UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - Júlio de Mesquita Filho

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

Programa de Pós-graduação em Química

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE BaBi₂Ta₂O₉ (BBT) E BaBi₂Nb₂O₉ (BBN)

Talita Mazon

ARARAQUARA - SP 2001

FICHA CATALOGRÁFICA

Mazon, T.

Preparação e Caracterização de Filmes Finos de BaBi₂Ta₂O₉ (BBT) e BaBi₂Nb₂O₉ (BBN)

Araraquara

107 p.

Tese apresentada ao Instituto de Química - Campus de Araraquara (UNESP), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de doutor, no curso de Pós Graduação em Química.

1. Tantalato de bismuto e bário; 2. Niobato de bismuto e bário; 3. Estrutura Aurivillius; 4. Filmes Finos; 5. Dielétricos; 6. Pechini; 7. Sputtering.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete ORIENTADORA IQ/UNESP – Araraquara

Prof. Dr. Carlos de Oliveria Paiva-Santos IQ/UNESP – Araraquara

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro IQ/UNESP – Araraquara

Profa. Dra. Ducinei Garcia Depto. De Física/UFSCar – São Carlos

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes IFSC/USP – São Carlos

CURRICULUM VITAE

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome : Talita Mazon

Data de Nascimen	to: 30 de junho de 1973
Naturalidade:	Araraquara - SP
Nacionalidade:	Brasileira
Filiação:	José Mazon
	Aracy Pestana Mazon
Estado Civil:	Casada
Carteira de Identi	idade: RG. n° 22 857 201 - 0
Residência:	Avenida José Zilioli, 61 – Apto. 107-B – Jardim das Roseiras
	14800, Araraquara-SP
Fone:	(016) 3324-5614

2. FORMAÇÃO UNIVERSITÁRIA

2.1. Graduação

2.1.1. Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas pelo Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" em 1994.

2.2. Pós-Graduação

- **2.2.2.** Curso de Pós-Graduação em nível de Doutorado, junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", setembro de 2001.
- 2.2.1. Curso de Pós-Graduação em nível de Mestrado, na Área de Cerâmica, junto ao Departamento de Físico Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", julho de 1998.

2.3. Estágios e Bolsas

2.3.1. Estágios

- 2.3.1.1. Aluna estagiária do Professor Doutor José Arana Varela junto ao Departamento de Físico Química do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista ''Júlio de Mesquita Filho'' durante os anos de 1993 e 1994.
- 2.3.1.2. Estágio desenvolvido na Sucocitríco Cutrale LTDA, no período 04/10 a 17/12/94.
- 2.3.1.3. Aluna estagiária da Professora Doutora Júlia Sawaki junto ao Departamento de Físico Química do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", durante o 2º semestre de 1992.
- 2.3.1.4. Realizou estágio junto a Seção de Apoio Técnico do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", sob a supervisão da Química Edna Samira B. Gobatti, durante o 1º semestre de 1992.

2.3.2. Bolsas

2.3.2.1. Bolsista FAPESP para realização do Curso de Pós-Graduação em nível de doutorado no período de 1º fevereiro de 1998 a 30 de julho de 2001.

- 2.3.2.2. Bolsista FAPESP para realização do Curso de Pós-Graduação em nível de mestrado no período de 1º agosto de 1995 a 30 de julho de 1997.
- 2.3.2.3. Bolsista do CNPq, bolsa de iniciação científica, durante os anos 1993 e 1994.
- **2.3.2.4.** Bolsista da UNESP-PAE / PROEX durante o ano de 1992.

3. ATIVIDADES DIDÁTICAS

3.1. Proferiu seminário geral intitulado Fundamentos e Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura, em 19 de abril de 1996, no Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

4. ATIVIDADES CIENTÍFICAS

4.1. Trabalhos Publicados em Periódicos Especializados

- 4.1.1. Campos, A.L., MAZON, T., Varela, J.A., Zaghete, M.A., Cilense, M. "Preparation and Characterization of BaBi₂Nb₂O₉ (BBN) Ceramics Synthetized by Polymeric Precursors Method", Key Engineering Materials, Volume 189 a 191 in book Advanced Powder Technology II, p149 –154, 2001, ISBN: 0-87849-864-8.
 - 4.1.2. MAZON, T., Zaghete, M. A., Varela, J. A., Paiva-Santos, C. O., Longo, E. "Influence of Seed Particle Frequency on the Phase Formation and on the Microstructure of 0.88 PZN - 0.07 BT - 0.05 PT Ceramic", Ceramics International, v. 26, p.727-731, 2000, ISSN: 0272-8842.

- 4.1.3. Paiva-Santos, C. O., MAZON, T., Campos, A. L., Zaghete, M. A., Varela, J. A., Fosquini, C. R. "Crystal structure of BaBi₂Ta₂O₉", Powder Diffraction, v.15, n.2, p.134-138, 2000.
- 4.1.4. MAZON, T.; Zaghete, M.A.; Varela, J.A.; Paiva-Santos, C.O. "Efeito da adição simultânea de sementes e dopantes na micro-estrutura e propriedade dielétrica da cerâmica 0,93 PZN 0,07 BT", Cerâmica, v. 46, n. 297, p. 19-22, 2000.
- 4.1.5. MAZON, T., Zaghete, M.A.; Varela, J.A.; Las, W. C., Paiva-Santos, C.O., Longo, E. "Stability of PZN-BT-PT perovskite phase obtained using polymeric precursor method", Ceramics Getting into the 2000's Part E, Section K, p 708, 1998. IN: 9 th CINTEC, Florence, Itália 1998.
- 4.1.6. MAZON, T., ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A.; PAIVA-SANTOS, C.O. Influência na adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase PZN. Cerâmica, v.42, n.276, 1996.

4.2. Trabalhos Publicados em Anais de Congresso

- 4.2.1. MAZON, T.; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A., PAIVA-SANTOS, C.O. Efeito da frequência de núcleos cristalinos na estabilização da fase PZN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41, São Paulo, 1997. Aceito para publicação nos Anais...
- 4.2.2. MAZON, T., ZAGHETE, M.A., VARELA, J.A., PAIVA-SANTOS, C.O., LONGO. E. Influence of additives on the PZN phase formation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELETRONIC CERAMICS & APPLICATIONS 5, Aveiro, 1996. ELECTROCERAMICS V Aveiro: Fundação João Jacinto de Magalhães, 1996, Book 1, p.263-66.
- 4.2.3. MATAI, D.A.,WEIGERT, S., MAZON, T., ZAGHETE, M.A., VARELA, J.A., LONGO, E. Estudo da estabilidade da fase perovskita PZN, dopado com titanato de de chumbo e titanto de bário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 40, Criciúma. ANAIS... São Paulo: FINEP, 1996. (Cerâmica.,v.42, nº 276, p.443-7).

- 4.2.4. MAZON, T., ZAGHETE, M.A., VARELA, J.A., PAIVA-SANTOS, .C.O. Influência da adição simultânea de sementes e dopantes na estabilização da fase PZN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 40, Criciúma. ANAIS, São Paulo: FINEP,1996. (Cerâmica.,v.42, nº 276, p. 448-51).
- 4.2.5. PAIVA-SANTOS, C.O.; ANDRADE, A.V.C.; OLIVEIRA, C.F.; MAZON, T.; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A. Análises quantitativas e estrutural nos materiais cerâmicos PZT e PZN. Estrutura Cristalina do PZN perovskita. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 19, Águas de Lindóia, 1996. Resumos..., Livro de Resumos, 1996, p. 487.
- 4.2.6. MAZON, T., VARELA, J.A., ZAGHETE, M.A., CARVALHO, J.C., PAIVA-SANTOS, C.O. Estudo da estabilidade da fase perovskita PZN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 39, 1995, Águas de Lindóia. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1995, v.1, p.283-8.
- 4.2.7. SOUSA, D.B.; BASTOS, E.L.; MAZON, T.; PAIVA-SANTOS, C.O.; ZAGHETE, M.A. Análise microestrutural de sistemas bifásicos. In: JORNADA CIENTÍFICA, 7, 1995, Araraquara, Resumos... Araraquara: UNESP, 1995, p. 43.
- 4.2.8. MAZON, T.; CARVALHO, J.C.; ZAGHETE, M.A.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; OLIVEIRA, C.F.; PAIVA-SANTOS, C.O. Síntese e caracterização de PZN obtido por solução orgânica de citratos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38, Blumenau. Resumos... São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1994. (Cerâmica, v. 40, nº 265, p. 22)..
- 4.2.9. MAZON, T. , VARELA, J.A., ZAGHETE, M.A., CARVALHO, J.C., PAIVA SANTOS,C.O. Influência de sementes e dopantes na obtenção da fase perovskita por solução orgânica de citratos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 11, 1994, Águas de São Pedro. Anais... São Paulo: Pannon, v.2, p.865-8.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	.i
RESUMO	.ii
ABSTRACT	.iv
ÍNDICE DE TABELAS	.v
ÍNDICE DE FIGURAS	.vi
I – INTRODUÇÃO	.01
II – OBJETIVOS	.05
III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
III.1 – ESTRUTURA DOS ÓXIDOS DO TIPO AURIVILLUS	.06
III.2 – TANTALATO DE BISMUTO E BARIO (BBT) E NIOBATO I	DE
BISMUTO E BARIO (BBN)	08
III.3 – MATERIAIS CERÂMICOS DIELÉTRICOS	11
III.4 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS	15
III.5 – FORMAÇÃO DO FILME E ESTRUTURA	18
III.6 – EPITAXIA	.20
IV – MATERIAIS E MÉTODOS	23
IV.1 – REAGENTES UTILIZADOS	.23
IV.2 – MÉTODO DE PECHINI ⁵⁰	24
IV.3 – PREPARAÇÃO DAS SOLUCÕES ESTOQUES	25
IV.3.1 – Solução de Citrato de Nióbio	25
IV.3.2 – Solução de Citrato de Bário	.25
IV.3.3 – Preparação da Solução de Citrato de Tântalo	.25

IV.3.4 – Preparação de Citrato de Bismuto	26
IV.3.5 – Preparação de Citrato de Tungstênio	26
IV.4 – PREPARAÇÃO DOS PÓS DE BBT E BBN	26
IV.5 – COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS PÓS DE BBT P.	ARA O
REFINAMENTO ESTRUTURAL	27
IV.6 – PREPARAÇÃO DOS ALVOS DE BBN PARA "SPUTTERING"	28
IV.7 – PREPARAÇÃO DOS FILMES DE BBT E BBN	30
IV.7.1 – Preparação dos Filmes de BBT e BBN por Método Químico	5 30
IV.7.2 – Preparação dos Filmes de BBN por Método Físico	
IV.8 – LIMPEZA DOS SUBSTRATOS	33
IV.9 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	34
IV.9.1 – Análise Gravimétrica	34
IV.9.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)	34
IV.9.3 – Termogravimetria (TG)	35
IV.9.4 – Difratometria de Raios X (DRX)	
IV.9.4.1 – Método de Rietveld	36
IV.9.4.2 – Determinação da estrutura do BBT	36
IV.9.4.3 – Refinamento da estrutura	
IV.9.4.4 – Cálculo da valência de ligação ("Bond Valence'	') para a
estrutura do BBT	41
IV.9.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ⁹⁵	42
IV.9.6 – Microscopia de Força Atômica (MFA) ⁹⁶	42
IV.9.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ⁹⁷	43
IV.9.8 – Caracterização Elétrica dos Filmes	44
V – RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
V.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE BBT	45
V.1.1 – Caracterização dos Pós de BBT por DTA e TG	45
V.1.2 – Caracterização dos Pós de BaBi ₂ Ta ₂ O ₉ (BBT) por DRX	46
V.1.3 – Determinação da Estrutura do BBT	48

V.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE BBT E BBN PREPARADOS
PELO MÉTODO QUÍMICO (MÉTODO DE PECHINI)53
V.2.1 – Caracterização dos filmes por DRX53
V.2.2 – Caracterização dos filmes por MEV
V.2.3 – Caracterização dos filmes por MFA61
V.2.4 – Caracterização dos filmes por MET
V.2.5 – Caracterização elétrica dos filmes67
V.2.6 – Modificações no Processamento70
V.2.6.1 – Mudança da condição de tratamento térmico dos
filmes 70
V.2.6.2 – Influência da adição de excesso de bismuto
V.2.6.3 - Adição de uma camada dopante entre as camadas dos
filmes75
V.2.6.4 – Caracterização elétrica dos filmes78
V.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE BBN PREPARADOS PELO MÉTODO FÍSICO("RF-MAGNETRON SPUTTERING")
V 3.1 – Microanálise por EDX
V.3.2 – Difração de Rajos - X
V.3.3 – Microscopia De Forca Atômica (MFA)
V.3.4 – Caracterização Elétrica
VI – CONCLUSÕES92
VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS93
VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS94

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete, pela amizade, incentivo, paciência e orientação dedicadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Arana Varela pela amizade e orientação ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ednan Joanni, pela amizade e orientação ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Oliveira Paiva-Santos, pela amizade e disponibilidade em ajudar na determinação da estrutura do BBT.

Ao Prof. Dr. Mário Cilense, pela amizade e obtenção das micrografias eletrônicas por varredura.

Ao Prof. Dr. Ives Maniette, pela obtenção das micrografias eletrônicas de transmissão.

Ao Prof. Dr. Miguel Ruiz pelo auxílio na interpretação dos resultados obtidos por MET.

Ao Ricardo e a Neide, funcionários do departamento de físico-química, pela obtenção dos difratogramas de raios X.

A Dona Maria, funcionária do departamento de química tecnológica, pela amizade e auxilio durante a execução deste trabalho.

A todos os professores e funcionários dos departamentos de Físico-Química e de Química Tecnológica e Aplicação, pela amizade durante a execução deste trabalho.

Aos amigos do grupo LIEC-Araraquara: Josi, André, Sérgio, Xana, Alejandra, Lango, Gisele, Dani, Keila, Rossano, Priscila... pela amizade e horas de riso e trabalho juntos.

A Deus, pela saúde, pela força para prosseguir e acreditar na realização do trabalho, nas horas difíceis.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao LME/LNLS de Campinas, pela utilização do microscópio JEM-3010 para a obtenção de algumas micrografias.

RESUMO

Nos últimos anos, filmes finos dos óxidos ferroelétricos de camadas de bismuto, também conhecidos como compostos pertencentes à família do Aurivillius, têm sido extensivamente estudados para aplicações em memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FERAM). No entanto, muito pouco se sabe a respeito da preparação e propriedades dielétricas de filmes de BaBi₂Ta₂O₉ (BBT) e BaBi₂Nb₂O₉ (BBN), bem como a respeito da estrutura do BBT. Por isso, numa primeira etapa deste trabalho, pós de BBT foram preparados pelo método Pechini, para a determinação da estrutura. A formação de fases foi acompanhada por DRX. O pó calcinado a 800 °C por 2 horas e sinterizado a 850 °C por 4 horas apresentou 100% da fase BBT. A estrutura do BBT foi determinada pelo Método de Rietveld. Verificou-se que o BBT tem estrutura tetragonal com grupo espacial I4/mm, os cátions Ba e Bi compartilham ambos os sítios 2b e 4e. A fórmula (Ba_{0.70}Bi_{0.30})(Bi_{1.64}Ba_{0.36})Ta₂O₉ pode ser usada para escrever sua fórmula unitária. Numa segunda etapa, filmes finos de BBT e BBN foram preparados pelo método químico de Pechini. As soluções foram depositadas por "spin-coanting" em substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si e rotacionados a 3000 rpm durante 30 segundos. Após a deposição os filmes foram tratados termicamente entre 600 e 800 °C sob atmosfera de oxigênio. Os filmes foram analisados por DRX, MEV, MFA, MET e propriedades elétricas. Os filmes preparados por este processamento apresentaram microestrutura heterogênea e piores propriedades dielétricas. Visando controlar a microestrutura e obter melhores propriedades dielétricas, foram feitas algumas modificações no processamento, tais como, adição de excesso de bismuto e adição de uma camada intermediária de tungstênio entre as camadas dos filmes de BBT ou BBN. Tanto a adição de excesso de bismuto como a utilização do dopante tungstênio foram favoráveis no controle da microestrutura e na obtenção de melhores propriedades dielétricas. Os melhores valores de constante dielétrica foram obtidos para filmes finos de BBT contendo 5 % em excesso de Bi e tratado a 750 °C por 1 hora e para filmes finos de BBN contendo 2 % de Bi e tratado a 700 °C por 1 hora. Os valores de constante dielétrica e fator de dissipação obtido a 100 kHz para estes materiais foram, respectivamente 210 e 0,025 para o BBT e 356 e 0,058 para o BBN. Filmes finos de BBN também foram depositados por "RF-magnetron sputtering". A temperatura de tratamento térmico para a obtenção da fase BBN é maior para os filmes depositados pelo

método físico que pelo método químico. O filme de BBN contendo 5 mol% de Bi e tratado a 800 °C por 30 minutos apresentou constante dielétrica de 750 e fator de dissipação de 0,25 a 100 kHz. A alta constante dielétrica e baixa perda sugerem a viabilidade da aplicação dos filmes preparados em capacitores de circuitos dielétricos e memórias DRAM.

ABSTRACT

In recent years the layered-structure perovskites, also known as Aurivillius compounds have attracted considerable attention for use in ferroelectric random access memories (FeRAM). However, there is little information available about the preparation and dielectric properties of BaBi₂Ta₂O₉ (BBT) and BaBi₂Nb₂O₉ (BBN) thin films, as well as, about the structure of BBT. Therefore, firstly BBT powders were prepared by Pechini method and the phase formation was verified by XRD. The powder calcined at 800 $^{\circ}$ C / 2 hours and sintered at 850 °C / 4h showed 100% of BBT phase. The structure of BBT was determined by the Rietveld method. BBT shows tetragonal structure (I4/mmm), and Ba and Bi share both the 2b and 4e sites. The (Ba_{0.70}Bi_{0.30})(Bi_{1.64}Ba_{0.36})Ta₂O₉ can be used to describe its unit formula. Secondly, thin films of BBT and BBN were prepared by Pechini method. They were deposited by spin coating over Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates followed by annealing under oxygen flux at different temperature. The thin films were analyzed by XRD, SEM, AFM, TEM and electric properties. The thin films showed heterogeneous microstructure and worst dielectric properties. Aiming to control the microstructure, it was done some modification during the process of preparation of BBT and BBN thin films. The use of Bi excess as well as the use of W⁶⁺ as dopant was favorable to control the microstructure and to obtain better dielectric properties. The best values to dielectric constant and dissipation factor were obtained for BBT thin films with addition of 5 wt% Bi excess heat annealed at 750 °C for 1 hour and BBN thin films with addition of 2 wt% Bi excess heat annealed at 700 °C for 1 hour The typical measured small signal dielectric constant and dissipation factor at 100 kHz were 210 and 0,025 for BBT and 356 and 0,023 for BBN, respectively. Aiming to compare chemical deposition method with physical vapor deposition method, BBN thin films were also prepared by RF-magnetron sputtering. The typical measured small signal dielectric constant and dissipation factor at 100 kHz were 750 and 0,25, respectively, for films annealed at 800 °C for 30 minutes. The high dielectric constant and low dielectric loss suggest the suitability these thin films as dielectric layer for DRAM and for integrated capacitor applications.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Reagentes usados na preparação dos filmes finos
Tabela II. Picos encontrados pelo EXPO.97
Tabela III. Indicadores do refinamento e parâmetros estruturais para cada refinamento. Os
indicadores do refinamento são definidos por Young e Wiles ⁸⁸ . RA =
Assimetria de Rietveld. RCF = Assimetria de Riello-Canton-
Fagherazzi40
Tabela IV. Distâncias interatômicas relevantes (Å) e ângulos (°) para o BaBi ₂ Ta ₂ O ₉ e para
o BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ 50
Tabela V. Valências de ligações para as estruturas cristalinas do BBT e BBN
Tabela VI. Resultados de rugosidade, obtidos por MFA, para os filmes tratados em
diferentes condições(número de deposições=4)64
Tabela VII. Resultados de distância interplanar obtidos da difração de elétrons65
Tabela VIII. Valores de constante dielétrica e fator de dissipação, obtidos a 100 kHz, para
os filmes finos de BBT e BBN tratados em diferentes condições69
Tabela IX. Resultados de rugosidade, obtidos por MFA, para os filmes tratados a 700 °C
por 1 hora, em fluxo de oxigênio 71
Tabela X. Resultados de rugosidade, obtidos por MFA, para os filmes de BBN e BBT
preparados com e sem adição de excesso de bismuto e tratados a 700 $^{\circ}$ C por 1
hora em fluxo de oxigênio (número de deposições=4) 75
Tabela XI. Resultados de rugosidade obtidos por MFA, para os filmes de BBT, preparados
com adição de uma camada intermediária de tungstênio entre as camadas do
filme e tratados a 700 °C por 1 hora em fluxo de oxigênio(número de
deposições=4)77
Tabela XII. Valores de constante dielétrica e fator de dissipação, obtidos a 100 kHz, a
temperatura ambiente, para os filmes finos de BBT e BBN preparados em
diferentes condições85
Tabela XIII. Análise quantitativa dos elementos nos filmes de BBN por EDX
Tabela XIV. Resultados de rugosidade, obtidos por MFA, para os filmes de BBN
preparados com adição de excesso de bismuto e depositados por "RF
magnetron sputtering" (300 nm de espessura)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estrutura cristalina do $ABi_2B_2O_9$ (onde A é um metal bivalente, tal como Ba,
Sr, Pb; B é um metal de valência +5, usualmente Ta ou
Nb) ¹⁰ 07
Figura 2. Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo aplicado ⁶⁸ 15
Figura 3. Modelos básicos de crescimento de filmes ⁶⁹ 19
Figura 4. Ilustração esquemática de estruturas heteroepitaxiais: (a) emparelhamento de
rede; (b) rede deformada; (c) rede relaxada. Homoepitaxia é estruturalmente
muito similar a heteroepitaxia de emparelhamento de
rede ⁶⁹
Figura 5. Representação esquemática das reações básicas envolvidas no método de
Pechini ⁵⁰
Figura 6. Curvas de Análise Térmica Diferencial das amostras de BBT estequiométrico,
BBT com 2% em excesso de bismuto e BBT com 5% em excesso de bismuto,
cujas resinas foram pré-decompostas a 300°C45
Figura 7. Curvas termogravimétricas das amostras de BBT estequiométrico, BBT com 2%
em excesso de bismuto e BBT com 5% em excesso de bismuto, cujas resinas
foram pré-decompostas a 300°C46
Figura 8. DRX obtidos para os pós de BBT calcinados a 700°C por 3 horas47
Figura 9. DRX obtidos para os pós de BBT calcinados a 800°C por 2 horas47
Figura 10. DRX obtidos para os pós de BBT calcinados a 800°C por 2 horas e sinterizados
a 850°C por 4 horas (K_{α} de Co)
Figura 11. Gráfico de Rietveld obtido para o BBT, calcinado a 800°C por 2 horas e
sinterizado a 850°C por 4 horas usando a função de assimetria Riello-Canto-
Fagherazzi
Figura 12. (a) e (b) Representação gráfica da estrutura de camada de bismuto do BBT
(c) e (d) Vista perspectiva na direção [100] e [110], respectivamente51
Figura 13. Difratogramas de raios - X obtidos para os filmes de BBN preparados em
substrato de Pt/Ti/SiO2/Si(100) e tratados termicamente em diferentes

condições de tempo e temperatura.....54

- Figura 19. Difratogramas de raios-X com ângulo rasante obtidos para os filmes de BBT, depositado em substrato Pt/Ti/SiO₂/Si (100), e tratados termicamente, em atmosfera de oxigênio, em diferentes condições de tempo e temperatura. Temperatura de pré tratamento do filme na chapa: 90 °C......57
- Figura 20. Micrografias obtidas por MEV para os filmes de BBN e BBT, tratados termicamente a 650 °C/ 3h, depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si utilizando soluções com diferentes viscosidades. (a) e (c) Filmes de BBN a partir de soluções com viscosidades de 20 e 40 cP respectivamente; (b) e (d) Filmes de BBT a partir de soluções com viscosidades de 20 e 40 cP......58

- Figura 29. Filmes de BBT e BBN preparados realizando um único tratamento térmico a 700 °C por 1 h em atmosfera de oxigênio......71

I - INTRODUÇÃO

A idéia de se trabalhar com materiais eletrocerâmicos com propriedades ferroelétricas para a fabricação de capacitores surgiu desde 1950^1 . No entanto, foi apenas com o desenvolvimento de métodos de deposição de filmes finos ferroelétricos com espessuras menor que 1 µm que novos tipos de memórias ferroelétricas não-voláteis atraíram a atenção de muitos pesquisadores e o desenvolvimento de pesquisas em filmes eletrocerâmicos tornou-se um campo interdisciplinar que cresce no mundo todo^{2,3}.

As propriedades de filmes finos que têm sido estudadas intensivamente são: condutividade elétrica, permissividade dielétrica, ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade e atividade eletroóptica. As pesquisas na área de filmes finos ferroelétricos, crescentes nos últimos anos, têm visado o desenvolvimento de técnicas de síntese sofisticada e uma melhora substancial no entendimento de materiais correlatos. Tem-se implementado também, o uso dos filmes em diversos dispositivos como memórias não voláteis com larga tolerância e acesso com alta velocidade, que podem resolver problemas de velocidade de memória e volatilidade encontrados nas tecnologias de memórias magnéticas e de semicondutores³.

Dentre os materiais ferroelétricos, o titanato zirconato de chumbo $\{Pb(Zr_xTi_{1-x})O3 - PZT\}$ tem sido considerado o mais promissor para aplicações em memória não-volátil, por ter elevada temperatura de Curie e boas propriedades ferrroelétricas⁴. Entretanto, além da toxidade do Pb, filmes de PZT depositados sobre eletrodos de platina sofrem sérios problemas de degradação, tais como: "fadiga por polarização" (diminuição da polarização remanescente após vários ciclos de polarização/despolarização), envelhecimento e corrente de fuga^{5,6}. Uma vez que a polarização deve ser revertida para ler ou escrever os dados na cela de memória, a fadiga torna-se um grande obstáculo para a utilização prática de PZT com eletrodo de platina. Os eletrodos de platina são mais comumente usados porque são mais baratos e resistentes a oxidação⁷. Visando contornar o problema da fadiga, em capacitores ferroelétricos com eletrodos de platina, novos materiais ferroelétricos têm sido desenvolvidos. Nos últimos anos, tem-se estudado extensivamente os óxidos ferroelétricos de camadas de bismuto, tais como: SrBi₂Ta₂O₉ (SBT), SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) e SrBi₄Ta₄O₁₅⁸⁻¹².

A estrutura dos ferroelétricos de camada de bismuto foi investigada por Aurivillus em 1949¹³. Após isto, Smolenski¹⁴ estudou a ferroeletricidade desses óxidos complexos. Verificou que esses tipos de óxidos ferroelétricos de camada estruturada são excelentes para serem usados em capacitores de filmes finos devido a ausência de fadiga (mesmo após 10¹² ciclos de polarização/despolarização), boas características de retenção e baixa corrente de fuga, mesmo para filmes com espessura menores que 100 nm^{11,15}.

Entretanto, dentre os filmes finos de óxidos de camada de bismuto, o mais pesquisado é o SrBi₂Ta₂O₉. Existem vários trabalhos na literatura sobre a preparação de filmes finos SBT por diferentes métodos, tais como: método de decomposição organometálica (MOD)¹⁶⁻¹⁸, deposição por ablasão a laser^{19,20-23}, sol-gel^{16,24-28}, deposição química em fase vapor (CVD)²⁹, sputtering^{12,30-31} e deposição química em fase vapor de metalorgânicos (MOCVD) ^{5,32}. Este material tem apresentado propriedades ferroelétricas atrativas e ausência de fadiga sendo bastante visado para aplicações como memórias ferroelétricas. No entanto, suas propriedades são freqüentemente afetadas por parâmetros do processo de fabricação, tais como adição de excesso de bismuto, temperatura de tratamento térmico, efeito da atmosfera utilizada, entre outros. Por isso, estabelecer os melhores parâmetros durante o processamento se torna fundamental.

Li e colaboradores³³ verificaram que a adição de excesso de bismuto tem um efeito significante na microestrutura e propriedades elétricas de filmes de SBT. Verificaram que uma camada predominante com estrutura perovskita é formada nos filmes preparados com menos de 30% de excesso de bismuto. Acima deste limite há a formação de fases secundárias, tais como Bi₂Pt e Bi₂O₃. Segundo eles, isto indica que ocorreu difusão de Bi para o eletrodo de Pt. Filmes preparados com grande quantidade de excesso de bismuto apresentaram piores valores para polarização remanescente e constante dielétrica. Isto porque tinham menor tamanho de grão e apresenta fases secundárias.

Tirumala e colaboradores³⁴ também observaram que a microestrutura e as propriedades ferroelétricas dos filmes de SBT, preparados por MOD eram afetadas pela temperatura do banho-maria e da viscosidade do precursor de bismuto utilizado durante a preparação das soluções. O uso de temperatura elevada do banho-maria (350 °C) e baixa viscosidade da solução precursora de bismuto (8cP), durante o processo de obtenção dos filmes, favoreceram a formação de grande quantidade da fase secundária Bi₂O₃ e a formação de grãos menores (104 nm), o que levou à degradação da polarização remanescente (2,0 μ C/cm²) e ao aumento da taxa de envelhecimento (>45% redução na P_r após 7 dias).

Li e colaboradores³⁵ estudaram o efeito da temperatura de tratamento e uso de diferentes tipos de atmosfera nas características dos filmes de SBT. Verificaram que o tamanho de grão e a polarização remanescente aumentam com o aumento da temperatura de tratamento e uma curva de histerese significativa é obtida após tratamento em temperaturas maiores que 700 °C. A 850 °C ocorre a formação da fase pirocloro bem como de outras fases secundárias o que leva a degradação das propriedades elétricas. Observaram também que o desenvolvimento da fase cristalina e as propriedades elétricas são influenciados pela atmosfera de tratamento. Os filmes tratados em Ar a 750 °C apresentaram ausência da fase SBT devido à perda de Bi. O tratamento em oxigênio com vapor d'água levou a deformação da morfologia e da curva de histerese. Este efeito foi atribuído por eles a possível produção de H₂ devido à reação entre H₂O e resíduos de carbono sobre catálise de Pt.

A influência da temperatura de tratamento dos filmes nas propriedades elétricas também foi verificada por Zhang e colaboradores³⁶. Embora, filmes finos de SBT preparados por MOD e com adição de 15% de excesso de bismuto, apresentassem a fase desejada a temperaturas menores que 750 °C, era necessário tratar os filmes a temperaturas tão altas quanto 750 °C, para obter boas propriedades elétricas. Isto porque em temperaturas maiores o tamanho de grão é maior e diminui o número de contorno de grão.

Na tentativa de melhorar a morfologia e propriedades dos filmes de SBT preparados por método químico, Osaka e colaboradores³⁷ propuseram um sistema de camada multi-sementada de Bi-Ta para melhorar as propriedades ferroelétricas dos filmes de SBT preparados por sol-gel, visando aplicação em memórias ferroelétricas não-voláteis. Utilizaram uma camada semente de Bi-Ta com relação 3:1, a qual apresenta uma morfologia de superfície plana com estrutura fluorita. Notaram que quando as camadas sementes eram colocadas como "sandwich" entre os filmes de SBT, um grau mais elevado de orientação cristalina na direção do eixo **a** ou **b** era obtido. Segundo eles, esta orientação é desejável para melhorar as propriedades ferroelétricas, especialmente valores de polarização remanescente.

Vários pesquisadores têm tentado estabelecer as melhores condições de processamento dos filmes de SBT. O maior inconveniente para o uso deste material como memória está na temperatura de tratamento térmico. Está deve ser igual ou superior a 800 °C para obter filmes com boas propriedades elétricas. Para a faixa de temperatura entre 800-850°C o empilhamento de eletrodos, para os materiais ferrroelétricos, apresenta grande instabilidade e problemas de interação entre as subcamadas. Diminuir esta temperatura de processamento dos filmes para estabilizar as intercamadas e reduzir os problemas de interações torna-se fundamental. Por isso, novas pesquisas, visando a obtenção de novos materiais que possam ser processados a temperaturas menores que 800 °C, estão sendo realizadas.

Não há muitos estudos em filmes finos de óxidos ferroelétricos de camadas de bismuto, pertencentes a "Família dos Aurivillius" tais como: $BaBi_2Ta_2O_9$ (BBT), $BaBi_2Nb_2O_9$ (BBN). Sabe-se que o valor da constante dielétrica, a temperatura ambiente, para corpos cerâmicos, está em torno de 400 para o BBT e 280 para o BBN. Estes valores são mais elevados que os observados para o SBT (180) e o SBN (190)². Entretanto, pouco se conhece a respeito da estrutura e propriedades dielétricas dos filmes finos destes óxidos⁸.

Considerando os valores da constante dielétrica dos óxidos ferroelétricos de camadas de bismuto BBT e BBN, estes materiais tornam-se promissores para aplicações em memórias de alta densidade de acesso aleatório (DRAM) e em memórias não voláteis de acesso aleatório (NVRAM). Para aplicações DRAM necessita-se de alta constante dielétrica para obter uma alta capacidade de armazenamento de carga, baixa perda dielétrica e baixa densidade de fuga. Para aplicações NVRAM necessita-se de alta polarização remanescente e baixo campo coercitivo para reverter a polarização.

Para a deposição de filmes finos ferrroelétricos, vários métodos têm sido utilizados, tais como: o processo sol-gel^{25-28,38-41}, decomposição organometálica^{17-18,42-43}, deposição química de vapor organometálico (MOCVD)^{5,44-46}, ablasão a laser^{20-23,47-49} e "sputtering",³⁰⁻³¹.

Entre os métodos químicos, a utilização do processo sol-gel tem levado à obtenção de filmes finos de SBT com excelentes propriedades ferroelétricas, no entanto os reagentes utilizados, carboxilatos ou alcóxidos, reagem com a umidade do ambiente e a reação deve ser processada em atmosfera inerte e livre de umidade, dificultando o trabalho e exigindo equipamentos específicos.

O método dos precursores poliméricos, também conhecido por método de Pechini⁵⁰, tem sido utilizado freqüentemente na obtenção de pós cerâmicos monofásicos em temperaturas de calcinação relativamente mais baixas⁵¹. O método consiste na

formação de quelatos entre os cátions metálicos e um ácido carboxílico com posterior polimerização através de reação de poliesterificação com um poliálcool. A resina obtida possui os cátions distribuídos aleatoriamente em sua estrutura. Como a reação acontece em meio aquoso, pode ser processada ao ambiente, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo.

II - OBJETIVOS

 $\label{eq:preparação e caracterização de filmes finos de BaBi_2Ta_2O_9 (BBT) e BaBi_2Nb_2O_9 (BBN) pelos métodos químico (Método de Pechini) e físico (RF-magnetron "sputtering").$

Obtenção de BBT monofásico na forma de pó, para a determinação da estrutura cristalina.

III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 - ESTRUTURA DOS ÓXIDO DO TIPO AURIVILLUS

Os óxidos do tipo Aurivillus, os quais foram primeiramente reportados em 1949⁵², podem ser descritos pela fórmula geral $[M_2O_2]^{2+}$ $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$, onde M geralmente é Bi; A é um íon de coordenação 12 (Ca²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺ ou Bi³⁺), B é um íon de coordenação 6 (Ti⁴⁺, Ta⁵⁺ ou Nb⁵⁺), e **m** pode ser um número inteiro ou meio inteiro. A estrutura consiste de camadas $[Bi_2O_2]^{2+}$ alternadas com (m-1) camadas tipo perovskita $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-2,10,23,53-54}$. Polarização espontânea neste tipo de materiais pode ser atribuída ao deslocamento dos cátions B, bem como a uma inclinação do octaedro BO₆⁵⁵.

Um desenho esquemático dessa estrutura é apresentado na Figura 1, para o caso onde m = 2. A estrutura consiste de camadas de $[Bi_2O_2]^{2+}$ intercaladas com camadas $[AB_2O_9]^{2-}$ tipo perovskita. O cátion A está coordenado a 12 átomos de oxigênio, o cátion Bi está coordenado a 4 átomos de oxigênio em uma geometria quadrado piramidal, com o cátion B ocupando a posição MO₆ na camada perovskita. As cadeias contínuas O-B-O não são apenas interrompidas ao longo do eixo c por camadas de $[Bi_2O_2]^{2+}$ mas também por translação do plano perovskita perpendicular ao eixo c com relação aos planos perovskita vizinhos. Por outro lado, cadeias O-B-O não quebradas estão presentes no plano perpendicular ao eixo c.



Figura 1. Estrutura cristalina do ABi₂B₂O₉ (onde A é um metal bivalente tal como Ba, Sr, Pb; B é um metal de valência +5, usualmente Ta ou Nb).¹⁰

III.2 - TANTALATO DE BISMUTO E BÁRIO (BBT) E NIOBATO DE BISMUTO E BÁRIO (BBN)

Atualmente, alguns pesquisadores estão estudando os materiais niobato de bismuto e bário (BBN) e tantalato de bismuto e bário (BBT). A maioria das pesquisas concentra-se na determinação da estrutura das cerâmicas destes materiais e propriedades elétricas. Entretanto, nos últimos três anos, algumas pesquisas em filmes finos destes materiais vêm sendo realizadas.

Smolenskii e colaboradores⁵⁶ estão entre os primeiros a pesquisarem as propriedades de uma série de niobatos, titanatos e tantalatos com estrutura com fórmula geral ABi₂B₂O₉, onde A = Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ e B⁵⁺ = Nb⁵⁺ e Ta⁵⁺. Observaram que a temperatura de transição de fase para a cerâmica de BBT estava em torno de 70 °C e, para a cerâmica de BBN, em 210 °C e a constante dielétrica era da ordem de 100.

Ismunandar e colaboradores⁵⁷ prepararam pós de BBN (BaBi₂Nb₂O₉) e SBN (SrBi₂Nb₂O₉) por mistura de óxidos. Os pós, pré tratados a 900 °C / 15 h, foram tratados a 1000 °C / 15 h e um último tratamento foi realizado a 1200 °C / 24 h. Os pós obtidos foram refinados, utilizando o Método de Rietveld. Verificaram que os dois óxidos são isoestruturais e podem exibir fase ferroelétrica em determinada temperatura. Observaram que ocorre uma distorção nos poliedros de coordenação da estrutura ABi₂Nb₂O₉ (onde A = Sr ou Ba), inicialmente proposta por Smolenskii⁵⁸, como conseqüência de mudanças nas camadas de óxido de Bi e de perosvkita. Estas distorções seriam maiores para os compostos contendo o menor cátion (Sr²⁺). O BBN exibe uma transição de fase com alta difusividade. Smolenskii⁵⁸ sugeriu que o comportamento tipo relaxor para o BBN era devido a presença de íons Ba²⁺ no sítio do Bi. O estudo feito por Ismunandar e colaboradores⁵⁷ não concorda com esta hipótese, já que não observaram evidências de que um cátion de Bi ocupe o sítio do Ba. Em vista disto, mais estudos sob a transição de fase difusa foram realizados.

A estrutura dos ferroelétricos de fase Aurivillius $Bi_2ANb_2O_9$ (A = Ba, Sr, Ca) também foi refinada por Blake e colaboradores⁵⁹ usando uma combinação dos resultados de difração de neutrôns e raios X. Verificaram que o $Bi_2BaNb_2O_9$ (BBN) tem estrutura tetragonal com grupo espacial I4/mmm e parâmetros de rede iguais a a = 3,9362(1) e c = 25,6582(7) Å. Os compostos com Sr e Ca apresentaram grupo espacial ortorrômbico A2₁am, com a = 5,5193(3), b= 5,5148(3), c= 28,0857(6) Å e a = 5,4833(3), Laha e colaboradores⁶⁰ prepararam filmes finos de BBN por ablasão a laser pulsado. Os filmes, tratados a 800 °C por 30 minutos, apresentaram orientação preferencial e propriedades ferroelétricas. Os filmes exibiram curva de histerese bem definida, e os valores de P_s e P_r foram respectivamente 4,0 e 1,2 μ C/cm². A constante dielétrica e o fator de dissipação, em 100 kHz e temperatura ambiente, foram 214 e 0,04, respectivamente. A transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica foi observada a 220 °C.

Kholkin e colaboradores⁶¹ observaram que a substituição do Sr^{2+} por Ba^{2+} em cerâmicas BBT induz a uma desordem significante e o material exibe um alargamento da transição de fase, o qual é essencial para aplicações pois permite ter altos valores de constante dielétrica e propriedades piezoelétricas em amplo intervalo de temperatura. Observaram que cerâmicas BBT tem propriedades comparáveis com as dos sistemas relaxores convencionais, tal com o Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃.

Shimakawa⁶² e colaboradores determinaram a estrutura cristalina e propriedades ferroelétricas de cerâmicas ABi₂Ta₂O₉ (A= Ca, Sr e Ba) preparadas por reação no estado sólido e sinterizadas entre 1000 e 1370 °C por 12 a 30 horas. Pelos refinamentos realizados nos difratogramas obtidos por difração de neutrons, concluíram que o CaBi₂Ta₂O₉ (CaBT)e o SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) são ortorrômbicos com grupo espacial A2₁am e que as composições eram estequiométricas, visto que nenhuma anomalia de ocupação foi observada em qualquer um dos sítios. Por outro lado, o BaBi₂Ta₂O₉ (BBT) apresenta estrutura pseudotetragonal com grupo espacial I4/mmm. Entretanto, Shimakawa não considerou em seus refinamentos a substituição mútua entre os íons Ba e Bi, embora tenha citado que esta deveria ocorrer. Dos resultados obtidos da curva da constante dielétrica em função da temperatura verificaram que a cerâmica SBT tem comportamento de um típico ferroelétrico, com temperatura de Curie (T_c) em torno de 300 °C e que a constante dielétrica acima desta temperatura obedece à lei de Curie-Weiss. A constante dielétrica da cerâmica CaBT aumenta gradualmente com o aumento da temperatura, embora o pico de transição não seja observado até 600 °C, o que significa que este material é ferroelétrico com T_c maior que 600 °C. Para a cerâmica BBT, observaram que houve um máximo alargado em torno de 60 °C, o que sugere, segundo eles, uma transição

ferroelétrica e que a constante dielétrica depende significantemente da freqüência. Este comportamento é característico de materiais ferroelétricos tipo relaxor e por isso, concluíram que este material pertenceria a esta classe de materiais. Entretanto, este material não apresentou histerese ferroelétrica a temperatura ambiente, o que foi justificado devido ao fato da curva de constante vs temperatura ser alargada e por isso a temperatura de transição estaria próxima da temperatura ambiente.

Lu e colaboradores ⁶³ prepararam BBT na forma de pó utilizando um novo método, no qual o BiTaO₄ é usado como precursor para evitar a formação da fase intermediária e estável Ba₅Ta₄O₁₅ durante o preparo do material, por mistura de óxidos. Segundo os autores, a baixa reatividade do Ba₅Ta₄O₁₅ retarda a formação da fase BBT. Neste método, quantidades apropriadas de Bi₂O₃ e Ta₂O₅ foram misturadas e calcinadas a 900 °C por 2 h. O pó de BiTaO₄, obtido após a calcinação, foi misturado com BaCO₃, moído em etanol por 48 h e seco num evaporador rotatório sob pressão reduzida. Após a secagem o pó foi tratado termicamente em um forno elétrico (temperatura entre 600 e 1100 °C) e resfriado bruscamente ao ar. Verificaram que a formação da fase inicia-se acima de 600 °C, mas há ainda a presença da fase Ba₅Ta₄O₁₅. Entretanto, a amostra, tratada a 900 °C por 2 h, apresentou 100 % da fase BBT. Eles também realizaram análises da estrutura cristalina do BBT e calcularam os parâmetros de rede pelo método de Rietveld. Por suas análises, a estrutura do BBT foi determinada ter simetria tetragonal e parâmetros de rede igual a a = 3,9300 Å e c = 25,5285 Å. Entretanto, eles não apresentaram nenhuma informação estatística a respeito dos refinamentos e as posições atômicas também não foram reportadas.

Foschini e colaboradores⁶⁴ estudaram as propriedades dos filmes finos de BBT para memórias de acesso dinâmico aleatório (DRAM) e aplicações para circuito integrados. Filmes finos cristalinos de BBT em substratos de Si recobertos com Pt foram preparados por técnicas de deposição de solução química a 650 °C. Os filmes foram caracterizados em termos de propriedades estruturais, dielétricas e isolantes. As medidas elétricas foram conduzidas em capacitores Pt/BBT/Pt. Para filmes preparados com excesso de Bi e tratados a 700 °C / 1 h, o valor da constante dielétrica e o valor do fator de dissipação a 100 Hz foram 282 e 0,023, respectivamente. A densidade de corrente de fuga dos filmes foi menor que 10^{-9} A/cm² em um campo elétrico aplicado de 300 kV/cm. Uma densidade de carga armazenada de 38.4 fC/m² foi obtida em um campo elétrico aplicado de 300 kV/cm. A alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica e baixa densidade de corrente

11

de fuga sugere que os filmes finos de BBT podem ser usados como camadas dielétricas para DRAM e aplicações em capacitores integrados.

Filmes finos ferroelétricos de BBT foram preparados pelo método de decomposição metalorgânico (MOD) por Lu e colaboradores⁶⁵. Os filmes foram depositados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados a 700 °C. Apresentaram-se bem cristalinos, com uma superfície praticamente lisa e com tamanho de grão em torno de 10 nm. A constante dielétrica e o fator de dissipação dos filmes de BBT a 10 kHz foram 97,7 e 0,0257, respectivamente. Verificaram, através da curva de histerese, que o material tem características ferroelétricas. O teste de fadiga indicou que não ocorre a diminuição da polarização remanescente (2 P_r em torno de 2 μ C/cm²) mesmo após 10⁹ ciclos de polarização/despolarização. Concluíram que o BBT tem grande potencial para se tornar um novo material candidato para aplicações como memória ferroelétrica de acesso aleatório.

Visando estudar a influência da adição do estrôncio no BBT, Lu e colaboradores⁶⁶ prepararam filmes finos de $(Sr_{1-x}Ba_x)Bi_2Ta_2O_9$ por MOD. Observaram que ocorreu uma distorção da estrutura quando íons de Sr^{2+} eram substituídos por íons Ba^{2+} . A microestrutura e morfologia da superfície variaram com a quantidade de bário adicionada. A rugosidade dos filmes aumentou com o aumento da quantidade de bário adicionado. Todos os filmes apresentaram características ferroelétricas, sendo que o maior valor para a polarização remanescente (2 P_r em torno de 14,1 μ C/cm²) foi encontrado para a composição (Sr_{0,5}Ba_{0,5})Bi₂Ta₂O₉. Isto porque, para esta composição, os filmes apresentaram o maior tamanho de grão (0,08 µm) e orientação preferencial no eixo **a**.

III.3 - Materiais cerâmicos dielétricos

Materiais cerâmicos são usados quer como isolantes elétricos quer como partes funcionais de um circuito elétrico (materiais cerâmicos ferroelétricos e piezoelétricos). Quando são usados como isolantes, os materiais devem ser apenas eletricamente inertes e capazes de isolar dois condutores em diferentes potenciais elétricos. Quando usados como componentes funcionais, deve haver o uso de interação entre o campo elétrico e as cargas dentro da estrutura do material.

Os materiais ferroelétricos são dielétricos que possuem um momento de dipolo elétrico espontâneo, o qual pode ter sua orientação mudada entre duas ou mais

direções cristalográficas pela aplicação de um campo externo. A determinação da reversibilidade dos dipolos não pode predizer a existência da ferroeletricidade com precisão. A base da existência da ferroeletricidade apóia-se primeiramente nas considerações estruturais (simetria)⁶⁷.

As cerâmicas ferroelétricas possuem propriedades que possibilitam uma grande variedade de aplicações, a saber: elevada constante dielétrica; elevada constante piezoelétrica; baixa perda dielétrica; alta resistividade elétrica; alto acoplamento eletromecânico; elevados coeficientes piroelétricos; transparência óptica (em alguns materiais); elevados coeficientes eletroópticos (em alguns materiais). Estas propriedades podem ser modificadas devido à formação de soluções sólidas extensivas em muitas composições cerâmicas.

Num dielétrico há uma grande diferença de energia entre as bandas de valência e de condução. Quando este é colocado entre as placas de um capacitor e submetido a um campo elétrico externo **E**, a corrente elétrica gerada é muito pequena. Em conseqüência, o material sofre uma polarização **P** relacionada com o campo externo aplicado, por:

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon}_{0} \, \mathbf{E} + \mathbf{P}. \tag{1}$$

Onde: **D** é o deslocamento relacionado com cargas livres do capacitor ϵ_0 é a **permissividade elétrica** no vácuo.

A constante dielétrica **K** do material é a razão entre as permissividades do dielétrico, $\boldsymbol{\epsilon}$, e do vácuo $\boldsymbol{\epsilon}_{0}$.

$$\mathbf{K} = \varepsilon / \varepsilon_{\rm o} \qquad (2)$$

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

$$\mathbf{D} = \mathbf{K} \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (3)$$
$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\mathbf{K} - 1) \mathbf{E} \quad (4)$$

O deslocamento de cargas (polarização) causado no interior do dielétrico, pela aplicação do campo **E** pode ocorrer por vários mecanismos:

a. Polarização eletrônica, resultante do deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao centro de cargas positivas (núcleo);

b. Polarização iônica, resultante do deslocamento dos íons negativos em relação aos positivos;

c. Polarização por orientação de dipolos, provocado pela presença de dipolo elétrico natural, permanente. A direção desses dipolos pode ser modificada pela presença do campo elétrico;

d. Polarização por cargas espaciais não iônicas.

No cálculo da polarização de dielétricos a partir da estrutura atômica, assume-se que a substância é constituída de um número N de elementos polarizáveis por unidade de volume. A polarização P é proporcional ao campo elétrico local \mathbf{E} agindo sobre os elementos, ou seja,

$$\mathbf{P} = \mathbf{N} \alpha_{\mathbf{P}} \mathbf{E}'$$
. (5)

A constante α_P é conhecida como polarizabilidade do material.

O campo \mathbf{E} ' é resultante do campo \mathbf{E} aplicado mais o campo devido à cadeia de dipolos localizados em torno de um ponto considerado.

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \mathbf{P} / (3 \varepsilon_0) \qquad (6)$$

Substituindo a equação (6) em (5) tem-se:

$$\mathbf{P} = \mathbf{N} \, \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{P}} \, \mathbf{E} \, / \, (\mathbf{1} - \mathbf{N} \, \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{P}} \, / \, \mathbf{3} \, \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{o}}) \tag{7}$$

Quando a razão N α_P / 3 ϵ_o tende à unidade, a polarização tende ao infinito.

A polarizabilidade causada pela orientação de um dipolo é inversamente proporcional à temperatura, segundo a relação:

$$\alpha_{\rm P} = C / k_{\rm B} T \quad (8)$$

onde C é uma constante, T é a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann.

Como a polarizabilidade causada pela orientação de dipolos é maior que a eletrônica e iônica (baixas freqüências), a temperatura crítica é atingida quando:

$$N\alpha_{\rm P} / 3 \varepsilon_{\rm o} = N C / 3 \varepsilon_{\rm o} kT = 1$$
(9)

Assim, $T_C = N\alpha_P T / 3 \varepsilon_0$ (10)

Considerando as equações (4), (5) e (7), tem-se:

$$\mathbf{K} - 1 = \mathbf{P} / \varepsilon_0 \mathbf{E} = \mathbf{N} \alpha_{\mathbf{P}} / \varepsilon_0 (1 - \mathbf{N} \alpha_{\mathbf{P}} / 3 \varepsilon_0) \quad (11)$$

Substituindo as equações (8) e (10) em (11) obtem-se:

$$\mathbf{K} - 1 = 3 \, \mathbf{T}_{\mathrm{C}} \,/\, (\mathbf{T} - \mathbf{T}_{\mathrm{C}}) \tag{12}$$

A equação (12) indica que na temperatura de Curie (T_C) a constante dielétrica **K** tende a um valor muito grande. Em temperatura maiores que T_C , a constante dielétrica obedece a lei de Curie Weiss para os ferroelétricos. A melhor forma de se caracterizar uma cerâmica ferroelétrica é sua curva de histerese: um gráfico de polarização versus campo elétrico aplicado (Figura 2).

Este gráfico mostra o aumento do campo aplicado ao ferroelétrico até tornálo suficiente para alinhar os dipolos dos cristalitos. Quando este campo é atingido os dipolos se alinham bruscamente. A polarização de saturação é atingida em campos um pouco maiores. Reduzindo-se o campo a zero a polarização não retorna a zero, o material fica com uma taxa de polarização, conhecida como polarização remanescente, $\mathbf{P}_{\mathbf{r}}$. Quando o campo é inverso a polarização se reduz a zero e a seguir os dipolos se invertem até atingir a saturação, resultando a curva de histerese. O campo no qual a polarização atinge zero (dipolos são invertidos) é conhecido como campo coercitivo, \mathbf{E}_{c} .



Figura 2.Curva de histerese ferroelétrica, polarização versus campo aplicado⁶⁸.

III.4 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS

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

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

Alguns fatores que distinguem PVD de CVD são: a) confiabilidade em fontes sólidas ou fundidas; b) mecanismos físicos (evaporação ou impacto colisional) pelo qual os átomos de origem entram para a fase gasosa; c) redução da pressão ambiente através da qual a fase gasosa é transportada e d) ausência geral das reações químicas na fase gasosa e na superfície do substrato (processos PVD reativos são a exceção).

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

Os dois métodos físicos mais utilizados para deposição de filmes finos são: a evaporação e o "sputtering". O objetivo destes processos de deposição é controlar a transferência dos átomos de uma fonte de origem para o substrato, onde a formação do filme e o crescimento procedem atomisticamente. Na evaporação, os átomos são removidos de uma fonte de origem por meios térmicos. No sputtering os átomos são "ejetados" da superfície de um alvo sólido (origem) através do impacto de íons gasosos.⁶⁹ As primeiras experiências em ambas as técnicas são datadas da mesma década do século 19.

Avanços no desenvolvimento de equipamentos de bomba a vácuo e a fabricação de fontes aquecedoras Joule, primeiramente feita de fios de platina e então de tungstênio, estimulou o progresso da tecnologia de evaporação. Interesses científicos no fenômeno de evaporação e as propriedades de filmes finos de metais foram acompanhadas pela produção industrial de componentes ópticos, tais como espelhos e camadas anti-refletoras. Simultaneamente, "sputtering" foi usado tão cedo quanto 1877 para camadas de espelhos. As últimas aplicações incluem o recobrimento de papel com ouro e a deposição de filmes metálicos na cera matriz de discos antes do engrossamento. Da primeira aplicação até a última, nos anos de 1960, evaporação superou o "sputtering" como a técnica preferida para a deposição de filmes.⁶⁹ Maior velocidade de deposição, melhor vácuo, ambiente mais limpo para a formação e crescimento de filmes e aplicabilidade geral para todas as classes de materiais foram algumas das razões para a ascendência dos métodos de evaporação. Entretanto, filmes usados para aplicações magnéticas e eletrônicas

necessitavam usar ligas com estequiometria controlada as quais tinham que cobrir e aderir bem à superfície do substrato. Essas necessidades, aliada a introdução da radio freqüência (RF) e variantes "magnetron" os quais aumentavam a capacidade de "sputtering" e a confiabilidade de alvos de alta pureza e gases de trabalho, ajudou a promover a popularidade de deposição por "sputtering".

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

O processo sol-gel é de grande versatilidade, permitindo preparar pós finos com morfologia controlada, corpos monolíticos vítreos ou cerâmicos, fibras e filmes finos com excelentes propriedades.⁷⁰ Este processo envolve, geralmente, a preparação de uma suspensão coloidal aquosa ou alcoólica, de um óxido na forma hidratada, a qual é gelatinizada através de variações de pH, da adição de eletrólitos à suspensão ou da evaporação parcial do solvente. As maiores vantagens do uso deste processo são: pureza e homogeneidade da suspensão inicial, a facilidade de se obter filmes finos com aditivos, devido ao princípio do método, simplicidade tecnológica da formação da fase sol e do filme depositado, preparação a temperatura ambiente ou pouco elevada, homogeneidade e reprodutibilidade dos filmes obtidos, controle da espessura e da eventual porosidade das camadas, facilidade de obtenção de multicamadas e a possibilidade de realizar depósitos sobre substratos de grande tamanho e forma complexa.⁷¹ Entretanto, as desvantagens desse método são o custo elevado das matérias primas empregadas, como é o caso dos alcoóxidos, o fato dos reagentes empregados reagirem com a umidade do ambiente necessitando processar a reação em atmosfera inerte e livre de umidade, ao fato de ser necessário um controle rigoroso da superfície do substrato e ao fato da eliminação de grupos orgânicos e dos grupos hidroxila não ocorrer totalmente, tornando necessário efetuar tratamentos térmicos posteriores.

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

Outro método químico por via úmida para a preparação de filmes finos é o método dos precursores poliméricos, também conhecido por método de Pechini.⁵⁰ Este método tem sido utilizado freqüentemente na obtenção de pós cerâmicos policristalinos e monofásicos em temperaturas de calcinação relativamente baixas quando comparadas com ao processo sol-gel⁵¹. Ele consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos com um ácido carboxílico e posterior polimerização através de reação de poliesterificação com um poliálcool. A resina obtida possui os cátions distribuídos aleatoriamente em sua estrutura, sem segregação de cátions. Como a reação acontece em meio aquoso, pode ser processada ao ambiente, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo.

III.5 - FORMAÇÃO DO FILME E ESTRUTURA

O interesse no processo de formação de filmes finos é reportado desde 1920. Durante pesquisas em filmes finos obtidos por evaporação, realizada no laboratório de Cavendish⁷², Inglaterra, surgiu o conceito de formação de núcleos que crescem e coalescem para formar o filme. Todas as transformações de fase, incluindo formação de filme fino, envolvem processo de nucleação e crescimento. Durante os primeiros estágios de formação do filme, um número suficiente de átomos ou moléculas na fase vapor condensa e estabelece uma residência permanente no substrato. Muitos fenômenos de tais filmes ocorrem no então chamado estágio de nucleação. Embora muitas pesquisas em MET de alta resolução tenham sido focalizadas nos primeiros estágios de formação de filmes finos, não foi estabelecida a existência de uma demarcação clara entre o final da nucleação e o início de crescimento dos núcleos.

As muitas observações de formação de filmes têm apontado para três modelos básicos de crescimento: 1- ilha (ou Volmer-Weber); 2- camada (ou Frank-van de Merwe); 3- Stranski-Krastanov.⁶⁹ Estes modelos estão ilustrados esquematicamente na Figura 3.



Stranski-Krastanov

Figura 3. Modelos básicos de crescimento de filmes.⁶⁹

Crescimento de ilhas ocorre quando os aglomerados menores e estáveis nucleiam no substrato e crescem em três dimensões para formar ilhas. Isto acontece quando os átomos ou moléculas depositados estão mais fortemente ligados uns com os outros que ao substrato. Muitos sistemas metálicos ou isolantes, cristais haleto alcalinos, grafite e substratos de mica apresentam este modelo de crescimento.

As características opostas ao modelo de ilhas são apresentadas durante o modelo de crescimento de camadas. Aqui a extensão dos aglomerados menores e estáveis ocorre esmagadoramente em duas dimensões resultando na formação de uma fina camada planar. Neste modo de crescimento os átomos estão mais fortemente ligados ao substrato que entre eles. A primeira monocamada completa é então coberta com uma segunda camada menos fortemente ligada. desde que o decréscimo na energia de ligação é contínuo em relação ao valor do "bulk", o modelo de crescimento de camadas é mantido. O exemplo mais importante deste modelo de crescimento envolve o crescimento epitaxial de filmes monocristalinos de semicondutores.

O mecanismo de crescimento de Stranski-Krastanov (SK), ou camadas mais ilhas, é uma combinação intermediária dos modelos citados anteriormente. Neste caso, após formação de uma ou mais monocamadas subseqüente crescimento de camadas tornase desfavorável e ocorre formação de ilhas. A transição do crescimento de 2 para 3 dimensões não é completamente entendida, mas qualquer fator que perturbe as características energéticas das ligações monoatômicas da camada de crescimento pode ser a causa. Por exemplo, devido a não correspondência dos parâmetros de rede filme-substrato, energia de deformação acumula no crescimento do filme. Quando relaxado, a alta energia para a interface da camada depositada - camada intermediária deve causar formação de ilhas. Este modelo de crescimento é razoavelmente comum e tem sido observados em sistemas metal-metal e metal-semicondutor.

Em um extremo muito distante do primeiro fenômeno de formação do filme está um conjunto de efeitos estruturais relacionados à morfologia real do grão de filmes policristalinos e camadas. Esta estrutura dos grãos externos junto com os defeitos internos, vazios ou distribuição de porosidade freqüentemente determina muita das propriedades dos filmes. Por exemplo, estruturas colunares, as quais desenvolvem-se em filmes amorfos e policristalinos, tem um efeito pronunciado nas propriedades magnéticas, ópticas, elétricas e mecânicas.

III.6 - EPITAXIA

A palavra epitaxia, a qual descreve um fenômeno extremamente importante exibido pelos filmes finos, tem origem em duas palavras gregas $\varepsilon \pi \iota$ (epi - localizado ou permanecido acima) e $\tau \alpha \xi \iota \zeta$ (taxis - arranjamento).

Epitaxia refere-se à formação de filmes monocristalinos depositados em um substrato cristalino. Ela, provavelmente, foi primeiro observada para cristais haleto alcalinos, mas o significado atual da palavra epitaxia foi aparentemente introduzido na literatura pelo mineralogista francês L. Royer, em 1928⁷³. Por muitos anos o fenômeno de epitaxia continuou ser de interesse científico para numerosos pesquisadores trabalhando com evaporação a vácuo, sputtering e eletrodeposição. A mais de duas décadas, epitaxia tem deixado o laboratório e assumido importância crucial no processamento de materiais. Maior interesse tem fixado em filmes epitaxiais exibindo crescimento de camadas.

Dois tipos de epitaxia podem ser distinguidos e cada um tem importantes implicações científicas e tecnológicas. Homoepitaxia refere-se ao caso em que o filme e o substrato são do mesmo material. Si epitaxial (epi) depositado em substrato de Si é o exemplo mais significante de homoepitaxia. O importante de se ter uma camada epitaxial ao invés de apenas substrato é que a camada epitaxial é geralmente livre de defeitos, mais pura que o substrato e pode ser dopada independentemente do substrato. O segundo tipo de epitaxia é conhecido como heteroepitaxia e refere-se ao caso em que filmes e substratos são de materiais diferentes, um exemplo é AlAs depositado em GaAs. Heteroepitaxia é o fenômeno mais comum. Aparelhos ópticos eletrônicos tais como diodos emissores de luz e lasers são baseados em estruturas de filmes semicondutores heteroepitaxiais.

As diferenças entre os dois tipos básicos de epitaxia estão esquematizados na Figura 4. Quando a camada epitaxial e o substrato são idênticos, os parâmetros de rede são perfeitamente condizentes e não há deformação da ligação interfacial. Na heteroepitaxia os parâmetros de rede não são condizentes e dependendo da extensão da desigualdade pode-se prever 3 regimes epitaxiais distintos. Se a desigualdade dos parâmetros de rede é muito pequena, então a estrutura interfacial da heterojunção é essencialmente igual àquela da homoepitaxia. Entretanto, diferenças na química do filme e do substrato e do coeficiente de expansão térmicas podem fortemente influenciar as propriedades eletrônicas e perfeição da interface. Pequenas desigualdades nos parâmetros de rede são universalmente desejadas e atualmente encontradas em um número de importante aplicações através do controle cuidadoso da composição dos materiais envolvidos.

Quando os parâmetros de rede do filme e substrato diferem muito substancialmente, os outros casos da Figura 4 podem ser imaginados. Ou as duas redes deformam-se para acomodar suas diferenças cristalográficas, ou defeitos de deslocação das arestas formam-se na interface. A primeira situação é à base da heteroepitaxia de camada deformada. Este fenômeno ocorre entre pares filme/substrato composto de diferentes materiais que tenham a mesma estrutura do cristal. Diferenças nos parâmetros de rede estão em ordem de valor maior que no caso da heteroepitaxia de igualdade de rede. A segunda situação (epitaxia relaxada) geralmente prevalece durante o último estágio de formação do filme, independentemente da estrutura do cristal ou diferenças do parâmetro de rede.



Figura 4. Ilustração esquemática de estruturas heteroepitaxiais: (a) emparelhamento de rede; (b) rede deformada; (c) rede relaxada. Homoepitaxia é estruturalmente muito similar a heteroepitaxia de emparelhamento de rede.⁶⁹

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 - REAGENTES UTILIZADOS

Na Tabela I estão resumidas as características químicas dos reagentes utilizados neste estudo:

Reagentes	Grau de pureza (%)	Fornecedor	Fórmula	
Etóxido de nióbio (V)	99,999%	Inorgtech	Nb(OC ₂ H ₅) ₅	
Acetato de bário	99,0	Vetec	C ₆ H ₄ BaO ₄	
Etóxido de tântalo (V)	99,999%	Alfa AESAR	$Ta(OC_2H_5)_5$	
Nitrato de bismuto	99,0	Mallinckrodt	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	
Etileno glicol	99,5	Merck	C ₂ H ₆ O ₂	
Ácido cítrico	99,5	Merck	C ₆ H ₈ O _{7.} H ₂ O	
Hidróxido de amônio	e amônio 25,0 em NH_3 Merck N		NH ₄ OH	
Ácido nítrico	99,5	Merck	HNO ₃	
Óxido de tungstênio (VI)	99,8%	Alfa AESAR	WO ₃	

Tabela I: Reagentes usados na preparação do pó e dos filmes finos.

IV.2 - MÉTODO DE PECHINI⁵⁰

Este processo envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácidos α hidroxicarboxílicos) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterização quando submetidos a aquecimento em álcool polidroxílico, para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos. Assim, a resina retém estes cátions de maneira homogênea e pode ser calcinada a baixas temperaturas para produzir óxidos com partículas finas que podem ser controladas quimicamente.



Figura 5: Representação esquemática das reações básicas envolvidas no método de Pechini⁵⁰.

A adição de etilenoglicol na mistura leva a formação de um éster que, ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma matriz orgânica através da solução. Finalmente, os orgânicos são removidos pela calcinação da mistura no intervalo de 400 à 500 °C. Certos ácidos hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico, lático, tartárico e glicólico formam quelatos com íons metálicos. O ácido cítrico é o mais usado em processamento de materiais cerâmicos através de precursores orgânicos. Os complexos citratos íons metálicos típicos tendem a ser estáveis devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico, como mostra a Figura 5. Os íons metálicos desejados podem ser fornecidos por vários sais inorgânicos.

IV.3 - PREPARAÇÃO DAS SOLUCÕES ESTOQUES

IV.3.1 - Solução de citrato de nióbio

O etóxido de nióbio foi adicionado ao etilenoglicol pré-aquecido (60°C) e a solução foi mantida sob agitação e aquecimento em banho-maria. Em seguida adicionou-se ácido cítrico. A solução de citrato de nióbio, após ser concentrada e filtrada, foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria.

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

IV.3.2 - Solução de citrato de bário

Dissolveu-se acetato de bário aos poucos em solução de etilenoglicol e ácido cítrico, sob agitação e aquecimento (80 °C). A solução estoque foi padronizada por gravimetria e estocada em frasco de polietileno.

A razão molar obedecida para os cálculos estequiométricos foi 1:2:10 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol).

IV.3.3 - Solução de citrato de tântalo

O etóxido de tântalo foi adicionado a etilenoglicol pré-aquecido (60°C) e a solução foi mantida sob agitação e aquecimento em banho-maria. Em seguida adicionou-se

ácido cítrico. A solução de citrato de tântalo, após ser concentrada e filtrada, foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria.

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

IV.3.4 – Solução de citrato de bismuto

Dissolveu-se nitrato de bismuto aos poucos em solução de etilenoglicol e ácido cítrico, sob agitação e aquecimento (80 °C). A solução estoque foi filtrada, padronizada por gravimetria e estocada em frasco de polietileno.

A razão molar obedecida para os cálculos estequiométricos foi 1:3:16 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol).

IV.3.5 – Solução de citrato de tungstênio

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

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

IV.4 - PREPARAÇÃO DOS PÓS DE BBT e BBN

Foram preparadas as seguintes amostras de BBT e BBN: (a) BBT e BBN estequiométrico (os quais serão designados ao longo deste trabalho de BBTp e BBNp, respectivamente), (b) BBT e BBN com 2 % de excesso de Bi em relação à massa de Bi adicionada (os quais serão designados ao longo deste trabalho de BBT2 e BBN2, respectivamente); (c) BBT e BBN com 5 % de excesso de Bi em relação massa de Bi adicionada (os quais serão designados ao longo deste trabalho de BBT2 e BBN2, respectivamente); (c) BBT e BBN com 5 % de excesso de Bi em relação massa de Bi adicionada (os quais serão designados ao longo deste trabalho de BBT5 e BBN5, respectivamente). O excesso bismuto é utilizado para evitar a perda deste por volatilização.^{17,27} No caso do BBT, foram preparados pós para estudar a formação de fases e determinar a sua estrutura e para o BBN foram preparados pós visando à preparação posterior dos alvos para deposição dos filmes por "sputtering".

Quantidades apropriadas das soluções estoques dos citratos de bário, bismuto, nióbio e tântalo, na forma de íons, foram pesadas e homogeneizadas sob agitação e aquecimento a 90 °C por 3 h. Após a quelação elevou-se a temperatura para a faixa de 130 - 140 °C para a formação de uma resina de poliéster com alta viscosidade e aspecto vítreo. A alta viscosidade deve-se a evaporação do etilenoglicol e da água gerada durante poliesterificação.

A decomposição da maior parte da matéria orgânica foi feita em forno mufla pela calcinação cuidadosa, em béquer de vidro, com patamares de 3 h a 200 °C, 4 h a 300 °C e 4 h a 400 °C. O material resultante foi um sólido poroso e frágil que pode ser desagregado facilmente em almofariz. Após desagregação o pó voltou a mufla a 500 °C por 4 horas para eliminação da matéria orgânica restante. A partir deste pó fez-se um estudo de calcinação nos seguintes patamares: 700 °C por 3 e 800 °C por 2 horas. A formação das fases foi acompanhada por DRX.

IV.5 – COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DOS PÓS DE BBT PARA O REFINAMENTO ESTRUTURAL

Visando obter 100% da fase BBT para a determinação da estrutura, os pós de BBT calcinados a 800 °C e 850 °C por 2 h, foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas e sinterizados.

A sinterização foi efetuada em forno mufla em sistema fechado, utilizando como pó atmosfera 3%, em relação à massa das pastilhas, de BaBi₂O₄ preparado com adição de 2% em massa de excesso de Bi. O sistema, contendo as pastilhas, foi introduzido no forno mufla e aquecido numa razão de 10 °C/min até a temperatura de sinterização (850 °C), permanecendo por um tempo determinado. Os compactos sinterizados foram triturados em almofariz para caracterização por DRX.

IV.6 – PREPARAÇÃO DOS ALVOS DE BBN PARA "SPUTTERING"

Para a preparação dos alvos, os pós sintetizados como descrito no item IV.4, e calcinados a 800 °C por 2 h (temperatura na qual os pós apresentam praticamente 100% da fase desejada) foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas, com 2 polegadas de diâmetro, e sinterizados.

A sinterização foi efetuada em forno mufla em sistema fechado, utilizando como pó atmosfera 3% de (BaBi₂O₄ + 2% Bi) em relação à massa das pastilhas. O sistema contendo as pastilhas foi introduzido no forno mufla e aquecido, numa razão de 2 °C/min, até a temperatura de 1000 °C, permanecendo por 1 h. Utilizou-se uma taxa de aquecimento e resfriamento lenta para evitar a deformação dos alvos e formação de trincas.

Um fluxograma ilustrativo da preparação e compactação dos pós de BBT e BBN é apresentado a seguir.

FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DOS PÓS E CERÂMICAS DE BBT E BBN



IV.7 – PREPARAÇÃO DOS FILMES DE BBT E BBN

IV.7.1 – Preparação dos filmes de BBT e BBN por Método Químico

Quantidades apropriadas das soluções estoques dos citratos metálicos na forma de íons foram pesadas e homogeneizadas sob agitação e aquecimento em banhomaria a 90 ^OC para a quelação dos cátions. As viscosidades dessas soluções foram determinadas utilizando um viscosímetro Brookfield.

As soluções precursoras de BBT e BBN com viscosidades conhecidas foram depositadas sobre o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si (100), previamente limpo e seco, utilizando para isto um aparelho "spin-coating". Esta primeira preparação foi denominada **Rota 1**, no fluxograma de preparação dos filmes.

Visando estabelecer as condições de formação de depósitos homogêneos os filmes finos foram depositados com diferentes velocidades de rotação (1500 ou 3000 rpm por 30 seg.).

Após a deposição, os substratos contendo os filmes foram colocados sobre uma chapa aquecida a 96 °C ou 300 °C durante 30 minutos, para volatilização do excesso de solvente. Foram utilizadas duas temperaturas diferentes de pré-tratamento para se estudar a influência destas na formação de fases e microestrutura dos filmes. A temperatura da chapa foi controlada utilizando-se de um Mini Laser MINOLTA/LAND Cyclops. Os filmes foram preparados com diferentes números de camadas aplicadas.

Após a secagem na chapa, procedeu-se ao tratamento térmico, em forno tipo mufla, para a eliminação dos compostos orgânicos, cristalização da fase desejada e densificação. Duas taxas de aquecimento foram utilizadas: (a) lenta (2 °C/min.) até a temperatura de queima da fase orgânica (450 °C) e (b) acima de 350 °C utilizou-se 5 °C/min, até uma temperatura determinada, entre 600 e 800 °C, visando obter filmes com a fase desejada, microestrutura sem trincas e homogêneos.

Com o objetivo de se estudar a influência da atmosfera nas características dos filmes, estes foram tratados termicamente em atmosfera de oxigênio e ar estagnado.

Algumas modificações durante o processo de preparação dos filmes por método químico foram necessárias visando melhorar as propriedades elétricas do material.

Isto porque, alguns trabalhos da literatura^{34-36,74-75} com filmes de SBT mostraram que os diversos fatores presentes durante o processamento dos filmes, tais como o tipo de precursor utilizado, a ordem da adição destes precursores, o tipo de tratamento térmico utilizado, entre outros, afetam a microestrutura e conseqüentemente as propriedades do material.

As modificações realizadas neste trabalho consistiram em:

(1) Mudança no tratamento térmico. Primeiramente os filmes eram tratados "camada por camada", ou seja, após a deposição de cada camada os filmes eram tratados termicamente (Rota 1). Numa segunda etapa de preparação dos filmes, denominada Rota 2 no fluxograma de preparação dos filmes, resolveu-se depositar todas as camadas e realizar um único tratamento térmico.

(2) Adição de excesso de bismuto. Foram preparados, utilizando a Rota 2, filmes com 2 e 5% em de excesso de bismuto em relação a massa de bismuto utilizada. Isto porque o bismuto promove o crescimento de grão.

(3) Mudança no processo de deposição. Outra modificação foi a deposição de uma camada de solução dopante entre as camadas de BBT ou BBN. Esta modificação foi denominada como **Rota 3** no fluxograma de preparação dos filmes. Neste caso, o dopante utilizado foi tungstênio (W⁶⁺). Isto porque pesquisas⁷⁶⁻⁸⁰ realizadas em cerâmicas de Bi₄Ti₃O₁₂ dopadas com W⁶⁺ e sinterizadas até 1100 °C, mostraram que a adição deste dopante favorece a obtenção de cerâmicas mais densas e com microestrutura controlada. Além disso, a adição do W⁶⁺ levou a um decréscimo na condutividade da cerâmica. Visando controlar a morfologia dos filmes preparados, diferentes concentrações de solução dopante foram utilizadas: 0,0125 M, 0,05 M e 0,075 M. A deposição dos filmes foi feita por "spin-coating", com velocidade de rotação de 3000 rpm. Primeiramente uma camada da solução de BBT ou BBN com viscosidade de 20 cP foi depositada e colocada numa chapa de aquecimento a 90 °C para secagem dos solventes. Em seguida, depositou-se uma camada de solução dopante e realizou-se o tratamento térmico dos filmes em duas etapas: primeiramente a 300 °C por 1 hora e depois até a temperatura e tempo desejados.

Os filmes foram preparados com 300 nm de espessura.

Os filmes obtidos foram caracterizados por DRX, MEV, MFA, MET e quanto a suas propriedades elétricas.

FLUXOGRAMA DE PREPARAÇÃO DOS FILMES DE BBT E BBN



IV.7.2 – Preparação dos filmes de BBN por método físico

Filmes finos de BBN foram depositados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si (100) previamente limpos utilizando um equipamento de radio freqüência magnetron sputtering. Os filmes foram depositados a partir dos alvos cerâmicos, previamente preparados pelo método de Pechini. A câmara do sputtering foi previamente evacuada a uma pressão menor que 10⁻⁵ mbar. Todas as amostras foram depositadas usando uma potência fixa de 70 W. A distância alvo-substrato utilizada foi de aproximadamente 20 mm.

Durante a deposição, a pressão da câmara foi mantida constante a $1,0 \ 10^{-2}$ mbar pela adição do gás argônio ou uma mistura de gases argônio e oxigênio ao sistema. Para estudar a influência destes gases durante o processo de deposição, utilizou-se a seguinte proporção: Ar, Ar:O₂ na relação de 50%:50% e Ar:O₂ na relação de 25%:75%. É importante ressaltar que nas condições de sputtering utilizadas, não há formação de plasma quando se utiliza apenas o oxigênio como gás.

Todas as amostras foram depositadas com espessura de 300 nm.

Os filmes obtidos foram caracterizados por DRX, MEV, MFA e quanto a suas propriedades elétricas.

IV.8 - LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) que foram utilizados para a deposição dos filmes de BBT e BBN foram preparados da seguinte maneira:

 primeiramente eles foram cortados em pequenos pedaços utilizando-se de uma ponta de diamante;

2) foram imersos em solução EXTRAN e submetidos a um banho de ultrassom por 30 minutos;

3) Enxaguados com água deionizada;

4) Imersos em solução sulfocrômica;

5) Enxaguados com água deionizada até não existir traços de ácido sulfúrico;

6) E por último eles foram secos em placa de aquecimento a 100 °C.

IV.9 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

IV.9.1 - Análise gravimétrica

Utilizou-se deste método para determinar a concentração dos óxidos dos metais nas soluções estoques. Para isto, uma massa bem definida de solução foi colocada em cadinho de alumina, previamente seco e pesado, e evaporada em chapa de aquecimento, sendo que estas análises foram feitas em triplicata. Os cadinhos, contendo o material já seco, foram levados ao forno mufla a temperatura ambiente e aquecidos numa velocidade de 10 °C/min. até a temperatura de formação dos óxidos. Após a calcinação pesou-se os cadinhos com o resíduo e calculou-se a concentração dos metais presentes em grama de metal por grama de solução.

IV.9.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

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

O registro é a curva térmica diferencial ou DTA; as diferenças de temperatura devem ser colocadas em ordenadas; as reações endotérmicas têm suas curvas voltadas para baixo e as exotérmicas, para cima do ponto zero para a diferença de temperatura; a temperatura deve ser colocada na abscissa com valores crescentes da esquerda para a direita.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um SDT2960 da Netzsch.

IV.9.3 - Termogravimetria (TG)

É a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a um programa controlador de temperatura. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, dos intermediários e sobre a composição dos resíduos.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um SDT2960 da Netzsch.

IV.9.4 - Difratometria de raios - X (DRX)

A difração de raios - X consiste na incidência de um feixe de raios - X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl}, devem satisfazer a Lei de Bragg ($n\lambda = 2 d_{hkl} sen\theta$).

Na análise quantitativa de fases (AQF) em materiais por DRX podem ocorrer alguns problemas: (i) a pouca penetração dos raios - X na amostra faz com que as análises sejam representativas somente da superfície do material; (ii) a moagem para a preparação da amostra pode originar transformação de fases; (iii) superposição de picos e orientação preferencial podem causar problemas na análise do difratograma.

Além disso, um grande número de métodos para análise quantitativa de fases exige a construção de uma curva de calibração, a qual é extremamente problemática para os casos em que ocorre superposição de picos e onde a estequiometria também é objeto de estudo⁸¹.

Neste trabalho, os dados de DRX foram obtidos pelos difratômetros: HZG 4/B e Siemens D5000. Estas análises foram feitas para o acompanhamento da formação de fases nos pós de BBT, nas cerâmicas e nos filmes preparados.

IV.9.4.1 – Método de Rietveld

O método de Rietveld para refinamento da estrutura cristalina resolve muito dos problemas usuais em difração de raios - X. Por exemplo, possibilita obter dimensões precisas de celas unitárias, posições atômicas, estequiometria, tamanho de cristalito, deformação e análise quantitativa de fases sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração, problemas comuns na análise quantitativa de fases (AQF). Os efeitos da orientação preferencial, extinção e outras aberrações sistemáticas são "diluídas" sobre todo o padrão de difração, usado no método de Rietveld. A orientação pode ser minimizada com a preparação cuidadosa do pó no porta amostra para análise de raios - X. Pode também ser corrigida teoricamente através do método de March-Dollase⁸². Recomenda-se uma perfeita homogeneização para que a amostragem do material na superfície seja representativa de toda a amostra.

Para a determinação da estrutura do BBT os dados de DRX foram coletados no intervalo de 20 entre 20° a 130°, com incremento de $\Delta 20 = 0,02°$ e tempo de contagem por ponto de 12 s. Utilizou-se tubo de cobre com radiações k $\alpha_1 = 1,5406$ Å e k $\alpha_2 = 1,5444$ Å (relação k $\alpha_1/k\alpha_2 = 0,005$), fenda de divergência igual a 2 mm e de recepção igual a 0,6 mm, 40 kV e 30 mA.

Os difratogramas foram analisados utilizando o método de Rietveld para a caracterização estrutural.

IV.9.4.2 - Determinação da estrutura do BBT

Ismunandar e colaboradores⁵⁷ consideraram em seu trabalho que tanto o BaBi₂Nb₂O₉ (BBN) como o SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) apresentavam estrutura ortorrômbica do tipo A2₁am. Blake e colaboradores⁵⁹ realizaram refinamentos pelo método de Rietveld e chegaram a conclusão que a estrutura do BBN é tetragonal com simetria I4/mmm. Como nós consideramos o BBT isomorfo do BBN, para a determinação da estrutura do BBT duas cela unitárias (A2am e I4/mmm) foram consideradas e foram tiradas dos trabalhos de Ismundar⁵⁷ e Blake⁵⁹. O programa EXPO⁸³ foi usado para a determinação da estrutura. Os resultados para o caso ortorrômbico não foram satisfatórios, com fatores de concordância

ruins para o ajuste do perfil na extração da intensidade (Rwp = 22,56) e modelo estrutural (Rb = 18,95). Para o caso tetragonal o ajuste de perfil alcançou o valor de Rwp = 4,935%.

Setenta e seis reflexões independentes foram extraídas sendo que as 36 mais fortes e as 12 mais fracas foram usadas no método direto de solução de fase. No final, 8 picos foram encontrados e são apresentados na Tabela II. O átomo de número 5 estava sem carga desde que sua distância do átomo de número 3 é apenas 1,0 Å, muito pequena para ser considerada uma distância interatômica e foi considerado como um pico residual devido a um deslocamento inadequado do átomo e/ou um truncamento do pico no ajuste do perfil. Um outro ponto na Tabela II é que o átomo de bismuto (raio iônico = 1,17 Å) está coordenado por 6 oxigênios na geometria octaedrica enquanto que o átomo de tântalo (raio iônico = 0,64 Å) está na camada intermediária rodeado por 8 oxigênios, na qual o bismuto deveria estar. As trocas das posições do bismuto e do tântalo foram então consideradas para se ter sentido químico. A menor densidade eletrônica para o novo sítio do bismuto (1/2, 1/2, 0,2) pode ser explicada considerando que o Bi e o Ba estão compartilhando as posições dadas pelos picos 2 e 3 na Tabela II. Isto está em acordo com os resultados de Blake⁵⁹ que indicaram o Bi e o Ba compartilhando o mesmo sítio nas camadas Bi₂O₃ e BaNb₂O₆ na estrutura do BBN.

Para os refinamentos de Rietveld considerou-se no modelo inicial da estrutura que o Ba estava ocupando todos os sítios 2b (1/2; 1/2; 0), o Bi ocupando todos os sítios 4e (1/2; 1/2; 0,2) e o Ta ocupando todos os sítios 4e (0; 0; 0,08).

Série l	Átomo	Peso	Х	У	Z	Occ.*	sítio
1)	Bi	1871	1.000	.000	.088	.125	4e
2)	Та	1671	.500	.500	.202	.125	4e
3)	Ba	1567	.500	.500	.000	.063	2b
4)	0	190	.500	.000	.081	.250	8g
5)	0	149	.500	.500	.040	.125	4e
6)	0	142	1.000	.000	.000	.063	2a
7)	0	138	1.000	.000	.152	.125	4e
8)	0	113	.500	.000	.250	.125	4d
* Multiplicidade do sítio dividida pela multiplicidade geral do sítio							

Tabela II. Picos encontrados pelo EXPO.97.

IV.9.4.3 - Refinamento da estrutura

Para o refinamento das estruturas utilizou-se o programa DBWS – 9807a ("release" 12 de maio de 1999)⁸⁴ o qual é uma nova versão do DBWS-9411, descrito por Young e colaboradores⁸⁵. O programa DMPLOT para gráfico de Rietveld⁸⁶ foi usado para se acompanhar os refinamentos durante todos os processos.

Antes de se iniciarem os refinamentos propriamente ditos, a radiação de fundo foi ajustada por um polinômio de 5^a ordem. Isto foi feito para que os perfis calculados fossem razoavelmente próximos dos observados.

A função adotada para o ajuste dos perfis dos picos de difração (Φ) foi a pseudo-Voigt (pV), descrita como:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \tag{13}$$

onde η pode ser refinado como uma função linear de 2 θ , enquanto as variáveis refináveis são NA e NB, onde:

$$\eta = NA + NB^{*}2\theta \tag{14}$$

Dois refinamentos foram realizados basicamente do mesmo modo, a única diferença está no tipo de função de assimetria utilizada. Em um dos refinamentos utilizouse uma nova função de assimetria implementada no programa, cujo código foi fornecido por Riello e colaboradores⁸⁷ (denominada neste trabalho como RCFA) e o outro refinamento foi realizado utilizando-se da função usual de assimetria descrita por Rietveld (denominada RA), implementada nos programas da série DBWS.

Foram refinados os parâmetros U, V e W para o ajuste da largura total a meia altura, a relação Lorentzian (η), assimetria, orientação preferencial (1 1 0), posições atômicas e os parâmetros de deslocamento dos átomos. Para estes refinamentos obteve-se valores muito altos para os indicadores dos refinamentos⁸⁸. Valores altos para os indicadores de refinamentos indicam que a estrutura escolhida não é a mais adequada. Por isso, presumiu-se que o Ba deveria estar compartilhando seu sítio *2b* com o bismuto e que o bismuto deveria estar compartilhando seu sítio *4e* com o bário.

Os fatores de ocupação destes sítios foram refinados e forçados a ter suas somas igual a 1,0. A melhora nos refinamentos foi bastante considerável. Os refinamentos foram então realizados considerando os deslocamentos atômicos anisotrópicos, exceto para o tântalo e um oxigênio do octaedro porque os eixos de seus elipsóides estavam convergindo para valores negativos. Para os cátions bário e bismuto, no sítio 2*b*, os deslocamentos anisotrópicos foram vinculados a um mesmo valor. O mesmo foi feito para o Ba/Bi do sítio 4*e*. Mais ciclos de refinamentos foram executados com 35 parâmetros, ao todo, sendo refinados. Os refinamentos foram considerados completos quando todos os parâmetros estavam variando menos que 5% de seus respectivos desvios padrão. Os índices destes refinamentos estão na Tabela III.

Tabela III. Indicadores do refinamento e parâmetros estruturais para cada refinamento. Os indicadores do refinamento são definidos por Young e Wiles⁸⁸. RA = Assimetria de Rietveld. RCF = Assimetria de Riello-Canton-Fagherazzi.

Indicadores do Refinamento					Grupo	I4/mmm	(#139)	
						espacial		
R	Rp	RA:	5.90	RCF:	5.91	Cela	RA	RCF
						unitária		
R	wp	RA:	7.97	RCF:	7.98	a (Å)	3.93222(6)	3.93250(7)
5	S	RA:	1.84	RCF:	1.84	c (Å)	25.5053(6)	25.5069(6)
R	B	RA:	4.28	RCF:	4.30	V (Å ³)	394.37(1)	394.45(1)
Interv	alo de2€	(graus)	20-130			ρ (g.cm ⁻³)	8.903	8.891
Nún	nero de j	pontos	5501					
# Parâ	metros r	efinados	35					
# Ref	flexões ($(\alpha_1 + \alpha_2)$	288					
Parâ	metros e	estruturais	. Resulta	dos com	a assime	tria de Riell	o, Canton e F	agherazzi.
		f	В	iso	Х	У	Z	
Bi _f Ba	u _{1-f} (4e)	0.814(1	7)		1/2	1/2	0.20141(8)	Camada
04	(4.4)	1.0	4.	1(7)	0.	1/2	1/4	de
04	(4u)							bismuto
Ba _f Bi	1 _{1-f} (2b)	0.705(1	6)		1/2	1/2	0.	Camada
Та	(4e)	1.0	0.2	8(4)	0.	0.	0.08810(6)	de
01	(2a)	1.0			1/2	1/2	1/2	BaTa ₂ O ₉
O3	(4e)	1.0			0.	0.	0.148(1)	
02	(8g)	1.0			0.	1/2	0.0789(5)	
I	Deslocar	nento	E	B11 = B2	22		B33	
	Anisotro	ópico						
	Bi _f Ba _{1-f}	(4e)		2.54(6)		3.1(2)		
	Ba _f Bi _{1-f}	(2b)		3.0 (1)		0.8(2)		
	01			1(1)		1(1)		
	03			8.6(1.8)	1	8(2)		
	02			0.8(4)			5.2(2)	

IV.9.4.4 - Cálculo da valência de ligação ("bond valence") para a estrutura do BBT

O conceito de valência de ligação tem encontrado recentemente grande aplicabilidade na química de estado sólido. Foi desenvolvido historicamente do conceito de número de ligação como aplicado em compostos não-metálicos e intermetálicos por Pauling⁸⁹. Segundo este conceito, numa estrutura química todo átomo está ligado a seus átomos vizinhos. O número de tais ligações ao redor de um átomo *i* é seu número de coordenação ou valência do átomo. A valência de ligação (v) é definida como o número de coordenação (ou valência, V) de um átomo por ligação. Para um átomo *i* a relação entre v eV pode ser escrita como:

$$\sum_{i} v_{ij} = V_i \,. \tag{15}$$

onde j simboliza um átomo adjacente.

A principal vantagem do método de valência de ligação é que, para uma aproximação geralmente excelente, o comprimento de ligação é função única da valência de ligação, e por isso é um método poderoso para predizer e interpretar os comprimentos de ligação nos cristais.^{90,91} A expressão empírica para a variação da distância interatômica de uma ligação, d_{ij} , com a valência de ligação, v_{ij} , é dada por:

$$v_{ij} = exp[(r_0 - d_{ij})/B].$$
 (16)

Onde o parâmetro B é uma constante "universal" igual a 0,37 Å⁹² e r₀ é um parâmetro característico da ligação entre os átomos *i* e *j* em consideração. Valores da distância de referência r_0 estão tabelados para vários pares de átomos. Uma ligação mais curta implica em valores maiores para v_{ij} , enquanto que ligações mais compridas implicam em valores menores para v_{ij} .

O conceito valência de ligação pode ser utilizado em diferentes aplicações. As aplicações mais utilizadas em cristalografia consistem em predizer comprimentos de ligação de uma dada valência de ligação⁹³⁻⁹⁴ e usar a soma da valência de ligação nos átomos para checar a confiabilidade e a geometria de ligação de uma estrutura determinada experimentalmente. Pelo cálculo de valência de ligação é possível distinguir átomos próximos em número atômicos, localizar as posições dos átomos leves, indicar o sítio de um elemento com valência variável e resolver qualquer ambigüidade envolvida no estado de oxidação de um íon metálico.

Neste trabalho, as valências atômicas para o Ba, Bi e Ta foram calculadas utilizando a equação (15), a partir dos dados obtidos da equação (16). Os valores de distância interatômica de uma ligação, d_{ij} , utilizados na equação (16), foram obtidos através do refinamento de Rietveld da estrutura do BBT. As valências nominais foram calculadas considerando a valência e a fração de cada íon em cada sítio do cátion.

IV.9.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)⁹⁵

Técnica na qual a superfície de uma espécie é varrida por um feixe colimado de elétrons. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons secundários, de fótons por catodo-luminescência, de raios-X ou de retroespalhamento de elétrons.

As informações obtidas por este processo são coletadas e convertidas em um sinal a partir do qual pode se obter um registro contínuo. A microssonda de varredura utiliza a radiação X produzida pela interação. Espectros e associações matemáticas são comumente empregados. A microssonda também pode ser utilizada para produzir uma imagem de espécie.

Esta técnica foi utilizada para caracterizar os filmes de BBT e BBN quanto à morfologia da superfície e espessura. Para os filmes de BBN, preparados por método físico, utilizou-se a microanálise por energia dispersiva de raios X (EDX), acoplada ao MEV, para verificar a estequiometria dos filmes depositados.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Topcon SM-300.

IV.9.6 – Microscopia de Força Atômica (MFA)⁹⁶

A microscopia de varredura por força atômica é uma das técnicas mais recentes no estudo de materiais cerâmicos. A alta resolução da imagem obtida, a facilidade

da preparação da amostra para análise e a disponibilidade de instrumentos comerciais de alta qualidade fazem desta técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de materiais. O microscópio de força atômica abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfície até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. Neste tipo de microscópio, as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstron, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força ou a altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra-sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola.

Neste trabalho esta técnica foi utilizada para analisar as características morfológicas bem como determinar a rugosidade dos filmes. O instrumento utilizado foi Digital Instruments – Modelo Nanoscope III A. A área da análise foi de 1 μm x 1 μm.

IV.9.7 – Microscopia de Transmissão (MET)⁹⁷

O MET oferece algumas vantagens: 1- grande poder de resolução, a qual atinge hoje a faixa de resolução atômica; 2- possibilidade de observar o que existe "por dentro" dos materiais (uma vez que os elétrons que formam a imagem atravessam a amostra); 3- facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da difração de elétrons.

Para caracterização dos filmes, primeiramente os filmes foram cortados com 2 mm de espessura. Em seguida, os pedaços foram limpos em acetona e colados face a face, como sandwich, utilizando a cola M-bond. O "sandwich" foi então levado para uma chapa de aquecimento (~ 180°C) onde permaneceu por 2 horas para a secagem da cola.

Após a secagem, o sandwich foi novamente cortado em pedaços com 700 μm de comprimento. Em seguida, os pedaços foram lixados até obter uma espessura final de 100 μm. A amostra foi então afinada por polimento mecânico com uso de grânulos de diamantes de 6 μ m, até atingir a espessura de 24 μ m. Em seguida, as amostras foram colocadas num suporte de cobre com furo de 2x1 mm² e levadas para o "Ion Beam Milling – Bal-Tec Modelo Res 010" para serem afinadas por feixe iônico.

A técnica de MET foi utilizada para a caracterização dos filmes de BBT preparados por método químico e tratados a 650 °C, por 3 h e a 700 °C, por 1 h.

Os equipamentos utilizados para as análises foram um MET JEOL, modelo JEM-3010 ARP, do LME/LNLS, Campinas e um MET Philips de CM200.

IV.9.8 - Caracterização Elétrica dos Filmes

Para medidas elétricas, eletrodos de platina de 400 μ m de diâmetro foram depositados por "sputtering" na superfície dos filmes, formando uma configuração metal-ferroelétrico-metal (MFM). Os filmes foram tratados termicamente a 650 °C, durante 20 min., após a deposição dos eletrodos superiores, para assegurar um bom contato elétrico.

Os filmes foram caracterizados dieletricamente em um impedancímetro HP, modelo 4192A, à temperatura ambiente. A capacitância e o fator de dissipação foram medidos no intervalo de freqüência entre 100 Hz e 1 MHz. A constante dielétrica foi calculada a partir dos valores de capacitância obtidos.

V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE BBT

V.1.1 - Caracterização dos pós de BBT por DTA e TG

Os pós de BBT p, BBT com 2% em excesso de bismuto e BBT com 5% em excesso de bismuto, previamente tratados a temperatura de 300°C, foram caracterizados por DTA (Figura 6) e por TG (Figura 7). As curvas de DTA e TG foram obtidas com a razão de aquecimento de 3°C/min. Da Figura 6, pode-se observar que a eliminação da matéria orgânica ocorre entre as temperaturas de 300°C e 650°C para o BBT estequiométrico e entre as temperaturas de 300°C e 800°C para os pós de BBT com excesso de bismuto. A decomposição do polímero é um processo exotérmico. A grande quantidade de calor liberada provoca o aumento da temperatura " in loco " gerando aglomerados fortes. Portanto a decomposição do polímero precursor deve ser muito lenta nesta faixa de temperatura.



Figura 6. Curvas de Análise Térmica Diferencial das amostras de BBT estequiométrico, BBT com 2% em excesso de bismuto e BBT com 5% em excesso de bismuto, cujas resinas foram pré-decompostas a 300°C.

Verifíca-se, tanto na Análise Térmica Diferencial (Figura 6) quanto na Termogravimétrica (Figura 7), que existe um deslocamento da temperatura final de decomposição da matéria orgânica para valores maiores com o aumento da porcentagem de bismuto adicionado em excesso.



Figura 7. Curvas termogravimétricas das amostras de BBT estequiométrico, BBT com 2% em excesso de bismuto e BBT com 5% em excesso de bismuto, cujas resinas foram pré-decompostas a 300°C.

Pelas curvas de TG (Figura 7), não se pode observar os valores reais de porcentagem de perda de massa para as amostras, pois tanto na preparação como na prédecomposição a 300 °C a quantidade de matéria orgânica envolvida difere de uma amostra para outra. No entanto, independente da quantidade é possível observar que a perda de massa (eliminação da matéria orgânica) ocorre na faixa de temperatura entre 300°C e 650°C para a amostra de BBT puro e entre 300°C e 800°C para os pós de BBT com excesso de bismuto.

V.1.2 - Caracterização dos pós de BaBi₂Ta₂O₉ (BBT) por DRX

Um dos objetivos do trabalho foi a determinação da estrutura do BBT, visto que existiam poucas informações na literatura e estas eram incompletas. Com o objetivo de obter 100% da fase BBT, os pós preparados com e sem excesso de Bi foram calcinados em diferentes condições de temperatura e tempo e caracterizados por DRX, para acompanhar a formação de fases. Para a análise dos difratogramas obtidos, considerou-se o BBT isomorfo do BBN.⁽⁶⁴⁾

A Figura 8 apresenta os difratogramas obtidos por DRX para os pós de BBT p, BBT com 2% em excesso de bismuto e BBT com 5% em excesso de bismuto, calcinados a 700°C por 3 h. Observa-se nestes difratogramas a presença das fases BBT e BaTa₂O₆. Os DRX obtidos para os pós de BBT, calcinados a 800°C por 2 h, são apresentados na Figura 9. Observa-se a presença de praticamente 100% da fase BBT. Um aumento na temperatura de calcinação, de 700°C para 800°C, favoreceu a eliminação da fase BaTa₂O₆.



Figura 8. DRX obtidos para os pós de BBT calcinados a 700°C por 3 horas (K_{α} de Co).



Figura 9. DRX obtidos para os pós de BBT calcinados 800°C por 2 horas (K_{α} de Co).

Visando obter 100% da fase BBT bem cristalina, para a determinação de sua estrutura, os pós calcinados a 800°C por 2 horas, os quais apresentavam maior

porcentagem da fase BBT, foram prensados e sinterizados a 850°C por 4 h. Nota-se nos difratogramas obtidos por DRX (Figura 10) a presença de 100% da fase BBT.

Portanto, o método de Pechini favoreceu a obtenção de pós com 100% da fase BBT numa temperatura mais baixa quando comparada a outros trabalhos da literatura.^{58,63} (em torno de 1300°C).



Figura 10. DRX obtidos para os pós de BBT calcinados a 800°C por 2 h e sinterizados a 850° C por 4 horas (K_a de Co).

V.1.3 - Determinação da estrutura do BBT

A etapa seguinte do trabalho consistiu na determinação da estrutura do BBT, visto que a finalidade principal de se preparar pós de BBT durante este trabalho foi a obtenção de 100% da fase visando esta finalidade.

O gráfico de Rietveld é apresentado na Figura 11. Embora não exista uma norma para definir um nome para este gráfico, estamos usando-o aqui por fazer parte do diguão internacional. A linha próxima ao eixo das abscissas mostra a diferença entre o perfil calculado e o observado. Observa-se, na Figura 11, que esta linha é aproximadamente uma reta, com pequenas distorções, demonstrando a boa qualidade do refinamento realizado. Nenhum pico não ajustado pode ser observado, indicando que não existe uma segunda fase presente no material, nem problemas com a solução da estrutura.



Figura 11. Gráfico de Rietveld obtido para o BBT, calcinado a 800°C por 2 h e sinterizado a 850°C por 4 horas, usando a função de assimetria Riello-Canton-Fagherazzi.

Os indicadores do refinamento, parâmetros de cela unitária e outras informações relevantes a respeito do refinamento pelo método de Rietveld com assimetria RA e RCF são apresentados na Tabela III. Nenhuma diferença significativa foi observada para os resultados com ambas as funções de assimetria. Os parâmetros de ocupação, posição e deslocamento dos átomos obtidos com a assimetria RCF estão na Tabela III. As distâncias e os ângulos interatômicas estão apresentados na Tabela IV. Nas Figuras 12.a e 12.b estão identificados os átomos da estrutura e nas Figuras 12.c e 12.d uma vista da perspectiva da estrutura cristalina na direção [100] e na direção [110] são, respectivamente, apresentadas. A nomenclatura usada pode ser encontrada na Tabela IV e Figura 12.a e 12.b.

Os fatores de deslocamentos atômicos para os átomos O2 e O3 são bastante altos e indicam uma desordem vibracional ou estática para estes átomos. Os átomos O2 formam um plano equatorial do octaedro a 1,98 Å ao redor do átomo de Ta e estão a 2,82 Å dos átomos de Ba. Eles têm mais espaço para se deslocar na direção **c**. Os átomos O3 estão conectados entre as camadas de Bi₂O₃ e BaTa₂O₆ e estão muito longe (3,1 Å) do Bi na camada Bi₂O₃. Isto pode explicar o alto valor do fator de deslocamento encontrado para este átomo. Na Figura 12.b, o átomo de Ta está deslocado (0,235 Å) do plano equatorial formado pelo átomo O2. A mudança do centro do octaedro (carga negativa) para Ta⁵⁺ (carga positiva) é 0,273 Å. Devido ao grau de mobilidade destes ânions é muito provável, se um campo elétrico for aplicado, que eles possam facilmente se mover para alinhar os dipolos elétricos ao campo elétrico. Para isso, é necessário que a desordem seja estática, ou seja, os átomos não possuem posições bem definidas em cada cela, podem estar em uma posição ligeiramente deslocada.

A desordem dos cátions Ba/Bi é um outro ponto interessante. O equilíbrio de cargas é mantido por um desvio padrão. O sítio 2b está compartilhado por 70% de Ba²⁺ e 30% de Bi³⁺ enquanto que o sítio 4e está compartilhado por 82% de Bi³⁺ e 18% de Ba²⁺. Este tipo de desordem já foi sugerido anteriormente em vários trabalhos^{59, 98-99}.

As distâncias interatômicas obtidas para a estrutura do BBT (neste trabalho) e para o BBN (Blake⁵⁹) são apresentadas na Tabela IV. Nenhuma diferença significativa era esperada, porque o Ta⁵⁺ e Nb⁵⁺ têm o mesmo raio iônico (0,67 Å). Entretanto, pode ser observado, na Tabela IV, que a maioria das distâncias são bastante similares, exceto para a distância entre o O3 e o cátion B presente no centro do octaedro (Ta, no caso do BBT e Nb, no caso do BBN).

Tabela IV. Distâncias interatômicas relevantes (Å) e ângulos (°) para o BaBi₂Ta₂O₉ e para o BaBi₂Nb₂O₉.

	BBT	BBN ⁵⁹
	B = Ta	$\mathbf{B} = \mathbf{N}\mathbf{b}$
Ba-O1	2.7807	2.7833
Ba-O2	2.815(8)	2.810(1)
B-O1	2.247(2)	2.273(2)
B-O2	1.980(1)	1.9862(3)
B-O3	1.52(3)	1.839(4)
Bi-O3	3.10(1)	2.992(1)
Bi-O4	2.324(1)	2.3069(9)
O1-Ta-O2	83.2(3)	
O3-Ta-O2	96.7(3)	
O4-Ta-O2	166.4(6)	







Figura 12. a. e b. Representação gráfica da estrutura de camada de bismuto do BBTc. e d. Vista perspectiva na direção [100] e [110], respectivamente.
As valências de ligações⁹² para todos os cátions da estrutura do BBT foram comparadas com as calculadas para o BBN⁵⁹. Elas são apresentadas na Tabela V. Pode-se observar que a valência de ligação para o sítio A do BBT (2,61), calculada através dos dados das distâncias interatômicas obtidos experimentalmente, é maior que o valor nominal (2,3). Isto indica que a força de ligação entre os cátions Ba/Bi e o oxigênio na camada Ba_{0,75}Bi_{0,295}Ta₂O₆ é forte. Para o sítio do Bi a valência de ligação para o BBT (2,72) é menor que o valor nominal (2,81), indicando que a força de ligação entre os cátions Bi/Ba e oxigênio na camada Bi_{1,64}Ba_{0,36}O₃ é fraca. Estas mesmas características de força de ligação foram observadas para os sítios A e Bi do BBN⁵⁹.

No entanto, a diferença entre a estrutura do BBT e a do BBN está na valência de ligação para o sítio B. Para o BBT, a valência de ligação para o sítio B, calculada através dos dados das distâncias interatômicas obtidos experimentalmente, é maior que a do seu valor nominal. Isto sugere que a ligação entre o oxigênio e o tântalo no poliedro de coordenação é mais curta, portanto a força da ligação entre eles é forte. Por outro lado, no caso do BBN a valência de ligação para o oxigênio e o nióbio no poliedro coordenado é menor que seu valor nominal. Isto sugere uma força de ligação fraca entre o oxigênio e o nióbio e por isso os cátions de Nb estão se movimentando no sítio B.

	Este trabalho $B = Ta$		$BBN^* B = Nb$	
	exp	nominal	exp	nominal
Ba/Bi (sítioA)	2.61	2.30	2.65	2.27
Bi/Ba (sítio Bi)	2.72	2.81	2.84	2.87
Ta ou Nb (sítio B)	6.76	5	4.86	5
* De Blake e colaboradores. ⁵⁹ BBN = $BaBi_2Nb_2O_9$ (I4/mmm).				

Tabela V. Valências de ligações para as estruturas cristalinas do BBT e BBN.

V.2 – Caracterização dos Filmes de BBT e BBN preparados pelo método químico (Método de Pechine)

V.2.1 - Caracterização dos filmes por DRX

Os filmes de BBTp e BBNp depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si (100), pré-tratados camada por camada a 96 ou 300 °C, foram obtidos em diferentes condições de tempo, temperatura e atmosfera. A formação de fases cristalinas foi acompanhada por DRX e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 13 a 18.

Observa-se, na Figura 13, a formação da fase BBN a baixas temperaturas e tempos de tratamento térmico (600 °C por 1 h). A fase BBN apresenta simetria ortorrômbica. O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a obtenção da fase com estrutura mais cristalina. No filme pré-tratado a 300 °C, ocorreu a formação de fases secundárias quando estes foram tratados a 700 °C por 1 h. A presença de fases secundárias é prejudicial para as propriedades elétricas do material.

Os difratogramas de raios - X obtidos para os filmes de BBN tratados em atmosfera de oxigênio em diferentes condições de temperatura e tempo de tratamento, são apresentados na Figura 14. Como no caso dos filmes tratados em atmosfera de ar estagnado, os filmes tratados em fluxo de oxigênio apresentam estrutura ortorrômbica. O aumento da temperatura favorece a formação da fase BBN com uma estrutura mais cristalina.



Figura 13. Difratogramas de raios – X, obtidos para os filmes de BBN preparados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) e tratados termicamente em diferentes condições de tempo e temperatura. (a) Temperatura do pré-tratamento 90 °C e (b) Temperatura do pré-tratamento 300 °C



Figura 14. Difratogramas de raios - X obtidos para os filmes de BBN preparados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) e tratados termicamente em atmosfera de oxigênio em diferentes condições de tempo e temperatura.

O difratograma de raios-X obtido para o filme de BBN, tratado a 800 °C por 1 h em atmosfera de oxigênio, é apresentado na Figura 15. Para o filme tratado nestas condições, ocorreu a formação da fase secundária $BaNb_2O_6$, provavelmente devido à perda de bismuto por volatilização ou devido à difusão do bismuto para o eletrodo de platina. Isto pode deteriorar as propriedades elétricas do material.



Figura 15. DRX do filme de BBN depositado em substrato Pt/Ti/SiO₂/Si (100) e tratado termicamente a 800 °C por 1 h em atmosfera de oxigênio. Temperatura de pré - tratamento do filme na chapa: 90 °C.

Observa-se pela Figura 16, que os filmes de BBT são pouco cristalinos quando tratados a 600 °C em ar estagnado. A cristalinidade aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. No entanto, a cristalização da fase BBT inicia-se a 650 °C.

Os DRX, obtidos para os filmes de BBT tratados em atmosfera de oxigênio, são apresentados nas Figuras 17 e 18. Como no caso do BBN, há indicação de que o uso de fluxo de oxigênio favorece a formação de uma fase mais cristalina. O aumento da temperatura de 700 °C para 800 °C, também levou a formação de fases secundárias.

Nos difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 16 a 18, aparentemente há indicação de que os filmes de BBT apresentam orientação preferencial na direção (015), mesmo quando tratados a 700 °C por 1 hora. Segundo Lu e colaboradores⁶⁶, filmes de $Sr_{1-x}Ba_xBi_2Ta_2O_9$ apenas apresentam características ferroelétricas, com maior polarização remanescente, quando orientados na direção (a00). Portanto, se os filmes de BBT preparados apresentarem orientação preferencial na direção (015), não irão apresentar as propriedades elétricas desejadas. Entretanto, quando se faz uma análise por DRX com ângulo rasante, observa-se que os filmes de BBT não apresentam orientação preferencial (Figura 19).



Figura 16. Difratogramas de raios - X obtidos para os filmes de BBT preparados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) e tratados termicamente em diferentes condições de tempo e temperatura. (a) Temperatura do pré-tratamento 90 °C.
(b) Temperatura do pré-tratamento 300 °C.



Figura 17. Difratogramas de raios - X obtidos para os filmes de BBT preparados em substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100), pré-tratados a 90 °C e tratados termicamente em atmosfera de oxigênio em diferentes condições de tempo e temperatura.



Figura 18. DRX do filme de BBT, depositado em substrato Pt/Ti/SiO₂/Si (100), e tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio, a 800 °C por 1 h. Temperatura de pré-tratamento do filme na chapa: 90 °C.



Figura 19. Difratogramas de raios-X com ângulo rasante obtidos para os filmes de BBT, depositado em substrato Pt/Ti/SiO₂/Si (100), e tratados termicamente, em atmosfera de oxigênio, em diferentes condições de tempo e temperatura. Temperatura de pré tratamento do filme na chapa: 90 °C.

V.2.2 – Caracterização dos filmes por MEV

Os filmes de BBT e BBN preparados em substratos de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) foram caracterizados por MEV, com a finalidade de verificar a influência dos diversos

parâmetros de processamento, tais como: viscosidade, velocidade de deposição, uso de atmosfera de oxigênio e temperatura de tratamento térmico. Os resultados são mostrados a seguir.

Para a caracterização dos filmes de BBT e BBN quanto às propriedades microestruturais, escolheu-se os filmes tratados a 650 °C por 3 h e 700 °C por 1 h. A princípio, as micrografias foram obtidas para os filmes tratados a 650 °C por 3 horas, visto que nesta condição os filmes apresentam a fase cristalina desejada. No entanto, os filmes tratados nesta condição não apresentaram boas propriedades elétricas. Diversos fatores podem ter influenciado, no entanto, sabe-se que filmes de SBT tratados a temperaturas maiores que 700 °C, apresentam maior tamanho de grão e melhores propriedades elétricas.



Figura 20. Micrografias obtidas por MEV para os filmes de BBN e BBT, tratados termicamente a 650 °C/ 3h, depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si utilizando soluções com diferentes viscosidades. (a) e (c) Filmes de BBN a partir de soluções com viscosidades de 20 e 40 cP respectivamente; e (b) e (d) Filmes de BBT a partir de soluções com viscosidades de 20 e 40 cP.

As micrografias, obtidas por MEV, para os filmes de BBT e BBN preparados a partir de soluções de diferentes viscosidades e tratados termicamente a 650 °C por 3 horas são apresentadas na Figura 20. Observa-se que o aumento na viscosidade da solução leva há obtenção de filmes com maior tamanho de grãos. Isto se deve há presença de maior quantidade de material depositado a cada camada. Entretanto, as amostras preparadas a partir de soluções com viscosidade de 40 cP são mais heterogêneas e apresentaram formação de trincas. É possível notar também que a morfologia dos filmes de BBN (Figuras 20.a, 20.c) é diferente da dos filmes de BBT (Figuras 20.b, 20.d). Os filmes de BBN apresentam grãos bem definidos em sua superfície, enquanto que os filmes de BBT apresentam uma superfície quase lisa, principalmente para as amostras preparadas a partir de soluções com baixa viscosidade (20 cP). Levando em consideração a estrutura destes materiais, a única diferença encontrada está nas distâncias interatômicas entre o oxigênio O₃ e o cátion B presente no centro do octaedro (Ta, no caso do BBT e Nb, no caso do BBN). Não há como atribuir com certeza a este fato, a formação de filmes com morfologia tão diferentes. Entretanto, esta diferença na morfologia também é observada em filmes de SBN e SBT.¹⁰⁰

Visando estudar a influência da velocidade de deposição na morfologia dos filmes, utilizou-se duas velocidades de rotação: 3000 ou 1500 rpm por 30 s. As micrografias, obtidas para os filmes de BBN depositados com diferentes velocidades de rotação, são apresentadas na Figura 21. O uso de uma velocidade de 3000 rpm levou a formação de filmes com microestrutura mais homogênea. Por isso, escolheu-se os seguintes parâmetros como condições de deposição: viscosidade da solução: 20 cP e velocidade de rotação: 3000 rpm.





Figura 21. Micrografias obtidas para os filmes de BBN depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si por "spin-coating" com viscosidade da solução de 20 cP, temperatura de tratamento térmico de 650 °C / 3h em diferentes condições:
(a) Filmes depositados com velocidade de 3000 rpm por 30 s e pré - tratados a 90 °C e (b) Filmes depositados com velocidade de 1500 rpm por 30 s e pré - tratados a 90 °C.

O efeito da atmosfera utilizada, ar estagnado ou fluxo de oxigênio, durante o tratamento térmico dos filmes foi verificado por MEV, nas micrografias obtidas a partir da superfície dos filmes (Figura 22). Observa-se que o uso de fluxo de oxigênio, além de favorecer a formação de uma fase mais cristalina, como discutido anteriormente nos resultados obtidos por DRX, também favoreceu o crescimento de grãos, tanto nos filmes de BBN como nos filmes de BBT. Segundo a literatura^{35,36}, para filmes finos de SBT melhores propriedades elétricas são obtidas para os filmes mais cristalinos e que apresentam, em sua microestrutura, maior tamanho de grão.



Figura 22. Micrografias obtidas para os filmes de BBN e BBT preparados a partir de solução com viscosidade de 20 cP, depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si por "spin-coating" com velocidade de 3000 rpm e tratados a 700 °C / 1 h em diferentes atmosferas: (a) e (c) Filmes de BBN e BBT tratados em atmosfera de ar estagnado, respectivamente; e (b) e (d) Filmes de BBN e BBT tratados em atmosfera de oxigênio, respectivamente.

V.2.3 – Caracterização dos filmes por MFA

Os filmes de BBT e BBN preparados em diferentes condições foram caracterizados por microscopia de força atômica. Os resultados são apresentados nas Figuras 23 e 24 e na Tabela VI.



Figura 23. Micrografias obtidas por AFM para os filmes depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 650 °C por 3 h. (a) e (c) Filmes de BBN e BBT, respectivamente, tratados em atmosfera de ar estagnado; e (b) e (d) filmes de BBN e BBT, respectivamente, tratados em atmosfera de oxigênio.

A influência que o uso de atmosfera tem na microestrutura dos filmes foi observada nas micrografias obtidas por MFA. Verifica-se, na Figura 23, que as amostras tratadas em atmosfera de oxigênio apresentam uma microestrutura mais homogênea e com maior tamanho de grão, o que deve favorecer a obtenção de melhores propriedades elétricas. Para os filmes de BBT tratados em atmosfera de ar estagnado, nota-se a presença de grãos maiores, alongados na direção perpendicular ao substrato. Duas hipóteses são cogitadas a respeito da presença destes grãos alongados: ou seriam característicos de uma fase pirocloro ou representariam a cristalização numa direção preferencial, enquanto a outra parte da massa apresenta-se como nanocristais, a qual difere dos demais grãos. A ocorrência de qualquer uma destas hipóteses levaria a uma degradação das propriedades elétricas do material. No entanto, é impossível afirmar qualquer uma das hipóteses apenas pelos resultados de DRX e por MFA. Portanto, alguns filmes de BBT foram analisados por Microscopia Eletrônica de Alta Resolução. Os resultados serão discutidos posteriormente.

As micrografias obtidas para os filmes de BBT e BBN, tratados a 700 °C em atmosfera de oxigênio, são apresentadas na Figura 24. Comparando a Figura 23.d com a Figura 24.a e a Figura 23.c com a Figura 24.b observa-se que um aumento da temperatura favoreceu o crescimento de grãos.



Figura 24. Micrografias obtidas por AFM para os filmes depositados sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si e tratados termicamente a 700 °C por 1 hora em atmosfera de oxigênio. (a) Filme de BBT e (b) Filme de BBN.

Os resultados de rugosidade, obtidos por MFA, são apresentados na Tabela VI. Um aumento da temperatura de tratamento térmico dos filmes favoreceu o aumento da rugosidade. Isto pode ser explicado devido ao fato deles apresentarem grãos maiores. No entanto, os valores obtidos para os filmes de BBT são compatíveis com os apresentados na literatura.^{64,65}

Filmes Preparados	Rugosidade (nm)	Tamanho de grãos (nm)
BBN – 650 °C / 3 h	5,7	80 a 180
BBN - 700 °C / 1 h	14 6	200 a 300
BBT – 650 °C / 3 h	2,6	30 a 80
BBT – 700 °C / 1 h	20,2	100 a 300

Tabela VI. Resultados de rugosidade, obtidos por MFA, para os filmes tratados em diferentes condições(número de deposições=4).

V.2.4 - Caracterização dos filmes por MET

Como exposto na seção anterior, os filmes de BBT tratados a 650 °C por 3 h, apresentam uma microestrutura com alguns grãos grandes e alongados na direção perpendicular ao substrato. Este comportamento estaria indicando cristalização com orientação preferencial ou a cristalização de uma fase secundária pirocloro. A fase fluorita a qual aparece em filmes de SBT e SBN apresenta, segundo Koiwa e colaboradores¹⁰¹, grãos pequenos e arredondados. Para verificar se os filmes apresentavam orientação preferencial, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados são apresentados nas Figuras 25 e 26.

Pelos resultados obtidos por MET (Figuras 25 e 26) observou-se que tanto os filmes tratados a 650 °C por 3 h, quanto os tratados a 700 °C por 1 h, apresentam regiões claras (manchas brancas), intermediadas por uma superfície escura (região escura). Por difração de elétrons, observou-se que os filmes são compostos por regiões de nanocristais e regiões com cristais maiores (manchas brancas). É importante ressaltar que pelo cálculo das distâncias interplanares obtidas para os filmes de BBT, a partir da difração de elétrons (resultados apresentados na Tabela VII), verifica-se que as distâncias são as mesmas que as obtidas da ficha cristalográfica, portanto os filmes apresentam apenas a fase BBT. Isto elimina a hipótese de que os grãos alongados seriam de uma fase pirocloro. Os grãos alongados são regiões onde nucleou e cresceu uma quantidade maior de massa na direção perpendicular ao substrato.

Não é possível afirmar, pelos resultados obtidos de difração de elétrons (Figuras 25.a e 26.a), que há orientação preferencial dos grãos maiores. Entretanto, Choi e

colaboradores¹⁰² estudaram o crescimento de grão elíptico na cristalização de filmes de SBT por MET e difração de elétrons. A princípio, fizeram a projeção das micrografias na direção [001], e não conseguiram observar direção preferencial para o crescimento de grão.

Entretanto, mudando a direção de projeção para [110], observaram a origem de uma cristalização orientada no <110> devido ao maior empacotamento iônico do plano (001) do SBT. Portanto, o ideal seria fazer novas projeções de microscopias em outras direções para afirmar se há ou não crescimento de grão com orientação preferencial em filmes de BBT.

Para o cálculo das distâncias utilizou-se a seguinte equação:

$$r d = \lambda L$$
 (17)

onde: λ L para os microscópios utilizados é 2,01. 10^{-12} m², d é a distância interplanar, r é o raio do círculo obtido (m).

Tabela VII. Resultados de distância interplanar obtidos da difração de elétrons.

Amostra	Distâncias Interplanar (Å) obtidas por difração de elétrons e				
(temperatura de	hkl, respectivamente				
tratamento)					
BBT (650 °C / 3h)	1,6	2,1	2,5	-	-
	(1 2 7)	(0 0 12)	(00 10+)		
BBT (700 °C / 1h)	1,3	2,1	2,5	3,8	4,5
	(1 2 13+)	(0 0 12)	(00 10+)	(0 1 1)	(0 0 6)



(b)





- Figura 25. Micrografias obtidas por MET para o filme de BBT tratado termicamente, camada/camada, a 700 °C por 1 h.
 - (a) Difração de elétrons obtida para o filme de BBT;
 - (b) Micrografia obtida da interface filme/substrato;
 - (c) Micrografia obtida da superfície do filme.



(a) Difração de elétrons







- Figura 26. Micrografias obtidas por MET para o filme de BBT, tratado camada por camada a 650 °C por 3 h.
 - (d) Difração de elétrons obtida para o filme de BBT;
 - (e) Micrografia obtida da interface filme/substrato;
 - (f) Micrografia obtida da superfície do filme.

V.2.5 – Caracterização Elétrica dos Filmes

Como exposto anteriormente nos resultados obtidos por DRX (Figuras 15 e 18), os filmes tratados a 800 °C por 1 h, apresentaram fases secundárias deficientes em bismuto indicando que ocorreu ou a perda de bismuto por volatilização ou a difusão do Bi para o eletrodo inferior de Pt. Os filmes tratados a 650 °C, embora com a fase deseja, apresentaram um tamanho de grão pequeno, no intervalo de 80 a 180 nm para o BBN e 30 e 80 nm para o BBT. Trabalhos na literatura estabeleceram que existe um tamanho de grão

crítico (em torno de 250 a 300 nm) necessário para se obter boas propriedades elétricas em filmes finos de SBT.^{35,36} Por isso, os filmes de BBT e BBN tratados a 700 °C por 1 h em atmosfera de oxigênio foram escolhidos para serem caracterizados eletricamente. Foram realizadas medidas de capacitância e fator de dissipação, para determinar a constante dielétrica e medidas de capacitância-voltagem (C-V) para verificar se os filmes obtidos apresentavam histerese ferroelétrica.

Tanto para filmes de BBT como para os filmes de BBN não se observou, a temperatura ambiente, a curva do tipo "borboleta" obtidas por medidas de C-V, característica de materiais no estado ferroelétrico. Segundo Shimakawa⁶², a cerâmica BBT exibe temperatura de transição de fase difusa, a qual é próxima da temperatura ambiente e com caráter relaxor. Isto torna difícil o aparecimento de histerese a temperatura ambiente.

Os gráficos de constante dielétrica versus a freqüência e do fator de dissipação elétrico, tang (δ), versus freqüência são apresentados nas Figuras de 27 e 28, para os filmes de BBN e BBT, respectivamente. Observa-se que houve um decréscimo do valor da constante dielétrica e um aumento no fator de dissipação para altas freqüências. Defeitos, como poros, tendem a reduzir a constante dielétrica e aumentar as perdas dielétricas. A redução na constante dielétrica em função da freqüência é devido aos poros se comportarem como uma mistura de ar (constante dielétrica 1) e material dielétrico.



Figura 27. Constante dielétrica e fator de dissipação elétrico, tg δ, versus a freqüência, para filme fino de BBN depositado por "spin-coating" (3000 rpm) e tratado termicamente a 700 °C por 1 h em fluxo de oxigênio.



Figura 28. Constante dielétrica e fator de dissipação, tg δ, versus a freqüência, para filme fino de BBT depositado por "spin-coating" e tratado termicamente a 700 °C por 1 hora em fluxo de oxigênio.

Os valores da constante dielétrica e do fator de dissipação, em 100 kHz, obtidos para os filmes de BBT e BBN, são apresentados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Valores de constante dielétrica e fator de dissipação, obtidos em 100 kHz, para os filmes finos de BBT e BBN, tratados em diferentes condições.

Amostra	Constante Dielétrica	Fator de
BBT (700 °C / 1h)	35	0,08
BBN (700 °C / 1h)	72	0,029

Os valores da constante dielétrica obtidos para os filmes de BBT e BBN foram baixos. Isto porque, os valores da constante dielétrica estão diretamente relacionados com a microestrutura do filme. Vários estudos^{35,38,103-107} têm sido realizados sobre a influência da microestrutura dos filmes (tamanho de grão, porosidade, homogeneidade, estequiometria, interações filme/substrato, orientação do filme) nas propriedades elétricas. Todas as características microestruturais citadas afetam as propriedades dos filmes finos. Os filmes preparados apresentaram microestrutura heterogênea e larga distribuição de tamanhos de grãos. Por isso, eles não apresentaram boas propriedades dielétricas.

V.2.6 - MODIFICAÇÕES NO PROCESSAMENTO

Visando obter melhores propriedades, foram feitas algumas modificações no processamento dos filmes: 1- mudança da condição de tratamento térmico dos filmes; 2- adição de excesso de bismuto; 3- adição de uma camada de dopante tungstênio entre as camadas dos filmes. Todos os filmes foram tratados em fluxo de oxigênio.

V.2.6.1 - Mudança da Condição de Tratamento Térmico dos Filmes

No processamento desenvolvido até o momento cada camada depositada foi tratada individualmente. A proposta agora consiste na realização de um único tratamento térmico após a deposição de todas as camadas. Pesquisas com filmes de SBT e SBN revelaram que a realização de um único tratamento leva a obtenção de filmes com grãos maiores em sua microestrutura.^{64,100} Como a microestrutura dos filmes de BBT e BBN, tratados camada por camada, apresentava uma distribuição larga de tamanho de grãos o que afetou as propriedades dielétricas, resolveu-se modificar a condição da realização do tratamento térmico.

As microscopias, obtidas por MFA, dos filmes preparados com um único tratamento térmico são apresentadas na Figura 29. Se compararmos estas micrografias com as obtidas para os filmes de BBT e BBN, tratados camada por camada (Figura 24), observa-se que a realização de um único tratamento térmico resulta numa microestrutura mais homogênea, provavelmente porque toda a massa é cristalizada numa única etapa. A influência na microestrutura é observada principalmente no filme de BBT.

Os valores de rugosidade e tamanho de grãos obtidos para os filmes de BBT e BBN, tratados camada por camada ou com um único tratamento térmico, são apresentados na Tabela IX. Observa-se que para os filmes de BBN preparados com um único tratamento térmico houve um decréscimo no valor da rugosidade e o tamanho de grãos foi mais homogêneo. Entretanto, a influência da mudança da condição de tratamento térmico na morfologia dos filmes foi observada principalmente nos filmes de BBT. Ocorreu um decréscimo considerável no valor da rugosidade para os filmes preparados com um único tratamento térmico. Isto ocorreu principalmente porque a microestrutura obtida foi melhor, com tamanhos de grãos mais homogêneos.



Figura 29. Filmes de BBT e BBN preparados realizando um único tratamento térmico a 700 °C por 1 h, em atmosfera de oxigênio.

Tabela IX. Resultados de rugosidade obtidos por MFA para os filmes, tratados a 700 °C por 1 hora, em fluxo de oxigênio.

Filmes Preparados	Rugosidade (nm)	Tamanho de grãos (nm)
BBN tratado camada/camada	14,6	200 a 300
BBN com único tratamento	11,2	240 a 270
BBT tratado camada/camada	20,2	100 a 300
BBT com único tratamento	4,9	200 a 250

A mudança na microestrutura dos filmes teve um reflexo direto nas propriedades dielétricas dos mesmos. Os valores de constante dielétrica e perda dielétrica, a temperatura ambiente, em100 kHz, foram, respectivamente: 55 e 0,023, para o filme de BBT e 70 e 0,031, para o filme de BBN. Se compararmos estes valores com aqueles apresentados na Tabela VIII (filmes tratados camada por camada), verifica-se que, para os filmes de BBN, praticamente não houve mudança, isto porque a morfologia do filme praticamente não mudou. Entretanto para os filmes de BBT, os quais apresentavam uma microestrutura muito heterogênea, estes valores melhoraram. Portanto, um único tratamento térmico nos filmes é o processamento mais adequado para a obtenção dos filmes de BBT e BBN com microestrutura mais homogênea, a partir do método Pechini.

Os valores de constante dielétrica obtidos para o BBT estequiométrico são compatíveis com os obtidos por Foschini e colaboradores⁶⁴ pelo método MOD. Com relação aos filmes de BBN, este valor foi bem menor que o obtido para o filme depositado por ablasão por laser pulsado⁶⁰. Isto indica que a microestrutura e densidade do filme preparado não estão adequadas, uma vez que os métodos físicos de deposição geram filmes menos rugosos e mais densos.

V.2.6.2 - Influência da adição de excesso de bismuto

Outra variável de processamento que pode ser alterada é a concentração de bismuto. Por isso, visando obter melhores propriedades dielétricas, filmes de BBT e BBN foram preparados com adição de 2 e 5 % de excesso de Bi. Trabalhos na literatura^{33,64} relatam que filmes finos de SBT e BBT preparados com excesso de Bi, entre 5 e 10% apresentam melhores propriedades elétricas, porque o excesso de bismuto promove o crescimento de grão.

Os difratogramas de raios - X obtidos para filmes de BBT e BBN preparados com 2 e 5 % de excesso de Bi e tratados a 700 °C por 1 h, em fluxo de oxigênio, são apresentados nas Figuras 30 e 31. De um modo geral, a adição de 2% em excesso de bismuto não influenciou na formação da fase BBN e BBT. Entretanto, a adição de 5% levou a obtenção de fases secundárias de bismuto. Isto indica que os filmes preparados com 5% em excesso de bismuto devem ser tratados a temperaturas maiores que 700 °C ou tempos maiores que 1 h, para favorecer apenas a formação da fase BBN ou BBT.



Figura 30. Difratogramas de raios - X obtidos para os filmes de BBN, preparados com e sem adição de excesso de bismuto, tratados termicamente em fluxo de oxigênio a 700 °C por 1 hora.



Figura 31. Difratogramas de raios - X obtidos para os filmes de BBT, preparados com e sem adição de excesso de bismuto, tratados termicamente em fluxo de oxigênio a 700 °C por 1 h.

As micrografias, obtidas por MFA, para os filmes preparados com e sem adição de excesso de Bi e tratados a 700 °C por 1 h, em atmosfera de oxigênio, são apresentadas na Figura 32. Comprova-se o verificado na literatura^{33,64} que a adição de excesso de Bi leva a obtenção de filmes com microestrutura mais homogênea e favorece o crescimento de grãos.



Figura 32. Micrografias obtidas por MFA, para os filmes de BBT e BBN, preparados com e sem adição de excesso de bismuto, tratados em uma única etapa a 700 °C por 1 h.

Os resultados de medida de rugosidade e tamanhos de grão são apresentados na Tabela X. Os valores de rugosidade estão entre 11,2 e 6,7 nm, para os filmes de BBN, e 8,4 e 4,9 nm, para os filmes de BBT. Uma superfície lisa e isenta de trincas é um dos requisitos importantes na aplicação de filmes finos dielétricos em circuitos microeletrônicos. Altos valores de rugosidade podem aumentar o campo elétrico local e levar à ruptura do material.

O aumento da concentração de bismuto diminui a rugosidade para o BBN, no entanto aumenta para o BBT indicando que o efeito do bismuto na microestrutura é diferente para cada material.

Tabela X. Resultados de rugosidade obtidos por MFA para os filmes de BBN e BBT preparados com e sem adição de excesso de bismuto e tratados a 700 °C por 1 em fluxo de oxigênio (número de deposições=4).

Filmes Preparados	Rugosidade (nm)	Tamanho de grãos (nm)
BBN estequiométrico	11,2	240 a 270
BBN + 2% Bi	8,7	250 a 280
BBN + 5% Bi	6,7	400 a 500
BBT estequiométrico	4,9	200 a 250
BBT + 2% Bi	5,6	240 a 250
BBT + 5% Bi	8,4	240 a 270

V.2.6.3 - Adição de uma camada dopante entre as camadas dos filmes

Existem trabalhos na literatura que destacam o efeito positivo da adição de um metal de alto ponto de fusão como controlador do crescimento de grãos de forma irregular, como ocorreu nos filmes de BBT e BBN. Por isso, com o objetivo de controlar o crescimento de grãos homogêneos, depositou-se camadas de tungstênio entre as camadas do filme. Escolheu-se trabalhar com o tungstênio, pois pesquisas⁷⁶⁻⁸⁰ realizadas em cerâmicas de Bi₄Ti₃O₁₂, a qual pertence à família dos Aurivillius, mostram que a dopagem com W^{6+} favorece a obtenção de cerâmicas mais densas e com microestrutura controlada, quando sinterizadas até 1100 °C.

Um exemplo ilustrativo do efeito da concentração da solução de tungstênio utilizada no controle da microestrutura dos filmes de BBT pode ser observado nas micrografias da Figura 33 e nos valores de rugosidade e tamanho de grão da Tabela XI.



(b) 0,025 M

(**d**) 0,075 M

Figura 33. Micrografias, obtidas por MFA, dos filmes de BBT preparados com e sem adição de camadas intermediárias de tungstênio, em diferentes concentrações da solução de tungstênio.

Observa-se, nas micrografias da Figura 33, que o uso do tungstênio favoreceu a obtenção de filmes com microestrutura mais homogênea e com grãos

arredondados. Isto indica que a deposição da camada intermediária de tungstênio inibiu o crescimento irregular de grãos, favorecendo o desenvolvimento de uma microestrutura mais homogênea, com grãos arredondados e de tamanho mais homogêneo. Existe uma concentração ótima do metal, a qual neste trabalho foi de 0,05 M, que inibe o crescimento irregular sem prejudicar as propriedades pelas limitações do tamanho de grão e sem favorecer a formação de fases secundárias.

Tabela XI. Resultados de rugosidade, obtidos por MFA, para os filmes de BBT, preparados com adição de uma camada intermediária de tungstênio entre as camadas do filme, tratados a 700 °C por 1 h em fluxo de oxigênio(número de deposições=4).

Filmes Preparados	Rugosidade (nm)	Tamanho de grãos (nm)
BBT p	5,7	30-125
BBT + 0,025M W	5,2	110-250
BBT + 0,05M W	3,9	120-180
BBT + 0,075M W	2,9	100-260

Alguns difratogramas de raios X, obtidos para filmes de BBT e BBN, preparados com a adição de camadas de dopante tungstênio entre as camadas do material, são apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. Tanto para o filme de BBT estequiométrico (Figura 34), como para o filme de BBN estequiométrico (Figura 35), o uso de uma solução de tungstênio maior que 0,05 M leva a formação de fases secundárias, as quais podem ser prejudiciais para as propriedades elétricas. Para filmes de BBT preparados com adição de 2% em excesso de bismuto, há a formação de fases secundárias mesmo quando se utiliza uma solução dopante 0,05 M.



Figura 34. Difratogramas de raios - X obtidos para os filmes de BBT, preparados com e sem adição de excesso de bismuto e com adição de camadas de dopante entre as camadas do BBT, tratados termicamente em fluxo de oxigênio a 700 °C por 1 h.



Figura 35. Difratogramas de raios - X dos filmes de BBN, preparados com adição de camadas de dopante entre as camadas de BBN, tratados termicamente, em fluxo de oxigênio, a 700 °C por 1 h.

V.2.6.4 – Caracterização Elétrica dos Filmes

Os gráficos da constante dielétrica e do fator de dissipação em função da freqüência para os filmes de BBT e BBN, preparados em diferentes condições, são apresentados nas Figuras 36 a 39. Valores de constante dielétrica e do fator de dissipação, obtidos em 100 kHz a temperatura ambiente, são apresentados na Tabela XII.

Pelos gráficos das Figuras 36 a 39, observa-se que para os filmes preparados com excesso de bismuto ou com a adição de camadas de dopante, houve um aumento no fator de dissipação, para altas freqüências. Isto pode estar associado a defeitos de interface, provavelmente devido à interação Bi e Pt para as amostras preparadas com excesso de bismuto.³³



Figura 36. Constantes dielétricas versus a freqüência e Fatores de dissipação versus a freqüência, para filmes finos de BBT preparados em diferentes condições.



Figura 37. (a) Constantes dielétricas versus a freqüência e (b) Fatores de dissipação versus a freqüência, para filmes finos de BBT preparados com adição de excesso de Bi em diferentes condições.



(b)

Figura 38. Valores de (a) constante dielétrica versus a freqüência e (b) fator de dissipação versus a freqüência, para filmes finos de BBN preparados em diferentes condições.



(a)



Figura 39. Valores de (a) constante dielétrica versus a freqüência e (b) fator de dissipação versus a freqüência, para filmes finos de BBN preparados em diferentes condições.

Os dados da Tabela XII indicam que, para o filme de BBT contendo dopante (concentração da solução 0,05 M) e tratado a 700 °C por 1 h, a constante dielétrica praticamente dobrou seu valor (K = 103) em relação ao filme sem dopante (K = 57). Os resultados obtidos por MFA para estas amostras, Figura 33, indicam que os filmes preparados com camadas intermediárias de tungstênio apresentam uma microestrutura mais homogênea e com grãos arredondados, o que resultou em melhores propriedades elétricas. Os valores de constante dielétrica e fator de dissipação foram melhores que os citados na literatura⁶³⁻⁶⁵. Um aumento na concentração da solução dopante, de 0,05 M para 0,075 M, levou a um decréscimo da constante dielétrica, embora ainda fosse melhor que a obtida para o filme preparado sem adição de dopante. Como exposto anteriormente, os filmes preparados com camadas de solução dopante 0,075 M apresentaram fases secundárias, as quais degradaram as propriedades dielétricas. Entretanto, o efeito da degradação das propriedades dielétricas pela presença das fases secundárias foi menor do que o provocado por microestrutura heterogênea.

O efeito da adição do dopante sobre as propriedades dielétricas do BBN também foi observado. O valor da constante dielétrica aumentou três vezes, de 63 (BBN p) para 254 (BBN mais dopante 0,05M), para os filmes preparados nas mesmas condições de tratamento térmico. Os valores de fator de dissipação para ambos os filmes foram baixos. Como no caso do BBT, um aumento da concentração da solução dopante de 0,05 M para 0,075 M favoreceu a formação de fases secundárias, as quais degradaram a constante dielétrica (TabelaXII). O que demonstra que existe um valor ótimo da concentração da solução de tungstênio para favorecer a obtenção de uma microestrutura mais homogênea, sem formação de fases secundárias e melhores propriedades dielétricas. O tungstênio auxilia na densificação dos filmes, pois favorece o crescimento de grãos homogêneos. Por isso, embora o filme de BBN estequiométrico apresentasse uma microestrutura com tamanhos de grão da ordem de 240 a 270 nm a densificação deveria ser baixa, o que levou a obtenção de um valor menor para a constante dielétrica, neste caso.

Com relação ao uso de excesso de bismuto, verificou-se, que para os filmes tratados a 700 °C por 1 h, a adição de 2% em excesso de bismuto levou a obtenção de melhores propriedades dielétricas (o valor da constante dielétrica praticamente dobrou em relação ao filme de BBN p). O filme de BBT preparado com 5% de excesso, tratado a 700 °C, também apresentou valor maior para a constante dielétrica que o BBT p, embora apresentasse fases secundárias nestas condições de tratamento. Isto era esperado, pois o

uso de excesso de bismuto favoreceu o crescimento de grãos(Figura 32), e a microestrutura do filme tem um reflexo direto nas suas propriedades Como os filmes de BBT preparados com excesso de bismuto apresentaram fases secundárias de bismuto quando tratados a 700 °C, resolveu-se tratá-los a 750 °C. Um aumento na temperatura de tratamento térmico favoreceu a obtenção de melhores propriedades. O aumento da temperatura de tratamento térmico térmico favoreceu o aumento do tamanho de grão. O melhor valor de constante dielétrica obtido foi 210 para o filme de BBT com adição de 5% em excesso de bismuto. Entretanto, para este filme há um aumento do fator de dissipação com a freqüência para valores acima de 200 kHz. Isto porque o filme deve apresentar interação do Bi com a platina do eletrodo inferior.

A adição de camadas de tungstênio, entre as camadas dos filmes de BBT, preparados com excesso de bismuto, praticamente não influenciou na propriedade dielétrica. Isto porque, o filme de BBT preparado com adição de 2% de Bi e de solução dopante 0,05 M (Figura 34) apresentou diversas fases secundárias. Provavelmente, deve-se utilizar uma solução de citrato de tungstênio com concentração iônica menor que 0,05 M nos filmes preparados com excesso de bismuto, para tentar evitar a formação de fases secundárias, visto que o excesso de Bi também favoreceu o crescimento de grãos e a obtenção de uma microestrutura mais homogênea.

Para os filmes de BBN, o melhor resultado de constante dielétrica obtido foi 335 para filmes com 2% em excesso de bismuto. Um aumento da quantidade do excesso de bismuto levou a degradação da propriedade dielétrica. Isto, provavelmente, deve-se à interação do Bi com a platina. Como no caso dos filmes de BBT, o uso de camadas de tungstênio junto com excesso de bismuto também não favoreceu a obtenção de melhores propriedades. Isto porque, nas condições de preparação utilizadas os filmes apresentaram grande quantidade de fases secundárias.

Tanto o uso de camadas intermediárias de tungstênio numa concentração de solução adequada, como o uso de 2% em excesso de bismuto, favoreceu a obtenção de filmes de BBT e BBN com boas propriedades dielétricas, o que sugere que estes materiais possam ser usados como capacitores. Os valores de constante dielétrica e fator de dissipação foram melhores que os citados na literatura, mesmo para filmes de BBN depositado por método físico⁶⁰.

Tabela XII. Valores de constante dielétrica e fator de dissipação, obtidos em 100 kHz, a temperatura ambiente, para os filmes finos de BBT e BBN preparados em diferentes condições.

Composição	Tratamento	Constante	Fator de	Melhores
		Dielétrica,	Dissipaçã	valores da
		К	o, $tang(\delta)$	literatura para
				K e tang (δ)
BBT	700 °C / 1 h	57	0,023	62 e 0,019 ⁶⁴
BBT + dopante 0,05 M	700 °C / 1 h	103	0,0056	62 e 0,019 ⁶⁴
BBT + dopante 0,075 M	700 °C/1h	94	0,035	62 e 0,019 ⁶⁴
BBT + dopante 0,05 M	800 °C /1 h	250	0,059	62 e 0,019 ⁶⁴
BBT + 2 % Bi	700 °C/1h	112	0,063	Nada reportado
BBT + 2 % Bi	750 °C/1h	188	0,026	Nada reportado
BBT + 2 % Bi+ W 0,05 M	700 °C/1h	114	0,005	Nada reportado -
BBT + 2 % Bi+ W 0,05 M	750 °C/1h	188	0,042	Nada reportado
BBT + 5 % Bi	700 °C/1h	95	0,029	94,9 e 0,02 ⁶⁴
BBT + 5 % Bi	750 °C/1h	210	0,025	$182,5 e 0,022^{64}$
BBN	700 °C/1h	63	0,031	Nada reportado
BBN+ W 0,05 M	700 °C/1h	254	0,039	Nada reportado
BBN + W 0,075 M	700 °C/1h	177	0,080	Nada reportado
BBN + 2 % Bi	700 °C/1h	335	0,049	214 e 0,04 ⁶⁰
BBN + 2 % Bi	750 °C/1h	52	0,012	Nada reportado
BBN + 2% Bi + W 0,05 M	700 °C/1h	183	0,028	Nada reportado
BBN + 5 % Bi	700 °C/1h	255	0,083	Nada reportado
BBN + 5 % Bi+ W 0,05 M	700 °C/1h	170	0,070	Nada reportado

V.3 – Caracterização dos filmes de BBN preparados pelo método físico ("RF-Magnetron sputtering")

Visando a comparação entre o método químico de preparação utilizado neste trabalho e um método físico, filmes de BBN foram depositados utilizando um RF-Magnetron Sputtering. Escolheu-se trabalhar com o BBN, pois os filmes deste material, preparados por método químico, apresentaram melhores propriedades dielétricas

Filmes finos de BBN foram depositados por RF-Magnetron sputtering a partir dos alvos cerâmicos, preparados pelo método químico, com adição de 2 e 5 mol% de excesso de Bi. Devido o bismuto apresentar maior pressão de vapor que os outros componentes, o excesso de Bi é necessário para evitar a perda de Bi por volatilização durante a formação do plasma. Como visto anteriormente, o uso de excesso de Bi favoreceu a obtenção de filmes pelo método químico com melhor microestrutura e melhores propriedades dielétricas. O melhor resultado obtido pelo método químico foi para o filme de BBN preparado com adição de 2% em excesso de Bi, o qual apresentou uma constante dielétrica de 335 e fator de dissipação de 0,049, em 100 kHz.

V.3.1 – Microanálise por EDX

Os filmes de BBN foram depositados por RF-Magnetron sputtering em diferentes relações dos gases Ar e O₂, utilizados durante a deposição. Para verificar a estequiometria dos filmes como depositados, utilizou-se a técnica de microanálise por energia dispersiva de raios X, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. Os resultados são apresentados na Tabela XIII.

Os filmes depositados em Ar foram deficientes em Bi e Nb. A deposição em Ar:O₂, 50:50, favoreceu a obtenção de filmes praticamente estequiométricos. Entretanto, o aumento da concentração de oxigênio para 75%, favoreceu a deposição de filmes com excesso de Nb. Por isso, resolveu-se utilizar a relação de Ar:O₂ 1:1 durante a deposição. Diferenças na composição dos filmes durante a deposição deve estar relacionado com a diferença de massa, pressão de vapor e a facilidade e velocidade com que cada elemento pode ser "ejetado" do alvo e depositado no substrato, sem ocorrer perdas por colisões com os gases da deposição e com as paredes do equipamento.¹⁰⁸

Amostra	Elemento	%Peso	%Atômica	Composição
				Nominal
	Ba	21,64	9,65	1,0
BBN + 2%	Bi	46,44	13,61	1,4
Ar	Nb	14,13	9,31	1,0
BBN + 2%	Ba	12,14	5,19	1,0
Ar:O ₂	Bi	51,16	14,36	2,8
(50:50)	Nb	17,82	11,25	2,2
BBN + 2%	Ba	10,18	4,04	1,0
Ar:O2	Bi	44,22	11,53	2,9
(25:75)	Nb	25,13	14,74	3,6

Tabela XIII. Análise quantitativa dos elementos nos filmes de BBN por EDX.

V.3.2 – Difração de Raios-X

Os difratogramas obtidos por DRX para os filmes de BBN com adição de 2 e 5 mol% em excesso de Bi depositados em Ar:O₂ (50:50) são apresentados na Figura 40. Para a amostra preparada com 2% em excesso de Bi, tratada tanto a 700 como a 800 °C, observa-se (Figura 40.a) a presença da fase BBN, bem como da fase secundária $Bi_2Nb_{10}O_{28}$. Esta fase pode degradar as propriedades dielétricas do material.

Para os filmes preparados com adição de 5% de excesso de Bi e tratados a 700 °C, há a formação da fase BBN e da fase secundária BaNb₂O₉. Um aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a formação da fase BBN. Se compararmos estes resultados com os obtidos pelo método químico, nota-se que o método químico favoreceu a cristalização da fase BBN a baixas temperaturas, enquanto que, no método físico, os filmes apresentam fases secundárias mesmo quando tratados a 800 °C por 30 min.


Figura 40. DRX obtidos para os filmes de BBN preparados com adição de excesso de Bi, depositados por "RF magnetron sputtering" e tratados termicamente em atmosfera de oxigênio e em diferentes condições de tempo e temperatura.
(a) BBN + 2% Bi; e (b) BBN + 5% Bi.

V.3.3 – Microscopia de Força Atômica (MFA)

As micrografias obtidas por MFA para os filmes de BBN preparados com adição de bismuto em excesso e depositados por "RF magnetron sputtering" são apresentadas na Figura 41. A adição de 5 % de excesso de Bi favoreceu a formação de uma microestrutura mais homogênea. Os valores de rugosidade obtidos foram baixos, mesmo para os filmes tratados a 800 °C por 30 min. (Tabela XIV). O método físico favoreceu a formação de filmes mais lisos e mais densos que o método químico. Isto porque no método físico não há perda de matéria orgânica durante o tratamento térmico.



X 0.200 µm/div Z 100.000 nm/div

(c) BBN + 5% Bi (800 °C/ 30min.)

- Figura 41. Micrografias obtidas por MFA para os filmes de BBN preparados com excesso de Bi e tratados termicamente em diferentes condições.
- **Tabela XIV.** Resultados de rugosidade, obtidos por MFA, para os filmes de BBN preparados com adição de excesso de bismuto e depositados por "RF magnetron sputtering" (300 nm de espessura).

Filmes Preparados	Rugosidade (nm)
BBN + 2% Bi (700 °C / 1h)	3,4
BBN + 2% Bi (800 °C / 30min.)	4,1
BBN + 5% Bi (800 °C / 30min.)	5,2

V.3.4 - Caracterização elétrica

Os filmes de BBN preparados com adição de 2% e 5% em excesso de bismuto e tratados a 700 °C por 1 h e 800 °C por 30 min., foram caracterizados quanto as suas propriedades dielétricas. Os resultados são apresentados na Figura 42. Os melhores valores de constante dielétrica (779) e fator de dissipação (0,089) foram obtidos para o filme preparado com 5% em excesso de bismuto e tratado a 800 °C por 30 minutos. Os filmes de BBN preparados com adição de 2% em excesso de Bi, tratados a 700 e 800 °C e o filme de BBN preparado com adição de 5% em excesso de Bi e tratado a 700 °C apresentaram fases secundárias e por isso tiveram as suas propriedades dielétricas degradadas.

Embora o filme apresentasse fase secundária, o valor de constante dielétrica obtido pelo método físico foi praticamente o dobro do melhor valor obtido pelo método químico. Isto porque o método físico leva a formação de filmes mais densos. No entanto, os valores de fator de dissipação obtidos para os filmes preparados pelo método físico aumentam com o aumento da freqüência, indicando que deve haver interação entre o eletrodo de Pt e o Bi. Embora, estes valores sejam baixos e praticamente constantes até 200 kHz.

É importante ressaltar que a amostra, preparada com adição de 5% em excesso de bismuto e tratada a 800 °C por 30 min, apresentou melhor valor de constante dielétrica que o obtido para os filmes depositados por ablasão a laser pulsado (K= 214).⁶⁰



(a)



(b)

Figura 42. (a) Constante dielétrica em função da freqüência e (b) fator de dissipação em função da freqüência para os filmes finos de BBN, depositados por "RF magnetron sputtering" e tratados termicamente em diferentes condições.

VI - CONCLUSÕES

O BBT tem estrutura tetragonal com grupo espacial I4/mm, os cátions Ba e Bi compartilham ambos os sítios 2b e 4e. A fórmula $(Ba_{0,70}Bi_{0,30})(Bi_{1,64}Ba_{0,36})Ta_2O_9$ pode ser usada para escrever sua fórmula unitária.

A realização de um único tratamento térmico dos filmes, após a deposição de todas as camadas, bem como a adição de excesso de Bi são mudanças no processamento necessárias para obter filmes com grãos maiores, microestrutura mais homogênea e melhores propriedades dielétricas.

A melhor concentração de excesso de bismuto para o filme de BBT foi 5% e a condição de tratamento foi 750 °C por 1 h. Nesta condição, o filme exibiu constante dielétrica 210 e fator de dissipação 0,025, em 100 kHz.

Para o filme de BBN, a melhor concentração de excesso de bismuto foi 2% e a condição de tratamento foi 700 °C por 1 h. Os valores de constante dielétrica e fator de dissipação obtidos foram respectivamente 335 e 0,049 a 100 kHz.

A adição de uma camada dopante de tungstênio auxiliou no controle da microestrutura dos filmes finos resultando em filmes mais densos, com microestrutura homogênea e com melhores propriedades dielétricas. A melhor concentração da solução dopante foi 0,05 M.

O método químico favoreceu a obtenção de filmes finos de BBN com boas propriedades dielétricas numa temperatura de tratamento térmico mais baixa que o método físico.

Filmes finos de BBN, com 5% em excesso de Bi, depositados por "RFmagnetron sputtering" apresentaram, na freqüência de 100 kHz, constante dielétrica de 779 e fator de dissipação de 0,089.

Tanto as características morfológicas como as propriedades dielétricas tornam os filmes de BBT e BBN, sintetizados neste trabalho, candidatos para memória DRAM.

VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obtenção de filmes finos de BBT e BBN orientados na direção a ou b, para verificar a influência da orientação nas propriedades elétricas destes materiais;
- 2- Otimização da concentração da solução de tungstênio para as amostras preparadas com excesso de bismuto, visando à melhora das propriedades dielétricas;
- 3- Estudar a nucleação e o crescimento microestrutural das fases BBT e BBN;
- 4- Utilizar alvos de BBT e BBN, preparados com adição de tungstênio, durante a deposição de filmes por RF-Magnetron Sputtering, para verificar a influência nas propriedades microestruturais e elétricas.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 KEIJSER, M.; DORMANS, G.J.M. Chemical vapor deposition of electroceramic thin films. **MRS Bull.**, v. 21, n. 6, p. 37-43, 1996.

2 SUZUKI, M. Review on future ferroelectric nonvolatile memory: FeRAM - from the point of view of epitaxial oxide thin films. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 103, n. 11, p. 1088-1099, 1995.

3 AUCIELLO, O.; RAMESH, R. Electroceramic thin films - part I: processing. **MRS Bull.**, v. 21, n. 6, p. 21-24, 1996.

4 PENG, C.H.; DESU, S.B. Low-temperature metalorganic chemical vapor deposition of perovskite $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 61, n. 1, p. 16-18, 1992.

5 ZHU, Y.; DESU, S.B.; LI, T.; RAMANATHAN, S. SrBi₂Ta₂O₉ thin films by liquid source metal-organic chemical vapor deposition. **J. Mater. Res.**, v. 12, n. 3, p. 783-792, 1997.

6 ROBERTSON, J.; CHEN, C.W.; WARREN, W.L.; GUTLEBEN, C.D. Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite SrBi₂Ta₂O₉. **Appl. Phys. Lett.**, v.69, n. 12, p. 1704-1706, 1996.

7 JONES, R.; DESU, S.B. Process integration for nonvolatile ferroelectric memory fabrication. **MRS Bull.**, v. 21, n. 6, p. 55-58, 1996.

8 AMANUMA, K.; HASE, T.; MIYASAKA, Y. Preparation and ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 66, n. 2, p. 221-223, 1995.

9 DAT, R.; LEE, J.K.; AUCIELLO, O.; KINGON, A.I. Pulsed laser ablation synthesis and characterization of layered Pt/ SrBi₂Ta₂O₉/Pt ferroelectric capacitors with practically no polarization fatigue. **Appl. Phys. Lett.**, v. 67, n. 4, p. 572-574, 1995.

10 ARAUJO, C.A.P.; CUCHIARO, J.D.; McMILIAN, L.D.; SCOTT, M.C.; SCOTT, J.F. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. **Nature**, v. 374, n. 4, p. 627-629, 1995.

11 LI, T.; ZHU, Y.; DESU, S.B.; PENG, C.H.; NAGATA, M. Metalorganic chemical vapor deposition of ferreelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 68, n. 5, p. 616-618, 1996.

12 AUCIELLO, O.; KRAUSS, A.R.; IM, J.; GRUEN, D.M.; IRENE, E.A.; CHANG, R.P.H.; McGUIRE, G.E. Studies of film growth processes and surface structural characterization of ferroelectric memory-compatible SrBi₂Ta₂O₉ layered perovskites via *in situ*, real-time ion-beam analysis. **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, n. 18, p.2671-2673, 1996.

13 AURIVILLIUS, B. **Arkiv Kemi**, v. 1, p. 463, 1949 apud TABATA, H.; TANAKA, H.; KAWAI, T. Formation of Bi-based layered perovskite oxide films by a laser ablation technique. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 34, Part 1, n. 9B, p. 5146-5149, 1995.

14 SMOLENSKII, G.A.; ISUPOV, V.A.; AGRANOSKAYA, A.I. Sov. Phys-Solid State, v. 1, p. 149, 1959 apud TABATA, H.; TANAKA, H.; KAWAI, T. Formation of Bi-based layered perovskite oxide films by a laser ablation technique. Jpn. J. Appl. Phys., v. 34, Part 1, n. 9B, p. 5146-5149, 1995.

15 ARAUJO, C.A.P.; CUCHIARO, J.D.; SCOTT, M.C.; McMILLAN. International Patent Publication Number WO 93/12542 apud OISHI,Y.; WU, W.; MATSUMURO, Y.; OKUYAMA, M. Preparation and basic properties of SrBi₂Ta₂O₉ films. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 36, Part 1, n. 9B, p. 5896-5899, 1997.

16 HAYASHI, T.; TAKAHASHI, H.; HARA, T. Chemical processing and dielectric properties of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 35, Part 1, n. 9B, p. 4952-4955, 1996.

17 NOGUCHI, T.; HASE, T.; MIYASAKA, Y. Analysis of the dependence of ferroelectric properties of strontium bismuth tantalate (SBT) thin films on the composition and process temperature. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 35, Part 1, n. 9B, p. 4900-4904, 1996.

18 MIHARA, T.; YOSHIMORI, H.; WATANABE, H.; ARAUJO, C.A.P. Characteristics of bismuth layered SrBi₂Ta₂O₉ thin-film capacitors and comparison with Pb(Zr,Ti)O₃. Jpn. J. Appl. Phys., v. 34, Part 1, n. 9B, p. 5233-5239, 1995.

19 LEE, J.J.; THIO, C.L.; DESU, S.B. Electrode contacts on ferroelectric $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films and their influence on fatigue properties. **J. Appl. Phys.**, v. 78, n. 15, p. 5073-5078, 1995.

20 LEE, J.K.; JUNG, H.J.; AUCIELLO, O.; KINGON, A.I. Electrical caracterization of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt capacitors fabricated by the pulsed laser ablation deposition technique. **J. Vac. Sci. Technol.**, v. A14, n. 3, p. 900-904, 1996.

21 DESU, S.D.; VIJAY, D.P.; ZHANG, X.; HE, B.P. oriented growth of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, n. 12, p. 1719-1721, 1996.

22 OISHI,Y.; WU, W.; MATSUMURO, Y.; OKUYAMA, M. Preparation and basic properties of SrBi₂Ta₂O₉ films. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 36, Part 1, n. 9B, p. 5896-5899, 1997.

23 TABATA, H.; TANAKA, H.; KAWAI, T. Formation of Bi-based layered perovskite oxide films by a laser ablation technique. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 34, Part 1, n. 9B, p. 5146-5149, 1995.

24 ATSUKI, T.; SOYAMA, N.; YONEZAWA, T.; OGI, K. Preparation of Bi-based ferroelectric thin films by sol-gel method. Jpn. J. Appl. Phys. 1, v.34, n. 9B, p. 5096-5099, 1995.

25 DIMOS, D.; AL-SHAREEF, H.N.; WARREN, W.L.; TUTTLE, B.A. Photoinduced changes in the fatigue behavior of SrBi₂Ta₂O₉ and Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 80, n. 3, p. 1682-1687, 1996.

26 ITO, Y.; USHIKUBO, M.; YOKOYAMA, S.; MATSUNAGA, H.; ATSUKI, T.; YONEZAWA, T.; OGI, K. New low temperature processing of sol-gel SrBi₂Ta₂O₉ thin films. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 35, Part 1, n. 9B, p. 4925-4929, 1996.

27 KOIWA, I.; OKADA, Y.; MITA, J.; HASHIMOTO, A.; SAWADA, Y. Role of excess Bi in SrBi₂Ta₂O₉ thin film prepared using chemical liquid deposition and sol-gel. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 36, Part 1, n. 9B, p. 5904-5907, 1997.

28 HAYASHI, T.; HARA, T.; TAKAHASHI, H. Preparation and dielectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ thin films by sol-gel method. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 36, Part 1, n. 9B, p. 5900-5903, 1997.

29 BUSKIRK, P.C.V.; BILODEAU, S.M.; ROEDER, J.F.; KIRLIN, P.S. Metalorganic chemical vapor deposition of complex metal oxide thin films by liquid source chemical vapor deposition. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 35, Part 1, n. 9B, p. 2520-2525, 1996.

30 SONG, T.K.; LEE, J.K.; JUNG, H.J. Structural and ferroelectric properties of the c-axis oriented SrBi₂Ta₂O₉ thin films deposited by the radio-frequency magnetron sputtering. **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, n. 25, p. 3839-3841, 1996.

31 ICHINOSE, N.; WATANABE, M. Fatigue characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ thin films by rf magnetron sputtering method. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 36, Part 1, n. 9B, p.5893-5895, 1997.

32 KASHIHARA, K.; ITOB, H.; TSUKAMOTO, K.; AKASAKA, Y. Formation of PZT films by MOCVD. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE DEVICES AND MATERIALS, 1991, Yokohama. **Abstracts...** Tokyo: Business Cent. For Acad. Soc. Japan, 1991. p. 192.

33 LI, A.D.; WU, D.; LING, H.Q.; YU, T.; WANG, M.; YIN, X.B.; LIU, Z.G.; MING, N.B. Effect of excess bismuth on the microstructures and electrical properties of strontium bismuth tantalate (SBT) thin films. **Thin Solid Films**, v. 375, n. 1-2, p. 215-219, 2000.

34 TIRUMALA, S.; DESU, S.B.; RASTOGI, A. Role of bismuth precursor in crystallization of SrBi2Ta2O9 thin films. **Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.**, v. 70, n. 3, p. 253-259, 2000.

35 LI, A.D.; WU, D.; LING, H.Q.; YU, T.; WANG, M.; YIN, X.B.; LIU, Z.G.; MING, N.B. Effects of processing on the characteristics of SrBi2Ta2O9 films prepared by metalorganic decomposition. **J. Appl. Phys.**, v. 88, n. 2, p. 1035-1041, 2000.

36 ZHANG, Z.G.; YAN, F.; ZHU, J.S.; SONG, C.H.; CHEN, X.B.; WANG, Y.N. Preparation and electric properties of SrBi2Ta2O9 thin films by MOD method. **Thin Solid Films**, v. 375, n. 1-2, p.176-179, 2000.

37 OSAKA, T.; YOSHIE, T.; HOSHIKA, T.; KOIWA, I.; SAWADA, Y.; HASHIMOTO, A. Control of crystal orientation of ferroelectric SrBi2Ta2O9 thin films with multi-seeding layers. **Jpn. J. Appl. Phys. 1**, v. 39, n. 9B, p. 5476-5480, 2000.

38 SUMI, T.; JUDAI, Y.; HIRANO, K.; ITO, T.; MIKAWA, T.; TAKEO, M.; AZUMA, M.; HAYASHI, S.; UEMOTO, Y.; ARITA, K.; NASU, T.; NAGANO, Y.; INOUE, A.; MATSUDA, A.; FUJI, E.; SHIMADA, Y.; OTSUKI, T. Ferroelectric nonvolatile memory technology and its applications. **Jpn. J. Appl. Phys. 1**, v. 35, n. 28, p. 1516-1520, 1996.

39 RODRIGUEZ, M.A.; BOYLE, T.J.; HERNANDEZ, B.A.; BUCHHEIT, C.D.; EATOUGH, M.O. Formation of SrBi₂Ta₂O₉: part II. evidence of a bismuth-deficient pyrochlore phase. **J. Mater. Res.**, v. 11, n. 9, p.2282-2287, 1996.

40 BUDD, K.D.; DEY, S.K.; PAYNE, D.A. Sol-gel processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT and PLZT thin films. **Proc. Br. Ceram. Soc.**, v. 36, p. 107-121, 1985.

41 YI, G.; WU, Z.; SAYER, M. Preparation of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films by sol-gel processing: electrical, optical and electro-optic properties. **J. Appl. Phys.**, v. 69, n. 12, p.8352-8357, 1991.

42 FUKUSHIMA, J.; KODAIRA, K.; MARSUSHITA, T. Preparation of ferroelectric PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds. **J. Mater. Sci.**, v. 19, p. 595-598, 1984.

43 WATANABE, H.; MIHARA, T.; YOSHIMORI, H.; ARAUJO, C.A.P. Preparation of ferroelectric thin films of bismuth layer strutured compounds. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 34, n. 9B, p. 5240-5244, 1995.

44 OKADA, M.; TOMINAGA, K.; ARAKI, T.; KATAYAMA, S.; SAKASHITA, Y. Metalorganic chemical vapor deposition of c-axis oriented PZT thin films. Jpn. J. Appl. Phys., v. 29, n. 4, p. 718-22, 1990.

45 DORMANS, G.J.M.; KEIJSER, M.; VAN VELDHOVEN, P.J. Ferroelectric $PbZr_{x}Ti_{1-x}O_{3}$ thin films grown by organometallic chemical vapor deposition. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., v. 243, p. 203-212, 1992.

46 HAN, J.H.; RYU, H.K.; CHUNG, C.H.; YU, B.G.; MOOM, S.H. Thermodynamic analysis of Ba-Sr-Ti oxide film compositions in the process of metallorganic chemical vapor deposition. J. **Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 11, p. 3980-3984, 1995.

47 SAENGER, K.; RPY, R.; ETZOLD, K.; CUOMO, J. Lead zirconate titanate thin produced by pulsed laser deposition. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., v. 200, p.115-120, 1991.

48 RAMKUMAR, K.; LEE, J.; DANFORTH, S. Ferroelectric thin films deposited by laser ablation. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 200, p.121-126, 1991.

49 OISHI, Y.; WU, W.; FUMOTO, K.; OKUYAMA, M.; HAMAKAWA, Y. Preferentially (105)-oriented SrBi₂Ta₂O₉ films prepared by laser ablation method. **Jpn. J. Appl. Phys. 1**, v. 35, n. 2B, p. 1242-1245, 1996.

50 PECHINI, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor. U.S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.

51 CHO, S.G.; JOHNSON, P.F.; CONDRATE, S.R. Thermal decomposition of (Sr,Ti) organic precursors during the pechini process. **J. Mater. Sci.**, v. 25, n. 11, p. 4738-4744, 1990.

52 AURIVILLIUS, B. **Phys. Rev.**, v. 126, p. 893, 1965 apud ISMUNANDAR, KENNEDY, B.J.; GUNAWAN, MARSONGKOHADI. Structure of $ABi_2Nb_2O_9$ (A = Sr, Ba) - refinement of powder neutron-diffraction data. **J. Sol. State Chem.**, v. 126, n. 1, p. 135-141, 1996.

53 JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. Academic London, 1971 apud ROBERTSON, J.; CHEN, C.W.; WARREN, W.L.; GUTLEBEN, C.D. Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite SrBi₂Ta₂O₉. **Appl. Phys. Lett.**, v.69, n. 12, p. 1704-1706, 1996.

54 WITHERS, R.L.; THOMPSON, J.G.; RAE, A.D. J. **Solid State Chem.**, v. 94, p. 404, 1991 apud ROBERTSON, J.; CHEN, C.W.; WARREN, W.L.; GUTLEBEN, C.D. Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite SrBi₂Ta₂O₉. **Appl. Phys. Lett.**, v.69, n. 12, p. 1704-1706, 1996.

55 WACHSMUTH, B.; ZSHECH, E.; THOMAS, N.W.; BRODIE, S.G.; GURMAN, S.J; BAKER, S.; BAYLISS, S.C. **Phys. Status Solidi A**, v. 135, n.1, p. 59, 1993 apud ISMUNANDAR; KENNEDY, B.J.; GUNAWAN; MARSONGKOHADI. Structure of $ABi_2Nb_2O_9$ (A = Sr, Ba) - refinement of powder neutron-diffraction data. **J. Sol. State Chem.**, v. 126, n. 1, p. 135-141, 1996. 56 SOMOLENSKII, G.A.; ISUPOV, V.A.; AGRANOSKAYA, A.I. Ferroelectrics of the oxygen-octahedral type with layered structure. **Sov. Phys-Solid State**, v. 3, n.3, p. 651-655, 1961.

57 ISMUNANDAR; KENNEDY, B.J.; GUNAWAN; MARSONGKOHADI. Structure of $ABi_2Nb_2O_9$ (A = Sr, Ba) - refinement of powder neutron-diffraction data. J. Sol. State Chem., v. 126, n. 1, p. 135-141, 1996.

58 SUBBARAO, E.C. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 23, p. 665, 1962 apud ISMUNANDAR; KENNEDY, B.J.; GUNAWAN; MARSONGKOHADI. Structure of ABi₂Nb₂O₉ (A = Sr, Ba) - refinement of powder neutron-diffraction data. **J. Sol. State Chem.**, v. 126, n. 1, p. 135-141, 1996.

59 BLAKE, S.M.; FALCONER, M.J.; McCREEDY, M.; LIGHTFOOT, P. Cation disorder in ferroelectric aurivillius phases of the type $Bi_2ANb_2O_9$ (A = Ba, Sr, Ca). J. Mater. Chem., v. 8, n. 7, p. 1609-1613, 1997.

60 LAHA, A.; KRUPANIDHI, S. B. Growth and characterization of eximer laser-ablated BaBi₂Nb₂O₉ thin film. **Appl. Phys. Lett.**, v. 77, n. 23, p. 3818-3820, 2000.

61 KHOLKIN, A. L.; AVDEEV, M.; COSTA, M. E. V.; BAPTISTA, J. L.; DOROGOVTSEV, S. N. Dielectric relaxation in Ba-based layered perovskites. Appl. Phys. Lett., v. 79, n. 5, p. 662-664, 2001.

62 SHIMAKAWA, Y.; KUBO Y.; NAKAGAWA Y.; GOTO S.; KAMIYAMA T.; SANO H.; IZUMI F. Crystal structure and ferroelectric properties of $ABi_2Ta_2O_9$ (A = Ca, Sr, and Ba). **Phys. Rev. B**, v. 61, n. 10, p. 6559-6564, 2000.

63 LU, C.H.; FANG, B.K. Synthesis processes and sintering behaviour of layeredperovskite barium bismuth tantalate ceramics. **J. Mater. Res.**, v. 13, n. 8, p. 2262-2268, 1998. 64 FOSCHINI, C.R.; JOSHI, P.C.; VARELA, J.A.; DESU, S.B. Properties of $BaBi_2Ta_2O_9$ (BBT) thin films prepared by chemical solution deposition technique for DRAM applications. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 5, p.1860-1864, 1999.

65 LU, C.H.; WEN, C.Y. New non-fatigue ferroelectric thin films of barium bismuth tantalate. **Mater. Lett.**, v. 38, n. 4, p. 278-282, 1999.

66 LU, C. H.; WEN, C. Y. Strontium barium bismuth tantalate layered perovskites: thin film preparation and ferroelectric characteristics. **J. European Ceram. Soc.**, v. 20, n. 6, p. 739-745, 2000.

67 VALSEK, J. Phys. Rev., v. 17, p. 422-3, 1942 apud JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE,H. Piezoeletric ceramics. London: Academic Press, 1971. cap. 1, p. 1-5.

68 VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência dos materiais.** São Paulo: Editora Edigard Bücher LTDA., 1970. 427 p.

69 OHRING, M. The materials science of thin films. London: Academic Press, 1992.704 p.

70 ILER, R.H. The chemistry of silicia. New York: Wiley, 1979.

71 LIVAGE, J. Sol-gel chemistry of transition metal oxides in sol-gel science and technology. Singapore: Ed. Aegerter, 1979. p.103-159.

72 LEWIS, B.; ANDERSON, J.C. Nucleation and growth of thin films. London: Academic Press, 1978 apud OHRING, M. The materials science of thin films. London: Academic Press, 1992. 704 p.

73 ROYER, L. Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr., v. 57, n. 7, 1928 apud OHRING, M. The materials science of thin films. London: Academic Press, 1992. 704 p.

74 CHUNG, C.W.; KIM, T.Y.; CHUNG, I. Investigation of preannealing method for preparation of robust SrBi2Ta2O9 thin films by chemical solution deposition. **Integr. Ferroelectr.**, v. 27, n. 1-4, p. 1105-1113, 1999.

75 TEJEDOR, P.; FERNANDEZ, A.B.; JIMENEZ, R.; ALEMANY, C.; MENDIOLA, J. A new MOD method to prepare Sr0.7Bi2.2Ta2O9 ferroelectric films for non-volatile RAM memories. **Microelectron. Reliab.**, v. 40, n. 4-5, p. 683-686, 2000.

76 VILLEGAS, M.; MOURE, C.; FERNANDEZ, J. F.; DURAN, P. Preparation and sintering behaviour of submicronic Bi₄Ti₃O₁₂ powders. **J. Mat. Science**, v. 31, p. 949-955, 1996.

77 VILLEGAS, M.; MOURE, C.; FERNANDEZ, J. F.; DURAN, P. Low-temperature sintering of submicronic randomly oriented Bi₄Ti₃O₁₂ materials. **Ceram. Int.**, v. 22, p. 15-22, 1996.

78 VILLEGAS, M.; MOURE, C.; FERNANDEZ, J. F.; DURAN, P. Nuevas perspectivas em piezoeléctricos de alta temperatura basados em compuestos laminares de bismuto. **Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio**, v. 36, n. 2-3, p. 179-184, 1997.

79 VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNANDEZ, J. F. Low temperature sintering and electrical properties of chemically W-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics. **J. European Ceram. Soc.**, v. 19, p. 1183-1186, 1999.

80 VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNANDEZ, J. F. Factors affecting the electrical conductivity of donor-doped Bi₄Ti₃O₁₂ piezoelectric ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 9, p. 2411-2416, 1999.

81 KINNEY, W. **Integ. Ferroelec.**, v. 4, p. 131, 1994 apud ZHU, Y.; DESU, S.B.; LI, T.; RAMANATHAN, S. SrBi₂Ta₂O₉ thin films made by liquid source metal-organic chemical vapor deposition. **J. Mater. Res.**, v. 12, n. 3, p. 783-792, 1997.

82 HILL, R.J.; HOWARD, C.J. Quantitative phase analysis from neutron diffraction data using the Rietveld method. **J. Appl. Cryst.,** v.20, p. 467-74, 1987.

83 ALTOMARE, A.; BURLA, M.C.; CAMALLI, M.; CARROZZINI, B.; CASCARANO, G.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.; MOLITERNI, A. G. G.; POLIDORI, G; RIZZI, R. EXPO (Release 1.01) A suite of programs for powder Data: Extra + Sirpow.97, 1997. Disponível em:<http://www.irmec.ba.cnr.it>. Acesso em fev. 2001.

84 YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C.O. User's guide to program DBWS-980a7 for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns school of physics. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1999.

85 YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S; PAIVA-SANTOS, C.O. DBWS-9411, an upgrade of the DBWS*.* Programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **J. Appl. Cryst.**, v. 3, n. 28, p. 366-367, 1995.

86 MARCINIAK, H. **DMPLOT - plot view program for rietveld refinement method**. Version 3.48. Outubro, 1997. E-mail <u>marcin@waw.unipress.pl</u>.

87 RIELLO, P.; CANTON, P.; FAGHERAZZI, G. A semi-empirical asymmetry function for diffraction peak profiles. **Powder Diffr.**, v. 3, n. 10, p. 204-206, 1995.

88 YOUNG, R.A.; WILES, D.B. Profile shape functions in Rietveld refinements. J. Appl. Crystallogr., n. 15, p. 430-438, 1982.

89 PAULING, L. J Am. Chem. Soc., v. 69, p. 542-553, 1947 apud BRESE, N. E.; O'KEEFFE, M. Bond-valence parameters for solids. Acta Cryst., Section B, v. 47, p.192-197, 1991. 90 BROWN, I.D. Structure and bonding in crystals. New York: Academic Press, 1981. v. 2, p. 1-30.

91 O'KEEFFE, M. Struct. Bonding, v. 71, p. 162-190, 1989 apud BRESE, N. E.; O'KEEFFE, M. Bond-valence parameters for solids. Acta Cryst., Section B, v. 47, p.192-197, 1991.

92 BROWN, I. D.; ALTERMATT, D. Bond valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., v. B41, p. 244-247, 1985.

93 BROWN, I.D. Acta. Cryst. Section B, v. 33, p. 1305-1310, 1977 apud BRESE, N. E.; O'KEEFFE, M. Bond-valence parameters for solids. Acta Cryst. Section B, v. 47, p.192-197, 1991.

94 O'KEEFFE, M. Acta. Cryst. Section A, v. 46, p. 138-142, 1990 apud BRESE, N. E.; O'KEEFFE, M. Bond-valence parameters for solids. Acta Cryst. Section B, v. 47, p.192-197, 1991.

95 GOLDSTEIN, J. I.; YAKOWITZ, H. **Pratical scanning electron microscopy**. New York: Plenum Press, 1975. 582 p.

96 HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; BERNARDES, R. F.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C. **Polímeros:** ciência e tecnologia. 1997. p. 51-61.

97 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy**. New York: Plenum Press, 1996. 729 p.

98 RAE, A.D.; THOMPSON, J.G.; WINTHERS, R. L.; WILLIS, A.C. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, Bi₄Ti₃O₁₂. Acta Cryst. Sect. B, v. 46, p. 474-487, 1990.

99 SRIKANTH, V.; IDINK, H.; WHITE, W. B.; SUBBARAO, E.C.; RAJAGOPAL, H.; SEQUEIRA, A. Cation disorder in ferroelectric PbBi₂Nb₂O_{9.} Acta Cryst. Sect. B, v. 52, p. 432-439, 1996.

100 ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation and characterization of SrBi₂Nb₂O₉ thin films made by polymeric precursors. **J. Mater. Res.**, v. 13, n. 10, p. 2932-2935, 1998.

101 KOIWA, I.; TANI, K.; MITA, J.; IWABUCHI, T. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.37, n. 1, p.192-197, 1998 apud ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Preparation and characterization of SrBi₂Nb₂O₉ thin films made by polymeric precursors. **J. Mater. Res.**, v. 13, n. 10, p. 2932-2935, 1998.

102 CHOI, J. H.; LEE, J. Y.; KIM, Y. T. Elliptical grain growth in the solid-phase crystallizaton of amorphous $srbi_2ta_2o_9$ thin film. **Appl. Phys. Lett.**, v. 40, n. 20, p. 2933-2935, 1999.

103 BIRNIE, D. P.; BUCHANAN, R. C; UHLMANN, D. R. Microstructure-propertyprocessing relationships in microelectronic thin films, **Microeletronic Systems**, p. 503-525, 1989.

104 ANG, Z.; ZHU, J.; SU, D.; LIU, J.; SHEN, H.; WANG, Y.; KANG, L.; ZHOU, J.; YANG, S.; WU, P. Laser annealing of SrBi₂Ta₂O₉ thin films. **Thin Solid Films**, v. 375, p. 172-175, 2000.

105 U, X.; LIU, Y.; NA, Z.; ZHU, T.; WU, Z.; YU, T.; LIU, Z.; MING, N. Characteristics of $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films prepared by pulsed laser deposition for non-volatile memory applications. **Thin Solid Films**, v. 375, p. 200-204, 2000.

106 NAGAHAMA,L T.; MANABE, T.; YAMAGUCHI, I.; KUMAGAI, T.; TSUCHIYA, T.; MIZUTA, S. Epitaxy of (106)-oriented SrBi₂Ta₂O₉ and SrBi₂Nb₂O₉ thin films. **Thin Solid Films**, v. 353, p. 52-55, 1999.

107 WATANABE, K.; TANAKA, M.; SCOTT, J. F. Spin-coated ferroelectric SrBi₂Nb₂O₉ thin films. **App. Phys. Lett.**, v. 73, n. 1, p.126-128, 1998.

108 SUU, K.; MASUDA, T.; NISHIOKA, Y.; NORIAKITANI. Preparation of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin film by rf magnetron sputtering. **Integr. Ferroelectrics**, v. 21, p. 407-418, 1998.