

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

do

1210001380



80

Ilha Solteira - SP

unesp



cm 1 2 3 4 5 6 7 8 12 13 14 15 16 17 18 19

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

1210001380



**Síntese e caracterização de filmes finos $M\text{NbO}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$ e K)
preparados a partir de precursores poliméricos**

André Ricardo Soares

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCN. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
REGISTRADO POR	TOMBO
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO

053/2003-11PD 051103

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCN. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA 04.04.03	DATA DE TOMBO 30.04.03
REGISTRADO POR Ailza	TOMBO Te. 1380
AQUISIÇÃO Alocação Autor R\$ 10,00	CLASSIFICAÇÃO 5676N

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP

Fevereiro/2003

Co. Sys - 187607
Sys - 54828

10500006 Física

BCpIS - FEIS - UNESP

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Soares, André Ricardo

S676s Síntese e caracterização de filmes finos MNbO_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ e K) preparados a partir de precursores poliméricos / André Ricardo Soares. – Ilha Solteira : [s.n.], 2003
xii, 70 p. il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2003

Orientador : Eudes Borges de Araújo

Bibliografia: p. 67-70

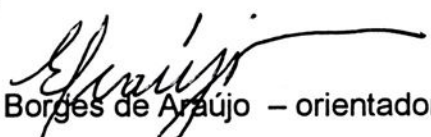
1. Raios X - Difração. 2. Filmes finos. 3. Materiais ferroelétricos. 4. Rf – Sputtering. 5. Sol – Gel. 6. Método dos precursores óxidos (MPO).

Síntese e Caracterização de Filmes Finos MNbO₃ (M= Li, Na e K) Preparados a Partir de Percursos Poliméricos

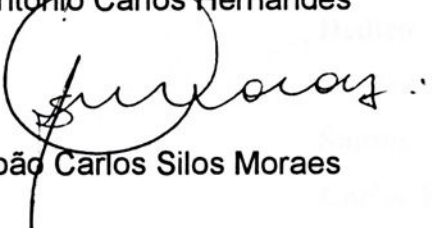
André Ricardo Soares

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA -
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo – orientador


Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez


Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes

Ilha Solteira-SP, fevereiro de 2003

BCpIS - FEIS - UNESP



**Dedico este trabalho aos meus pais
Walter Soares e Maria Aparecida dos
Santos Soares e aos meus irmãos
Carlos Renato Soares e Valter Roberto
Soares e a minha namorada Lidiane
Gava Alexandre pelo apoio e
compreensão.**

AGRADECIMENTOS

Manifesto minha gratidão a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho. Cabem nesse momento os devidos agradecimentos como reconhecimento de suas valiosas colaborações. Em especial, agradeço:

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo, meu orientador e amigo, que contribuiu muito para meu aprendizado nestes dois últimos anos; pela dedicação, paciência e presteza em indicar os caminhos para atingir as metas necessárias à conclusão do presente trabalho;

Aos professores Cláudio Luiz, Darcy, Edinilton, Eudes, Haroldo, Hermes, João Carlos, José Antônio, Keizo, Luiz Francisco, Victor Ciro, Walter, do Departamento de Física e Química, pelo apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho por participar da comissão examinadora da monografia de qualificação.

Ao Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes por compor as comissões examinadoras da monografia de qualificação e desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes por compor a comissão examinadora desta dissertação.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge e ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pelo acesso irrestrito do laboratório de polímeros.

Ao Prof Dr. José Antônio Eiras, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelas facilidades quanto à utilização da infra-estrutura laboratorial.

À Profa. Dra. Yvone Mascarenhas, ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro, ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes e ao técnico José Augusto Lopes da Rocha, do Instituto de Física da USP - São Carlos pelo uso do Difrátômetro de Raios-X.



À Profa. Dra. Suzana Isabel Zanette e a Ms. Valéria Batista Nunes, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF - R.J. (Grupo de Nanoscopia), pela realização das Microscopias de Força Atômica - *AFM*.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Vilela e Rosimary Galana Gerlin e à servidora Elza Coletti dos Santos pelo atendimento e amizade.

Às secretárias da Seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda Naves de Oliveira Akasaki, pela atenção.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Ao colega e amigo Célio Ignacio pelo apoio e acima de tudo pela grande amizade.

Aos colegas e amigos de curso Célio, Daniela, Luciene, Alaison e Gilson, pelo companheirismo nestes anos.

Aos colegas de curso Reginaldo Mendonça, Reginaldo Naves, pela feliz convivência.

Ao apoio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), por ter cedido o complexo amoniacoal para a realização dos experimentos.



PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

SOARES, A. R.; MALMONGE, J. A.; ARAÚJO, E. B., **Controle da Cristalização de Filmes Finos de KNbO_3** , XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu - M.G., 2002.

IGNACIO, C.; SOARES, A. R.; MALMONGE, J. A.; ARAÚJO, E. B.; NUNES, V. B.; ZANETTE, S. I.; ALBUQUERQUE, MÁRCIO-MARCELO P., **Estrutura e morfologia de filmes finos ferroelétricos de PbTiO_3** , XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu - M.G., 2002.

SOARES, A. R.; IGNACIO, C.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; CARVALHO, C. L.; REYNOSO, V. C. S.; MALMONGE, J. A.; ARAÚJO, E. B., **Influência da Perda de PbO na Cinética de Cristalização de Filmes Finos**, V Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais e III International School on Crystal Growth and Advanced Materials, Guarujá - S.P., 2002.

ARTIGO PUBLICADO

IGNACIO, C.; SOARES, A. R.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; MALMONGE, J. A.; NUNES, V. B.; ZANETTE, S. I.; ARAÚJO, E. B., **Structure and microstructure of PbTiO_3 thin films obtained from hybrid chemical method**, Materials Science & Engineering A, v. 346, n. 1-2, p. 223-227, 2003.

ARTIGO SUBMETIDO À PUBLICAÇÃO

SOARES, A. R.; IGNACIO, C.; ARAÚJO, E. B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S.; MALMONGE, J. A.; NUNES, V. B.; ZANETTE, S. I., **Effect of the Pb deficiency in structure and microstructure of PbTiO_3 thin films obtained from chemical method**, Materials Research Bulletin, Janeiro de 2003.



SUMÁRIO

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	x
Resumo	xi
Abstract	xii
1. Introdução	13
2. Materiais ferroelétricos	14
2.1. Estruturas cristalinas	15
2.1.1. A estrutura <i>perovskita</i>	15
2.1.2. A estrutura <i>Corundum</i>	16
2.2. Histerese ferroelétrica	17
3. Filmes finos ferroelétricos	21
3.1. Estrutura dos filmes finos	22
3.2. Propriedades mecânicas	22
3.2.1. Aderência dos filmes finos	22
3.2.2. Tensão nos filmes finos	22
4. Métodos de fabricação de filmes finos	22
4.1. O método <i>Rf-sputtering</i>	23
4.2. O método <i>Sol-Gel</i>	25
4.3. O Método dos Precursores Óxidos (MPO)	26
4.3.1. A química do processo MPO	26
4.3.2. Deposição dos filmes a partir da resina polimérica	27
5. Técnicas de caracterização e análise	29
5.1. Difração de raios-X (<i>XRD</i>)	29
5.2. Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (<i>EDX</i>)	32
5.3. Microscopia de força atômica (<i>AFM</i>)	34
5.4. Caracterização dielétrica	37
6. Procedimentos Experimentais	38
6.1. limpeza dos substratos	38
6.2. Preparação das resinas poliméricas	39
6.2.1. Resina para a deposição de filmes finos de KNbO_3	40
6.2.2. Resina para a deposição de filmes finos de NaNbO_3	42
6.2.3. Resina para a deposição de filmes finos de LiNbO_3	42



6.3.	Preparação dos filmes finos.....	43
6.3.1.	Síntese dos filmes de KNbO_3	43
6.3.2.	Síntese dos filmes de NaNbO_3	45
6.3.3.	Síntese dos filmes de LiNbO_3	45
7.	Resultados e discussões.....	46
7.1.	Caracterização estrutural	46
7.1.1.	Filmes finos de KNbO_3	46
7.1.2.	Filmes finos de NaNbO_3	54
7.1.3.	Filmes finos de LiNbO_3	55
7.2.	Caracterização microestrutural	57
7.3.	Caracterização dielétrica	59
8.	Conclusões.....	65
	Referências	67



LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Posição dos íons de BaTiO_3 formando uma estrutura cúbica <i>perovskita</i> [16].	15
Figura 2: Plano da base da estrutura do LiNbO_3 , mostrando a ocupação dos íons de Li e Nb [16].	16
Figura 3: Secção paralela ao eixo c, mostrando a distribuição dos pares na estrutura ao longo do eixo, as linhas A e B são fileiras de oxigênio [16].	17
Figura 4: Estrutura <i>perovskita</i> do BaTiO_3 que apresenta a forma cúbica a alta temperatura (a), e na temperatura ambiente a forma tetragonal (b).	18
Figura 5: Posição dos átomos de Lítio e Nióbio na fase ferroelétrica [22].	18
Figura 6: Posição dos átomos de Lítio e Nióbio na fase paraelétrica [22].	19
Figura 7: Barreiras de domínios no BaTiO_3 . (a) Em $A-A'$ temos domínios de 90° e em $B-B'$ temos domínios de 180° . (b) Efeito do campo elétrico perpendicular ao eixo polar gerando domínios de 45° [1].	19
Figura 8: Representação de um ciclo ideal de histerese, onde $\vec{P}$ representa a polarização ferroelétrica e $\vec{E}$ representa o campo elétrico aplicado, onde P_r e P_s representam respectivamente a polarização remanescente e a polarização espontânea.	20
Figura 9: Processo de deposição de filme fino por <i>Sputtering</i> [5].	24
Figura 10: Exemplo de alvo utilizado para deposição de filmes finos de PZT por <i>RF Sputtering</i> [5].	24
Figura 11: Ilustração esquemática das várias etapas do processo <i>Sol-Gel</i> .	25
Figura 12: Química do processo Pechini, no qual se baseia o Método dos Precursores Óxidos, onde o M se refere aos cátions metálicos [36].	27
Figura 13: Fluxograma representativo do processo de obtenção de filmes finos pelo MPO.	29
Figura 14: Feixe de raios-X incidindo sobre um cristal, resultando em impressões no filme fotográfico mostrando a difração do feixe.	30
Figura 15: Difração de raios-X por um cristal [37].	31
Figura 16: Esquema de um tubo gerador de raios-X [37].	32
Figura 17: Esquema do Goniômetro de Guinier [38].	32
Figura 18: Ilustração do processo de microscopia eletrônica de varredura.	33
Figura 19: Processo de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida [37].	34
Figura 20: Ilustração do processo de microscopia de força atômica.	34



- Figura 21: Micrografia de um *cantilever* de SiO_2 em forma de V obtido por microscopia eletrônica [39]..... 35
- Figura 22: Deflexão do *cantilever* operando em não-contato e em contato..... 36
- Figura 23: Disposição geométrica de átomos de um cristal de Si. Os diferentes tons representam as diferentes alturas..... 36
- Figura 24: Difratoformas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 , obtidos a partir da resina KN1, depositados sobre substratos de Si(100) (A) e Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) (B). Os filmes aqui estudados foram cristalizados a 700°C por 1 hora. No diagrama, os símbolos (O) e (X) referem-se à presença das fases KNbO_3 e Nb_2O_5 , respectivamente. 49
- Figura 25: Difratoformas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 (KN2) com deposição de 5 camadas em substrato de Si(100) tratados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora, e a 400°C (D) por 4 horas. No gráfico há a formação das fases KNbO_3 (O) e Nb_2O_5 (X)..... 50
- Figura 26: Difratoformas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 (KN3) com deposição de 5 camadas em substrato de Si(100) tratados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora, e a 400°C (D) por 4 horas. Pode-se observar a formação de 2 fases, sendo uma de KNbO_3 e outra de Nb_2O_5 . Cartas JCPDS (O) 31-1058 KNbO_3 , (X) 37-1468 Nb_2O_5 51
- Figura 27: Difratoformas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 (KN3) com deposição de 5 camadas em substrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) e cristalizados a 400°C por 4 horas, e a 500°C, 600°C e 700°C por 1 hora. No gráfico foram observadas as fases KNbO_3 (O) e Nb_2O_5 (X). 52
- Figura 28: Difratoformas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 a partir da resina KN4 (preparada a partir do K_2CO_3). Os filmes foram depositados sobre Si(100) e cristalizados a 700°C por 1 hora. Os difratogramas referem-se aos filmes preparados a partir das resinas preparadas com a composição nominal de potássio e nióbio (A), com um excesso de 50% (B) e um excesso de 100% (C) em massa de K_2CO_3 . Nos gráficos foram observadas as presenças das fases KNbO_3 (O) e Nb_2O_5 (X)..... 53
- Figura 29: Difratoformas de raios-X dos filmes finos de NaNbO_3 (NN1) com deposição de 5 camadas em substratos de Si(100) e cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora, e a 400°C (D) por 4 horas. Nos difratogramas foram observadas as presenças das fases NaNbO_3 (hkl) e Nb_2O_5 (X)..... 54
- Figura 30: Difratoformas de raios-X dos filmes finos de LiNbO_3 (LN1) com deposição de 5 camadas em substrato de Si(100) e cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora, e a 400°C (D) por 4 horas. No gráfico: LiNbO_3 (hkl) e LiNb_3O_8 (X)..... 56

- Figura 31: Imagens de *AFM* dos filmes finos de LiNbO_3 depositados em substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a temperaturas de 700°C (A), 600°C (B), 500°C (C) por 1 hora e a 400°C (D) por 4 horas..... 58
- Figura 32: Medida de espessura do filme de LiNbO_3 depositado em $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e tratado termicamente a 700°C por 1 hora. 60
- Figura 33: Constante dielétrica e fator de dissipação para filme de LiNbO_3 de 5 camadas depositado sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizado a 700°C por 1 hora. As medidas foram realizadas após a deposição do eletrodo (A), após um tratamento térmico dos eletrodos por 300°C por 30 minutos (B) e com uma voltagem DC de 5 volts aplicada aos eletrodos tratados termicamente (C)..... 62
- Figura 34: Constante dielétrica e fator de dissipação para filme de LiNbO_3 de 5 camadas depositado sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizado a 600°C por 1 hora para medidas realizadas após a deposição do eletrodo (A), após um tratamento térmico dos eletrodos por 300°C por 30 minutos (B) e com uma voltagem DC de 5 volts aplicada aos eletrodos tratados termicamente (C). 63
- Figura 35: Constante dielétrica e fator de dissipação para filme de LiNbO_3 de 5 camadas depositado sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizado a 500°C por 1 hora. As medidas foram realizadas após a deposição do eletrodo (A), após um tratamento térmico dos eletrodos por 300°C por 30 minutos (B) e com uma voltagem DC de 5 volts aplicada aos eletrodos tratados termicamente (C)..... 64



LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidades de precursores utilizados na síntese de diferentes resinas para a preparação de filmes finos de KNbO_3 , NaNbO_3 e LiNbO_3	40
Tabela 2: Resumo das condições empregadas na síntese de filmes finos de KNbO_3 . A resina KN4 foi preparada tomando como fonte de íons de potássio o K_2CO_3 . A partir dessa resina foram preparados filmes com composição nominal (*), com um excesso de 50% em massa de K_2CO_3 . (**) e com um excesso de 100% em massa de K_2CO_3 (***).	44
Tabela 3: Resumo das condições empregadas na síntese de filmes finos de NaNbO_3 . As condições de cristalização omitem o tratamento térmico para a remoção de material orgânico a 400°C por 4 horas. Todas as amostras sofreram esse tratamento térmico.....	45
Tabela 4: Resumo das condições empregadas na síntese de filmes finos de LiNbO_3	46
Tabela 5: Resultados de <i>EDX</i> dos filmes finos de KNbO_3 das resinas dos Ensaios #1, #2 e #3 depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora. Os ensaios correspondem, respectivamente, ao estudo das resinas KN1, KN2 e KN3.....	47
Tabela 6: Resultados de <i>EDX</i> dos filmes de KNbO_3 (Ensaio #4) depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora.	48
Tabela 7: Parâmetros de rede a e c da fase romboédrica de filmes finos de LiNbO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a diferentes temperaturas.....	57
Tabela 8: Parâmetros microestruturais, obtidos com base nos resultados da Figura 31, de filmes finos de LiNbO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a diferentes temperaturas.	59



RESUMO

Neste trabalho foram preparados filmes finos de niobato de lítio (LiNbO_3), niobato de sódio (NaNbO_3) e niobato de potássio (KNbO_3), a partir de um método químico denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO). Os filmes foram depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ e cristalizados entre 400°C a 700°C . O principal objetivo foi obter filmes estequiométricos e sem a presença de fases secundárias. Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia de Força Atômica (AFM) e espectroscopia de impedância. A maior dificuldade no controle estequiométrico foi encontrada nos filmes finos de KNbO_3 . Como consequência, verificou-se a cristalização da fase KNbO_3 em coexistência com outros óxidos. Por outro lado, filmes finos de NaNbO_3 e LiNbO_3 foram obtidos com relativo sucesso. Os filmes finos de NaNbO_3 apresentaram fases secundárias, porém os melhores resultados foram obtidos para os filmes finos de LiNbO_3 . Esses filmes apresentaram a cristalização da fase LiNbO_3 sem a presença de fases secundárias, homogeneidade, grãos bem definidos em uma microestrutura densa e constante dielétrica comparável aos valores reportados na literatura.



ABSTRACT

In this work, lithium niobate (LiNbO_3), sodium niobate (NaNbO_3) and potassium niobate (KNbO_3) thin films were prepared from a chemical method called Precursor Oxide Method (MPO). The films were deposited on $\text{Si}(100)$ and $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ substrates and crystallized between 400°C and 700°C . The main objective was to get stoichiometric films without the presence of secondary phases. The films were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM) techniques and spectroscopy of impedance. The biggest difficulty in the stoichiometric control was found in the KNbO_3 thin films. As consequence, it was verified crystallization of the KNbO_3 in coexistence with other oxides. On the other hand, fine films of NaNbO_3 and LiNbO_3 were obtained with relative success. The NaNbO_3 thin films had presented secondary phases, however the best ones resulted had been gotten for the LiNbO_3 thin films. These films had presented the crystallization of the LiNbO_3 phase without the presence of secondary phases, good homogeneity, grains in a dense microstructure and constant dielectric comparable to the values reported in literature.

1. INTRODUÇÃO

Remonta do início do século XX a descoberta de um fenômeno dielétrico conhecido atualmente como ferroeletricidade [1]. Os primeiros estudos com materiais ferroelétricos datam de 1921 com o cristal Tartarato Tetra hidratado de Sódio e Potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como sal de Rochelle. Em 1935, com o cristal de Di-Hidrogênio Fosfato de Potássio (KH_2PO_4) e posteriormente em 1945, provavelmente um dos cristais ferroelétricos mais estudados, o Titanato de Bário (BaTiO_3). Na década seguinte, um grande número de materiais ferroelétricos foram descobertos [2]. Dessa forma, firmaram-se como representantes típicos dos ferroelétricos o BaTiO_3 , Titanato de Chumbo - PT (PbTiO_3), Titanato Zirconato de Chumbo - PZT ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$), Niobato de Lítio (LiNbO_3) e Niobato de Estrôncio e Bário - SBN ($(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$).

Recentemente nos últimos anos, considerável atenção tem sido devotada ao desenvolvimento de novos materiais na forma de filmes finos devido especialmente ao crescente e contínuo avanço da nanotecnologia. Assim sendo, materiais considerados clássicos também passaram a ser estudados sob novas perspectivas. Nas décadas de 60 e 70, os esforços dos pesquisadores estiveram voltados em grande parte ao desenvolvimento de circuitos de memória para computadores. As pesquisas foram conduzidas por vários grupos para a produção de dispositivos de memórias ferroelétricas não-voláteis envolvendo ferroelétricos-semicondutores. Em tais dispositivos um filme fino de material semicondutor é depositado sobre um cristal ou uma cerâmica ferroelétrica de tal forma a reter a informação binária de um sinal "0" ou "1" sem a necessidade da sustentação por parte de uma fonte externa. A partir da década de 80 as pesquisas nesta área procuraram combinar filmes finos ferroelétricos com o silício em circuitos integrados. Essa nova combinação mostrou-se mais eficiente em relação a combinação com cerâmicas ou cristais ferroelétricos.

Em meio à diversidade de aplicações baseadas em filmes finos, surgiram vários métodos de preparação com o objetivo de obter filmes finos de boa qualidade, homogeneidade, uniformidade, aliados ao baixo custo. A primeira composição de um material ferroelétrico depositado como filme fino foi o BaTiO_3 , depositado em um substrato por evaporação térmica [3]. Atualmente existem diferentes métodos estabelecidos para a deposição de filmes finos, entre os quais destacam-se os métodos químicos *Sol-Gel* [4] e Deposição Química de Vapor Metal-Orgânico (MOCVD) [4], e os métodos físicos *RF-Sputtering* [5] e Deposição por Laser Pulsado (PLD) [6].



Embora vários métodos de deposição de filmes finos estejam estabelecidos, principalmente sob o ponto de vista da indústria, permanece como assunto de interesse contínuo a pesquisa e o desenvolvimento de métodos alternativos. Cada método de preparação possui uma característica particular em relação aos demais e são empregados de acordo com as necessidades específicas de cada grupo de pesquisa. Sob essa perspectiva, foi desenvolvido recentemente um método químico alternativo, denominado em um primeiro momento como Método dos Precursores Óxidos (MPO), para a síntese de filmes finos ferroelétricos. Esse método foi inicialmente aplicado com sucesso na síntese de filmes finos de PZT [7,8] e alternativamente também utilizado na produção de filmes finos de Titanato de Bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) [9], cujas propriedades ferroelétricas foram estudadas posteriormente [10]. O método mostrou-se ainda viável quanto à incorporação de dopantes, como o Lantânio, no PZT para formar o PLZT ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_z)_{1-x/4}\text{O}_3$) [11]. Pequenas modificações introduzidas no método permitiram ainda a síntese de filmes finos de SBN [12,13,14]. Os filmes finos obtidos por este método apresentaram boa qualidade, homogeneidade e bom controle da estequiometria. Aos poucos o método firma-se como uma boa alternativa para a produção de filmes finos, sobretudo pelas facilidades que oferece na síntese. Atualmente há expectativas de que o método seja também aplicado a outros materiais na produção de filmes finos e com isso se consolide como uma boa alternativa para a síntese de novos materiais. Portanto, o presente trabalho tem por objetivo estudar em detalhes e as variantes relacionadas à síntese de filmes finos ferroelétricos de Niobato de Potássio (KNbO_3), Niobato de Sódio (NaNbO_3) e Niobato de Lítio (LiNbO_3) a partir do MPO.

2. MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Materiais ferroelétricos são aqueles que exibem uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo [15], no entanto a característica essencial de um material ferroelétrico não é o fato de ele ter uma polarização espontânea, mas sim, o fato de que esta polarização pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico [1]. A ferroeletricidade em geral desaparece acima de uma determinada temperatura denominada de Temperatura de Curie (T_c) que é a temperatura de transição do estado ferroelétrico para o estado paraelétrico.

O nível estrutural atômico é a base para compreender as várias propriedades físicas dos materiais [16]. Podemos encontrar materiais ferroelétricos nas seguintes estruturas: *perovskitas* como PT, PZT, PLZT [7,8,11], *corundum* como LiNbO_3 [17], *tungstênio-bronze*



como SBN [18] e *aurivillius* como o titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) [19,20]. Sendo assim destacamos dois tipos de estrutura: a *perovskita* e a *corundum* modificada.

2.1. ESTRUTURAS CRISTALINAS

2.1.1. A estrutura *perovskita*

A estrutura *perovskita* é bastante importante para compreensão da ferroeletricidade em certos materiais; ela é baseada em uma estrutura CFC com corpo centrado, que pode ser representada genericamente por ABO_3 . *Perovskitas* podem ser da seguinte estequiometria $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$, como no KNbO_3 e NaNbO_3 ou estequiometria $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$ como no BaTiO_3 e PbZrO_3 , ou estequiometria $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ como no LaGaO_3 e LaAlO_3 . Misturas de composições também são possíveis como $\text{A}(\text{B}_{1/3}^{+2}\text{B}_{2/3}^{+5})\text{O}_3$ ou $\text{A}^{+2}(\text{B}_{1/3}^{+3}\text{B}_{2/3}^{+5})\text{O}_3$, por exemplo $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ [1, 15, 16]. Os cátions A que são íons grandes e ocupam os vértices do cubo, o cátion B que é um íon pequeno e se localiza no centro da estrutura, enquanto que os oxigênios localizam-se no centro das faces formando em relação ao íon central um octaedro, como exemplo o titanato de bário (BaTiO_3) [21]. No exemplo os íons bário (Ba^{+2}) localizam-se nos vértices, o íon titânio (Ti^{4+}) situa-se na posição central do cubo e os íons oxigênio localizam-se no centro das faces da cela conforme ilustra a Figura 1 [16].

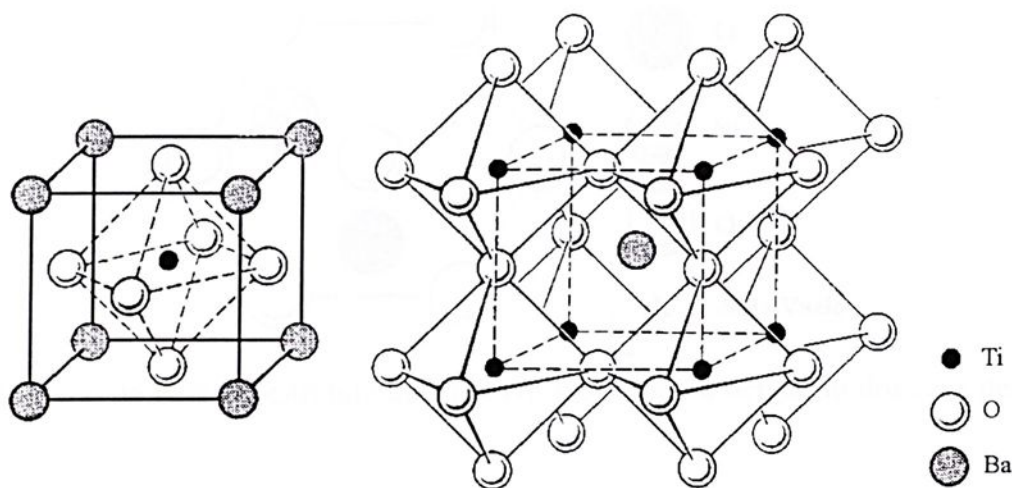


Figura 1: Posição dos íons de BaTiO_3 formando uma estrutura cúbica *perovskita* [16].

Na família *perovskita* incluem-se não apenas os compostos que apresentam a estrutura ideal, mas também todos os compostos com estrutura derivada da ideal por pequenas distorções da rede ou por omissão de alguns átomos. Os compostos que se apresentam na

forma ABO_3 são óxidos duplos, porém não são os únicos que apresentarem tal estrutura, pois certos fluorídricos duplos, como fluoreto de manganês e potássio ($KMgF_3$) e fluoreto de zinco e potássio ($KZnF_3$) apresentam também estrutura *perovskita*, mas não exibem um comportamento ferroelétrico [1].

Muitos compostos com a estrutura *perovskita* são a base de capacitores cerâmicos, particularmente onde se requer circuitos de miniaturização com a máxima capacitância por unidade de volume [16], também são a base para grandes aplicações da eletrônica, eletro-ótica e eletromecânica.

2.1.2. A estrutura *Corundum*

A estrutura *corundum* é baseada em uma estrutura HCP, que pode ser representada genericamente por M_2O_3 como, por exemplo, Alumina (Al_2O_3), Óxido de Ferro (Fe_2O_3), e Óxido de Cromo (Cr_2O_3) [16]. O $LiNbO_3$ é uma estrutura *corundum* modificada, sintetizada pelo homem e que não existe na natureza. O plano da base da estrutura hexagonal é ocupada em números iguais de íons de Li e Nb, como ilustra a Figura 2. O Li e o Nb alternam em planos ao longo do eixo c de forma que os cátions não ocupem imediatamente os sítios adjacentes, ficando um espaço vazio a cada par de camadas [16,22,23], conforme ilustra a Figura 3.

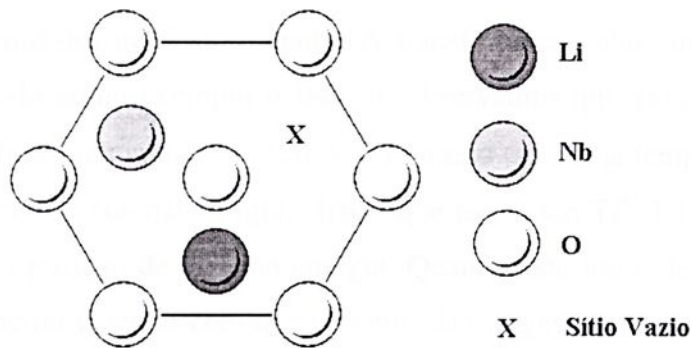


Figura 2: Plano da base da estrutura do $LiNbO_3$, mostrando a ocupação dos íons de Li e Nb [16].

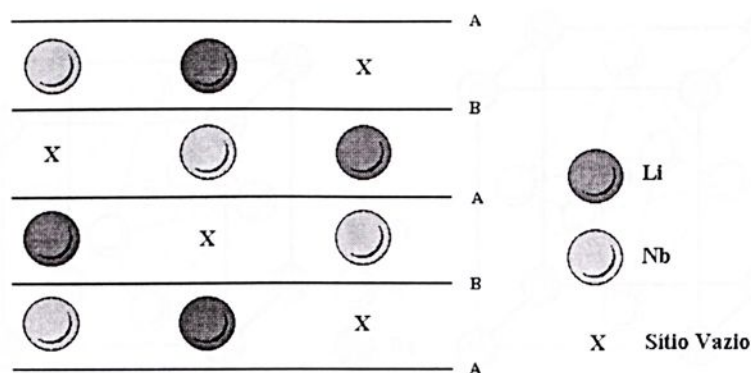


Figura 3: Secção paralela ao eixo c , mostrando a distribuição dos pares na estrutura ao longo do eixo, as linhas A e B são fileiras de oxigênio [16].

A estrutura apresenta birrefringência e por causa disto o LiNbO_3 é um forte candidato a dispositivo eletro-óptico. O LiNbO_3 é um material que apresenta propriedades piezoelétrica, piroelétrica e fotoelástica.

Em todas as estruturas a propriedade de maior interesse é a existência de um dipolo elétrico permanente possibilitando a junção entre o campo elétrico aplicado e as propriedades dielétricas, mecânicas ou ópticas do cristal.

2.2. HISTERESE FERROELÉTRICA

Muitos compostos *perovskita* cristalizam-se em diferentes formas de simetria devido a elementares transformações de deslocamento. A transformação mais importante é a cúbica para tetragonal, usando como exemplo o BaTiO_3 observamos que ele apresenta uma forma cúbica para temperaturas acima da $T_c \approx 120^\circ\text{C}$ - Figura 4 (a) - e na temperatura abaixo da T_c apresenta uma estrutura tetragonal - Figura 4(b) - que tem o íon Ti^{4+} localizado no centro da estrutura, ocupando a posição de mínima energia. Quando este íon é deslocado do centro, a estrutura perde a simetria fazendo com que o centro das cargas positivas não coincida com o centro das cargas negativas [21] passando a existir um momento de dipolo.

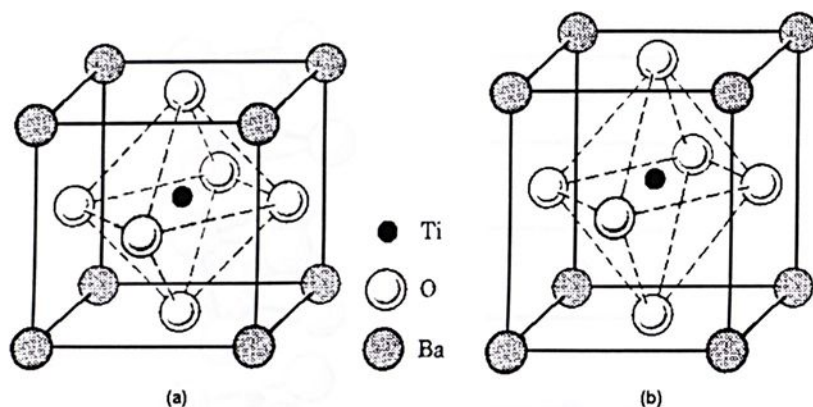


Figura 4: Estrutura *perovskita* do BaTiO₃ que apresenta a forma cúbica a alta temperatura (a), e na temperatura ambiente a forma tetragonal (b).

Na estrutura *corundum* do LiNbO₃ a formação dos dipolos se dá por meio do deslocamento dos cátions na direção do eixo *c* [22]. Para temperatura abaixo da T_c as forças elásticas do cristal movem os íons Li e Nb resultando em uma nova posição em relação ao octaedro formado pelos íons de oxigênio. A separação das cargas resulta em uma polarização espontânea conforme ilustra a Figura 5, acima da T_c os íons se deslocam de forma que a polarização resultante é igual a zero como ilustra a Figura 6. O LiNbO₃ pertence a classe de materiais ferroelétricos em que a ferroeletricidade aparece devido ao deslocamento de íons, similar, o BaTiO₃, LiTaO₃.

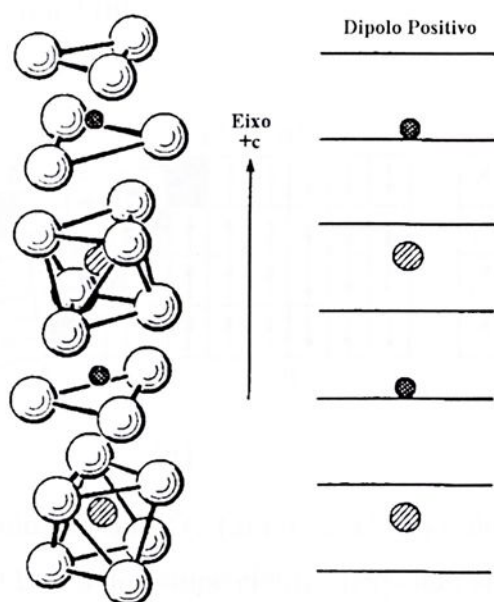


Figura 5: Posição dos átomos de Lítio e Nióbio na fase ferroelétrica [22].

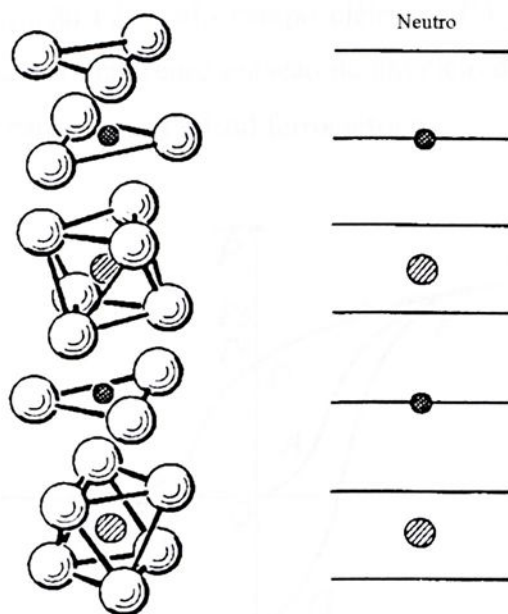


Figura 6: Posição dos átomos de Lítio e Nióbio na fase paraelétrica [22].

O alinhamento espontâneo dos dipolos de muitas celas unitárias resulta na formação de uma entidade microestrutural denominada domínio ferroelétrico [16]. Inicialmente estes domínios estão ordenados aleatoriamente na estrutura. Na Figura 7 (a) temos representado domínios de 90° ($A-A'$) e 180° ($B-B'$) para o BaTiO_3 . A intersecção entre os domínios forma o que chamamos de parede de domínios. Aplicando-se um campo elétrico perpendicular ($B-B'$) podemos orientar os domínios ferroelétricos (polarizar) em uma única direção, neste caso gerando domínios de 45° Figura 7 (b).

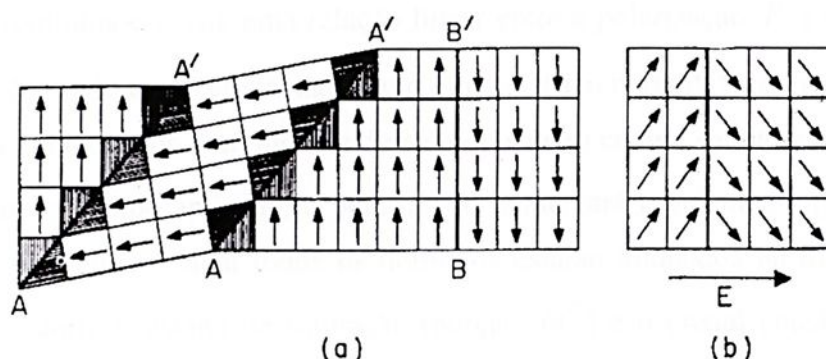


Figura 7: Barreiras de domínios no BaTiO_3 . (a) Em $A-A'$ temos domínios de 90° e em $B-B'$ temos domínios de 180° . (b) Efeito do campo elétrico perpendicular ao eixo polar gerando domínios de 45° [1].

alinhados na mesma direção e o cristal apresentará uma polarização chamada de polarização remanescente - P_r (ponto D).

Para se anular completamente a polarização em toda parte do cristal, basta aplicarmos um campo elétrico de direção oposta até atingirmos um determinado valor suficiente para anular a polarização (ponto E), que é chamado campo coercitivo (E_c). Aumentando-se ainda mais o campo elétrico podemos causar o completo alinhamento dos dipolos (porção $\overline{EF}$) invertendo-se a polarização. Invertendo-se novamente a direção do campo elétrico completa-se o ciclo ($\overline{FGC}$), nota-se que há uma repetição dos valores da P_r do valor do E_c . Sendo assim destacamos como pontos principais de um ciclo de histerese o valor da P_s e do E_c .

3. FILMES FINOS FERROELÉTRICOS

Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor. Nos últimos anos, considerável atenção tem sido devotada ao desenvolvimento de novos materiais na forma de filmes finos devido especialmente ao crescente e contínuo avanço da nanotecnologia [10,24,25]. Nas décadas de 60 e 70, os esforços dos pesquisadores estiveram voltados em grande parte ao desenvolvimento de circuitos de memória para computadores. As pesquisas foram conduzidas por vários grupos para a produção de dispositivos de memórias envolvendo ferroelétricos-semicondutores. Em tais dispositivos um filme fino de material semicondutor era depositado sobre um cristal ou uma cerâmica ferroelétrica de tal forma a reter a informação de um sinal "0" ou "1" sem a necessidade da sustentação por parte de uma fonte externa.

Na década seguinte as pesquisas na área procuraram combinar filmes finos ferroelétricos com o silício em circuitos integrados [26]. Essa nova combinação mostrou-se mais eficiente em relação à combinação com cerâmicas ou cristais ferroelétricos. A utilização de materiais na forma de filmes finos apresenta diversas vantagens tais como facilidade na integração, maior compactação, menor voltagem de operação, maior velocidade de operação e a possibilidade de fabricação de estruturas em vários níveis [17,26,27].

Por esses motivos diversos materiais estudados anteriormente na forma de cerâmicas passaram a ser desenvolvidos na forma de filmes finos. Desde então, um grande número de materiais ferroelétricos com propriedades diversificadas vem sendo sintetizados e estudados. Filmes finos apresentam uma infinidade de aplicações tecnológicas dentre elas, citamos: dispositivos eletrocromáticos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, gravadores e leitores magneto-ópticos [28].

3.1. ESTRUTURA DOS FILMES FINOS

Normalmente os filmes finos formados por mais de um componente têm uma tendência de se conformar de forma policristalina com os grãos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos depende das condições da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. Grãos maiores geralmente estão associados a temperaturas maiores de processamento. A rugosidade de um filme fino está relacionada com o tamanho dos grãos. A densidade de um filme fino pode dar informações sobre sua estrutura física; densidades menores que a da substância bruta indicam porosidade.

3.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.2.1. Aderência dos filmes finos

A aderência depende bastante dos procedimentos de limpeza e da rugosidade do substrato. Uma certa rugosidade pode aumentar a aderência (maior área de contato). Rugosidade excessiva, no entanto pode gerar defeitos de cobertura prejudicando a adesão. A aderência pode ser qualitativamente verificada colando-se uma fita adesiva sobre a superfície. Ao se remover a fita o filme fino deve permanecer sobre o substrato.

3.2.2. Tensão nos filmes finos

A tensão interna de um filme fino pode ser de compressão ou de expansão. Filmes finos com tensões de compressão tendem a expandir paralelamente à superfície do substrato. Em casos extremos podem formar protuberâncias na superfície. Filmes finos com tensões de expansão tendem a se contrair paralelamente ao substrato, podendo apresentar fissuras ao exceder seu coeficiente de elasticidade.

A tensão total de um filme fino resulta da soma de três tensões: *tensão térmica* que resulta dos diferentes coeficientes de expansão do filme fino e do substrato; *tensão externa* que pode provir, por exemplo, de um outro filme fino depositado e a *tensão intrínseca* que está relacionada com a estrutura do filme fino e, portanto é fortemente dependente de parâmetros como temperatura de deposição, espessura e tipo de substrato.

4. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS

Em meio a diversidade de trabalhos em filmes finos, surgiram métodos de deposição diversificados com o objetivo de se obter filmes de melhor qualidade aliados ao baixo custo. A primeira composição de material ferroelétrico depositado na forma de um filme fino foi o titanato de bário (BaTiO_3), depositado em um substrato por evaporação térmica [29].



Normalmente as propriedades de um material na forma de filmes finos diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma de cristal devido à influência da superfície. Por outro lado as propriedades dos filmes finos são altamente dependentes dos processos de deposição. A tecnologia de fabricação de filmes finos pode ser didaticamente subdividida em dois grupos fundamentais [5,29,30,31]: (i) *métodos físicos*, que incluem *Thermal Evaporation*, *Laser Ablation*, *Pulsed Laser Deposition* (PLD), *RF-Sputtering*, entre outros, e (ii) *métodos químicos*, que incluem *Spray Pyrolysis*, *Chemical Vapor Deposition* (CVD), *Sol-Gel*, entre outros. Dentre estes métodos destacamos como método físico o *RF-Sputtering* e como método químico o *Sol-Gel*.

4.1. O MÉTODO RF-SPUTTERING

Sputtering designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia [32]. O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte [5], colocados em oposição à superfície bombardeada. As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo são normalmente íons de Argônio e são gerados por um plasma de descarga luminosa. A descarga luminosa é produzida pela aplicação de um campo elétrico DC (com tensão em torno de 1.5 kV) entre dois eletrodos (o alvo negativo, cátodo, e o suporte da amostra positivo, ânodo) dispostos em oposição dentro de uma câmara. O espaçamento entre os eletrodos é da ordem de 15cm. O Argônio é colocado na câmara com pressão inicial de aproximadamente 1torr.

Quando o material do alvo é um dielétrico (portanto não condutor) é necessário utilizar um campo de RF para manter a descarga. Isto se deve ao fato do dielétrico ficar carregado positivamente durante a descarga DC, diminuindo a diferença de tensão entre o cátodo e o ânodo até um determinado valor abaixo do qual a descarga não mais se processa. Processo está esquematicamente ilustrado na Figura 9.

Neste processo o alvo a ser depositado é fabricado no formato de um disco cerâmico podendo ser constituído de um único elemento ou de óxidos complexos. Esta técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais, como por exemplo: Alumínio, ligas de Alumínio, Platina, Ouro, Titânio, Tungstênio, ligas de Tungstênio, Molibdênio, Silício e Óxido de Silício. Na Figura 10 está ilustrado, como exemplo, um alvo composto de chumbo, zircônio e titânio para deposição de filmes finos de PZT. Um sistema de *Sputtering* pode conter ainda um ou mais alvos, podendo ser utilizado separado ou simultaneamente.



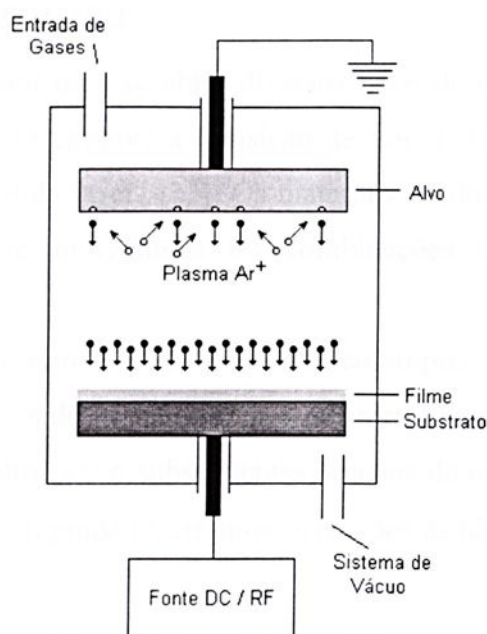


Figura 9: Processo de deposição de filme fino por *Sputtering* [5].

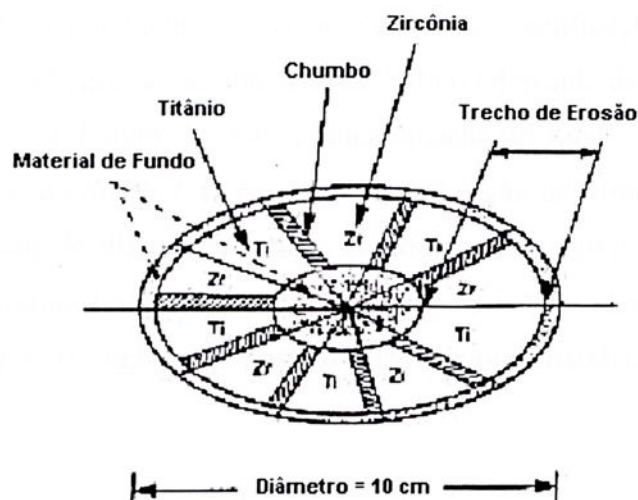


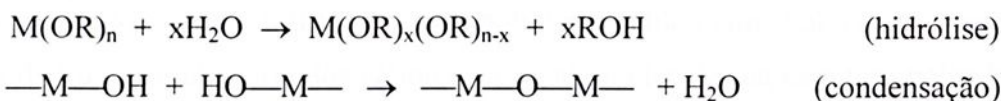
Figura 10: Exemplo de alvo utilizado para deposição de filmes finos de PZT por *RF Sputtering* [5].

O processo de deposição por *RF-Sputtering* oferece vantagens, tais como: deposição uniforme sobre grandes áreas; um controle preciso da espessura do filme fino e permite a deposição de multi-camadas. Em contra partida, o método apresenta desvantagens como: elevado custo do equipamento; taxa de deposição baixa para alguns materiais; outros degradam pelo bombardeamento de alta energia; poderá ocorrer a incorporação de impurezas ao filme fino depositado, além de um difícil controle da estequiometria do filme fino.

4.2. O MÉTODO SOL-GEL

É um processo versátil para se obter diversos tipos de materiais cerâmicos e vidros. Em geral, o processo *Sol-Gel* envolve a transição de um sistema líquido "Sol" (suspensão coloidal) em uma fase de sólida "Gel" [33]. Os materiais usados na preparação do "Sol" são sais metálicos normalmente inorgânicos ou combinações de metais orgânicos como alcoóxidos metálicos.

Em um típico processo *Sol-Gel*, utilizando-se como precursores alcoóxidos metálicos, com fórmula geral $M(OR)_n$, onde M representa o íon metálico e o R o grupo álcool, ocorre uma série de reações de hidrólises e subseqüentes reações de condensação para se obter as ligações $-M-O-M-$, em seguida mostramos as reações de hidrólise e condensação [33].



Removendo-se parcialmente a água ocorre a "gelificação" formando o que denominados de "Gel". O sucesso na obtenção do *Sol-Gel* depende das reações de hidrólise e de condensação [34]. Na Figura 11 está esquematizado de modo a evidenciar as etapas específicas de obtenção do *Sol-Gel*. O processo de deposição de filmes finos utilizando-se o *Sol-Gel* pode se realizar de diferentes formas como rotação (*spin-coating*), mergulho (*dip-coating*) e *spray*. O produto final, o filme fino, é obtido após tratamentos térmicos adequados para a remoção de materiais orgânicos e posteriormente para a cristalização da fase desejada.

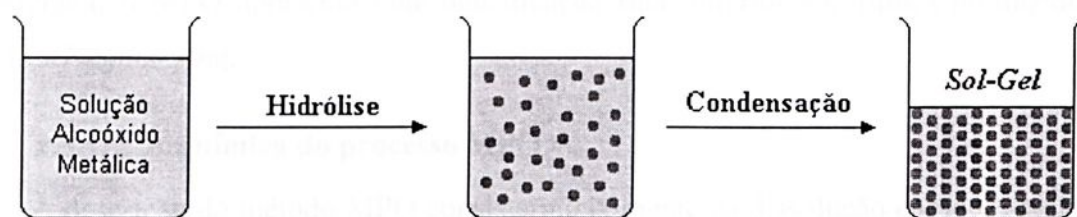


Figura 11: Ilustração esquemática das várias etapas do processo *Sol-Gel*.

O processo de deposição por *Sol-Gel* apresenta vantagens tais como: uma deposição uniforme sobre grandes áreas; controle da espessura pelo número de camadas depositadas; deposição de multi-camadas; facilidade no controle da estequiometria e homogeneidade. As desvantagens são: produz filmes finos de qualidade inferior ao do RF-Sputtering, os precursores são caros e a durabilidade da solução é pequena.

4.3. O MÉTODO DOS PRECURSORES ÓXIDOS (MPO)

Cada método de obtenção de filmes finos possui uma característica particular em relação aos demais e são empregados de acordo com as necessidades específicas de determinada pesquisa. No entanto, pesquisadores das diversas áreas do conhecimento buscam alternativas para o desenvolvimento de um método mais simples e de baixo custo, para a deposição de filmes finos de boa qualidade, homogeneidade e de fácil controle estequiométrico.

Recentemente, um método químico, denominado inicialmente Método dos Precursores Óxidos (MPO), foi desenvolvido com sucesso para a síntese de filmes finos ferroelétricos [7,8,25]. O MPO é um método simples e de baixo custo que envolve a obtenção de uma resina polimérica que tenha agregado em sua estrutura íons metálicos utilizados na síntese final dos materiais desejados. Dessa forma, a resina polimérica atua como um veículo portador que garante a distribuição aleatória dos cátions em escala molecular na estrutura polimérica [35]. Este método é um processo derivado do Método Pechini [36], popularizado pelo Prof. H. Anderson (Universidade de Missouri-Rolla), quem originalmente aplicou o mesmo para fabricar pós de perovskita para eletrodo magnetohidrodinâmico de alta temperatura em 1970. Erer e Anderson [36] reportaram também a utilização com sucesso do método em outros diferentes componentes de óxidos mistos incluindo o BaTiO_3 .

O processo MPO apresenta vantagens sobre os métodos industriais estabelecidos tais como: deposição uniforme sobre grandes áreas, controle da espessura pelo número de camadas depositadas, deposição de multi-camadas, facilidade no controle da estequiometria, homogeneidade, precursores baratos e a estabilidade da resina superior a do *Sol-Gel*. Como desvantagem o MPO apresenta uma densificação final inferior aos filmes produzidos pelo método *RF-Sputtering*.

4.3.1. A química do processo MPO

A descrição do método MPO consiste inicialmente na dissolução em meio aquoso dos materiais precursores, óxidos, carbonatos, hidróxidos ou nitratos, obtendo assim uma solução de íons [36]. Completada a dissolução e homogeneização dos precursores, resultando em uma solução transparente, é então adicionado o Ácido Cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para que ocorra a formação dos *quelatos* (veja a Figura 12), sob agitação e aquecimento entre 50°C e 80°C. Para que ocorra a polimerização é adicionado à mistura Etileno Glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) a uma temperatura que varia entre 90°C e 120°C. Neste estágio, ocorre uma reação de condensação com a corrente formação de água que pode ser usada no controle da viscosidade da solução a partir

do controle da evaporação [36]. Finalmente, à temperatura ambiente, obtém-se a resina polimérica desejada. Uma representação esquemática da reação química deste processo é representada na Figura 12.

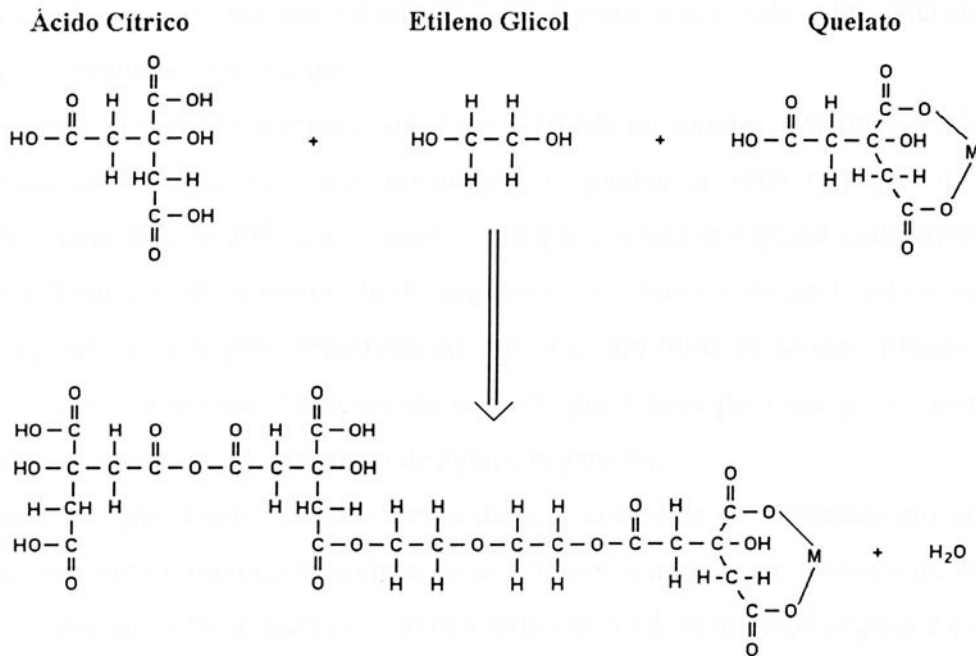


Figura 12: Química do processo Pechini, no qual se baseia o Método dos Precursores Óxidos, onde o M se refere aos cátions metálicos [36].

A obtenção da resina polimérica contendo os íons metálicos constitui a etapa inicial do método MPO. A etapa seguinte consiste em depositar a resina em um substrato e cristalizar a fase desejada.

4.3.2. Deposição dos filmes a partir da resina polimérica

Os filmes finos são obtidos pela deposição da resina polimérica em substratos, removendo-se adequadamente os compostos orgânicos (calcinação) e tratando-se termicamente os compostos inorgânicos. Através deste método podemos depositar várias camadas para a obtenção de filmes finos com espessura desejada. Os filmes podem ser depositados de diferentes formas, a saber: por *spin-coating* (rotação), *dip-coating* (mergulho) e *spray* (pulverização).

Para a obtenção dos filmes utilizou-se a técnica de deposição por *spin-coating* (Headway Research, Inc modelo PWM32-PS-R790), que consiste em gotejar uma porção da resina sobre o substrato e submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar

homogeneamente a mesma sobre o substrato. Neste trabalho, os filmes foram depositados adotando as seguintes etapas:

Primeira etapa: Fixa-se o substrato na base do *spinner* e faz-se uma limpeza prévia gotejando-se álcool isopropílico, fazendo-se o substrato girar a 4000 rpm por 40 segundos.

Segunda etapa: O substrato é removido do *spinner* e colocado sobre uma chapa quente a 300°C por 5 minutos para secagem.

Terceira etapa: Novamente o substrato é levado ao *spinner*. Espalha-se sobre ele uma fina camada de resina e aciona-se novamente o *spinner* a 4000 rpm por 40 segundos, acelerando a uma taxa de 300 rpm/segundo, para que a resina se espalhe uniformemente sobre o substrato. Transcorrido o tempo de 40 segundos, o *spinner* é desacelerado a uma taxa de 300 rpm/segundo até completa imobilização. Ao final, um filme de resina é obtido. Este filme é então colocado sobre uma chapa quente a 300°C por 1 hora para que possa acontecer cura do filme fino com uma prévia remoção de água e orgânicos.

Quarta etapa: Transcorrida o tempo de cura coloca-se os substratos em um forno de resistência com uma rampa de aquecimento de 5°C por minuto e um patamar de 400°C por 4 horas e resfriamento natural, para promover a remoção total do material orgânico e obter neste estágio um filme fino.

Quinta etapa: Repete-se novamente a terceira e quarta etapas para obter filmes com a espessura desejada.

Sexta etapa: A etapa final consiste na cristalização final da fase desejada. Neste trabalho, os filmes foram tipicamente cristalizados a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C por 1 hora.

A Figura 13 ilustra o fluxograma completo do processo de obtenção dos filmes obtidos neste trabalho a partir do MPO. Como diferentes materiais foram preparados, diferentes precursores foram utilizados. Nesta figura o quadro “precursor polimérico” refere-se a resina polimérica usada para a deposição dos filmes. O controle da viscosidade da resina é promovido pela remoção ou adição de água à resina polimérica.



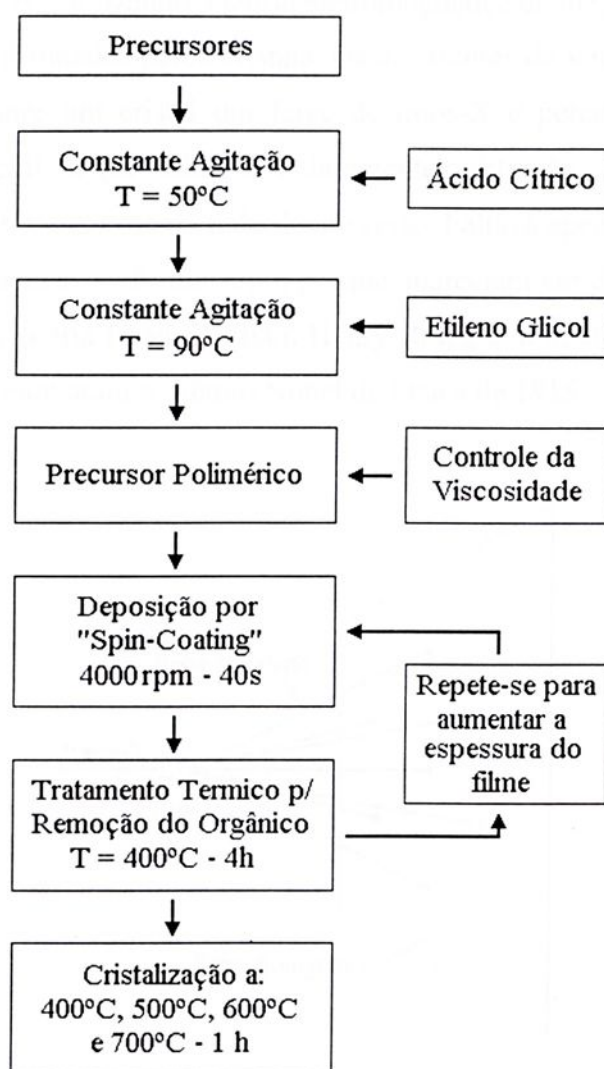


Figura 13: Fluxograma representativo do processo de obtenção de filmes finos pelo MPO.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

Nesse trabalho utilizamos as técnicas de: Difração de Raios-X (*XRD*), Análise por Energia Dispersiva de Raios-X (*EDX*), Microscopia de Força Atômica (*AFM*) e Dispersão Dielétrica para caracterizar nossas amostras.

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (*XRD*)

Os raios-X foram descobertos em 1895 por Roentgen na Universidade de Wurzburg na Alemanha. Embora sua natureza não fosse ainda bem conhecida (daí o nome raios-X), eles foram, devido à sua alta penetração, quase que imediatamente utilizados para estudar estruturas internas dos objetos opacos (radiografia) [37].

Em 1912 von Laue, utilizando a teoria eletromagnética da luz, previu teoricamente que os raios-X podiam ser difratados pelos cristais. Os assistentes de von Laue, W. Friedrich e P. Knipping incidiram sobre um cristal um feixe de raios-X e perceberam o surgimento de manchas na placa fotográfica que indicavam claramente a difração, como ilustra a Figura 14. Do ponto de vista experimental estava tudo dando certo. Faltava apenas achar uma teoria para explicar como essas manchas se formavam e porque apareciam em direções bem específicas. Quem desenvolveu essa teoria foram William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, pai e filho. Por esse trabalho ganharam o prêmio Nobel de Física de 1915.

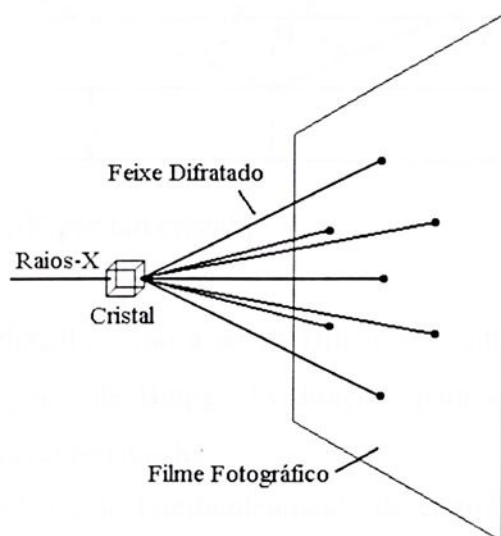


Figura 14: Feixe de raios-X incidindo sobre um cristal, resultando em impressões no filme fotográfico mostrando a difração do feixe.

A Figura 15 ilustra um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda λ , incidindo em um ângulo θ sobre um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

Um feixe de raios-X com uma dada frequência incidindo sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios-X para todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e destrutivas em outras.

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra, percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo

plano de átomos percorre uma distância $PO + PQ$ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin \theta$$

onde $n = 1, 2, 3, 4...$

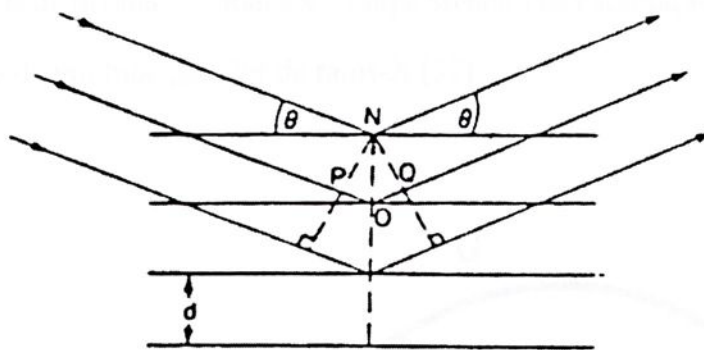


Figura 15: Difração de raios-X por um cristal [37].

Esta equação é conhecida como a lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. As direções para as quais ocorre difração são determinadas pela geometria do reticulado.

Os raios-X são obtidos pelo bombardeamento de elétrons acelerados sobre um alvo metálico em uma ampola a vácuo (Figura 16), o espectro de raios-X gerado é contínuo, contendo uma gama de comprimentos de onda.

Para a análise de filmes finos utiliza-se uma técnica de difração de raios-X denominado método de difração por reflexão assimétrica (incidência rasante) onde utiliza-se um goniômetro de Guinier (Figura 17) - desenvolvido por André Guinier em 1939 - que consiste de uma câmara focalizante (goniômetro - G) de raio rF_2 colocada depois de um monocromador focalizante com raio de enfoque rF_1 . A amostra a ser analisada é posicionada tangente ao círculo do goniômetro. F é o ponto de focalização da radiação incidente difratada pelo monocromador. S é a fonte de raios-X. As intensidades das difrações da amostra são registradas através de um detector eletrônico.

O ângulo de incidência (α) do feixe de raios-X sobre a amostra pode assumir valores entre 0° e 10° , sendo que para cada valor de α é possível fazer uma varredura (θ) no intervalo entre 7° a 70° [38].

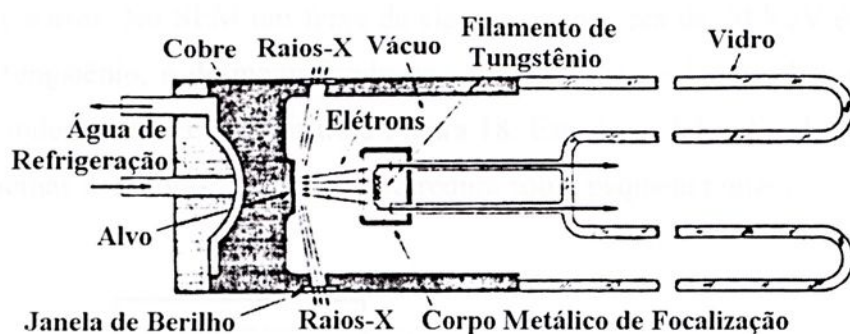


Figura 16: Esquema de um tubo gerador de raios-X [37].

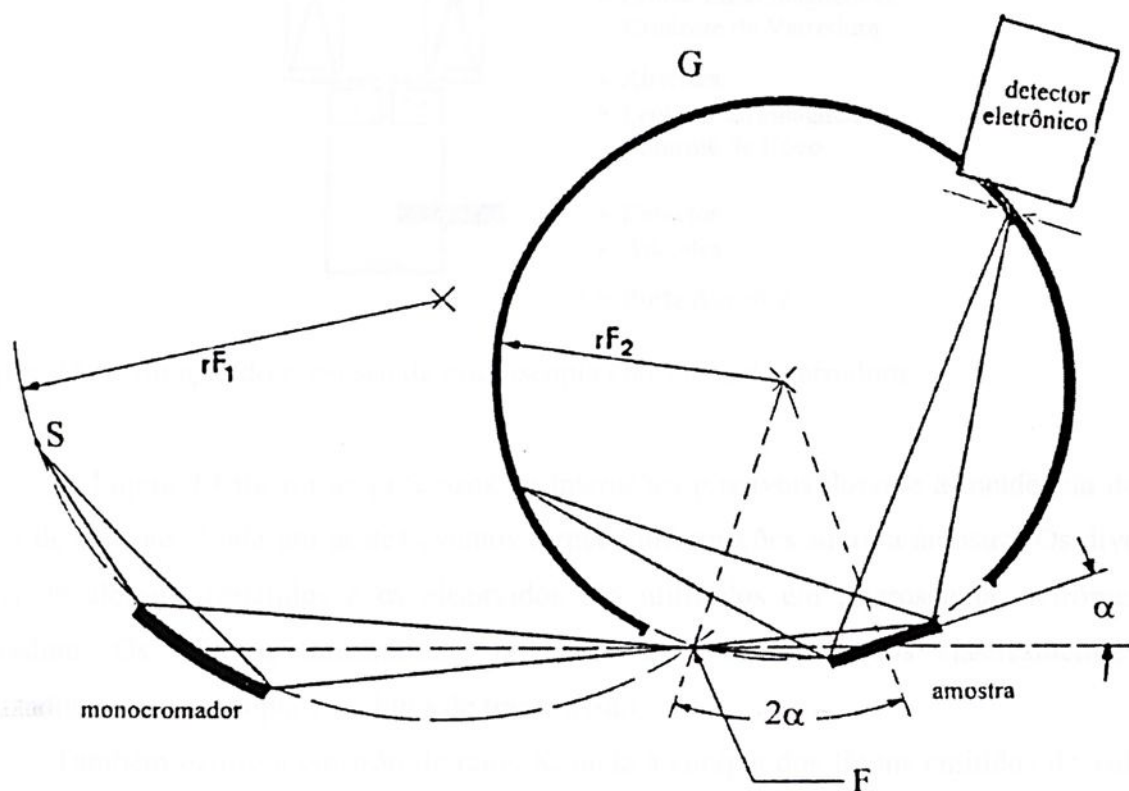


Figura 17: Esquema do Goniômetro de Guinier [38].

5.2. ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Os pioneiros conceituais da microscopia eletrônica de varredura foram von Ardenne, na Alemanha (1938) e Zworykin nos EUA (1943). A realização prática de um microscópio eletrônico de varredura (SEM) só veio muitos anos depois, através do trabalho do grupo de Oatley em Cambridge (1964).

Para a realização de uma microscopia de varredura, podemos utilizar, em princípio, qualquer interação entre um estímulo e a matéria, que resulte em uma resposta que podemos

captar por um sensor. No SEM um feixe de elétrons com cerca de 20 KeV é gerado por um filamento de tungstênio, e desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores como ilustra a Figura 18. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e mediante bobinas defletoras, fazem uma varredura sobre pequena região.

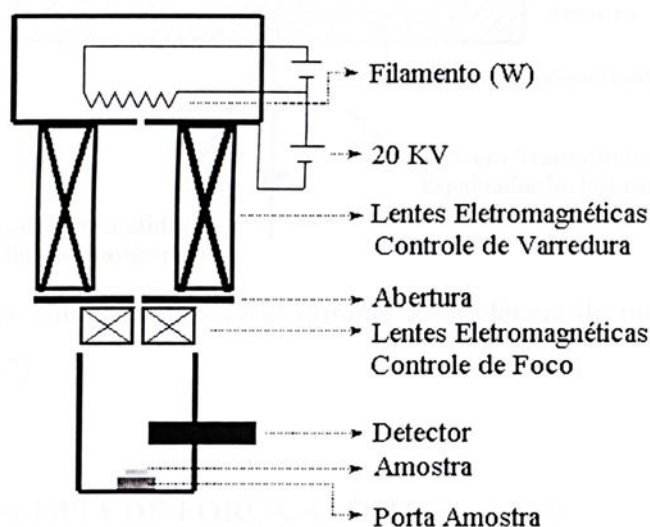


Figura 18: Ilustração do processo de microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 19 ilustra os processos de interações possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons. Cada um destes eventos fornece informações sobre a amostra. Os diversos tipos de elétrons refletidos e os absorvidos são utilizados em microscopia eletrônica de varredura. Os elétrons transmitidos, particularmente os espalhados elasticamente, são utilizados em microscopia eletrônica de transmissão.

Também ocorre a emissão de raios-X, onde a energia dos fótons emitidos do volume irradiado da amostra é proporcional ao número atômico o que nos possibilita, identificar e quantificar a composição química da amostra.

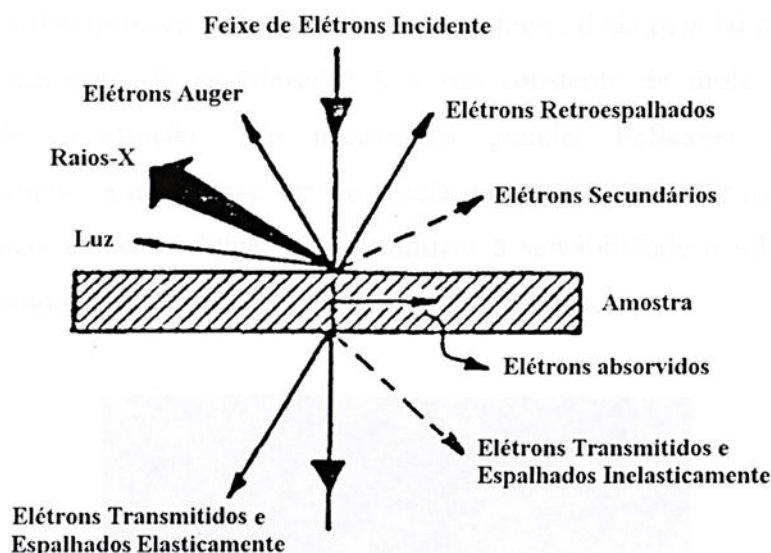


Figura 19: Processo de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida [37].

5.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A invenção do microscópio de força atômica vem dando uma contribuição significativa para a nanotecnologia. Sua operação é baseada em leis elementares da Física e conta com a moderna tecnologia de semicondutores. O princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica é na verdade muito simples e pode ser visualizado através da Figura 20.

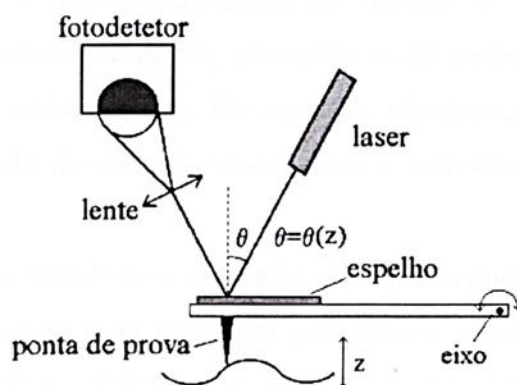


Figura 20: Ilustração do processo de microscopia de força atômica.

A ponta de prova é apoiada num suporte chamado *cantilever* que pode ter forma de V ou de haste, em geral retangular. Na Figura 21 vemos uma imagem de um microcantilever de SiO_2 em forma de V obtido por microscopia eletrônica [39]. A força que a amostra exerce

sobre a ponteira é determinada pela deflexão do *cantilever*, dada pela lei de Hooke, $F = -k.x$, sendo x o deslocamento do *cantilever* e k a sua constante de mola determinada pelas características de construção. São necessárias grandes deflexões para atingir alta sensibilidade. Portanto, a mola deve ser tão macia quanto possível. Por outro lado, é preciso uma alta frequência de ressonância para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas, especialmente quando se está fazendo a varredura.

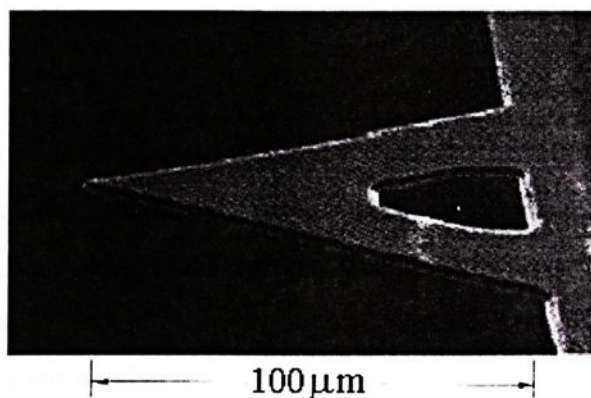


Figura 21: Micrografia de um *cantilever* de SiO_2 em forma de V obtido por microscopia eletrônica [39].

Globalmente, os modos de fazer imagens podem ser classificados em dois tipos - operação em contato ou em não-contato - dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho é operado na região atrativa, o método chama-se não-contato. Nesta região, o *cantilever* se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva chama-se contato e o *cantilever* se dobra, afastando-se da amostra. Na Figura 22 tem-se a deflexão do *cantilever* em ambos modos. No modo de não-contato ele é atraído pelas forças de van der Waals. No modo de contato, vê-se como a deflexão do *cantilever* é na direção oposta à da amostra.

Na parte superior do *cantilever* é colocado um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, a luz do laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector. A incidência do feixe de laser no fotodetector provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. Esta ddp depende da área iluminada pelo feixe de laser que por sua vez depende da altura da ponta de prova. A posição da ponta de prova varia no eixo z conforme o relevo da superfície em estudo e com isso a ddp gerada pelo fotodetector traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura x e y da amostra. Essa ddp gerada pelo

fotodetector é amplificada e enviada ao circuito interpretador que traduz os sinais em imagens.

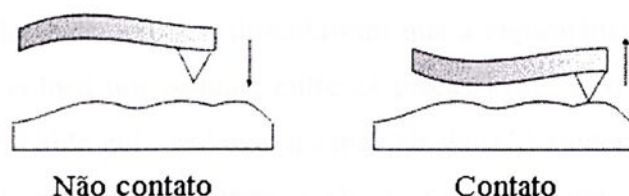


Figura 22: Deflexão do *cantilever* operando em não-contato e em contato.

Um microscópio de força atômica é capaz de medir deslocamentos menores do que 1 nanômetro (1 nm). Com esse tipo de microscopia pode-se estudar a topografia (Figura 23) e as propriedades mecânicas de superfícies tais como atrito, rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência mecânica. O conhecimento dessas propriedades é importante para o desenvolvimento tecnológico atual.

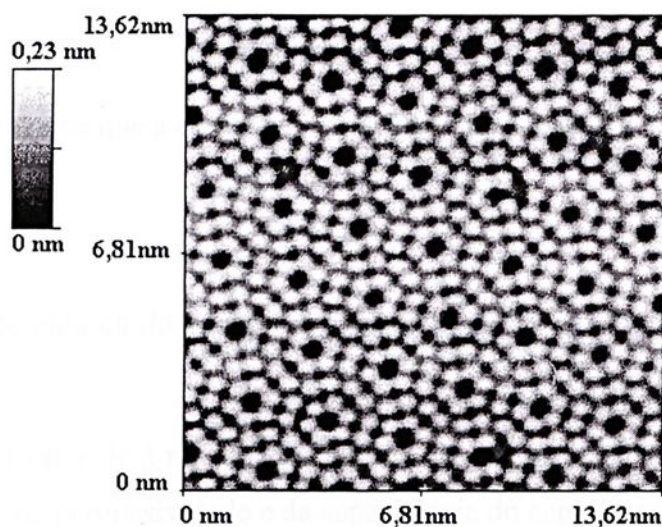


Figura 23: Disposição geométrica de átomos de um cristal de Si. Os diferentes tons representam as diferentes alturas.

No presente trabalho, a morfologia da superfície dos filmes foi observada pela técnica da microscopia de força atômica (*AFM*), usando um aparelho Discover Metrix 2010, em cooperação com o Grupo de Nanoscopia do CBPF, Rio de Janeiro. Os dados foram obtidos no modo não contato, e nas caracterizações foram usadas ponteiros de Ni_3S_4 ($k = 0,32 \text{ N.m}^{-1}$), onde k variou de 34 a 52 N.m^{-1} a uma frequência de 165 kHz.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA

Um material é denominado dielétrico ou isolante ideal quando não apresenta cargas livres, não permitindo a passagem de corrente elétrica. Cavendish, em 1773 e Michael Faraday, em 1837, independentemente descobriram que a capacitância de um capacitor (C_0) aumentava quando se coloca um isolante entre as placas [40]. Se o espaço entre as placas estiver totalmente preenchido pelo isolante, a capacitância (C_d) aumenta de um fator k que só depende da natureza do material dielétrico e não da forma ou tipo do capacitor. O fator k , característico do material dielétrico é denominado *constante dielétrica*:

$$C_d = kC_0. \quad (1)$$

A capacitância de um capacitor de placas planas e paralelas no vácuo é dada em função da área das placas (A) e do espaçamento (d) entre elas como mostra a equação abaixo [40]:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d}. \quad (2)$$

Aplicando esta equação na equação (1) tem-se:

$$\frac{\epsilon_d A}{d} = k \frac{\epsilon_0 A}{d}, \text{ e}$$

resolvendo a equação temos que a *constante dielétrica* pode ser definida como sendo:

$$k = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_0}, \quad (3)$$

onde a permissividade elétrica do vácuo é $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \frac{C^2}{N.m^2}$ e ϵ_d é a permissividade elétrica do dielétrico.

Substituindo o valor de k na equação (1) tem-se a capacitância do dielétrico dada em função das constantes de permissividade e da capacitância do capacitor no vácuo:

$$C_d = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_0} C_0. \quad (4)$$

Quando o capacitor é submetido a uma tensão alternada, cujo valor é dado por $V = V_0 \exp(i\omega t)$, este provoca uma reatância capacitiva e uma defasagem φ entre a corrente a tensão aplicada. Este comportamento pode ser descrito por um circuito equivalente formado por um capacitor em paralelo com um resistor (RC), sendo a carga elétrica nas placas do capacitor $q = C_d V$. Assim

$$q = \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_0} C_0 V = \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_0} q_0 \exp(i\omega t).$$

De forma genérica, a permissividade pode ser representada na forma complexa $\varepsilon_d = \varepsilon' - i\varepsilon''$ e desta forma a carga elétrica nas placas do capacitor, em um dado instante, será dada por:

$$q = \frac{(\varepsilon' - i\varepsilon'')}{\varepsilon_0} q_0 \exp(i\omega t).$$

A partir da equação anterior e usando-se as equações de Moivre, chega-se ao fator de dissipação que é dado por:

$$\tan\theta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}.$$

Levando-se em conta o circuito RC equivalente obtêm-se:

$$\varepsilon' = \frac{dC_d}{A\varepsilon_0} \text{ e } \varepsilon'' = \frac{d}{A\omega R\varepsilon_0}. \quad (5)$$

Os estudos por espectroscopia de impedância (caracterização dielétrica) foram realizados de um analisador de impedâncias HP4192A, em cooperação com o Prof. José Antonio Eiras do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, na faixa de frequências entre 100 Hz e 10 MHz. Para as caracterizações dielétricas foram depositados sobre os filmes finos cristalizados em substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) eletrodos circulares de ouro (0,5 mm de diâmetro) formando uma matriz 10 × 10. A platina do substrato constituirá o eletrodo inferior. Cada eletrodo será tratado como um capacitor real de placas planas e paralelas que pode ser representado adequadamente por um circuito RC equivalente de tal forma que possam ser utilizadas as expressões definidas na equação (5).

6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste tópico serão descritos os detalhes específicos referentes à obtenção dos filmes finos de LiNbO₃ (niobato de lítio), NaNbO₃ (niobato de sódio) e KNbO₃ (niobato de potássio), entre os quais incluem a limpeza dos substratos, a obtenção das resinas poliméricas precursoras e a preparação dos filmes.

6.1. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos são a base para se obter filmes finos de qualidade. Neste trabalho foram utilizados substratos de silício, nas configurações de Si(100) e Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100).



Um dos procedimentos mais importantes na obtenção de filmes finos é a limpeza do substrato. Se o substrato não estiver adequadamente limpo não será possível obter filmes de boa qualidade. Os procedimentos descritos a seguir foram adotados para o tratamento de todos os substratos utilizados neste trabalho. Didaticamente podemos dividir esses procedimentos em três etapas:

Primeira etapa: Os substratos foram inicialmente colocados em um becker contendo uma solução de detergente neutro e água deionizada a uma proporção 1:1 e aquecidos por aproximadamente 100°C durante um tempo de 30 minutos. Esse processo tem por objetivo remover resíduos orgânicos indesejáveis que inevitavelmente ficam impregnados no substrato devido ao manuseio.

Segunda etapa: O becker com os substratos foram colocados em um aparelho de ultra-som (ODONTOBRAS, modelo *Ultrasonic Cleaner T-14*) durante 12 minutos, para otimização do processo de limpeza. Esta etapa foi adotado somente para os substratos Si(100), uma vez que os substratos Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) seriam danificados nesse processo.

Terceira etapa: Os substratos foram retirados do ultra-som, enxaguados em água deionizada e colocados em uma solução de sulfocrômica por 1 minuto. Em seguida foram enxaguados com água deionizada e guardados em uma placa de *petry* com água deionizada para que ficassem protegidas das impurezas contidos no ar. Os substratos, nessas condições, estão prontos para serem utilizados na deposição dos filmes.

6.2. PREPARAÇÃO DAS RESINAS POLIMÉRICAS

Para obtenção das resinas destinadas à preparação de filmes finos de KNbO₃, NaNbO₃ e LiNbO₃, utilizou-se o MPO, cuja química do processo foi descrito anteriormente nas seções 4.3 e 4.3.1. Na preparação das diferentes resinas poliméricas, cujos dados individuais estão dispostos na Tabela 1, foram empregados os seguintes precursores:

- Nitrato de potássio, KNO₃ (Vetec, 99%)
- Carbonato de potássio, K₂CO₃ (Mallinckrodt Baker, 99,9%)
- Carbonato de sódio (Vetec, 99%)
- Carbonato de lítio (Vetec, 99%)
- Oxalato de nióbio, NH₄H₂NbOC₂O₄·3H₂O (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM, com 25% de Nb₂O₅)
- Ácido cítrico, H₃C₆H₅O₇ · H₂O (Mallinckrodt Baker, 99,9%)
- Etilenoglicol, C₂H₆O₂ (Mallinckrodt Baker, 99,9%)

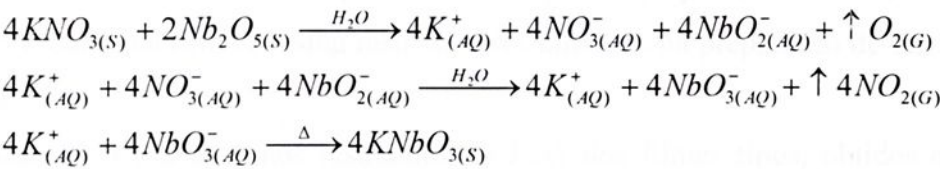
Tabela 1: Quantidades de precursores utilizados na síntese de diferentes resinas para a preparação de filmes finos de KNbO₃, NaNbO₃ e LiNbO₃.

Material esperado (filmes)	Código da amostra	Concentração de material na resina	Precursores utilizados na preparação das resinas						
			KNO ₃ (gramas)	K ₂ CO ₃ (gramas)	Na ₂ CO ₃ (gramas)	Li ₂ CO ₃ (gramas)	Nb ₂ O ₅ (gramas)	Ac. cítrico (gramas)	Etilenoglicol (ml)
KNbO ₃	KN1	3%	0,2808	-	-	-	1,2730	8,8410	7,3
	KN2	7%	0,3206	-	-	-	1,2730	3,3215	3,0
	KN3	5%	0,4090	-	-	-	1,2730	5,1952	4,3
	KN4	10%	-	0,1920	-	-	1,4767	2,4609	2,1
NaNbO ₃	NN1	9%	-	-	0,1617	-	1,6218	2,7647	2,3
LiNbO ₃	LN1	9%	-	-	-	0,1249	1,7979	2,7647	2,3

A Tabela 1 resume as quantidades dos precursores utilizados na síntese das diferentes resinas. Nesta tabela, o código da amostra está respectivamente representado por KN, (para o KNbO₃), NN (para o NaNbO₃) e LN (para o LiNbO₃). O número que segue o par de letras representa número do ensaio. As quantidades de precursores utilizadas estão associadas à linha do ensaio na tabela. Nas seções seguintes serão dados pormenores da síntese das resinas utilizadas.

6.2.1. Resina para a deposição de filmes finos de KNbO₃

A reação para a formação do composto KNbO₃, utilizando-se como precursores o nitrato de potássio (KNO₃) e o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), segue a equação abaixo:



No método utilizado neste trabalho para a síntese de filmes finos os íons são distribuídos ao longo de uma cadeia polimérica de tal modo que a formação da fase desejada ocorre após a queima do material orgânico e conseqüente liberação dos íons metálicos.

Na preparação das resinas de KNbO₃ utilizou-se vários ensaios com a finalidade de se obter filmes estequiométricos. As diferentes quantidades utilizadas nos diferentes ensaios foram resumidas na Tabela 1. A necessidade de se realizar diferentes ensaios com as resinas utilizadas na deposição de filmes finos de KNbO₃ deve-se ao fato de se ter constatado um desvio significativo na estequiometria final desses filmes, desvio observado na perda de potássio, e a conseqüente dificuldade na obtenção de filmes com uma única fase cristalina. Os

resultados e os detalhes que levaram a esse procedimento serão discutidos na seção 7.1. A seguir, serão reportados os procedimentos utilizados em cada ensaio destinados à correção da estequiometria dos filmes via correção na resina precursora.

Ensaio #1: Inicialmente as massas dos precursores foram calculadas nas proporções para que se obtenha uma massa de 0,5 gramas de KNbO_3 , conforme disposto na Tabela 1. A massa de 0,5 gramas representa 3% em comparação com a massa final da resina. A razão ácido cítrico/etilenoglicol empregada foi de 50/50.

Para a preparação da resina, os precursores foram inicialmente dissolvidos sob agitação em água deionizada aquecida em uma chapa quente a aproximadamente 50°C . A completa dissolução dos precursores foi observada após alguns minutos. Em seguida adicionou-se o ácido cítrico visando a formação dos quelatos. Após 30 minutos sob constante agitação a temperatura foi elevada para aproximadamente 90°C , onde se observou a eliminação de água e a densificação da solução. Decorrido esse tempo, adicionou-se etilenoglicol para promover a polimerização da mistura e manteve-se a solução sob aquecimento por aproximadamente 20 minutos. Ao final, o aquecimento foi desligado e a viscosidade da resina ajustada pela adição de água obtendo desta forma uma resina final com um volume total de aproximadamente 7 ml. Filmes para essa resina foram preparados e estudados por *XRD* e por *EDX*, como veremos na seção 7.

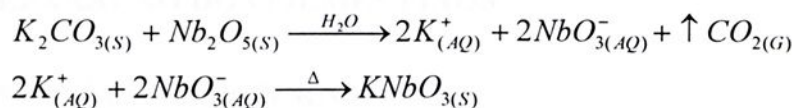
Ensaio #2: Para este ensaio foi recalculada a nova massa de KNO_3 , considerando o desvio na estequiometria constatado por meio de análises de *EDX*, oportunamente discutido na seção 7.1. A resina preparada neste ensaio apresentou um percentual de 7% de KNbO_3 em relação à massa total da resina. Os procedimentos para a preparação foram os mesmos aos descritos no ensaio anterior. A resina resultante foi utilizada na preparação de um novo filme para análise.

Ensaio #3: Com base nos resultados de *EDX* dos filmes finos, obtidos a partir das resinas provenientes dos ensaios #1 e #2, o ensaio #3 foi realizado novamente visando a correção da estequiometria dos filmes resultantes. Neste ensaio a concentração de KNbO_3 utilizada foi de 5%. A resina final para este ensaio também se apresentou estável e dessa forma um novo filme pode ser preparado.

Pelas análises de *EDX* dos filmes preparados a partir das resinas #1, #2 e #3, que serão apresentadas na seção 7.1, foi possível constatar, apesar das sucessivas correções, que a estequiometria dos filmes de KNbO_3 não pode ser ajustada convenientemente. Dessa forma não foi possível estabelecer um padrão de correção na estequiometria dos filmes finos.



Por acreditar que o problema do desvio estequiométrico pudesse estar relacionado com a higroscopicidade do KNO_3 , resolveu-se então substituir o KNO_3 pelo carbonato de potássio K_2CO_3 , pelo fato deste ser menos higroscópico. Neste caso, o KNbO_3 pode ser obtido pela seguinte reação:

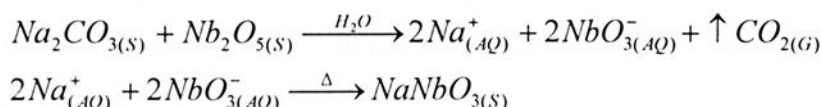


Sob essas considerações, um novo ensaio (ensaio #4) foi realizado visando a obtenção de filmes estequiométricos e que apresentassem somente a fase KNbO_3 .

Ensaio #4: Obedecendo-se ao mesmo procedimento realizado nos ensaios precedentes, calculou-se as massas dos precursores para uma massa de 0,5 gramas de KNbO_3 , porém com uma concentração de 9% em relação à massa do polímero (veja a Tabela 1). A resina final manteve-se estável e com a mesma foram preparados novos filmes. Cujos resultados serão discutidos na seção 7.

6.2.2. Resina para a deposição de filmes finos de NaNbO_3

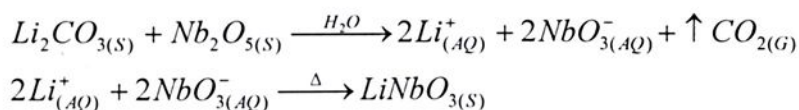
Na preparação das resinas para a síntese de filmes finos de NaNbO_3 utilizou-se procedimento análogo ao descrito na seção 6.2.1. A reação de formação do composto é descrita conforme ilustra a equação:



Seguindo os mesmos procedimentos descritos na seção anterior, uma resina com concentração de 9% foi preparada com os valores dispostos na Tabela 1. Com essa resina foram preparados filmes sob diferentes condições de cristalização, como será reportado adiante na seção 7.1.2.

6.2.3. Resina para a deposição de filmes finos de LiNbO_3

Ao preparar as resinas para a síntese de filmes finos de LiNbO_3 utilizou-se procedimento análogo aos descritos nas seções anteriores. A reação de formação do composto LiNbO_3 pode ser descrita pela equação abaixo:



Na preparação da resina precursora para a deposição de filmes finos de LiNbO_3 foram empregadas as quantidades dispostas na Tabela 1. A estabilidade dessa resina permitiu a deposição de vários filmes de LiNbO_3 , como será descrito na seção seguinte.

6.3. PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS

6.3.1. Síntese dos filmes de KNbO_3

Utilizando-se inicialmente a resina preparada no Ensaio #1 (seção 6.2.1), filmes de quatro camadas foram obtidos sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Os filmes foram cristalizados a 700°C por 1 hora. As condições de deposição para os filmes preparados por essa resina (KN1) foram resumidas na Tabela 2. A tabela, entretanto, omite o tratamento térmico dado aos filmes a 400°C por 4 horas para a remoção de material orgânico. Contudo, todos os filmes preparados neste trabalho foram submetidos a tratamentos térmicos para a remoção de material orgânico na deposição de múltiplas camadas. Como será reportado adiante, análises de *EDX* (Tabela 5) permitiram constatar um desvio na estequiometria do filmes final. Então dessa forma houve a necessidade de se preparar outra resina buscando a correção estequiométrica dos filmes.

Tomando a resina KN2 (Ensaio #2 na seção 6.2.1), filmes de 5 camadas foram depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 400°C por 4 horas e a 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora. O filme cristalizado a 700°C por 1 hora foi também submetido a análises por *EDX*, cujos resultados foram dispostos na Tabela 5.

Face ao resultado em desacordo com a correção estequiométrica realizada na resina anterior novos filmes foram preparados a partir da resina KN3 (Ensaio #3, seção 6.2.1). Filmes de 5 camadas foram depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a 400°C por 4 horas e a 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora. As condições aqui descritas foram resumidas na Tabela 2.



Tabela 2: Resumo das condições empregadas na síntese de filmes finos de KNbO_3 . A resina KN4 foi preparada tomando como fonte de íons de potássio o K_2CO_3 . A partir dessa resina foram preparados filmes com composição nominal (*), com um excesso de 50% em massa de K_2CO_3 . (**) e com um excesso de 100% em massa de K_2CO_3 (***).

Resinas utilizadas	Condição de cristalização	Nº de camadas	Tipo de substratos
KN1	700°C / 1 hora	4 camadas	Si(100)
	700°C / 1 hora	4 camadas	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)
KN2	400°C / 4 horas	5 camadas	Si(100)
	500°C / 1 hora		
	600°C / 1 hora		
	700°C / 1 hora		
KN3	400°C / 4 horas	5 camadas	Si(100)
	500°C / 1 hora		
	600°C / 1 hora		
	700°C / 1 hora		
	400°C / 4 horas	5 camadas	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)
	500°C / 1 hora		
	600°C / 1 hora		
	700°C / 1 hora		
KN4	700°C / 1 hora (*)	5 camadas	Si(100)
	700°C / 1 hora (**)		
	700°C / 1 hora (***)		

Considerando que as sucessivas correções na estequiometria da resina para a síntese de filmes finos de KNbO_3 , utilizando-se como fonte de potássio o KNO_3 , não tiveram sucesso, uma nova resina foi preparada a partir do precursor K_2CO_3 (resina KN4, Ensaio #4 na seção 6.2.1). Inicialmente foi preparado um filme de 5 camadas sobre Si(100), cristalizado a 700°C por 1 hora, cuja resina foi preparada para uma composição nominal de o potássio e o nióbio. Na Tabela 2 esse filme está evidenciado pelo símbolo (*). A partir dessa resina foram ainda preparados filmes com um excesso de 50% em massa de K_2CO_3 (**) e com um excesso de 100% em massa de K_2CO_3 (***), todos sob as mesmas condições de cristalização. O principal objetivo foi estudar a influência do excesso ou deficiência de potássio na cristalização desses

filmes em comparação com os filmes preparados a partir KNO_3 . Os filmes de KNbO_3 foram estudados utilizando-se as técnicas de *XRD* e *EDX*.

6.3.2. Síntese dos filmes de NaNbO_3

A síntese dos filmes de NaNbO_3 foi obtida a partir da resina NN1. Esses filmes foram depositados sobre substrato de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 400°C , por 4 horas, e 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora, conforme condições resumidas na Tabela 3. A cristalização desses filmes foi estudada utilizando-se a técnica de difração de raios-X.

Tabela 3: Resumo das condições empregadas na síntese de filmes finos de NaNbO_3 . As condições de cristalização omitem o tratamento térmico para a remoção de material orgânico a 400°C por 4 horas. Todas as amostras sofreram esse tratamento térmico.

Resina utilizada	Condição de cristalização	Nº de camadas	Tipo de substrato
NN1	400°C / 4 horas	5 camadas	$\text{Si}(100)$
	500°C / 1 hora		
	600°C / 1 hora		
	700°C / 1 hora		

6.3.3. Síntese dos filmes de LiNbO_3

Na preparação dos filmes finos de LiNbO_3 utilizou-se a resina LN1. A síntese desses filmes foi realizada a partir da deposição de 5 camadas sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Para tanto, os filmes foram cristalizados a 400°C por 4 horas, e 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora, conforme condições resumidas na Tabela 4.

Tabela 4: Resumo das condições empregadas na síntese de filmes finos de LiNbO_3 .

Resina utilizada	Condição de cristalização	Nº de camadas	Tipos de substratos
LN1	400°C / 4 horas	5 camadas	Si(100)
	500°C / 1 hora		
	600°C / 1 hora		
	700°C / 1 hora		
	400°C / 4 horas	5 camadas	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(100)
	500°C / 1 hora		
	600°C / 1 hora		
	700°C / 1 hora		

Os filmes de LiNbO_3 foram essencialmente caracterizados com recursos das técnicas de difração de raios-X, microscopia de força atômica e espectroscopia de impedância. A abrangência de técnicas de caracterizações utilizadas para estudar os filmes de LiNbO_3 se deve ao fato desse material ter apresentado um bom comportamento frente às condições de preparação, em comparação aos filmes de KNbO_3 e NaNbO_3 . Os resultados serão apresentados na seção seguinte.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta secção serão apresentados os resultados experimentais de caracterizações dos filmes finos de KNbO_3 , NaNbO_3 e LiNbO_3 , produzidos neste trabalho. Os filmes de KNbO_3 foram caracterizados pelas técnicas de *XRD* e *EDX*. Os filmes de NaNbO_3 foram estudados somente pela técnica de *XRD*. Por outro lado, os filmes de LiNbO_3 foram estudados utilizando-se as técnicas de *XRD*, *AFM* e espectroscopia de impedância.

7.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

7.1.1. Filmes finos de KNbO_3

A Tabela 5 apresenta os resultados de *EDX* dos filmes de KNbO_3 preparados a partir dos diferentes ensaios, utilizando-se como fonte de íons potássio o KNO_3 , visando a correção estequiométrica. Os filmes analisados foram depositados sobre Si(100) e cristalizados a 700°C por 1 hora.

Tabela 5: Resultados de *EDX* dos filmes finos de KNbO_3 das resinas dos Ensaio #1, #2 e #3 depositados sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora. Os ensaios correspondem, respectivamente, ao estudo das resinas KN1, KN2 e KN3.

Átomos analisados	Ensaio #1	Ensaio #2	Ensaio #3
Potássio (K)	35,8 %	41,0 %	38,9 %
Nióbio (Nb)	64,2 %	59,0 %	61,1 %

Para o filme preparado a partir da resina KN1 (Ensaio #1) constatou-se uma deficiência em torno de 14 % de potássio. A primeira tentativa de correção foi produzir uma resina com esse percentual em excesso. As quantidades envolvidas foram resumidas na Tabela 1 (Ensaio #2, resina KN2). Conforme apresentado na Tabela 5, mesmo com a suposta correção realizada ainda persistiu um desvio de aproximadamente 9 % na estequiometria do potássio. Uma nova correção foi realizada sobre a resina KN2, gerando o Ensaio #3. Observando a Tabela 5, verificou-se que, mesmo promovendo um segundo ajuste da estequiometria sobre o primeiro ajuste, o filme resultante ainda apresentou um desvio de aproximadamente 11 % de potássio.

Frente à dificuldade em controlar a estequiometria do KNbO_3 , supondo que o problema pudesse estar relacionado ao fato de ser o KNO_3 bastante higroscópico, optou-se por alterar o precursor utilizado como fonte de potássio. Dessa forma o KNO_3 foi substituído pelo carbonato de potássio (K_2CO_3) na preparação da resina KN4. A partir dessa resina foram feitos três filmes com 5 camadas depositadas sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora (veja a Tabela 2). O primeiro filme foi preparado contendo a resina a composição nominal esperada para a obtenção dos filmes de KNbO_3 , o segundo filme a partir de uma resina com excesso 50 % em massa de K_2CO_3 e o terceiro filme com um excesso de 100 % em massa de K_2CO_3 .

A Tabela 6 resume os resultados *EDX* obtidos para os filmes de KNbO_3 preparados a partir da resina KN4, tendo como fonte de íons potássio o K_2CO_3 . Esse resultado aponta ainda para uma deficiência em torno de 13 % de potássio no filme final, no filme preparado a partir da resina com a composição nominal de potássio e nióbio, uma deficiência em torno de 17 % na resina corrigida com um excesso de 50 % de K_2CO_3 . e ainda uma deficiência de 16 % de potássio no filme preparado a partir da resina corrigida com um excesso de 100 % de K_2CO_3 .

Tabela 6: Resultados de *EDX* dos filmes de KNbO_3 (Ensaio #4) depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora.

Átomos analisados	Valor nominal K_2CO_3	Excesso 50 % de K_2CO_3	Excesso 100 % de K_2CO_3
Potássio (K)	36,5 %	33,0 %	33,4 %
Nióbio (Nb)	63,5 %	67,0 %	66,6 %

Os resultados a partir do controle estequiométrico dos filmes de KNbO_3 sugerem que uma possível volatilização de potássio pode estar associada à síntese e que um controle mais efetivo na perda desse metal deva ser implementado. Os resultados aqui obtidos são aparentemente incoerentes com a correção estequiométrica implementada. Provavelmente a produção de filmes de KNbO_3 a partir do método MPO seja inviável, visto que a higroscopicidade do potássio pode ser o responsável por conduzir a resultados imprecisos. Como o método envolve a dissolução de íons metálicos em meio aquoso o problema, aparentemente associado a higroscopicidade, é de difícil solução.

Os filmes de KNbO_3 , embora tem apresentado um estreito problema associado ao controle da estequiometria, foram ainda investigados por *XRD*. A Figura 24 apresenta difratogramas de raios-X de filmes de KNbO_3 preparados a partir da resina KN1, depositados sobre $\text{Si}(100)$ e $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora. Nessa figura, os picos indexados pelo símbolo (O) referem-se à fase KNbO_3 (JCPDS 31-1058). Nota-se ainda que em ambos os filmes houve a formação do pentóxido de nióbio Nb_2O_5 (JCPDS 37-1468). A presença do Nb_2O_5 se explica pelo fato que o desvio estequiométrico leva a um desequilíbrio na formação da fase esperada de KNbO_3 e dessa forma o nióbio restante se arranja na forma do óxido observado.

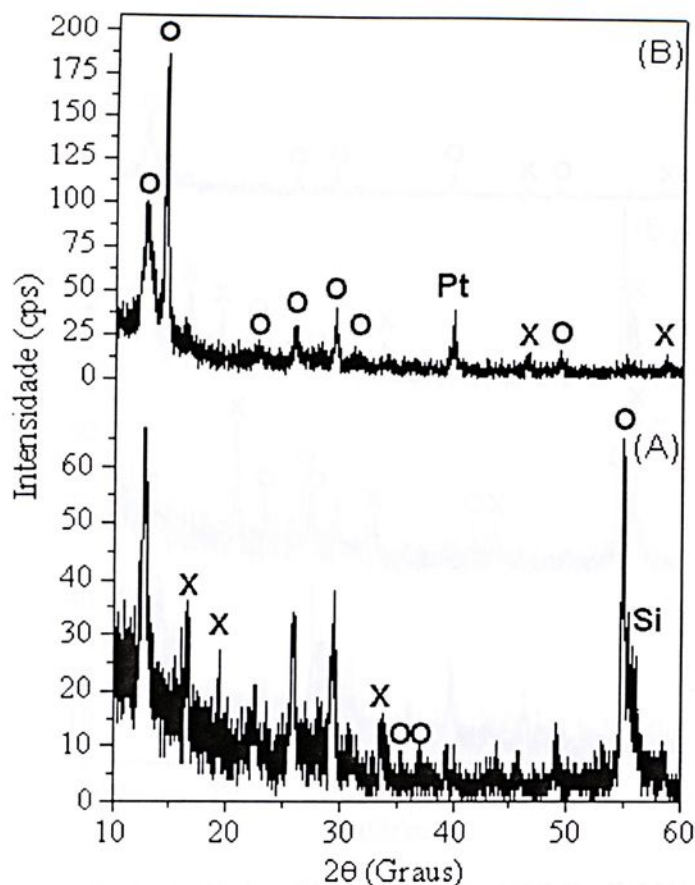


Figura 24: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 , obtidos a partir da resina KN1, depositados sobre substratos de Si(100) (A) e Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) (B). Os filmes aqui estudados foram cristalizados a 700°C por 1 hora. No diagrama, os símbolos (O) e (X) referem-se à presença das fases KNbO_3 e Nb_2O_5 , respectivamente.

A Figura 25 apresenta difratogramas de filmes preparados a partir da resina KN2 em função da temperatura de cristalização. Os filmes foram preparados com 5 camadas depositadas sobre Si(100) e cristalizadas a 400°C por 4 horas, 500°C, 600°C e 700°C por 1 hora. O difratograma do filme cristalizado a 400°C apresentou picos largos e sem boa definição, característica da presença de uma fase não-cristalina. Para o filme cristalizado a 500°C nota-se o início da formação da fase KNbO_3 em meio à presença de Nb_2O_5 . Para os filmes cristalizados a 600°C e 700°C observa-se uma mudança significativa nos picos de cristalização com a consolidação dos picos em torno de $2\theta = 12^\circ$ e 15° , esses podendo ser atribuídos ao KNbO_3 . Embora para o filme cristalizado a 700°C predomine a presença de picos associados ao KNbO_3 , em relação à presença de Nb_2O_5 , a indefinição dos mesmos no difratograma sugere a cristalização ruim do niobato de potássio nas temperaturas observadas.

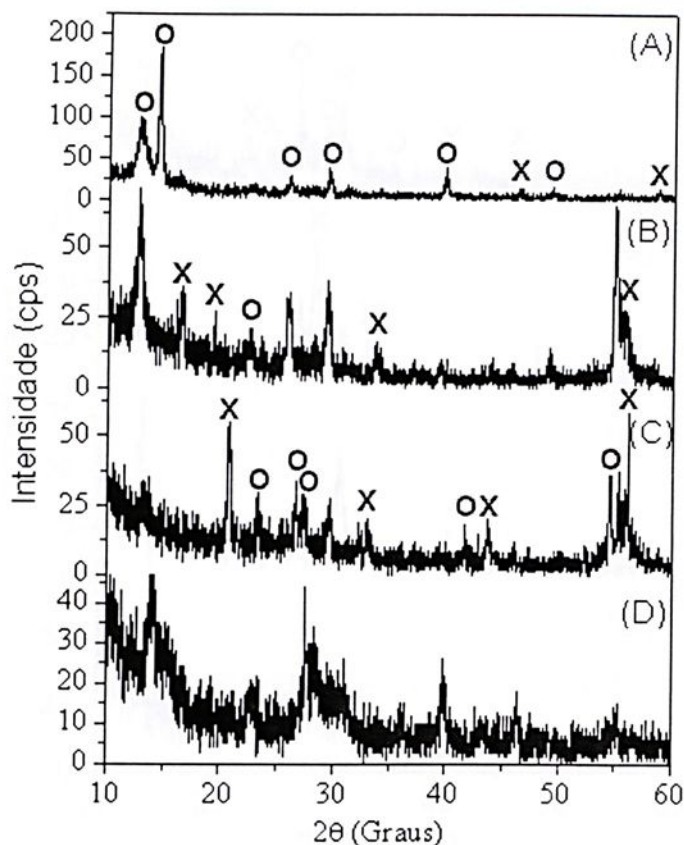


Figura 25: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 (KN2) com deposição de 5 camadas em substrato de Si(100) tratados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora, e a 400°C (D) por 4 horas. No gráfico há a formação das fases KNbO_3 (O) e Nb_2O_5 (X).

A Figura 26 apresenta difratogramas de raios-X para os filmes obtidos a partir da resina KN3, também em função da temperatura de cristalização sobre Si(100). Os detalhes referentes a preparação desse e dos demais filmes pode ser encontrada na Tabela 2. O que se verificou para esse conjunto de filmes foi uma similaridade muito grande com o padrão *XRD* obtidos para os filmes preparados anteriormente a partir da resina KN2. Nos difratogramas da Figura 26 pode-se observar também a coexistência das fases KNbO_3 e Nb_2O_5 , principalmente nos filmes cristalizados a 600°C e 700°C. Entretanto, no filme cristalizado a 400°C a banda larga em torno de $2\theta = 30^\circ$, indicando a presença de uma fase amorfa no filme, ao contrário do que observado no filme preparado a partir da resina KN2, sob as mesmas condições.

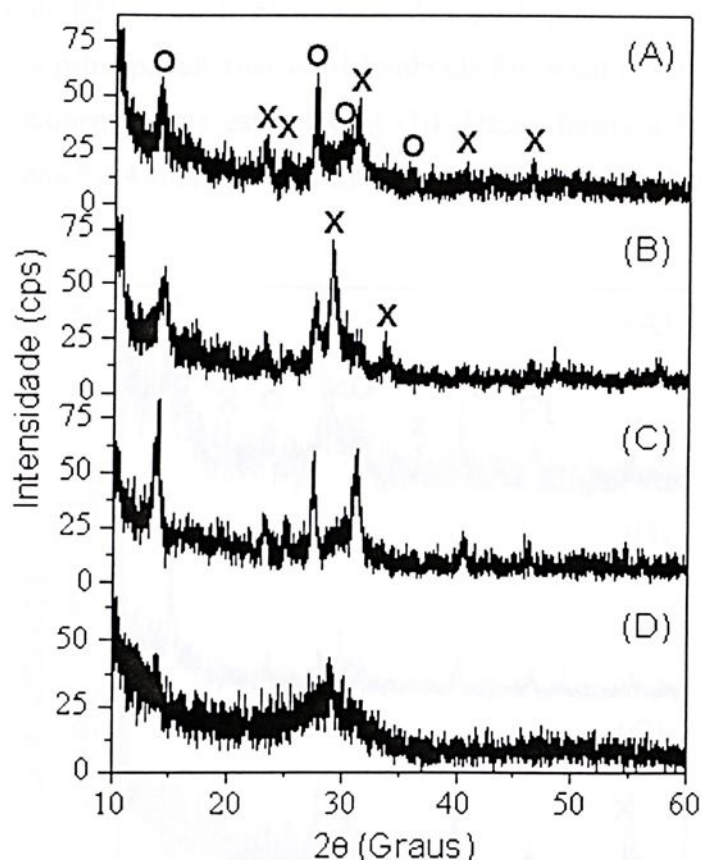


Figura 26: Difratoigramas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 (KN3) com deposição de 5 camadas em substrato de $\text{Si}(100)$ tratados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora, e a 400°C (D) por 4 horas. Pode-se observar a formação de 2 fases, sendo uma de KNbO_3 e outra de Nb_2O_5 . Cartas JCPDS (O) 31-1058 KNbO_3 , (X) 37-1468 Nb_2O_5 .

Os resultados para os filmes depositados a partir da resina KN3 sobre substratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a 400°C por 4 horas, e a 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora, são apresentados na Figura 27. Os resultados são essencialmente os mesmos daqueles apresentados na Figura 26, para os filmes depositados sobre $\text{Si}(100)$. Entretanto, os filmes depositados sobre $\text{Si}(100)$ apresentaram picos mais bem definidos do que aqueles obtidos para filmes cristalizados sobre $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, considerando as temperaturas de cristalização em 500°C , 600°C e 700°C . Neste caso também foi verificada a presença das fases KNbO_3 e Nb_2O_5 .

Frente aos resultados apresentados anteriormente para os filmes de KNbO_3 e considerando que todas as tentativas de correção da estequiometria não ofereceram bons resultados, foram apresentadas alternativas para o controle efetivo da estequiometria dos filmes considerando principalmente que o desvio observado pudesse estar associado ao

caráter higroscópico do KNO_3 , usado como fonte de íons de potássio a serem incorporados no polímero precursor. A principal alternativa vislumbrada foi trocar a fonte de íons potássio por um carbonato supostamente mais estável (K_2CO_3). Dessa forma a troca do precursor foi implementada e a resina KN4 foi preparada com as composições descritas na Tabela 1.

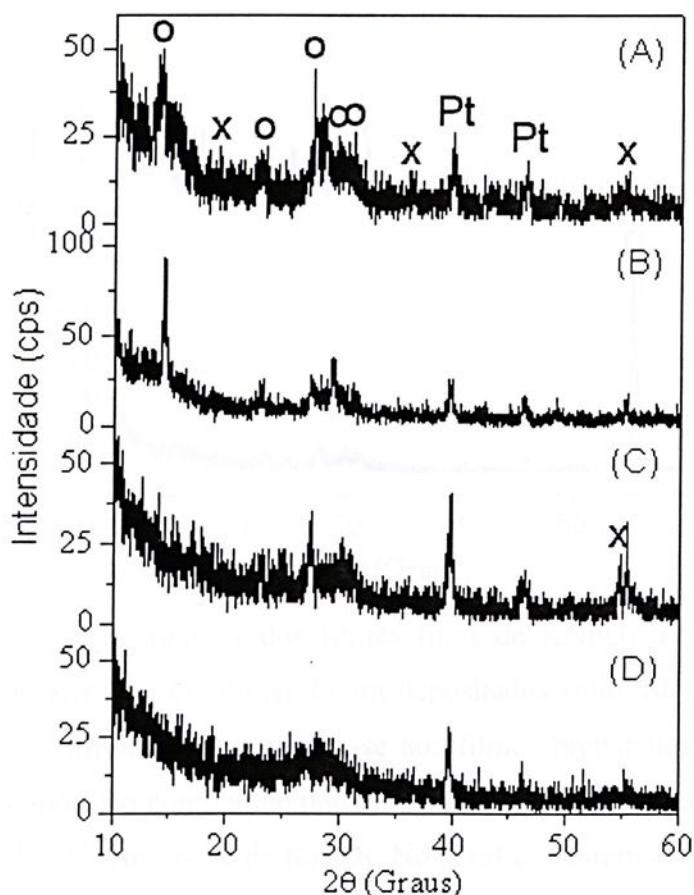


Figura 27: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 (KN3) com deposição de 5 camadas em substrato de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a 400°C por 4 horas, e a 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora. No gráfico foram observadas as fases KNbO_3 (O) e Nb_2O_5 (X).

A resina KN4 foi preparada sob três condições distintas. A primeira resina foi preparada considerando o cálculo nominal dos íons metálicos. Na segunda resina foi colocado um acréscimo de 50% em massa de K_2CO_3 , e na terceira resina um excedente de 100% em massa de K_2CO_3 . O principal objetivo com esse procedimento foi avaliar o comportamento da cristalização desses filmes frente ao possível responsável pelo desvio na estequiometria dos filmes. Sob essas condições foram depositados três filmes, de 5 camadas cada um, sobre substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora. Estes filmes foram também submetidos a estudos por *XRD*.

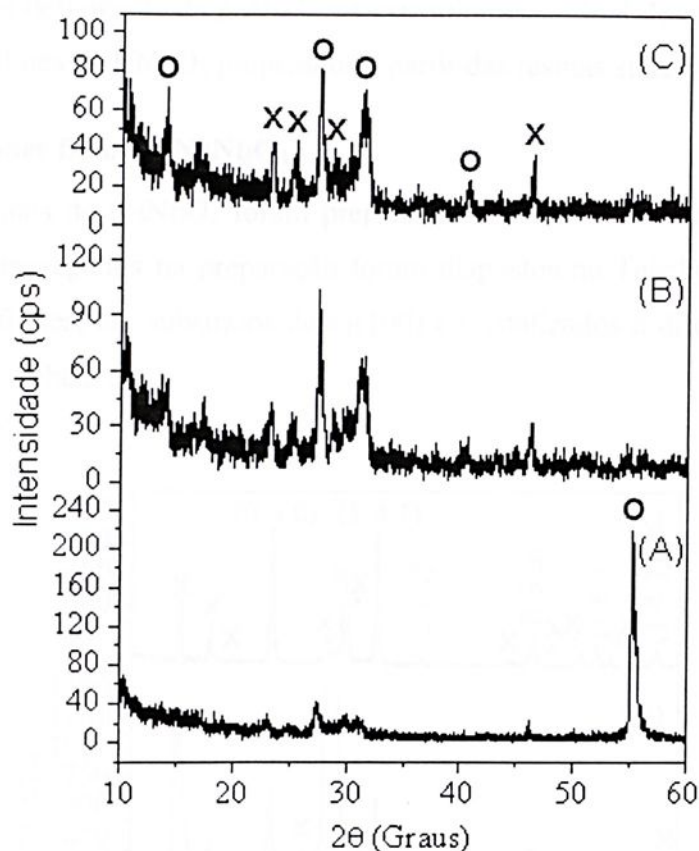


Figura 28: Difratomogramas de raios-X dos filmes finos de KNbO_3 a partir da resina KN4 (preparada a partir do K_2CO_3). Os filmes foram depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C por 1 hora. Os difratogramas referem-se aos filmes preparados a partir das resinas preparadas com a composição nominal de potássio e nióbio (A), com um excesso de 50% (B) e um excesso de 100% (C) em massa de K_2CO_3 . Nos gráficos foram observadas as presenças das fases KNbO_3 (O) e Nb_2O_5 (X).

A Figura 28 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos dos filmes de KNbO_3 preparados a partir das diferentes condições de preparação da resina KN4. Para a resina preparada com a composição nominal de íons metálicos (Figura 28-A) observa-se a presença de dois picos intensos em $2\theta = 27,4^\circ$ e $55,3^\circ$. Esses picos foram atribuídos a fase KNbO_3 (JCPDS 31-1058). Também no mesmo difratograma foi observada a presença do óxido Nb_2O_5 . Nos difratogramas da Figura 28-B e Figura 28-C o pico em torno de $2\theta = 55,3^\circ$ decresce e o pico em torno $2\theta = 27,4^\circ$ passa a ser o mais intenso, porém reforça também a presença dos picos associados ao pentóxido de nióbio Nb_2O_5 . Nesses filmes não foram realizados estudos por EDX. Provavelmente a coexistência das fases KNbO_3 e Nb_2O_5 está

associada também à deficiência de potássio na estequiometria final dos filmes, analogamente ao observado nos filmes de KNbO_3 preparados a partir das resinas sintetizadas com KNO_3 .

7.1.2. Filmes finos de NaNbO_3

Os filmes finos de NaNbO_3 foram preparados tendo como referência a resina NN1, cujos parâmetros empregados na preparação foram dispostos na Tabela 1. As condições de preparação desses filmes, em substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a diferentes temperaturas, foram resumidas na Tabela 3.

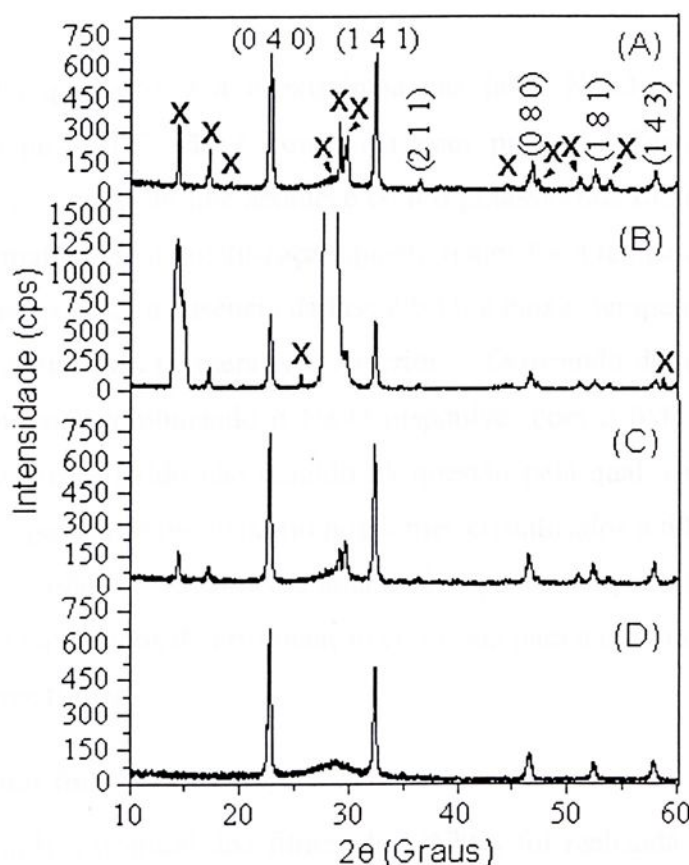


Figura 29: Difrátogramas de raios-X dos filmes finos de NaNbO_3 (NN1) com deposição de 5 camadas em substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora, e a 400°C (D) por 4 horas. Nos difratogramas foram observadas as presenças das fases NaNbO_3 (hkl) e Nb_2O_5 (X).

A Figura 29 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos a partir dos filmes de NaNbO_3 preparados a partir da resina NN1, depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 400°C por 4 horas, e a 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora. Nessa figura observa-se claramente um

aumento da qualidade da cristalização desses filmes em relação aos filmes de KNbO_3 , baseando-se na presença de picos intensos e bem definidos nos difratogramas.

Considerando a Figura 29, foi possível perceber que o filme cristalizado a 400°C apresentou a cristalização da fase NaNbO_3 (JCPDS 33-1270), caracterizado pela presença dos picos (040), (141), (080), (181) e (143), que estão bem definidos no difratograma. Nota-se ainda, a presença de uma banda larga em torno de $2\theta = 29^\circ$, que é uma característica da presença de um material amorfo. À medida que a temperatura de cristalização aumenta essa banda se define em dois picos em torno $2\theta = 28,3^\circ$ e $29,2^\circ$. O pico em $28,3^\circ$ atinge um máximo para o filme cristalizado a 600°C . Esse pico e os demais continuam as famílias de planos do Nb_2O_5 .

A razão pela qual ocorre a coexistência das fases Nb_2O_5 e NaNbO_3 nos filmes cristalizados acima de 400°C não é conhecida com precisão. Considerando que ocorra volatilização do sódio similar ao que acontece com o potássio nos filmes finos de KNbO_3 , é razoável supor que maior será a volatilização quanto maior for a temperatura de cristalização. Dessa forma, pode-se explicar a ausência da fase Nb_2O_5 a baixas temperaturas de cristalização (400°C) e o aparecimento nas temperaturas superiores. Ocorrendo deficiência do alcalino, a fase NaNbO_3 se formará, combinando o Na_2O disponível com o óxido Nb_2O_5 , enquanto o óxido remanescente será o óxido não reagido. A questão pela qual a intensidade dos picos associados ao Nb_2O_5 passa por um máximo nos filmes cristalizados a 600°C ainda permanece sem a devida compreensão. Provavelmente uma análise posterior quanto a estequiometria dos filmes a diferentes temperaturas de cristalização contribua para a compreensão do mecanismo de cristalização nesses filmes.

7.1.3. Filmes finos de LiNbO_3

A caracterização estrutural dos filmes de LiNbO_3 foi realizada com base nos filmes depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a temperaturas a 400°C por 4 horas, e a 500°C , 600°C e 700°C por 1 hora, preparados a partir da resina LN1. Os difratogramas de raios-X desses filmes são apresentados na Figura 30. Os picos indexados pelos planos (khl) referem-se a fase LiNbO_3 .

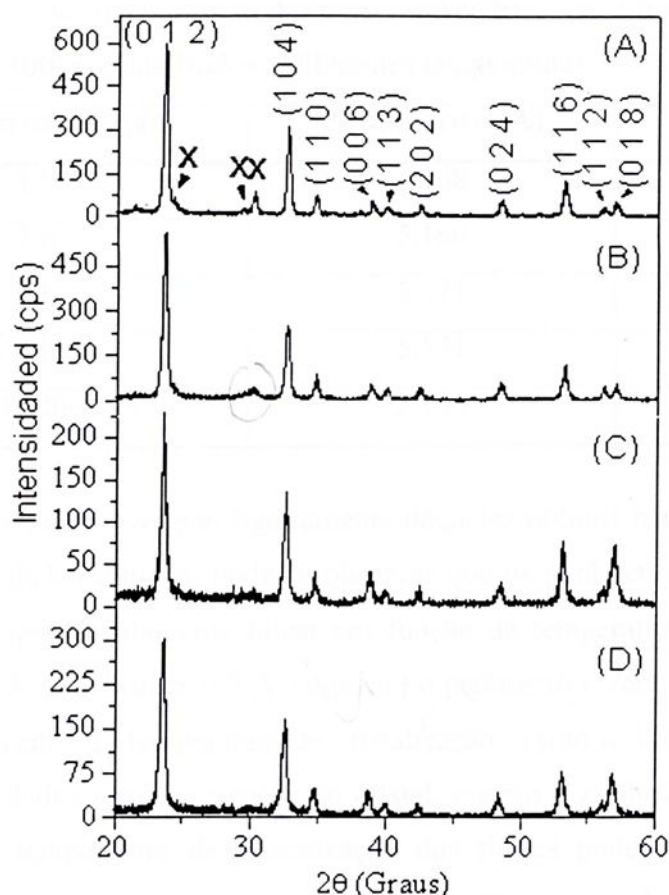


Figura 30: Difrátogramas de raios-X dos filmes finos de LiNbO_3 (LN1) com deposição de 5 camadas em substrato de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a 700°C (A), 600°C (B) e 500°C (C) por 1 hora, e a 400°C (D) por 4 horas. No gráfico: LiNbO_3 (hkl) e LiNb_3O_8 (X).

Na Figura 30 pode-se observar que o filme cristalizado a 400°C apresenta um difratograma com picos bem definidos que foram associados a fase LiNbO_3 (JCPDS 20-631). Observa-se a essa temperatura de cristalização somente a presença da fase do niobato de lítio. Um resultado semelhante também foi observado para o filme cristalizado a 500°C . Entretanto, para os filmes cristalizados a 600°C e 700°C observou-se o aparecimento de uma segunda fase, indexada como sendo o LiNb_3O_8 (JCPDS 36-307).

Os parâmetros de rede a e c da fase romboédrica do LiNbO_3 foram calculados através dos mínimos quadrados, tomando por base os picos (012), (104), (110), (006), (202), (024), (116) e (018) para filmes cristalizados nas diferentes temperaturas. Os parâmetros obtidos foram dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros de rede a e c da fase romboédrica de filmes finos de LiNbO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a diferentes temperaturas.

Condições de cristalização	Parâmetro a (Å)	Parâmetro c (Å)
700°C / 1 h	5,168	13,877
600°C / 1 h	5,169	13,883
500°C / 1 h	5,171	13,903
400°C / 4 h	5,171	13,910
Cristal (JCPDS 20-631)	5,149	13,862

Os parâmetros obtidos divergem ligeiramente daqueles obtidos para cristais de LiNbO_3 , comparando com os dados obtidos, pode-se observar que os parâmetros a e c apresentaram um comportamento aproximadamente linear em função da temperatura de cristalização. O parâmetro a diminui de 5,171 até 5,168 Å, enquanto o parâmetro c varia de 13,910 até 13,877 Å em função do aumento da temperatura de cristalização. Tanto a diferença observada, em comparação com os dados obtidos a partir do cristal, quanto a evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura de cristalização dos filmes pode ser um indicativo da influência direta do stress devido a ação do substrato. O impacto do stress térmico sobre parâmetros dielétricos e estruturais, em filmes finos de diversos materiais [41,42], tem sido motivo de recentes estudos e desenvolvimento de modelos para explicar efeitos até então não adequadamente compreendidos como: a aparente ausência de ferroeletricidade em filmes finos de materiais ferroelétricos [43]. Os resultados aqui obtidos para os filmes de LiNbO_3 foram ainda complementados com estudos adicionais por *AFM*, reportados na seção seguinte.

7.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Os estudos da morfologia da superfície dos filmes finos de LiNbO_3 foram realizados por meio da técnica de *AFM* no conjunto depositado sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizado a diferentes temperaturas. Diferenças não observáveis foram detectadas pela análise da rugosidade. Os resultados obtidos pela análise de *AFM* dos filmes finos de LiNbO_3 (LN2) cristalizados a 700°C, 600°C, 500°C por 1 hora, e a 400°C por 4 horas, estão ilustrados na Figura 31.

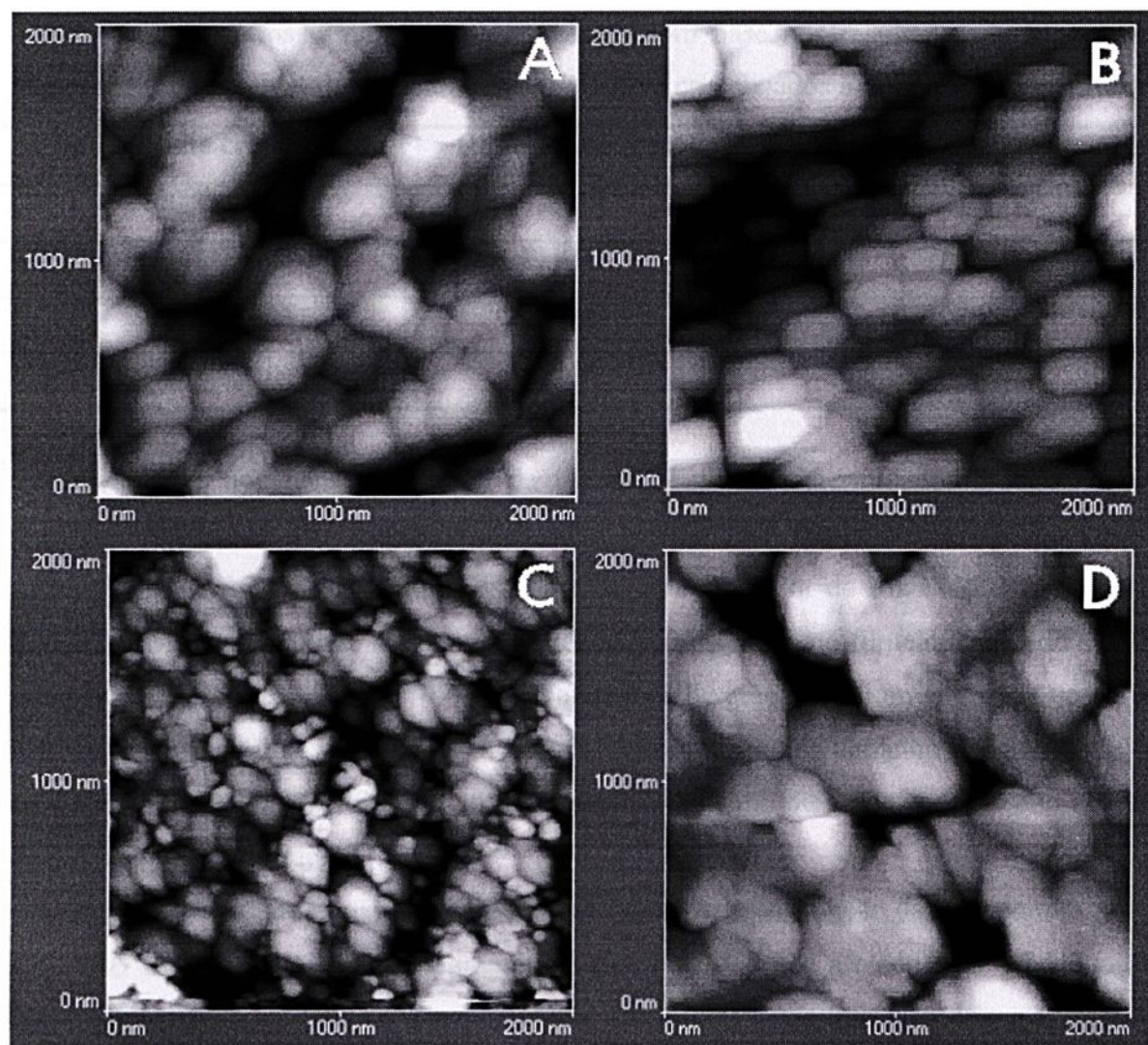


Figura 31: Imagens de *AFM* dos filmes finos de LiNbO_3 depositados em substratos de $\text{Si}(100)$ e cristalizados a temperaturas de 700°C (A), 600°C (B), 500°C (C) por 1 hora e a 400°C (D) por 4 horas.

Na Figura 31 mudanças consideráveis foram observadas na microestrutura dos filmes finos de LiNbO_3 . No filme cristalizado a 400°C (Figura 31-D) observa-se uma microestrutura formada por grãos irregulares com a presença de poros. Na Figura 31-C, referente ao filme cristalizado a 500°C , observou-se um aumento na densidade da microestrutura com a predominância de grãos grandes e bem definidos e ainda a formação de grãos menores em meio aos grãos maiores. Para o filme cristalizado a 600°C (Figura 31-B) os grãos menores desaparecem dando lugar à formação de uma densa microestrutura com grãos uniformes e em algumas regiões apresentando alguma porosidade. Finalmente, o filme cristalizado a 700°C (Figura 31-A) apresentou uma microestrutura com formação de grãos semelhante àquelas do filme cristalizado a 600°C (Figura 31-B).

Tabela 8: Parâmetros microestruturais, obtidos com base nos resultados da Figura 31, de filmes finos de LiNbO_3 depositados sobre $\text{Si}(100)$ e cristalizados a diferentes temperaturas.

Condições de cristalização	Rugosidade (nm)	Tamanho de grãos (nm)
700°C / 1 h	29,89	221,91
600°C / 1 h	11,99	263,14
500°C / 1 h	8,41	162,06
400°C / 1 h	18,06	-

Com base nos resultados *AFM* da Figura 31 foram determinados a rugosidade e o tamanho dos grãos dos filmes cristalizados a diferentes temperaturas. Os dados foram arranjados na Tabela 8. Os resultados apontam para um valor da rugosidade variando entre 8,41 e 29,89 nm, sendo que a menor rugosidade foi observada no filme cristalizado a 500°C e a maior no filme cristalizado a 700°C. Os tamanhos de grãos variaram entre 162,06 e 263,14 nm, sendo que o filme cristalizado a 600°C apresentou maior tamanho de grãos. No filme cristalizado a 400°C não foi possível determinar o tamanho de grãos por este não apresentar uma forma bem definida.

A não-linearidade no tamanho de grãos e rugosidade em função da temperatura pode ser atribuída, em princípio, a vários parâmetros, envolvendo desde a cinética de cristalização do filme até possíveis desvios na estequiometria. Em filmes finos ferroelétricos, o tamanho dos grãos desempenha um papel importante, sendo responsável pelo aumento do campo coercitivo, pelo decréscimo na temperatura de polarização remanescente, pela diminuição da constante dielétrica, entre outros [44]. Este trabalho esteve restrito a investigar o efeito da temperatura de cristalização sobre a estrutura e microestrutura dos filmes de LiNbO_3 . Entretanto, como complemento, medidas dielétricas, obtidas pela técnica de espectroscopia de impedância, também foram realizadas e serão apresentadas na seção seguinte.

7.3. CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA

A caracterização dielétrica nos filmes de LiNbO_3 consistiu em medir a constante dielétrica e o fator de dissipação em função da frequência, e foram realizadas nos filmes depositados sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizados a 500°C, 600°C e 700°C por 1 hora. O filme cristalizado a 400°C apresentou uma resistência muito baixa (em torno de 2 Ω) inviabilizando a sua caracterização.

Inicialmente mediu-se a espessura do filme de LiNbO_3 , cristalizado a 700°C, utilizando se um rugosímetro Mytutoyo. Para a medida da espessura, parte do filme foi



atacada com uma fraca concentração de ácido nítrico, formando com isso um degrau entre o filme e o substrato. A espessura do filme é determinada medindo-se a altura do degrau. Várias medidas foram realizadas para minimizar o erro. A Figura 32 apresenta uma dessas medidas representativas. A partir dessa figura obteve-se uma espessura média de 810 nm. Embora as espessuras dos demais filmes, cristalizados a 500°C e 600°C, não foram medidas, na estimativa da constante dielétrica de cada filme foi utilizado o valor de 810 nm para a espessura.

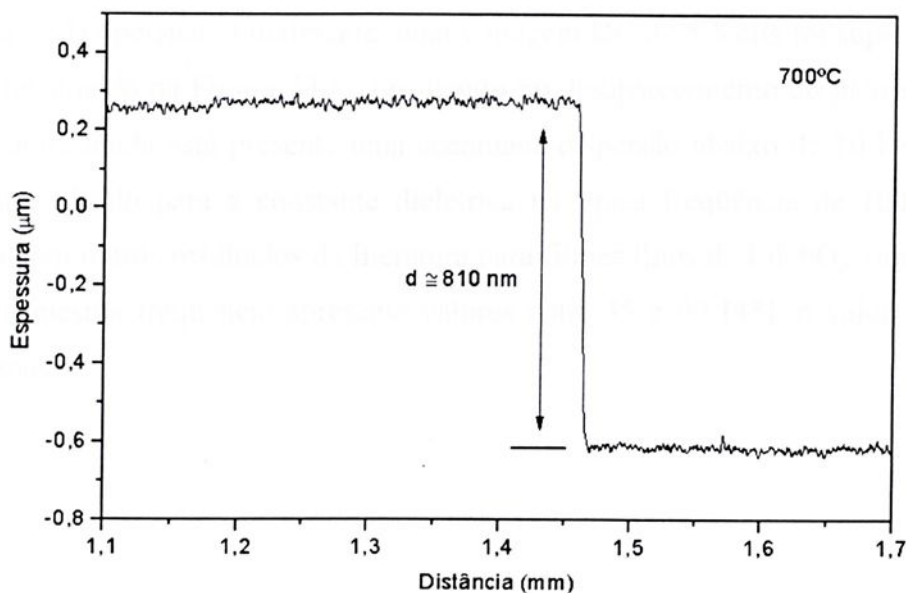


Figura 32: Medida de espessura do filme de LiNbO_3 depositado em $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e tratado termicamente a 700°C por 1 hora.

A constante dielétrica dos filmes foram medidas no intervalo de frequências de 100 Hz a 10 MHz em três situações distintas. Inicialmente foi realizada uma medida imediatamente após a deposição dos eletrodos. Concluída a medida inicial nos filmes, os mesmos foram tratados termicamente a 300°C durante 30 minutos. A segunda medida foi realizada nos filmes após o tratamento térmico dos eletrodos. Finalmente, nos filmes tratados termicamente, foram realizadas medidas complementares com uma voltagem DC de 5 Volts em superposição ao sinal de medida (10 mV AC).

A intenção em realizar medidas dielétricas sob diferentes condições, tais quais as citadas no parágrafo anterior, está em separar possíveis efeitos metal/ferroelétrico/metal comuns durante a síntese dessa configuração. Tais efeitos são geralmente caracterizados por uma dispersão dielétrica a baixas frequências. Nas medidas realizadas nos filmes de LiNbO_3

imediatamente após a deposição dos eletrodos verificou-se uma forte dispersão dielétrica para frequências inferiores a 100 kHz.

A Figura 33 apresenta os resultados das medidas da constante dielétrica e fator de dissipação para o filme de LiNbO_3 de 5 camadas depositado sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizado a 700°C por 1 hora. As medidas foram realizadas sob as condições descritas previamente. Na Figura 33-A nota-se claramente o incremento da constante dielétrica a baixas frequências e também a presença de um pico em torno de 1 kHz e um ombro entre 10 e 100 kHz, característica de uma relaxação dielétrica. Na Figura 33-B, medida após o tratamento térmico dos eletrodos, observa-se uma redução no ombro entre 10 e 100 kHz, porém o pico em torno de 1 kHz persiste. Finalmente, uma voltagem DC de 5 Volts foi superposta ao sinal de medida resultando na Figura 33-C, resultando no desaparecimento do pico em torno de 1 kHz. Entretanto, ainda está presente uma acentuada dispersão abaixo de 10 kHz. Na Figura 33-C, o valor obtido para a constante dielétrica na típica frequência de 100 kHz foi 41. Comparado com outros resultados da literatura para filmes finos de LiNbO_3 , onde a constante dielétrica na mesma frequência apresenta valores entre 35 e 90 [45], o valor aqui obtido é bastante razoável.

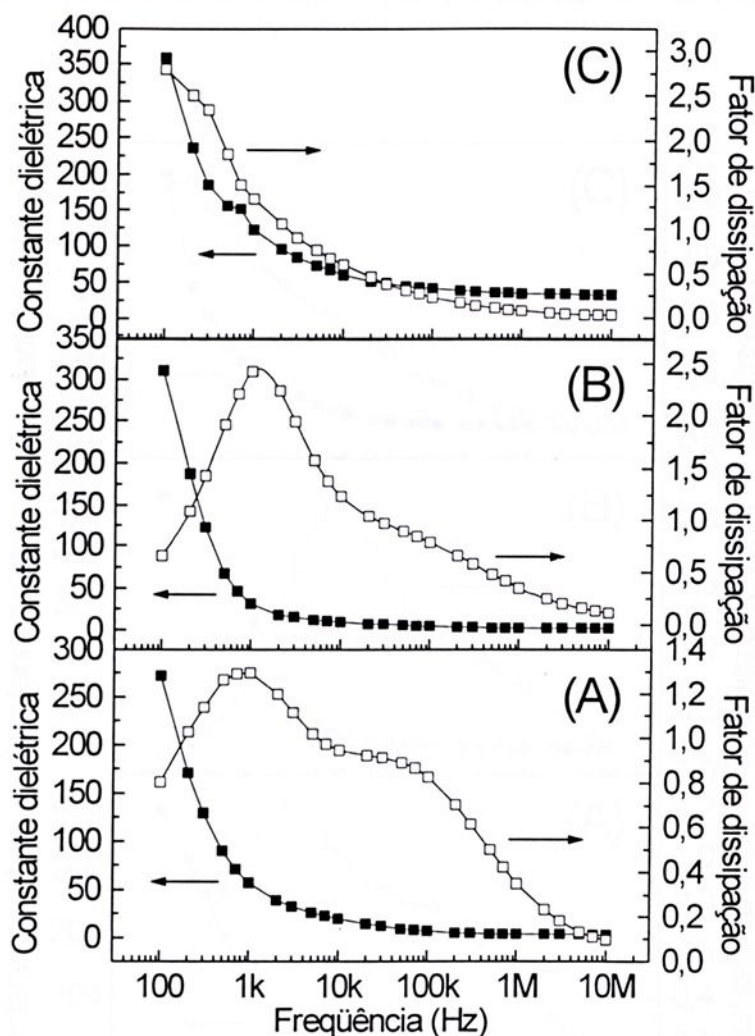


Figura 33: Constante dielétrica e fator de dissipação para filme de LiNbO_3 de 5 camadas depositado sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizado a 700°C por 1 hora. As medidas foram realizadas após a deposição do eletrodo (A), após um tratamento térmico dos eletrodos por 300°C por 30 minutos (B) e com uma voltagem DC de 5 volts aplicada aos eletrodos tratados termicamente (C).

Comportamento similar foi observado na mesma caracterização realizada no filme de LiNbO_3 cristalizado a 600°C , como apresentado na Figura 34. Na mesma seqüência de procedimentos observou-se uma leve influência do tratamento térmico realizado no eletrodo sobre o pico no fator de dissipação na Figura 34-B e uma forte influência da voltagem superposta ao sinal sobre o pico de dissipação (Figura 34-C). Pode-se notar que a relaxação, caracterizada pelo pico em torno de 1 kHz, desaparece após a aplicação da voltagem DC preservando a dispersão abaixo de 100 kHz. Na Figura 34-C o valor da constante dielétrica a 100 kHz foi de 8. Provavelmente, sob a influência de uma acentuada dispersão em torno de

100 kHz, esse valor pode estar distorcido e não corresponde ao valor real da constante no filme de LiNbO_3 .

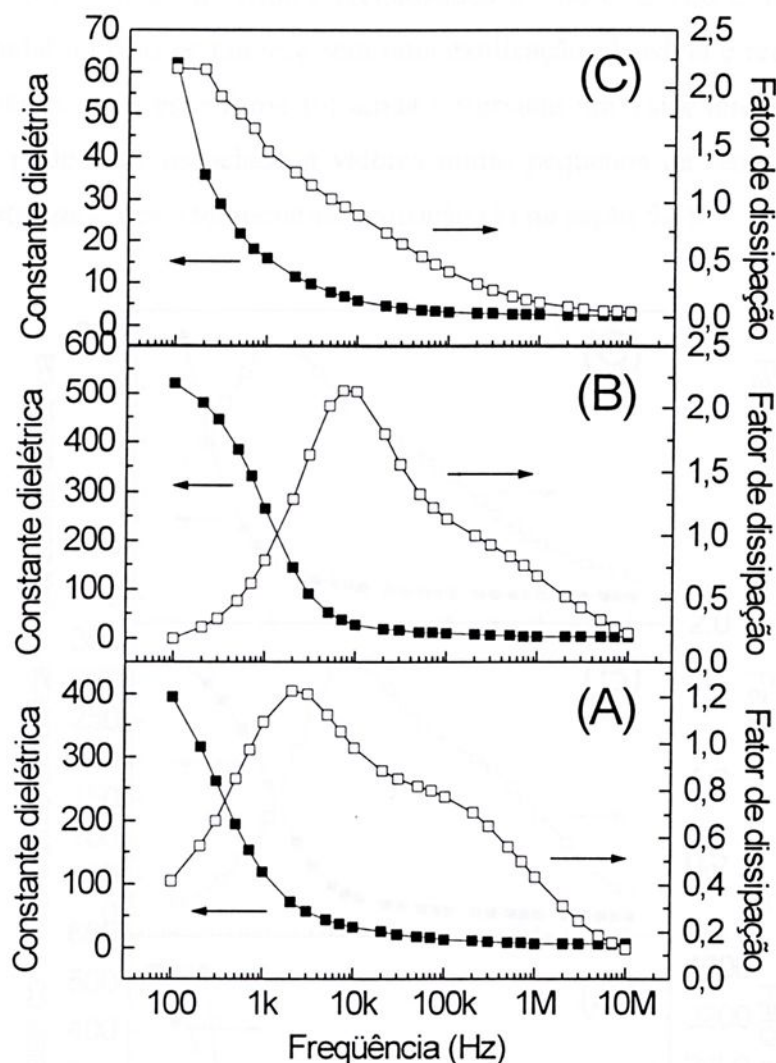


Figura 34: Constante dielétrica e fator de dissipação para filme de LiNbO_3 de 5 camadas depositado sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizado a 600°C por 1 hora para medidas realizadas após a deposição do eletrodo (A), após um tratamento térmico dos eletrodos por 300°C por 30 minutos (B) e com uma voltagem DC de 5 volts aplicada aos eletrodos tratados termicamente (C).

A mesma caracterização dielétrica empregada aos filmes de LiNbO_3 cristalizados a 600°C e 700°C foi ainda aplicada ao filme cristalizado a 500°C . Os resultados dessa caracterização foram resumidos na Figura 35, onde um comportamento diferente foi observado. Após a deposição dos eletrodos (Figura 35-A) observa-se a ausência da relaxação observada nos filmes anteriores. A relaxação, neste caso, surge após o tratamento térmico

dado aos eletrodos e mantém-se mesmo após a aplicação da voltagem DC. A razão para esse comportamento pode estar relacionado às diferenças observadas na microestrutura do filme cristalizado a 500°C frente aos filmes cristalizados a 600°C e 700°C (veja a Figura 31). Todavia, a verdadeira razão permanece sem uma explicação plausível e requer outros estudos detalhados do efeito. Para esse filme foi ainda observado um valor anormal para o fator de dissipação, que pode estar associado a valores muito pequenos da resistência intrínseca do material (R) cristalizado nesta temperatura (equação (5) na seção 5.4).

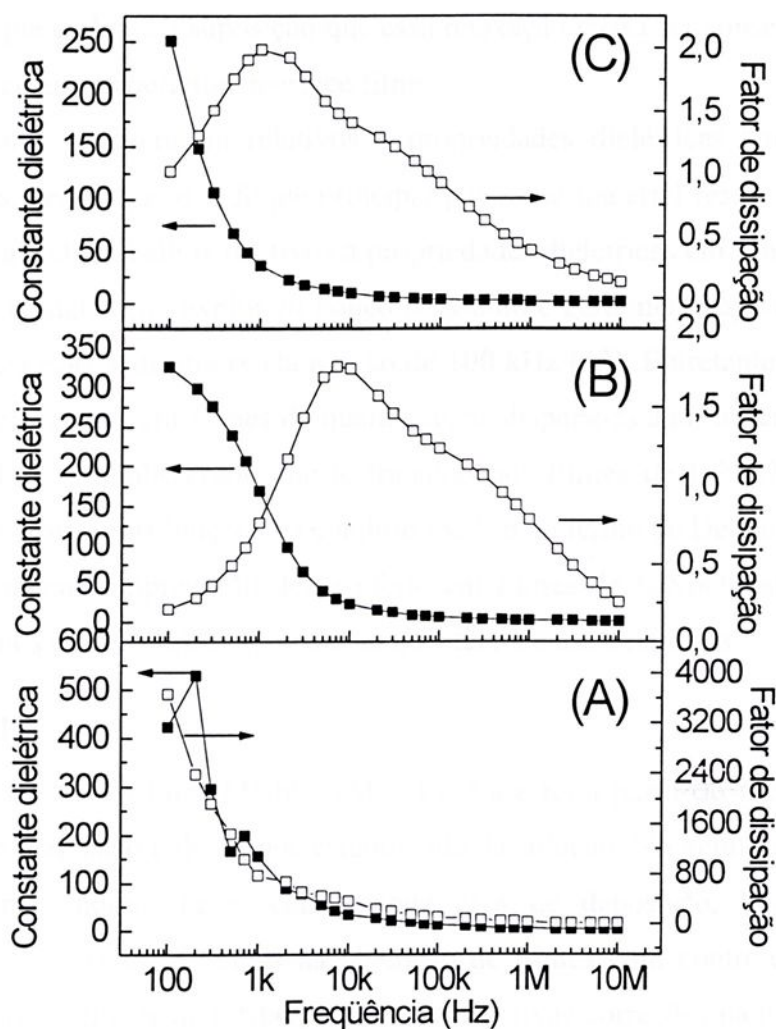


Figura 35: Constante dielétrica e fator de dissipação para filme de LiNbO_3 de 5 camadas depositado sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e cristalizado a 500°C por 1 hora. As medidas foram realizadas após a deposição do eletrodo (A), após um tratamento térmico dos eletrodos por 300°C por 30 minutos (B) e com uma voltagem DC de 5 volts aplicada aos eletrodos tratados termicamente (C).

Com respeito aos resultados de caracterizações dielétricas realizadas nos filmes de LiNbO_3 , o filme cristalizado a 700°C apresentou um valor para a constante dielétrica a 100 kHz que concorda bem com valores reportados na literatura [45]. Por outro lado, nos filmes explorados neste trabalho, a diferentes temperaturas de cristalização, verificou-se a presença indesejável de uma relaxação dielétrica em torno de 1 kHz, tendendo a desaparecer após a aplicação de uma voltagem DC superposta ao sinal de medida. Os resultados levam a crer que essa relaxação possa estar associada com a presença de cargas interfaciais. O fato da relaxação observada nos filmes ser removida pela aplicação de um campo elétrico DC é um forte argumento que endossa a suposição que essa relaxação possa ser consequência de cargas espaciais aprisionadas nos defeitos interface/filme.

Os trabalhos na literatura relativos a propriedades dielétricas em filmes finos de LiNbO_3 são raros, sendo que o enfoque principal para esse material reside na exploração de propriedades óticas. Os trabalhos relativos a propriedades dielétricas em função da frequência e temperatura de cristalização exploram pouco o assunto e geralmente apresentam resultados que omitem a dispersão aqui observada abaixo de 100 kHz [45]. Entretanto, nesses trabalhos também foram verificadas, em filmes de qualidade, as dispersões aqui observadas. Os efeitos de relaxação e dispersão observados neste trabalho nos filmes de LiNbO_3 , provavelmente estão relacionados com contribuições da condutividade e do termo de Debye [46] na constante dielétrica. A completa compreensão desse efeito em filmes de LiNbO_3 também requer um aprofundamento nos estudos relacionados com a síntese e caracterizações.

8. CONCLUSÕES

A síntese de filmes finos MNbO_3 ($M = \text{Li, Na e K}$) a partir do MPO mostrou-se de fácil preparação e manuseio e de grande estabilidade da solução. No geral, o método permitiu a síntese de filmes homogêneos, com grande área de deposição, boa cristalização e microestrutura densa. As dificuldades na obtenção de filmes com controle estequiométrico foram maiores para os filmes de KNbO_3 . Embora sucessivas correções na estequiometria dos diversos filmes preparados tenham sido aplicadas, nenhuma foi conclusiva e efetiva. Provavelmente, o controle estequiométrico e a dificuldade de cristalização verificada dos filmes de KNbO_3 está relacionada com a higroscopicidade dos precursores de potássio ou ainda com a sua baixa temperatura de volatilização. Por outro lado, filmes finos de NaNbO_3 e LiNbO_3 foram preparados com sucesso.

A análise da estrutura do NaNbO_3 e LiNbO_3 permitiu avaliar o comportamento desses materiais na forma de filmes finos em função da temperatura de cristalização. Nos filmes de



NaNbO_3 cristalizados a baixa temperatura, a 400°C por 4 horas, verificou-se a presença da fase NaNbO_3 em meio a uma fase amorfa. Nos filmes cristalizados a temperaturas mais elevadas, a 500°C , 600°C e 700°C , verificou-se a coexistência das fases NaNbO_3 e do óxido Nb_2O_5 . Provavelmente, a presença do óxido Nb_2O_5 em meio à fase NaNbO_3 pode estar associada a volatilização do sódio. Dessa forma, nem todo o óxido Nb_2O_5 é usado na formação do niobato de sódio e assim aparece como resultado de uma reação incompleta que deveria resultar na fase NaNbO_3 .

O estudo da cristalização de filmes finos de LiNbO_3 revelou que somente a fase do niobato de lítio foi obtida para os filmes cristalizados a 400°C e 500°C . Para os filmes cristalizados a 600°C e 700°C os resultados apresentaram a coexistência das fases LiNbO_3 e LiNb_3O_8 .

Estudos da microestrutura dos filmes de LiNbO_3 em função da temperatura de cristalização mostraram características distintas dos diferentes filmes. Filmes cristalizados a 600°C e 700°C apresentaram uma microestrutura densa, com grãos bem definidos e homogêneos. O filme cristalizado a 500°C apresentou também uma microestrutura densa, porém com a presença de grãos menores em meio à microestrutura predominante. O filme cristalizado a 400°C apresentou uma microestrutura diferente dos anteriores. Nesse filme observou-se a formação de grãos grandes e definidos, porém na presença de uma microestrutura porosa.

As caracterizações dielétricas nos filmes de LiNbO_3 permitiram avaliar o comportamento da constante dielétrica e do fator de dissipação em função da temperatura de cristalização. A partir dos resultados dos filmes foi possível verificar a presença de uma dispersão a baixas frequências em meio a uma relaxação dielétrica em torno de 1 kHz. O fato da relaxação observada nos filmes ser removida pela aplicação de um campo elétrico DC é um indicativo que reforça a suposição que essa relaxação possa ser consequência de cargas espaciais interfaciais.

Finalizando, acredita-se que a principal contribuição deste trabalho foi estabelecer uma referência ao Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira para a síntese de filmes finos ferroelétricos, especialmente os filmes MNbO_3 ($M = \text{Li}, \text{Na}$ e K) que despertam grande interesse em várias áreas de pesquisa, especialmente em ótica integrada.



REFERÊNCIAS

- 1 JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**, Oxford, New York: Pergamon, 1962.
- 2 LANG, S.B., RICE, L.H. e SHAW S.A.; **J. Applied Physics** v. 40, p. 4335, 1969.
- 3 BHALLA, A. S. e NAIR K. M., "Ceramic transactions", **Ferroelectric Films, The American Ceramic Society**, v. 25, p. 1-18, 1992.
- 4 SHEPPARD, L. M., "Advanced in processing of ferroelectric thin film", **Ceramic Bulletin**, v. 70, n. 1, p. 85-95, 1992.
- 5 SAYER, M.; SREENIVAS; K. "Ceramic thin films: Fabrication and applications", **Science**, v. 247, p. 1056-1060, 1990.
- 6 CHRISTEN, H.; CHRISTEN, M.; NORTON, D. P.; GÉA, L. A.; BOATNER, L. A., "Pulsed laser deposition of solid-solution films using segmented targets", **Thin Solid Films** v. 312, p. 156-159, 1998.
- 7 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A., "PZT thin films obtained from oxide precursors", **J. Mat. Science Letters** ,v. 17, n. 10, p. 833, 1998.
- 8 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A., "Structural, electric and ferroelectric properties of PZT films obtained by oxide precursors", **J. Phys.: Cond. Matter**, v. 11, n. 8, p. 1975, 1999.
- 9 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A., **Materials Research**, v. 2 n. 1, p. 17, 1999.
- 10 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A., "Synthesis and characterization of thin films of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ from oxide precursors", **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 32, n. 9, p. 957, 1999.
- 11 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A., "Preparation of PZT, PLZT and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films from oxide precursors", **J. European Ceram. Society**, v. 19, n. 7, p. 1453, 1999.
- 12 MENDES, R.G.; ARAÚJO, E.B.; KLEIN, H.; EIRAS, J.A., "Synthesis of strontium barium niobate ferroelectric thin films by an alternative chemical method", **J. Mat. Science Letters**, v. 18, n. 23, p. 1941-1943, 1999.
- 13 MENDES, R.G.; ARAÚJO, E.B.; KLEIN, H.; EIRAS, J.A., "Synthesis and characterization of strontium barium niobate (SBN) ferroelectric thin films", **Boletín Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio**, v. 38, n. 5, p. 455-457, 1999.
- 14 MENDES, R.G.; ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A., "Influence of heat treatment on crystallization of Strontium Barium niobate ferroelectric thin films", **J. Phys.: Condensed Matter** , v. 48, n. 11, p. 9611-9617, 1999.
- 15 VAN VLACK, L., **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.



- 16 KINGERY W. D.; BIRNIE III, D.; CHIANG Y., **Physical Ceramics**, New York: Wiley, 1997.
- 17 LIM, D. G.; JANG, B. S.; MOON, S.I.; WON C. Y.; YI, J., "Characteristics of LiNbO_3 memory capacitors fabricated using a low thermal budget process", **Solid-State Electronics**, v. 45, p. 1159-1163, 2001.
- 18 MORENO-GOBBI, A.; PAOLINI, G.; PÉREZ, M.; NEGREIRA, C. A.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A., "Caracterização ultra-sônica de materiais ferroelétricos com estrutura perovskita e tungstênio-bronze", **Cerâmica**, v.48, n.305, 2002.
- 19 CAROLINE, P.; ISLAM M. S.; VANNIER, R.-N.; NOWOGROCKI, G.; MAIRESSE, G., "Modeling the crystal structures of Aurivillius phases", **Solid State Ionics**, v. 140, p. 115-123, 2001.
- 20 ARAÚJO, E. B.; NUNES, V. B.; ZANETE, EIRAS, J. A., "Effect of temperature on structure and morphology of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films obtained from oxide precursors", **Materials Letters**, v. 49, p. 108-111, 2001.
- 21 KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, c. 13, p. 403 - 407, 1978.
- 22 WEIS, R. S.; GAYLORD, T. K., "Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure", **Appl. Phys. A**, v. 37, p. 191-203, 1985.
- 23 ABRAHAMAS, S. C.; REDDY, J. M.; BERNSTEIN, J. L., "Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-Ray Diffraction Study at 24°C.", **J. Phys. Chem. Solids**, v. 27, p. 997-1012, 1996.
- 24 PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A., "Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO_3 thin films prepared by the polymeric precursor method", **Thin Solid Film**, v. 366, p. 232-236, 2000.
- 25 ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A., "Obtenção de solução precursora para deposição de filmes finos ferroelétricos à base de chumbo", **Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 1, p. 413-416, 1997.
- 26 KEIJSER, M.; DORMANS, G. J. M., "Chemical vapor deposition of electroceramic thin films", **MRS Bulletin**, p. 37-43, Junho, 1996.
- 27 AUCIELLO, O.; KINGON, A. I.; KRUPANIDHI, S. B., "Sputter synthesis of ferroelectric films and heterostructures", **MRS Bulletin**, p. 25-30, Junho, 1996.



-
- 28 ALVES, O. L.; RONCONI C. M.; GALEMBECK, A., "Decomposição de precursores metalorgânicos: Uma técnica química de obtenção de filmes finos", **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 69-77, 2002.
- 29 MAISSEL, L. I.; GLANG, R., **Handbook of Thin Film Technology**, New York: MacGraw Hill, 1970.
- 30 BONIFIELD T. D., "**Deposition Technologies for Films and Coatings: Developments and Applications**", Noyles, Park Ridge, Nj: R. F. Bunshah, p.365-384, 1982
- 31 DIJKKAMP, D.; et. al., **Appl. Phys. Lett.**, v. 51, p. 619, 1987.
- 32 THORNTON, J. A., **Thin Solid Films**, v. 80, n. 1, 1981.
- 33 ZELINSKI, B. J. J.; UHLMANN, D. R., "Gel technology in ceramics", **J. Phys. Chem. Solids**, v. 45, n. 10, p. 1069-1090, 1984.
- 34 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W., **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego: Academic Press., 1990.
- 35 RANGEL, J. H. G.; PONTES, F. M. L.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A., "Filmes finos de titanato de chumbo e lantânio - PLT: Influência do pH.", **Cerâmica**, v. 46, p. 300, 2000.
- 36 LESSING, P. A., "Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors", **Ceramica Bulletin**, v. 68, n. 5, p.1002-1007, 1989.
- 37 PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F., **Técnicas de Análise Micro Estrutural**, São Paulo: Hemus, 1985.
- 38 CAVALCANTI, L. P., **Caracterização de Filmes Finos por Difração de Baixo Ângulo de Incidência**, Tese de Mestrado, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, p. 26-28, 1995.
- 39 BAY, C., "Scanning Tunneling Microscopy and its Application", **Springer Series in Surface Sciences**, n. 32, Fev., 1995.
- 40 NUSSENZVEIG, H. M., **Curso de Física Básica: 3 Eletromagnetismo**, São Paulo: Edgard Blücher, ed. 2, 2001.
- 41 ZEMBILGOTOV, A.G.; PERTSEV, N.A.; KOHLSTEDT, H.; WASER, R.; **J. Appl. Phys.** 91, 2247, 2002.
- 42 TAYLOR, T.R; HANSEN, P.J.; ACIKEL, B.; PERVEZ, N.; YORK, R.A.; STREIFFER, S.K.; SPECK, J.S.; **Appl. Phys. Lett.** 80, 1978, 2002.
- 43 PERTSEV, N.A.; ZEMBILGOTOV, A.G.; HOFFMANN, S.; WASER, R.; TAGANTSEV, A.K.; **J. Appl. Phys.** 85, 1698, 1999.



-
- 44 IGNACIO, C.; SOARES, A.R.; YUKIMITU, K.; MORAES, J.C.S.; MALMONGE, J.A.; NUNES, V. B.; ZANETTE, S. I.; ARAÚJO, E.B.; "Structure and microstructure of PbTiO₃ thin films obtained from hybrid chemical method", **Materials Science & Engineering A**, v. 346, n. 1-2, p. 223-227, 2003.
- 45 PARK, S.-K.; BAEK, M.-S.; BAE, S.-C.; KWUN, S.-Y.; KIM, K.-T.; KIM, K.-W.; **Sol. Stat. Commun.** 111, 347, 1999.
- 46 VON HIPPEL, A.R.; **Dielectric materials and applications**, 2 ed, pp. 228, Artech House, Boston, 1954.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil, 56 Centro
15385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

