

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**Campus de Ilha Solteira**  
**Departamento de Física e Química**  
**Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Síntese e caracterização estrutural de  
filmes finos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$**

**Aluno:** Bacus de Oliveira Nahime

**Orientador:** Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

**Ilha Solteira – SP**

**2007**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

**"Síntese e Caracterização Estrutural de Filmes Finos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ "**

**BACUS DE OLIVEIRA NAHIME**

**Orientador:** Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP  
maio/2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação - Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

N153s Nahime, Bacus de Oliveira  
Síntese e caracterização estrutural de filmes finos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  /  
Bacus de Oliveira Nahime. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2007  
61 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2007

Orientador: Eudes Borges de Araújo  
Bibliografia: p. 51-53

1. Cristais ferroelétricos. 2. Filmes finos. 3. Bismuto.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

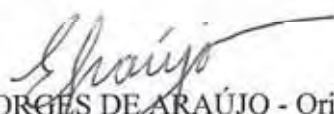
**TÍTULO: Síntese e caracterização estrutural de filmes finos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$**

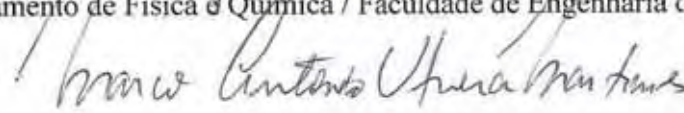
**AUTOR: BACUS DE OLIVEIRA NAHIME**

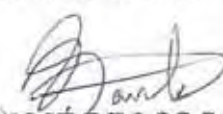
**ORIENTADOR: PROF. DR. EUDES BORGES DE ARAÚJO**

**DATA DA REALIZAÇÃO: 27 DE ABRIL DE 2007**

Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAÚJO - Orientador  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. MARCO ANTONIO UTRERA MARTINES  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. JOSÉ DE LOS SANTOS GUERRA  
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos

Aos meus pais Antônio P. Nahime e Elizabeth O. Caetano, minha esposa Lilian C. de R. Nahime, e aos meus filhos Maria Carolina e João Vitor pelo amor, atenção e por entender minha ausência.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Eudes Borges de Araújo pela compreensão, paciência, amizade e, principalmente, pelo incentivo como orientador, que não mediu esforços em indicar quais caminhos a seguir para que este trabalho pudesse ser concluído.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, e em especial aos professores Walter Katsumi Sakamoto, José Antônio Malmonge, Victor Ciro Solano Reynoso, Marco Antonio Utrera Martines, Cláudio Luiz Carvalho, Jean Richard Dasnoy Marinho, Edinilton Moraes Cavalcante, João Carlos Silos Moraes, Luiz Francisco Malmonge que, de um modo ou outro, contribuíram para a realização deste trabalho, estando sempre dispostos a ajudar.

À professora Darcy Hiroe Fujii Kanda em especial pelo carinho, atenção, amizade e disposição.

A minha namorada e esposa Lilian Christine de Rezende Nahime e meus amados filhos Maria Carolina Rezende Nahime e João Vitor Rezende Nahime, que estiveram sempre ao meu lado durante o mestrado incentivando e apoiando.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Villela Torres e Rosemary Galana Gerlin, à servidora Elza Coletti dos Santos e ao oficial administrativo Mario Antônio Pereira, pela gentileza e carinho.

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

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

Aos colegas do Departamento de Física e Química: Aláilson, Anderson Maurity, Antônio Rafael, Augusto, Cícero, Cleber, Cristiano, Denise, Élio, Eliza, Érick, Fabiane, Geovanna, Gilberto, Guilherme, Idalci, João, Joelson, Léa, Leonardo, Livia, Michela, Nylcinéia, Rafael, Raphael, Reginaldo, Renato, Simone, Vabson, Willian e Wilson. Muito obrigado pelo auxílio, carinho e momentos felizes compartilhados nos momentos que estivemos juntos.

Aos amigos e colegas de república César, Emerson, Eurípedes, Fábio, Joelson, Leandro, Mateus, Renato e Salmo, pelo companheirismo nestes anos.

Ao amigo Célio Ignácio pelo apoio, disposição e amizade.

A FESURV – Universidade de Rio Verde na pessoa do Reitor Paulo Eustaquio, pelo apoio.

Aos amigos de mestrado em especial Elton, Fabiano, Fabio, Rudi, Salmo e Sibeli, pela companhia, amizade, compreensão e ajuda nos momentos difíceis.

Aos meus amigos e colegas de longos anos de Mineiros, Rio Verde e Quirinópolis, em especial aos Goiabas.

A minha avó Beth e à memória de meu amado avô João Caetano, um dos homens mais sensatos e importante da minha vida; ao meu sogro Dr. Manoel Carlos pelo apoio e disposição, a minha sogra Gilda, minha irmã Ana Laura e meu irmão Bruno pelo apoio e incentivo que me deram para continuar estudando.

E a todos que de maneira direta ou indireta, me ajudaram a dar esse passo muito importante na minha vida.

## RESUMO

Na última década, cresceu consideravelmente o interesse pela produção de filmes finos ferroelétricos, em virtude do grande potencial que estes materiais apresentam para a produção de dispositivos de memória ferroelétrica não-voláteis. O titanato de bismuto,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) é um ferroelétrico com estruturas de camadas de bismuto, conhecido por apresentar elevada temperatura de Curie ( $T_c$ ), próxima de  $650^\circ\text{C}$ , e excelentes propriedades de fadiga ferroelétrica. Este trabalho teve como objetivo a síntese de filmes finos de BIT e o estudo das suas propriedades estruturais. Os filmes estudados foram preparados a partir de um método químico, similar ao método Pechini, e depositados sobre substratos de Si(100). Os filmes foram cristalizados em forno convencional entre  $500^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , por períodos entre 1 e 12 horas. As técnicas de difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada Fourier (FT-IR), foram usadas como ferramentas de investigação. Para os filmes tratados termicamente entre  $400^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , observou-se a presença das fases cristalinas  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (paraelétrica). Para os filmes tratados termicamente a temperaturas mais elevadas ( $700^\circ\text{C}$ ) e tempos mais prolongados (10 horas), observou-se uma tendência de desaparecer a fase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{17}$ . Aliados a estes resultados, o aumento da intensidade do pico (117) do BIT e o decréscimo da sua respectiva largura a meia altura, para os filmes cristalizados a  $700^\circ\text{C}$ , sugerem que nestas condições são obtidos filmes mais bem cristalizados. Um estudo usando a técnica FT-IR demonstrou a presença de uma banda de absorção claramente evidenciada em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda está associada ao modo “*stretching*” da ligação Ti-O e torna-se consideravelmente mais estreita quando a resina polimérica precursora foi tratada termicamente a temperaturas mais elevadas. Este fato também comprovou que temperaturas em torno de  $700^\circ\text{C}$  são favoráveis para a obtenção de uma fase monocristalina de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

**Palavras chave:** Ferroelétricos, filmes finos, titanato de bismuto.

## ABSTRACT

In the last decade the interest for the production of ferroelectric thin films increased considerably because of the great potential that these materials present for the production of devices of no-volatile ferroelectric memory. The bismuth titanate,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT), is a ferroelectric with structures of bismuth layers, known by presenting high temperature of Curie ( $T_c$ ), close of  $650^\circ\text{C}$ , and excellent properties of ferroelectric fatigue. This work had as objectives the synthesis of thin films of BIT and the study of their structural properties. The studied films were prepared starting from a chemical method, similar to the Pechini method, and deposited on substrata of Si(100). The films were crystallized in conventional oven between  $500^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$  for periods between 1 and 12 hours. The techniques of X-ray diffraction (DRX) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy were used as investigation tools. It was observed the presence of the crystalline phases  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (paraelectric) for the films termically treated between  $400^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$ . To the films termically treated to higher temperatures ( $700^\circ\text{C}$ ) and more lingering times (10 hours) a tendency of the phase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  to disappear was observed. Allied to these results, the increase of the intensity of the pick (117) of the BIT and the decrease of its respective width to half height, for the crystallized films to  $700^\circ\text{C}$  suggests that, in these conditions, better crystallized films are obtained. A study using the FT-IR technique demonstrated the presence of an absorption band clearly evidenced around  $700\text{ cm}^{-1}$ . This band is associated to the stretching way of the Ti-O connection and becomes considerably narrower when the precursory polimeric resin was termically treated to higher temperatures. This fact also proved that temperatures around  $700^\circ\text{C}$  are favorable for obtaining a mono-crystalline phase of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

**Words key:** Ferroelectric, thin films, bismuth titanate.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2. HISTÓRICO .....	2
3. PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS .....	4
3.1 Domínios e dipolos ferroelétricos .....	5
3.2 Histerese ferroelétrica.....	9
3.3 Estrutura perovskita.....	11
4. A ESTRUTURA DE CAMADA DO BIT CALCULADA POR AURIVILLIUS (1949)...	14
5. FILMES FINOS FERROELÉTRICOS .....	16
6. METODOS PARA SINTESE DE FILMES FINOS .....	17
6.1 Método físico RF sputtering.....	17
6.2 Método Sol Gel.....	18
6.3 Método dos precursores óxidos (MPO).....	19
7. TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS .....	20
7.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	20
7.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) .....	22
8-OBJETIVOS .....	24
9. JUSTIFICATIVA .....	24
10. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	25
10.1 Deposição dos filmes finos pelo método MPO .....	25
10.1.1 Preparação do pó de BIT .....	25
10.1.2 Dissolução do BIT .....	26
10.1.3 Resina polimérica para filmes de BIT .....	27
10.1.4 Deposição dos filmes.....	28
10.2 Preparação de amostras para medidas de FTIR.....	29
11. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
11.1 Estudo da estrutura cristalina.....	30
11.2 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	46
12. CONCLUSÃO.....	50
13. REFERÊNCIAS .....	51

# 1 INTRODUÇÃO

Ao longo da História a busca por materiais que supram as necessidades dos seres humanos tem sido incessante, sempre visando sua aplicação tecnológica para o bem estar da humanidade.

Nos últimos anos, o interesse no desenvolvimento de memórias de acesso aleatório ferroelétrico tem crescido muito rapidamente<sup>1</sup>. E a miniaturização de materiais ferroelétricos tem sido de grande interesse, motivado pela tendência geral da miniaturização de dispositivos eletrônicos<sup>2</sup>.

Esta classe de materiais tem como característica uma propriedade singular, a capacidade de memorização. Memória não volátil tem o potencial vantajoso a acesso de alta velocidade, alta densidade, resistente a radiação e baixa tensão operacional. As possibilidades de utilização deste tipo de material são instigantes: Memórias não voláteis de computadores, capacitores de filmes finos, detectores piezoelétricos, sensores piezoelétricos, transdutores sonares e outras.

O material estudado foi o titanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) denominado BIT, o qual foi desenvolvido na forma de filme fino. A produção deste está diretamente ligada ao método de deposição escolhido e ao custo de produção. O BIT foi escolhido por apresentar boa polarização e elevada temperatura de transição, o que o caracteriza como material ferroelétrico.

Entre alguns métodos de deposição consolidado, o *RF Sputtering* e o *Sol Gel* chamam a atenção devido a sua vasta utilização. O primeiro método, *RF Magnetron Sputtering*, requer ambiente controlado e tem alta taxa de recobrimento sobre substratos, porém, não requer aquecimento, pois consiste em transferência de íons de um alvo para o substrato através de bombardeamento de elétrons de alta energia. Esta ocorre pela transferência do momento de dipolo devido à diferença de potencial entre ambos<sup>3</sup>. O segundo é um método químico e está baseado na obtenção de um gel, a partir de uma solução de compostos organometálicos ou alcoóxidos em solvente orgânico. Depositando-se o gel em um substrato, ocorre a formação do filme após um tratamento térmico adequado para a remoção de materiais orgânicos e cristalização. Cada método possui vantagens e desvantagens frente aos demais. Portanto, a escolha de um determinado método depende desde a disponibilidade de infra-estrutura tecnológica até os custos<sup>4</sup>. O método utilizado para

a obtenção de filmes finos ferroelétricos de titanato de bismuto foi o método dos precursores óxido (MPO), que está baseado na incorporação de íons metálicos em uma resina polimérica, para deposição desta em um substrato na forma de filmes finos ferroelétricos. Os filmes obtidos por este método têm qualidade comparável ao método Sol-Gel, em termos de baixo custo, deposição e controle da estequiometria. Este método também proporciona, neste caso, longo tempo de estabilidade da resina que é mais de 12 meses.

Para a avaliação da estrutura cristalina foi realizada a técnica de Difração de raios-X. Foram observados os parâmetros de rede em várias condições de tempo e temperatura de cristalização do filme e do pó. Outra técnica utilizada para observar as bandas vibracionais das moléculas foi a Espectroscopia de Infravermelho, a qual foi utilizada para confirmar a formação do BIT.

Iniciando o trabalho, será apresentado um histórico com as características gerais dos materiais ferroelétricos, enfatizando algumas definições, conceitos básicos e características estruturais. Serão apresentados também um tratamento de pormenores de dois métodos comerciais, o *RF Sputtering* e *Sol Gel*, por serem já consolidados, o fluxograma e ainda princípios do MPO, que foi o método utilizado neste estudo.

## 2. HISTÓRICO

Em 1921, foi identificado um dos primeiros materiais ferroelétricos, o tartarato tetra hidratado de sódio e potássio ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), conhecido como Sal de Rochele. O composto exibia a ferroeletricidade em uma estreita faixa de temperatura, o que inviabilizou a sua aplicação prática.

Em 1935, Busch e Scherrer abriram um novo horizonte produzindo vários novos cristais ferroelétricos em Zurique, tendo como principal, o dihidrogeno fosfato de potássio bi-básico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), conhecido como KDP, que foi o cristal mais utilizado como transdutor higroscópico da época.

A partir da descoberta das características especiais destes materiais, iniciaram-se alguns estudos direcionados, levando à descoberta do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) em 1945 por Wainer e Salomon na American Lead Company.

Dos ferroelétricos, o titanato de bário talvez tenha sido o mais estudado em

todas as suas características. Seu estudo proporcionou um grande avanço. O titanato de bário possui alta constante dielétrica; deixa de ser piezoelétrico quando passa para fase paraelétrica e foi o primeiro material a exibir mais de uma fase ferroelétrica; por último, possui estrutura simples, contendo cinco átomos na célula unitária. O  $\text{BaTiO}_3$  talvez seja, atualmente, a base de todos os ferroelétricos produzidos a partir de octaedros de oxigênio sob a fórmula  $\text{BO}_6$ , propiciando uma busca incessante de novos materiais com novas propriedades e com estruturas similares como a do titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ).

Com o passar dos anos, outros materiais também foram exaustivamente estudados, entre eles se destacaram – pelas propriedades óticas – o niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ); pelas excelentes propriedades dielétricas, o titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), nas formas de cristais e cerâmicas. Na forma de solução sólida, destacaram-se ainda o titanato zirconato de chumbo,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ou PZT, e o niobato de estrôncio e bário,  $(\text{Sr,Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  ou SBN, com emprego em várias áreas da tecnologia por apresentarem excelentes propriedades dielétricas, piezoelétricas, eletro óticas, entre outras<sup>4</sup>.

O BIT - titanato de bismuto é um material ferroelétrico com estrutura cristalina em camadas, e pertence, juntamente com muitos outros ferroelétricos, à família de materiais descoberta por B. Aurivillius, em 1949<sup>5</sup>.

Em 1975, Meyer e colaboradores sintetizaram o primeiro cristal líquido ferroelétrico (CLF). Estes cristais têm atraído um grande interesse em pesquisa fundamental e aplicações tecnológicas.

O potencial destes novos materiais, como mostradores de cristais líquidos (displays) está na sua resposta eletroóptica extremamente rápida na presença de campo elétrico.

Mostradores de cristais líquidos ferroelétricos são geralmente baseados no dispositivo de válvula de luz de cristais líquidos ferroelétricos estabilizados por superfície – “*surface stabilized FLCs (SSFLC) light valve*”. Quando usados neste tipo de configuração, os cristais líquidos ferroelétricos mostram tempos de deslocamentos teóricos (*off/on*) da ordem de micro segundos. Por outro lado, os mais rápidos mostradores de cristais líquidos nemáticos (CLN) mostram tempos da ordem de mili segundos. Devido a seus processos de deslocamento relativamente lentos, estes materiais mostram-se incapazes para aplicações que requerem ciclos rápidos dos estados *on/off*<sup>6</sup>.

### 3. PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS

Inicialmente, antes de abordar as propriedades ferroelétricas, é importante definir o que é um dielétrico, pois o ferroelétrico é um “dielétrico especial” que exhibe polarização espontânea. Os dielétricos são isolantes elétricos e só permitem a passagem de carga elétrica sob a forma de descargas, quando estas superam a sua rigidez dielétrica<sup>7</sup>.

Materiais ferroelétricos são caracterizados por possuírem uma polarização espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo. O fenômeno ocorre devido ao deslocamento dos átomos na estrutura cristalina, gerando uma assimetria do centro de cargas. A orientação da polarização espontânea pode ser modificada pela aplicação de um campo elétrico externo. A temperatura, na qual ocorre a transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica, é conhecida como temperatura de Curie (TC). Acima de TC, o material é centro-simétrico, e deixa de apresentar polarização espontânea (CHIANG et al. 1997)<sup>8</sup>.

O termo paraelétrico sugere uma analogia com o paramagnetismo e implica num rápido decréscimo na constante dielétrica à medida que a temperatura aumenta<sup>4</sup>. Embora tais fenômenos tenham origens distintas, eles se assemelham em muitas características, enquanto o material ferromagnético exhibe uma magnetização espontânea e um efeito de *histerese* entre a magnetização e o campo magnético, os cristais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea e um efeito de *histerese* que relaciona a polarização, que é definida pelo momento de dipolo por unidade de volume e o campo elétrico aplicado. Não sendo tal relação linear e nem única, ela depende do “passado magnético” ou “passado elétrico” da amostra<sup>9</sup>.

Os materiais ferroelétricos são dielétricos que exibem propriedade piezoelétrica e piroelétrica, e a recíproca não é verdadeira. A primeira pode ser definida como: a habilidade de certos materiais cristalinos de desenvolver uma carga elétrica proporcional a um *STRESS* mecânico e são aplicadas, principalmente, em alto-falantes, microfones, transdutores sonoros, limpadores ultra-sônicos e outros. A segunda, pode ser definida como a polarização de materiais ferroelétricos a partir da variação da temperatura, provocando o aparecimento de cargas elétricas. As possibilidades de utilização tecnológica desta propriedade incluem sensores de

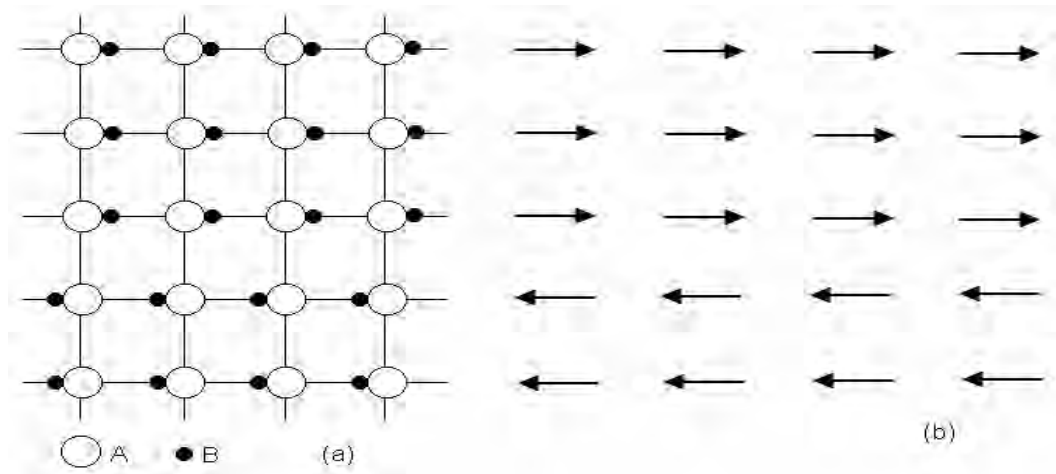
incêndio, sensores de temperatura, termômetros, etc.

Estudar os materiais ferroelétricos é de grande importância para o desenvolvimento da ciência e da tecnologia quando a miniaturização se faz importante, filmes finos tem apresentado geometrias vantajosas se aplicados na forma de memórias ferroelétricas de acesso aleatório. Como esses materiais são sensíveis às variações de temperatura, é importante o conhecimento da temperatura de transição de fase de cada um deles, para que a sua utilização possa ser adequada às suas características.

Materiais ferroelétricos óxidos oferecem um grande potencial para aplicações tecnológicas desde a descoberta dos ferroelétricos com estrutura perovskita há mais de 50 anos. Sua característica de polarização e de ser possível reverter estas são características fundamentais dos ferroelétricos sendo ideal para uso em dispositivos de armazenamento de memória e microeletrônicos integrados, mas o processo vem sendo barrado devido às dificuldades no processamento destes materiais. Recentes rompimentos ou quebras na síntese de óxidos complexos levaram o campo a um nível inteiramente novo, no qual, estruturas complexas e artificiais de óxidos podem ser obtidas com um nível atômico de precisão comparável ao das conhecidas heteroestruturas semicondutoras. Não apenas os filmes ferroelétricos de necessária qualidade poderão ser feitos para novos dispositivos, mas também estes materiais poderão ser combinados com outros óxidos funcionais, como os supercondutores de alta temperatura e óxidos magnéticos, para criar materiais e dispositivos multifuncionais<sup>10</sup>.

### **3.1 Domínios e dipolos ferroelétricos**

Para um bom entendimento do fenômeno da ferroeletricidade em um cristal, que está relacionado com o desequilíbrio de cargas, um modelo bidimensional de um cristal ferroelétrico hipotético, com estrutura AB, é representado na Figura 1 (a), e uma estrutura análoga, de dipolos elétricos associados, na Figura 1 (b). Tal modelo não tem validade geral, é bastante simplificado, mas é muito apropriado para o que aqui se propõe<sup>11</sup>.



**Figura 1:** Estrutura hipotética de um cristal ferroelétrico de fórmula AB. (a) Representação da estrutura dos íons. (b) Dipolos associados a esta estrutura<sup>11</sup>.

Este modelo, se não é válido, ao menos se faz interessante como ilustração para compreensão deste fenômeno. A Figura 1 (a) representa os íons “A”, carregados com carga negativa, expostos no cruzamento da rede, e os íons “B”, carregados com carga positiva. No exemplo, os íons carregados com carga positiva estão posicionados do lado esquerdo da Figura 1 (a), logo, o seu adjacente carregado com carga negativa está posicionado à direita da Figura 1 (b). Tal como representado, o sistema se encontra em equilíbrio, e a sua inversão também é uma posição de equilíbrio. As duas posições citadas anteriormente são posições que correspondem a valores mínimos de energia para os íons. A mudança de posição ocorrerá quando for oferecida ao sistema a energia necessária para que os íons possam se direcionar na sua nova posição de equilíbrio. Para isso, é necessária que seja vencida a barreira do potencial, fornecendo-se ao sistema energia para que os dipolos possam vencer esta barreira.

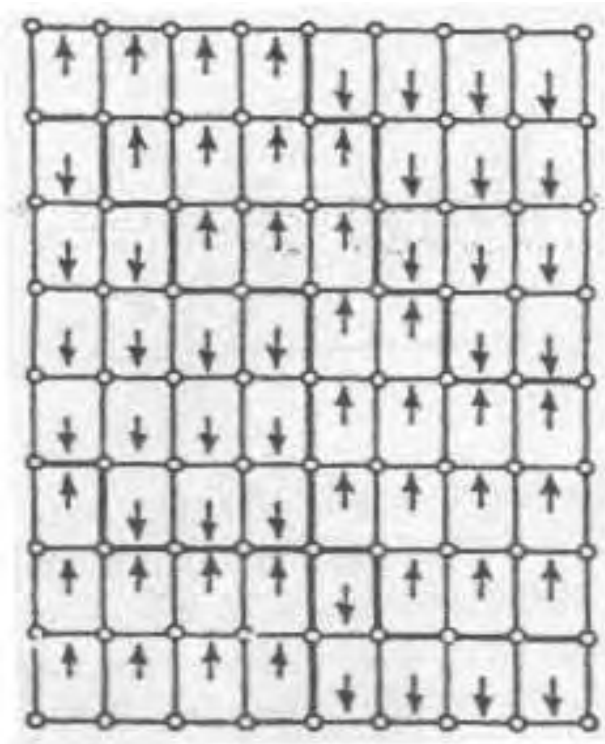
Na primeira linha da rede representada na Figura 1 (a), observa-se que em cada cruzamento estão posicionados pares iônicos em uma mesma direção; na Figura 1 (b) cada seta representa uma concentração de dipolos em uma mesma direção. Estas concentrações são chamadas de domínios. O cristal representado na Figura 1 (a) apresenta uma polarização espontânea que pode ser medida em termos de momento de dipolo por unidade de volume.

Pode ocorrer que o alinhamento dos dipolos se estenda somente por uma região do cristal e que, em outra região, a direção da polarização espontânea pode ser oposta, como representado na parte inferior, Figura 1 (b)<sup>11</sup>.

Considerando um cristal ferroelétrico como o titanato de bário na fase

tetragonal, no qual a polarização espontânea aponta para cima ou para baixo, este cristal ferroelétrico normalmente formado de domínios, em cada qual, os dipolos polarizados se encontra em diferentes direções. A polarização macroscópica total depende da diferença de volume entre o domínio orientado para cima e o domínio orientado para baixo. O cristal como um todo parecerá despolarizado quando, usando-se eletrodos colocados nas extremidades do cristal, a medida não acusar nenhum campo elétrico; isto indicará que os volumes dos domínios, com sentidos opostos, serão iguais entre si. O momento de dipolo total do cristal pode variar pelo movimento das paredes dos domínios ou pela nucleação de novos domínios.

Os cristais que têm uma polarização espontânea são chamados piroelétricos e a direção desta polarização é denominada eixo polar<sup>12</sup>.

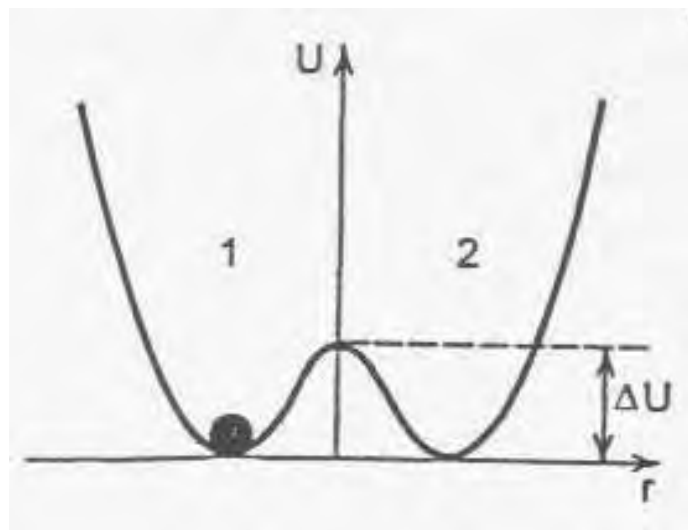


**Figura 2:** Estrutura de domínios em um cristal na fase não simétrica<sup>12</sup>.

A Figura 2 representa uma fronteira entre domínios. Estas fronteiras, também denominadas de paredes, são desprovidas de espessura ou densidade, ou seja: a ordem dos domínios muda de uma direção para outra. As fronteiras podem parecer regiões espacialmente extensas, nas quais acontece uma mudança gradual de direções de domínios, além disso, o arranjo de paredes de domínio ao longo de certos planos cristalográficos, é evidentemente favorável, energeticamente, a uma

posição de mínimo de energia<sup>12</sup>.

A Figura 3 ilustra a energia potencial, que representa a mudança de direção de um átomo no centro de uma estrutura do tipo perovskita, quando submetido a uma tensão ou a um aquecimento que possa alterar a sua direção. Paredes de domínio dão uma contribuição muito grande para este potencial, pois possuem uma superfície de energia finita e positiva, a qual é dependente da temperatura. Como regra, a não homogeneidade espacial nas direções dos domínios não indica uma polarização macroscópica, mas sim, uma polarização local, com a aplicação de um campo elétrico externo, acontece uma diminuição gradual da densidade da parede de domínio para zero, podendo assim, polarizar o material. Nos ferroelétricos, a configuração dos domínios no equilíbrio é determinada pelas condições elétricas da fronteira, na qual o cristal existe. Na Figura 3 “ $r$ ” é o raio, e “ $U$ ” é o potencial.

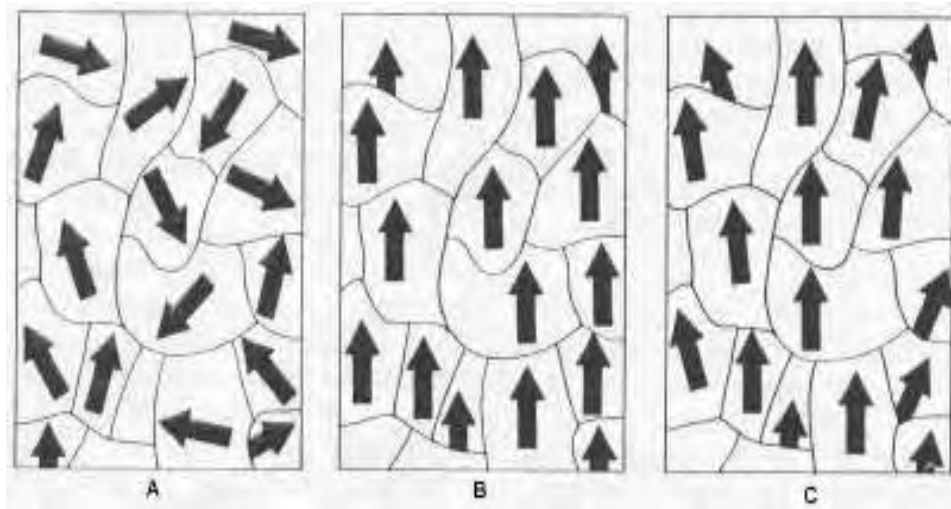


**Figura 3:** Representa o gráfico do Potencial em função do Raio, nos quais os átomos de uma célula unitária de perovskita pode se mover em duas direções com aplicação de um campo elétrico externo. Fonte modificada.

Em um cristal ferroelétrico todos os dipolos deveriam possuir a mesma orientação abaixo da temperatura de Curie. Mas este enunciado parece ser contrário ao que se observa na realidade. O aparente paradoxo pode ser explicado, admitindo-se que o ferroelétrico se divide em domínios e que cada domínio tem a mesma orientação dos dipolos. Em um cristal ferroelétrico não polarizado, os domínios ferroelétricos apresentam orientações aleatórias, como indicado na Figura 4 (A), exibindo uma polarização total nula do ponto de vista macroscópico. A aplicação de um campo elétrico externo faz com que todos os domínios tendam a

assumir a mesma orientação em relação ao campo elétrico aplicado, Figura 4 (B), levando a uma máxima orientação dos dipolos elétricos.

Com a remoção do campo elétrico externo, a maioria dos domínios ferroelétricos tende a permanecer orientado, ilustrado na Figura 4 (C), produzindo assim um efeito de memória<sup>7</sup>.

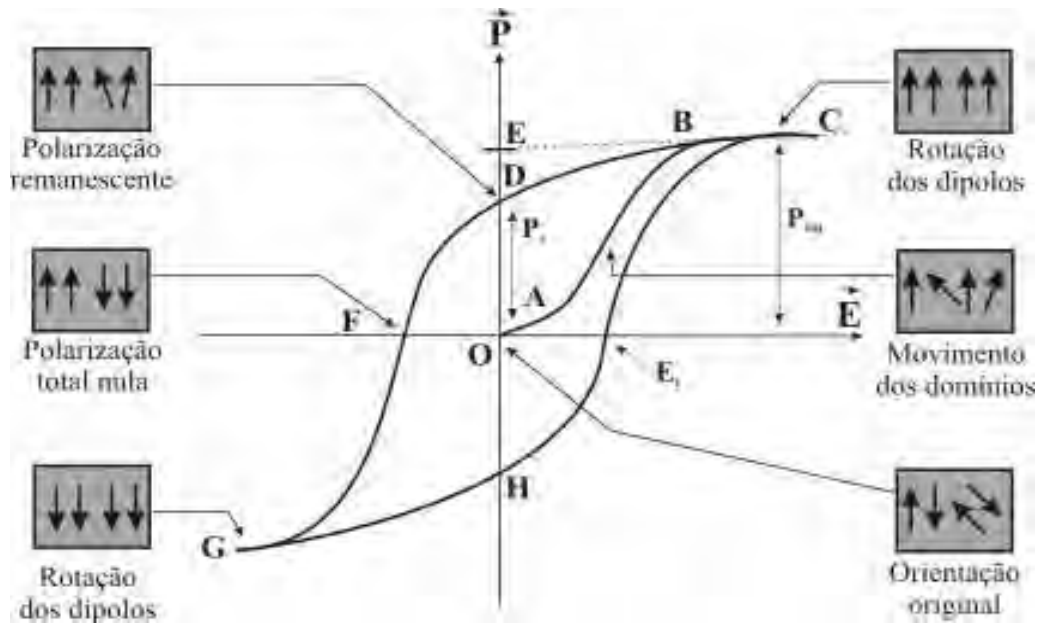


**Figura 4:** Domínios ferroelétricos: (A) representa um conjunto de domínios com orientação aleatória, no seu estado natural; (B) orientação dos domínios em uma dada direção devido a aplicação de um campo elétrico externo; e (C) os domínios permanecem orientados com a retirada do campo elétrico, mas alguns tendem a voltar ao estado de origem, não acontecendo devido a polarização do material<sup>1</sup>.

Após a retirada do campo elétrico, alguns domínios tenderão a voltar ao seu estado original, mas a grande maioria permanecerá com a conformação obtida quando da aplicação do campo. Com a inversão do campo, o fenômeno se repete provocando assim, uma polarização espontânea que pode ser representada pela *histerese ferroelétrica*, que será discutida a seguir.

### 3.2 Histerese ferroelétrica

A ilustração deste fenômeno representada de forma gráfica, que relaciona a polarização em função do campo elétrico aplicado, mostra a resposta dos domínios ferroelétricos quando o campo está aplicado e após a sua retirada. Este é denominado ciclo de histerese ferroelétrica e constitui uma impressão característica de um material ferroelétrico que é análogo ao ferromagnetismo.



**Figura 5:** Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica, onde  $\vec{P}$  representa a polarização ferroelétrica e  $\vec{E}$  representa o campo elétrico aplicado<sup>7</sup>.

O ciclo de histerese pode ser observado na Figura 5 que relaciona  $\vec{P}$  em função de  $\vec{E}$ , onde o trecho OABC representa a polarização inicial do material até a saturação. Se aplicarmos um campo elétrico pouco intenso, nota-se que não há desvio de dipolos e que existe uma relação linear entre a polarização  $\vec{P}$  e o campo  $\vec{E}$ , sendo que o cristal se comporta como um dielétrico normal (intervalo OA)<sup>4</sup>. Se aumentarmos a intensidade do campo, os dipolos se orientarão na direção do campo conforme aumenta a intensidade do campo elétrico, onde os dipolos estarão alinhados, chegando assim a uma saturação (intervalo BC).

Reduzindo a intensidade do campo elétrico externo, a polarização do material ferroelétrico não se anulará, podendo ser observado no (intervalo CD) da Figura 5. No momento em que o campo é totalmente retirado, a maioria dos dipolos tenderão a permanecer alinhados na direção do campo e o cristal estará com uma polarização remanescente (intervalo OD), a chamada de polarização de saturação  $P_s$ ; este valor pode ser obtido através da extrapolação da porção linear (intervalo BC) do ciclo até o eixo da polarização, encontrando assim, a polarização de saturação  $P_s$  (DC).

Para anular a polarização em todo o cristal aplica-se um campo elétrico externo na direção oposta. Quando a polarização se anula, o valor do campo (trecho

OF), é denominado campo coercivo  $-E_c$ ; neste ponto a polarização macroscópica é nula. Aumentando a intensidade na direção inversa a anterior, ou na direção negativa novamente os domínios se alinharão nesta direção (FG). Invertendo o campo, completa-se o ciclo de histerese ( $GHE_c$ ).

Aplicando intensidades de campos elétricos alternados, dá origem ao ciclo de histerese, como ilustrado na Figura 5, que é característica fundamental dos ferroelétricos<sup>7</sup>. É importante lembrar que a polarização espontânea não é a principal característica de um material ferroelétrico, e sim, o fato de que esta polarização possa ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo, podendo ser verificado que a polarização não tem relação linear com o campo, provocando um atraso da polarização com relação ao campo.

### 3.3 Estrutura perovskita

Alguns cristais ferroelétricos importantes podem apresentar uma estrutura simples conhecida como perovskita, genericamente esta classe de estrutura pode ser representada pela fórmula  $ABO_3$ , onde A é um metal monovalente também denominado como cátions metálicos, divalente ou trivalente e B também denominado como cátions metálicos, é um elemento pentavalente, tetravalente ou trivalente, respectivamente. Esta fórmula foi derivada do mineral Titanato de Cálcio ( $CaTiO_3$ ) conhecido como perovskita, assim originando a nomenclatura para a família de fórmula  $ABO_3$ .

Uma estrutura do tipo perovskita está representada na Figura 6, utilizando como exemplo a estrutura que talvez tenha sido a mais estudada, que é a do  $BaTiO_3$ . Nessa estrutura, o cátion Ba ocupa os vértices do cubo, enquanto o cátion Ti se localiza no centro de um octaedro de oxigênios. Nesta família, se fazem presentes os compostos que apresentam a estrutura cúbica ideal, estes compostos com estrutura próxima da ideal, que se diferenciam por pequenos deslocamentos de átomos, ou distorções da rede, ou ainda por omissão de alguns átomos.

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das estruturas do tipo perovskita  $ABO_3$ , pode apresentar distorções ou deslocamentos atômicos, provocando assim a perda de simetria para temperaturas baixas. Estes compostos que se apresentam nesta forma são óxidos duplos, porém, não são os

únicos a apresentarem tal estrutura, pois, certos compostos duplos contendo fluor, como fluoreto de manganês e potássio ( $\text{KMgF}_3$ ) e fluoreto de zinco e potássio ( $\text{KZnF}_3$ ), apresentam também estrutura perovskita, mas não são materiais ferroelétricos, portanto não serão tratados neste trabalho. Aqui serão considerados somente aqueles que exibem comportamento ferroelétrico<sup>11</sup>.

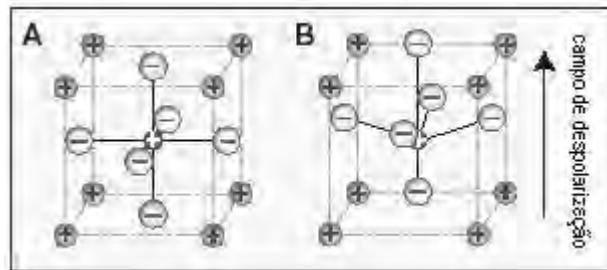
Na Tabela 1, estão representados alguns compostos com estrutura do tipo perovskita. Nela figuram ainda, alguns dados dos materiais relativos aos parâmetros de rede e a Temperatura de Curie ( $T_c$ ), temperatura na qual, o material perde a polarização espontânea<sup>11</sup>.

**Tabela 1:** Compostos que apresentam estrutura do tipo perovskita, onde C = cúbico, T = tetragonal e O = ortorrômbico<sup>11</sup>.

Composto	Estrutura a 20° C				Temperatura de Transição para a Fase Cúbica(°C)
	Simetria	Parâmetro de Rede			
		a = b	c/a	$\gamma$	
BaTiO <sub>3</sub>	T	3,992	1,010		120
SrTiO <sub>3</sub>	C	3,905	----		-220
CaTiO <sub>3</sub>	O	3,827	0,999	90° 40´	1260
PbTiO <sub>3</sub>	T	3,905	1,063		490
PbZrO <sub>3</sub>	O	4,159	0,988	90°	230
KnbO <sub>3</sub>	O	4,038	0,983	90° 15´	435
NaNbO <sub>3</sub>	O	3,914	0,991	90° 41´	640
KaTaO <sub>3</sub>	C	3,989	----		-260
NaTaO <sub>3</sub>	O	3,890	0,998	90° 29´	470

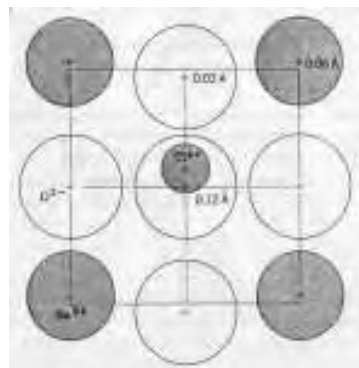
Para a ferroeletricidade, esta falta de simetria da célula unitária é muito importante, pois estes pequenos deslocamentos e distorções provocam a polarização espontânea, proporcionando o fenômeno da ferroeletricidade em alguns materiais, como podem ser observados alguns materiais citados na tabela acima. Conforme apresentado na Tabela 1, estes materiais apresentam transição de fase a algumas temperaturas denominada temperatura de Curie, sendo que no tópico a seguir, serão abordados os assuntos referentes a estas transições de fase. Nesta

discussão, será usada como exemplo, a forma cúbica para alta temperatura do clássico  $\text{BaTiO}_3$ . Onde no composto os íons bário ( $\text{Ba}$ ) localizam-se nos vértices, formando a sub-rede cúbica  $\text{Ba}^{2+}$ , O íon titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) está localizado no centro do cubo e os íons oxigênio localizam-se no centro das faces da célula unitária.



**Figura 6:** (A) Estrutura esquemática da perovskita cúbica ideal. Um cátion pequeno de titânio (centro do cubo) situado ao centro de um octaedro que nos centros das faces os ânions de oxigênio (centro das faces) estão posicionados e com cátions de bário grande nos vértices da célula unitária. (B) No ferroelétrico a estrutura apresenta um deslocamento estrutural, a rede de cátion desloca (neste caso abaixo) relativa à rede de ânions, criando uma polarização elétrica e um campo de despolarização consequentemente<sup>13</sup>.

O  $\text{BaTiO}_3$  na temperatura ambiente é tetragonal, com o  $\text{Ti}^{4+}$  no centro, apresentando um deslocamento de aproximadamente  $0,12\text{Å}$  do centro, estando na posição de mínima energia, na parte superior da célula unitária, e o oxigênio com um deslocamento de  $0,03\text{ Å}$ , na direção do  $\text{Ti}^{4+}$ , passa a ter uma estrutura tetragonal que apresenta distorção na estrutura deslocando o átomo de titânio do centro da estrutura conforme observado na Figura 7.



**Figura 7:** Posição dos íons na estrutura tetragonal do  $\text{BaTiO}_3$ <sup>11</sup>.

Estes deslocamentos dos íons com cargas negativas em relação aos íons de cargas positivas se faz bastante interessante para este fenômeno, pois, a partir de

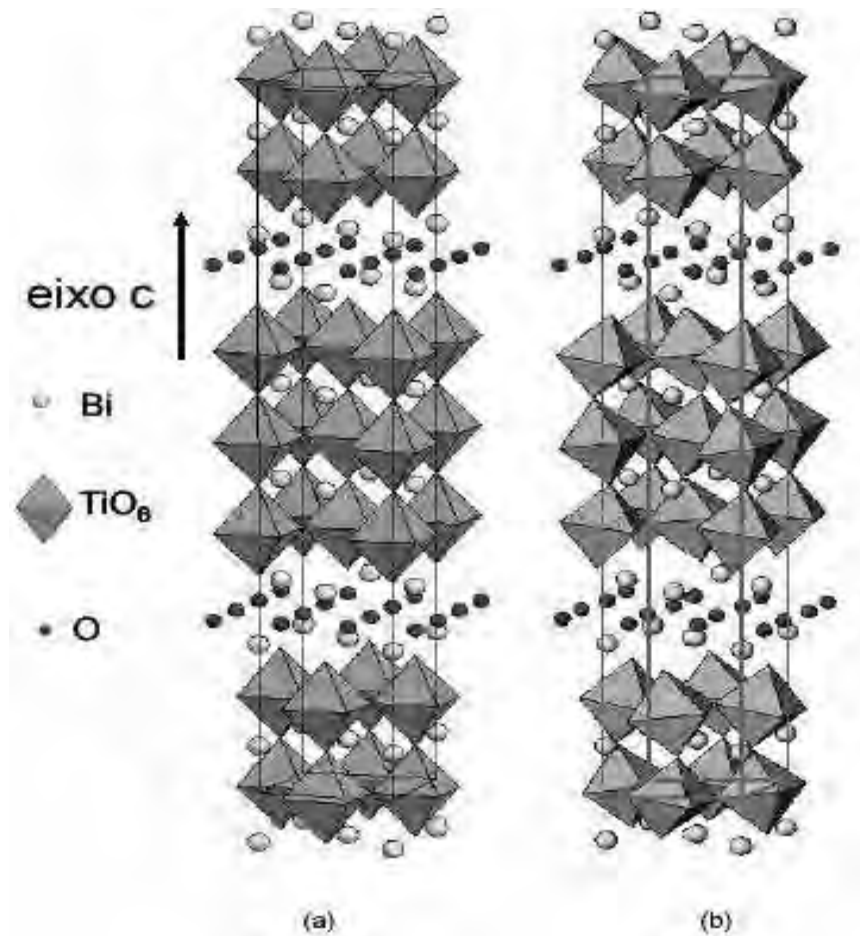
então, surge uma polarização espontânea que resulta num dipolo elétrico permanente. Com o alinhamento dos dipolos adjacentes polarizando primeiro à rede, que posteriormente, se estende pelas células unitárias, intensificando um campo interno que provocando assim, a polarização espontânea. Estes tipos de estruturas apresentam temperaturas de transições de fase diferentes, a seguir serão citadas algumas destas temperaturas de compostos que apresentam estes tipos de estrutura. No caso do  $\text{BaTiO}_3$ , a temperatura de transição, também chamada de Curie ( $T_c$ ) é  $130^\circ\text{C}$ , já no  $\text{PbTiO}_3$  a  $T_c$  acontece a  $490^\circ\text{C}$ , no titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) a temperatura de Curie é baixa, aproximadamente  $-55^\circ\text{C}$ .

#### 4. A ESTRUTURA DE CAMADA DO BIT CALCULADA POR AURIVILLIUS (1949)

A estrutura dos materiais de Aurivillius é formada por camadas de óxidos de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup>, perpendiculares ao eixo [001], intercaladas por blocos do tipo perovskita, com fórmula  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  (Aurivillius, 1949; Irie, 2001), onde A são íons mono-, di- ou trivalente, como o Ca, Bi, Ba, Sr, Pb, etc., B são íons tetra-, penta- ou hexa-valente, Ti, Nb, Ta, etc., e “m”; e o número de octaedros de  $\text{BO}_6$  no pseudo bloco de perovskita<sup>14</sup>. No caso do  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $m=3$ , com o ilustra a Figura 8.

Alguns dos parâmetros usados no cálculo da estrutura do BIT, são ilustrados na Tabela 2. Outros autores também estudaram o BIT e obtiveram parâmetros semelhantes<sup>15</sup>.

A estrutura de camada do BIT proporciona uma anisotropia elétrica, uma vez que a camada de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  não é ferroelétrica. O eixo de polarização forma um ângulo de  $\sim 4,5^\circ$  com o plano cristalográfico **ab**, e, deste modo, a maior componente de polarização espontânea é paralela às camadas de bismuto<sup>16</sup>. A elevada temperatura de Curie ( $T_c=670^\circ\text{C}$ ) dá ao BIT grande aplicabilidade em elementos eletrônicos para operar em altas temperaturas<sup>17</sup>.



**Figura 8:** Estrutura cristalina do  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , com camadas de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup> transversais ao eixo c, intercaladas por blocos do tipo perovskita, com fórmula ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ )<sup>2-</sup>. (a) Estrutura ideal, calculada por Aurivillius (1949). As linhas representam os limites da cela unitária. (b) Estrutura distorcida, como observada entre 25°C e 650°C por Hervoches & Lightfoot (1999)<sup>18</sup>.

**Tabela 2:** Detalhes de estrutura cristalina do  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ <sup>18</sup>.

Referência		T=25°C	T=800°C
Aurivillius(1949)	Simetria	Ortorrômbica	-
	Param. Cela	-	-
	a(Å)	5,410	-
	b(Å)	5,448	-
	c(Å)	32,84	-
Hervoches & Lightfoot (1999)	Simetria	Ortorrômbica	Tetragonal
	Param. Cela	-	-
	a(Å)	5,4444	3,86334
	b(Å)	5,4086	3,86334
	c(Å)	32,8425	33,2942

## 5. FILMES FINOS FERROELÉTRICOS

Filmes finos ferroelétricos têm atraído consideravelmente atenção pela potencial aplicação em memória de acesso aleatório ferroelétrica não volátil<sup>19</sup>. A geometria de filmes finos oferece muitas vantagens para a produção de dispositivos para a microeletrônica e ótica integrada, se comparado com o análogo corpo cerâmico ou cristal<sup>4</sup>. O interesse na tecnologia de filmes finos ferroelétricos está diretamente associado ao particular potencial que oferecem como dispositivos de memórias não voláteis devido à velocidade de acesso, alta densidade e operação a baixa voltagem. Tais dispositivos têm um grande potencial e têm sido amplamente utilizados como memórias ferroelétricas não voláteis, por possuírem um potencial de acesso a alta velocidade, alta densidade, resistente a radiação, e baixa tensão operacional. Outras aplicações incluem micro acionador, aparelhos de guia de ondas óptica, modulador espacial de luz *DRAM's* (dinâmica de acesso aleatório), capacitor de filme fino, detectores piroelétricos, entre outros.

Seqüencialmente às aplicações de filmes finos, cresce também a diversidade de métodos para a deposição, na busca de alternativas que proporcionem baixo custo de produção, aliado às melhores propriedades e também menores espessuras. Existem métodos de deposições já reconhecidos tais como o método físico *RF Sputtering*, que proporciona uma ótima estequiometria, tendo como contrapartida um alto custo. O *Sol gel* é um método químico que dificulta o controle da estequiometria.

Aqui será abordado o MPO, método dos precursores óxidos, sendo este um método químico, com a vantagem de ser de baixo custo, mas com controle estequiométrico considerado ótimo, apresentando bons resultados na obtenção de filmes finos ferroelétricos. Este método é derivado de Pechini e será melhor discutido a seguir<sup>20</sup>.

## 6. MÉTODOS PARA SÍNTESE DE FILMES FINOS

### 6.1 Método físico *RF sputtering*

O método *RF sputtering* baseia-se na transferência física de átomos de um determinado alvo para um substrato como resultado da transferência por força mecânica através da colisão provocada por plasma de argônio no exemplo em questão através da radio freqüência. Normalmente, isso ocorre devido ao bombardeamento de um alvo por íons formados por um plasma de argônio. Os íons são fortemente acelerados e colidem com o alvo desprendendo átomos ou até molécula, os quais são lançados sobre o substrato conforme ilustra a Figura 9, obtendo assim, uma camada fina e firmemente aderida ao substrato por forças mecânicas. O método *RF sputtering* está bem estabelecido para a fabricação de filmes óxidos, além disso, filmes multicomponentes também têm sido produzidos com sucesso. A Figura 10 exemplifica que filmes de óxidos complexos como o PZT pode ser produzido por *RF sputtering*, a partir de um alvo contendo três metais componentes (Pb,Zr,Ti). Com o objetivo de obter a correta composição do filme desejado, cada metal que compõe o alvo deve ter uma área calculada, pois cada metal possui uma taxa específica de deposição. As condições que cercam a construção do alvo definem a taxa para a contribuição de cada átomo para a formação do plasma, mas o crescimento do filme sobre o substrato depende de outros fatores como: a mistura controlada; da atmosfera; ou da natureza do substrato<sup>20</sup>.

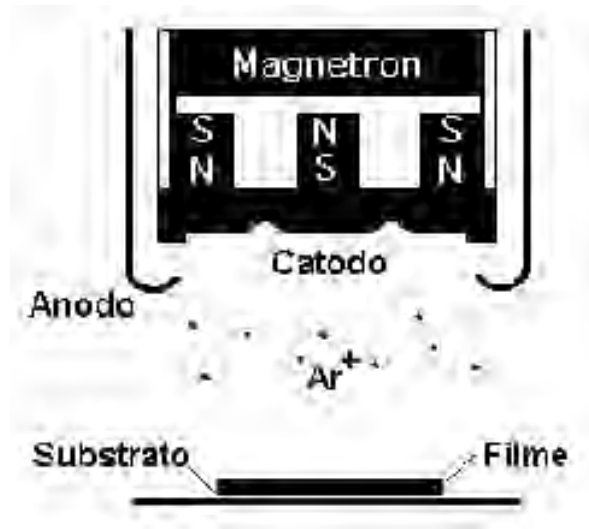


Figura 9: Ilustração do método de deposição do método *RF Sputtering*. Fonte: Ignacio C., Produção de materiais ferroelétricos na forma de filmes finos<sup>11</sup>.

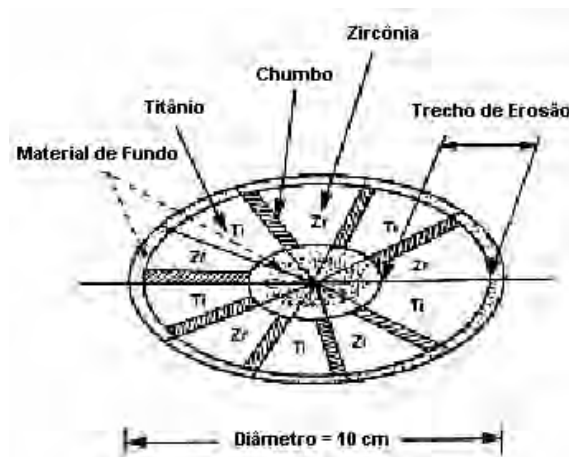


Figura 10: Representação do alvo cerâmico para a deposição de filmes de PZT por *RF Sputtering*<sup>11</sup>.

## 6.2 Método *Sol Gel*

O método *sol gel* surgiu como um método químico economicamente viável e desenvolvido, em princípio, para a produção de vidros e pós cerâmicos de alta qualidade. Para a produção de filmes finos o método envolve a preparação de soluções de compostos organometálicos e muitas vezes alcoóxidos-metálicos em um determinado solvente.

Na obtenção do gel há dois processos:

1. Gel Coloidal: Aqui se tem partículas ultrafinas dispersas em líquido para formar uma solução estável. Geralmente são formados por soluções de sais metálicos (cloratos, nitratos, sulfatos, etc), certos

óxidos ou hidróxidos dispersos em um líquido. No caso dos óxidos ou hidróxidos com baixos potenciais tem-se sais coloidais estáveis. A determinação do potencial se dá através do pH, sendo que o potencial pode diminuir a estabilidade do colóide. Pequenas concentrações iônicas podem ter grandes efeitos induzindo à floculação. A estabilidade depende da densidade de cargas. O material ao precipitar é neutralizado e forma um sólido gelatinoso amorfo<sup>11</sup>.

2. Gel Polimérico: Sabe-se que géis poliméricos óxidos são obtidos exclusivamente de metais alcoóxidos. Estes componentes têm como fórmula geral,  $M(OR)_n$ , onde M é o íon metálico e OR é o grupo álcool. Adicionando água ao alcoóxido metálico, este realiza a hidrólise e com o apropriado controle da hidrólise da reação de condensação pode ser formada a rede óxido polimérico. Na produção do gel polimérico, os alcoóxidos metálicos são dissolvidos em um solvente orgânico anidro e parcialmente hidrolisado pela adição estequiométrica da água<sup>11</sup>.

### **6.3 Método dos precursores óxidos (MPO)**

O MPO é um método químico, similar ao método Pechini para produção de resinas poliméricas, que foi devidamente adaptado para a produção de filmes finos. O processo de preparação da resina está baseado na formação de quelatos entre os íons dissolvidos e o ácido cítrico, seguido de uma reação de polimerização com o etileno glicol. A idéia geral é distribuir os íons ao longo da cadeia polimérica, depositar em substrato para formação do filme desse polímero e, finalmente, cristalizar a fase desejada por meio de tratamento térmico adequado.



**Figura 11:** Fluxograma para produção de filmes finos ferroelétricos a partir de óxidos<sup>11</sup>.

A etapa inicial consiste na preparação de pós, pelo método convencional de mistura de óxidos. Na etapa seguinte, os óxidos são dissolvidos em meio ácido para formar uma solução de íons. Para a obtenção da resina, dissolve-se ácido cítrico em uma parte da solução de íons e finalmente etilenoglicol para a polimerização. A resina final obtida é clara e transparente, indicando que todos os íons foram agregados. A etapa final é depositar filmes de resina, e através de tratamentos térmicos adequados obterem a cristalização da fase desejada. Nas seções seguintes, as etapas do método são detalhadas para o material específico aqui preparado<sup>20</sup>.

## 7. TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

### 7.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para identificar as possíveis fases cristalinas que se formam conforme os tratamentos térmicos. O difratograma é obtido por meio da interação da radiação eletromagnética de raios-X e a matéria, que envolve a análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por

diferentes planos adjacentes da estrutura cristalina do material no caso em questão o BIT. As fases cristalinas do BIT foram identificadas pela indexação dos picos utilizando padrões difratométricos individuais de cada fase disponibilizados em cartas JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), que permitiu avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar as fases presentes. A quantificação das fases, a partir da difração de raios-X, apóia-se nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem suas proporções na amostra<sup>21</sup>.

Nas medidas de DRX foram empregadas amostras na forma de pó e de filmes finos. As medidas de difração foram realizadas com difratômetro de raios-X modelo Rigaku Rotoflex RU200B de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , no intervalo de varredura  $2\theta$  entre 10 e 80 graus com passo de 0,02 graus e taxa de aquisição de 2 graus.  $\text{min}^{-1}$ . Obtiveram-se os difratogramas das amostras de filmes finos de BIT, tratados em diferentes tempos e temperaturas em condições variadas de cristalização, também foi analisado o pó de BIT. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. O processo de interferência construtiva da radiação espalhada pelos planos adjacentes de uma estrutura cristalina, cujos átomos são arranjados de forma organizada e periódica é descrito conforme a lei de Bragg<sup>22</sup>.

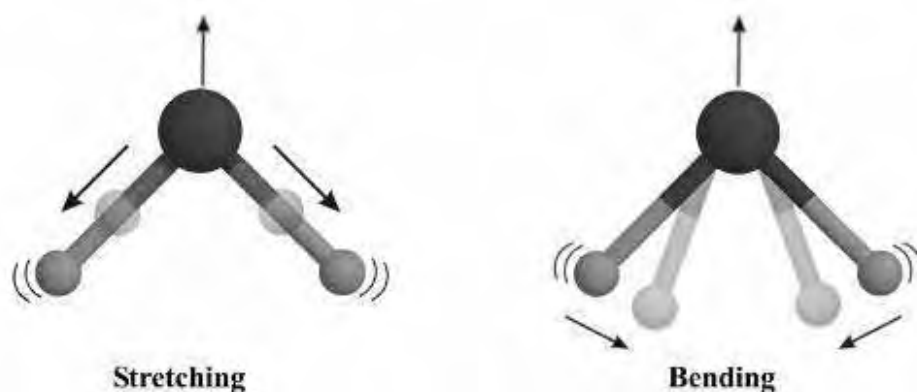
Em resumo, como envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina, para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de uma onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Å (angstroms). A incidência de raios-X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções, no entanto, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos é a que caracteriza a difração. Portanto, considerando uma estrutura cristalina, com átomos arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção. A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 01})$$

onde  $\eta$  é a ordem de difração,  $\theta$  o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície responsável pela reflexão, e  $d$  é a distância entre os planos adjacentes. A forma de satisfazer a Lei de Bragg para diversas direções obtém-se variando ou o valor de  $\lambda$  ou o valor de  $\theta$  durante a experiência. Sempre que a Lei de Bragg é verificada, um ponto é detectado, dando assim origem a um conjunto de picos no difratograma<sup>22</sup>.

## 7.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é baseada no acoplamento entre a frequência de vibração da radiação infravermelha e a frequência vibracional da matéria. A radiação infravermelha, quando absorvida pela amostra converte-se em energia vibracional molecular. Basicamente, existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais ou estiramentos (stretching) e as deformações angulares (bending). A Figura 12 ilustra esses dois modos vibracionais para uma molécula não linear com três átomos<sup>22</sup>.



**Figura 12:** Principais modos vibracionais no infravermelho<sup>22</sup>.

As vibrações de deformações axiais são movimentos rítmicos ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente, e as vibrações de deformações angulares correspondem às vibrações dos ângulos das ligações, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Somente as vibrações que resultam em uma variação do momento dipolar são ativas no infravermelho. O campo elétrico alternado produzido pela mudança de distribuição da carga que acompanha as vibrações, acopla a vibração molecular com o campo

elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado deste processo é a absorção de energia radiante observado na Figura 12.

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite obter informações, tais como, a estrutura molecular, níveis de energia e as ligações químicas. Esta técnica estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação da banda de energia dos átomos que compõem uma molécula. O estudo por espectroscopia no infravermelho foi realizado utilizando um espectrômetro de FTIR da Nicolet Nexus 670. As medidas foram realizadas para amostras extraídas da resina de BIT que passaram por um tratamento térmico a 400°C/12h, a seguir foi obtido o pó de BIT que foi separado em quatro porções, sendo que foi mantida uma amostra do BIT tratado a 400°C/12h, e as outras três porções foram calcinadas da seguinte forma: 500°C/1h, 600°C/1h e 700°C/1h. Também foram coletadas amostras do pó de BIT com o qual foi feita a resina, e da própria resina para que se pudesse comparar com o espectro de FTIR de todas as amostras citadas anteriormente.

Na realização das medidas de infravermelho das amostras de BIT, uma pequena porção de cada amostra foi dispersa em pastilhas de KBr (brometo de potássio, pulverizado e selecionado com tamanho de partícula < 45 µm) e prensadas em uma prensa uniaxial a uma pressão de 4 MPa. Para fazer as pastilhas foi utilizada a proporção de 150 mg de KBr para cada de 0,4 a 0,6 mg de amostra de BIT em suas várias condições citadas anteriormente. No preparo das pastilhas, o KBr e as amostras de BIT foram homogeneizados em almofariz de ágata por aproximadamente ,15 minutos, visando uma boa dispersão das unidades do material em relação ao KBr. Em seguida, a mistura foi colocada no pastilhador e prensada.

A pastilha obtida foi submetida diretamente à medida de infravermelho. Para obter os espectros de infravermelho, em princípio, o equipamento foi configurado para realizar medidas de transmitância com 64 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Em seguida, retirou-se o background (medida realizada para pastilha sem amostra, somente KBr) e depois foi obtido o espectro para a pastilha de KBr/amostra. O equipamento fornece diretamente o espectro resultante que é obtido pela diferença do espectro do background com o espectro da pastilha de KBr/amostra. Os espectrômetros de infravermelho têm seu funcionamento baseado na interferometria e possibilita a obtenção dos espectros para vibrações das ligações moleculares existentes no material.

## 8-OBJETIVOS

- Desenvolver a síntese e a cristalização de filmes finos de titanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), depositado em substrato de silício (Si) e (Pt/Si).
- Realizar testes de deposição e cristalização em diferentes temperaturas e tempos.
- Investigar a estrutura dos filmes finos pela técnica de difração de raios-X.
- Investigar as vibrações moleculares do BIT pela técnica de FTIR.

## 9. JUSTIFICATIVA

O titanato de bismuto BIT ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) constitui um sistema cerâmico que apresenta uma alta Temperatura de Curie ( $T_c$ ) em torno de  $650^\circ\text{C}$ , com propriedade ferroelétrica, apresenta polarização espontânea, o que o faz muito interessante para o que se propõe, tornando-se um material ferroelétrico com alta capacidade de memorização na forma de memória ferroelétrica de acesso dinâmico aleatório. A obtenção deste material se dá, tradicionalmente, pelo método de mistura de óxidos, o qual é submetido a um tratamento térmico em torno de  $800^\circ\text{C}$ . Sendo que abaixo de  $T_c$  os átomos de Bi dos sítios A da perovskita se deslocam, com subsequente distorção dos octaedros  $\text{TiO}_6$ , dando origem à ferroeletricidade do material<sup>18</sup>.

Nos últimos anos, têm sido produzidos filmes finos por diferentes métodos de deposição, sendo que, nos métodos físicos, a maior dificuldade enfrentada é o controle da estequiometria dos materiais. Já, alguns métodos químicos podem oferecer resultados tão satisfatórios quanto os métodos físicos, mas com um melhor controle estequiométrico a baixo custo.

A proposta será a obtenção de filmes finos de BIT pelo método de precursores óxidos (MPO), cujos detalhes foram descritos anteriormente. Este método tem apresentado excelentes resultados em ferroelétricos, apresentando um controle estequiométrico desejado<sup>11</sup>.

## 10. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 10.1 Deposição dos filmes finos pelo método MPO

Nesta etapa, para a deposição dos filmes pelo método do MPO, primeiro preparou-se o pó de BIT, em seguida, foi feita a dissolução deste, para sintetizar a resina na forma de filme fino.

#### 10.1.1 Preparação do pó de BIT

Inicialmente preparou-se o pó calculando a estequiometria do material desejado, no caso em questão o BIT. Foi calculado o peso molecular do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em 465,96g, e do  $\text{TiO}_2$  em 79,90g. As massas empregadas, para cálculos estequiométricos, foram para 2g de BIT, 1,591g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e 0,409g de  $\text{TiO}_2$ . O primeiro passo foi pesar as massas de óxido de bismuto (marca Vetec) e a massa do óxido de titânio (marca Vetec), para homogeneização, que foi inicialmente utilizado um almofariz para iniciar, e em seguida o pó foi levado a um moinho de bolas de zirconato, foram colocadas cerca de 28 bolas com duas diferentes configurações de massa (3,5g e 7,5g), após a adição das bolas, adicionou os óxidos já pesados, em seguida, colocou-se água com até 1 cm acima da superfície das bolas, toda a solução foi colocada em um recipiente de forma cilíndrica de aproximadamente 120ml devidamente selado. A homogeneização foi realizada por 4,5h. Após as 4,5h, as bolas de zirconato foram retiradas do recipiente, e devidamente lavadas para diminuir a perda de massa dos óxidos. A solução apresentou uma mistura amarelada onde se decantava em alguns minutos. A solução foi transferida para um béquer de 150 ml onde foi levada a uma estufa a 70°C para a completa secagem. O pó foi retirado da estufa, e levada a um almofariz para ser homogeneizado durante 1h, o mesmo foi colocado em um cadinho de alumina e calcinado a 800°C/2,5h. O pó foi retirado e levado ao moinho de bolas, nas mesmas condições anteriores com álcool isopropílico por 8h e, em seguida, levada à estufa para a retirada do álcool isopropílico e, novamente, homogeneizado e levado ao forno por mais 800°C/1h para calcinação, finalizando o processo de preparação do pó de BIT.

### 10.1.2 Dissolução do BIT

Para a preparação da solução de íons, dissolvendo-se o pó em meio ácido, é fundamental conhecer previamente sob que condições a dissolução é máxima. Por essa razão, os estudos de dissolução foram realizados nos pós precursores.

Inicialmente, foram feitos vários testes de dissolução: no primeiro teste foi colocado 5ml de (Acido clorídrico) HCl concentrado em temperatura ambiente, foi acrescentado na solução 0,1g de BIT, após foi elevada a temperatura para 125°C sob agitação magnética por, aproximadamente 20min, obtendo a solução transparente. Continuando o teste, novamente foi utilizado 5ml de HCl a temperatura ambiente, e acrescentado 1g de BIT a 125°C/20min, quando a solução ficou turva. Novamente, foi medido 5ml de HCl para 0,2g de BIT a 125°C/20min e a solução ficou transparente. Testando novamente, para 5ml de HCl à temperatura ambiente, acrescentou-se 0,3g de BIT a 125°C/20min, e a solução ficou turva, optando-se pela proporção apresentada a seguir.

A dissolução do BIT foi investigada para HCl concentrado. O procedimento adotado para a dissolução em HCl consistiu em misturar 250 mg de BIT em 5ml de ácido e aquecer a mistura a 70°C, sob agitação magnética por 20 minutos. Ao final verificou-se a completa dissolução do BIT para um volume final de 5 ml de solução, o que corresponde à dissolução de 0,05 g/ml, nessas condições.

Com o HCl, o teste de dissolução apresentou bons resultados. Trabalhando neste sistema, a 70°C, mantendo o sistema nessa temperatura por 20 min, obteve-se a condição ideal de dissolução igual a 0,05 g/ml. No ataque químico do  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  com o HCl, ocorre a seguinte reação:



Os dois cloretos obtidos nessa reação são solúveis e, portanto, já nessa etapa, obtêm-se os íons em solução<sup>20</sup>.

Conforme constatado, a ácido clorídrico apresentou ótima dissolução e os íons permaneceram em solução, imediatamente após a abertura do óxido. Por essa razão, foi utilizada essa solução de íons na preparação de resinas poliméricas para deposição de filmes de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Para dissolução final foi preparada adicionando-se

30 ml de álcool etílico à solução de íons, até que a mesma atingisse a concentração final de 8 g/l.

Devido não ter conseguido filmes com estrutura livre de fases não ferroelétrica (que será tratada daqui por diante como estrutura limpa) foi feita uma nova dissolução de BIT para produção de uma nova resina, seguindo os mesmos parâmetros anteriores, cujos resultados do FT-IR foram comparados no final, e foi observado que não havia problemas na sintetização da resina.

### **10.1.3 Resina polimérica para filmes de BIT**

Inicialmente, na tentativa de estabilizar a resina, elevou-se a temperatura a 70°C para dissolver 8,90g de ácido cítrico, após, elevou-se a temperatura a 80°C até abaixar o volume próximo de 10ml de solução, em seguida, elevou-se a temperatura para 90°C até o volume aproximar-se de 5ml, levando em torno de 2h nesta etapa. Na seqüência, adicionou 3,34g etileno glicol, deixando aquecer por mais 15min e após resfriar em temperatura ambiente sob agitação magnética por 20min. Para regular a viscosidade, adicionou 5ml de H<sub>2</sub>O, observando que a resina precipitou-se. Para resolver este problema, foi utilizado álcool isopropílico como regulador de viscosidade, como será descrito a seguir.

Da dissolução final, descrito no item anterior, foi adicionado ácido cítrico e etileno glicol à proporção de 44/56 mol%. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento entre (70°C-90°C)/ 2h, o volume foi subtraído para 10 ml. Decorrido esse tempo, o aquecimento foi suspenso e a resina preparada foi mantida sob agitação magnética até atingir a temperatura ambiente, após foi adicionado álcool isopropílico para ajustar a viscosidade. A resina final apresentou um aspecto límpido, coloração amarela pálida e baixa viscosidade, estando de acordo com a literatura<sup>23</sup>. Na preparação da resina, foi pesada a massa de 8,90g de ácido cítrico e 3,34g de etileno glicol. Em seguida, elevou-se a temperatura a 70°C/20min para a dissolução do ácido cítrico. A temperatura foi elevada a 80°C/1h. O volume final de polímero após a evaporação, foi de 10 ml de solução no béquer.

Como não foram obtidos filmes com a estrutura do BIT limpa, foi optado por fazer uma nova resina sem adicionar álcool isopropílico, para depositar novos filmes

com outra forma de tratamento térmico, para tentar obter a estrutura limpa, ou seja, apenas com as fases desejada do BIT.

A resina foi feita da seguinte forma, após dissolução do BIT, acrescentou-se álcool etílico até completar 12,5ml de solução e adicionou-se 3,56g de ácido cítrico, deixando sob agitação por mais 45min, depois foi incluído 1,21ml de etileno glicol, deixando a 85°C/30min. A resina ficou com as mesmas características da resina anterior, porém, com maior viscosidade.

#### 10.1.4 Deposição dos filmes

A resina polimérica de BIT, cuja preparação foi discutida no item anterior, foi depositada sobre silício (100) por *spin coating*. Na deposição por *spin coating* a resina foi depositada sobre o substrato que gira em alta velocidade, homogeneizando a resina sobre a superfície do substrato formando o filme. Após a deposição das resinas, os filmes foram levados sobre chapa quente por alguns minutos para uma secagem prévia.

Com base nas análises de ATD e ATG, foi adotado como critério para a remoção de material orgânico um tratamento térmico a 350°C entre 4 e 6 horas nos filmes de resina. Esse procedimento foi adotado especialmente para filmes com múltiplas deposições. Após a remoção de material orgânico os filmes foram tratados termicamente a temperaturas acima de 500°C para cristalização. Para filmes com múltiplas deposições, cada camada foi submetida a um tratamento térmico para remoção de orgânicos, seguido de tratamento térmico para cristalização<sup>20</sup>, alguns filmes finos foram cristalizados por camada de deposição, outros foram cristalizados após a última deposição, todas as amostras de filmes finos foram feitas em quatro camadas de deposição.

Antes da deposição do filme fino, o substrato de silício utilizado foi submetido ao processo adequado de limpeza, que consiste no emprego de detergente neutro, água deionizada e a utilização de espumas extra macias. Após esta etapa o substrato foi levado ao ultra-som por aproximadamente 12 min, e por último é submetido a um jato de vapor de água a 127°C por 5 seg. O processo foi repetido por 3 vezes.

Para secagem do substrato utilizou-se álcool isopropílico no *spin-coating*, em

seguida, a resina foi depositada no substrato na forma de filme fino. A deposição da primeira camada, foi feita com pipeta de bico fino. O substrato foi fixado no *spin-coating* por meio de uma bomba de vácuo, sendo submetido a rotação de 4000 rpm por 30s. Posteriormente, passou por um aquecimento a uma taxa de 10°C/10min com temperatura inicial de 60°C e temperatura final de 120°C, por uma hora, para remoção da matéria orgânica existente. A seguir, foi levado ao forno para tratamento térmico a 400°C por 12h. Este processo foi repetido por quatro vezes e na seqüência, procedeu-se a cristalização, quando foram feitas várias amostras tomadas em diferentes tempos e temperaturas distintas de cristalização, que serão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Descrição das amostras de filmes de BIT variando tempo e temperatura.

Filmes de BIT	Numero de camadas de deposição	Tratamento térmico (°C)/h	Modo de cristalização	Temperatura de Cristalização (°C)
500°C/1h	4	400°C/12h	Última camada	500 °C
600°C/1h	4	400°C/12h	Última camada	600 °C
700°C/1h	4	400°C/12h	Última camada	700 °C
500°C/1h	4	400°C/12h	Por camada	500 °C
600°C/1h	4	400°C/12h	Por camada	600 °C
700°C/1h	4	400°C/12h	Por camada	700 °C
500°C/1h	4	400°C/12h	Última camada	500 °C
500°C/6h	4	400°C/12h	Última camada	500 °C
500°C/12h	4	400°C/12h	Última camada	500 °C
700°C/1h	4	400°C/12h	Última camada	700 °C
700°C/5h	4	400°C/12h	Última camada	700 °C
700°C/10h	4	400°C/12h	Última camada	700 °C

## 10.2 Preparação de amostras para medidas de FTIR

Para preparação das amostras de FTIR, foram utilizados 5 ml de resina de BIT descrito no item 10.1.3 e 4mg do pó de BIT, descrito no item 10.1.1. A resina contendo 5 ml de BIT foi colocada em um cadinho de alumina e levado ao forno para tratamento térmico a 400°C/12h, a seguir foi obtido o pó de BIT que foi

separado em quatro porções sendo que foi mantida uma amostra do BIT tratado a 400°C/12h e as outras três porções foram cristalizadas da seguinte forma: 500°C/1h, 600°C/1h e 700°C/1h, também foram coletadas amostras do pó de BIT descrito no item 10.1.3 e, por último, foi utilizada uma amostra da resina em pastilha feita de KBr. Levou-se ao equipamento para fazer as medidas de FTIR de todas as amostras citadas anteriormente. As mostras utilizadas podem ser melhores visualizadas na Tabela 4, a seguir:

**Tabela 4:** Descrição das amostras de BIT para análise utilizando a técnica de FTIR

AMOSTRA	Tratamento inicial (°C)/h	Tratamento térmico (°C)/h	Temperatura de Cristalização(°C)
PÓ BIT	700°C/2,5h e 800°C/1h	-	-
Resina de BIT	700°C/2,5h e 800°C/1h	-	-
Pó 400°C/21h	700°C/2,5h e 800°C/1h	400°C/12h	-
Pó 500°C/1h	700°C/2,5h e 800°C/1h	400°C/12h	500 °C
Pó 600°C/1h	700°C/2,5h e 800°C/1h	400°C/12h	600 °C
Pó 700°C/1h	700°C/2,5h e 800°C/1h	400°C/12h	700 °C

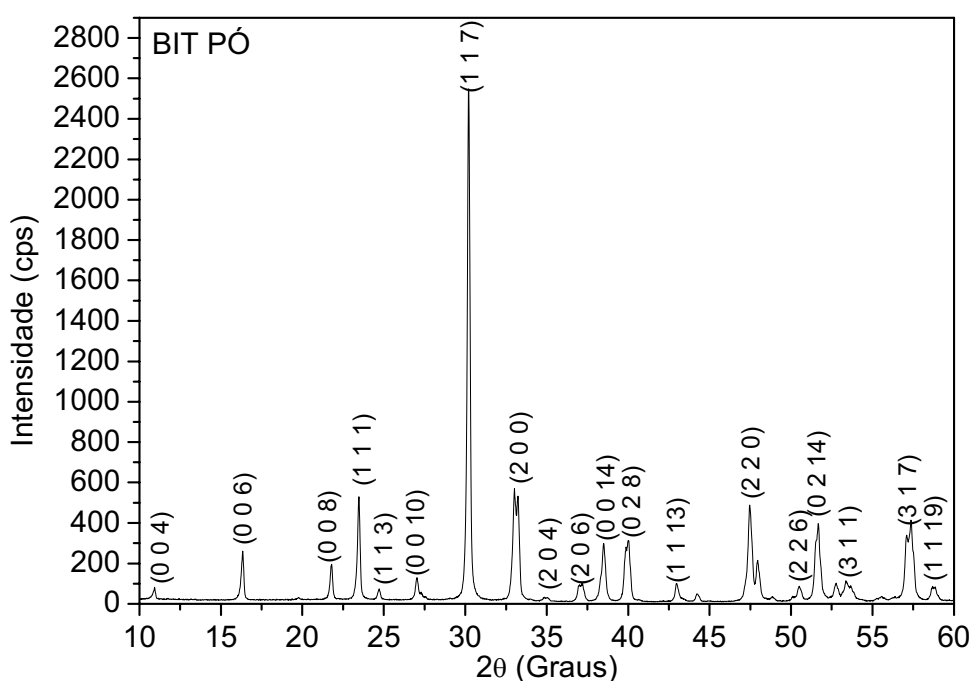
## 11. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 11.1 Estudo da estrutura cristalina

Estudou-se a estrutura do pó de BIT e dos filmes aquecidos entre 500-800°C. A Figura 13 apresenta DRX do pó de BIT. O DRX revelou uma boa cristalização do pó de BIT (O), os parâmetros de rede a, b e c para o BIT, foram calculados para uma fase ortorrômbica usando os planos (004), (006), (008), (111), (117), (200), (0014), (028), (220), (0214), (317) e foram obtidos os seguintes parâmetros 5,41, 5,41 e 32,71Å, respectivamente, o que pode ser comparado com parâmetros calculados por Aurivillius (1949), que foram os seguintes: 5,41, 5,44 e 32,84 Å, respectivamente. Ainda podendo comparar com resultados obtidos por Hervoches &

Lightfoot (1999) que foram os seguintes parâmetros 5,44, 5,41 e 32,84 Å, respectivamente. Destas comparações afirmar-se que o pó de BIT teve uma melhor cristalização apresentando as fases da estrutura cristalina do BIT sugeridas pelas cartas de indexação “JCPDS”.

Na Figura 13, o resultado da análise do difratograma de raios-X da amostra do pó de BIT apresentou formação da estrutura cristalina, sendo confirmada pelas cartas “JCPDS”, sendo que o composto desejado se encontra na carta com a seguinte descrição ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) identificada como 35-0795-ortorrômbica.



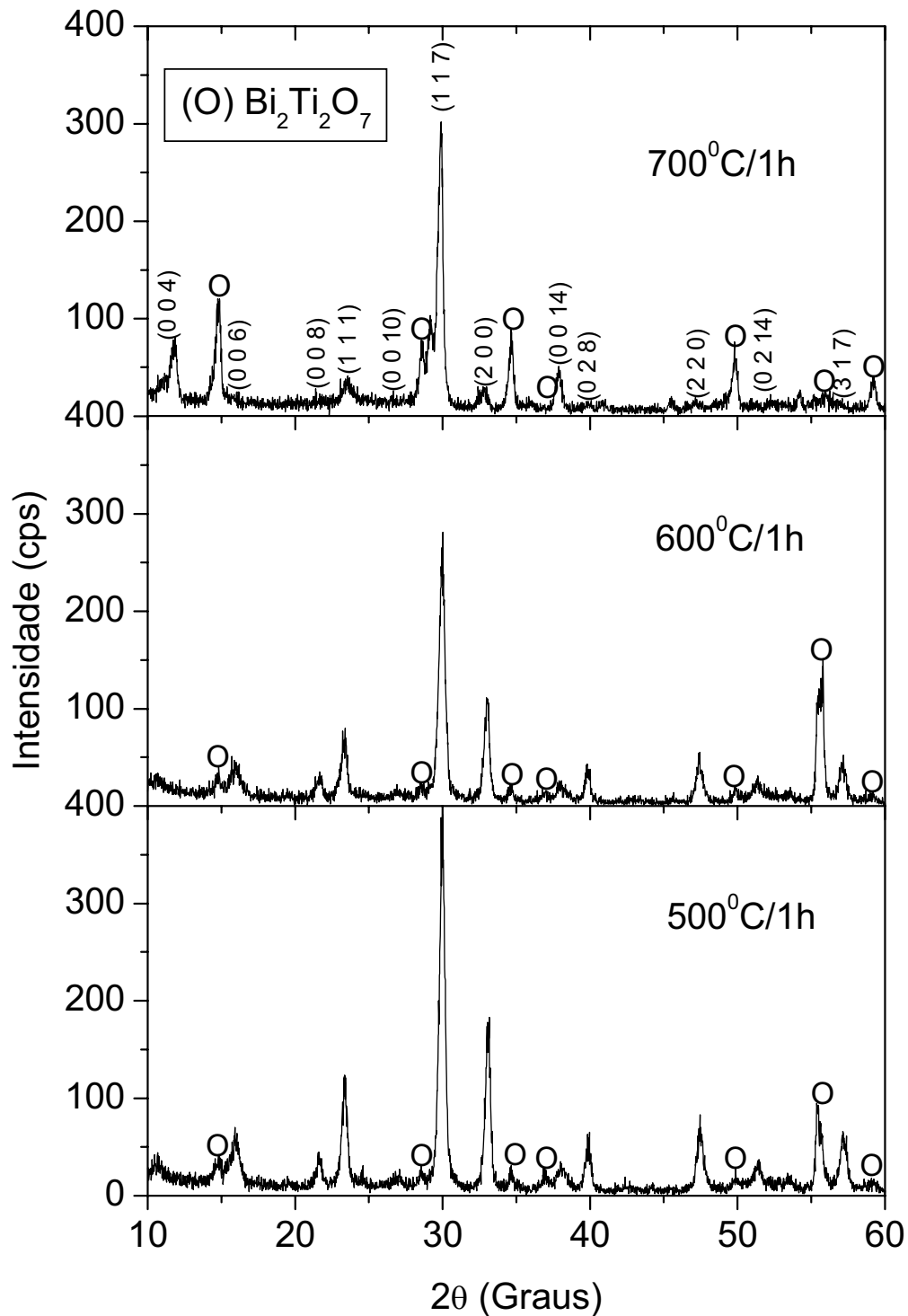
**Figura 13:** Representação do DRX da amostra do pó de BIT calcinado a  $800^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ .

Outros difratogramas de raios-X são apresentados para análise dos filmes finos de BIT, em diferentes temperaturas e tempos de cristalização.

Com estas medidas estudou-se a estrutura dos filmes que passaram por quatro camadas de deposição cada uma com tratamento térmico de  $400^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ , e após esse tratamento ainda foram cristalizados entre ( $500\text{-}700^{\circ}\text{C}$ ) /1h. A Figura 14 apresenta DRX dos filmes depositado em substrato de Si (100) cristalizados na ultima camada em função da temperatura de cristalização.

A Figura 14 revelou a cristalização dos filmes finos de BIT que foram obtidos com orientação preferencial e também as fases indesejadas do ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) também

denominado de impureza. Para o filme aquecido a 700<sup>0</sup>C/1h, o parâmetro de rede a, b e c para o BIT, foram calculados para uma fase ortorrômbica utilizando os planos (004), (006), (008), (111), (117), (200), (0014), (028), (220), (0214) e (317) sendo obtidos os seguintes parâmetros 5,47, 5,35 e 32,88Å respectivamente. Na Figura 14 algumas deficiências estruturais podem ser observadas no filme tratado a 500<sup>0</sup>C/1h, não apresentando uma boa definição nos picos (0014) e (0010) apresentando também uma fase indesejada que é a do (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) também conhecida como BTO, esta fase é cúbica, não apresentando o fenômeno da ferroeletricidade. A temperatura de tratamento foi elevada de 500 para 700<sup>0</sup>C e foi observado que não desapareceu a fase do BTO, e na estrutura do BIT foi obtida a 700<sup>0</sup>C/1h com boa cristalização, com o inconveniente da fase do BTO que é denominada daqui por diante como (impureza), se comparados com resultados obtidos por (E. B. Araujo and J. A. Eiras), para um filme cristalizado a 700<sup>0</sup>C/2,5h que são resultados padrão para filmes de BIT, onde o parâmetro de rede a, b e c para o BIT, foram calculados para uma fase ortorrômbica usando os planos (008), (111), (117), e (200) e foram obtidos os seguintes parâmetros 5,58, 5,53 e 33,67 Å, respectivamente<sup>23</sup>. Os parâmetros podem ser considerados bons, porém, o difratograma obtido a 700<sup>0</sup>C/1h não é satisfatório devido à presença de impureza de BTO, o que não aconteceu nos resultados apresentados no artigo relatado anteriormente, mesmo levando em consideração que os tempos de cristalização são diferentes.

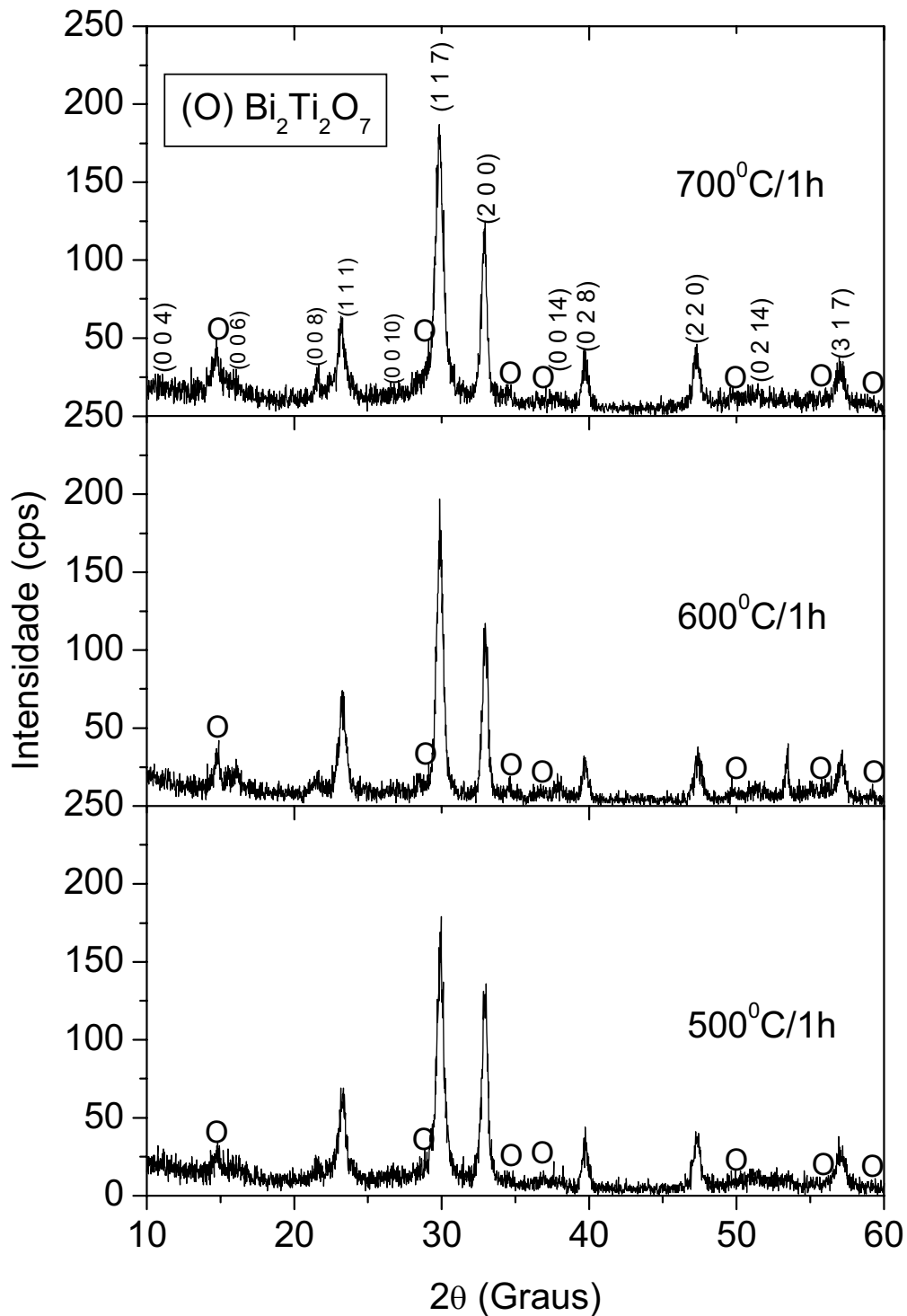


**Figura 14:** Representação do DRX de filmes finos de BIT depositados em substrato de Si (100) cristalizados após quatro camadas de deposição com tratamento térmico de 400°C/12h cada camada, conservando o tempo de cristalização em 1h e variando a temperatura entre 500-700°C.

Com intuito de melhorar a estrutura dos filmes finos foi realizada a cristalização de cada camada de deposição após o tratamento térmico, que também foram feitas quatro camadas de deposição cada uma com tratamento térmico de  $400^{\circ}\text{C}/12\text{h}$  e cristalização por camada de deposição entre ( $500\text{-}700^{\circ}\text{C}$ ) /1h, para estudar as fases e analisar o comportamento desta estrutura nestas condições.

O DRX da Figura 15 apresentou uma boa cristalização dos filmes de BIT que foram obtidos com orientação preferencial, porém, apresentando pequena impureza próxima do pico (006). Para o filme aquecido a  $700^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , o parâmetro de rede a, b e c para o BIT, foram calculados para uma fase ortorrômbica, usando os planos (004), (006), (008), (111), (117), (200), (0014), (028), (220), (0214), (317) e foram obtidos os seguintes parâmetros 5,42, 5,43 e 32,83 Å, respectivamente. No difratograma foram observadas algumas deficiências estruturais no filme fino tratado a ( $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ ) /1h, não apresentando uma boa definição nos picos (004), (006), (008) e (0214), também algumas fases indesejadas do ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) foram observadas, porém, em menor intensidade, se comparado com os filmes cristalizados na última camada. Ainda foi observado que nos filmes finos cristalizados a ( $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ ) a intensidade diminuiu com relação aos filmes cristalizados na última camada não sendo observadas variações bruscas na intensidade e na fase indesejada do BTO. Nos filmes cristalizados por camada, foi verificado maior intensidade de ruídos e diminuição considerável de intensidade nos difratogramas observados na Figura 15 se comparado com os da Figura 14 podendo-se presumir que o filme pode estar com espessura muito fina devido à forma de cristalização sugerindo uma tensão na rede.

Os filmes finos cristalizados por camada apresentaram as fases cristalinas do ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), ou seja, fases do BIT e ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) fases do BTO. Foi observado que as impurezas foram diminuindo gradualmente com um aumento na temperatura de cristalização, e o filme fino de ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) totalmente purificado com estrutura de perovskita em camadas ainda nestas condições não foram obtidos.



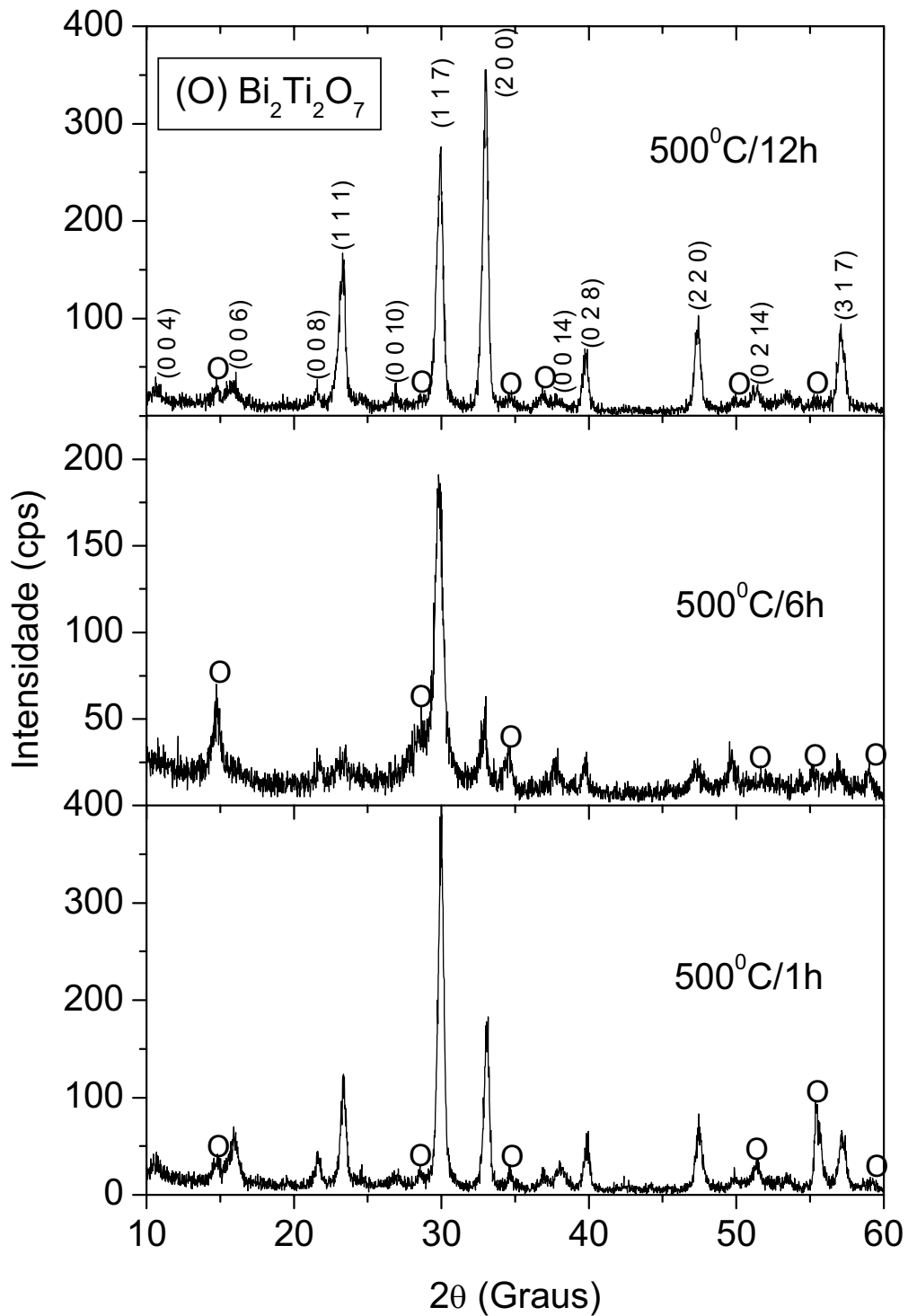
**Figura 15:** Representação do DRX de filmes finos de BIT depositados em substrato de Si (100) em quatro camadas de deposição com tratamento térmico de  $400^\circ\text{C}/12\text{h}$  e cristalização de 1h e variando a temperatura entre  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  por camada.

No filme fino cristalizado por camada, a  $700^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , observou-se uma diminuição considerável de BTO, a não ser um pico próximo do plano (006) do BIT, que apresenta uma fase bem acentuada do BTO. Resultados consistentes com obtidos por (E. B. Araujo and J. A. Eiras).

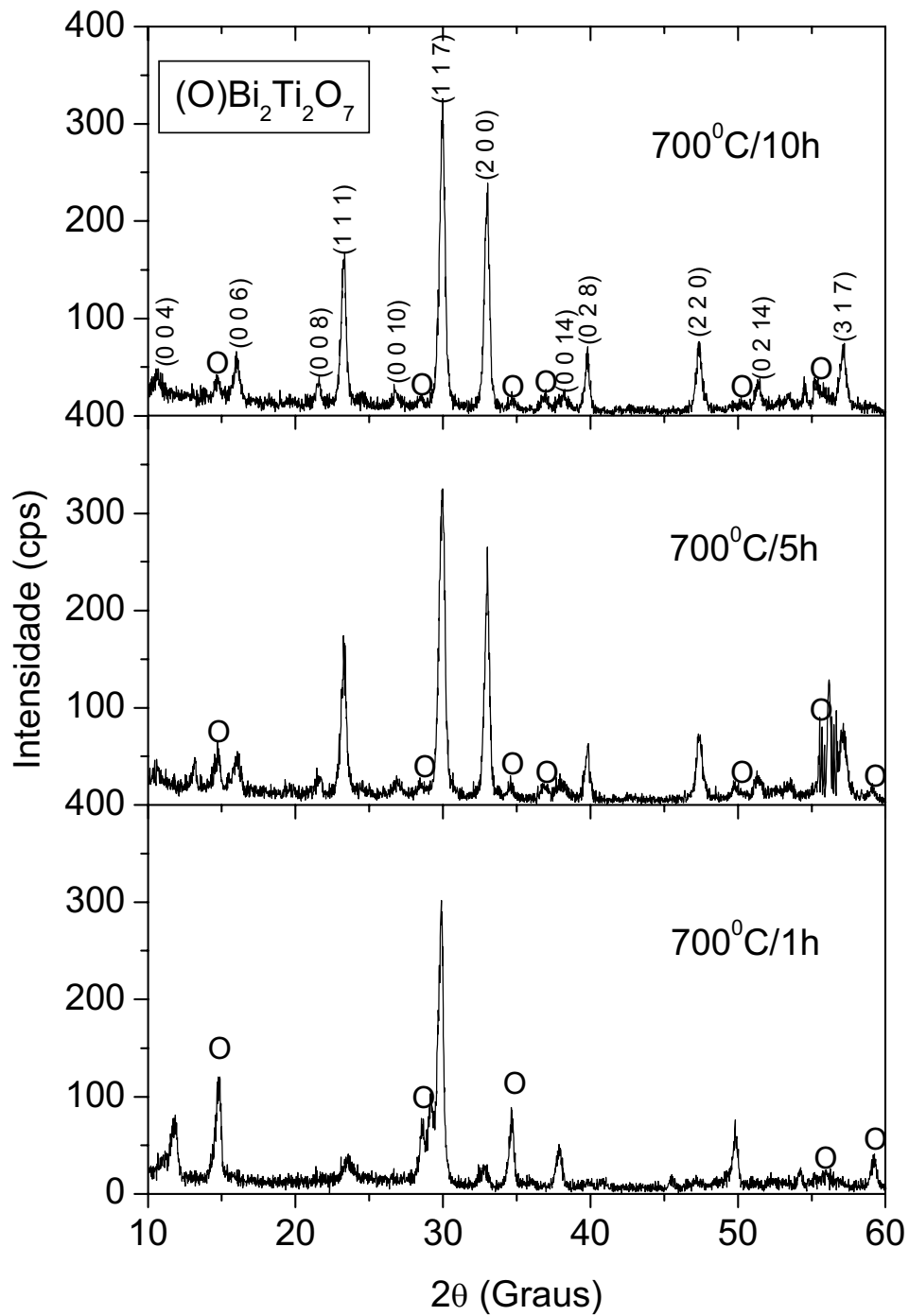
Uma nova tentativa de obter a fase cristalina dos filmes finos de  $(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12})$  totalmente sem impureza, foi a de fixar a temperatura em  $500^{\circ}\text{C}/(1\text{h}, 6\text{h} \text{ e } 12\text{h})$  e também fixar a temperatura em  $700^{\circ}\text{C}/(1\text{h}, 5\text{h} \text{ e } 10\text{h})$  para verificar se com o aumento do tempo de cristalização na última camada melhoraria a estrutura dos filmes finos. A cristalização foi feita na última camada, devido a maior intensidade verificada na Figura 14, e também devido aos difratogramas de raios-X terem apresentado menor ruído.

Foi repetido o mesmo processo descrito anteriormente no DRX, porém, com cristalização na última camada, foram feitas quatro camadas de deposição cada uma com tratamento térmico de  $400^{\circ}\text{C}/12\text{h}$  e após foram cristalizadas a  $500^{\circ}\text{C}/(1\text{h}, 6\text{h} \text{ e } 12\text{h})$  e  $700^{\circ}\text{C}/(1\text{h}, 5\text{h} \text{ e } 10\text{h})$  para serem analisadas. A Figura 16 apresenta DRX dos filmes depositado em substrato de Si (100) cristalizados na última camada em função do tempo de cristalização. A Figura 16 revelou a cristalização do filme fino de BIT (O) e também as fases indesejadas do BTO. Para o filme aquecido a  $500^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ , o parâmetro de rede a, b e c para o BIT, foram calculados para uma fase ortorrômbica usando os planos (004), (006), (008), (111), (117), (200), (0014), (028), (220), (0214), (317) e foram obtidos os seguintes parâmetros 5,44, 5,40 e 32,99 Å respectivamente. Algumas deficiências estruturais podem ser observadas no filme tratado a  $500^{\circ}\text{C}/12\text{h}$ , não apresentando uma boa definição nos picos (004) e (0014) apresentando também uma fase indesejada que é a do BTO, podendo observar que houve uma inversão dos picos (117) com o (200), podendo ser atribuída a uma mudança na orientação preferencial.

Resultados obtidos por (E. B. ARAUJO and J. A. EIRAS), apesar dos parâmetros serem considerados bons, os DRX, não apresentou os resultados desejados, devido a aparecimento das fases indesejadas do BTO e a inversão de picos citado anteriormente, mesmo com estas fases do BTO se apresentando discretas. Já nos DRX dos filmes cristalizados a  $500^{\circ}\text{C}/(1\text{h} \text{ e } 6\text{h})$  não apresentaram boa cristalização e fases mais intensas do BTO, o que é considerado resultados indesejados.



**Figura 16:** Representação do DRX de filmes finos de BIT depositados em substrato de Si (100) cristalizados após quatro camadas de deposição com tratamento térmico de  $400^\circ\text{C}/12\text{h}$  cada camada, conservando a temperatura de cristalização em  $500^\circ\text{C}$  e variando o tempo entre (1h, 6h e 12h).

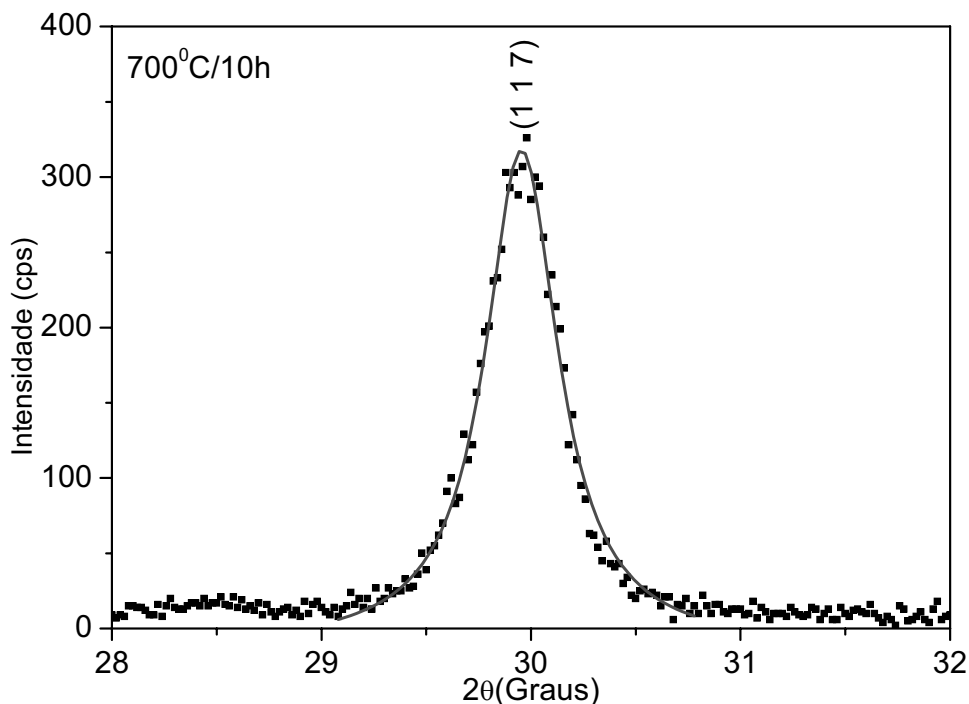


**Figura 17:** Representação do DRX de filmes finos de BIT depositados em substrato de Si (100) cristalizados após quatro camadas de deposição com tratamento térmico de 400°C/12h cada camada, conservando a temperatura de cristalização em 700°C e variando o tempo entre (1h, 5h e 10h).

Na Figura 17, observou-se a cristalização dos filmes finos de BIT que foram obtidos com orientação preferencial cristalizado a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ , o DRX apresentou a fase mais discreta do BTO, que nos filmes finos, cristalizados a  $700^{\circ}\text{C}/(1\text{h e }5\text{h})$ , são fases indesejadas. Para o filme aquecido a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ , o parâmetro de rede a, b e c para o BIT, foram calculados para uma fase ortorrômbica, usando os planos (004), (006), (008), (111), (117), (200), (0014), (028), (220), (0214), (317) e foram obtidos os seguintes parâmetros: 5,41, 5,38 e 32,63 Å, respectivamente.

Comparando os resultados observados nos DRX da Figura 17 com os resultados obtidos por (E. B. Araujo and J. A. Eiras), para um filme cristalizado a  $700^{\circ}\text{C}/2.5$ , os parâmetros podem ser considerados bons, e os DRX apresentaram os picos desejados do BIT, em contrapartida, foram observadas também às fases indesejadas do BTO, com menor intensidade que os encontrados nos difratogramas cristalizados a  $700^{\circ}\text{C}/(1\text{h e }5\text{h})$ . Já no DRX do filme cristalizado a  $700^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ , apresentou boa cristalização, porém, com fases mais intensas do BTO próximo aos planos (006) e (317), o que é considerado resultado indesejado. No DRX do filme cristalizado a  $700^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , não houve boa cristalização.

Para serem analisados alguns resultados, serão mostrados tais como largura a meia altura, intensidade e o parâmetro de rede "c". Na Figura 18, pode ser vista a curva lorentziana do pico de maior intensidade no caso em questão o pico (117), de onde se extraem as informações necessárias para que se possam obter alguns resultados, tais como a intensidade do pico, largura a meia altura e refinamento dos parâmetros de rede. Foi feita a curva lorentziana para todos os DRX, porém aqui será apresentado apenas o do DRX do filme fino de BIT cristalizado na última camada a  $700^{\circ}\text{C}/10\text{h}$  como exemplo, para daí extrair as informações mencionadas anteriormente.



**Figura 18:** Representa a lorentziana do pico de maior intensidade (117) da **Figura 17:** Representação do DRX de filmes finos de BIT depositados em substrato de Si (100) cristalizados após quatro camadas de deposição com tratamento térmico de 4000C/12h cada camada, conservando a temperatura de cristalização em 7000C e variando o tempo entre (1h, 5h e 10h).

Os parâmetros de rede a, b e c foram calculados tomando como referência os picos (004), (006), (008), (111), (117), (200), (0014), (028), (220), (0214) e (317) para o pó e os filmes cristalizados entre 500°C-700°C. Para tanto, foi utilizado um programa desenvolvido pelo grupo de cristalografia da USP de São Carlos, para refinamento de difratogramas de raios-X, que tem como princípio, a utilização de mínimos quadrados. Os parâmetros de rede obtidos se encontram dispostos na Tabela 4. Os refinamentos foram feitos pelo método dos mínimos quadrados dos parâmetros da célula unitária e dos planos cristalográficos.

Na Tabela 4, a partir dos parâmetros iniciais,  $a=5,449$   $b=5,410$   $c=32,815$  fornecidos pelas cartas "JCPDS", podem ser observados os parâmetros, calculados os desvios padrão, os  $2\theta$ 's(Graus) observados, e por último, os  $2\theta$ 's(Graus) calculados.

**Tabela 4:** Resultado dos refinamentos dos parâmetros de rede a, b e c dos difratogramas de raios-X das amostras de BIT.

Descrição da cristalização	Parâmetro refinado			Desvio Padrão			Pico com maior intensidade hkl (117)	
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a	b	C	2θ(Graus) observado	2θ(Graus) calculado
BIT								
PÓ	5,409	5,4063	32,710	0,004	0,013	0,062	30,220	30,201
BIT500°C/1h	5,433	5,417	32,969	0,003	0,008	0,038	30,220	30,043
BIT600°C/1h	5,421	5,371	33,171	0,006	0,018	0,098	30,020	30,066
BIT700°C/1h	5,470	5,354	32,883	0,169	0,471	2,420	29,940	30,115
BIT500°C/1hcc	5,440	5,425	33,059	0,007	0,022	0,114	29,960	29,976
BIT600°C/1hcc	5,421	5,377	33,210	0,008	0,026	0,135	29,860	30,043
BIT700°C/1hcc	5,420	5,429	32,832	0,005	0,0157	0,077	29,840	30,095
BIT500°C/1h	5,433	5,417	32,969	0,003	0,008	0,038	30,220	30,043
BIT500°C/6h	5,450	5,424	32,992	0,002	0,007	0,037	30,220	29,996
BIT500°C/12h	5,440	5,399	32,989	0,008	0,023	0,113	29,960	30,057
BIT700°C/1h	5,470	5,354	32,883	0,169	0,471	2,420	29,940	30,115
BIT700°C/5h	5,440	5,380	33,117	0,004	0,013	0,067	29,980	30,034
BIT700°C/10h	5,410	5,387	32,626	0,116	0,473	2,325	29,980	30,265

Na Figura 19, observa-se o comportamento da intensidade, largura a meia altura, e ainda o parâmetro “c”, em função da temperatura para duas formas de cristalização, com o tempo fixo de 1h. Inicialmente, será discutido o Parâmetro “c”, ou seja, o comportamento da célula unitária do BIT para diferentes formas de cristalização em função do tempo, podendo ser observado que para as amostras cristalizadas entre 500°C-700°C com o tempo de cristalização fixado em 1h onde foi variada a forma de cristalização. Os filmes foram cristalizados por camada e na última camada de deposição, observando aumento do parâmetro “c” para os filmes cristalizados por deposição, quando se elevou a temperatura de 500°C para 600°C o parâmetro “c” foi de 33,05Å para 33,21Å, observando um aumento de tamanho no eixo c da célula unitária, quando a temperatura é aumentada para 700°C nota-se uma diminuição no tamanho da célula que diminuiu para 32,83Å. Já nos filmes cristalizados na última camada, quando se elevou a temperatura de 500°C para 600°C houve uma diminuição no parâmetro “c” de 33,74Å para 33,17Å, e quando se elevou a temperatura para 700°C, continuou a diminuição do parâmetro “c” para 32,88Å. Nos filmes cristalizados por camada, observou-se aumento e diminuição dos

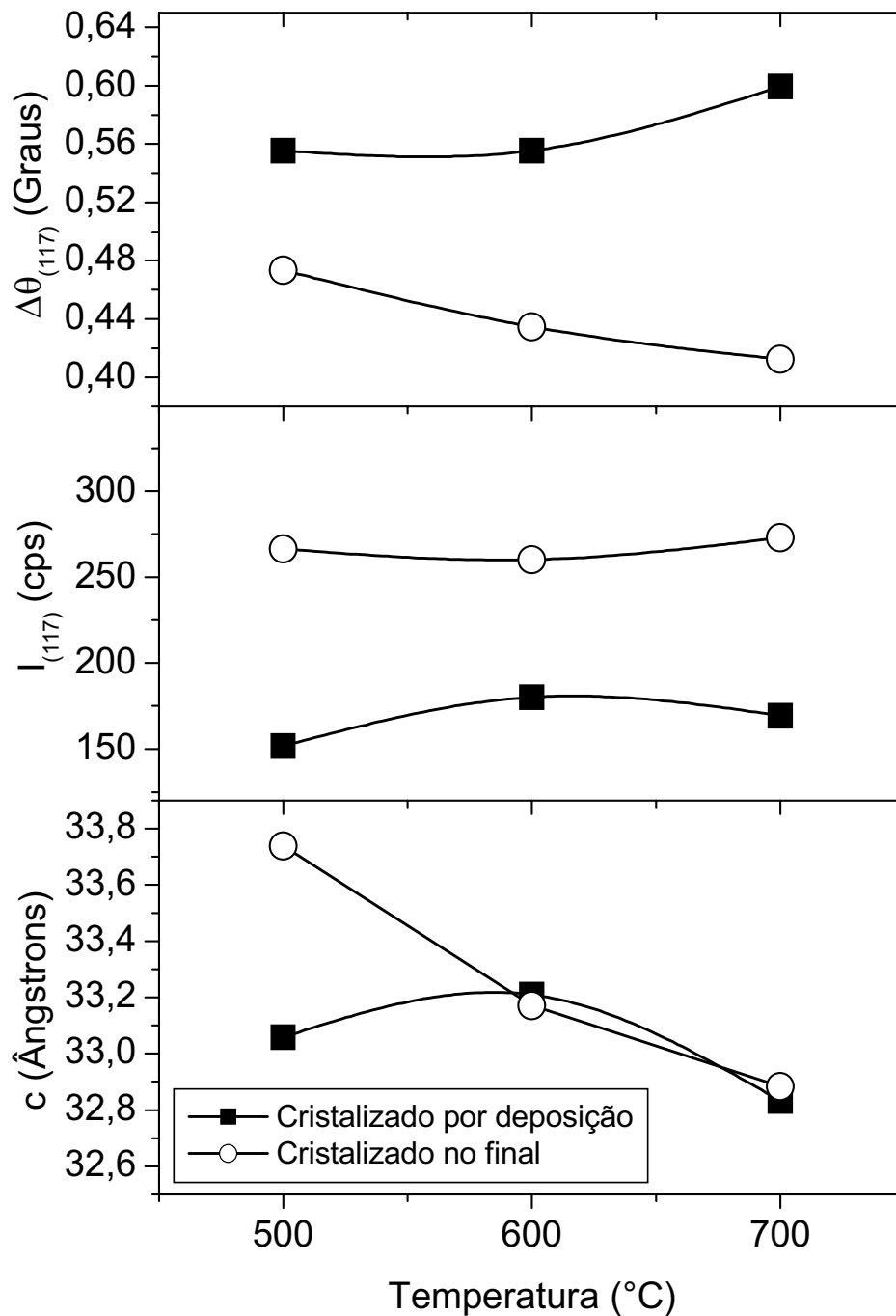
parâmetros conforme se elevou a temperatura, e nos filmes cristalizados na última camada conforme a temperatura foi aumentada, o parâmetro “c” foi diminuindo o que se comparado com a literatura não foi um bom resultado, segundo E. B. Araujo and J. A. Eiras quando se aumenta a temperatura o parâmetro deveria estar aumentando indicando uma boa cristalização.

Relacionando a intensidade com o aumento da temperatura, observou-se nas amostras cristalizadas por camada de deposição a 500°C, 600°C, 700°C as respectivas intensidades 151,76, 180,08 e 169,41(cps). Já nas amostras cristalizadas na última camada, para as temperaturas 500°C, 600°C, 700°C, foram obtidas as seguintes intensidades 266,56, 260,07 e 272,98 (cps), respectivamente.

A relação entre a largura a meia altura do pico, que representa juntamente com a intensidade o grau de cristalização provoca o aumento do parâmetro “c”, onde quanto mais estreito e mais intenso o pico representa um maior grau de cristalização da fase. Aumentando a temperatura de 500°C para 600°C e 700°C, para filmes cristalizados por camada de deposição e para filmes depositados na última camada de deposição obtiveram-se os seguintes valores, para a largura a meia altura, 0,56°, 0,56° e 0,60° e 0,47°, 0,44° e 0,41°, respectivamente, observando um aumento da largura a meia altura com o aumento da temperatura para filmes cristalizados por camada de deposição e uma diminuição na largura a meia altura para filmes cristalizados na última camada de deposição.

Pode-se observar na Figura 19 que, para filmes cristalizado por deposição, quando a temperatura foi elevada de 500°C para 600°C, o parâmetro “c” e a intensidade aumentaram, e a largura a meia altura diminuiu, que é um resultado desejado e foi resultado também observado na literatura<sup>23</sup>, quando a temperatura foi elevada para 700°C, o parâmetro “c” e a intensidade diminuíram e a largura a meia altura aumentou.

Já nos filmes cristalizados na última camada, observa-se na Figura 19 que, quando a temperatura foi elevada de 500°C para 600°C, o parâmetro “c”, a intensidade e a meia altura diminuíram, quando a temperatura foi elevada para 700°C, o parâmetro “c” diminuiu, a intensidade aumentou e a largura a meia altura diminuiu.



**Figura 19:** Análise de diferentes temperaturas de cristalização, para filmes cristalizados na última camada de deposição e filmes cristalizados por camada de deposição, com tempo de cristalização fixo em 1h em função do Parâmetro C, intensidade e largura a meia altura do pico com maior intensidade (117).

Na Figura 20, verificou-se o comportamento da intensidade, largura a meia altura e ainda o parâmetro “c” em função do tempo para duas temperaturas (500°C e

700°C). Inicialmente, será discutido o parâmetro “c” que corresponde a altura da célula unitária que apresenta estrutura ortorrômbica, ou seja, o comportamento do eixo “c” da célula unitária do BIT, podendo ser observado que, para as amostras cristalizadas a 500°C para 1h, 6h e 12h cristalizados na última camada, o parâmetro “c” praticamente se manteve constante com os seguintes valores: 32,99Å, 32,99Å e 32,99Å, respectivamente. Já para os filmes cristalizados à temperatura de 700°C observou-se um aumento no parâmetro “c” quando o tempo de cristalização foi elevado de 1h para 5h, e quando o tempo de cristalização foi elevado para 10h, o parâmetro “c” obteve uma queda. Os parâmetros para 1h, 5h e 10h foram 32,88Å, 33,12Å e 32,63Å respectivamente. Se comparado com a literatura, não foi um bom resultado, pois, quando se aumentou o tempo esperava-se que o parâmetro deveria estar aumentando indicando uma boa cristalização<sup>23</sup>.

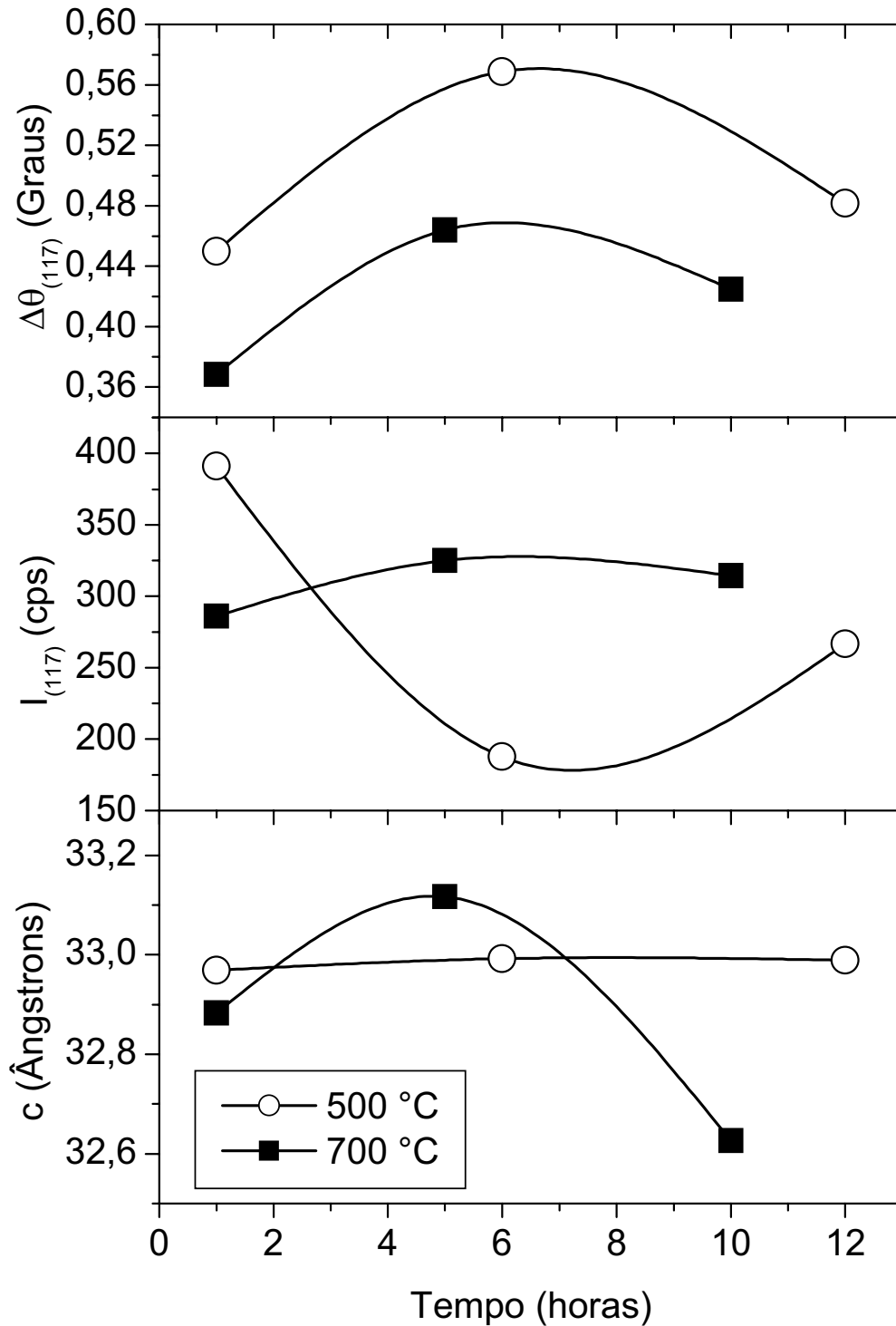
Para a relação da intensidade com o aumento do tempo de cristalização, observou-se que nas amostras cristalizadas a 500°C obteve-se as respectivas intensidades 391,00, 187,89 e 266,82(cps), observando queda quando se elevou o tempo de 1h para 6h e aumentando quando o tempo foi elevado para 12h. Já nas amostras cristalizadas a 700°C, foram obtidas as seguintes intensidades, 286,17, 325,00 e 314,28(cps) respectivamente. Pôde-se observar que quando o tempo de cristalização aumentou de 1h para 5h a intensidade também aumentou, porém, quando o tempo foi aumentado para 12h, a intensidade diminuiu.

Para a temperatura de 500°C, quando se elevou o tempo de 1h para 6h houve um aumento na largura a meia altura e, novamente, aumentando o tempo para 12h obteve-se queda neste valor. Para os tempos de cristalização 1h, 6h e 12h foram obtidos os seguintes valores da largura a meia altura, 0,45°, 0,57° e 0,48° respectivamente e para a temperatura de 700°C, foram obtidas as seguintes larguras a meia altura: 0,37°, 0,46° e 0,43°.

Pode-se observar na Figura 20 que, para filmes cristalizados na última camada a 500°C, quando se aumenta o tempo de cristalização de 1h para 6h, o parâmetro “c” aumentou, a intensidade diminuiu e a meia altura aumentou e, quando o tempo de cristalização aumentou para 12h, o parâmetro “c” se manteve praticamente constante, a intensidade aumentou e a largura a meia altura diminuiu, o que é considerado um bom resultado.

Para os filmes finos de BIT cristalizados na última camada de deposição a 700°C, quando se elevou o tempo de 1h para 5h, o parâmetro “c”, a intensidade e a

largura a meia altura aumentaram, e quando o tempo foi elevado para 12h de cristalização, o parâmetro “c”, a intensidade e a largura a meia altura diminuíram, o que não são considerados resultados padrão.

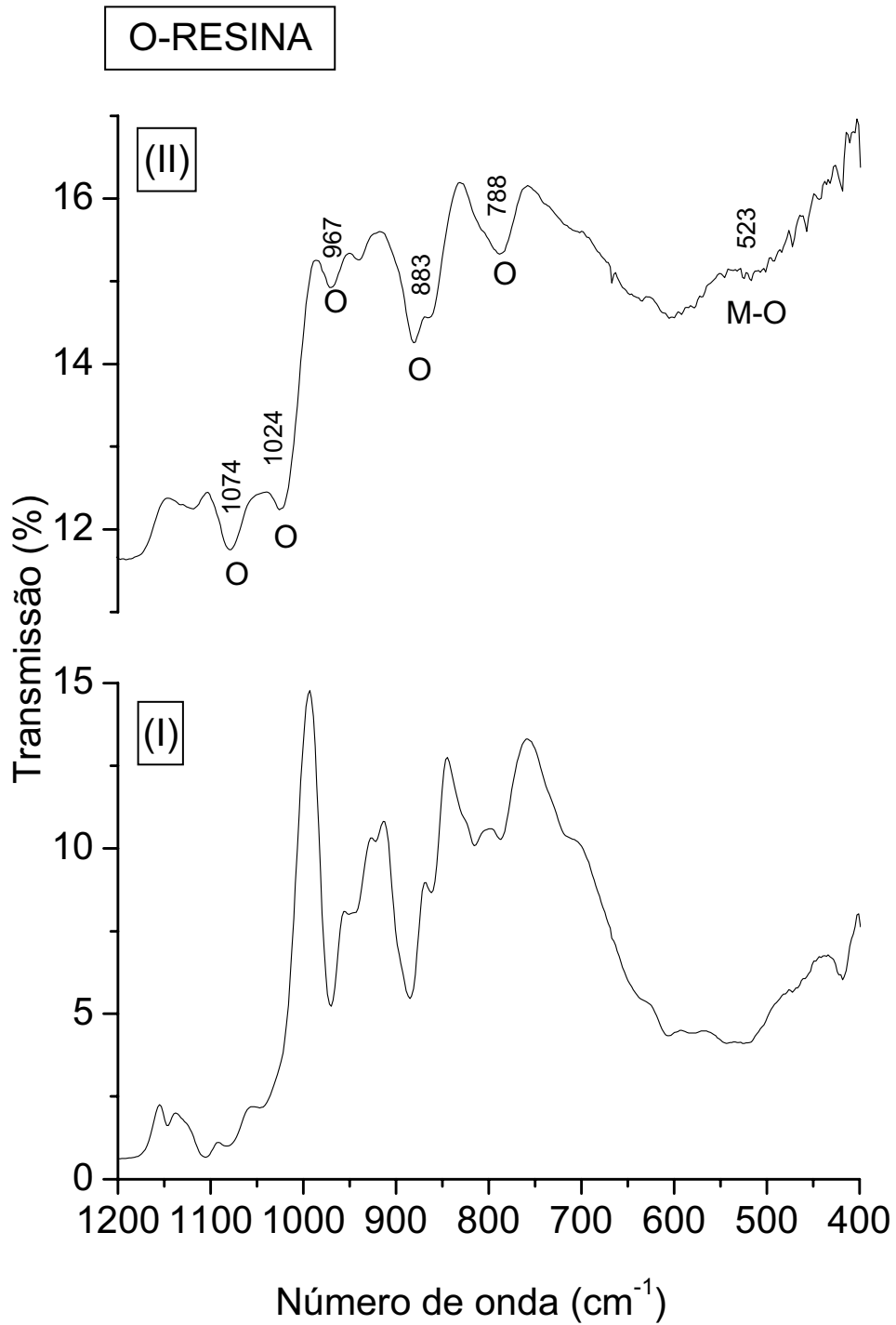


**Figura 20:** Análise de diferentes temperaturas de cristalização 500 °C e 700 °C, para filmes cristalizados na última camada de deposição, variando o tempo de 1h a 12h em função do Parâmetro C, intensidade e largura a meia altura do pico com maior intensidade (117).

## 11.2 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As medidas foram realizadas para amostras extraídas da resina de BIT que passaram por um tratamento térmico a 400°C/12h, obtendo-se o pó de BIT que foi separado em quatro porções, sendo mantida uma amostra do BIT tratado a 400°C/12h, as outras três porções foram calcinadas da seguinte forma: 500°C/1h, 600°C/1h e 700°C/1h. Concomitantemente, foram coletadas amostras do pó de BIT que foi feita a resina, e da própria resina para que se pudesse observar se houve a incorporação dos metais no polímero e determinar os modos de vibrações existentes ativos através do FTIR de todas as amostras citadas anteriormente.

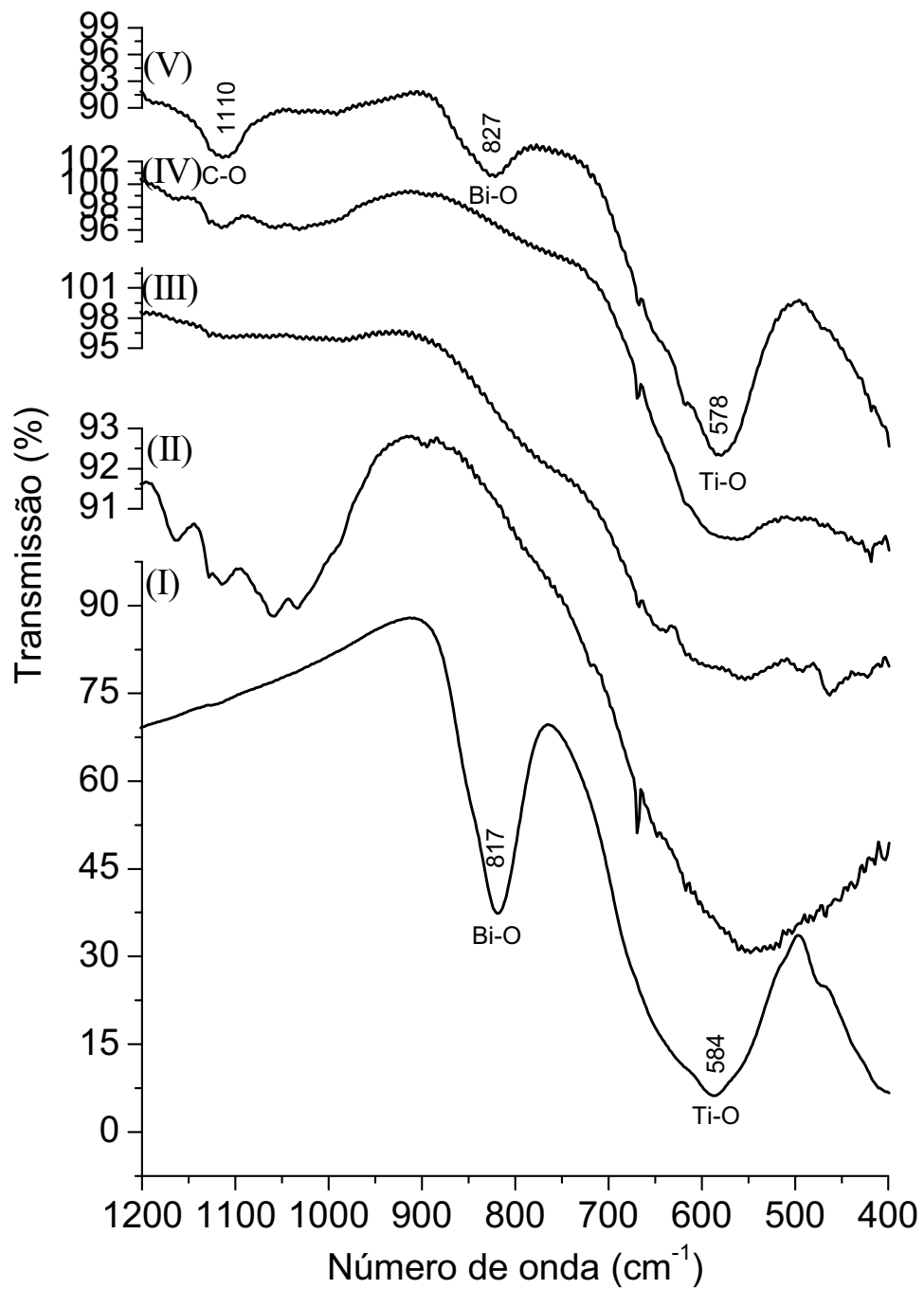
Para obtenção do espectro de infravermelho da resina de BIT, foram preparados pastilhas de KBr onde, nestes, foram depositados observando-se várias bandas de absorção. A Figura 21 (I) apresenta o espectro de infravermelho da resina de BIT, apresentando várias bandas de absorção, centrado em aproximadamente 523cm<sup>-1</sup>, se estendendo da faixa entre 441cm<sup>-1</sup> a 711cm<sup>-1</sup>; esta banda está associada ao M-O (metais óxidos) em sistemas orgânicos para preparação de filmes finos pelo método do MPO. As outras bandas de absorção apresentando o símbolo (O), que estão associadas à resina polimérica, formada através do ácido cítrico e etileno glicol desaparecem com o tratamento térmico. Estes resultados estão coesos com a literatura, onde, a banda M-O entre 414 cm<sup>-1</sup>-759 cm<sup>-1</sup> é observada para a resina de PZT, e também com as bandas relacionadas com a resina polimérica<sup>24</sup>. Já na Figura 21 (II), nota-se uma mudança na intensidade da transmissão devido a quantidade de amostra depositada sobre a pastilha de KBr, mas também podem ser observadas as bandas da resina polimérica, e também a banda M-O relacionada com os metais óxidos no polímero, podendo assim, visualizar que não existe dificuldade em repetir o processo pelo método consolidado do MPO.



**Figura 21:** Análise de FTIR de BIT. No espectro (I) indica a resina de BIT feita inicialmente para primeira bateria de filmes com menor viscosidade diluída com álcool isopropílico e no espectro (II) indica a resina de BIT feita para uma nova bateria de filmes com maior viscosidade para melhorar a pureza do BIT.

Como esperado, as bandas associadas à resina polimérica desaparecem. A Figura 22 (I) ilustra o espectro de infravermelho do pó de BIT calcinado a 800°C/1h, neste espectro foram verificadas duas bandas de absorção intensas próximas de 817cm<sup>-1</sup> e 584cm<sup>-1</sup>, que correspondem às vibrações de *stretching* do Bi-O e Ti-O, que indicam que o pó está bem cristalizado. Resultados de Lijin Xie et al ilustram duas bandas de absorção intensas próximas de 795cm<sup>-1</sup> e 578cm<sup>-1</sup>, que correspondem às vibrações de *stretching* do Bi-O e Ti-O, indicando que o pó obteve uma boa cristalização<sup>25</sup>.

Os espectros (II), (III), (IV) e (V) da Figura 22 apresentam espectros de infravermelho do pó extraído da resina de BIT tratados entre 400°C-700°C, observando uma banda próxima de 1110 cm<sup>-1</sup>, correspondendo à vibração de *bending* do C-O, este se dá devido a alguns grupos orgânicos que são absorvidos na superfície dos grãos do pó de BIT. Observou-se também que conforme foi elevada a temperatura de calcinação para 700°C, a banda ficou mais nítida, denotando que a maioria dos orgânicos foram removidos. Também pode ser observado que, duas bandas de absorção intensas se formaram próximas de 827cm<sup>-1</sup> e 578cm<sup>-1</sup>, que correspondem às vibrações de *stretching* do Bi-O e Ti-O, apontando que o pó de BIT extraído da resina está bem cristalizado. Lijin Xie et al., relataram que os espectros de infravermelho obtido dos pós de BIT preparados pelo método de micro emulsão calcinado a 800°C, foi em torno de 1119cm<sup>-1</sup>, correspondendo a uma vibração de *bending* de C-O, e duas bandas de absorção intensas se formou próximas de 795cm<sup>-1</sup> e 578cm<sup>-1</sup>, que correspondem às vibrações de *stretching* do Bi-O e Ti-O, indicando boa cristalização do material<sup>26</sup>. Também reportado por Dairong Chen and Xiuling Jiao, as bandas de absorção observadas no espectro que correspondem às vibrações de *stretching* do Bi-O e Ti-O na região de 822 cm<sup>-1</sup> e 582 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, são valores próximos dos aqui encontrados para o Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub><sup>26</sup>. Na Figura 22, verifica-se a absorção em torno de 1110 cm<sup>-1</sup>, que esta associada a traços da presença de carbonos (C<sub>3</sub><sup>-2</sup>) nos pós de BIT. Em métodos químicos para a preparação de filmes finos, como o desenvolvido neste trabalho, tem-se observado freqüentemente a presença de carbonatos residuais, resultado da queima incompleta de material orgânico<sup>20</sup>.



**Figura 22:** Análise de FTIR de BIT. No espectro (I) indica o pó de BIT calcinado a 800°C/1h, a resina do BIT foi levada a tratamento térmico a 400°C/12h obtendo um pó que foi dividido em quatro amostras sendo que no espectro (II) apresenta análise do pó tratado a 400°C/12h, o espectro (III, IV e V) foram utilizadas as outras três amostras depois de calcinadas em 500°C, 600°C e 700°C respectivamente.

## 12. CONCLUSÃO

Este trabalho reportou estudos de síntese e caracterização estrutural de filmes finos de titanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). Os filmes foram preparados a partir de um método químico, similar ao método Pechini, denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO), depositados sobre substratos de Si(100) e cristalizados em forno convencional entre  $500^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , por períodos entre 1 e 12 horas. Os filmes foram cristalizados entre deposições de resinas e, no final, após várias deposições de polímero. As técnicas de difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada Fourier (FT-IR) foram usadas como ferramentas de investigação da estrutura dos filmes. Para os filmes tratados termicamente entre  $400^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , observou-se a presença das fases cristalinas  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (ferroelétrica) e  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (paraelétrica). Para os filmes tratados termicamente, a temperaturas mais elevadas ( $700^\circ\text{C}$ ) e tempos mais prolongados (10 horas), observou-se uma tendência de desaparecer a fase  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Aliados a estes resultados, a análise dos difratogramas de raios-X dos diferentes filmes permitiu verificar que, o aumento da intensidade do pico (117) do  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  e o decréscimo da sua respectiva largura a meia altura, para os filmes cristalizados a  $700^\circ\text{C}$ , sugerem que nestas condições são obtidos filmes mais bem cristalizados. Um estudo usando a técnica FT-IR demonstrou a presença de uma banda de absorção claramente evidenciada em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda está associada ao modo stretching da ligação Ti-O e torna-se consideravelmente mais estreita quando a resina polimérica precursora foi tratada termicamente a temperaturas mais elevadas. Este fato também comprovou que temperaturas em torno de  $700^\circ\text{C}$  são favoráveis para a obtenção de uma fase monocristalina de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Porém, para filmes aqui estudados, não foi possível obter uma única fase cristalina de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . As causas provavelmente estão relacionadas com o processamento dos filmes e certamente serão investigadas em trabalhos posteriores.

### 13. REFERÊNCIAS

---

- 1 JIMÉNEZ, R.; CASTRO, A.; MILLÁN, P.; PARDO, L. Nanoescale properties of ferroelectric ultrathin SBT films. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v.24, p.319-323, 2004.
- 2 DREZNER, Y.; BERGER, S. Nanoferroelectric domains in ultrathin BaTiO<sub>3</sub> films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, v.94, p.6774–6778, 2004.
- 3 RUPANIDHI, S.B.; MAFFEI, N.; SAYER, M. RF Planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric PB (ZR, TI)O<sub>3</sub> films. **Journal of Applied Physics**, New York, v.54, p.6601-6609, 1983.
- 4 JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. New York: Academic Press, 1971.
- 5 AURIVILLIUS, B. Mixed bismuth oxides with layer lattices. **Arkiv för Kemi**, Stockholm, v.6, p.499-512, 1949.
- 6 MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; TAYLOR, T. R. Cristais líquidos ferroelétricos-CLF: Uma abordagem sintética. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.3, p.354-362, 2001.
- 7 GUARANY, C. A. **Estudo de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. 2004. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.
- 8 CHIANG, Y.; BIRNIE, P.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- 9 JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Pergamon Press, 1962.

---

10 AHN, C. H.; RABE, K. M.; TRISCONI, J. M. Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures. **Science**, London, v.303, p. 488, 2004.

11 IGNÁCIO, C. **Propriedades estruturais e microestruturais de filmes finos de  $\text{PbTiO}_3$** . 2003. 62 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2003.

12 STRUKOV, B. A.; LEVANYUK, A. P. **Ferroelectric phenomena in crystals: physical foundations**. Berlin: Springer, 1998.

13 SPALDIN, N. A. Fundamental size limits in ferroelectricity. **Science**, London, v.304, p.1606, 2004.

14 SEUNG-YUP, L.; BYUNG-OK, P. Microstructure and ferroelectric properties of Nb-doped  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films prepared by sol-gel method. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v.283, p.81-86, 2005.

15 ALVAREZ-FREGOSO, O. Structural and dielectric characterization of  $\text{Sm}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, New York, v.81, n.3, p.1387-1391, 1997.

16 CUMMINGS, S.E.; CROSS, L.E. Electrical and optical properties of ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystals. **Journal of Applied Physics**, New York, v.39, n.5, p.2268-2274, 1968.

17 DAWLEY, J.T.; RADSPINNER, R.; ZELINSKI, B.J.J.; UHLMANN, D.R. Sol-gel derived bismuth titanate thin films with c-axis orientation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Dordrecht, v.20, p.85, 2001.

18 APUD MACÊDO, Z. S. **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$** . 2003. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

---

19 ZHONG X.L. Electrical properties of Nd-substituted  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films fabricated by chemical solution deposition. **Journal Crystal Growth**, Amsterdam, v.277, p.233-237, 2005.

20 ARAUJO E.B. **Produção e caracterização de filmes finos ferroelétricos**. 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

21 CALLISTER JÚNIOR, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

22 SIDEL, S.M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li<sub>2</sub>O-80TeO<sub>2</sub>-xWO<sub>3</sub>**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

23 ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. Synthesis and characterization of thin films of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  from oxide precursors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, v.32, p.957–960, 1999.

24 ARAÚJO, E.B.; EIRAS, J.A. Ferroelectric thin films using oxides as raw materials. **Materials Research**, São Carlos, v.2, n.1, p.17-21, 1999.

25 XIE, L.; MA J.; ZHAO, Z.; TIAN, H.; ZHOU, J.; WANG Y.; TAO, J.; ZHU, X. A novel method for the preparation of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  nanoparticles in w/o microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v.280, p.232–236, 2006.

26 CHEN, D.; JIAO, X. Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  powders from different precursors. **Materials Research Bulletin**, v.36, p.355–363, 2001.