



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE
MESQUITA FILHO”
FEIS – FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

MURILO DOBRI BATALIOTTI

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ PELO MÉTODO PECHINI

ILHA SOLTEIRA
2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MURILO DOBRI BATALIOTTI

PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ PELO MÉTODO PECHINI

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Faculdade de Engenharia –
UNESP – Campus Ilha Solteira como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais

Orientador:

PROF. DR. JOÃO CARLOS SILOS MORAES

Ilha Solteira
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B328p Bataliotti, Murilo Dobri.
Preparação de filmes finos de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ pelo método Pechini / Murilo
Dobri Bataliotti. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
60 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada, 2018

Orientador: João Carlos Silos Moraes
Inclui bibliografia

1. Filmes finos. 2. $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$. 3. Método Pechini.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos

Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Preparação de filmes finos de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ pelo método Pechini

AUTOR: MURILO DOBRI BATALIOTTI

ORIENTADOR: JOAO CARLOS SILOS MORAES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Materia Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOAO CARLOS SILOS MORAES
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE
Coordenação de Física / Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul

Ilha Solteira, 26 de outubro de 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar às dificuldades e conquistar meus objetivos, e peço a Ele para me dar mais sabedoria para conquistar muito mais.

À minha família, que sem seu apoio incondicional e amor nada disso seria possível. Ao meu pai, Claudemir, cujos ensinamentos me fortaleceram e moldaram meu caráter. A minha mãe, Lucilene, por sempre ter um conselho nos melhores e piores momentos. A Aléxia, minha irmã, por nossas inúmeras brincadeira e risadas. E, por fim, minha vó Vanda por suas conversas e mimos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes, pela amizade, orientação e ensinamentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Eudes, por seus conselhos, discussões e colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Grupo Vidros e Cerâmicas, em especial à Francine, Nayara, Lauane e Carolina, pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho e pela amizade e conversas que tornava mais animado os nossos dias.

Ao Grupo Ferroelétricos, por permitir a utilização dos laboratórios de síntese e pelas medidas de DRX e Raman.

Ao Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais pelas medidas de viscosidades.

Aos meus amigos e amigas que fiz nesse período no Departamento de Física e Química, que de maneira direta ou indiretamente me ajudaram a alcançar meus objetivos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Que Deus os abençoe.

“Se algo deu errado não é tão ruim assim
Se ainda não deu certo
É porque não chegou no fim”
(RAIMUNDOS).

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização estrutural de filmes finos a base de TeO_2 usando o método Pechini. Os filmes finos foram produzidos seguindo a estequiometria $80\text{TeO}_2-20\text{Li}_2\text{O}$ (% molar), utilizando como precursores metálicos o ácido telúrico (H_6TeO_6) e o carbonato de lítio (Li_2CO_3). Os materiais precursores foram solubilizados em solução aquosa de ácido cítrico sob aquecimento para obtenção de um citrato metálico, o qual foi acrescido de etilenoglicol para polimerização. A resina polimérica obtida foi depositada sobre dois diferentes substratos, vidro e silício cristalino, pela técnica de *spin-coating*, para a obtenção dos filmes finos. Em substratos de vidro, a pirólise ocorreu a 300°C e o tratamento térmico foi realizado à 400°C e nos substratos de Si, os filmes foram pirolisados a 500°C e tratados termicamente em 600°C . A caracterização dos filmes foi realizada por meio das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e Raman. Os filmes obtidos apresentaram espessuras da ordem de micro a nanômetros e, dos dados de Espectroscopia de Energia Dispersiva, foi possível acompanhar a transformação do Te metálico para as fases do TeO_2 . Dos dados de difração de raios X e Raman foi possível identificar e observar a transição entre as fases γ e $\alpha\text{-TeO}_2$. A qualidade dos filmes finos obtidos usando a rota estabelecida neste trabalho, demonstra a viabilidade da produção de filmes finos a base de telúrio pelo método Pechini.

Palavras-chave: Filmes finos, TeO_2 , método Pechini, espectroscopia Raman, difração de raios X

ABSTRACT

The objective of this work is the synthesis and structural characterization of thin films based on TeO_2 using the Pechini method. The thin films were produced following the stoichiometry $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$ (mol%) using telluric acid (H_6TeO_6) and lithium carbonate (Li_2CO_3) as metallic precursors. The precursor materials were solubilized in aqueous solution of citric acid under heating to obtain a metal citrate, which was added with ethylene glycol for polymerization. The obtained polymer resin was deposited on two different substrates, glass and crystalline silicon, by the spin-coating technique, to obtain the thin films. On glass substrates, the pyrolysis occurred at 300°C and the heat treatment was performed at 400°C , and on the Si substrates, the films were pyrolyzed at 500°C and thermally treated at 600°C . The films were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, dispersive energy and Raman spectroscopy. The films obtained presented thicknesses of the order of micro to nanometers and, from the data of Dispersive Energy Spectroscopy, it was possible to follow the transformation of the metallic Te to the phases of TeO_2 . From the X-ray and Raman diffraction data it was possible to identify and observe the transition between the γ and $\alpha\text{-TeO}_2$ phases. The quality of the thin films obtained through the route established in this work, demonstrates the practicability of the preparation of tellurium based thin films by the Pechini method.

Keywords: Thin films, TeO_2 , Pechini method, Raman spectroscopy, X-ray diffraction

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processo de filme finos.	15
Figura 2 - Principais reações ocorridas no método Pechini para a formação de resinas poliméricas.	17
Figura 3 - Estágios do processo de spin-coating.	19
Figura 4 - Modelo estrutural da unidade TeO_4E presente nas fases α - e β - TeO_2	22
Figura 5 - Projeções das redes no plano xy de (a) α - TeO_2 , (b) β - TeO_2	23
Figura 6 - Representação da rede tridimensional da fase γ - TeO_2	24
Figura 7 - Fluxograma para a produção de filmes finos de TL pelo método Pechini. Figura adaptada pelo próprio autor	26
Figura 8 - Filmes finos produzidos com as razões molares (a) 5:1 e (b) 3:1 entre ácido cítrico e cátions metálicos.	27
Figura 9 - Filmes preparado com resinas de: (a) alta viscosidade e (b) baixa viscosidade.	28
Figura 10 - Curva de aquecimento para obtenção do pó.	31
Figura 11 – Ilustração do fenômeno de raios-X.	33
Figura 12 - Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman.	35
Figura 13 – a) Interação do feixe de elétrons com a amostra. b) Volume de interação e as regiões dos vários sinais que podem ser detectados.	37
Figura 14 - Emissão de raios-X característicos.	38
Figura 15 - Imagem da seção transversal dos filmes antes (a) e após (b) os tratamentos térmicos a $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ com aumentos de 20000x.	39
Figura 16 - Topografia dos filmes (a) pirolisados e (b) tratados termicamente com aumentos de 5000x.	40
Figura 17 - Comportamento das quantidades de elementos observados nos filmes por EDS.	41
Figura 18 - Padrões de difratogramas das fases cristalinas Te metálico; γ - TeO_2 e α - TeO_2 obtidos nas cartas cristalográficas ICSD.	42
Figura 19 - Difratogramas de raios-X dos filmes finos cristalizados à 400°C por diferentes tempos apresentando a fase metaestável TeO_2 representado pelo símbolo (γ), telúrio na forma metálica (o), fase não identificada (x) e a fase estável (α).	43
Figura 20 - Espectro Raman dos pós tratados à 500°C em diferentes tempos, apresentando as fases α - e γ - TeO_2	45

Figura 21 - Imagem da seção transversal dos filmes pirolisados à 500°C/0,5h(a), pirolisados à 500°C/2h(b) e tratados termicamente à 600°C/2h(b) com aumentos de 40000x.	48
Figura 22 - Topografia do filme fino pirolisado à 500°C por 0,5h.	49
Figura 23 - Intensidades Raman normalizadas e inset: Intensidades Raman relativas dos filmes pirolisados a 500°C em diferentes tempos. A fase cristalina associada está representada pelo símbolo (α , γ) e o substrato pelo símbolo ($\diamond$).....	50
Figura 24 - Difrátogramas de raios X dos filmes finos pirolisados à 500°C apresentando a fase metaestável do TeO ₂ (γ), telúrio na forma metálica (o) e a fase estável (α). ...	51
Figura 25 - Difrátogramas de raios X dos filmes finos tratados termicamente à 600°C por diferentes tempos apresentando a fase a fase estável do TeO ₂ (α).	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros da viscosidade dinâmica das resinas poliméricas	28
Tabela 2 - Frequências experimentais obtidas dos pós com suas respectivas frequências teóricas e seus modos de vibração.....	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1	Filmes Finos.....	13
2.1.1	Métodos de obtenção de Filmes Finos	14
2.1.2	Método Pechini (Método dos Precursores Poliméricos)	16
2.1.3.	<i>Spin-coating</i>	18
2.2	Filmes finos de TeO_2	19
2.3	Fases Cristalinas do TeO_2	22
3	Materiais e métodos experimentais	25
3.1	Preparação das resinas precursoras	25
3.2	Síntese dos Filmes Finos.....	30
3.3	Processo de obtenção do Pó	31
4	Técnicas de caracterizações	32
4.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	32
4.2	Espectroscopia Raman	34
4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1.	Filmes em substrato de Vidro.....	39
5.2.	Cristalização do Pó da Resina	45
5.3.	Filmes em Substrato de Si (100).....	48
6	CONCLUSÕES.....	53
	Referências	54

1 INTRODUÇÃO

Os materiais à base de óxido de telúrio (TeO_2), existente tanto em fase amorfa (vidros) ou cristalina (tetragonal e ortorrômbica), têm atraído considerável interesse de pesquisa nos últimos anos. Vidros teluritos, por exemplo, apresentam boa estabilidade térmica, alto índice de refração (1,8 – 2,3), baixa temperatura de fusão (700 – 800°C), resistência à corrosão, baixa energia de fônons ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) e alta solubilidade de íons Terra Raras, quando comparados a outros vidros óxidos. ^{[1] [2]} Essas propriedades o tornam adequado para utilização em dispositivos optoeletrônicos não lineares, sistemas de gravação óptica, dispositivos ópticos (defletores, moduladores, filtros sintonizáveis), sensores de gás e células solares. ^[3] No entanto, o método convencional de preparação desses vidros, denominado fusão-resfriamento e usado para obtenção de vidros na forma “*bulk*”, é inadequado para produção de nanopartículas cristalinas de TeO_2 e filmes finos ^{[4] [5]} tendo sua aplicação prática limitada devido às dificuldades encontradas na síntese de filmes finos que são necessários para aplicações em dispositivos ópticos e eletrônicos.

A literatura apresenta alguns métodos de produção de filmes finos à base de TeO_2 como, por exemplo, a técnica de deposição por laser pulsado ^[6], *sputtering* ^{[7] [8]}, eletrodeposição ^[9], deposição no vácuo ^[10] e método Sol-Gel ^{[11] [12]}. Dentre essas técnicas, o método Sol-Gel oferece uma rota atrativa para a fabricação de novos materiais devido ao baixo custo, flexibilidade para controlar os parâmetros de síntese e alta precisão na mistura de diferentes precursores para a fabricação de camadas de óxidos multicomponentes. ^[4] Essas características contribuíram para o crescimento do uso do método Sol-Gel na síntese de filmes finos de TeO_2 nos últimos anos. Além disso, é importante destacar que as propriedades físicas e estruturais desses filmes dependem criticamente dos métodos e parâmetros de crescimento, tais como, taxa de deposição, temperatura, natureza dos substratos, tratamentos térmicos e espessura final. ^[13]

Portanto, o objetivo principal deste trabalho é sintetizar filmes finos a base de TeO_2 utilizando o método Pechini - uma variação do método Sol-Gel, até então, pouco explorada - como rota alternativa para a síntese desses filmes e, por meio do controle

sistemático dos diferentes parâmetros associados ao método, determinar a rota adequada para obtenção de filmes finos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FILMES FINOS

Os estudos sobre filmes finos tiveram início em meados de 1920, por pesquisadores do Laboratório Cavendish, Inglaterra. Porém, os estudos relacionados a filmes finos ficaram, praticamente, parados até a década de 50. Nas décadas seguintes, devido a demanda industrial o interesse por filmes finos aumentou, culminando em 1970 com os modelos teóricos de crescimento de filmes finos. ^[14]

O crescimento explosivo das tecnologias baseadas na preparação de filmes finos e membranas tem estimulado, consideravelmente, as pesquisas em química, física e biologia. Consequentemente, uma terminologia confusa emergiu na literatura científica, o que fez com que, em 1994, a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) publicasse uma série de recomendações relacionadas à preparação e caracterização de membranas, filmes finos sólidos e líquidos. ^[15]

Em 2013, Acqua e colaboradores ^[16] definiram filme como sendo o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões organizada em camadas, inseridas em uma superfície, e, por substrato, como a superfície que fornece suporte mecânico para o filme depositado sem influenciar nas características do filme. Quanto à espessura, os filmes finos podem ser classificados em nanométricos (de 0,1–100 nm), micrométricos (de 0,1–100 μ m) e milimétricos (de 0,1–100 mm).

A ciência do filme fino é um campo relativamente jovem e cada vez mais explorado nas ciências físicas e químicas, que é a confluência de ciência dos materiais, ciência da superfície, física aplicada e química aplicada. Os filmes finos têm um número grande de aplicações em vários campos, como por exemplo, revestimentos, conversores de energia solar, transistores, filtros de interferência, polarizadores, filtros de banda estreita, células solares, fotocondutores, revestimentos de película fina resistentes à corrosão e decorativos, etc. A enorme flexibilidade proporcionada pelos processos de crescimento de filme fino permite a fabricação de microestruturas geométricas, topográficas, cristalográficas e metalúrgicas desejadas para estudar as propriedades sensíveis à estrutura. ^[17]

As propriedades de materiais na forma de filme tendem a diferir das propriedades do material na forma sólida (*bulk*), devido à relação superfície/volume, que no caso de filmes é consideravelmente maior. Isso aumenta o número de átomos com ligações incompletas, que se encontram na superfície, deixando-os mais reativos quimicamente ao meio externo. ^[18]

As características desejadas dos filmes depositados serão, na maioria dos casos, o fator decisivo para a seleção de uma tecnologia de deposição preferida. As propriedades de superfície e/ou interface do substrato podem influenciar drasticamente as características dos filmes finos devido à contaminação superficial, efeitos de nucleação, mobilidade da superfície, reações superficiais químicas, gases adsorvidos, efeitos catalíticos ou inibitórios sobre o crescimento do filme, topografia superficial e orientação cristalográfica, e efeitos de estresse devido à incompatibilidade da expansão térmica. ^[19]

2.1.1 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FILMES FINOS

A formação de filmes finos envolve os processos de nucleação e crescimento. Nos primeiros momentos de formação do filme, um número suficientemente grande de átomos ou moléculas se fixa de modo permanente sobre o substrato, esta etapa é denominada nucleação, a partir da qual geralmente se segue uma série de fenômenos de pós-nucleação que também influenciam as características do filme em formação. Logo após inicia-se o crescimento do filme, que se desenvolve de acordo com as diferentes interações existentes entre o material sendo depositado e o substrato. ^[18]

Os filmes finos podem ser preparados por vários métodos diferentes, dependendo da composição, estrutura, espessura e aplicação. Todos eles se baseiam na deposição sucessiva de átomos ou moléculas do material desejado sobre o substrato. ^[20]

Independentemente do método escolhido, a obtenção de um filme fino passa por uma sequência de etapas, descritas na Figura 1. ^[21]

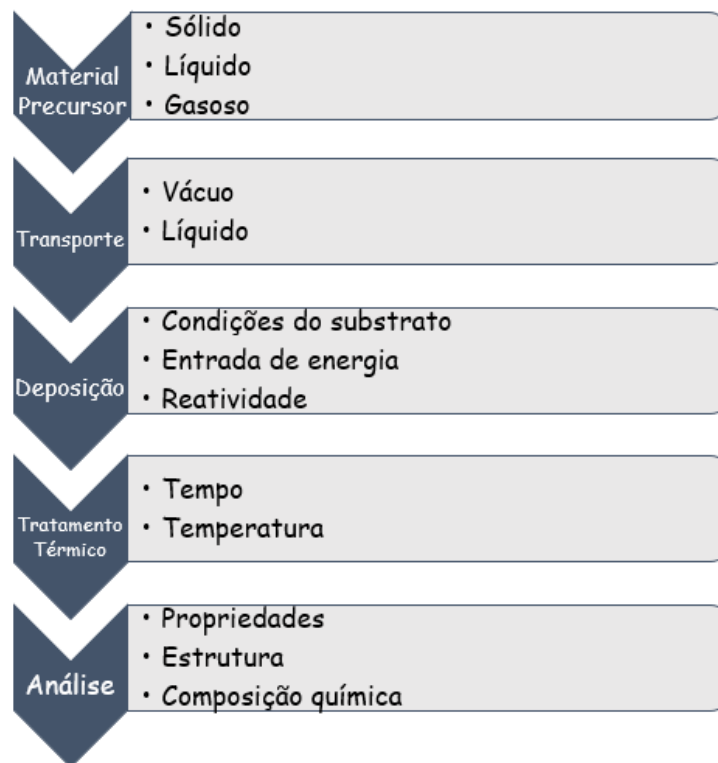


Figura 1 - Etapas do processo de filme finos. [21]

A primeira etapa apresentada na Figura 1, envolve a escolha do material precursor o qual pode se encontrar no estado sólido, gasoso ou líquido. Em seguida, a etapa do transporte, ou seja, as condições a qual o material precursor será depositado sobre o substrato podendo ser no vácuo ou em um meio líquido. A deposição é a etapa na qual as características do substrato irão influenciar na formação final do filme. O tratamento térmico é necessário para que haja a formação da fase desejada e eliminação de quaisquer impurezas, e por fim, a análise dos filmes produzidos, para a determinação das propriedades finais do material.

Dentre os métodos de síntese de filmes finos, tem-se destaque as técnicas de:

➤ Deposição Física a partir de Vapor (PVD): neste processo os materiais precursores (alvos) do filme são arrancados fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering* e *Electrom Beam*) e, na forma de vapor, se aderem ao substrato onde se condensam formando os filmes finos. O ambiente do processo é mantido em baixa pressão. Esta técnica permite a obtenção de vários filmes simultaneamente sob as mesmas condições. [22] [23]

➤ Deposição Química de Vapores (*Chemical Vapor Deposition*): a técnica envolve o depósito de um material sólido de uma fase gasosa; isto é obtido por meio de uma reação química entre os precursores voláteis e a superfície dos materiais a

serem revestidos. Os gases precursores passam sobre a superfície do substrato aquecido, a reação química resultante forma uma fase sólida que é depositada no substrato, podendo estar na forma de um filme fino, pó ou monocristal. Suas principais vantagens são as altas taxas de deposição e a alta pureza no material final. Contudo, o processo requer altas temperaturas e que os materiais precursores sejam voláteis em temperatura ambiente. [24]

➤ Sol-Gel: é uma denominação aplicada a qualquer processo que envolve uma solução (sol) que passa por uma transformação chamada sol-gel. Nessa transição, a solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional. [25] Neste processo a solução pode ser gotejada, centrifugada sobre o substrato (*spin-coating*), ou o substrato pode ser imerso e retirado da solução com velocidade controlada (*dip-coating*).

A deposição por Sol-Gel tem sido a técnica mais utilizada pela rapidez e seu baixo custo, para recobrimento de grandes áreas, fácil controle estequiométrico, além de empregar equipamentos de simples manuseio e permitir a deposição à temperatura ambiente. Ganhando destaque o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini. [26]

2.1.2 MÉTODO PECHINI (MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS)

O método Pechini, uma variação do processo sol-gel, foi proposto em 1967 como técnica de deposição de filmes dielétricos de titanatos e niobatos de chumbo e alcalino-terrosos para a produção de capacitores. Também conhecido como método dos precursores poliméricos, o método Pechini, consiste na introdução de sais de metais ou alcóxidos numa solução de ácido cítrico com etilenoglicol. [27]

O passo chave nesta rota é a reação de poliesterificação entre um ácido α -hidroxicarboxílico (por exemplo, ácido cítrico) e um poliálcool (por exemplo, etilenoglicol) numa solução aquosa contendo íons metálicos. A Figura 2 representa as principais reações que ocorrem no método. O ácido cítrico é usado principalmente devido à sua capacidade de formar complexos estáveis com a maioria dos cátions metálicos. [28]

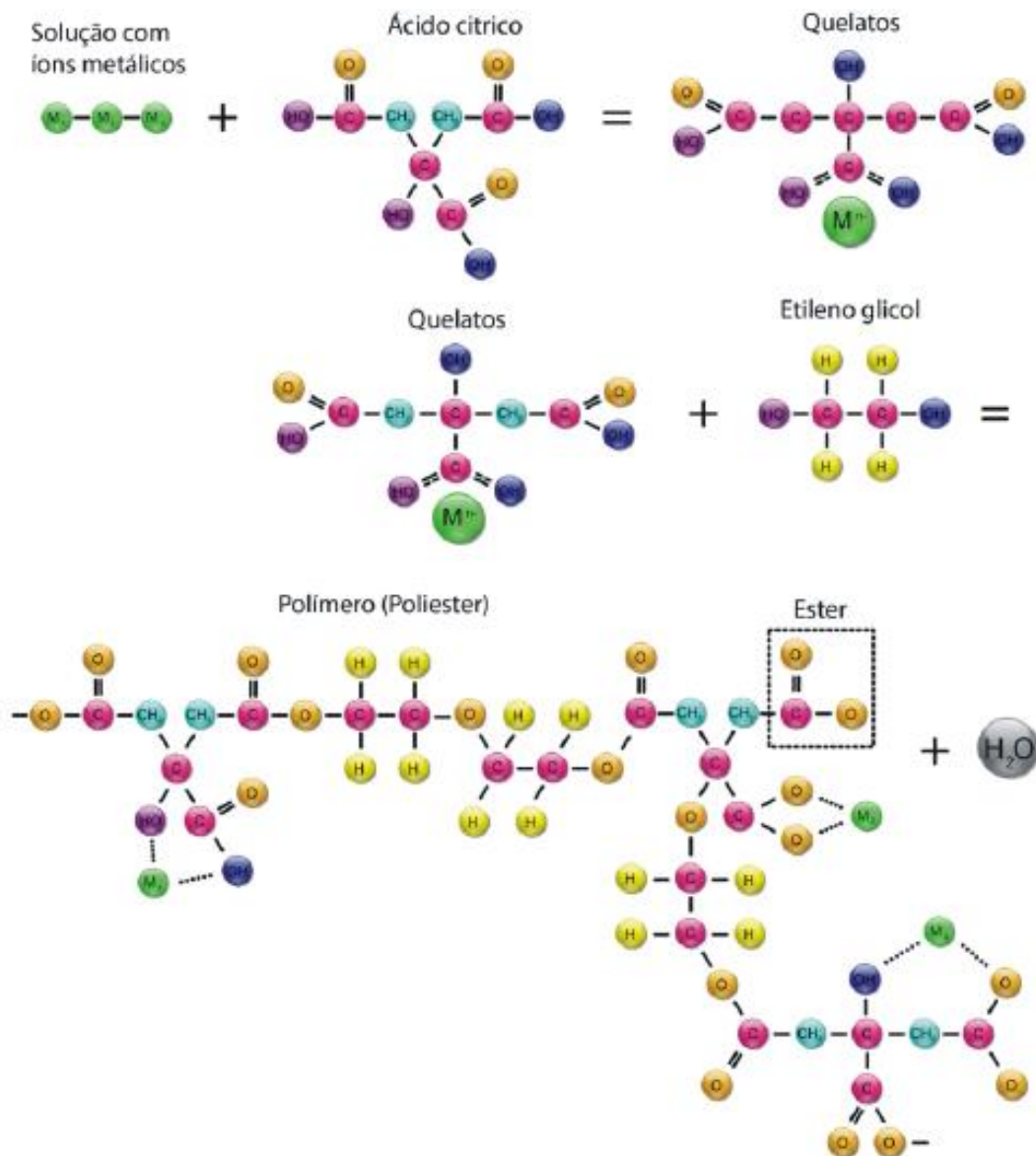


Figura 2 - Principais reações ocorridas no método Pechini para a formação de resinas poliméricas. ^[29]

No processo, ilustrado na Figura 2, observa-se a reação entre os íons metálicos em solução e o ácido cítrico (ácido carboxílico), resultando na formação de citratos metálicos. Adicionando-se etilenoglicol (poliálcool) aos citratos metálicos ocorre a reação de poliesterificação. ^[29] O etilenoglicol proporciona uma imobilização do complexo metal-ácido cítrico (quelato) em uma rígida rede polimérica altamente ramificada, reduzindo a segregação dos metais durante o processo de pirólise a altas temperaturas, garantindo uma composição final estequiométrica. Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composição complexa. ^[30]

Na literatura, a proporção molar entre ácido cítrico (AC) e os cátions metálicos (Me) comumente usados variam de 2:1 a 5:1. Quanto menor a proporção molar, menor o volume de matéria orgânica formado, que será eliminado, posteriormente, no processo de tratamento térmico. Todavia, a complexação dos cátions metálicos é dificultada, resultando em falta de homogeneidade da resina. [31]

A relação molar ideal entre ácido cítrico (AC):etilenoglicol (EG), para se obter uma resina polimérica com grande peso molecular é de 2:3. Dessa maneira não é necessário que a resina seja 100% polimerizada, pois no “ponto de gel” a resina perde sua fluidez significativamente, o que implica na formação de uma rede tridimensional muito viscosa. [32]

O método Pechini apresenta diversas vantagens como o controle da microestrutura, possibilidade de deposição de filmes de óxidos mistos, facilidade de introdução de uma variedade de dopantes que podem ser adicionados em diferentes concentrações, homogeneidade química, baixo custo de produção e temperaturas relativamente baixas de trabalho. [33] As desvantagens incluem volumes significativos de reagentes orgânicos, falta de complexos cítricos estáveis de alguns elementos (bismuto, silício, etc.) e a necessidade de os precursores metálicos serem solúveis em água. [34]

Atualmente, em muitos casos, toma-se por base a patente de Pechini e utilizam-se variações dela. É possível variar a relação ácido cítrico/cátions metálicos ou ainda as quantidades entre ácido cítrico/etilenoglicol. As variações têm sido estudadas com o objetivo de avaliar as mudanças nas propriedades dos filmes obtidos gerando uma melhor qualidade na aplicação a que se destina o filme produzido. [35]

2.1.3. *SPIN-COATING*

O revestimento por rotação ou *spin-coating* é um procedimento usado para obter filmes finos uniformes em substratos planos. Um processo típico envolve o depósito de uma pequena quantidade de resina fluida no centro de um substrato e, em seguida, rotação do substrato a alta velocidade (tipicamente em torno de 3000 rpm). A reação da força centrípeta faz com que a resina se espalhe para a borda do substrato deixando uma fina película de resina na superfície. A espessura final do filme e outras

propriedades dependerão da natureza da resina (viscosidade, taxa de secagem, percentagem de sólidos, tensão superficial, etc.) e os parâmetros escolhidos (velocidade e tempo) para o processo de centrifugação. A máquina usada para revestimento de rotação é chamada *spin coater* ou *spinner* [36]. A principal vantagem desse método de deposição por *spin-coating* é a tendência de se obter filmes finos com espessura uniforme. [31]

O estudo do *spin-coating* geralmente é dividido em quatro etapas: deposição, centrifugação, spin-off e evaporação do solvente, como apresentados na Figura 3.

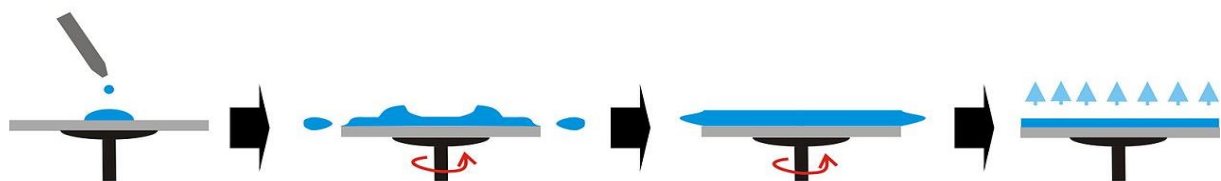


Figura 3 - Estágios do processo de *spin-coating*. [37]

A primeira etapa corresponde a deposição do líquido em excesso no substrato em repouso. Na segunda etapa, o líquido flui radialmente para fora, impulsionado pela reação da força centrípeta gerada pela rotação do substrato. O terceiro estágio, *spin-off*, é caracterizada pela redução da espessura do filme devido a aceleração constante. Essa redução ocorre geralmente de forma uniforme, quando essa etapa termina, inicia-se o estágio de secagem do filme. Por fim, o quarto estágio refere-se à etapa de secagem, ou seja, a evaporação de qualquer solvente da solução presente ainda no filme. [38]

2.2 FILMES FINOS DE TeO_2

O dióxido de telúrio (TeO_2), como um semicondutor de *band-gap* largo, é um material funcional promissor devido às suas propriedades acústico-ópticas, eletro-ópticas, termoelétricas e catalíticas. Atualmente, o TeO_2 tem sido estudado, na forma de filme [39] [40], as propriedades físico-químicas dos filmes finos de dióxido de telúrio são cada vez mais exploradas em detectores fotocondutores infravermelhos, materiais

de gravação holográfica, sensores, dispositivos termoeletrônicos, piezeletrônicos e optoeletrônicas.^[9]

De acordo com a literatura, os filmes finos de telúrio são preparados usando diferentes métodos, tais como pulverização catódica (*sputtering*), deposição por laser pulsado e o processo sol-gel. As características estruturais e físicas dos filmes finos TeO₂ dependem fortemente do método de fabricação e das condições de tratamento térmico.^[3] Portanto, estudos realizados tiveram como principal objetivo compreender os métodos de obtenção utilizados e as características finais desses filmes buscando determinar suas futuras aplicações. A seguir serão brevemente discutidos alguns trabalhos realizados por diversos autores na obtenção de filmes finos de TeO₂.

O método de deposição por laser pulsado (*PLD*) foi utilizada por Kozhukharov *et al*, 1991^[41], para se obter filmes finos de TeO₂ dopados com lantanídeos com o objetivo de se investigar suas propriedades ópticas. As caracterizações ópticas do material na forma de filme, quando comparado ao bulk do material (TeO₂), apresentam menor reflexão e maiores absorção nos comprimentos de ondas utilizados para a gravação e leitura de dados.

O mesmo tipo de investigação foi utilizado por Munoz e colaboradores em 2011^[6] com a finalidade de se comparar as propriedades dos filmes com o *bulk* do material. Os filmes finos produzidos apresentaram menores índice de refração (2,01 no comprimentos de onda de 1500 nm), alta transmissão na região acima de 450 nm e susceptibilidade óptica não linear $|X^{(3)}|$ de 3×10^{-12} em comprimentos de onda de 1500 nm representando uma ordem de grandeza maior que a do vidro (*bulk*).

Di Giulio^[42], 1993, e colaboradores estudaram as relações da morfologia e propriedades ópticas dos filmes de TeO₂, antes e após tratamento térmico em diferentes substratos (amorfo e policristalino) depositados por pulverização catódica. Os autores reportaram a presença de telúrio na forma metálica e na forma de óxido nos filmes em ambos os substratos e a forte dependência da morfologia e estrutura dos filmes depositados nos diferentes substratos.

Os trabalhos de Siciliano e colaboradores^[13], 2010, utilizando a técnica de *sputtering*, buscaram inicialmente analisar a utilização dos filmes de TeO₂ como sensores de gás (NO₂ e NH₃) e, posteriormente, o estudo da influência do tempo de tratamento térmico nas propriedades ópticas e estruturais desses filmes. Os autores reportaram a obtenção de fase cristalina após o tratamento térmico, e com isso alterações nos índices de refração e energia de *band-gap* dos filmes cristalizados.

Weng e colaboradores ^[43], 2001, investigaram o processo do Sol-Gel para a fabricação de materiais de TeO_2 , na forma de filmes finos, utilizando o etóxido de telúrio como material precursor e caracterizam os filmes em relação as propriedades estruturais e morfológicas. Os autores concluíram que o etóxido de telúrio foi considerado muito sensível à umidade atmosférica e as análises térmicas e DRX identificaram a presença do telúrio na forma metálica em baixas temperaturas de tratamento térmico e a partir de temperaturas maiores, a cristalização da fase $\alpha\text{-TeO}_2$.

Um processo sol-gel para a síntese de filmes finos de TeO_2 foi desenvolvido, por Lecomte e colaboradores ^[4], 2007, incluindo a adaptação da reatividade do isopropóxido de telúrio, pela técnica de *dip-coating*. Os autores inicialmente reportaram a utilização do ácido cítrico para a estabilização da reação de hidrólise e condensação do isopropóxido; obtendo assim filmes de boa qualidade e homogêneos. Além disso, reportaram que com o aumento de temperatura da tratamento, foi possível identificar a evolução das fases cristalinas (Te metálico, $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$).

Em 2009, Ikeda e colaboradores ^[5] utilizando o processo Sol-Gel para a fabricação de filmes finos de BaO-TeO_2 , empregou como material precursor o ácido telúrico. Os autores reportaram que o precursor escolhido era estável e não sensível a umidade, portanto não foi necessária o acréscimo de algum modificador durante a preparação das soluções. A caracterização estrutural identificou unidades TeO_6 e TeO_4 , unidades estruturais diferentes do vidro do material, o que segundo os próprios autores poderiam promover propriedades diferentes quando comparado com o *bulk*.

Entretanto, no que diz respeito à síntese de filmes finos de TeO_2 , via método Pechini, considerando as possíveis limitações da pesquisa, não se encontrou estudos acerca da técnica utilizada, tornando-se curiosa e oportuna a investigação da possibilidade de obtenção desses filmes por este método.

2.3 FASES CRISTALINAS DO TeO_2

O telúrio é um elemento particularmente interessante que exhibe propriedades intermediárias de metais e não metais com energia de gap de 0,34 eV. As propriedades semicondutoras do telúrio permitem uma série de aplicações em muitos ramos industriais. Os materiais a base de telúrio são usados na tecnologia de células solares (CdTe) e sensores de gás (ZnTe e PbTe).^[44]

O dióxido de telúrio (TeO_2) é um sólido cristalino branco, que quando aquecido adquire coloração amarelada; funde-se a aproximadamente 733°C, apresentando na fase líquida cor vermelho escuro. Em condições ambiente, o TeO_2 existe em duas formas polimorfas, $\alpha\text{-TeO}_2$ (*paratellurite*) com simetria tetragonal e $\beta\text{-TeO}_2$ (*tellurite*) com simetria ortorrômbica.^[45] No entanto, a forma mais estável está associada à primeira estrutura. Em ambas as estruturas, os átomos de telúrio têm quatro átomos de oxigênio vizinhos.^[46] A estrutura básica é constituída pela bipirâmide trigonal (TeO_4), representada pela Figura 4, na qual o lado esquerdo (I) contém quatro átomos de oxigênio formando duas ligações equatoriais curtas e fortes (Te-O_{eq}) e duas ligações axiais muito mais fracas e, portanto, mais longas (Te-O_{ax}). O lado direito (II) apresenta o par de elétrons “livres” presentes no orbital híbrido $5s^2$ na sua terceira posição equatorial, representado pela letra E.^[47]

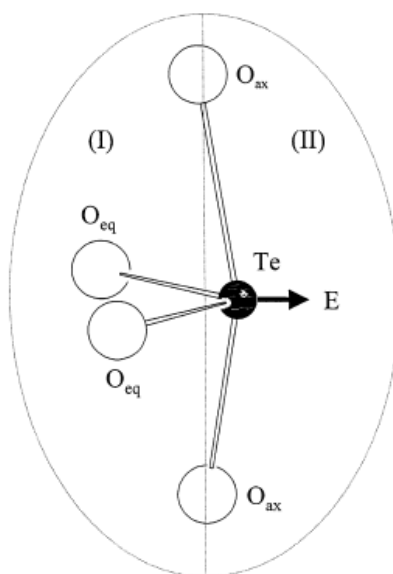


Figura 4 - Modelo estrutural da unidade TeO_4E presente nas fases α - e β - TeO_2 .^[47]

Na estrutura α - TeO_2 , uma rede cristalina é formada por poliedros TeO_4 , na os quais estão continuamente ligados pelos vértices, Figura 5a. Na estrutura β - TeO_2 , eles compartilham, alternadamente, vértices e arestas e, portanto, constituem uma rede bidimensional parecido com uma folha, Figura 5b.

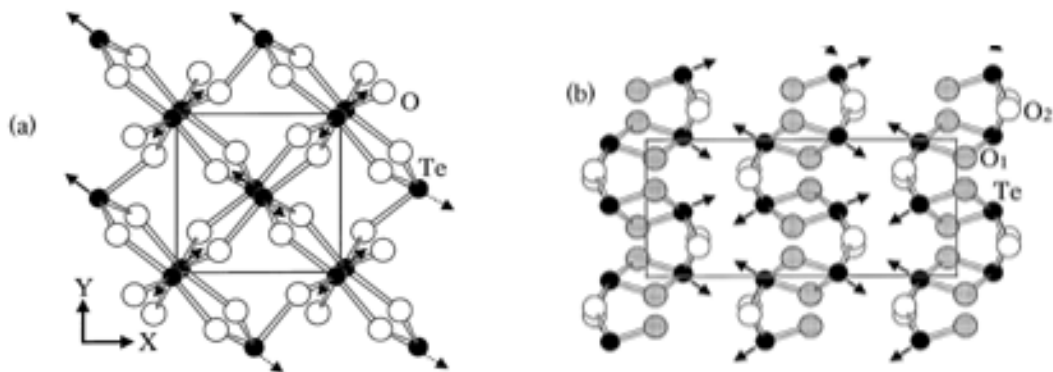


Figura 5 - Projeções das redes no plano xy de (a) α - TeO_2 , (b) β - TeO_2 . [46]

Blanchandin *et al* [48] determinaram dois polimorfos metaestáveis do TeO_2 , denominado ortorrômbico γ - TeO_2 e cúbico δ - TeO_2 , os quais foram obtidos em vidros dopados.

A estrutura do γ - TeO_2 é constituída por uma bipirâmide TeO_4 distorcida com um dos vértices ocupados por um par de elétrons livres. Essa distorção é devido a uma das ligações Te-O ser consideravelmente maior que as outras três ligações e, em uma visualização tridimensional, a rede apresenta uma estrutura semelhante a uma cadeia, Figura 6. [47] [49]

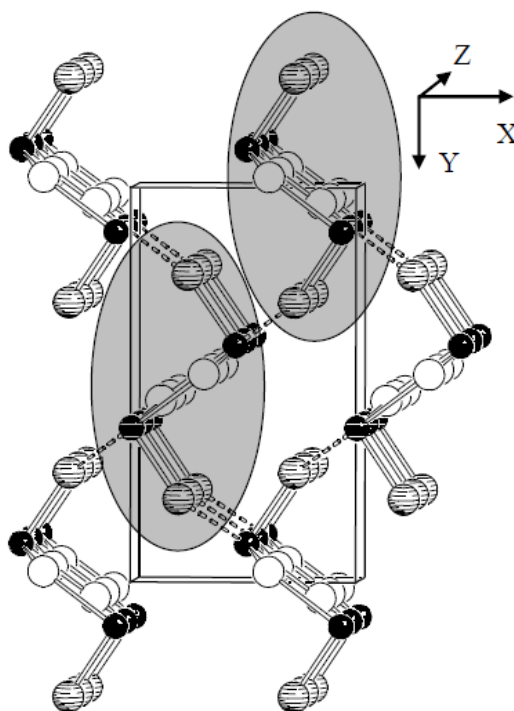


Figura 6 - Representação da rede tridimensional da fase γ -TeO₂.^[47]

O estudo comparativo das estruturas γ -TeO₂ e α -TeO₂ revelou certa analogia em sua constituição. Essas duas estruturas são construídas a partir de entidades quase lineares TeO₄E interconectadas via pontes simples Te_{ax}-O-Te_{eq}. A fase α -TeO₂ contém, no entanto, um único tipo de ligação assimétrica constituindo assim uma rede tridimensional regular, enquanto que em γ -TeO₂, as entidades TeO₄E são alternadamente ligadas por ligações relativamente simétricas e assimétricas, formando assim uma rede muito menos regular.^[50]

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS RESINAS PRECURSORAS

As resinas foram preparadas seguindo a metodologia de Pechini [27], ou seja, a reação de poliesterificação entre ácido cítrico e o etilenoglicol em uma solução aquosa contendo íons metálicos. Essa solução quando aquecida resulta em uma resina transparente, que mantém a homogeneidade desejada da distribuição de cátions na solução.

A alteração introduzida nesse trabalho foi a utilização da água como solvente dos precursores metálicos, simplificando o processo e tornando menos agressiva ao meio ambiente.

O fluxograma da Figura 7 apresenta, de maneira simples, as etapas utilizadas durante este trabalho para a obtenção das resinas poliméricas. Primeiramente tem-se a etapa da obtenção dos citratos metálicos, ou seja, a mistura na proporção estequiométrica desejada de cátions metálicos e ácido cítrico. Posteriormente, acrescenta-se o etilenoglicol para que ocorra a polimerização do citrato metálico, originando uma resina polimérica de baixa viscosidade. A resina obtida é depositada em um substrato por meio da técnica de *spin-coating*, e pirolisada em temperatura adequada para eliminação da matéria orgânica e obtenção de um filme fino. Esse processo é repetido até se obter o número de camadas desejadas. Após os filmes são cristalizados para se obter a fase cristalina almejada.

A temperatura inicial determinada para o processo de 70°C é utilizada de acordo com vários trabalhos na literatura [51] [52] [53] [54], devido ao fato de que a temperatura auxilia no processo de solubilização do ácido cítrico e pelo fato de química básica deste processo é a reação de desidratação de um ácido carboxílico para a promoção da formação dos citratos metálicos. [30] [55].

De acordo com Canevarolo 2006 [56], para que reação de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol ocorra é necessário o fornecimento de energia ao sistema, através por exemplo do aumento da temperatura para que um número maior de reações vença a barreira imposta pela energia de ativação da reação. Na literatura [57] [33], a

temperatura utilizada varia entre 90 a 120°C, para que essa reação ocorra e também para a eliminação do excesso de água no sistema.

O aquecimento da resina, a aproximadamente 300°C, provoca a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica). Posteriormente, um tratamento térmico adequado faz-se necessário para a eliminação do material orgânico e a obtenção da fase desejada, tratamento térmico esse determinado pelo óxidos utilizados. [30] [58].

A temperatura de cristalização utilizada foi determinada inicialmente seguindo os trabalhos de Weng e colaboradores, 2004 [11] e Lecomte e colaboradores, 2007 [4] que reportaram a fase cristalina do TeO₂ em filmes finos tratados termicamente à 400°C.

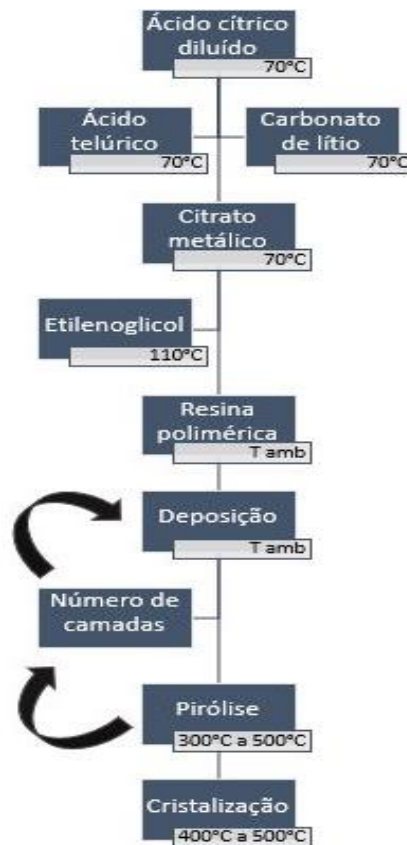


Figura 7 - Fluxograma para a produção de filmes finos de TL pelo método Pechini. Figura adaptada pelo próprio autor

Diferentes variações do método são usadas para se obter o pó ou um filme fino do material desejado. Neste trabalho, foi necessário encontrar as proporções molares

corretas de ácido cítrico, cátions metálicos e viscosidade para se obter uma resina estável e adequada para a deposição e síntese de filmes finos de boa qualidade.

Desta forma, será apresentado a seguir a metodologia utilizada para se determinar esses parâmetros.

Inicialmente, foi adotado a razão molar entre ácido cítrico (AC): cátions metálicos (Me) de 5:1, ou seja, uma grande quantidade de ácido cítrico em relação aos cátions metálicos para garantir a formação dos citratos, primordiais para o método adotado. Entretanto, a medida que camadas eram depositados nos substratos de vidro (*Micro Slides, Corning®*) notou-se o surgimento de defeitos superficiais, bolhas, que davam um aspecto rugoso aos filmes após pirolise e tratamento térmico, como apresentado na Figura 8a.

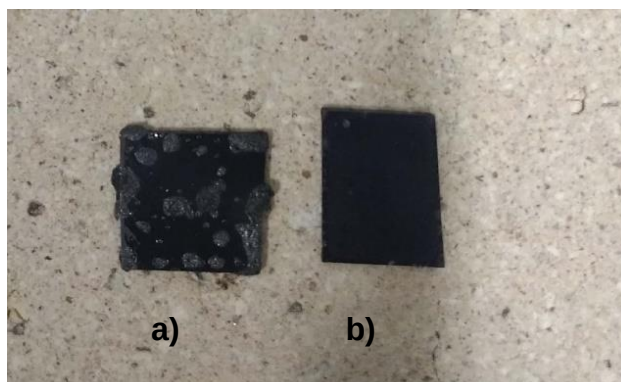


Figura 8 - Filmes finos produzidos com as razões molares (a) 5:1 e (b) 3:1 entre ácido cítrico e cátions metálicos.

A diminuição destes defeitos foi alcançada com a observação relatadas em diversos trabalhos. [33] [59] [60] Os autores concluíram que a diminuição da razão molar AC:Me, ou seja, a diminuição na matéria orgânica, os filmes eram mais homogêneos. Dessa maneira, foi possível minimizar esses defeitos usando a razão molar 3:1, como visualizado na Figura 8b.

Para aumentar a qualidade dos filmes, foi realizado um estudo sistemático controlando a viscosidade da resina. Este estudo permitiu determinar qual a viscosidade adequada para gerar filmes de melhor qualidade, ou seja, mais homogêneos, Figura 9. A viscosidade da resina foi determinada usando um viscosímetro *Brookfield* (modelo LV DVII Pro), com o auxílio de um *spindle* especial para soluções de baixo volume. O resultado desta investigação está resumido na Tabela 1.

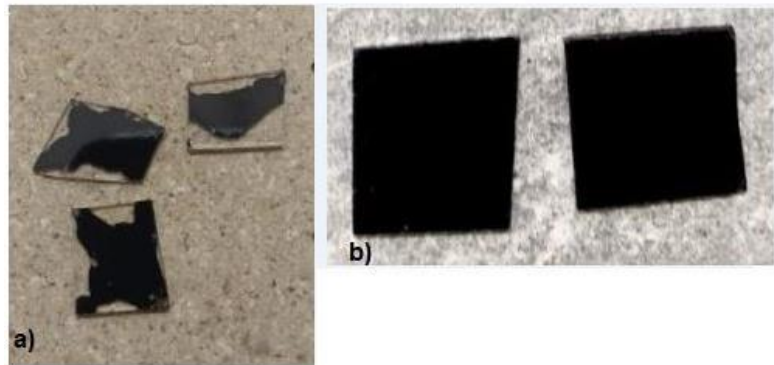


Figura 9 - Filmes preparado com resinas de: (a) alta viscosidade e (b) baixa viscosidade.

Tabela 1 - Parâmetros da viscosidade dinâmica das resinas poliméricas

Resina	Viscosidade dinâmica [cP]	Velocidade [rpm]	Temperatura [°C]
I	364,40	7,00	24,4
II	713,00	3,50	26,6
III	47,83	55,00	26,6
IV	20,13	55,00	24,9
V	21,49	55,00	24,8
VI	22,52	55,00	25,0
VII	21,93	55,00	24,9

As resinas I, II e III foram as primeiras produzidas e, por apresentarem alta viscosidade, foram difíceis de serem depositadas no substrato e produziram filmes de baixa qualidade, Figuras 8a e 9a. Por outro lado, as resinas IV a VII apresentaram viscosidade mais adequadas para o processo de deposição sobre o substrato, o que levou a obter filmes de boa qualidade, ou seja, homogêneos e de espessuras uniformes (Figuras 8b e 9b). Essa viscosidade foi obtida tomando como referência os trabalhos de Costa *et al* ^[61] e Maia *et al* ^[62], que ao final do processo de obtenção da resina, pequenas quantidades de água deionizada eram acrescentadas para a diminuição da viscosidade das resinas.

A resina IV foi utilizada para a deposição em substrato de vidro e a resina VII para a deposição no substrato de Si cristalino de orientação (100).

A preparação da resina polimérica, iniciou-se com a adição em um béquer, de 10 mL de água deionizada e 2,1561 g de ácido cítrico (*Sigma Aldrich*[®], 99,5%) perfazendo um total de aproximadamente 13 mL de solução, sob agitação magnética e temperatura de 70°C. O acréscimo dos cátions metálicos na solução seguiu a razão molar determinada anteriormente de 3:1. Para tanto, 0,6871 g de ácido telúrico (*Sigma Aldrich*[®], 99%) foram inserido na solução até sua total solubilização e, em seguida, adicionou-se 0,0555 g de carbonato de lítio (*Sigma Aldrich*[®], 99,997%). Na adição do carbonato à solução observou-se a liberação de um gás, provavelmente proveniente do CO₂ liberado durante e a reação entre o carbonato e o ácido cítrico. Em seguida, gotas de hidróxido de amônio (*Dinâmica*[®]) foram tituladas para neutralização da solução. A temperatura e a agitação magnética foram mantidas.

O etilenoglicol (*Synth*[®]) foi adicionado à solução na razão molar de 3:2 em relação ao ácido cítrico, ou seja, 0,95 mL foi acrescentado à solução e a temperatura do sistema foi aumentada para 110°C para que ocorresse a polimerização dos citratos e evaporação dos solventes. A solução apresentava um volume de aproximadamente 10 mL.

Após 120 minutos da adição do etileno glicol, a solução estava com um volume de aproximadamente de 6 mL e já foi possível notar o aumento da viscosidade. Desta forma, acrescentou-se 1 mL de água deionizada para ajustar a viscosidade. Decorrido 5 minutos, suspendeu-se o aquecimento e removeu-se o béquer da chapa quente, mantendo em repouso até atingir a temperatura ambiente. No final, obteve-se uma resina de baixa viscosidade, transparente e sem precipitados, adequada para o processo de deposição em substratos de vidros e Si.

3.2 SÍNTESE DOS FILMES FINOS

Antes da deposição da resina sobre o substrato, os mesmos sofreram um processo rigoroso de limpeza, visando eliminar sujeiras superficiais que possam interferir na qualidade final dos filmes.

Para ambos os substratos (vidro e Si), foi adotado o mesmo procedimento de limpeza. Os substratos foram inicialmente fervidos em água com detergente neutro durante 60 minutos à 100°C. A limpeza dos substratos foi realizada com espumas macias e enxutos com álcool isopropílico, e secos através do *spinner*. Por fim, foram inseridos no forno à 400°C por 30 minutos, para eliminação de quaisquer resquícios de água ou álcool. Para o substrato de Si foi necessária uma etapa adicional a esse processo de limpeza que foi o banho em ácido fluorídrico (50% concentrado) por cerca de 30 segundos, para eliminação de óxidos superficiais, antes da realização do processo de limpeza utilizando as espumas.

O processo de deposição ocorreu com a retirada dos substratos do forno e presos ao *spinner* (Chemat Technology®, modelo KW-4A) por vácuo. Em seguida, a resina polimérica foi gotejada no substrato com o auxílio de um capilar. Após a superfície do substrato ser totalmente preenchida, o mesmo foi submetido inicialmente a uma rotação de 1000 rpm por 10 segundos e, na sequência 5000 rpm por 30 segundos. Esse procedimento foi adotado para ambos os substratos.

Ao fim do processo, o filme depositado sobre o substrato de vidro é retirado do *spinner* e levado ao forno tipo mufla EDG1800 para a pirólise (queima da matéria orgânica) à 300°C por 30 minutos. Esse processo foi repetido quatro vezes para aumento de espessura dos filmes. E por fim, submetidos a tratamento térmico na temperatura de 400°C em diferentes intervalos de tempo (0,5; 1; 5; 10 e 24h).

O mesmo procedimento foi adotado para os filmes depositados sobre o substrato de Si. Foram produzidos filmes com pirólise à 500°C com diferentes tempos (0,5; 1 e 2h) e com tratamento térmico à 600°C com dois tempos diferentes (2 e 8h).

É importante destacar que, neste trabalho, iniciamos a busca da rota adequada para a obtenção de filmes finos de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ em substratos de vidro, pelo fato de os mesmos serem de baixo custo comparado com os de Si cristalino.

3.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO PÓ

Os pós do material foram obtidos através da queima da resina em cadinho de porcelana, seguindo o diagrama de aquecimento da Figura 10. Os patamares utilizados para a obtenção dos pós tiveram como principal objetivo evitar um aumento abrupto da temperatura, ou seja, o aquecimento foi conduzido de forma lenta para que a matéria orgânica fosse eliminada aos poucos. Dessa maneira, a resina levada ao forno foi, inicialmente, aquecida até a temperatura de 100°C em uma rampa de 5°C/min com permanência de 30 minutos, em seguida até 200°C seguindo os mesmos parâmetros e, por fim, até 400°C permanecendo por 1h. O pó obtido desse processamento foi então tratado termicamente à 500°C por 2, 4 e 6 horas.

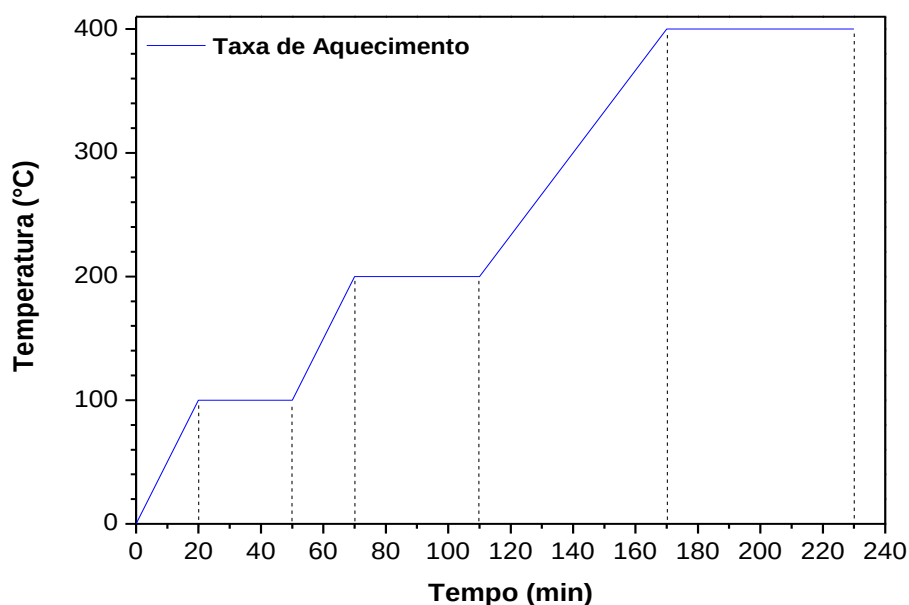


Figura 10 - Curva de aquecimento para obtenção do pó.

O material na forma de pó foi utilizado para investigar o comportamento de nucleação para a determinação dos tempos de pirolises e tratamentos térmicos utilizados na síntese dos filmes.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

As técnicas de caracterizações utilizadas na elaboração desse trabalho foram a Difractometria de Raios-X para a determinação da estrutura cristalina, a Microscopia Eletrônica de Varredura para a análise topográficas da amostra e determinação da espessura dos filmes obtidos; a técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia para identificação dos elementos constituintes dos filmes finos produzidos e, por fim a Espectroscopia Raman para informação estrutural do material obtido.

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os raios-X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, e foram assim denominadas pela sua natureza desconhecida. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética com altas energias e comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos interatômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material, uma fração desse feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. [63].

A difração de raios X é essencialmente uma relação de fases entre duas ou mais ondas, em um fenômeno de espalhamento. Quando um feixe de raio X de um único comprimento de onda incide em um material, os raios são espalhados em todas as direções, a maioria das ondas espalhadas por um átomo é anulada pelas ondas espalhadas por outros átomos. Entretanto, raios X que incidem em certos em ângulos específicos, são reforçados ao invés de anulados, em outras palavras há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos do material. Portanto, considerando uma estrutura cristalina, com átomos arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva. [64]

A formação dos picos de difração em um espectro característico segue a Equação 1, que expressa matematicamente a condição para que ocorra interferência construtiva entre as ondas espalhadas:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Nessa equação, também conhecida como a Lei de Bragg, n é a ordem de difração, θ 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 λ ou o valor de θ durante o experimento. [65]

A Lei de Bragg pode ser demonstrada através da Figura 11

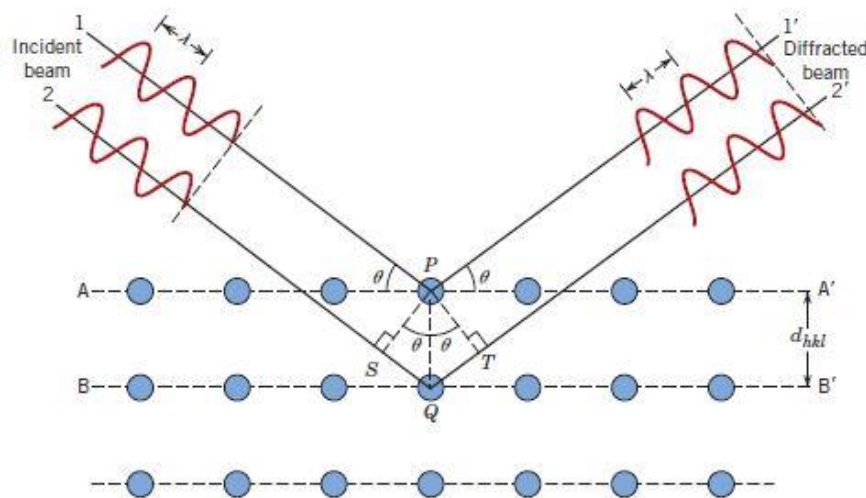


Figura 11 – Ilustração do fenômeno de raios X. [63]

As linhas AA' e BB' representam planos atômicos com espaçamento interplanar constante d . Para que ocorra, a interferência construtiva entre os feixes difratados, é necessário que os feixes incidentes 1 e 2 estejam em fase quando forem difratados (1' e 2'). Essa diferença será a soma dos comprimentos SQ e QT, ou seja:

$$SQ + QT = n\lambda \quad (2)$$

Para se determinar o valor da medida de SQ, toma-se o triângulo PSQ com o ângulo θ no ponto P e o ângulo reto em S, com isso o valor da distância SQ é calculado pelo Teorema de Pitágoras:

$$\sin \theta = \frac{SQ}{d} \quad \text{ou} \quad SQ = d \sin \theta \quad (3)$$

Através da semelhança de triângulos, conclui-se que os triângulos PSQ e PTQ são congruentes, ou seja, os valores dos lados SQ e QT são iguais, portanto, a Equação (2) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

Portanto, toda vez que a lei de Bragg é verificado, tem-se uma interferência construtiva entre as ondas espalhadas e um ponto é detectado, dando origem assim ao difratograma característico da amostra em estudo.

As caracterizações foram realizadas à temperatura ambiente usando um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), do Grupo Ferroelétrico do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. As medidas foram realizadas variando o ângulo 2θ de 20° a 60° e, para as análises qualitativas dos difratogramas obtidos, utilizou-se a base de dados cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é baseada em um espalhamento de luz inelástico por moléculas (efeito Raman). No processo de espalhamento Raman, um fóton interage momentaneamente com uma molécula e é então espalhado em todas as direções. Durante a curta interação com a molécula, o fóton perde ou ganha energia que é então detectada e analisada. ^[66]

Ao incidir uma radiação intensa e monocromática na superfície de uma amostra, essa radiação pode ser espalhada elasticamente, conhecido como

espalhamento *Rayleigh*, ou então ser espalhada inelasticamente, conhecida como espalhamento Raman. O deslocamento para frequências menores que a linha *Rayleigh* é chamado de espalhamento Stokes e o deslocamento para frequências maiores é chamado Anti-Stokes. [66]

A Figura 12 ilustra esquematicamente o mecanismo para o espalhamento Raman. A interação de um fóton, com energia $h\nu_0$, com uma molécula, no estado fundamental (V_0), faz com que a molécula passe momentaneamente para um nível de energia mais elevado e instável. Quando a molécula retorna para o estado fundamental ela pode espalhar um fóton e quando esse fóton possui mesma energia do fóton incidente o espalhamento *Rayleigh* ocorre. Por outro lado, se a molécula passar para um estado vibracional excitado (V_1), a energia do fóton será igual a energia do fóton de excitação menos a diferença entre os níveis de energia fundamental e excitado ($h\nu_0 - e_v$). Como a frequência do fóton espalhado, nesse caso, será menor que a do fóton incidente, tem-se o espalhamento Stokes. Observa-se o espalhamento Anti-Stokes quando a molécula se encontra em um estado excitado (V_1) passa para um nível de energia maior por interação com um fóton incidente e decai para o estado fundamental. Nesse caso a frequência do fóton espalhado será maior do que a do fóton incidente. [67]

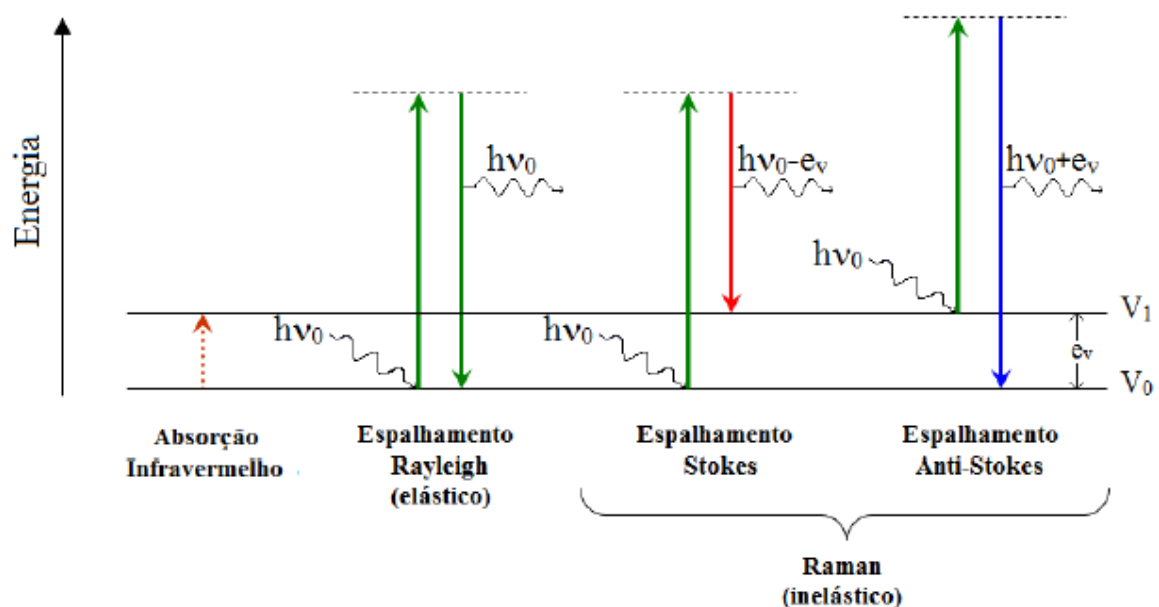


Figura 12 - Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman. [67]

A figura ilustra uma diferença fundamental entre a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman. A absorção no infravermelho envolveria a excitação direta da

molécula do estado V_0 ao estado V_1 por um fóton com exatamente a diferença de energia entre eles. [67]

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas no Microscópio confocal Raman BX51-Voyage™, Microscópio Nikon® Eclipse 80i, no qual é acoplado um laser de excitação em 785 nm e 150 mW de potência, com resolução de $3,0 \text{ cm}^{-1}$ na faixa espectral de 100 a 1000 cm^{-1} do Grupo Ferroelétrico do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural muito versátil e que encontra aplicações em várias áreas do conhecimento, com particular utilização na ciência e engenharia de materiais e nas ciências biológicas.

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons com energias tipicamente de aproximadamente 40 keV, é focalizado na amostra. Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, tanto fótons quanto elétrons são emitidos, coletados e digitalizados ao longo de um padrão de linhas paralelas permitindo formar uma imagem ou para analisar a superfície da amostra. [68]

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos em uma escala de nanômetro (nm) a micrómetro (μm). A versatilidade do MEV decorre da sua capacidade de obter imagens tridimensionais das superfícies de uma ampla gama de materiais. [63]

No MEV, a área a ser examinada ou o micro volume a analisar é irradiado com um feixe de elétrons finamente focado, que pode ser varrido através da superfície da amostra para formar imagens ou pode ser estático para obter uma análise a uma posição. Os tipos de sinais produzidos incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos e outros fótons de várias energias, como pode ser visto na Figura 13. Esses sinais são obtidos a partir de volumes de emissão específicos dentro da amostra e podem ser usados para examinar muitas características da amostra (topografia de superfície, cristalografia, composição, etc.).

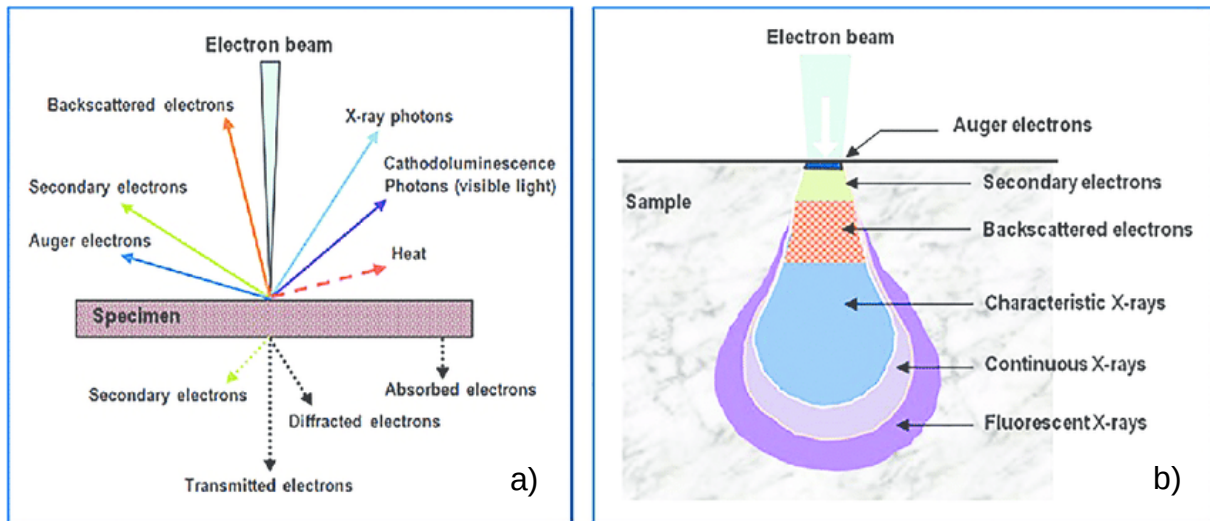


Figura 13 – a) Interação do feixe de elétrons com a amostra. b) Volume de interação e as regiões dos vários sinais que podem ser detectados. ^[70]

Os sinais de imagem de maior interesse são os elétrons secundários e retroespalhados porque estes variam principalmente como resultado das diferenças na topografia superficial. A emissão de elétrons secundários, confinada a um volume muito pequeno próximo da área de impacto do feixe para certas escolhas da energia do feixe, permite a obtenção de imagens em uma resolução que se aproxima do tamanho do feixe de elétrons focado. A aparência tridimensional das imagens é devido à grande profundidade de campo do microscópio eletrônico de varredura, bem como ao efeito de alívio das sombras do contraste de elétrons secundário e retroespalhados. ^[71]

Os sinais emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com os elétrons dos orbitais internos dos átomos do material permitem a identificação dos átomos presente no volume de interação. Esses sinais são conhecidos como raios X característicos e são utilizados na espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para se fazer uma avaliação qualitativa e eventualmente quantitativa da composição da amostra. ^[72]

A EDS trabalha sobre o princípio de que a energia de um fóton está relacionada com a frequência da onda eletromagnética, através da Equação 7.

$$E = h\nu \quad (7)$$

onde h é a constante de *Planck* e ν é a frequência de onda.

Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector quase que simultaneamente e o processo de medida é rápido, permitindo analisar os comprimentos de ondas de modo simultâneo. [73]

A interação de um elétron de alta energia com um átomo, pode resultar na ejeção de um elétron de uma camada atômica interna. Isto deixa o átomo em estado ionizado ou excitado, com uma lacuna nesta camada. A restauração do estado fundamental pode acontecer quando um elétron de uma camada mais externa venha a preencher esta lacuna, mas para isto terá que emitir um quantum (fóton) de energia, como pode ser visualizado na Figura 14. Este fóton possui uma quantidade de energia que é única para cada elemento químico. [74].

A precisão do espectro de *EDS* em um microscópio eletrônico pode ser afetado por diferentes fatores, como as janelas que se encontram na frente do detector, as quais podem absorver as energias mais baixas de raios-X característicos, causando uma diminuição da capacidade de detecção de elementos químicos com números atômicos inferiores a 5, no caso os elementos H, He, Li e Be.

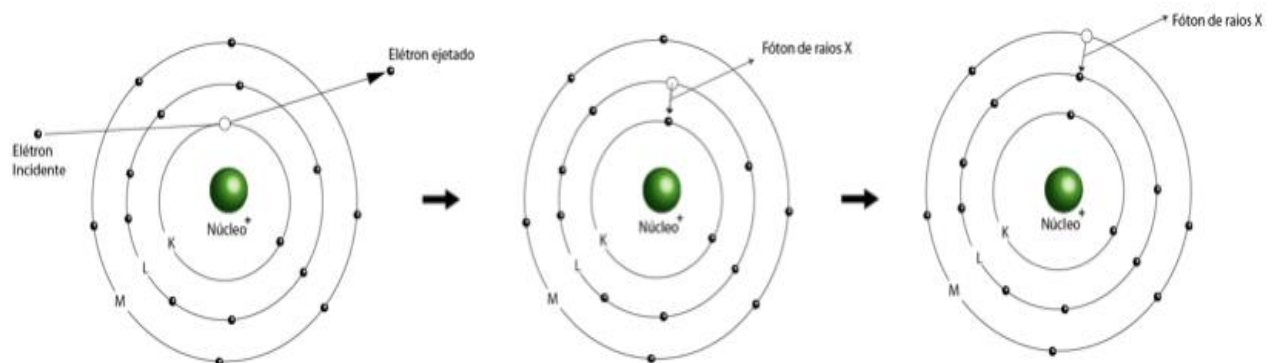


Figura 14 - Emissão de raios-X característicos. [73]

As análises topográficas dos filmes finos foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss® e modelo EVO LS15 localizado no Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira com energia do feixe de elétrons de 20 kV e com a utilização de sinais de elétrons secundários e a determinação dos elementos químicos constituintes dos filmes finos foram determinados pelo detector da marca Oxford Instrument® (modelo INCA x-act) acoplado no Microscópio Eletrônico de Varredura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. FILMES EM SUBSTRATO DE VIDRO

A Figura 15 mostra as imagens, obtidas no MEV usando amplificação de 20 mil vezes das seções transversais dos filmes antes (a) e após (b) tratamento térmico a 400°C/1h. As imagens permitem ver nitidamente o substrato e o filme fino depositado. O filme apresentou, antes do tratamento térmico, uma espessura média de $(3,5 \pm 0,6)$ μm , Figura 15a, a qual foi reduzida para $(2,6 \pm 0,04)$ μm após os tratamentos térmicos, Figura 15b. As imagens mostram ainda que a microestrutura dos filmes é relativamente densa e homogênea.

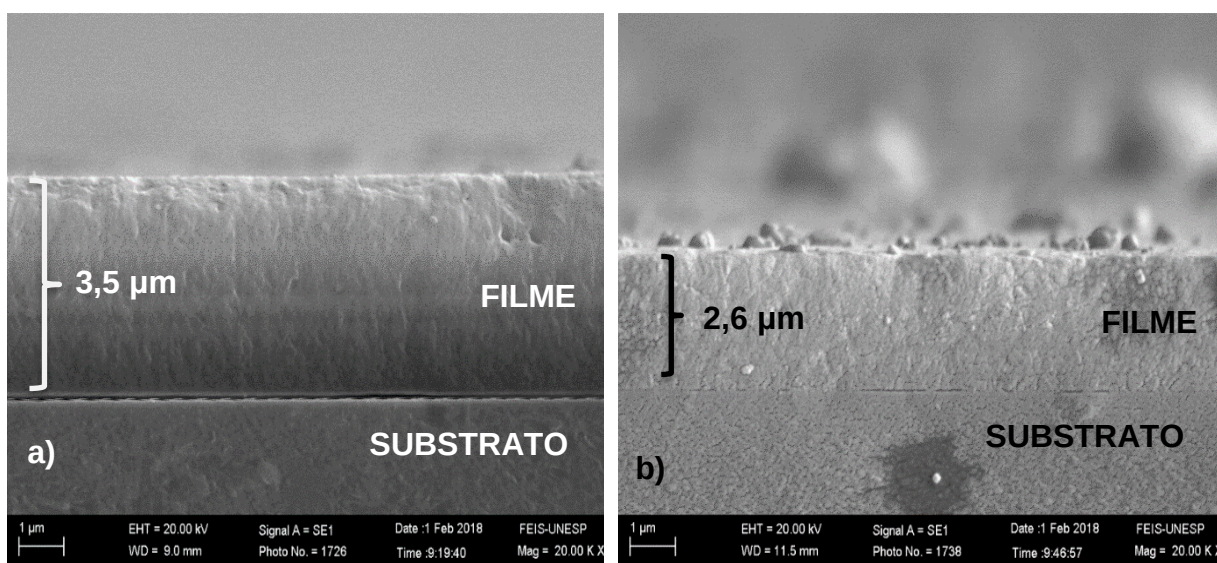


Figura 15 - Imagem da seção transversal dos filmes antes (a) e após (b) os tratamentos térmicos a 400°C/1h com aumentos de 20000x.

A diminuição de espessura, após o tratamento térmico, foi devido à perda de matéria orgânica, ou seja, mesmo a pirólise sendo a etapa responsável pela eliminação da parte orgânica, ela ocorreu de forma parcial, sendo completada com o tratamento térmico.

Além disso, observou-se que a aderência dos filmes à superfície do substrato, apresentou poucas irregularidades, o que comprometeriam a homogeneidade dos filmes produzidos. Essa aderência permitiu o crescimento dos filmes multicamadas,

sem que os mesmos se descolassem do substrato após tratamentos térmicos. O tratamento térmico proporcionou maior aderência do filme ao substrato, tornando difícil a visualização entre a interface substrato – filme, como visualizado na Figura 15b.

A Figura 16 apresenta a superfície do filme tratado termicamente a 400°C/0,5h com aumento de 50.000 vezes. Nota-se que a superfície não apresenta defeitos nem qualquer tipo de impureza ou sujeira que comprometam a integridade e homogeneidade do filme, além de demonstrar a presença de pequenos cristaltos homogeneamente distribuídos ao longo do filme, indicando o processo de cristalização.

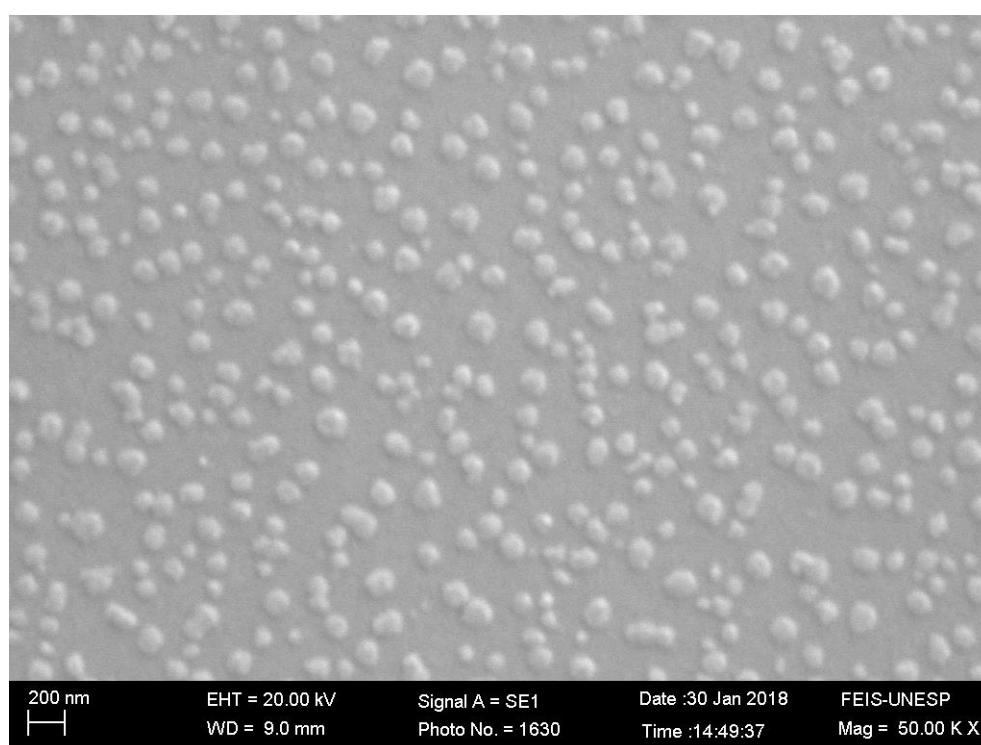


Figura 16 - Topografia do filme fino tratado termicamente à 400°C por 30 minutos com aumento de 50000x.

As análises de espectroscopia por energia dispersivas dos filmes finos revelaram a presença dos elementos telúrio, oxigênio e carbono. A Figura 17 apresenta o comportamento da quantidade destes elementos em função do tempo de tratamento térmico. Os pontos representam a média aritmética das análises em três regiões distintas dos filmes tratados em diferentes temperaturas. Vale destacar que a média não corresponde a estequiometria real pois o lítio por ser um elemento de baixo peso atômico não é detectável na medida de EDS. Desta maneira, o resultado apresentado

na figura representa os elementos constituintes dos filmes que foram detectáveis, sendo eles o telúrio, carbono e oxigênio.

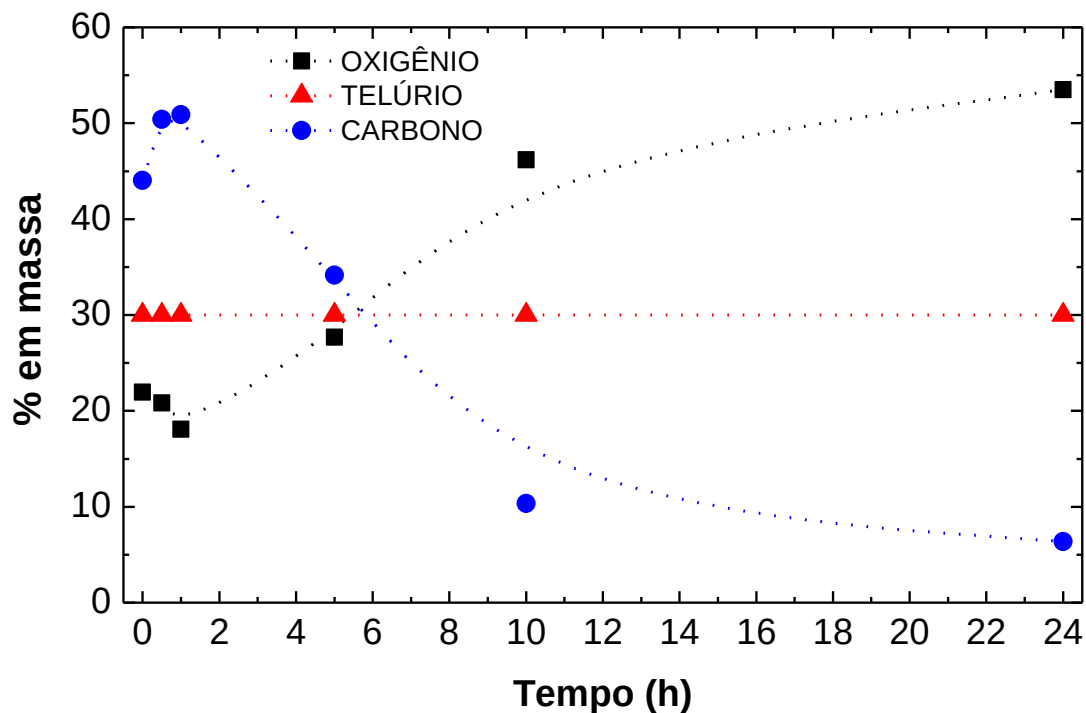


Figura 17 - Comportamento das quantidades de elementos observados nos filmes por EDS.

Como esperado, a quantidade de carbono, proveniente da resina polimérica, sofreu uma queda ao longo do tempo de tratamento devido a evaporação da matéria orgânica, o que corrobora com as medidas de espessura obtidas. Ao mesmo tempo, a quantidade de oxigênio aumentou devido ao processo de oxidação e, consequentemente, o aumento da ligação metal-oxigênio. As quantidades de telúrio não sofreram variação significativa, mantendo-se constantes durante os tratamentos térmicos. Vale observar que o lítio não apareceu nas análises de EDS por ser um elemento de baixo número atômico e, consequentemente, estar abaixo da sensibilidade de detecção do equipamento.

Os filmes cristalizados foram caracterizados por DRX e suas fases cristalinas foram identificadas de acordo com base nos padrões ICSD, Figura 18, obtidos para o material na forma de pó.

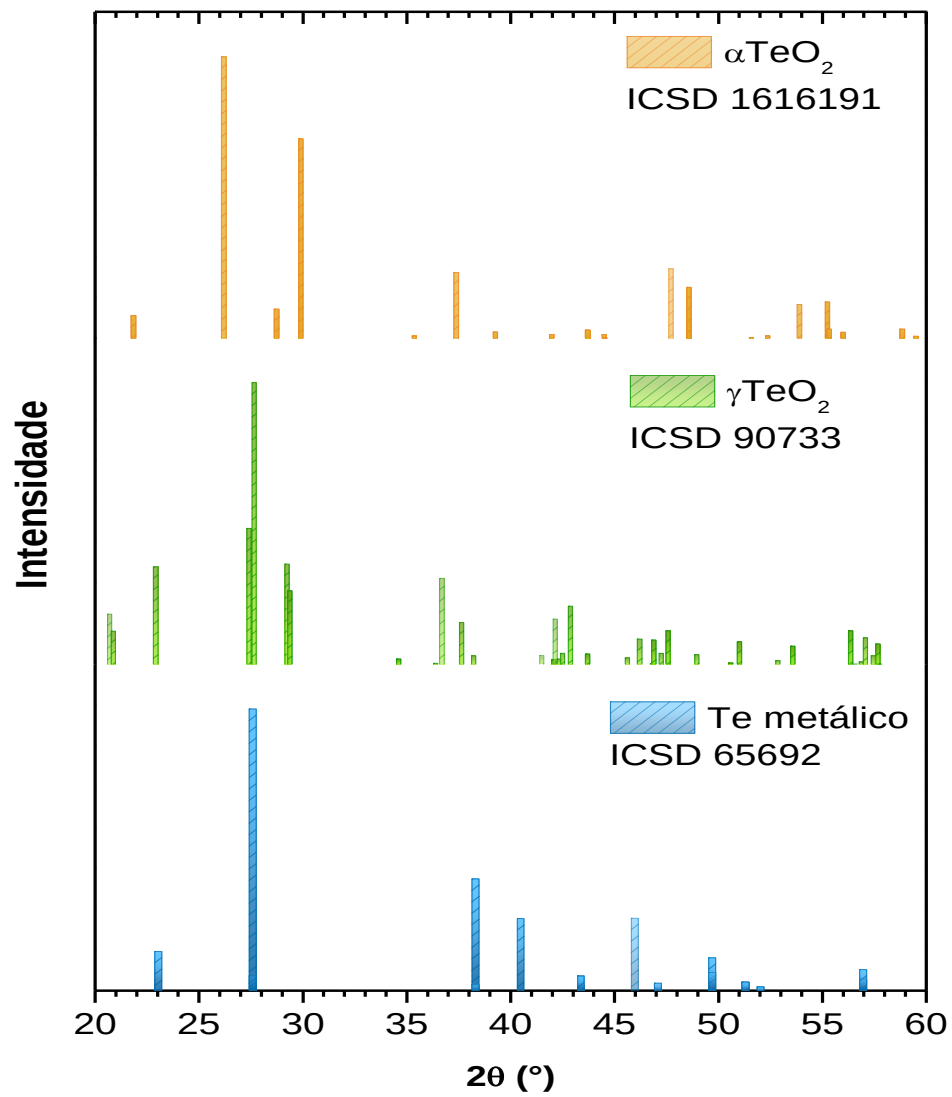


Figura 18 - Padrões de difratogramas das fases cristalinas Te metálico; $\gamma\text{-TeO}_2$ e $\alpha\text{-TeO}_2$ obtidos nas cartas cristalográficas ICSD

A Figura 19 apresenta os difratogramas obtidos da cristalização dos filmes finos em diferentes tempos de tratamento térmico.

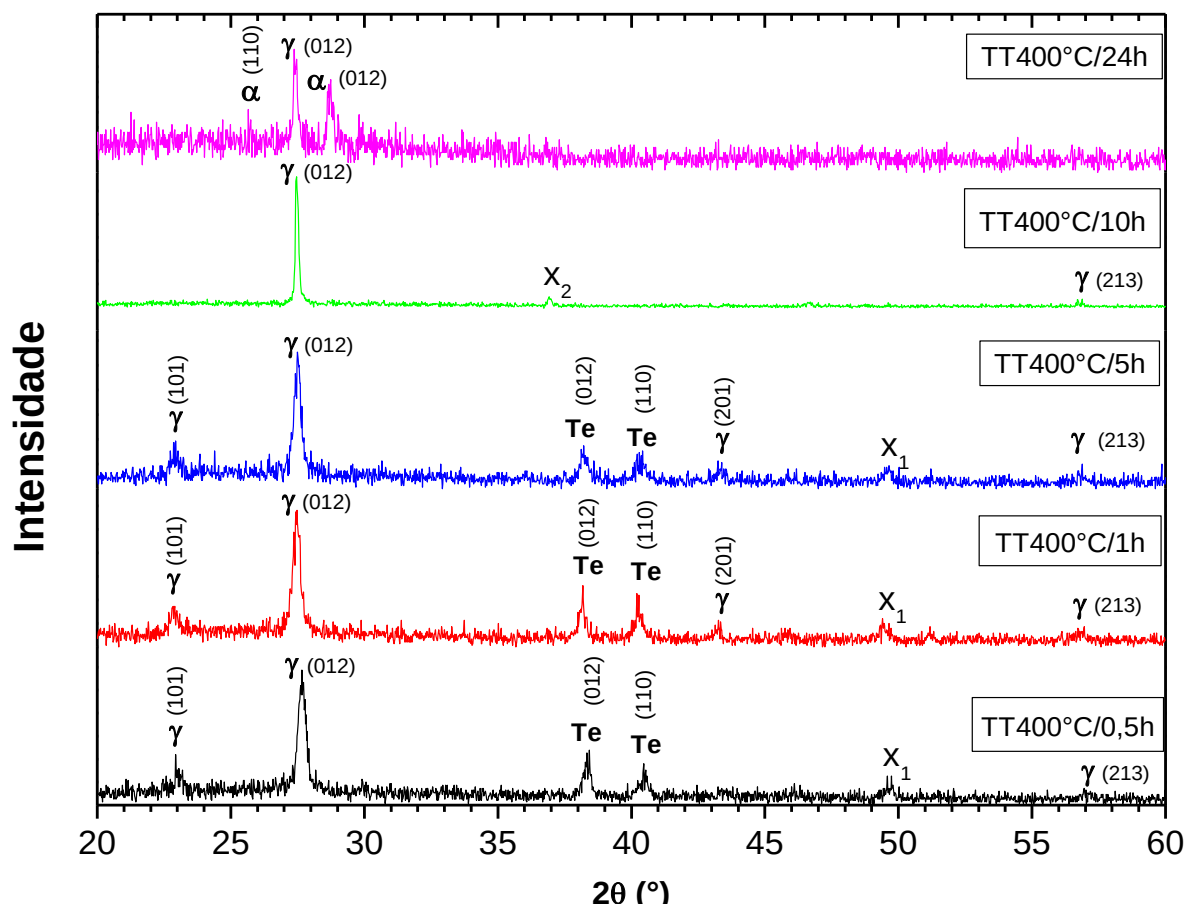


Figura 19 - Difratogramas de raios-X dos filmes finos cristalizados à 400°C por diferentes tempos apresentando a fase metaestável TeO_2 representado pelo símbolo (γ), telúrio na forma metálica (α), fase não identificada (x) e a fase estável (α).

O filme inicialmente tratado por 400°C/0,5h apresentou a coexistência das fases γ - TeO_2 e Te metálico. A fase gama (ortorrômbica) foi identificada nos ângulos (planos) 22,94° (101), 27,65° (012) e 56,88° (213); já a fase metálica, nos ângulos (planos) 38,35° (012) e 40,46° (110). Nos tempos de tratamento de 1h e 5h, as duas fases ainda coexistiam, porém, um novo pico referente à fase γ - TeO_2 foi identificado no ângulo (plano) 43,25° (201).

Nota-se também a presença de duas fases não identificadas, que no caso desse trabalho foram denominadas de X_1 e X_2 , a fase X_1 ocorreu nos filmes tratados nos tempos de 0,5, 1 e 5h; já a fase X_2 foi notado com o tempo de 10h de tratamento.

A simultaneidade das fases encontradas foi relatada anteriormente em vários estudos de síntese de filmes finos pelo método Sol-Gel. [4] [75] [12] [2] Os estudos demonstraram que, em temperaturas e/ou tempos de tratamentos térmicos baixos, os filmes inicialmente se cristalizam na fase metálica do telúrio e que, com o aumento do tempo e/ou temperatura dos tratamentos térmicos, ocorre a oxidação dessa fase dando origem as fases polimorfas do TeO_2 , no caso desse trabalho, a fase gama.

Portanto, a formação do Te cristalino ocorreu em tempos baixos de tratamento térmico (0,5h), com subsequente cristalização da fase metaestável do TeO_2 em tempos maiores de tratamento térmico (10h), inferindo que os cristais de TeO_2 se formam a partir da oxidação dos domínios metálicos do telúrio.

Para o tratamento térmico realizado a 400°C por 10h, o filme apresentou apenas um pico intenso e bem definido, que coincide com o pico da fase $\gamma\text{-TeO}_2$, correspondente ao plano (012), o que caracteriza que o telúrio na forma metálica foi oxidado por completo e esse tempo de tratamento o transformou na fase metaestável.

Quando o filme foi tratado por 24h à 400°C , observou-se o surgimento de uma nova fase, identificada como a fase $\alpha\text{-TeO}_2$, e a diminuição do pico (012) da fase $\gamma\text{-TeO}_2$. Os picos correspondentes a fase $\alpha\text{-TeO}_2$ foram localizados nos ângulos $25,67^\circ$ e $28,73^\circ$, associados aos planos cristalográficos (110) e (012), respectivamente. A presença ainda da fase $\gamma\text{-TeO}_2$ indica que o tempo utilizado não foi o suficiente para a transformação da fase metaestável em fase estável, corroborando com estudos anteriores. [76] [4]

Um novo conjunto de filmes finos foram preparados para observar a transição completa da fase γ - para $\alpha\text{-TeO}_2$. Assim, foram preparados filmes com os seguintes tempos de tratamento térmico: 1, 5, 7, 10, 13, 16, 21, 24, 30 e 36 horas, mantendo-se a temperatura em 400°C .

Após análises dos dados de DRX constatou-se um comportamento diferente daquele observado no conjunto de filmes da Figura 19. Por exemplo, nesse primeiro conjunto da Figura 19, a fase gama foi observada com 10 h de tratamento. No novo conjunto de filmes preparados, só foi possível observá-la com 16 h de tratamento térmico. Isto quer dizer que não conseguimos reproduzir as mesmas condições de tratamento na amostra de um conjunto para outro.

Assim, não foi possível reproduzir o mesmo comportamento das transformações de fases com essas variações de tempos de tratamento térmico. Desta forma, com objetivo de avançar na pesquisa proposta, optou-se em investigar as

transformações de fases em filmes depositados em substratos de Si cristalino. Porém, para melhor identificar a temperatura de pirólise para eliminação completa do material orgânico no filme fino e até mesmo indicar o comportamento dessa mudança de fases, realizou-se um estudo de cristalização dos pós obtidos da queima da resina polimérica.

5.2. CRISTALIZAÇÃO DO PÓ DA RESINA

O tratamento térmico a 400°C não foi o suficiente para eliminação completa do material orgânico. O pó apresentou coloração escura e o espectro Raman obtido apresentou o padrão característico de material orgânico. Por outro lado, quando tratados à 500°C, os pós apresentaram coloração branca e as análises de Raman identificaram a coexistência das fases α - e γ -TeO₂, Figura 20.

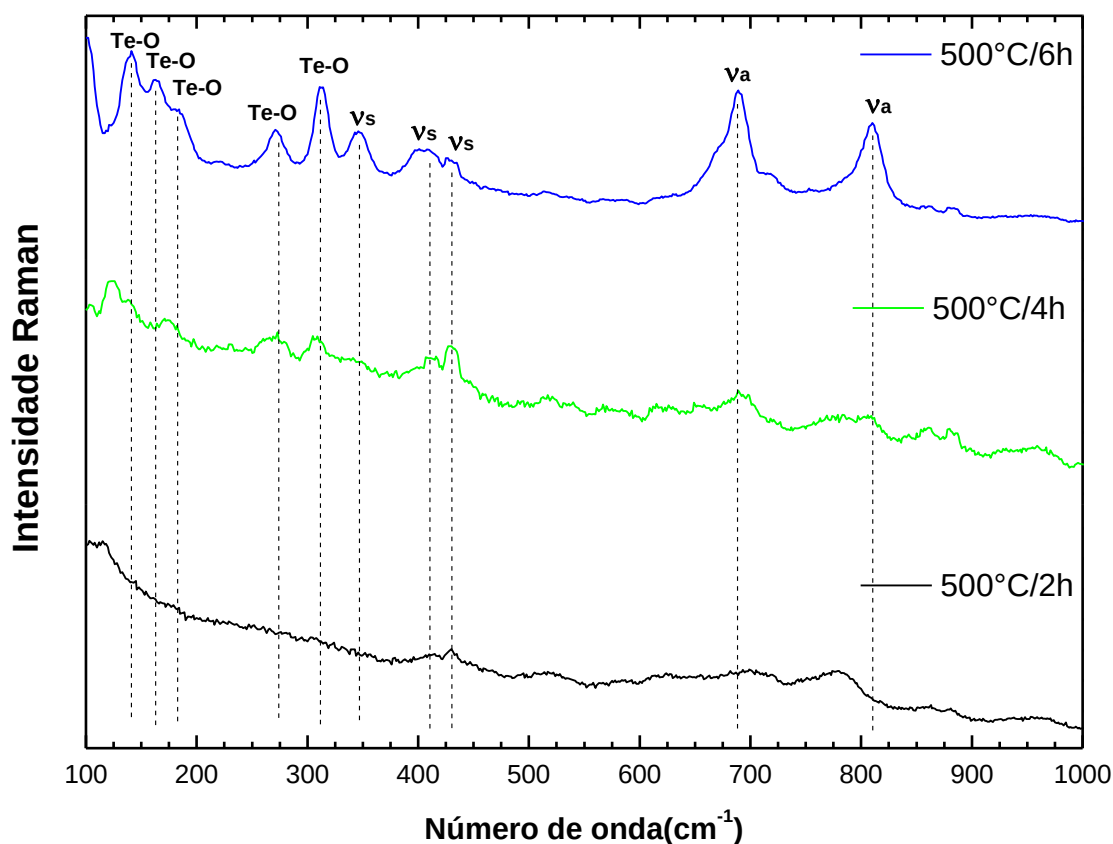


Figura 20 - Espectro Raman dos pós tratados à 500°C em diferentes tempos, apresentando os modos de vibração das fases α - e γ -TeO₂.

Os espectros Raman obtidos dos pós tratados à 500°C por 2, 4 e 6h, mostram uma evolução das fases γ -TeO₂ e α -TeO₂. No tratamento térmico de 2h prevaleceu o crescimento da fase gama e o de 6h a fase alfa. O espectro Raman obtido do pó com tratamento de 6h mostra picos melhores definidos de ambas as fases.

A Tabela 2 apresenta os picos identificados experimentalmente no Raman, os picos teóricos das fases cristalinas e os modos de vibração associados ^[49].

Tabela 2 - Frequências experimentais obtidas dos pós com suas respectivas frequências teóricas e seus modos de vibração.

Experimental ω [cm ⁻¹]	α -TeO ₂ ω [cm ⁻¹] ^[49]	Vibração	γ -TeO ₂ ω [cm ⁻¹] ^[47]	Vibração
123	124	Te-O _{eq}	122	Te-O _{ax}
140	143	Te-O _{eq}	142	Te-O _{ax}
173	175	Te-O _{eq}		
220	214	Te-O _{eq}		
270	272	Te-O _{eq}		
310			311	Te-O _{ax}
346	347	$\nu_s - (\text{Te-O-Te})$		
405	406	$\nu_s - (\text{Te-O-Te})$		
430			430	$\nu_s - (\text{Te-O-Te})$
535	537	$\nu_a - (\text{Te-O-Te})$		
620			622	$\nu_s - (\text{Te-O-Te})$
692			699	$\nu_a - (\text{Te-O-Te})$
780	726	$\nu_s - (\text{Te-O-Te})$		
810			806	$\nu_a - (\text{Te-O-Te})$

No caso do α -TeO₂, os modos de vibrações de torção do grupo Te-O_{eq} foram identificados em número de ondas abaixo de 300 cm⁻¹. ^[77] Os picos identificados em 346, 405 e 780 cm⁻¹ são atribuídos as vibrações *stretching* simétricas (ν_s) e ao pico localizado em 535 cm⁻¹ a vibração *stretching* assimétrica (ν_a). ^{[78] [49]}

A fase γ -TeO₂ apresenta modos de vibração de translação e rotação em valores de número de ondas abaixo de 400 cm⁻¹. As vibrações *stretching* simétricas (ν_s) são identificadas em 430 e 620 cm⁻¹ e as vibrações *stretching* assimétrica (ν_a) em 692 e 810 cm⁻¹. [47]

A Figura 21 apresenta o difratograma obtido do pó tratado termicamente a 500°C por 2 horas. Nestas condições de tratamento, foi possível observar a coexistência das fases alfa e gama, além da presença do telúrio na forma metálica. Dessa maneira, considerando os resultados Raman e de DRX, estabeleceu-se como ponto de partida na preparação dos filmes em substrato de Si estas condições de temperatura e de tempo para a pirólise dos filmes.

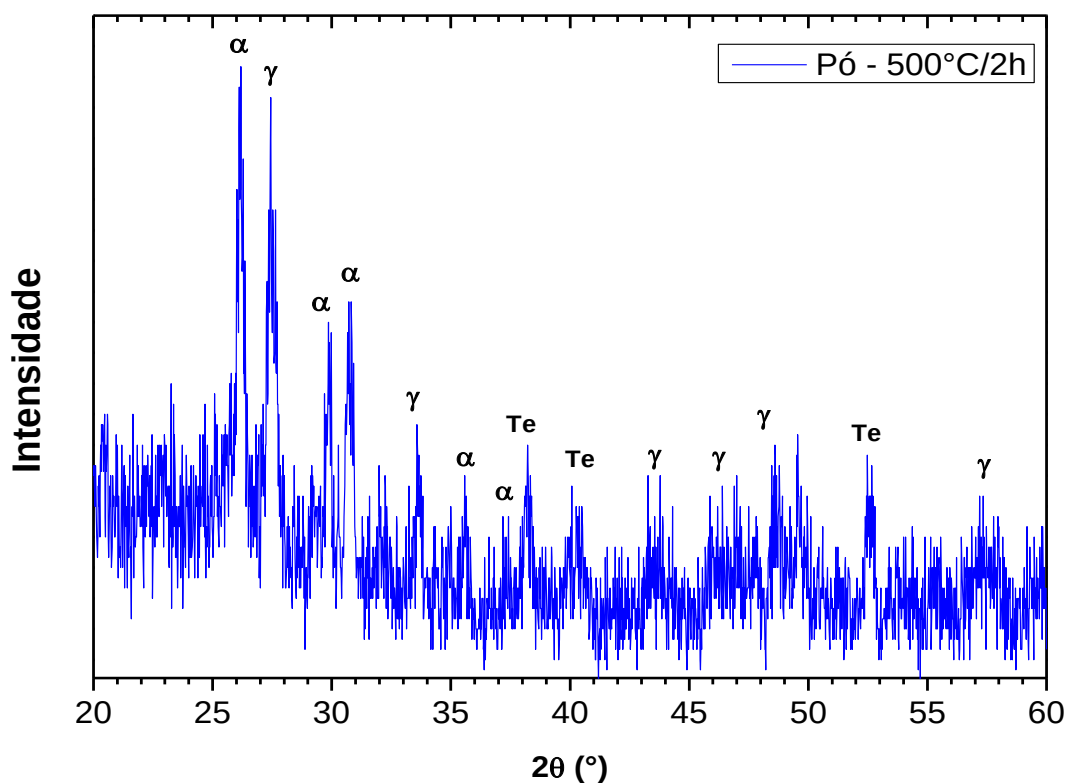


Figura 21 - Difratograma de raios X do pó tratado termicamente à 500°C por 2h.

5.3. FILMES EM SUBSTRATO DE Si (100)

Tomando como base os resultados obtidos com as análises do pó, os filmes foram depositados sobre o substrato de silício cristalino com orientação (100) com pirólise a 500°C por 0,5h; 1h e 2h e com tratamento térmico em 600°C por 2h e 8h, dos filmes pirolisados por 2h, para avaliação da cristalização dos mesmos.

As imagens de espessura obtidas do corte transversal dos filmes com aumentos de 40000 vezes no MEV mostraram a variação entre as espessuras obtidas entre as pirólises e o tratamento térmico por 2h, como visualizado na Figura 21.

O filme pirolisados à 500°C por 0,5h apresentou uma espessura média de (710 ± 80) nm ao longo da espessura medida, Figura 22a, que foi reduzida para (150 ± 10) nm com o aumento do tempo de pirólise para 2h, Figura 22b e para (140 ± 10) nm após tratamento térmico, Figura 22c.

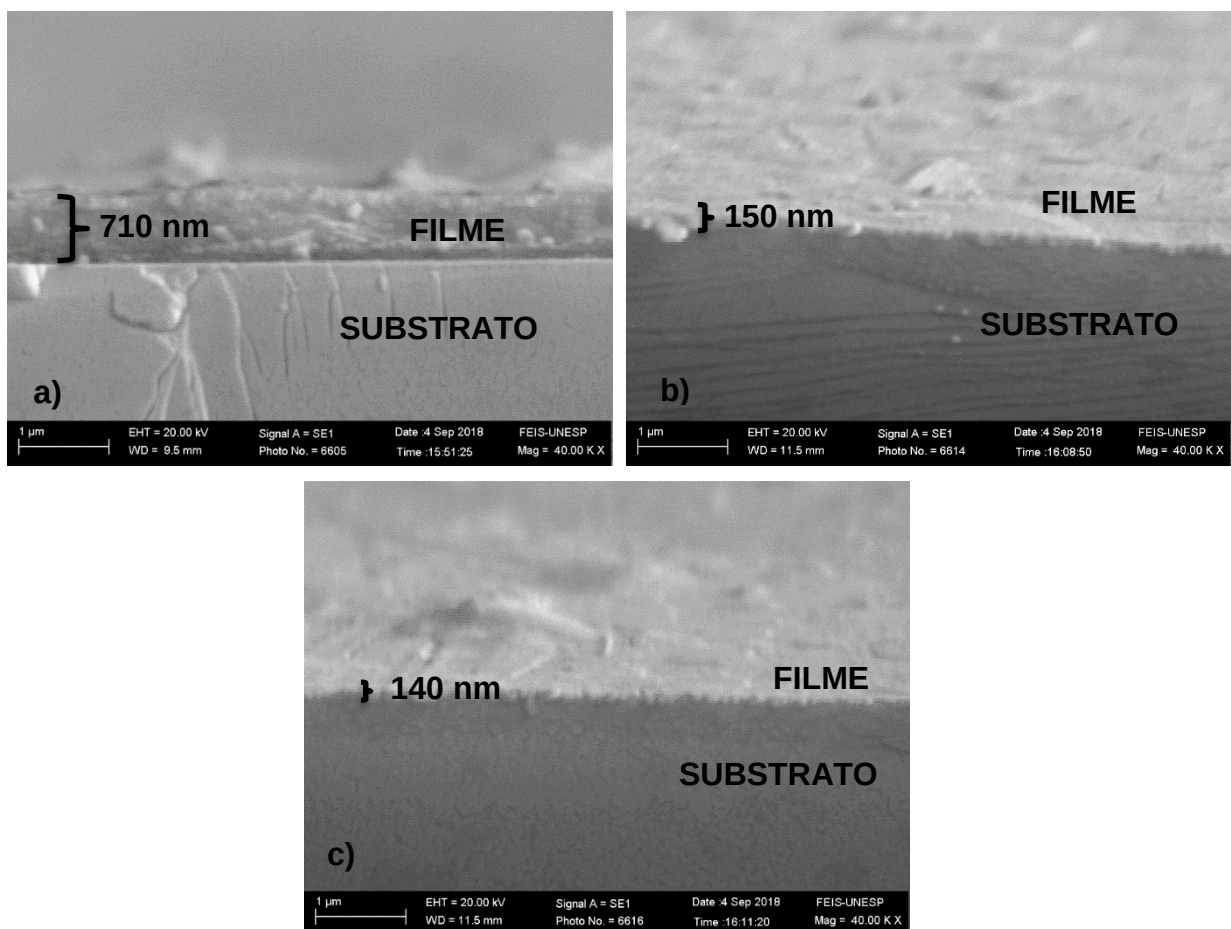


Figura 22 - Imagem da seção transversal dos filmes pirolisados à 500°C/0,5h(a), pirolisados à 500°C/2h(b) e tratados termicamente à 600°C/2h(c) com aumentos de 40000x.

A pirolise por 2h reduziu consideravelmente a espessura do filme, pois com o aumento da temperatura, maiores quantidades de matéria orgânica são eliminadas. Quando comparado com o tratamento térmico, Figura 22c, a espessura manteve-se praticamente inalterada, indicando que a etapa de pirolise foi suficiente para a completa eliminação da parte orgânica.

Além disso, na diminuição de espessura, há a contribuição da transformação de fases, pois a fase metaestável, obtida em temperaturas iniciais de pirolise apresenta volume maior ($182,76 \text{ \AA}^3$)^[47] que a fase estável ($176,32 \text{ \AA}^3$)^[79], obtida após tratamento térmico.

A imagem da topografia do filme pirolisado a $500^\circ\text{C}/0,5\text{h}$, Figura 23, com aumento de 5000 vezes, nota-se na imagem a presença de pequenos cristaltos recobrendo toda extensão do filme, dando origem ao aspecto rugoso do mesmo, porém homogêneo.

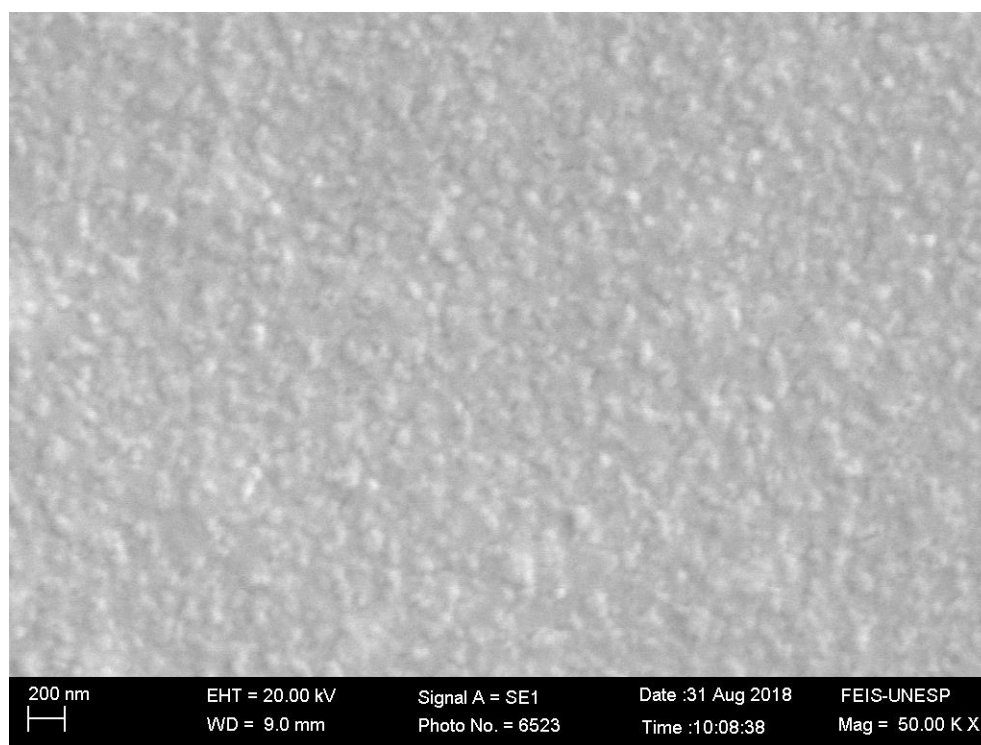


Figura 23 - Topografia do filme fino pirolisado à 500°C por 0,5h com aumento de 50000x.

A Figura 24 apresenta os espectros Raman obtidos dos filmes não tratados termicamente. Os modos de frequência localizados em 120 cm^{-1} e 140 cm^{-1} podem ser atribuídos tanto às vibrações de rotação e translação das ligações Te-O_{ax} da fase γ -

TeO₂ quanto às ligações Te-O_{eq} no interior das pontes Te-O-Te da fase α -TeO₂. [47] [49] Além disso, o modo localizado em torno de 140 cm⁻¹ pode também ser atribuído a ligação Te-Te em ambiente amorfo. [80] O padrão observado acima de 300 cm⁻¹, como se fosse um padrão de interferência, é associado a presença de matéria orgânica.

Observa-se que na Tabela 2, a diferença das frequências dessas duas vibrações de torção entre as fases α - e γ -TeO₂ é de 2 cm⁻¹. Assim não é possível pelo o espectro Raman diferenciar as fases presentes no tratamento térmico conduzidos em 1h e 2h.

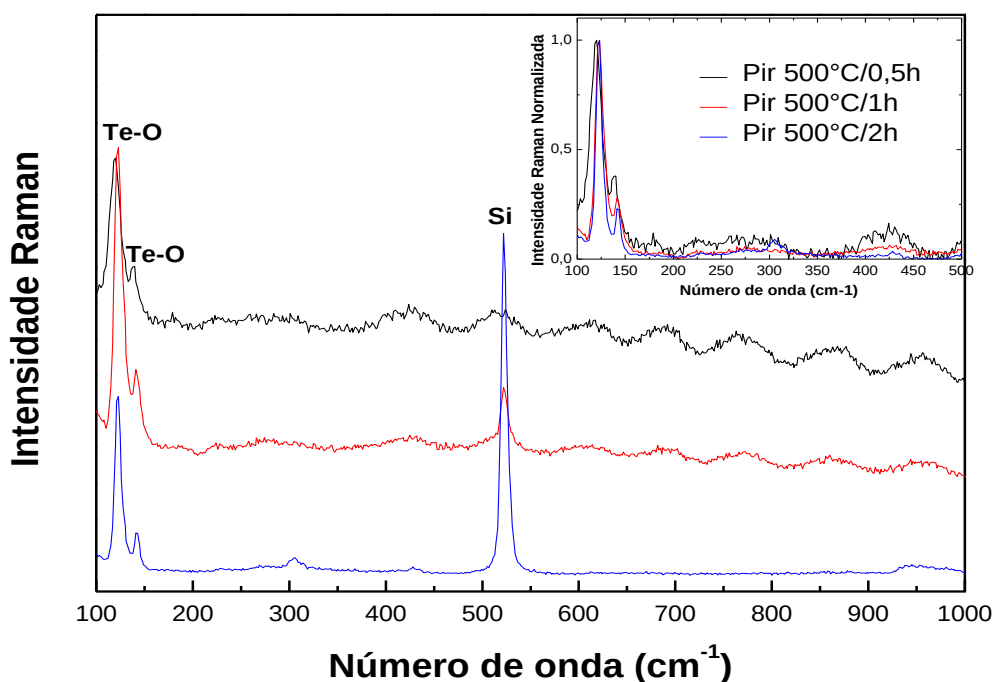


Figura 24 - Intensidades Raman normalizadas e *inset*: Intensidades Raman relativas dos filmes pirolisados a 500°C em diferentes tempos. A fase cristalina associada está representada por (Te-O) e o substrato por (Si).

Considerando essas atribuições, e analisando o *inset* da Figura 24 sugere-se que o aumento do tempo de pirólise favorece a eliminação de matéria orgânica, o processo de cristalização e a transformação de fase γ -TeO₂ para α -TeO₂, pois foi observada, respectivamente, a diminuição do padrão localizado acima de 300 cm⁻¹, o estreitamento da banda localizada em 120 cm⁻¹ e o aumento da razão da intensidade entre os picos 120 e 140 cm⁻¹ (I_{120}/I_{140}).

Além disso, a Figura 24 mostra a presença de um pico localizado em 525 cm⁻¹, atribuído à vibração *stretching* da ligação Si-Si [81], que aumentou com tempo de pirólise, indicando a diminuição da espessura do filme. No tempo de 2h de pirólise, a diminuição de espessura (eliminação da matéria orgânica) provocou o aumento do pico

do Si localizado em 525 cm^{-1} e o aparecimento de novas bandas vibracionais associados a ele (315 e 432 cm^{-1}). A linha base plana observada no espectro é um indicativo que a matéria orgânica foi eliminada quase completamente do filme.

Os dados de difração de raios X obtidos na Figura 25, contribuíram para complementar as análises dos espectros Raman no que diz respeito ao processo de cristalização.

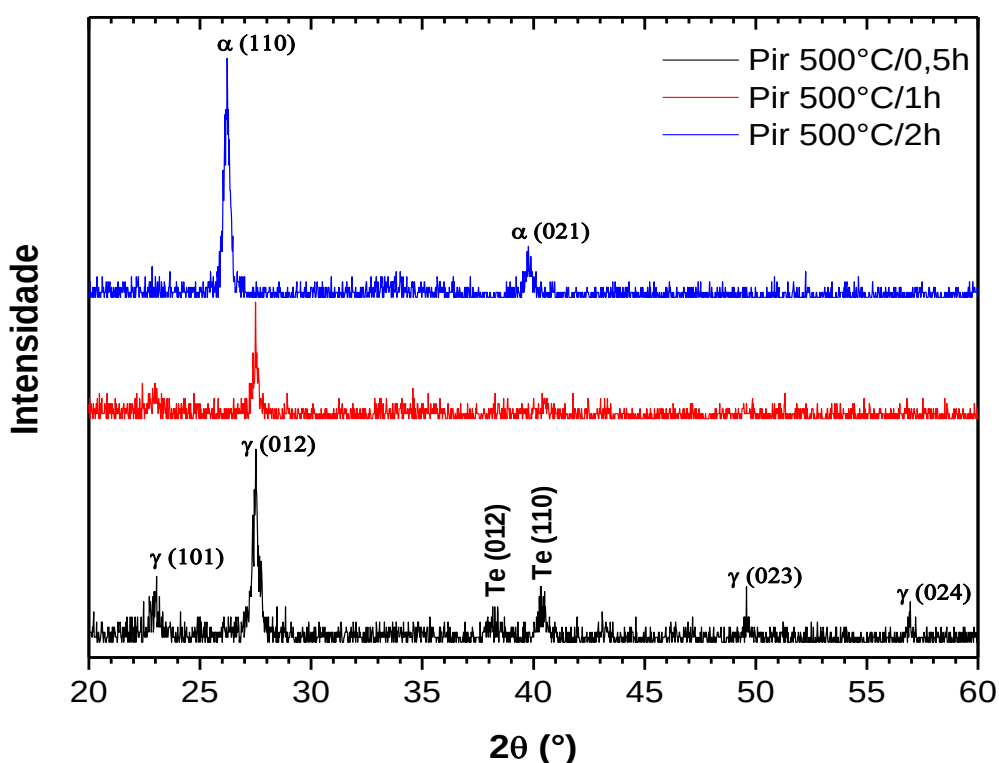


Figura 25 - Difratogramas de raios X dos filmes finos pirolisados à 500°C apresentando a fase metaestável do TeO₂ (γ), telúrio na forma metálica (o) e a fase estável (α).

O filme pirolisado à 500°C por 0,5h apresentou a coexistência da fase metaestável γ -TeO₂, localizada nos ângulos (planos) $22,94^\circ$ (101), $27,65^\circ$ (012), $49,55^\circ$ (023) e $56,92^\circ$ (024), e o telúrio na forma metálica em $38,35^\circ$ (012) e $40,46^\circ$ (110). A presença do Te na forma metálica é justificada pela presença da matéria orgânica, pois o mesmo encontra-se ligado na rede polimérica da resina antes de ser oxidado e transformado em TeO₂.

No difratograma do filme obtido com o tempo de pirólise de 1h, notou-se a eliminação dos picos associados a fase metálica do telúrio, indicando incompleta oxidação do telúrio, uma vez que os dados Raman indicam ainda a presença de material orgânico. Observou-se ainda uma indicação de mudança de fase do TeO₂ (γ

→ α) em função da diminuição da intensidade desses picos quando comparados a pirólise em 500°C por 0,5h.

O tempo de pirólise de 2h favoreceu a cristalização da fase α -TeO₂ nos ângulos (planos) 26,23° (110) e 39,79° (021), ou seja, as condições de temperatura e tempo foram adequadas para a transformação da fase metaestável γ -TeO₂ para a fase estável α -TeO₂.

Os resultados de difração de raios X estão de acordo com a análise dos espectros Raman no que diz respeito à eliminação de matéria orgânica e aos processos de cristalização e transformação de fases ($\gamma \rightarrow \alpha$).

Os tratamentos térmicos à 600°C por 2 e 8h, Figura 26, não promoveram qualquer alteração significativa nas intensidades dos picos da fase α -TeO₂, indicando que as condições de temperatura e tempo usados na pirólise foram adequadas para o crescimento completo da fase, sendo desnecessário o tratamento térmico.

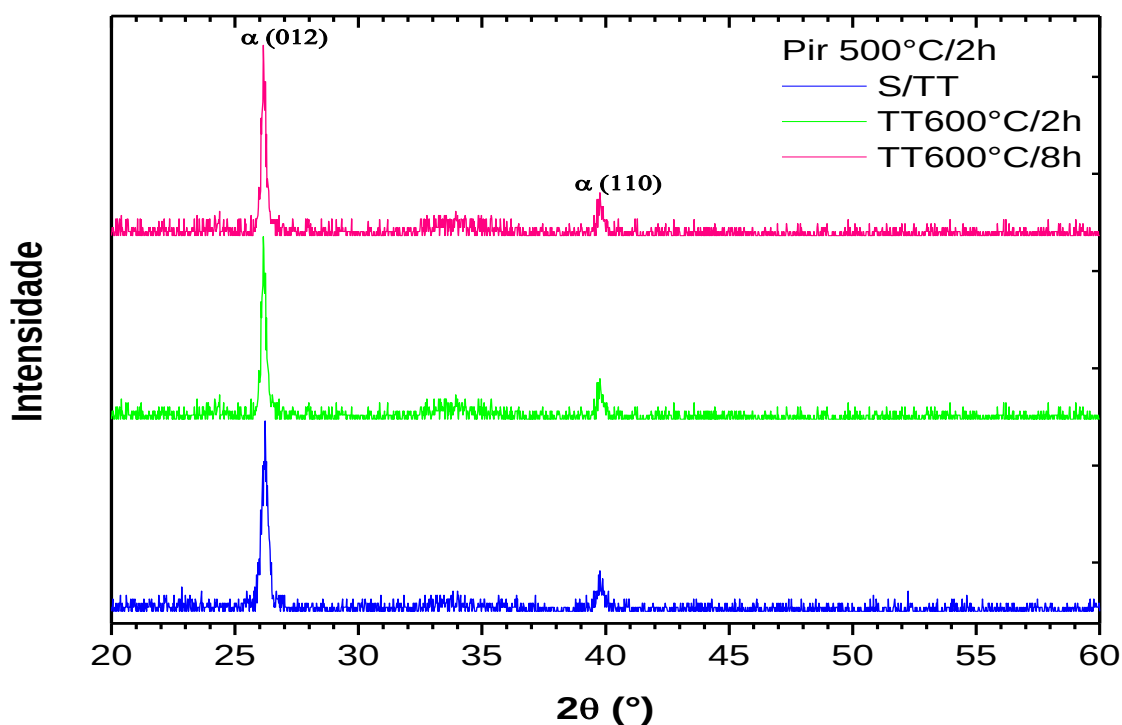


Figura 26 - Difratomogramas de raios X dos filmes finos tratados termicamente à 600°C por diferentes tempos apresentando a fase estável do TeO₂ (α).

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal objetivo encontrar uma rota química, baseada no método Pechini, para obtenção de filmes finos de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$. Para tanto, foi necessário realizar estudo cuidadoso dos parâmetros de síntese, como ajuste de viscosidade e razão molar entre ácido cítrico e cátions metálicos. Esses ajustes produziram resinas estáveis que após deposição em substrato, Si (100) e vidro, formaram filmes finos homogêneos, livres de defeitos superficiais com espessura de micro a nanômetros.

A transformação de fase γ para $\alpha\text{-TeO}_2$ nos filmes preparados sob substratos de vidro, com pirolise a 300°C por 0,5h, só foi possível de ser observadas após tratamento térmico a 400°C em diferentes tempos. Com 10h de tratamento foi observada a fase γ livre da presença de qualquer outra fase e, com 24h, foi observada a formação da fase α em coexistência com fase $\gamma\text{-TeO}_2$. No entanto, o tempo utilizado não foi suficiente para transformação total da fase γ - em $\alpha\text{-TeO}_2$.

O estudo da cinética de transformação de fases do pó oriundo da queima da resina polimérica, serviu de base para a determinação da temperatura de pirolise utilizada para as deposições em substrato de silício.

Os filmes finos depositados em substrato de silício foram pirolisados a 500°C e tratados termicamente a 600°C em diferentes tempos. Comprovou-se que a pirólise à 500°C por 2h foi suficiente para eliminar completamente a matéria orgânica e cristalizar a fase estável do material ($\alpha\text{-TeO}_2$), não necessitando de posterior tratamento térmico. Além disso, os resultados dos filmes depositados em substratos de silício mostraram-se reprodutíveis, ao contrário dos depositados em substratos de vidro.

Portanto, o método Pechini provou-se viável para a obtenção de filmes finos de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ cristalinos depositados sobre substratos de silício (100).

REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, F. B. et al. Characterization of Nd³⁺ doped Tellurite Glasses with Low OH Content. **Materials Research**, São Carlos, v. 18, p. 2-7, December 2015.
- [2] HAYAKAWA, T. et al. Optical Properties of TeO₂-TiO₂ thin films doped with Eu³⁺ ions fabricated by sol-gel processing. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 47, n. 4, p. 381-386, March 2012.
- [3] KONG, H.; YEO, J. B.; LEE, H. Y. A Study on the Properties of Tellurium-oxide Thin Films Based on the Variable Sputtering Gas Ratio. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 66, n. 11, p. 1744-1749, 2015.
- [4] LECOMTE, A. et al. Sol–gel processing of TeO₂ thin films from citric acid stabilised tellurium isopropoxide precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1151-1158, June 2007.
- [5] IKEDA, H. . F. S.; KAJIWARA, T. Preparations and Characterization of BaO-TeO₂ thin films Obtained from Tellurium (VI) alkoxide by Sol-Gel Method. **Journal of American Ceramic Society**, v. 92, n. 11, p. 2619-2622, 2009.
- [6] MUNOZ-MARTIN, D. et al. Structural and optical properties of tellurite thin film glasses deposited by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 1, p. 131-137, October 2011.
- [7] DEWAN, N.; SREENIVAS, K.; GUPTA, V. Comparative study on TeO₂ and TeO₃ thin film for y-ray sensor application. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 147, p. 115-120, April 2008.
- [8] SICILIANO, T. et al. Room temperature NO₂ sensing properties of reactively sputtered TeO₂ thin films. **Sensors and Actuators B**, v. 137, p. 644-648, 2009.
- [9] KOWALIK, R. et al. Analysis od tellurium thin films electrodeposition from citric acid bath. **Applied Surface Science**, v. 388, p. 817-824, December 2016.
- [10] PAL, M.; HIROTA, K.; SAKATA, H. Electrical and optical properties of as-deposited V₂O₅ –TeO₂ amorphous films and their annealing effect. **Physiscs Status Solidi A**, v. 196, n. 2, p. 396-404, 2003.
- [11] WENG, L. et al. Achieving controllable sol-gel processing of tellurite glasses through the use of Te(VI) precursors. **Materials Science an dEngineering B**, v. 107, p. 89-93, 2004.

- [12] COSTE, S. et al. Sol-gel synthesis of TeO₂-based materials using citric acid as hydrolysis modifier. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 41, p. 79-86, 2007.
- [13] SICILIANO, T. et al. Effect of thermal annealing time on optical and structural properties of TeO₂ thin films. **Vacuum**, v. 84, n. 7, p. 935-939, March 2010.
- [14] BONTEMPO, L. **Caracterização elétrica de filmes finos de telureto com nanopartículas de ouro depositada pela técnica de sputtering**. Universidade de São Paulo - Escola Politécnica da USP. São Paulo, p. 95. 2012.
- [15] ALVES, O. L.; RONCONI, C. M.; GALEMBECK, A. Decomposição de Precursores Metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 69-77, 2002.
- [16] ACQUA, N. D. **Preparação e caracterização de filmes nanoestruturados suportados em membranas de celulose contendo nanopartículas de Au e TiO₂ para a produção de H₂**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, p. 77. 2013.
- [17] MANE, R. H. **Studies on synthesis, characterisation and applications of chemically deposited VIB-III A-VA-VIA group Chalcogenide thin films**. Shivaji University. KOLHAPUR , p. 160. 2010.
- [18] OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure**. 2^a. ed. [S.I.]: Academic Press, 2002.
- [19] SHESAN, K. (Ed.). **Handbook of Thin Film Deposition: Processes and Technologies**. 2^a. ed. [S.I.]: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2002.
- [20] REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2^a. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [21] SMITH, D. L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw Hill, 1995.
- [22] GREENE, J. E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 35, p. 1-60, 2017.
- [23] SINGH, J.; WOLFE, D. E. Review: Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). **Journal of Material Science**, v. 40, n. 1, p. 1-26, 2005.

- [24] CHOY, K. L. Chemical vapor deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, n. 2, p. 57-170, 2003.
- [25] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- [26] FÓGIA, M. P. S. A. **Síntese e caracterização de materiais do sistema ternário SiO₂-ZnO-TiO₂ obtido por sol-gel/Pechini**. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, p. 108. 2014.
- [27] PECHINI, M. P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor**. 3330697, 11 July 1967.
- [28] JAKES, V. et al. Modified sol-gel preparation of LiNbO₃ target for PLD. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, October 2013.
- [29] NAHIME, B. O. **Estabilização da fase perovskita e propriedades estruturais de filmes finos relaxores do sistema PLZT**. Universidade Estadual Paulista - UNESP. Ilha Solteira, p. 88. 2016.
- [30] BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Métodos**, v. 9, n. 2, p. 60-73, 2014.
- [31] OLIVEIRA, A. L. M. **Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de SrSn_x-1TixO₃**. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, p. 213. 2013.
- [32] TAI, L.; LESSING, P. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Material Research**, v. 7, p. 502-510, 1992.
- [33] BERNARDI, E. et al. Síntese e caracterização de pós e filmes de titanato de chumbo obtidos através do metodo de Pechini. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 26, p. 39-46, 2014.
- [34] BISPO, G. F. C. et al. Luminescence in undoped CaYAl₃O₇ produced via the Pechini method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 507, p. 119-130, February 2017.
- [35] COSTA, M. et al. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas caracterisicas estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 171-182, Junho 2014.

- [36] TYONA, M. D. A theoritical study on spin coating technique. **Advances in Materials Research**, v. 2, n. 4, p. 195-208, 2013.
- [37] LAURELL Technologies. **Laurell Technologies**. Disponivel em: <<http://www.spincoater.com/>>. Acesso em: 9 junho 2018.
- [38] SAHU, N.; PARIJA, B. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: a review. **Indian Journla of Physics**, v. 83, n. 4, p. 493-502, 2009.
- [39] SHEN, Y. et al. Ethanol sensing properties of TeO₂ thin films prepared by non-hydrolytic sol-gel process. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 230, p. 667-672, July 2016.
- [40] CAROTENUTO, G. et al. Structural and Photoconductivity Properties of Tellurium/PMMA Films. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 1-8, 2015.
- [41] KOZHUKHAROV, V.; DIMITROV, D.; MARINOV, M. Investigation of Te-O-Ln thin films obtained by pulsed laser evaporation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 129, n. 1-3, p. 117-125, 1991.
- [42] DI GIULIO, M. et al. Structural and morphological analysis of reactively sputtered tellurium suboxide thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 155, n. 1, p. 67-76, March 1993.
- [43] WENG, L.; HODGSON, S. N. B. Sol-gel processing of tellurite materials from tellurium ethoxide precursor. **Materials Science and Engineering B**, v. 87, p. 77-82, July 2001.
- [44] KARIPER, I. A. Production and characterization of Tel_x (x: 2, 4) thin films: Optical, structural properties and effect of porosity. **Material & Design**, v. 106, p. 170-176, September 2016.
- [45] THOMAS, P. A. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α -TeO₂. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, p. 4611-4627, 1988.
- [46] MIRGORODSKY, A. P. et al. Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases. **Journal of Physiscs and Chemistry of Solid**, v. 61, p. 501-509, 2000.
- [47] CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. et al. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ -TeO₂. **Journal of Physics and Chemsitry of Solid**, v. 61, p. 1499-1507, 2000.

- [48] BLANCHANDIN, S. et al. New investigation within the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 4285-4292, 1999.
- [49] CERIOTTI, M.; PIETRUCCHI, F.; BERNASCONI, M. Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO_2 : The α , β , and γ phases. **Physical Review B**, v. 73, p. 104304-1 - 104304-17, 2006.
- [50] COSTE, S. **Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel**. Université de Limoges. Limoges, p. 148. 2003.
- [51] CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos. **Cerâmica**, v. 51, p. 407-411, 2005.
- [52] SILVA, F. E. F.; AQUINO, F. M.; SILVA, M. C. M. F. **Estudo comparativo entre os métodos de síntese Pechini tradicional e modificado na confecção dos catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$** . Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal: [s.n.]. 2016. p. 278-287.
- [53] FAJARDO, H. V. et al. Estudo da Influência do Método de Preparação e Adição do Dopante Y_2O_3 na Morfologia e Propriedades Catalíticas do SnO_2 . **Revista Matéria**, v. 10, n. 2, p. 350-357, 2005.
- [54] COSTA, M. et al. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. **Revista Matéria**, v. 19, n. 2, p. 171-182, 2014.
- [55] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- [56] CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª. ed. São Carlos: ArtiLiber, 2006.
- [57] TAI, L. W.; ANDERSON, H. U.; LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders via Resin Intermediates Derived from a Water-Soluble Polymer. **Journal of American Society**, v. 75, n. 12, p. 3490-3494, 1992.
- [58] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizon**, n. 3, p. 91-112, 2016.

- [59] ZHAO, J. P.; LIU, X. R.; QIANG, L. S. Characteristics of the precursors and their thermal decomposition during the preparation of LiNbO₃ thin films by the Pechini method. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 1455-1460, June 2006.
- [60] CHAVES, A. C. et al. Estudo termogravimétrico e cinético da influência na razão metal - ácido cítrico no sistema CeO₂-NiO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 1, p. 7-12, 2012.
- [61] COSTA, G. C. et al. Effect of Viscosity and Temperature on the Microstructure of BBT thin film. **Materials Research**, São Carlos, v. 6, n. 3, p. 347-351, 2003.
- [62] MAIA, L. J. Q. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos do sistema Y₂O₃-Er₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ para aplicação como Amplificadores Ópticos Planares**. Universidade de São Paulo - USP. São Carlos, p. 200. 2006.
- [63] CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8^a. ed. [S.I.]: LTC Editora, 2012.
- [64] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2^a. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc, 1974.
- [65] NAHIME, B. O. **Síntese e Caracterização Estrutural de Filmes Finos Bi₄Ti₃O₁₂**. Universidade Estadual Paulista - UNESP. Ilha Solteira, p. 63. 2007.
- [66] AHLAWAT, N. Raman Spectroscopy: A review. **International Journal of Computer Science and Mobile Computing**, v. 3, n. 11, p. 680-685, November 2014.
- [67] SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy - A practical approach**. [S.I.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [68] BOGNER, A. et al. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. **Micron**, v. 38, p. 390-401, 2007.
- [69] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostra: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCS, 2007.
- [70] HILAL, A. A. **High Performance Concrete Technology and Applications, Chapter: Microstructure of Concrete**. [S.I.]: INTECH, 2016.
- [71] GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3^a. ed. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2003.

- [72] SILVEIRA, I. M. O. **Estudo dos Parâmetros de Processo para a Produção de Filmes Finos à Base de Sílica e Titânia Processados por Sol-Gel**. Centro Federal de Educação Tecnologia de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 133. 2016.
- [73] KESTEMNBACH, H.; BOTA FILHO, W. J. **Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1994.
- [74] PINTO, H. P. F. **Três estágios para análises quantitativos ou qualitativos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 137. 2013.
- [75] COSTE, S. et al. Sol-gel processing and microstructure of TeO₂ materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345-346, p. 634-638, October 2004.
- [76] DEWAN, N.; SREENIVAS, K.; GUPTA, V. Properties of crystalline γ -TeO₂ thin film. **Journal of Crystal Growth**, v. 305, p. 237-241, April 2007.
- [77] RODRIGUEZ, V. et al. Hyper-Raman and Raman scattering in paratellurite TeO₂. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, n. 5, p. 739-745, 2013.
- [78] NOGUERA, O. et al. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 330, p. 50-60, 2003.
- [79] CAMPOS, C. E. M. et al. Influence of minor oxidation of the precursor powders to form nanocrystalline CdTe by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 80-86, 2008.
- [80] SEN, S.; GJERSING, E. L.; ARTKEN, B. G. Physical properties of Ge_xAs_{2x}Te_{100-3x} glasses and Raman spectroscopic analysis of their short-range structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2083-2088, 2010.
- [81] ALONSO, M. I.; WENER, K. Raman spectra of c-Si_{1-x}Ge_x alloys. **Physical Review B**, v. 39, n. 14, p. 10056-10062, 1989.