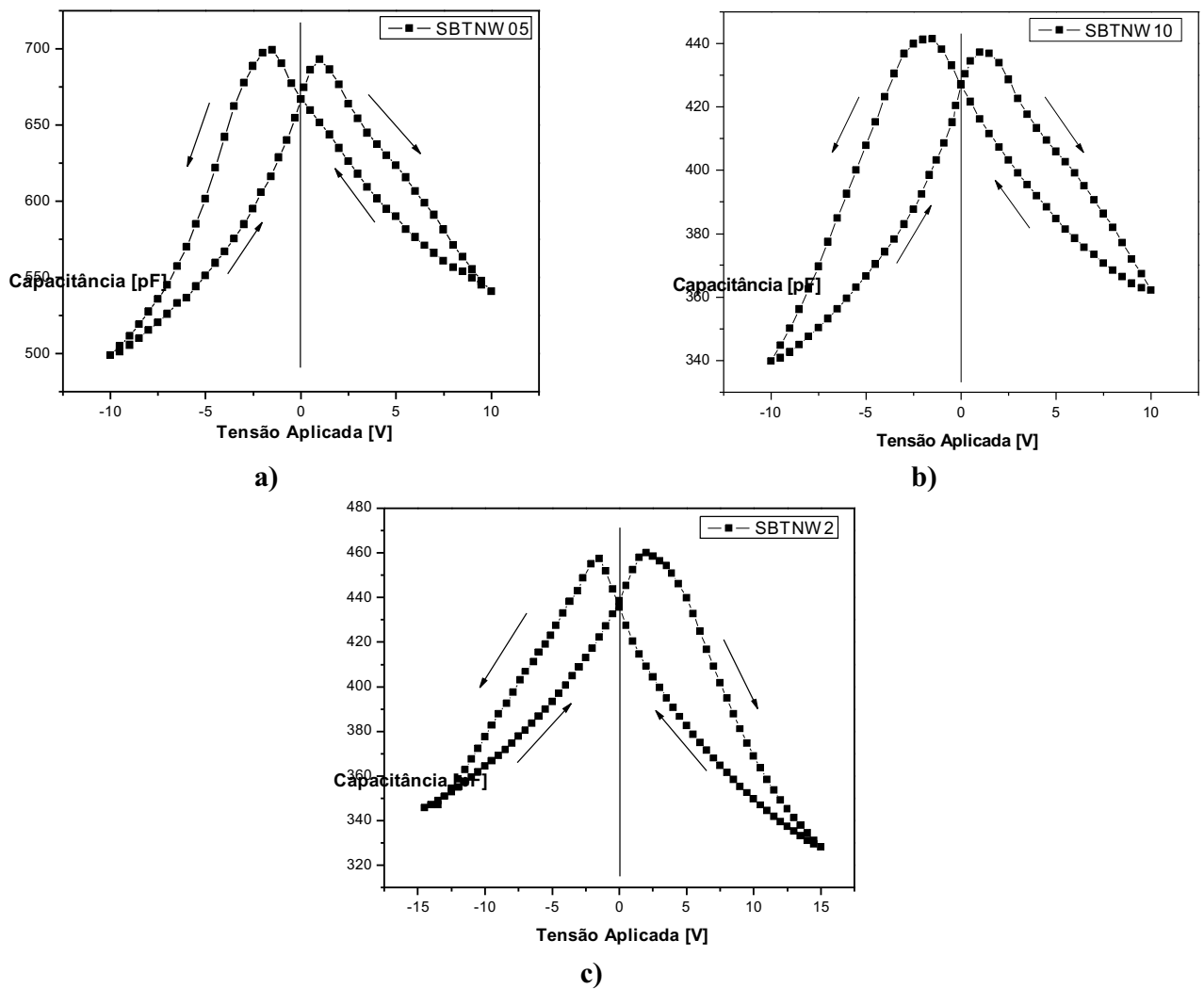


Figura 42: Curva C-V dos filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W1 e c) SBTNW 20 tratado a 700°C/2horas.

Pode-se verificar um comportamento não-linear da capacitância em função da tensão elétrica aplicada. As curvas apresentam a forma de “borboleta”, ou seja, a presença de dois picos, o que caracteriza um material ferroelétrico. Estes dois picos podem ser atribuídos à inversão dos domínios ferroelétricos.

Estes resultados estão coerentes com as demais medidas elétricas. Os valores da tensão elétrica aplicada relacionado à capacitância máxima em cada lado da curva estão relacionados à tensão elétrica de inversão dos domínios ferroelétricos. A tensão elétrica de inversão apresenta valores diferentes em cada lado da curva, indicando que existe um deslocamento. Esses resultados estão consistentes com os deslocamentos das curvas de histerese.

Dados de resistência à fadiga dos filmes de SBTN50-W05, SBTN50-W1 e SBTN50-W2, cristalizados a 700°C/2h, segundo a RCIA são apresentados na Figura 43. Nota-se uma diferença da polarização positiva e negativa, onde a porcentagem de degradação não é a mesma. Isto pode ser devido a uma alteração na mobilidade dos domínios, ou seja, alguns domínios estavam imobilizados (“pinned”) e após um certo número de ciclos de polarização e despolarização ocorre a desmobilização desses domínios (“unpinning”) e estes passam a contribuir para a polarização remanescente. De acordo com estes resultados, os filmes não apresentaram propriedades de resistência a fadiga satisfatórias após 10^6 ciclos. E de acordo com a Figura 50, todos os filmes apresentaram degradação da polarização remanescente da ordem de 40% após 10^9 ciclos.

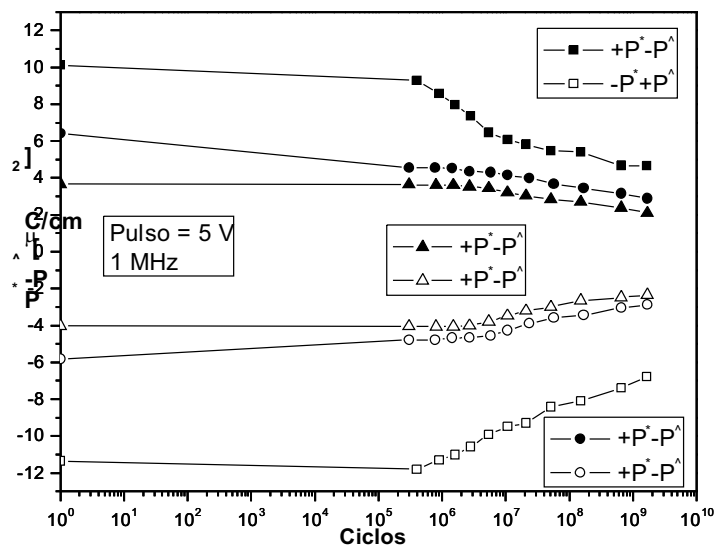


Figura 43: Curvas de fadiga por polarização para os filmes de SBTN modificados com tungstênio cristalizado a 700°C/2h segundo a RCIA: (■) SBTN50-W05; (●) SBTN50-W1 e (▲) SBTN50-W2.

Podemos sugerir que a adição de tungstênio, no sistema SBTN, permite uma melhora nos valores da polarização remanescente devido ao consumo das vacâncias catiônicas e de oxigênio geradas na substituição. Entretanto, vê-se que estas vacâncias não foram totalmente consumidas, uma vez que houve uma perda significativa na polarização após o ensaio de fadiga. Os íons oxigênio no octaedro metal-oxigênio na camada perovisquita $\text{Sr}(\text{Ta}/\text{Nb})_2\text{O}_7^{2-}$ do SBTN são menos instáveis que as vacâncias de oxigênio na camada $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ geradas no tratamento térmico. A presença dessas vacâncias de oxigênios instáveis nas camadas e sua posição na rede gera as cargas espaciais próximo a interface filme/eletrodo, tornando assim, o SBTN modificado com tungstênio menos resistentes à fadiga [53].

5.6 Efeito da atmosfera

Considerando que os filmes de SBTN modificados com tungstênio não são totalmente livres de fadiga ferroelétrica, propôs-se a preparação de filmes, pela RCIA, destas composições cristalizados em atmosfera de oxigênio, com o objetivo de estudar a sua influência nas propriedades estruturais e elétricas. Os filmes foram tratados a 400 °C por 2 horas e cristalizados a 700 °C por 2 horas em atmosfera controlada de O₂.

A Figura 44 apresenta os difratogramas de Raios-X dos filmes SBTN50-W05, SBTN50-W1 e SBTN50-W2, cristalizados em atmosfera de O₂. Os filmes apresentam picos referentes a fase perovisquita SBTN. Comparado com os filmes tratados em atmosfera ambiente, os filmes cristalizados em O₂ não apresentaram diferenças estruturais, entretanto os picos da fase estão melhores definidos nos filmes tratados em atmosfera de O₂, indicando uma melhor cristalização dos filmes.

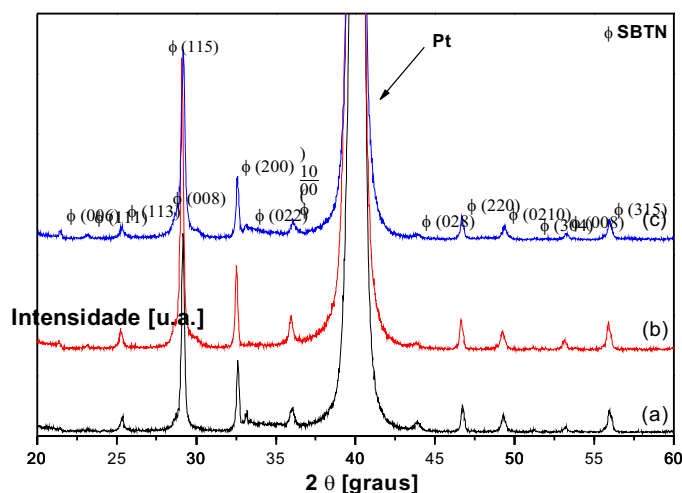


Figura 44: Difração de Raio X dos filmes (a) SBTN50-W05, (b) SBTN50-W1 e (c) SBTN50-W2 cristalizados a 700 °C/2h em atmosfera de O₂.

A Figura 45 ilustra as micrografias de MFA dos filmes cristalizados em atmosfera de O_2 . Comparados com os filmes tratados em atmosfera ambiente, pode ser observado uma diferença na microestrutura dos filmes, em relação a cristalização ambiente. Os filmes cristalizados em atmosfera de oxigênio apresentam uma microestrutura densa com grãos arredondados distribuídos homogeneamente. Observa-se que o tamanho médio dos grãos aumentam ligeiramente com o aumento da quantidade de tungstênio. Podemos sugerir que a atmosfera de tratamento térmico influencia na nucleação da fase cristalina SBTN modificada com tungstênio. Em atmosfera de oxigênio a decomposição da matéria orgânica seria mais rápida, e sendo uma reação exotérmica quantidade de calor liberado seria maior, promovendo uma cristalização da fase SBTN. Esta cristalização rápida a partir do substrato impede a formação de fases secundárias na interface filme-substrato. E ainda, os valores de rugosidade superficial para estes filmes são mais baixos quando comparados com os filmes cristalizados em atmosfera ambiente, mostrando que a vazão de oxigênio aumenta a taxa de nucleação favorecendo uma distribuição mais homogênea do material depositado na superfície do substrato com baixa porosidade.

Analizando os valores da Tabela 16, verifica-se que o tamanho de grão diminuiu para os filmes tratados em oxigênio pois a atmosfera dinâmica de oxigênio favoreceu ainda mais o crescimento dos grãos arredondados. Em atmosfera de ar (ambiente) o tamanho de grão é maior quando comparado à atmosfera dinâmica de oxigênio.

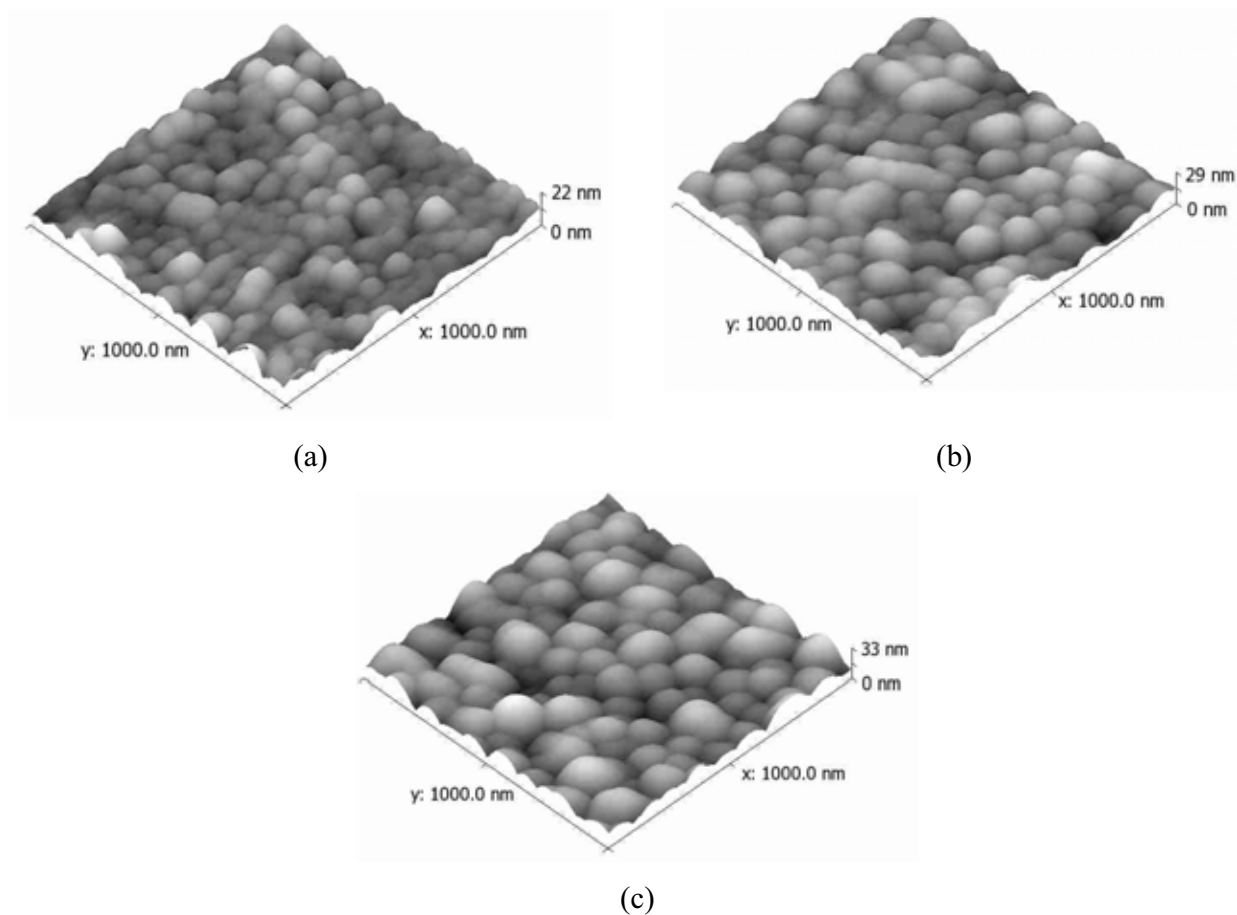


Figura 45: Imagens de MFA de filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W1; c) SBTN50-W2 tratado a 700°C/2h em atmosfera de O₂.

A variação da permissividade dielétrica destes filmes podem ser visualizadas na Figura 46. Observa-se que não há dispersão da permissividade dielétrica em função da frequência. Semelhante aos filmes obtidos em atmosfera ambiente, a permissividade dielétrica diminui com o aumento da quantidade de dopante como já discutido anteriormente, entretanto, os valores de permissividade dielétrica obtidos para os filmes tratados em atmosfera de oxigênio são superiores quando comparados com os filmes cristalizados em atmosfera ambiente possivelmente pela diminuição das cargas espaciais em função do fluxo de oxigênio.

Em relação as propriedades ferroelétricas, Figura 47, os filmes apresentam histerese ferroelétrica mais saturada para os filmes cristalizados em atmosfera de oxigênio. E ainda, os valores de polarização remanescente são superiores aos filmes cristalizados em atmosfera ambiente. Isto mostra que o fluxo de oxigênio eliminando as possíveis vacâncias de oxigênio geradas durante tratamento térmico a alta temperatura, diminuindo a quantidade de cargas espaciais, levando assim a obtenção de melhores propriedades dielétrica e ferroelétrica.

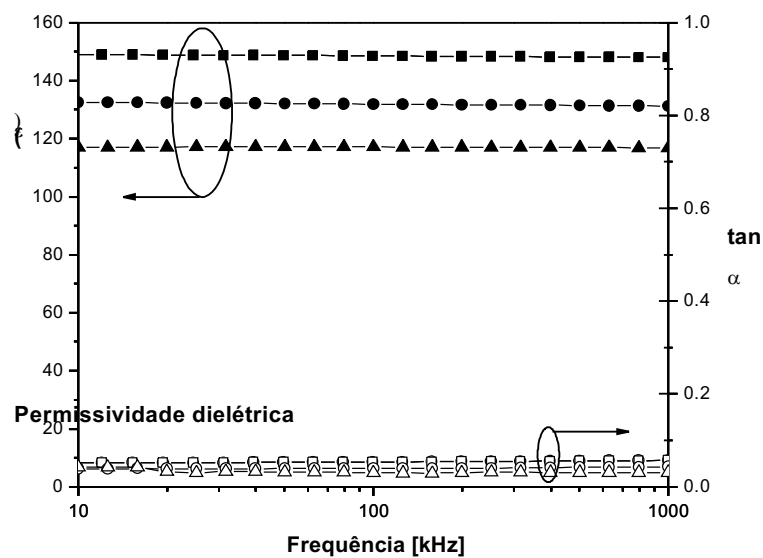
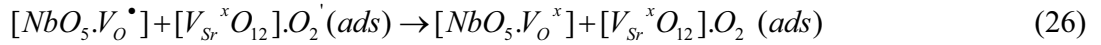
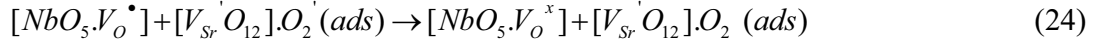


Figura 46: Permissividade dielétrica e perda dielétrica dos filmes tratados em atmosfera de oxigênio: (■) SBTN50-W05; (●) SBTN50-W1 e (▲) SBTN50-W2.

Uma vez que a fadiga em materiais ferroelétricos são atribuídos formação de cargas espaciais aprisionadas na estrutura perovisquita devido aos defeitos, vacâncias de oxigênio e vacâncias metálicas e que o fluxo de oxigênio estaria contribuindo para a diminuição das vacâncias geradas, um possível mecanismo para explicar a influência do oxigênio nas propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes modificados com tungstênio pode ser mostrado nas seguintes reações:



A mesma analogia pode ser feita para o bismuto, onde vacâncias de bismuto são geradas durante o tratamento térmico. O fluxo de oxigênio estaria consumindo a espécie $[NbO_5.V_O^\bullet]$ do sistema (eq. 26), que estaria atuando como um doador de cargas. Desta forma, as vacâncias metálicas e de oxigênio são minimizadas pelo efeito da atmosfera de oxigênio, levando assim, a uma melhora nas propriedades dielétricas e ferroelétricas, da mesma forma que a forma dos grãos do sistema cristalizado em atmosfera de oxigênio é modificada. Ao eliminar os defeitos gerados, ocorre um crescimento homogêneo dos grãos, como era de se esperar.

Considerando a possibilidade da existência de estados de oxidação menores que (6+) nos filmes SBTN, a ação do fluxo de oxigênio ocasionaria a oxidação total destes estados para o estado de valência (6+), eliminando assim qualquer tipo de vacância existente na estrutura do material. Sendo assim, espera-se que com a atmosfera de oxigênio os filmes a base de SBTN modificados com tungstênio apresentem melhores propriedades de fadiga ferroelétrica do que os filmes cristalizados em atmosfera ambiente.

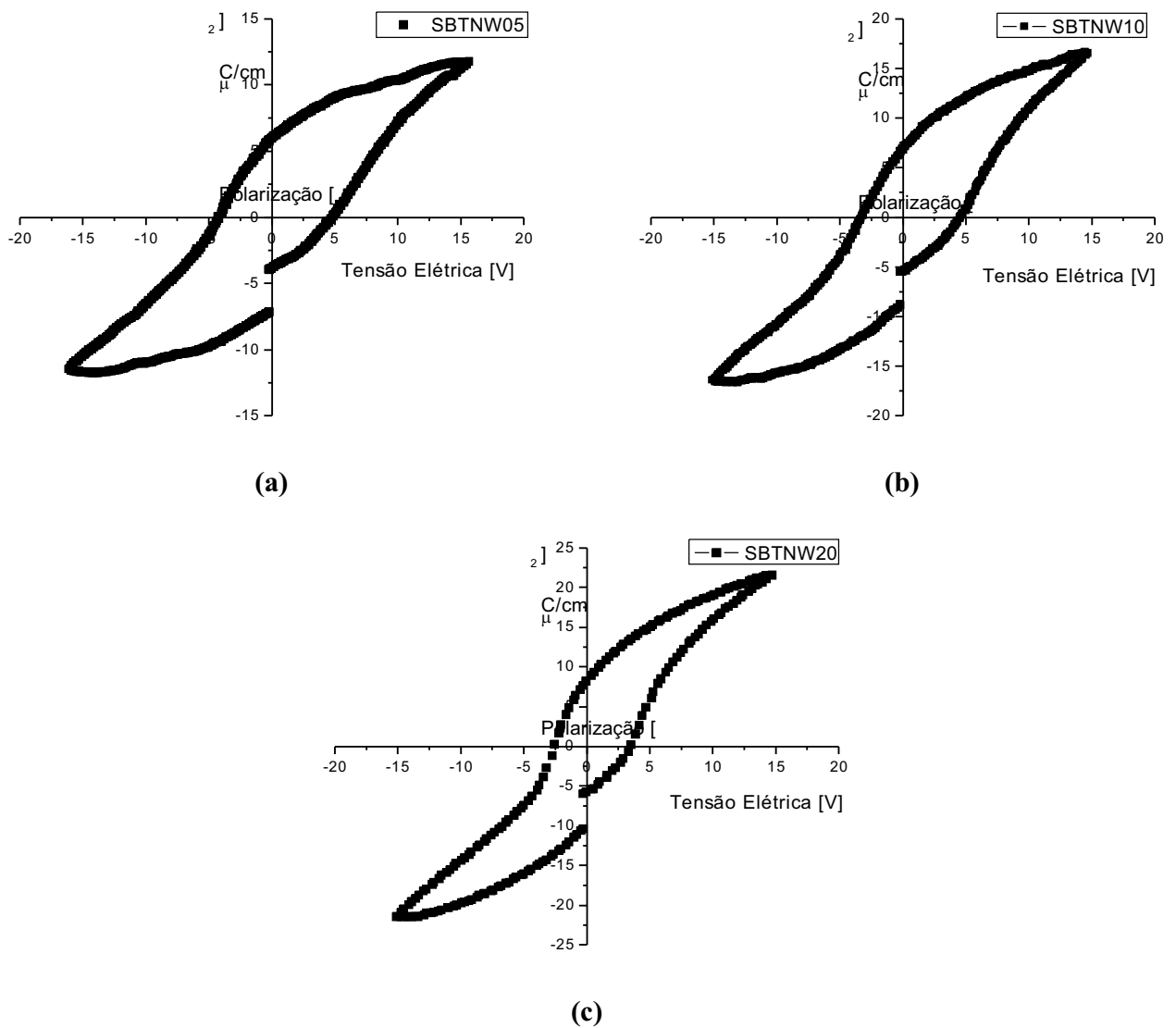


Figura 47: Histerese Ferroelétrica dos filmes finos de a) SBTN50-W05; b) SBTN50-W1 e c) SBTN50-W2 tratado a 700°C/2horas em atmosfera de O₂.

Dados de resistência a fadiga dos filmes de SBTN dopados com diferentes concentrações de tungstênio e cristalizados em atmosfera de oxigênio são apresentados na Figura 48. Observa-se uma maior resistência a fadiga quando comparado com os dados de resistência a fadiga dos filmes cristalizados em atmosfera ambiente, como era de se esperar. Estes resultados mostram

que a degradação após 10^9 ciclos foi da ordem de 47% para o filme SBTN50-W05, de 25% para o filme SBTN50-W1 e de 18 % para o filme SBTN50-W2. Estes resultados sugere que a fadiga ferroelétrica é dependente da morfologia dos grãos e defeitos gerados durante a cristalização da fase. Resultados similares foram encontrados por Watanabe et al. [56] para filmes de $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ depositados por MOD. Já Chen et al. [57] apresentou valores da ordem de 14% após ciclos de polarização de 10^{10} ciclos. Os resultados das propriedades microestruturais, dielétricas e ferroelétricas dos filmes de SBTN dopados com diferentes concentrações de tungstênio e cristalizados em atmosfera de oxigênio estão sumarizados na Tabela 19.

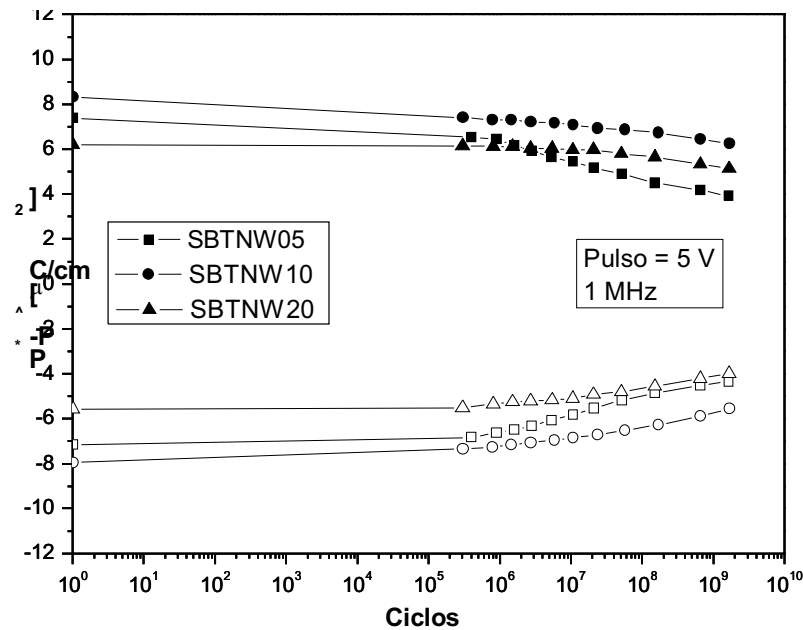


Figura 48: Curvas de fadiga por polarização para os filmes de SBTN dopados com tungstênio cristalizado a 700°C por duas horas em atmosfera de O_2 : (■) SBTN50-W05; (●) SBTN50-W1 e (▲) SBTN50-W2.

Tabela 16: Dados da caracterização microestrutura e elétrica dos filmes de SBTN modificados com tungstênio e cristalizados em atmosfera de oxigênio.

Sistema	Espesura (nm)	Tamanho médio de grãos (nm)	Rugosidade superficial (nm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	V_c (V)	Constante dielétrica (100 kHz)	$\tan \delta$ (100 kHz)
SBTN50-W05	400	85	2,6	5,9	4,6	148	0,05
SBTN50-W1	400	95	3,8	6,8	4,5	132	0,04
SBTN50-W2	400	110	3,8	8,2	3,4	117	0,03

Na Tabela 17, resumizamos alguns resultados da literatura de propriedades ferroelétricas de filmes finos a base de SBT, SBN e SBTN preparados por diferentes métodos, juntamente com alguns dos sistemas obtidos neste trabalho (em negrito), preparado pelo método dos precursores poliméricos (PP) e depositados por “spin-coating” para efeito de comparação.

Podemos observar que os filmes finos a base de SBTN puro e dopado com tungstênio preparados neste trabalho apresentam propriedades dielétricas e ferroelétricas compatíveis aos filmes obtidos pelas técnicas mais sofisticadas, como por exemplo PLD. E ainda, os mesmos apresentaram propriedades ferroelétricas superiores aos filmes obtidos por outros métodos químicos, como por exemplo quando se compara o filme SBTN50-W2, cristalizado em atmosfera de oxigênio com o filme de SBTN preparado por EMOD e cristalizado a 800°C em atmosfera de oxigênio [63]. O filme de SBTN50-W2 apresentou valor de $2 P_r$ e E_c de 16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 85 kV/cm, respectivamente, enquanto o filme preparado por EMOD apresentou valor de $2 P_r$ e E_c de 12,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 90 kV/cm, respectivamente.

Estes resultados mostram que o método dos precursores poliméricos é um método promissor para obter filmes finos ferroelétricos a base de SBTN, tanto na forma pura quanto

modificado com tungstênio, com propriedades ferroelétricas e dielétricas promissoras para a adequação no uso em memórias não-voláteis em dispositivos eletrônicos.

Tabela 17: Propriedades elétricas dos filmes de SBN, SBT e SBTN de acordo com a literatura.

Referência	Material	Método	Temp. (°C)	ϵ	$\tan\delta$	$2P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	Espessura (nm)
[58]	SBT	Sol-gel	800 - O ₂	90	-	13	80	-
[59]	SBT	MOD	800 - O ₂	-	-	6.46	35	-
[60]	SBT	PP	700 - ar	-	-	12.3	54	270
[61]	SBN	PP	700 - ar	92	0.033	11.2	100	320
[62]	SBT	MOD	700 - O ₂	-	-	15	45	180
[17]	SBN	Sol-gel	700 - ar	-	-	5.9	79	
[63]	SBN	PLD	700 - ar	-	-	29.4	158	300
[65]	S _{0.92} B _{2.1} N	Sol-gel	800 - O ₂	-	-	5.9	79	-
[67]	SBT _{0.8} N _{0.2}	PLD	700 - O ₂			22	60	
[16]	SBT _{0.7} N _{0.3}	Sol-gel	800 - ar	279	0.041	8.38	36	300
[22]	SBT _{0.5} N _{0.5}	PLD	750 - ar	220	-	14.2	75	-
[66]	SBT _{0.5} N _{0.5}	EMOD	800 - O ₂	-	-	12.7	90	200
[67]	SBT _{0.5} N _{0.5}	PLD	750 - ar	-	-	20	100	-
[69]	SBT _{0.7} N _{0.3}	MOCVD	800 - O ₂	-	-	17	91	330
Este trabalho	SBTN50	PP	700 - ar	122	0,05	11,8	100	400
Este trabalho	SBTN50-W2	PP	700 - ar	114	0,03	16,0	165	400
Este trabalho	SBTN50-W2	PP	700 - O₂	117	0,03	16,4	85	400

PP = Precursor Polimérico

MOD = “Metalorganic Decomposition”

MOCVD = “Metalorganic Chemical Vapour Decomposition”

PLD = “Pulsed Laser Deposition”

EMOD = “Enhanced Metalorganic Decomposition”

6. CONCLUSÕES

- Foi possível obter filmes finos de $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ puros e modificados com tungstênio a partir do método dos precursores poliméricos em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) pela técnica “spin-coating”;
- Filmes finos cristalizados a partir da RCIA, mostraram propriedades ferroelétricas melhores aos filmes cristalizados segundo RCIC.
- A adição de tungstênio até um limite de 2 mol% ao sistema SBTN permitiu obter filmes livres de fase secundária, com propriedades ferroelétricas melhores aos filmes puros;
- Os filmes cristalizados em atmosfera de oxigênio mostraram maior resistência à fadiga e propriedades ferroelétricas superiores aos filmes cristalizados em atmosfera ambiente, com valores de P_r e E_c de 8,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 85 kV/cm, respectivamente e uma resistência a fadiga de 82%, após 10^9 ciclos.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Obter filmes de SBTN modificado com 2,0 mol% de W^{6+} orientados, utilizando diferentes substratos;
2. Estudar a influência do tratamento térmico em forno microondas nas propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes de SBTN depositados em eletrodos óxidos;
3. Acompanhar o mecanismo de condução do filme por medidas de condutividade elétrica em função da temperatura;
4. Determinar o papel exercido pelos domínios nas propriedades de fadiga e condução elétrica;
5. Determinar o coeficiente piezoelétrico dos filmes para diferentes concentrações de tungstênio e em diferentes atmosferas e substratos.

8. REFERÊNCIAS

- 1 BUSCH, G. Early history of ferroelectricity. **Ferroelectrics**, v. 74, p. 267-284, 1987.
- 2 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and technology. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 4, p. 797-802, 1999.
- 3 KEIJER, M.; DORMANS, G. J. M. Chemical vapour deposition of electroceramic thin film. **MRS Bull.**, v. 21, n. 6, p. 37-43, 1996.
- 4 SUZUKI, M. Review on future ferroelectric nonvolatile memory: FeRAM – from the point of view of epitaxial oxide thin films. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 103, n. 11, p. 1088-1099, 1995.
- 5 JONES, R. E.; DESU, S. B. Process integration for nonvolatile ferroelectric memory fabrication. **Mater. Res. Soc. Bull.**, v. 21, n. 6, p. 55-58, 1996.
- 6 AUCIELLO, O.; RAMESH, R. Laser-ablation deposition and characterization of ferroelectric capacitors for nonvolatile memories. **Mater. Res. Bull.**, v. 21, n. 6, p. 31-35, 1996.
- 7 PENG, C. H.; DESU, S. B. Low temperature metalorganic chemical vapour deposition of perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 61, n. 1, p. 16-18, 1992.
- 8 ZHU, Y.; DESU, S. B.; LI, T.; RAMANATHAN, S. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films by liquid source metal-organic chemical vapour deposition. **J. Mater. Res.**, v. 12, n. 3, p. 783-792, 1992.
- 9 ZANETTI, S. M.; SANTIAGO, E. I.; BULHÕES, L. O. S.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Preparation and characterization of nanosized $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder by combustion synthesis. **Mater. Lett.**, v. 57, p. 2812-2816, 2003.
- 10 SCOTT, J. F.; ARAÚJO, C. A. Ferroelectric memories. **Science**, v. 246, p. 1400-1405, 1989.
- 11 AURIVILLIUS, B.; FANG, P. H. Ferroelectricity in the compound $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. **Phys. Rev.**, v. 126, n. 3, p. 893-897, 1962.

- 12 WATANABE, H.; MIHARA, T.; YOSHIMORI, H.; PAZ de ARAUJO, C. A. Preparation of ferroelectric thin films of bismuth layer structured compounds. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 34, n. 9B, Part I, p. 5240-5244, 1995.
- 13 SHIMAKAWA, Y.; KUBO, Y.; TAUCHI, Y.; KAMIYAMA, T.; ASANO, H.; IZUMI, F. Structural distortion and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$. **Appl. Phys. Lett.**, v. 77, n. 17, p. 2749-2751, 2000.
- 14 YANG, P. J. Fatigue behavior of $\text{SrBi}_2(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films fabricated by pulsed laser deposition. **Mater. Sci. Mater. Electron.**, v. 17, p. 925-929, 2006.
- 15 BHATTACHARYYA, S.; BHARADWAJ, S. S. N.; KRUPANIDHI, S. B. Growth and study of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_9$ thin films by pulsed excimer laser ablation. **Sol. Sta. Comm.**, v. 114, n. 11, p. 585-589, 2000.
- 16 PARK, S-L.; LEE, J-H.; JANG, G-E. Effect of niobium on electrical properties of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.3}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{9+\alpha}$ thin films processed by sol-gel method. **Mater. Sci. Tech.**, v. 17, p. 731-735, 2001.
- 17 DESU, S. B.; VIJAY, D. P. *c*-Axis oriented ferroelectric $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{2-x})\text{O}_9$ thin films. **Mater. Sci. Eng.**, v. B32, p. 83-88, 1995.
- 18 TSAI, M. S.; TSENG, T. Y. The effect of oxygen-to-argon ratio on the electrical and reliability characteristic of sputtered $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.5}\text{Ta}_{1.2}\text{Nb}_{0.9+\alpha}$ thin films. **Thin Solid Films**, v. 372, n. 1/2, p. 190-199, 2000.
- 19 SAITO, K.; YAMAJI, I.; AKAI, T.; MITSUYA, M.; FUNAKUBO, H. Quantitative effects of preferred orientation and impurity phase on ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ thin films measured by x-ray diffraction reciprocal space mapping. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 42, p. 539-543, 2003.
- 20 YI, J. H.; THOMAS, P.; MANIER, M.; MERCURIO, J. P.; JAUBERTEAU, I.; GUINEBRETIERE, R. $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric powders and thin films prepared by sol-gel. **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, v. 13, n.1/3, p. 885-888, 2004.

- 21 MASUDA, T.; MIYAGUCHI, Y.; SUU, K.; SUN, S. Preparation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_9$ ferroelectric thin films by RF sputtering on large substrate. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 39, n. 9B, Part I, p. 5460-5464, 2000.
- 22 BHATTACHARYYA, S.; BHARADWAJA, S. S. N.; KRUPANIDHI, S. B. Growth and study of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_9$ thin films by pulsed excimer laser ablation. **Sol. Sta. Comm.**, v. 114, n. 11, p. 585-589, 2000.
- 23 MITSUYA, M.; OSADA, M.; SAITO, K.; FUNAKUBO, H. Preparation of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})_2\text{O}_9$ - $\text{Bi}_3\text{TaTiO}_9$ solid solution films by MOCVD and their properties. **J. Crystal Growth**, v. 237-239, p. 473-477, 2002.
- 24 KIK, P. G.; POLMAN, A. Cooperative upconversion as the gain-limiting factor in Er doped miniature Al_2O_3 optical waveguide amplifiers. **J. Appl. Phys.**, v. 93, n. 9, p. 5008-5012, 2003.
- 25 NUKAGA, N.; ISHIKAWA, K.; FUNAKUBO, H. Effect of deposition temperature and composition on the microstructure and electrical property of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 38, n. 9B, Part I, p. 5428-5431, 1999.
- 26 OSAKA, T.; ONO, S.; SAKAKIBARA, A.; KOIWA, I. Structure defects of $\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{2.3}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films for nonvolatile memory devices. **IEICE Trans. Electron.**, v. E81-C, n. 4, p. 545-551, 1998.
- 27 KAKIHANA, M. Invited review sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.
- 28 PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **US Patent** n. PI 3330697, 11 July 1967.
- 29 ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation of ferroelectric Bi-Layered thin films using the modified polymeric precursor method. **Mater. Res.**, v. 4, n. 3, p. 157-160, 2001.
- 30 WU, Y.; LIMER, S. J.; CHOU, T. P.; NGUYEN, C.; CAO, G. Influence of tungsten doping on dielectric properties of strontium bismuth niobates ferroelectric ceramics. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 21, p. 947-949, 2002.

- 31 WANG, X.; ISHIMARA, H. Polarization enhancement and coercive field reduction in W- and Mo-doped $\text{Bi}_{3.35}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 82, n. 15, p. 2479-2481, 2003.
- 32 KIM, J. K.; SONG, T. K.; KIM, S. S.; KIM, J. Ferroelectric properties of tungsten-doped bismuth titanate thin film prepared by sol-gel route. **Mater. Lett.**, v. 57, n. 4, p. 964-968, 2002.
- 33 KIM, J.; KIM, S. S.; KIM, J. K. ; SONG, T. K. Ferroelectric properties of tungsten-substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film prepared by sol-gel method. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 41, p. 6451-6454, 2002.
- 34 TOH, W. S.; GARG, A.; XUE, J. M.; WANG, J.; BARBER, Z. H.; EVETTS, J. E. Ferroelectric behaviors of W-doped $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films. **Integrated Ferroelectrics**, v. 62, p. 163-169, 2004.
- 35 ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation of ferroelectric Bi-layered thin films using the modified polymeric precursor method. **Mater. Res.**, v. 4, n. 3, p. 157-162, 2001.
- 36 ANDERSON, H. V.; PENNEL, M. J.; GUHA, J. P. Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders. **Advances in Ceramics**, v. 21, p. 91-98, 1987.
- 37 MARADUDIN, A. A.; MILLS, D. L. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness. **Phys. Rev. B.**, v. 11, n. 4, p. 1392-1415, 1975.
- 38 YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements **J. Appl. Crystallogr.**, v. 15, p. 430-438, 1981.
- 39 BRINKER, C. F.; SCHERRER, G. W. **Sol-Gel Science**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
- 40 HERMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; BERNARDES, F.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 12, p. 51-61, 1997.
- 41 HAERTLING, G. H.; BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics** New York: Marcel Dekke, 1986.

- 42 LIU, J. Z.; KWOK, K. W.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Dielectric properties and relaxation of $\text{SrBi}_2(\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.75})_2\text{O}_9$ ceramic at RF frequency. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, n. 6, p. 1769-1773, 2004.
- 43 YU, Z.; WEN, W.; DECHANG, J.; FENG, Y. Synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ nanocrystalline powder by a modified sol-gel process using bismuth subnitrate as bismuth source. **Mater. Chem. Phys.**, v. 77, p. 60-64, 2002.
- 44 NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 484 p.
- 45 YU, Z.; WEN, W.; DECHANG, J.; FENG, Y. Synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ nanocrystalline powder by modified sol-gel process using bismuth subnitrate as bismuth source. **Mater. Chem. Phys.**, v. 77, p. 60-64, 2002.
- 46 ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The influence os crystallization route on the $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 3, p. 1026-1031, 1999.
- 47 SIMÕES, A. Z.; RICCARDI, C. S.; QUINELATO, C.; RIES, A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The influence of crystallization route on the properties of lanthanum-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared from polymeric precursors. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 113, n. 3, p. 207-214, 2004.
- 48 VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNÁNDEZ, J. F. Low-temperature sintering and electrical properties of chemically w-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **J. European Ceram. Soc.**, v. 82, n. 9, p. 1183-1186, 1999.
- 49 MAZON, T.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. **Thin Solid Films**. In press.
- 50 VASCONCELOS, J. S. Preparação de filmes por irradiação de microondas: aplicação na obtenção de filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ puro e dopado com titânio ou tungstênio. 2004. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 51 COONDOO, I.; JHA, A. K.; AGARWAL, S. K. Structural, dielectric and electrical studies in tungsten doped $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics. **International Ceram.**, v. 44, p. 41-47, 2007.

52 SIH, B.; JUNG, A.; YE, Z. G. Effect of silver doping on ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. **J. Appl. Phys.**, v. 92, n. 7, p. 3928-3935, 2002.

53 KUMAR, M. M.; YE, Z. G. Dielectric and electric properties of donor- and acceptor-doped ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. **J. Appl. Phys.**, v. 90, n. 2, p. 934-941, 2001.

54 EZHILVALAVAN, S.; XUE, J. M.; WANG, J. Dielectric relaxation in $\text{SrBi}_2(\text{V}_{0.1}\text{Nb}_{0.9})_2\text{O}_9$ layered perovskite ceramics. **Mater. Chem. Phys.**, v. 75, p. 50–55, 2002.

55 RAYNER-CANHAM, G. **Descriptive inorganic chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 1996.

56 WATANABE, H.; MIHARA, T.; YOSHIMORI, H.; PAZ de ARAUJO, C. A. Preparation of ferroelectric thin films of bismuth layer structured compounds. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 34, n. 9B, Part I, p. 5240-5244, 1995.

57 CHEN, S-Y.; LEE, V-C. Aging behavior and recovery of polarization in $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 87, n. 6, p. 3050-3055, 2000.

58 HAYASHI, T.; HARA, T.; TAKAHASHI, H. Preparation and dielectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films by sol-gel method. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 36, n. 9B, Part I, p. 5900-5903, 1997.

59 YEON, D. J.; PARK, J. D.; OH, T. S. Preferred orientation and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films prepared by MOD process. **J. Korean Phys. Soc.**, v. 32, p. S1445-1447, 1998.

60 ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; ARAÚJO, E. B.; CHIQUITO, A. J.; EIRAS, J. A.; VARELA, J. A. An alternative chemical route for synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films. **J. Mater. Res.**, v. 15, n. 10, p. 2091-2095, 2000.

61 ZANETTI, S. M.; ARAÚJO, E. B.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural and electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films prepared by chemical aqueous solution at low temperature. **Mat. Lett.**, v. 40, n. 1, p. 33-38, 1999.

62 MOERT, M.; SCHINDLER, G.; MIKOLAJICK, T.; NAGEL, N.; HARTNER, W.; DEHM, C.; KOHLSTEDT, H.; WASER, R. Influence of the morphology of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited by metal organic decomposition on its electrical characteristics. **Appl. Surf. Sci.**, v. 249, n. 1/4, p. 23–30, 2005.

63 ZANETTI, S. M.; DUCLERE, J. R.; GUILLOUX-VIRY, M.; BOUQUET, V.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PERRIN, A. Ferroelectric SBN thin films grown by an SBN/ Bi_2O_3 PLD sequential process. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, n. 12, p. 2199-2205, 2001.

64 TRIBWASSER, S. Space charge fields in BaTiO_3 . **Phys. Rev.**, v. 118, n. 1, p. 100-105, 1960.

65 BOUQUET, V.; ZANETTI, S. M.; FOSCHINI, C. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Innovative processing and synthesis of ceramic, glasses and composites. In: BASSAL, N. P.; LOGAN, K. V.; SINGH, J. P. (Ed.). **Ceramic transaction**. Westerville: The American Ceramic Society, 1998. v. 85, p. 333-343.

66 FURUYA, A.; CUCHIARO, J. D. Compositional dependence of electrical characteristic of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ thin-film capacitor. **J. Appl. Phys.**, v. 84, n. 12, p. 6788-6794, 1998.

67 BHATTACHARYYA, S.; SAHA, S.; KRUPANIDHI, S. B. Investigation of reversible and irreversible polarizations in thin films of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_9$. **Thin Solid Films**, v. 422, p. 155-160, 2002.

68 MITSUYA, M.; ISHIKAWA, K.; NUKAGA, N.; FUNAKUBO, H. preparation and characterization of $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ thin films by metalorganic chemical vapor deposition from two organometallic source bottles. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 39, n. 6B, Part II, p. L620-622, 2002.