



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

**SÍNTENSE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TEO_2
OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI EM SUBSTRATOS AMORFO E
CRISTALINO**

**ILHA SOLTEIRA
2023**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MURILO DOBRI BATALIOTTI

SÍNTENSE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TEO_2 OBTIDOS PELO MÉTODO PECHINI EM SUBSTRATOS AMORFO E CRISTALINO

Tese 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 Doutor em Ciência dos Materiais

Orientador:

PROF. DR. JOÃO CARLOS SILOS MORAES

Coorientadora:

DR. FRANCINE BETTIO COSTA

**Ilha Solteira
2023**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B328s Bataliotti, Murilo Dobri.
Síntese e caracterização de filmes finos de TeO₂ obtidos pelo método Pechini em substratos amorfo e cristalino / Murilo Dobri Bataliotti. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
69 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais, 2023

Orientador: João Carlos Silos Moraes

Co-orientador: Francine Bettio Costa

Inclui bibliografia

1. Dióxido de telúrio. 2. Filmes finos. 3. Método pechini. 4. Substrato cristalino. 5. Substrato amorfo.


Amanda Sertori dos Santos

Bibliotecária - CRB/8-9081
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao
Usuário e Documentação
Diretora Técnica de Biblioteca e Documentação

Impacto potencial desta pesquisa

O presente trabalho versa sobre o desenvolvimento e estudo de uma rota química mais simples, barata e menos tóxica na síntese e obtenção de filmes finos de dióxido de telúrio, contribuindo para uma nova linha de pesquisa e novos conhecimentos, visando uma possível aplicação futura no processo de conversão descendente ou ascendente de energia em células solares.

Potential impact of this research

The present work deals with the development and study of a simpler, cheaper and less toxic chemical route for the synthesis and obtaining of tellurium dioxide thin films, contributing to a new line of research and new knowledge, aiming at a possible future application in the process of down or upconversion of energy in solar cells.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Síntese e caracterização de filmes finos de TeO₂ obtidos pelo método Pechini em substratos amorfo e cristalino

AUTOR: MURILO DOBRI BATALIOTTI

ORIENTADOR: JOAO CARLOS SILOS MORAES

COORDENADORA: FRANCINE BETTIO COSTA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOAO CARLOS SILOS MORAES (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. SILVANIA LANFREDI (Participação Virtual)
Departamento de Química e Bioquímica / Câmpus de Presidente Prudente - UNESP

Prof. Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - UEMS

Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE (Participação Virtual)
Coordenação de Física / Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul - UEMS

Ilha Solteira, 25 de julho de 2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois sem ele nada disso seria possível, por ter me ajudado nos momentos que mais precisei, pela força, coragem e foco quando mais necessitei, por saber que está preparando mais conquistas para minha caminhada.

À minha família, que sem seu apoio incondicional, mesmo sem entender esse trabalho, me ajudou em todos os momentos, seja com uma palavra de incentivo ou apenas conversando para me incentivar. Ao meu pai, Claudemir, que fez e faz de tudo para que o filho dele seja a melhor pessoa, como homem e como profissional, sem suas broncas e ensinamentos nada disso seria possível. A minha mãe, Lucilene, por sempre ter um conselho nos melhores e piores momentos, por me incentivar a estudar cada vez mais, e me mostrar como ser uma pessoa educada e culta. A Aléxia, minha irmã, por nossas inúmeras brincadeiras, risadas, discussões, chateações e tudo que um irmão e irmã são, companheiros e amigos. Dona Vanda, minha vó, que sempre tinha comida e chá quando precisava, e por nossas conversas e fofocas que me faziam rir a tarde toda.

Amanda, para ela deixo um parágrafo, que como ela mesmo diz “não via a hora de acabar logo esse doutorado”, à minha namorada que fez de tudo, ajudou, discutiu, me fez rir e chorar ao longo dessa caminhada, mas além de tudo, que com seu amor me ajudou a entender que essa era só mais uma etapa nossa, que o nosso futuro está logo ali.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes, pela amizade, orientação, ensinamentos compartilhados, paciência (essa foi muita) ao longo desses 3 anos de mestrado e mais 5 anos de doutorado.

Ao Prof. Dr. Eudes, por seus conselhos, discussões e colaboração para o desenvolvimento do trabalho, e ao Grupo Ferroelétricos, por permitir a utilização dos laboratórios de síntese e pelas medidas de DRX e Raman.

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.

Que Deus os abençoe.

“Quando achar que é um dia difícil
Se lembre de olhar para você e onde quer
chegar
Não dá para viver sem fazer ninguém chorar
Não dá para esperar só flores sem
espinhos.” (MATO SECO).

RESUMO

O objetivo desta investigação foi sintetizar e caracterizar filmes finos de dióxido de telúrio (TeO_2) obtidos pelo método Pechini. Os filmes finos foram depositados sobre substratos amorfo e cristalino, os quais tratados termicamente em diferentes temperaturas (350°C a 500°C para substrato cristalino e 350°C a 390°C no substrato amorfo). As temperaturas de tratamento térmico foram definidas a partir dos dados de análise térmica diferencial termogravimétrica (TG/DTA) do gel precursor. Os efeitos do tratamento térmico nas propriedades estruturais foram investigados por difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia Raman. Os dados do TG/DTA mostraram três etapas diferentes de perda de massa devido à redução do ácido telúrico a telúrio, remoção do excesso de etileno glicol, decomposição do ácido cítrico e degradação do poliéster. Os dados de DRX e Raman dos filmes finos em substrato cristalino mostraram a presença das fases γ - e α - TeO_2 nos filmes tratados a 400 – 500°C . Os parâmetros de rede das fases cristalinas observadas foram determinados por refinamento de Rietveld, com o qual foi possível avaliar o tamanho do cristalito e a microdeformação pelo método de Williamson-Hall. Nos filmes depositados em substrato amorfo, as análises de DRX e Raman mostraram a presença das fases γ - e α - TeO_2 nos filmes tratados a 350°C e 390°C . Em ambos os substratos a temperatura de tratamento térmico influenciou diretamente no tamanho do cristalito e na rugosidade superficial dos filmes, que apresentaram comportamentos semelhantes com a temperatura.

Palavras-chave: Dióxido de telúrio, filmes finos, método Pechini, substrato cristalino, substrato amorfo

ABSTRACT

The objective of this investigation was to synthesize and characterize thin films of tellurium dioxide (TeO_2) obtained by the Pechini method. The thin films were deposited on amorphous and crystalline substrates, which were heat treated at different temperatures (350°C to 500°C for crystalline substrate and 350°C to 390°C for the amorphous substrate). The heat treatment temperatures were defined based on thermogravimetric differential thermal analysis (TG/DTA) data of the precursor gel. The effects of heat treatment on structural properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and Raman spectroscopy. The TG/DTA data showed three different stages of mass loss due to reduction of telluric acid to tellurium, removal of excess ethylene glycol, decomposition of citric acid and degradation of polyester. XRD and Raman data of thin films on crystalline substrate showed the presence of γ - and α - TeO_2 phases in films treated at 400 – 500°C . The lattice parameters of the observed crystalline phases were determined by Rietveld refinement, with which it was possible to evaluate the crystallite size and microdeformation using the Williamson-Hall method. In films deposited on amorphous substrate, XRD and Raman analyzes showed the presence of γ - and α - TeO_2 phases in films treated at 350°C and 390°C . In both substrates, the heat treatment temperature directly influenced the crystallite size and surface roughness of the films, which showed similar behavior with temperature.

Keywords: Tellurium dioxide, thin films, Pechini method, crystalline substrate, amorphous substrate

Trabalhos publicados:

- Murilo Dobri Bataliotti, Francine Bettio Costa, Fernando Brondani Minussi, Eudes Borges Araújo, Nelson Batista de Lima, João Carlos Silos Moraes. Characterization of tellurium dioxide thin films obtained through the Pechini method. Journal of Sol-Gel Science and Technology (2022) 103:378–385.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação de filmes segundo critérios de espessura	15
Figura 2 - Principais reações ocorridas no método Pechini para a formação de resinas poliméricas.....	18
Figura 3 - Estágios do processo de spin-coating.....	21
Figura 4 - Modelo estrutural da unidade TeO_4E presente nas fases α - e β - TeO_2	24
Figura 5 - Projeções das redes no plano xy de (a) α - TeO_2 , (b) β - TeO_2	25
Figura 6 - Representação da rede tridimensional da fase γ - TeO_2	25
Figura 7 - Representação do procedimento utilizado na preparação da solução precursora.....	27
Figura 8 - Fluxograma das etapas de obtenção dos filmes finos pelo processo de spin coating.....	28
Figura 9 - Efeito da proporção ácido cítrico/etilenoglicol na solução inicial nas propriedades do gel no método Pechini.....	31
Figura 10 - (a) Curvas perda de massa e (b) fluxo de calor obtidas a partir do gel precursor	39
Figura 11 - Esquema das reações associadas ao método Pechini.	40
Figura 12 - DTA obtidas a partir do gel precursor em atmosfera inerte	41
Figura 13 - Padrões DRX dos filmes finos de TeO_2 em substrato cristalino tratados em diferentes temperaturas.....	42
Figura 14 - Gráfico do refinamento Rietveld dos filmes finos investigados, mostrando as intensidades observadas (preto) e calculadas (laranja) e a diferença entre elas (azul).....	44
Figura 15 - Espectros Raman dos filmes finos de TeO_2 em substrato cristalino tratados em diferentes temperaturas.....	46
Figura 16 - Morfologia superficial dos filmes finos obtidos por AFM nas temperaturas de (a) pirólise, (b) 400°C e (c) 500°C , depositados em substrato cristalino	48
Figura 17 - Imagens de MEV e difratogramas de filmes obtidos com a resina G preparada em dias diferentes.	53
Figura 18 - Imagens da superfície dos filmes obtidos por diferentes tempos de preparo, depositados em substrato amorfo	54

Figura 19 - Medida de EDS realizada em filme depositado em substrato amorfo	55
Figura 20 - Padrões DRX dos filmes finos de TeO_2 tratados em diferentes temperaturas depositados em substrato amorfo	57
Figura 21 - Espectros Raman dos filmes finos de TeO_2 tratados em diferentes temperaturas depositados em substrato amorfo	58
Figura 22 - Morfologia superficial dos filmes finos obtidos por AFM nas temperaturas de (a) 350°C ; (b) 370°C e (c) 390°C	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos filmes finos investigados.....	44
Tabela 2 - Tamanho médio do cristalito e microdeformação das fases γ - e α -TeO ₂ observadas nos filmes finos tratados em diferentes temperaturas	45
Tabela 3 - Concentrações dos reagentes com variação da massa de ácido cítrico, fixado o volume de etilenoglicol em 0,75 mL	52
Tabela 4 - Concentrações dos reagentes com variação do volume de etilenoglicol, fixado a massa de ácido telúrico em 0, 7123g e do ácido cítrico em 1,8023g	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Filmes Finos.....	14
2.1.1	Métodos de obtenção de Filmes Finos	15
2.1.2	Método Pechini (Método dos Precursores Poliméricos)	17
2.1.3.	<i>Spin-coating</i>	19
2.2	Filmes finos de TeO ₂	21
2.3	Fases Cristalinas do TeO ₂	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	27
3.1	Preparação das resinas precursoras	27
3.1.1	Obtenção da resina e deposição em Si (100).....	29
3.1.2	Obtenção da resina e deposição substrato amorfo.....	30
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES	33
4.1	Difratometria de Raios X (DRX)	33
4.1.1	Refinamento de Rietveld	34
4.2	Espectroscopia Raman	35
4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4.4.	Microscopia de força atômica (AFM).....	36
4.5	Análises Térmicas	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1.	Filmes em substrato de Silício (100).....	39
5.1.1	Análises Térmicas.....	39
5.1.2	Análises de DRX.....	42
5.1.3	Análises dos espectros Raman.....	46
5.1.4	Análise da Morfológica.....	47
5.2.	Filme em Substrato de Vidro.....	50

5.2.1 Controle dos parâmetros de deposição.....	51
5.2.2 Análise de DRX.....	56
5.2.3 Análise dos espectros Raman.....	57
5.2.4 Análise Morfológica.....	58
6 CONCLUSÕES.....	60
Referências	62

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de telúrio (TeO_2) é um semicondutor interessante, tanto em sua forma cristalina quanto amorfa, com propriedades físicas e químicas que o tornam adequado para aplicação em diferentes dispositivos tecnológicos, por exemplo, comutação óptica ^[1], amplificadores ópticos ^[2], fibra óptica ^[3], sensores de temperatura ^[4], detectores de raios γ ^[5] e sensores de gás ^[6], além de aplicações voltadas para painéis fotovoltaicos.

Os vidros a base de telúrio têm atraído interesse devido às suas excelentes propriedades térmicas, ópticas e elétricas, como baixa temperatura de transição vítrea, alto índice de refração linear (1,8–2,3) ^[7], boa transmissão óptica nas regiões do visível e infravermelho (de 0,3 a 6 μm) e baixa energia de fônon ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) ^[8], além de favorecer a alta solubilidade de íons terras raras.

Devido a todas essas características da matriz vítrea a base de TeO_2 , o Grupo Vidros e Cerâmicas dedicou boa parte dos seus estudos desde a caracterização desse material em forma de *bulk* até a suas possíveis aplicações. Destaca-se a utilização da matriz vítrea a base de TeO_2 dopada com diferentes íons Terra-Raras focando no processo de conversão descendente ou ascendente de energia e nos mecanismos de transferência envolvidos no processo; e buscando encontrar composições com melhor potencial para aumentar a eficiência na conversão de energia das células solares a base de Si comerciais ^[9] ^[10].

No entanto, o sucesso limitado da exploração prática de materiais a base de TeO_2 pode ser atribuído a dificuldades encontradas na síntese de filmes finos necessários em dispositivos eletrônicos ópticos e integrados. De fato, o processamento de vidros à base de TeO_2 é geralmente realizado pela técnica convencional de fusão-resfriamento, que é bem adequada para obtenção de vidros na forma de *bulk*, mas inadequada para produzir filmes finos ^[11] ^[12].

Os filmes finos apresentam vantagens em relação ao material na forma de *bulk*, pois os mesmos podem ser usados para introduzir mudanças nas propriedades físicas e químicas superficiais dos materiais; não necessitam de grandes quantidades de materiais para sua fabricação; apresentam considerações ecológicas – uma redução da produção de efluentes e do consumo de energia; podem ser usados para

melhorar a funcionalidade de produtos já existentes, além de poderem ser usados na criação de produtos totalmente novos e revolucionários ^[13] .

Buscando abranger todas as formas possíveis de se trabalhar com materiais a base de telúrio, uma nova linha de pesquisa foi introduzida no Grupo Vidros e Cerâmicas, especificamente na síntese e a caracterização de filmes finos de TeO_2 , com o objetivo de adquirir experiência nos processos de preparação envolvidos. Esta nova linha foi colocada em prática com o desenvolvimento da dissertação intitulada “Preparação de filmes finos de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ pelo método Pechini”^[14].

Dessa forma, a deposição desses filmes foi realizada em substrato de silício cristalino e um substrato amorfo. A motivação para escolha destes substratos vem da possibilidade de depositar os filmes diretamente nas células solares de Si cristalino ou depositar o filme em placa de vidro usada nos painéis solares para proteção dos módulos de células solares. Portanto a obtenção e deposição dos filmes foram realizadas visando uma possível aplicação futura no processo de conversão descendente ou ascendente de energia. Para tanto, o foco inicial foi concentrar esforços para definir uma rota viável para se obter filmes finos depositados nesses substratos e, desta forma, adquirir experiência na preparação de filmes de boa qualidade.

A literatura apresenta alguns métodos de produção de filmes finos à base de TeO_2 como, por exemplo, a evaporação térmica ^[15], *sputtering* ^[16], deposição a vácuo ^[17], deposição de laser pulsado ^[18] e sol-gel ^{[12] [19] [20] [11]}. As propriedades estruturais e físicas de filmes finos TeO_2 dependem fortemente do método de fabricação, das condições de recozimento, taxa de deposição, temperatura e natureza dos substratos ^{[21] [22]}.

Entre os diferentes métodos de síntese de filmes finos, o processamento sol-gel oferece uma rota atraente para a fabricação desses materiais em dispositivos, pelo baixo custo, pela facilidade de controle dos parâmetros de síntese e a alta precisão na mistura de diferentes precursores para a fabricação de camadas de óxidos multicomponentes ^{[23] [24]}.

No entanto, o uso desta técnica na preparação de filmes finos TeO_2 é pouco relatado na literatura ^{[19] [20] [25]} devido às dificuldades de se obter filmes de boa qualidade. As dificuldades são causadas pelo uso de precursores de alcóxido de telúrio (IV), como o etóxido de telúrio e o isopropóxido de telúrio, por serem muito sensíveis à umidade do ar. Além disso, o uso destes precursores exige que a síntese

seja realizada em atmosfera inerte e a adição de modificadores, em geral tóxicos, para controlar a reação de hidrólise, que, além de ineficazes, tornam a síntese mais complexa e dispendiosa. Uma alternativa para vencer essas dificuldades é usar, como precursor de alcóxido de telúrio (VI), o ácido telúrico ^[26] ^[11].

Diante do exposto, 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. A motivação para a escolha dessa rota está no fato dela não necessitar de uso de equipamentos sofisticados, envolver um custo relativamente baixo e permitir a utilização de reagentes e solventes simples, como água, etilenoglicol e o ácido telúrico. Assim, espera-se, por meio do controle sistemático dos diferentes parâmetros associados ao método, determinar a rota adequada para obtenção de filmes finos a base de TeO_2 . Em adição, investigar suas propriedades morfológicas e estruturais em função de diferentes tratamentos térmicos e diferentes substratos (Si cristalino e vidro) utilizados para a sua deposição.

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 envolvidos na formação de filmes finos [27].

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 [28].

Em 2013, Acqua e colaboradores [29] definiram filme como sendo o termo que se aplica à matéria condensada restrita a duas dimensões, organizada em camadas, que são inseridas em uma superfície – substrato – que fornece suporte mecânico para o filme depositado sem influenciar nas características do filme. Quanto à espessura, os filmes podem ser classificados em nanométricos (de 0,1–100 nm), micrométricos (de 0,1–100 μm) e milimétricos (de 0,1–100 mm).

De acordo com a Figura 1, temos a classificação de filmes finos quando sua espessura varia de vários nanômetros a poucos micrômetros.

A ciência do filme fino é um campo relativamente jovem e cada vez mais explorado nas ciências físicas e químicas, que é a confluência da ciência dos materiais, da superfície, da física e química aplicada. Os filmes finos têm um número grande de aplicações em vários campos como, por exemplo, revestimentos, células solares, transistores, filtros de interferência, polarizadores, filtros de banda estreita, células fotovoltaicas, fotocondutores, revestimento anticorrosivos, e até mesmo revestimento decorativos. 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 superficial [30].

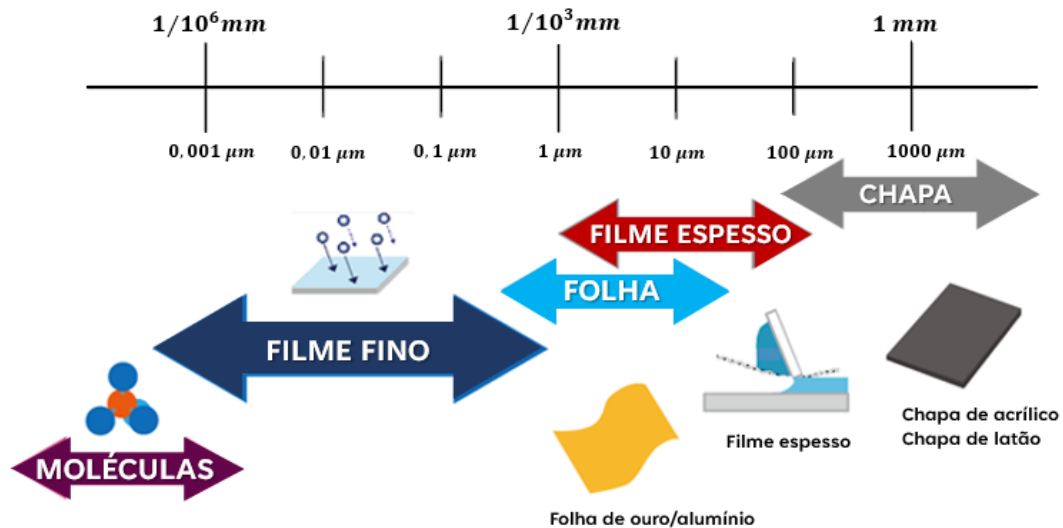


Figura 1 - Classificação de filmes segundo critérios de espessura [31]

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 [32].

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 nas características dos filmes finos devido à contaminação superficial, efeitos de nucleação, mobilidade da superfície, reações químicas superficiais, gases adsorvidos, efeitos catalíticos ou inibitórios sobre o crescimento do filme, topografia superficial, orientação cristalográfica e efeitos de estresse devido à incompatibilidade da expansão térmica entre filmes e substrato [33].

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 [32].

Os filmes finos podem ser preparados por diferentes métodos, dependendo da sua composição, espessura e aplicação. Entretanto todos eles se baseiam na deposição sucessiva de átomos ou moléculas do material desejado sobre o substrato [34].

Dentre os métodos de síntese de filmes finos, destaca-se aqui 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 o filme fino. O ambiente do processo é mantido em baixa pressão. Esta técnica permite a obtenção de vários filmes simultaneamente sob as mesmas condições [35] [36].

- Deposição Química de Vapores (*Chemical Vapor Deposition*): a técnica envolve a deposição de um material oriundo de uma fase gasosa, que é obtido por meio de uma reação química entre os precursores voláteis e a superfície do substrato. Os gases precursores passam sobre a superfície do substrato aquecido e a reação química resultante forma uma fase sólida depositada no substrato. Suas principais vantagens são as altas taxas de deposição e a alta pureza do material depositado. Contudo, o processo requer altas temperaturas e que os materiais precursores sejam voláteis em temperatura ambiente [37].

- 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 [38]. Neste processo, a solução pode ser gotejada sobre o substrato e centrifugada (*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, por permitir recobrimento de grandes áreas pelo fácil controle estequiométrico, por empregar equipamentos de simples manuseio e permitir a deposição à temperatura ambiente. Um processo oriundo da técnica sol-gel,

conhecido como Método Pechini (ou Método dos Precursores Polimérico), tem se destacado [39].

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 [40].

A implementação mais simples desta técnica requer apenas produtos químicos baratos, um béquer, um agitador, uma placa aquecedora e um forno. Não é sensível à presença de água (para raras exceções); não requer atmosfera inerte e, mesmo sem um controle cuidadoso do tempo e das condições de processamento do gel, deve-se ainda obter amostras de excelente homogeneidade. É a combinação desses fatores que explica a crescente popularidade do método complexo polimerizável para a síntese de materiais ferroelétricos, supercondutores, ferromagnéticos, CMR, fotocatalíticos, células a combustível, eletrodos, catalíticos e outros óxidos complexos [41].

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), ambos em 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 [42].

A Figura 2 representa as principais reações que ocorrem no método, observa-se a reação entre os íons metálicos em solução e o ácido cítrico (ácido carboxílico), resultando na formação de citratos metálicos. Ao adicionar etilenoglicol (poliálcool) aos citratos metálicos ocorre a reação de poliesterificação [43]. 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, através de temperaturas determinadas pelo tipo de reagentes e solventes utilizados, garantindo uma composição final estequiométrica.

Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composição complexa [44].

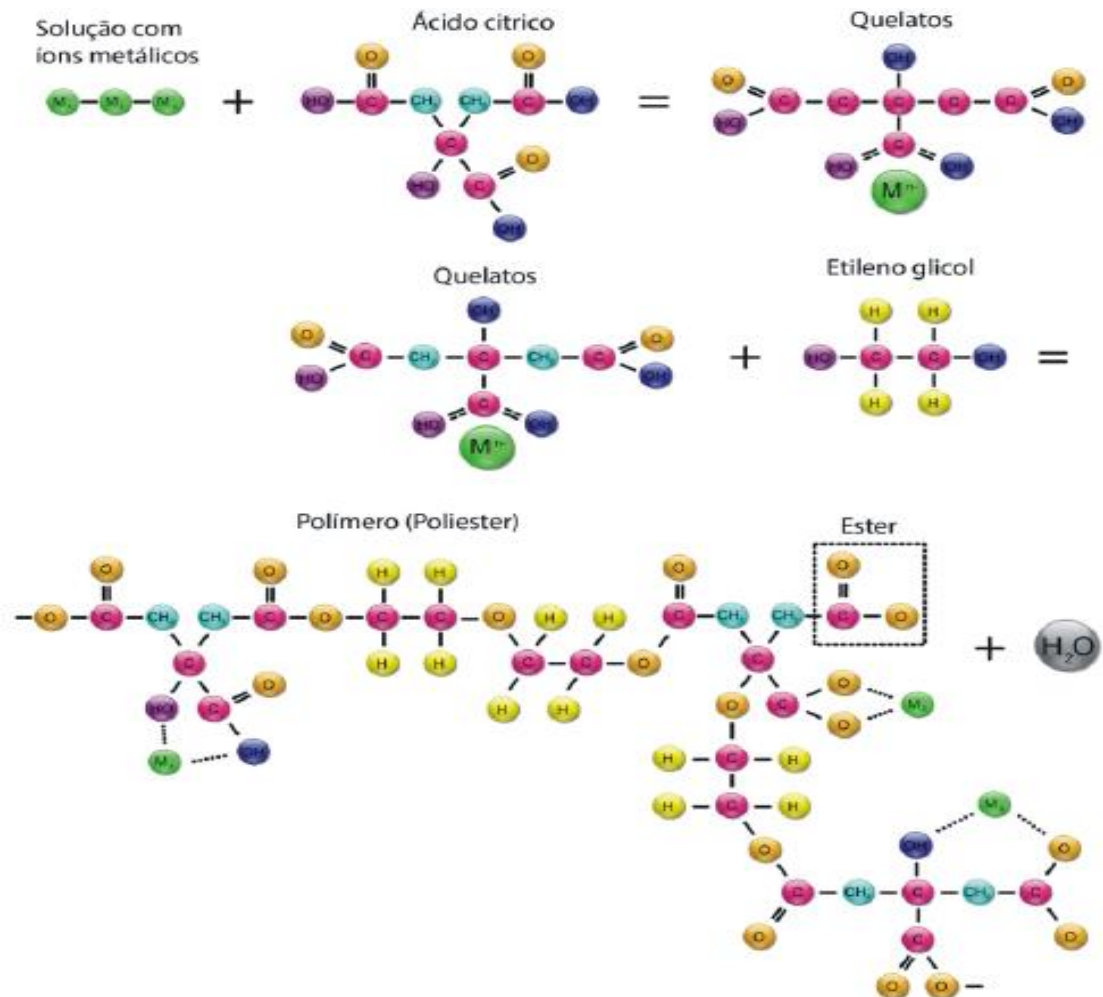


Figura 2 - Principais reações ocorridas no método Pechini para a formação de resinas poliméricas [43]

A solução aquosa quelatada pode ser utilizada para deposição de filmes finos pelo método Pechini. O filme é então depositado em um substrato por revestimento por rotação ou revestimento por imersão; o equipamento necessário é de menor custo quando comparado as técnicas de deposição física. Este filme precursor é seco em uma placa quente, pirolisado (tratado termicamente) para decompor aditivos orgânicos e ânions complexos dos precursores e cristalizado [45]. A microestrutura do filme resultante é muito dependente do tipo de nucleação, da temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e temperatura de cristalização. A espessura de cada filme depositado pode variar de algumas dezenas a centenas de nanômetros variando a concentração de cátions e a viscosidade da solução ou alterando a velocidade de

rotação ou imersão [46]. A espessura total do filme também pode ser aumentada repetindo o procedimento de deposição.

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 eliminada, posteriormente, no processo de tratamento térmico. Todavia, a complexação dos cátions metálicos é dificultada, resultando em falta de homogeneidade da resina [47].

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 [48].

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 ($< 500^{\circ}\text{C}$) [46]. 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 [49].

Atualmente, em muitos casos, tomam-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 [50].

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. O equipamento usado para revestimento por rotação é chamado *spin coater* ou *spinner* [51].

O processo de revestimento por rotação tem várias vantagens: por ser simples e de baixo custo, realizável à temperatura ambiente e de baixo custo, eficaz na fabricação de filmes finos de espessura uniforme [47].

O procedimento por *spin-coating* geralmente é dividido em quatro etapas: deposição, centrifugação, *spin-off* e evaporação do solvente, resumidamente apresentado na Figura 3.

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 é finalizada, 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 [52].

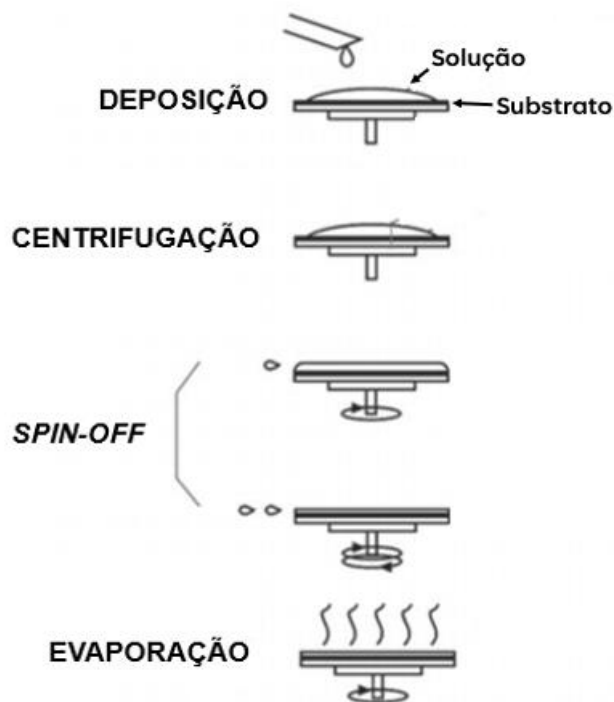


Figura 3 - Estágios do processo de spin-coating. [53]

2.2 FILMES FINOS DE TeO_2

Atualmente, as propriedades físico-químicas dos filmes finos de TeO_2 são cada vez mais exploradas em detectores fotocondutores infravermelhos, materiais de gravação holográfica, sensores, dispositivos termoelétricos, piezelétricos e optoeletrônicas, além de aplicações em células solares [54].

De acordo com a literatura, os filmes finos de telúrio têm sido preparados usando diferentes métodos, tais como pulverização catódica (*sputtering*) [55] [16], deposição por laser pulsado [56], evaporação térmica [15] e o processo sol-gel [26] [12] [11]. As características estruturais e físicas dos filmes finos de TeO_2 dependem fortemente do método de fabricação e das condições de tratamento térmico [21]. Nos parágrafos que se seguem serão apresentados trabalhos que obtiveram filmes finos de TeO_2 a partir do método sol-gel e, em especial, serão discutidos os objetivos e dificuldades encontradas na obtenção desses filmes, que serviram de parâmetros para o desenvolvimento deste trabalho.

O primeiro trabalho encontrado na literatura, que discute a obtenção de filmes finos de TeO_2 , foi apresentada por Weng 1999 [20]. Nesse trabalho, o objetivo central

era obter uma solução estável de TeO_2 utilizando diferente solvente e, para tanto, utilizaram como precursor desses metais, o etóxido de telúrio. Os autores, relatam que o etóxido de telúrio é um material insolúvel em água e solventes orgânicos e, como consequência, foram utilizados diferentes solventes em diferentes concentrações para se obter uma solução estável. Dentre os solventes utilizados o etileno glicol se mostrou o mais eficiente para a estabilização da solução.

Weng e colaboradores 2001^[57] utilizaram o etóxido de telúrio para a obtenção de filmes finos de TeO_2 e estudaram o comportamento da solução em atmosfera de argônio e ambiente. Os autores, para evitar a instabilidade do etóxido, realizaram a preparação da solução em uma *glove box* e estudaram o comportamento térmico da solução. Através das técnicas de espectroscopia no infravermelho a transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), concluíram que há grandes diferenças nos comportamentos da solução nas duas atmosferas e que a solução de etóxido de telúrio se mostrou sensível ao ar atmosférico e a umidade, tornando a solução estável somente na atmosfera inerte

Em 2002, Weng e colaboradores utilizaram o isopróxido de telúrio como precursor metálico para obtenção de uma solução contendo titânio e chumbo. Por meio das técnicas de DSC e FTIR, foi concluído que a estabilidade da solução só foi possível em atmosfera de argônio e refluxo sob temperatura. A solução estável obtida foi depositada em substrato de vidro e, após tratamentos térmicos, foram observadas as fases amorfas e alfa do TeO_2 .

Weng e colaboradores em 2004^[26] estudaram a utilização do ácido telúrico como precursor metálico e, para tanto, solubilizaram o precursor metálico em etanol e benzeno e utilizaram um processo de destilação para obtenção da solução final. A intenção da utilização do ácido telúrico, segundo os autores, foi a diminuição de custo comparados com os outros precursores, além de não utilizarem modificadores orgânicos. Concluíram que a solução de ácido telúrico é mais estável quando comparada ao isopróxido e etóxido e que foi possível a obtenção de filmes amorfos e cristalinos após os tratamentos térmicos.

Coste e colaboradores 2007^[23], discutiram o papel do ácido cítrico na reação de hidrólise e no processo de gelificação, dentro do sistema isopróxido de telúrio/ácido cítrico/isopropanol/água, variando as concentrações de ácido cítrico. Os autores concluíram que o ácido cítrico funciona como um estabilizador e modificador químico muito relevante para o isopróxido de telúrio. Além disso, após a

determinação da concentração ideal de ácido cítrico na solução, os filmes obtidos foram tratados termicamente permitindo observar as fases metálicas, gama e alfa do TeO_2 .

Em 2009, Ikeda e colaboradores ^[11], 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, não necessitando a adição de algum modificador durante a preparação das soluções. Mesmo assim, os autores utilizaram um processo de refluxo e destilação com acréscimo de etanol e benzeno para a obtenção da solução final. Os filmes finos obtidos foram tratados termicamente a 450°C e, como conclusão, destacou que os filmes apresentaram menor índice de refração e constante dielétrica do que o material na forma de *bulk*.

Por fim, em 2016, Shen e seus colaboradores ^[58], obtiveram filmes finos de TeO_2 com alta porosidade e rede cristalina contínua preparados sobre substratos de vidro pelo processo sol gel não hidrolítico usando a mistura de TeCl_4 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ como precursor. Filmes finos de TeO_2 com estrutura tetragonal (fase alfa) foram observadas por DRX após tratamento térmico a 450°C por 2h. Os filmes porosos foram testados como sensor de etanol, respondendo a concentrações baixas desse álcool. Dessa forma, os resultados indicaram que o processo sol-gel não hidrolítico forneceu uma nova rota para preparar filmes finos de TeO_2 com excelente desempenho para detecção de gás etanol.

No que diz respeito à síntese de filmes finos de TeO_2 via método Pechini, utilizando como precursores o ácido telúrico, o etilenoglicol e a água como solvente, considerando as possíveis limitações da pesquisa, não foram encontrados estudos acerca dessa técnica, 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) ^[59].

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 ^[60]. 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 ^[61]. 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 ^[62].

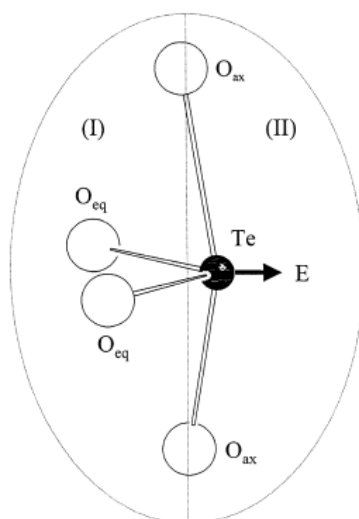


Figura 4 - Modelo estrutural da unidade TeO_4E presente nas fases α - e β - TeO_2 . ^[62]

Na estrutura $\alpha\text{-TeO}_2$, uma rede cristalina é formada por poliedros TeO_4E ligados continuamente pelos vértices, Figura 5(a). Na estrutura $\beta\text{-TeO}_2$, eles compartilham, alternadamente, vértices e arestas e, portanto, constituem uma rede bidimensional parecido com uma folha, Figura 5 (b).

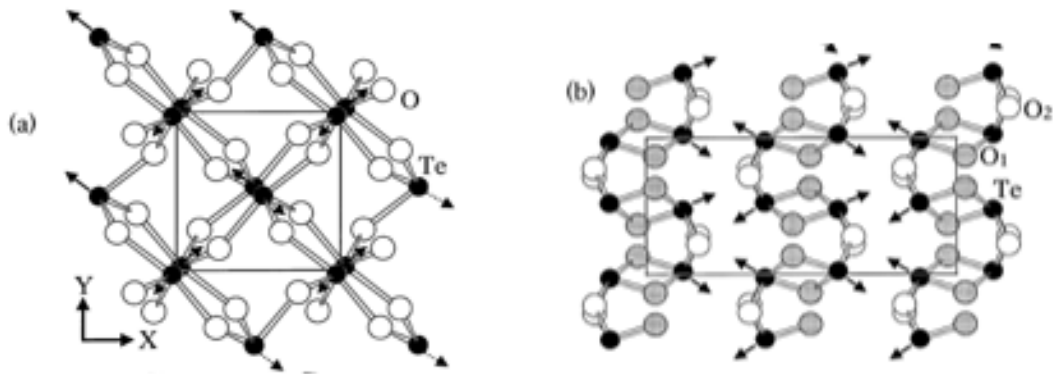


Figura 5 - Projeções das redes no plano xy de (a) α -TeO₂, (b) β -TeO₂. [61]

Blanchandin e colaboradores [63] identificaram dois polimorfos metaestáveis do TeO₂, denominado ortorrômbico γ -TeO₂ e cúbico δ -TeO₂, em vidros TeO₂-WO₃.

A estrutura do γ -TeO₂ é constituída por uma bipirâmide TeO_{4E} 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 [64].

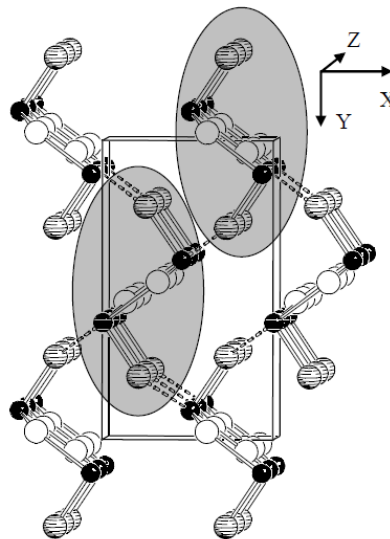


Figura 6 - Representação da rede tridimensional da fase γ -TeO₂. [61]

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 TeO_{4E} 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. Por outro lado, na $\gamma\text{-TeO}_2$, as entidades TeO_4E são alternadamente ligadas por ligações relativamente simétricas e assimétricas, formando assim uma rede muito menos regular^[65].

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS RESINAS PRECURSORAS

As resinas foram preparadas seguindo a metodologia de Pechini ^[40], 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 a tornando menos agressiva ao meio ambiente.

O processo para obter a resina precursora inicia-se com a solubilização do ácido cítrico em água e, posteriormente, a obtenção dos citratos metálicos, ou seja, a mistura na proporção estequiométrica desejada de cátions metálicos e ácido cítrico. Por fim, acrescentou-se o etilenoglicol para que ocorra a polimerização do citrato metálico, originando uma resina polimérica transparente, estável e de baixa viscosidade. As etapas apresentadas acima estão representadas na Figura 7.

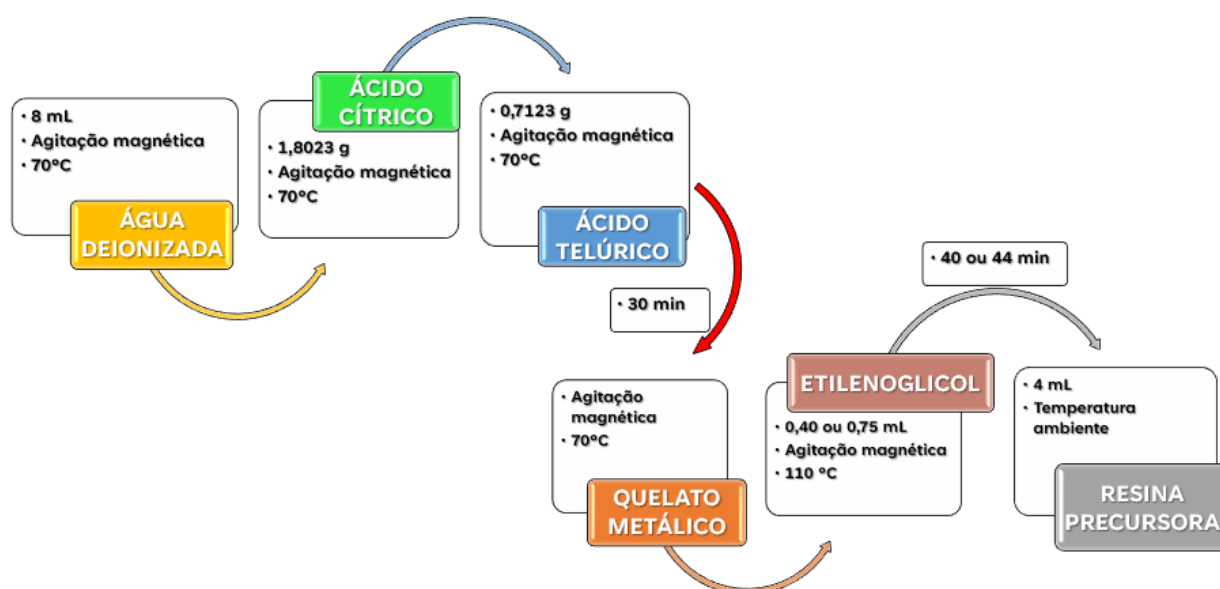


Figura 7 - Representação do procedimento utilizado na preparação da solução precursora

A temperatura inicial utilizada para o processo (70°C) foi definida em acordo com vários trabalhos na literatura ^{[66] [67] [68] [50]}. Essa temperatura auxilia o processo de

solubilização do ácido cítrico e na reação de desidratação de um ácido carboxílico para a promoção da formação dos citratos metálicos [44] [69].

De acordo com Canevarolo 2006 [70], 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 [71] [46], a temperatura utilizada varia entre 90 e 120°C.

Para obtenção de filmes finos, a resina obtida foi depositada em um substrato por meio da técnica de *spin-coating*, pirolisada em temperatura adequada para eliminação da matéria orgânica e, dessa forma obteve-se um filme fino. Esse processo é repetido até se obter o número de camadas desejadas. Posteriormente, os filmes foram tratados termicamente para estudar o processo de cristalização. Um fluxograma simplificado desse procedimento é apresentado na Figura 8.

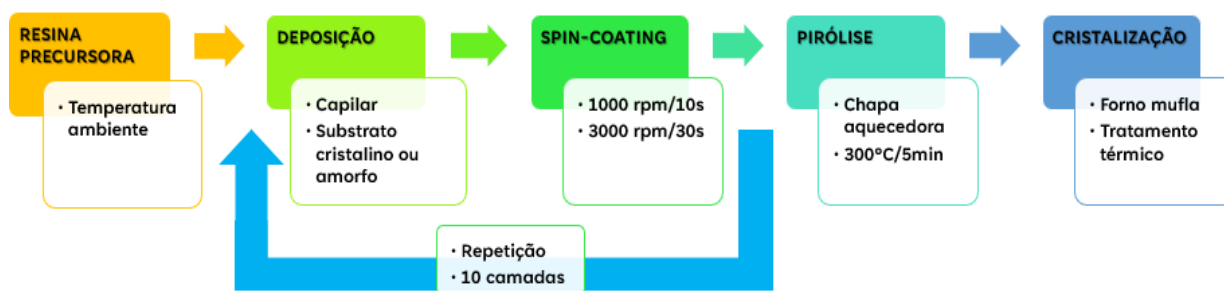


Figura 8 - Fluxograma das etapas de obtenção dos filmes finos pelo processo de *spin coating*.

O aquecimento da resina, a aproximadamente 300°C, etapa de pirólise, provoca a ruptura do polímero (combustão e eliminação de parte da matéria orgânica), resultando na formação de um material semi-carbonizado, de cor escura [44] [72].

Os filmes obtidos foram submetidos a tratamento térmico em diferentes temperaturas baseando-se nos dados obtidos pela técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA).

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, etileno glicol e viscosidade para se obter uma resina

estável e adequada para a deposição e síntese de filmes finos de boa qualidade, tanto no substrato de silício cristalino quanto no substrato de vidro.

3.1.1 OBTENÇÃO DA RESINA E DEPOSIÇÃO EM Si (100)

A preparação da resina precursora iniciou-se (ver Figura 7, página 26) com a adição em um béquer, de 8 mL de água deionizada (18.2MΩcm, 80%, BFilters DEBC-50A-3) e 1,8023 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, *Sigma Aldrich*, 99.5%) sob agitação magnética e a temperatura de 70°C. O acréscimo dos cátions metálicos na solução seguiu a razão molar de 3:1, entre cátions metálicos e ácido cítrico. Para tanto, 0,7123 g de ácido telúrico (H_6TeO_6 ; *Sigma Aldrich*, 99%) foram inseridos na solução até sua total solubilização. A temperatura e a agitação magnética foram mantidas, por 30 minutos, para que houvesse total solubilização dos componentes e ocorresse o processo de formação dos quelatos metálicos.

O etilenoglicol ($C_2H_6O_2$, *Synth, analytical reagent*) foi adicionado à solução na razão molar de 3:2 em relação ao ácido cítrico, ou seja, 0,75 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.

Após aproximadamente 40 minutos da adição do etileno glicol, a solução se apresentava com um volume de 4 mL. Neste momento suspendeu-se o aquecimento e removeu-se o béquer da chapa quente, mantendo em repouso até seu resfriamento a temperatura ambiente. No final, obteve-se uma resina de baixa viscosidade, transparente e sem precipitados, adequada para o processo de deposição.

No presente trabalho, placas monocristalinas de silício (Si) orientadas (100) foram utilizadas como substratos, com dimensões de aproximadamente 1 cm². No procedimento de limpeza, as placas foram inicialmente mantidas em solução aquosa com detergente neutro, a 100°C por 1 h, para eliminação de sujeiras superficiais. Após transcorrer este tempo, as placas foram submersas em uma solução de ácido fluorídrico por 20 s, com o intuito de eliminar os óxidos superficiais. Em seguida, as superfícies das placas foram friccionadas com espuma macia, enxaguadas com álcool isopropílico, secas através do *spinner* e aquecidas, a 100°C, em uma chapa aquecedora.

Após resfriamento do substrato, este foi inserido no *spinner* (Chematech Technology®, modelo KW-4A) e fixado usando bomba de vácuo (ver Figura 8, página

27). Em seguida, uma pequena quantidade da resina polimérica foi gotejada no substrato com o auxílio de um capilar. Após a superfície do substrato ser totalmente preenchida, ele foi submetido inicialmente a uma rotação de 1000 rpm por 10 segundos e, na sequência, 5000 rpm por 30 segundos.

Ao fim do processo, o substrato com o filme depositado é retirado do *spinner* e levado novamente a chapa aquecedora à 300°C por 5 minutos, para a evaporação dos solventes e a queima prévia do material orgânico. Essa sequência composta pela deposição da solução, sua dispersão sobre o substrato e posterior secagem foram repetidas 10 vezes, para o aumento da espessura dos filmes. Nas etapas onde a placa aquecedora foi utilizada, somente com substrato ou substrato com o filme depositado, utilizou-se uma placa Pétri para evitar deposição de sujeira advinda do ambiente. Por fim, os filmes obtidos foram tratados termicamente em forno elétrico tipo mufla (EDG1800) por 2 h em diferentes temperaturas (350 a 500°C). Ao todo, produziu-se 7 filmes de TeO₂ para o estudo de sua cristalização em função da temperatura.

3.1.2 OBTENÇÃO DA RESINA E DEPOSIÇÃO SUBSTRATO AMORFO

A obtenção de uma resina adequada para a deposição em substrato de vidro passou por inúmeras dificuldades durante a realização do trabalho. Foi necessário buscar as condições ideais de concentração dos reagentes, ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EtG), e de tempo de preparação. A viscosidade da resina foi controlada não somente pela proporção molar AC:EtG mas também pelo tempo transcorrido após adição de etilenoglicol na solução, quando a mesma é mantida a 110 °C. O uso deste último parâmetro evitou a necessidade de se preparar volumes grandes de resina para viabilizar medidas com viscosímetro. Além disso, tomou-se como referência a curva viscosidade versus razão molar AC:EtG, Figura 9, obtida por Petrykin e Kakiyama 2018^[41].

A resina precursora que produziu o melhor filme de TeO₂ depositado em substrato de vidro foi aquela com: proporção molar entre ácido cítrico e ácido telúrico (ATe) em 3:1, a mesma usada no caso de filmes depositados em Si; proporção molar AC:EtG foi 9:7 (concentração de 56,7% de AC); e tempo de 44 min após acréscimo de etilenoglicol na solução.

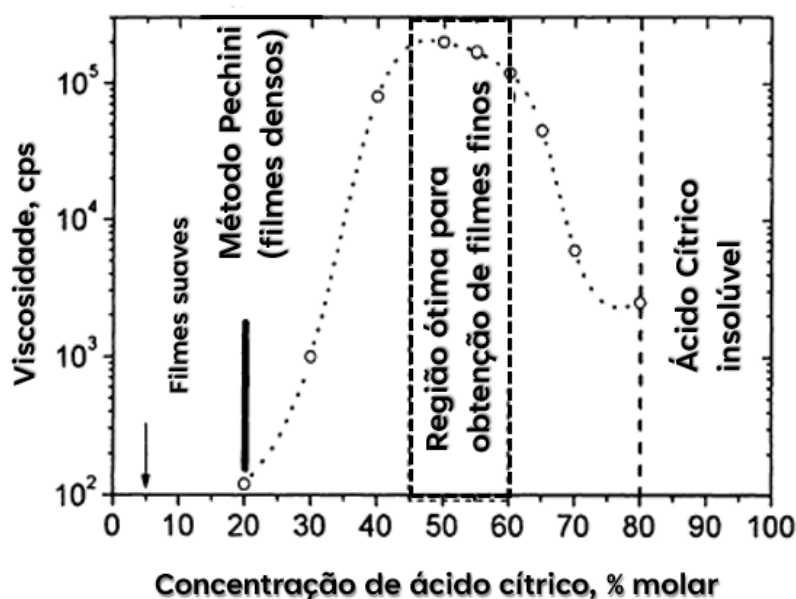


Figura 9 - Efeito da proporção ácido cítrico/etilenoglicol na solução inicial nas propriedades do gel no método Pechini^[41]

Foi também necessário definir as temperaturas adequadas de tratamento térmico para poder observar as diferentes fases do TeO₂, alterar procedimento de limpeza do substrato e intensificar os cuidados de limpeza durante a deposição e tratamento dos filmes finos.

Importante destacar que o substrato amorfo inicialmente utilizado foi de vidro Soda Lime de lâminas de microscópios nacionais. Porém, ao longo do trabalho foram substituídas por lâminas da Corning®, lâminas essas utilizadas em trabalhos da literatura que utilizamos como referências.

A limpeza dos substratos de vidro, seguiu a seguinte ordem: (a) 1h em solução com água + detergente à 100°C (eliminação de sujeira superficial); (b) 30s em solução piranha (retirar gorduras da superfície); (c) lavagem em água deionizada; (d) limpeza com bucha e detergente; (e) lavagem em água deionizada; (f) banho ultrassônico por 10 minutos em álcool isopropílico; (g) aquecimento a 100°C, em uma chapa aquecedora, protegendo os substratos com uma placa de Pétri.

O substrato amorfo, além de todo o procedimento de limpeza destacado acima, necessitou-se de cuidados para evitar contaminação de sujeiras do ambiente. Assim, o forno utilizado nos tratamentos térmicos foi totalmente revestido internamente com folha de alumínio.

A etapa de obtenção dos filmes finos no *spinner* seguido da pirólise, seguiu as mesmas condições utilizadas anteriormente em substratos de Si. As temperaturas de

tratamento térmico para filmes finos de TeO_2 em substrato vidro Soda Lime necessárias para observar as diferentes fases estão entre 350 e 390°C por 1h.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

Nas seções seguintes serão apresentados detalhes a respeito das técnicas de análises utilizadas ao longo do trabalho empregadas na caracterização dos filmes e de alguns procedimentos adotados para a compreensão dos resultados obtidos, tanto para filmes depositados em substrato de vidro como em substrato de silício.

As técnicas de caracterizações utilizadas na elaboração desse trabalho foram: (a) análise térmica diferencial (TG/DTA) da resina precursora para a determinação das temperaturas de tratamento térmico dos filmes finos; (b) a difratometria de raios X (DRX) para a determinação da estrutura cristalina e do tamanho dos cristalitos; (c) a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a análise morfológica dos filmes finos; (d) a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para identificação dos elementos constituintes dos filmes finos; (e) a espectroscopia Raman para informação estrutural dos filmes finos e (f) a microscopia de força atômica (AFM) para a análise morfológica da superfície e avaliação da rugosidade dos filmes finos.

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

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 ângulos específicos são reforçados invés de anulados, devido ao fenômeno de interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo periódico dos átomos que compõem o material. Portanto, quando os átomos que compõem o material estão distribuídos no espaço de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva^[73]. Este efeito é representado pela lei de Bragg. A técnica permite identificar materiais cristalinos desconhecidos, caracterizar materiais cristalinos, identificar minerais de grão fino, determinar as dimensões de célula unitária, medir a pureza de uma amostra e medir a textura, como a orientação de grãos em amostras policristalinas^[74].

Na geometria mais comum utilizada em difratômetro clássico, a amostra gira em relação ao feixe de raios X colimado em um ângulo θ ao mesmo tempo que o detector gira em um ângulo 2θ . Esta configuração é nomeada de Bragg-Brentano.

As fases cristalinas dos filmes finos de TeO_2 foram investigadas a partir dos padrões de difração de raios X coletados em um difratômetro Shimadzu (modelo XRD-6000) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), à temperatura ambiente, sob 40 kV e 20 mA, em uma varredura contínua ($2^\circ/\text{min}$), na configuração Bragg-Bretano com variação do ângulo 2θ de 20 a 60° . A base de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) foi utilizada para as análises qualitativas dos difratogramas obtidos. Medidas realizadas no difratômetro do Grupo Ferroelétricos do Departamento de Física e Química da Unesp - campus Ilha Solteira.

4.1.1 REFINAMENTO DE RIETVELD

Através do avanço da informática, com acesso a computadores mais potentes, o método de Rietveld, que tem por base a simulação de todo um perfil difratométrico partindo de parâmetros estruturais das fases cristalinas existentes em uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas [75] [76].

O método desenvolvido por Hugo Rietveld aplicado à difração de raios X tem por base a minimização da diferença entre um difratograma calculado e um experimental através do método de mínimos quadrados e permite a obtenção de resultados quantitativos das fases [77].

Para o refinamento foi utilizado o pacote computacional GSAS [78] [79] [80] e os parâmetros estruturais para cada fase foram extraídos do ICSD [81].

Os padrões de DRX gerados pelo refinamento foram usados para estimar o tamanho do cristalito e a microdeformação pelo método de Williamson-Hall [82]. Além dos efeitos instrumentais, a fórmula de Williamson-Hall, equação (1) leva em consideração os efeitos causados pelo tamanho do cristalito e deformações da rede no alargamento físico dos picos de DRX. Assim, o alargamento total pode ser expresso como

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{k \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta \quad (1)$$

onde $\beta_{hkl} = \beta_{size} + \beta_{strain}$ é a largura a meia altura dos picos (FWHM, em radianos) de difração; $\beta_{strain} = 4 \varepsilon \tan \theta$; k é uma constante relacionada à forma cristalina (= 0,89); λ é o comprimento de onda dos raios X (= 0,15406 nm); D é o tamanho do cristalito; ε é a tensão; e θ é o ângulo de Bragg dos picos de XRD.

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 [83].

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. [83].

A técnica é um ramo da espectroscopia vibracional molecular permitindo a interpretação e a identificação estrutural. Neste trabalho, a técnica ofereceu um estudo complementar da estrutura dos filmes finos. Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um Espectrógrafo micro-Raman, Renishaw, modelo in-Via, no qual é acoplado um laser de excitação em 514 nm e 150 mW de potência nominal, com resolução espacial de cerca de 1 μm^2 na faixa espectral de 100 a 1000 cm^{-1} , pertencente ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados da Faculdade de Ciências e Tecnologia no campus de Presidente Prudente.

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

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 [84].

No MEV, 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 para analisar a superfície da amostra [85].

O princípio de funcionamento de um MEV baseia-se na emissão de um feixe de elétrons produzido e acelerado no canhão eletrônico, sofrendo uma primeira focalização na sua saída, denominada “crossover” do canhão. A seguir, o feixe passa por duas lentes magnéticas que são ajustadas para focalizar o feixe de elétrons, geralmente paralelos e com uma seção de alguns micrometros, na amostra. Ainda neste trecho existe uma abertura (diafragma) que controla a coerência, intensidade e paralelismo do feixe. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a amostra, uma série de radiações é emitida, tais como elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Essas radiações, quando corretamente captadas, irão fornecer as mais diversas e específicas informações sobre a amostra, tais como topografia, composição etc. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com a superfície. Os elétrons secundários fornecem a imagem da topografia da amostra e são os responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados fornecem dados sobre a variação da composição [86].

As análises topográficas dos filmes finos foram realizadas no MEV da Zeiss®, modelo EVO LS15, com energia do feixe de elétrons de 20 kV e com a utilização de feixes de elétrons secundários. A avaliação dos elementos químicos constituintes dos filmes finos foi determinada pelo detector da marca Oxford Instrument® (modelo INCA x-act) acoplado ao MEV. As medidas foram realizadas no equipamento multiusuário pertencente a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

4.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A AFM baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma sonda (ponta fina presa num cantilever elástico), a qual pode ser posicionada próximo ou em contato com a superfície da amostra dependendo do modo de operação escolhido para fazer a varredura. A interação entre a ponta e a superfície da amostra gera a deflexão do cantilever que é proporcional à força de interação. Na parte superior do

cantilever um feixe de laser é incidido e refletido, passando por um espelho e alcançando o fotodetector de quatro quadrantes. À medida que a ponta varre a amostra, as variações topográficas e composicionais na superfície da amostra fazem com que as interações se modifiquem, provocando diferentes deflexões no cantilever. Essas diferenças são captadas no detector por meio dos desvios do laser que incide de forma diferente em cada um dos quadrantes. Essas informações são armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas ^[87].

Neste trabalho, a morfologia dos filmes finos foi analisada com um microscópio de força atômica da Agilent, modelo 5500 no modo não contato (*taping*), em equipamento pertencente ao Departamento de Física e Química da Unesp campus Ilha Solteira. As imagens obtidas foram analisadas no software Gwyddion 2.56, permitindo obter parâmetros como a sua rugosidade superficial e tamanho de grãos das amostras.

4.5 ANÁLISES TÉRMICAS

A Análise Termogravimétrica (TG) permite a obtenção de curvas de variação de massa. A amostra é submetida a uma variação de temperatura em razão ou taxa de aquecimento constante ^[88]. Na curva TG os desníveis em relação à linha base correspondem a eventos térmicos associados com perda ou ganho de massa (por decomposição ou oxidação, por exemplo)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que consiste na variação de temperatura entre a amostra a analisar e uma substância de referência, selecionada para que esta não sofra transformações térmicas na gama de temperaturas em estudo e segundo um programa controlado de temperatura e atmosfera inerte, redutora ou oxidante (vácuo, argônio, hélio, ar). O resultado de uma análise DTA é uma curva térmica que representa o diferencial de temperatura em função da temperatura (ou tempo), a qual registra os fenômenos desenvolvidos durante o processo de variação de temperatura imposto à amostra. Estes fenômenos são geralmente indicados por picos que podem ter sentidos opostos, caso sejam representativos da ocorrência de fenômenos endotérmicos (absorção de calor) ou exotérmicos (libertação de calor) ^[89].

A TG e a DTA podem ser associadas em um mesmo equipamento, sendo chamadas de técnicas simultâneas, pois são aplicadas ao mesmo tempo sobre a mesma amostra^[89].

Para a análise térmica, a resina polimérica foi aquecida a 100°C por 24 h antes da realização das medições TG-DTA, resultando em um material altamente viscoso. O comportamento térmico foi investigado usando um equipamento da TA Instruments (modelo SDT Q600), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de ar e nitrogênio. O intuito da utilização dessa técnica, além de compreender o comportamento térmico da resina, foi o de determinar as temperaturas iniciais para o tratamento térmico serem realizados. As medidas em atmosfera de nitrogênio foram realizadas na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Unesp - campus de Presidente Prudente e, as medidas realizadas em atmosfera ambiente, no Departamento de Física e Química da Unesp - campus Ilha Solteira.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. FILMES EM SUBSTRATO DE SÍLICO (100)

5.1.1 ANÁLISES TÉRMICAS

A Figura 10 mostra os termogramas TG-DTA obtidos com o gel precursor preparado pelo método Pechini. Na curva TG (Figura 10a), podem ser observados três diferentes processos de perda de peso: de 100°C a 220°C (A), de 220°C a 400°C (B) e de 400°C a 500°C (C). A perda de massa observada nas regiões A, B, e C foi, respectivamente, 25, 40 e 26%.

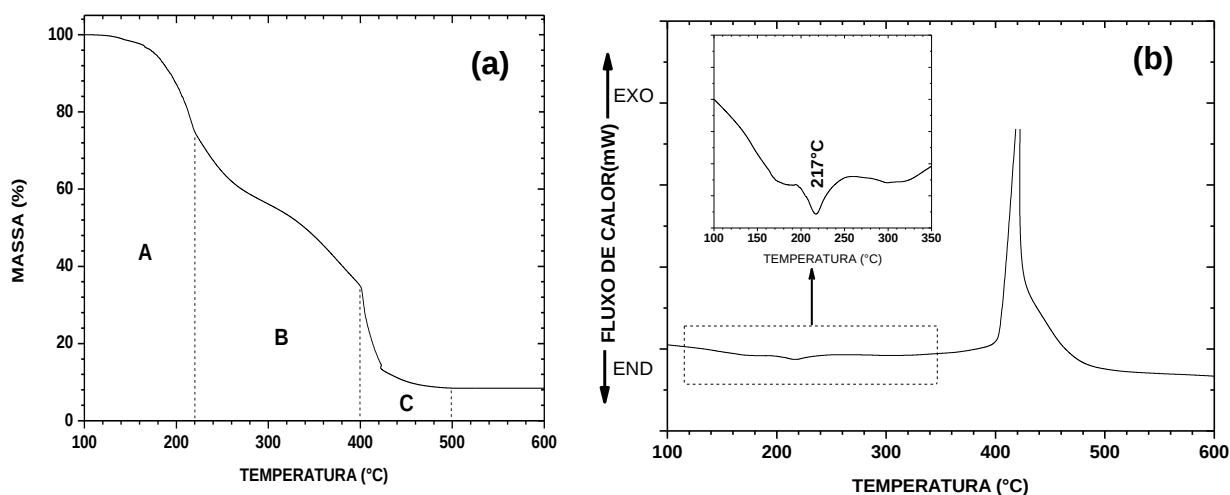


Figura 10 - (a) Curvas perda de massa e (b) fluxo de calor obtidas a partir do gel precursor

Para entendermos melhor os eventos térmicos observados, é importante entender quais são as reações químicas envolvidas no método Pechini e, consequentemente, as reações entre os reagentes para a formação, no final, de um filme fino de TeO_2 .

A Figura 11 ilustra as principais reações químicas no método Pechini para a obtenção da resina polimérica ^[90].

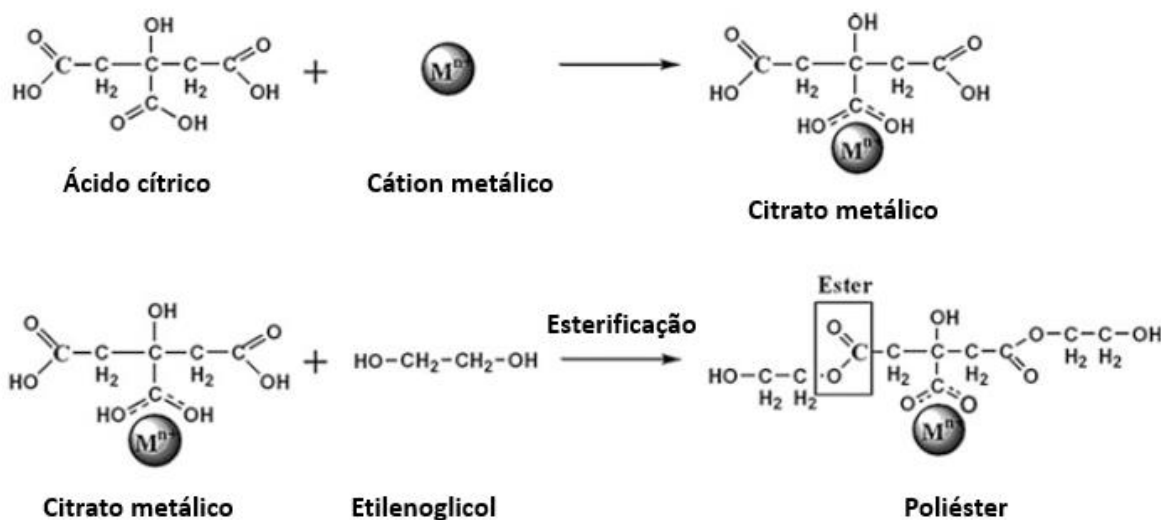
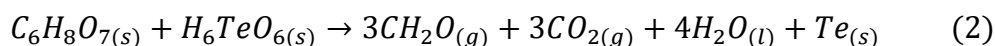


Figura 11 - Esquema das reações associadas ao método Pechini. ^[90]

No caso desse trabalho, o cátion metálico telúrio é obtido a partir da redução do ácido telúrico que envolve as seguintes reações redox [91] [92].

- Oxidação do citrato: $C_6H_5O_7^{3-} + 2H_2O \rightarrow 3CH_2O + 3CO_2 + 3H^+ + 6e^-$ ($E^0 = +1,271\text{ V}$)
- Redução do ácido telúrico: $H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow TeO_2 + 4H_2O$ ($E^0 = +1,02\text{ V}$)
- Redução do dióxido de telúrio: $TeO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Te + 2H_2O$ ($E^0 = +0,593\text{ V}$)

Estas reações podem ser representadas pela reação redox global, equação (2), da redução do ácido telúrico em telúrio pelo citrato, ou seja ^[91]:



onde $C_6H_8O_7$ é o ácido cítrico. A formação do polímero envolve uma reação de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol (EG), o que pode formar uma ampla distribuição de comprimentos de cadeias moleculares, incluindo uma reticulação por ligações covalentes intramoleculares (formação do polímero). Como em toda reação, espera-se também que haja excesso de precursores, o que poderá gerar alguns reagentes que não irão reagir na formação da resina polimérica.

A composição inicial da resina precursora é uma mistura de 1,8023 g de $C_6H_8O_7$ (9,4 mmol), 0,7123 g de H_6TeO_6 (3,07 mmol) e 0,835 g de etilenoglicol (13,4 mmol) em solução aquosa. A partir da reação redox global, assumindo uma reação de 100% eficiência, 3,07 mmol de Te deveria ser formado. Os outros produtos, como a

água e o CO_2 , devem ser eliminados uma vez que a reação ocorre tipicamente acima de $100^\circ C$. [91] Nesta condição, mais ou menos 27% da massa total deveria ser perdida. A perda de massa observada experimentalmente na região A é de 25%, valor bem próximo do valor calculado.

Na região B do termograma, houve uma perda de massa de 40% atribuída à remoção do excesso de etileno glicol [93] ($T_{ebulição} \sim 197^\circ C$), da decomposição do ácido cítrico, que resultou em um pico endotérmico observado no termograma DSC em $217^\circ C$ (ver inset da Figura 10(b)) [94] e a remoção de produtos orgânicos da decomposição do ácido cítrico.

Na última região (C) de perda de massa ($\sim 26\%$), observou-se uma variação na taxa de perda; inicialmente mais rápida, mas depois tornou-se mais lenta. Acreditamos que houve uma competição entre a perda de massa pela degradação do poliéster e o ganho de massa pela oxidação do Te, resultando em um pico exotérmico a $423^\circ C$ na curva DTA (Figura 10). Este pico exotérmico não foi observado no termograma DTA obtido sob atmosfera de nitrogênio, Figura 12, que mostra apenas um pico endotérmico, associada a fusão do Te. Este fato demonstra que sem a presença de oxigênio, o Te não se oxida em TeO_2 .

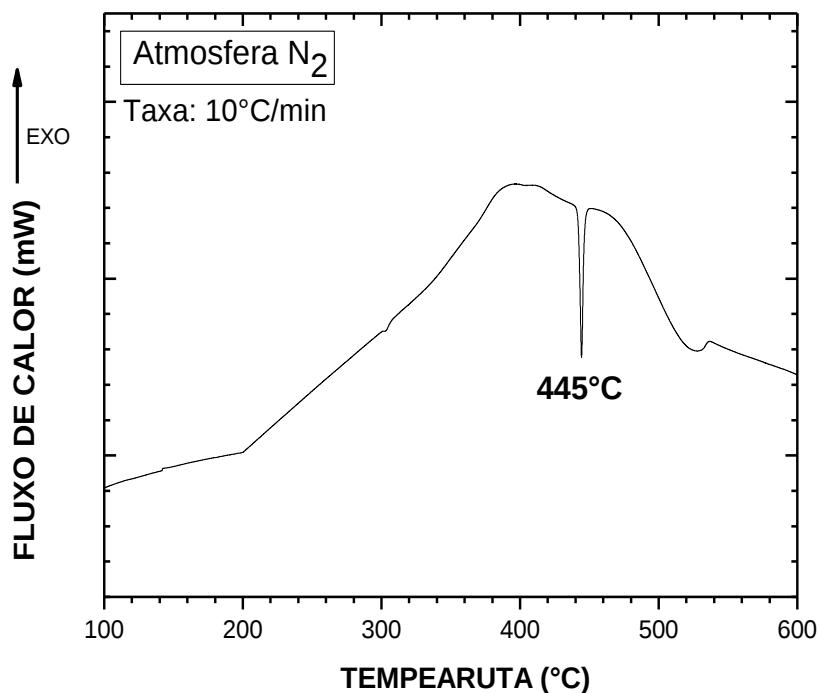


Figura 12 - DTA obtidas a partir do gel precursor em atmosfera inerte

Da Figura 10(b) observamos um “ombro” exotérmico entre $\sim 420 - 460^\circ\text{C}$ no fluxo de calor DTA, que atribuímos à oxidação do telúrio a dióxido de telúrio, dada pela reação $\text{Te}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{TeO}_{2(s)}$, ou seja, assumindo as reações citadas anteriormente com rendimento de 100%, é esperado que percentual de massa calculado ao final do processo fique próximo a 14%, o que foi bem próximo do valor observado após a análise, que foi de $\sim 9\%$.

5.1.2 ANÁLISES DE DRX

A Figura 13 mostra os padrões de DRX obtidos dos filmes finos de TeO_2 tratados em diferentes temperaturas ($350, 380, 420, 450, 480$ e 500°C), que foram definidos a partir dos dados térmicos (Figura 10). O filme fino tratado a 350°C apresentou uma estrutura amorfa, ou seja, com o aumento de temperatura foi esperado a eliminação dos orgânicos ainda existente no filme.

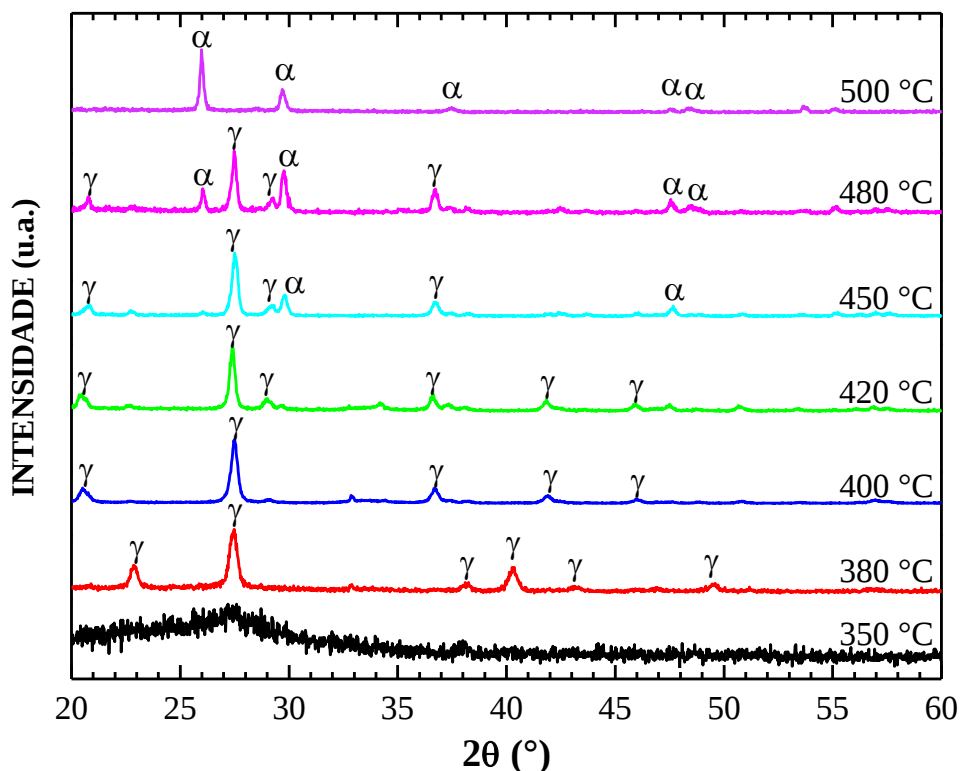


Figura 13 - Padrões DRX dos filmes finos de TeO_2 em substrato cristalino tratados em diferentes temperaturas

Com os tratamentos térmicos acima de 350°C, foi possível observar a presença da fase cristalina Te metálico na temperatura de 380°C. A presença dessa fase é corroborada com os trabalhos discutidos por Lecomte 2007 ^[12], Hodgson 2006 ^[95] e Coste 2004 ^[96].

O tratamento do filme a 400°C favoreceu a formação da fase metaestável γ -TeO₂. Este resultado confirma a hipótese de que na região C dos dados de perda de massa ocorre a oxidação do telúrio. A disponibilidade de oxigênio no ambiente favoreceu a formação dessa fase do TeO₂.

Os tratamentos térmicos acima de 400 e abaixo de 500°C favoreceram a formação das fases γ -e α -TeO₂. Nesta região de tratamento foi possível observar a transformação da fase metaestável (γ -TeO₂) para a fase estável do TeO₂ (α -TeO₂). Por fim, no tratamento a 500°C foi possível observar somente a presença da fase α -TeO₂.

Todos os filmes que exibiram uma estrutura cristalina foram submetidos à análise de Rietveld para determinar com precisão os parâmetros de rede para cada fase observada. Para tanto, os seguintes padrões de difração foram usados: trigonal Te (ISCD Card No. 96502; grupo espacial P3₁2₁; parâmetros da célula unitária: a = b = 4,458 Å, c = 5,925 Å), fase ortorrômbica γ -TeO₂ (cartão ISCD nº 90733; grupo espacial P2₁2₁2₁; parâmetros da célula unitária: a = 4,898 Å, b = 8,576 Å, c = 4,351 Å) e fase tetragonal α -TeO₂ (ISCD Card nº 161691; grupo espacial P4₁2₁2; parâmetros da célula unitária: a = b = 4,810 Å, c = 7,621 Å). A Figura 14 mostra o resultado do refinamento dos filmes finos analisados e na Tabela 1 são apresentados os parâmetros estruturais extraídos do refinamento. Todos os valores de ajuste (χ^2) obtidos foram próximos de 1, indicando a confiabilidade do refinamento. Todos os valores calculados dos parâmetros de rede se ajustam bem aos das estruturas cristalinas usadas para refinamento.

Os padrões DRX dos filmes tratados termicamente a 380 e 400°C se ajustaram bem (χ^2 = 1,23 e 1,26, respectivamente) às fases cristalinas trigonal do Te metálico e ortorrômbica γ -TeO₂. Os tratamentos acima de 400°C permitiram observar a transformação progressiva de γ -TeO₂ para a fase α -TeO₂. O refinamento fornece a fração em peso de cada fase existente nos filmes (as três últimas colunas da Tabela 1), que mostra claramente a diminuição da fase metaestável (de 94,4 para 59,5%) e o

aumento da fase estável (de 5,6 para 40,5%) à medida que a temperatura de tratamento foi aumentada (de 420 para 480°C).

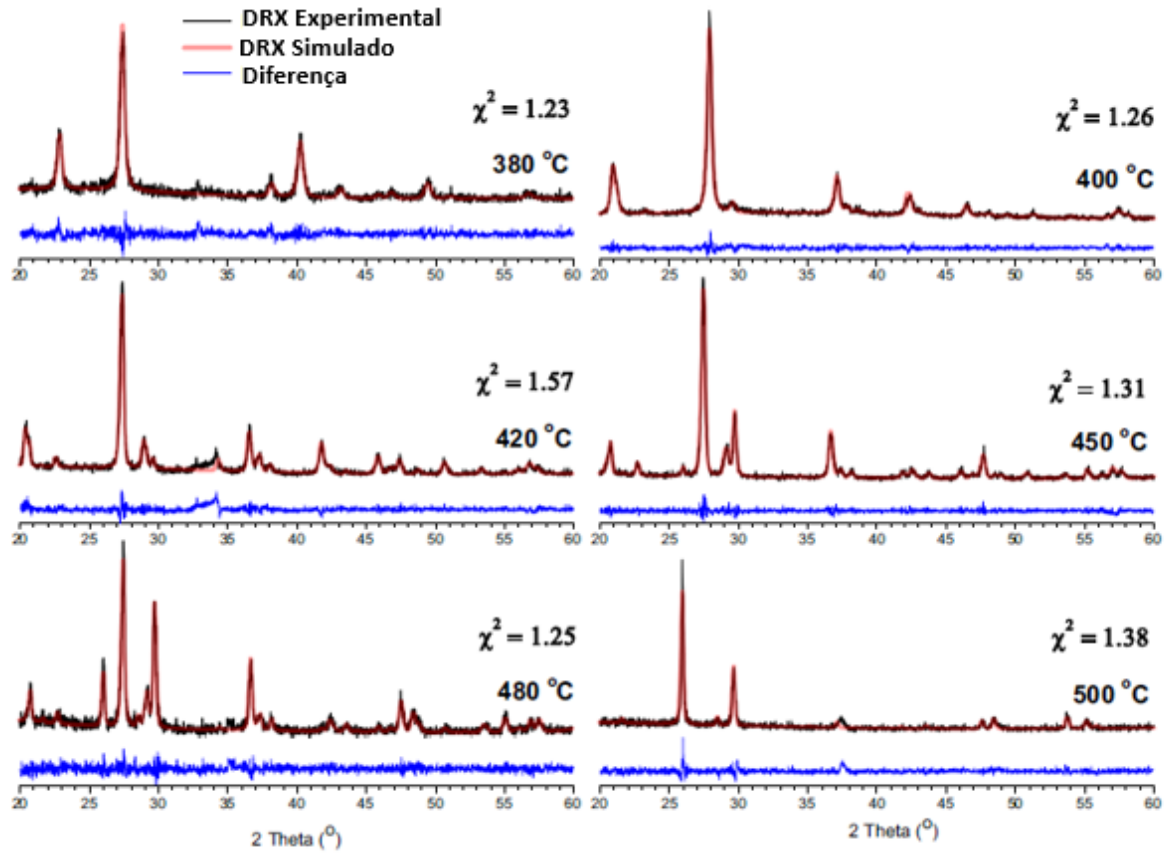


Figura 14 - Gráfico do refinamento Rietveld dos filmes finos investigados, mostrando as intensidades observadas (preto) e calculadas (laranja) e a diferença entre elas (azul)

Tabela 1 - Parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos filmes finos investigados

T (°C)	Parâmetro de rede (Å)						Fração mássica (%)			
	Te			γ -TeO2			α -TeO2	Te	γ -TeO2	α -TeO2
380	a = 4,469	b = 4,469	c = 5,914					100	0	0
	α = 90	β = 90	γ = 120							
400				a = 4,875	b = 8,606	c = 4,321		0	100	0
				α = 90	β = 90	γ = 90				
420				a = 4,877	b = 8,592	c = 4,359	a = 4,834 b = 4,834 c = 7,606	0	94,4	5,6
				α = 90	β = 90	γ = 90	α = 90 β = 90 γ = 90			
450				a = 4,876	b = 8,596	c = 4,350	a = 4,811 b = 4,811 c = 7,612	0	81,9	18,1
				α = 90	β = 90	γ = 90	α = 90 β = 90 γ = 90			
480				a = 4,875	b = 8,599	c = 4,350	a = 4,810 b = 4,810 c = 7,620	0	59,5	40,5
				α = 90	β = 90	γ = 90	α = 90 β = 90 γ = 90			
500							a = 4,811 b = 4,811 c = 7,620	0	0	100
							α = 90 β = 90 γ = 90			

O refinamento mostrou a característica de textura em todos os filmes, mas mais fortemente nos filmes finos que exibiram a fase γ -TeO₂. A fase cristalina γ -TeO₂ (metaestável) teve uma tendência de crescimento preferencial maior do que a fase estável α -TeO₂. Por exemplo, o índice de textura da fase γ -TeO₂, ou seja, a preferência de orientação dessa fase, foi 371 vezes maior que o da fase α -TeO₂ no filme tratado a 480 °C, em que a contribuição de cada fase foi praticamente a mesma.

A Tabela 2 apresenta os valores do tamanho do cristalito e da deformação de cada fase do TeO₂ observados nos filmes investigados, que foram avaliados pelo método de Williamson-Hall. Os valores de FWHM dos picos de difração foram obtidos a partir do histograma simulado no refinamento de cada fase existente. Para o filme tratado a 420°C, foi possível determinar esses parâmetros apenas para a fase gama, pois a contribuição da fase alfa foi muito pequena (5,6%).

O tratamento térmico a 400°C favoreceu a nucleação e formação da fase cristalina γ -TeO₂. Como esperado, os tratamentos térmicos acima desta temperatura favoreceram o aumento do tamanho do cristalito desta fase cristalina, além de favorecer a nucleação e formação da fase α -TeO₂. A coexistência das duas fases nos filmes provocou um aumento nas deformações dos filmes, e como esperado, os valores diminuiram com o aumento da temperatura de tratamento.

Tabela 2 - Tamanho médio do cristalito e microdeformação das fases γ - e α -TeO₂ observadas nos filmes finos tratados em diferentes temperaturas

Tratamento térmico dos filmes finos (°C)	Tamanho de cristalito (nm)		Micro deformação	
	γ - TeO ₂	α - TeO ₂	γ - TeO ₂	α - TeO ₂
400	27 ± 2		2,1 ± 0,2	
420	53 ± 3		2,7 ± 0,1	
450	50 ± 3	67 ± 4	2,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1
480	44 ± 1	68 ± 2	1,38 ± 0,05	2,17 ± 0,04
500		62 ± 2		1,80 ± 0,05

5.1.3 ANÁLISES DOS ESPECTROS RAMAN

A Figura 15 mostra os espectros Raman dos filmes finos de TeO_2 tratados a 350, 400, 450 e 500°C. No filme tratado a 350°C, apenas um único pico estreito em 522 cm^{-1} foi observado, que é atribuído ao Si cristalino (substrato)^[97].

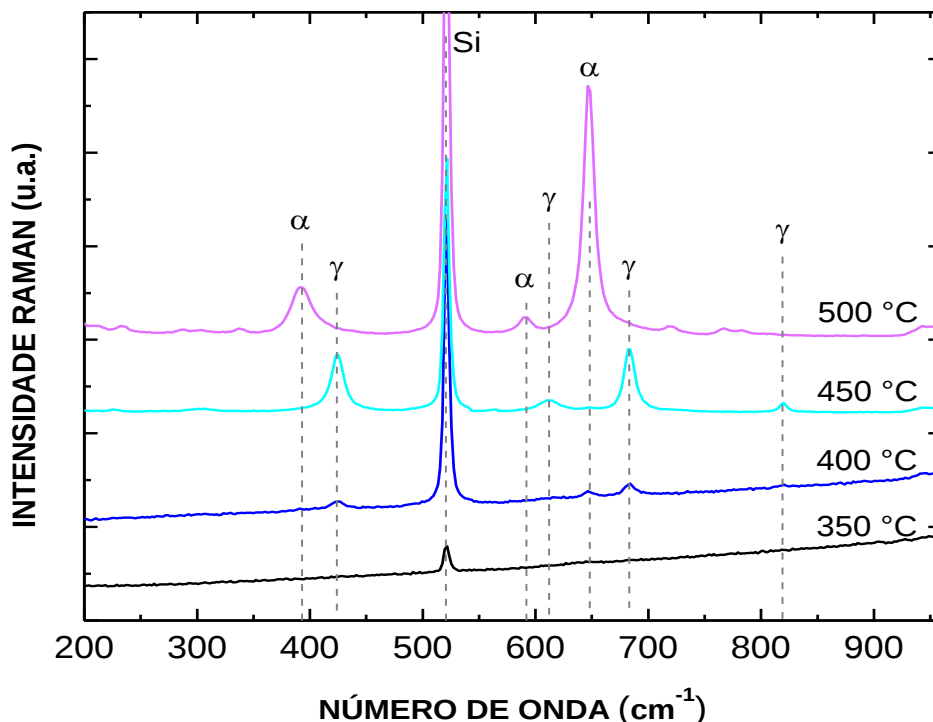


Figura 15 - Espectros Raman dos filmes finos de TeO_2 em substrato cristalino tratados em diferentes temperaturas

Os espectros dos filmes tratados a 400 e 450°C mostraram bandas de absorção atribuídas à fase $\gamma\text{-TeO}_2$ localizadas em 819, 683, 612 e 424 cm^{-1} [64] [61] [62]. Por outro lado, o espectro do filme tratado a 500°C apresenta apenas bandas atribuídas à fase $\alpha\text{-TeO}_2$ localizadas em 648, 592 e 393 cm^{-1} . O par de bandas forte e fraca localizadas em 683 e 612 cm^{-1} e em 648 e 592 cm^{-1} observados, respectivamente, na fase $\gamma\text{-TeO}_2$ e na fase $\alpha\text{-TeO}_2$ são de mesma natureza [61]. Esse par de bandas forte e fraca é atribuído aos modos de estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, das ligações Te-O_{eq} . Esse par de bandas está espaçado de 71 cm^{-1} na fase $\gamma\text{-TeO}_2$ e 56 cm^{-1} na fase $\alpha\text{-TeO}_2$, de acordo com aqueles observados em outros resultados reportados na literatura [61] [62] [98].

As duas bandas vibracionais observadas em 819 e 424 cm^{-1} no espectro do filme tratado a 450°C, a primeira sendo mais fraca que a segunda, indicam que a

estrutura da fase γ -TeO₂ é diferente da estrutura da fase α -TeO₂. Existem dois tipos de ponte Te-O-Te na estrutura da fase γ ^[61]: (1) uma ponte altamente assimétrica (Te-O...Te), semelhante àsquelas observadas nas fases α - e β -TeO₂, onde a ligação Te-O_{eq} mais curta é alternada com um contato axial Te...O muito mais longo; e (2) uma ponte muito mais simétrica (Te-O-Te), onde as distâncias entre as ligações Te-O da ponte são muito curtas. Consequentemente, uma banda forte (simétrica) em 424 cm⁻¹ e uma banda muito fraca (assimétrica) em 819 cm⁻¹ foram observadas. Por fim, a banda vibracional localizada em 393 cm⁻¹, observada no espectro do filme tratado a 500 °C, é atribuída ao modo de deformação angular (*bending*) da molécula de TeO₂^[64].

5.1.4 ANÁLISE DA MORFOLÓGICA

Imagens AFM bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) dos filmes finos de TeO₂ antes do tratamento térmico (conforme preparado) e após todos os tratamentos térmicos são apresentadas na Figura 16, mostrando as morfologias de superfície dos filmes.

As discussões foram conduzidas utilizando como referências, os filmes com pirólise (como preparado), e os filmes tratados a 400°C e 500°C, onde se observa com mais detalhes as características morfológicas dos filmes.

O filme como preparado (Figura 16a) exibiu uma morfologia muito homogênea com rugosidade da superfície de 1,01 nm, que foi avaliada a partir de uma imagem de 2 × 2 µm. Os poros (buracos escuros) que surgiram durante a formação estrutural do filme puderam ser observados. O tratamento térmico nos filmes provocou um aumento na rugosidade superficial (para 5,1 e 38,6 nm nos filmes tratados a 400°C e 500°C, respectivamente). Este aumento na rugosidade foi acompanhado por um aumento no tamanho de grão. Além disso, as Figura 16(b) e (c), mostram um expressivo crescimento de grão durante a transformação de γ -TeO₂ em α -TeO₂. O aumento do tamanho do cristalito e a diminuição da deformação, que já haviam sido observados nos dados de DRX (Tabela 2), acompanhados do crescimento dos grãos indicam redução de defeitos na estrutura cristalina.

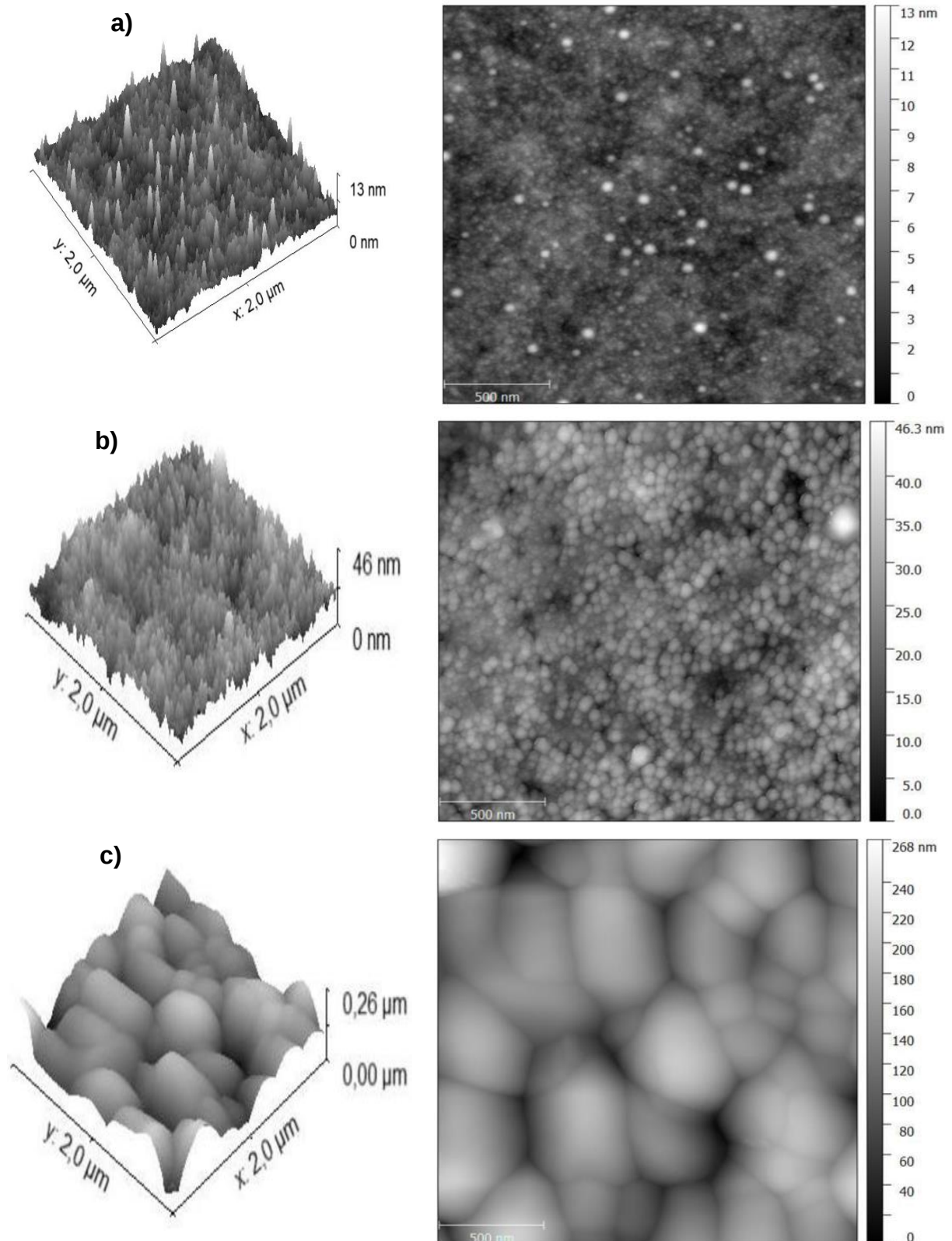


Figura 16 - Morfologia superficial dos filmes finos obtidos por AFM nas temperaturas de (a) pirólise, (b) 400°C e (c) 500°C, depositados em substrato cristalino

As micrografias 3D mostraram a presença de colinas e vales nas superfícies dos filmes. Comparando as superfícies do filme preparado (Figura 16a) e do filme

tratado a 400°C (Figura 16b), foi possível observar o crescimento da estrutura colunar nas superfícies dos filmes devido à nucleação e crescimento de grãos durante o processo de cristalização. Com o tratamento térmico a 500°C (Figura 16c), a fase γ -TeO₂ se transformou em α -TeO₂ e a altura da colina e o tamanho de grão aumentaram, causando uma diminuição no número de grãos por área. Em altas temperaturas, os átomos adquirem energia suficiente para se mover e ocupar o local correto na rede cristalina, e os grãos com menor energia de superfície se tornam maiores [99] [100]. A imagem mostra a coalescência dos grãos na estrutura do filme, justificando o aumento observado no tamanho dos grãos e, conseqüentemente, na rugosidade superficial.

5.2. FILME EM SUBSTRATO DE VIDRO

Obter um filme de boa qualidade depositado sobre um substrato amorfo se tornou um grande desafio durante o desenvolvimento deste trabalho, já que foi necessário controlar os parâmetros de preparação da resina, resultando em inúmeras tentativas para alcançar o objetivo. Antes de detalhar o trabalho realizado na preparação de resinas precursoras, narraremos a seguir todos os passos realizados na busca de uma resina adequada para deposição em substrato de vidro.

O primeiro passo foi usar as mesmas condições de preparação da resina depositada em substrato cristalino, ou seja, mantendo a mesma razão molar ATe/AC em 3:1, razão molar EtG/AC em 3:2 e tempo de 40 min em agitação e a temperatura de 100°C após adição de etilenoglicol na solução. Contudo, a resina não depositava de maneira uniforme sobre o substrato e após tratamento térmico, ela desaparecia da superfície. Foi então que observamos a necessidade de promover modificações nos parâmetros de preparação para conseguir uma resina adequada para a deposição e posterior tratamento térmico.

As modificações iniciais foram realizadas na concentração de ácido cítrico na preparação da resina. Foram feitas quatro variações e vários filmes foram preparados. Porém todos eles apresentavam o mesmo problema de recobrimento da superfície e quando tratados termicamente (400°C/2h) ocorria a evaporação deles, fato atestado pelas análises de DRX e EDS.

No próximo passo, foram feitas quatro variações diferentes na concentração de etilenoglicol, mantendo a razão ATe/AC em 3:1. Em uma dessas concentrações, foi obtido um filme que recobriu inteiramente o substrato o qual se manteve no substrato após tratamento térmico a 400°C por 2h. Uma vez encontrada a concentração adequada de etilenoglicol, tratamentos térmicos em diferentes temperaturas foram realizados na região entre 400 e 600°C. Observou-se que tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 400°C evaporavam o filme depositado. Consequentemente, foi possível determinar a temperatura limite de tratamento térmico em filmes depositados em substrato amorfo.

Após esses dois parâmetros terem sido definidos, surgiu outro problema relativo à reprodutibilidade dos filmes. Imagens obtidas no MEV possibilitaram observar regiões não recobertas com filme e a presença de impurezas. Como consequência, a etapa de limpeza do substrato passou a ser mais rigorosa. Além

disso, como comentado anteriormente, o forno usado para tratamento térmico foi recoberto internamente com papel alumínio. Esta etapa foi sem dúvida uma das que mais consumiram tempo.

Mesmo após todo o procedimento de limpeza realizado, o problema de reprodutibilidade ainda se mantinha, e uma nova alternativa para tentar superar esse obstáculo, foi modificar o substrato amorfo. Inicialmente os testes discutidos acima foram utilizados lâminas de microscópios de fabricação nacional que foram alteradas por lâminas importadas da marca Corning. Com isso foram preparados 8 filmes, 4 depositados em lâminas nacionais e 4 em lâminas Corning, novamente com as alterações de etilenoglicol, e após análises de MEV e DRX, observou-se que as lâminas da Corning seriam as melhores para a deposição.

Mesmo com a alteração do substrato, a reprodutibilidade dos filmes não foi obtida. Assim, outro parâmetro a ser variado foi a viscosidade da resina, controlando o tempo transcorrido após a adição de etilenoglicol na solução. Desta forma, evitou-se preparar volume grande de resina que permitisse medir a viscosidade com uso de um viscosímetro. Com base nos resultados obtidos por Petrykin et al., representados na Figura 9 (página 30), buscou-se encontrar a melhor viscosidade da resina que levasse a reprodutibilidade dos filmes finos depositados em substrato amorfo. Desta forma, foi possível determinar o tempo que levasse a uma resina com viscosidade adequada.

Após todas essas modificações, foram preparados diferentes filmes variando as temperaturas de 350°C a 400°C, com o objetivo de observar as fases do TeO_2 . Com isso, foi possível encontrar a região de temperaturas de tratamento térmico entre 350°C e 390°C que permitisse observar as fases. Nesta etapa, foram preparados três filmes para cada temperatura usando a mesma resina. Os melhores filmes preparados, após análise no MEV e DRX, foram usados para a caracterização.

5.2.1 CONTROLE DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Foram preparadas diferentes resinas variando as razões ATe/AC e EtG/AC e fixando o tempo após a adição de etilenoglicol na solução em 40 min.

Inicialmente optou-se em variar as massas de ácido cítrico, mantendo a massa original do ácido telúrico e o volume de etilenoglicol. Foram preparadas quatro diferentes resinas (Tabela 3) e todos os filmes foram tratadas a 400°C por 1h, nesse ponto resolveu-se mudar o tempo de tratamento térmico, para que tanto a preparação

dos filmes quanto as análises fossem conduzidas mais rapidamente. A mudança de tempo de 2h para 1h não afetou na qualidade dos filmes produzidos.

Tabela 3 - Concentrações dos reagentes com variação da massa de ácido cítrico, fixado o volume de etilenoglicol em 0,75 mL

Resina	Massa de Á.Telúrico (g)	Massa de AC (g)
A	0,7123	2,0471
B	0,7123	3,0096
C	0,7123	3,6116
D	0,7123	1,2038

Os filmes finos obtidos com as resinas A, C e D não se aderiram adequadamente ao substrato e os difratogramas mostraram a presença de fase amorfa, provavelmente associada ao substrato. Por outro lado, a resina B, apesar de ter boa aderência ao substrato, a sua maior viscosidade, em relação as outras, dificultou a deposição gerando defeitos superficiais.

A variação da massa de ácido cítrico promove variação em outro parâmetro que é a proporção molar entre ATe e AC. Como consequência, optou-se em fixar a razão ATe/AC em 3:1 e variar a concentração de etileglicol na solução. Foram preparadas quatro resinas com proporções AC:EtG variando entre 25 e 57% (Tabela 4).

Tabela 4 - Concentrações dos reagentes com variação do volume de etilenoglicol fixado a massa de ácido telúrico em 0,7123g e do ácido cítrico em 1,8023g

Resina	Volume de EtG (mL)	$n_{AC}/n_{EtG}+n_{AC}$ (%)
E	1,55	25,3
F	0,75	41,2
G	0,40	56,7
H	1,00	34,4

Dos quatro filmes, somente a resina G proporcionou um filme fino cristalizado uniformemente, distribuído em quase toda a superfície do substrato. O difratograma

deste filme mostrou a presença das fases γ - e α -TeO₂ (Figura 17a). Dentre as quatro resinas preparadas, a G é a que tem uma concentração molar de AC que proporciona uma viscosidade adequada. Esta concentração está dentro do retângulo destacado na curva viscosidade x concentração de ácido cítrico, levantada por Petrykin et al. (Figura 9, pg. 31).

A figura 17b mostra a imagem e o difratograma de filme obtido com a resina G preparada em outro dia. A comparação evidencia a dificuldade em reproduzir filmes com resinas precursoras iguais, mas preparadas em dias diferentes. Posteriormente, foi observado que diferentes filmes finos, depositados com uma mesma resina, gerou filmes de diferentes qualidades.

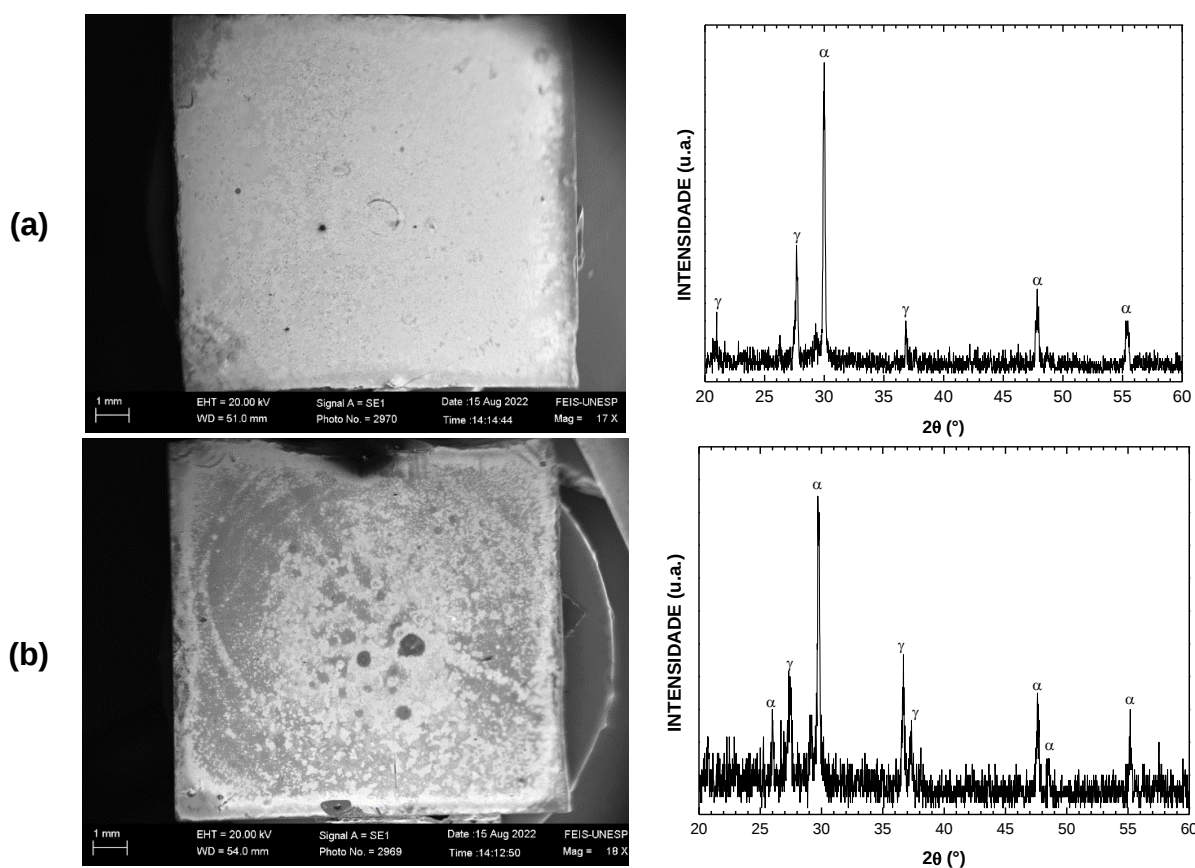


Figura 17 - Imagens de MEV e difratogramas de filmes obtidos com a resina G preparada em dias diferentes.

As imagens da Figura 18 correspondem aos filmes finos obtidos com resinas precursoras preparadas com diferentes tempos (41 a 45 min) após adição de EtG na solução.

Dentre as resinas precursoras, aquela correspondente ao tempo de 44 minutos (Fig. 18d) é a que produziu o melhor filme, tanto no quesito de recobrimento total do substrato quanto na qualidade. Dessa forma, foi definido que o tempo de 44 min, decorridos a partir da adição de EtG na solução, produz resina precursora com viscosidade adequada para deposição de filmes de boa qualidade em substrato amorfo. Contudo, a difícil reprodutibilidade não nos permitiu obter outro filme fino de mesma qualidade.

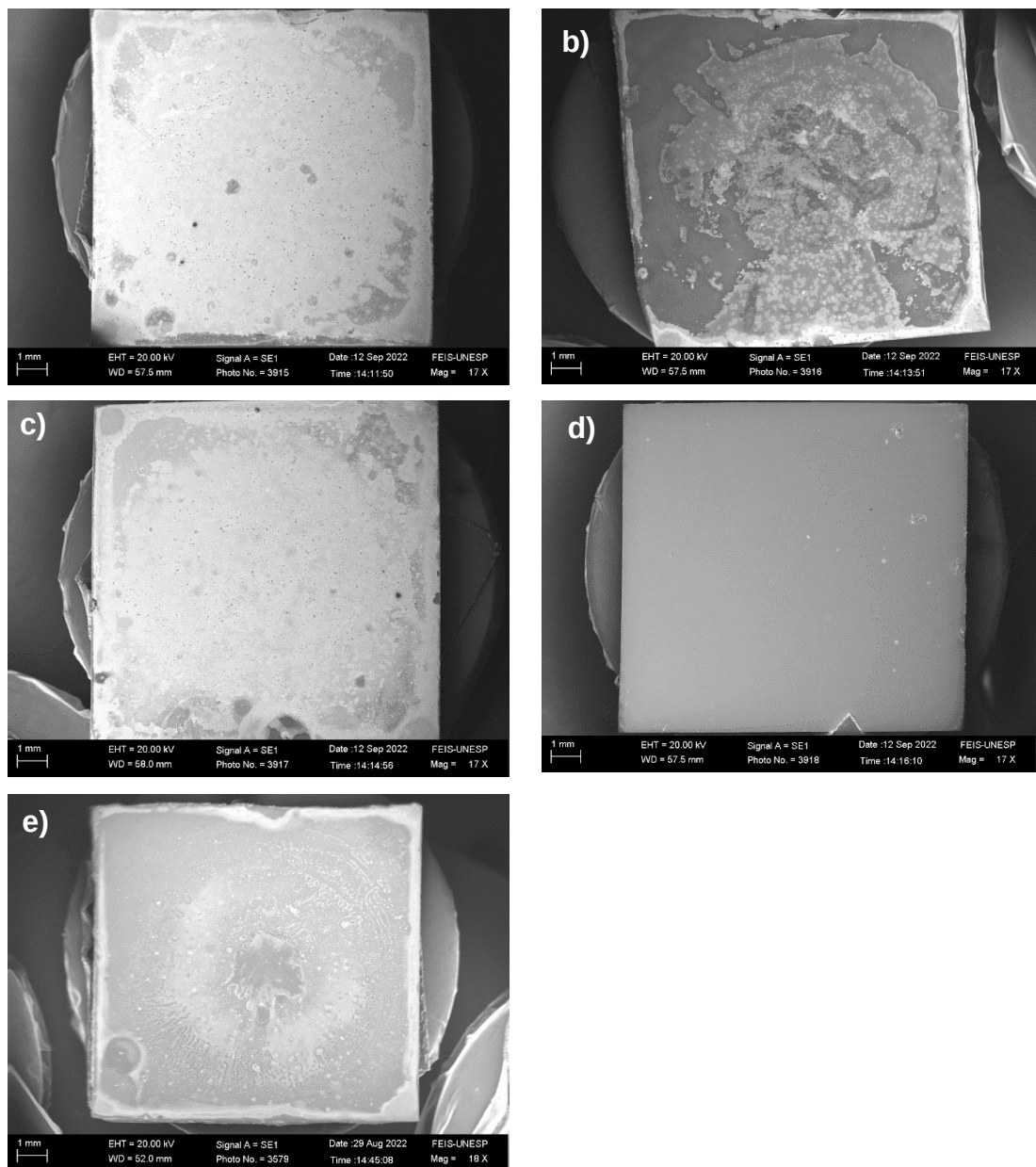


Figura 18 - Imagens da superfície dos filmes obtidos por diferentes tempos de preparo, depositados em substrato amorfo

Para se ter certeza qual região estava recoberta com filme e qual não estava (continha apenas o substrato) foram realizadas medidas no EDS, Figura 19, onde é possível visualizar através dessa técnica que as regiões mais claras correspondem ao filme depositado (presença de Te) e as regiões mais escuras correspondem ao substrato (presença de Si). A varredura em linha na análise dos elementos químicos possibilitou observar a inversão dos elementos nas regiões clara e escura.

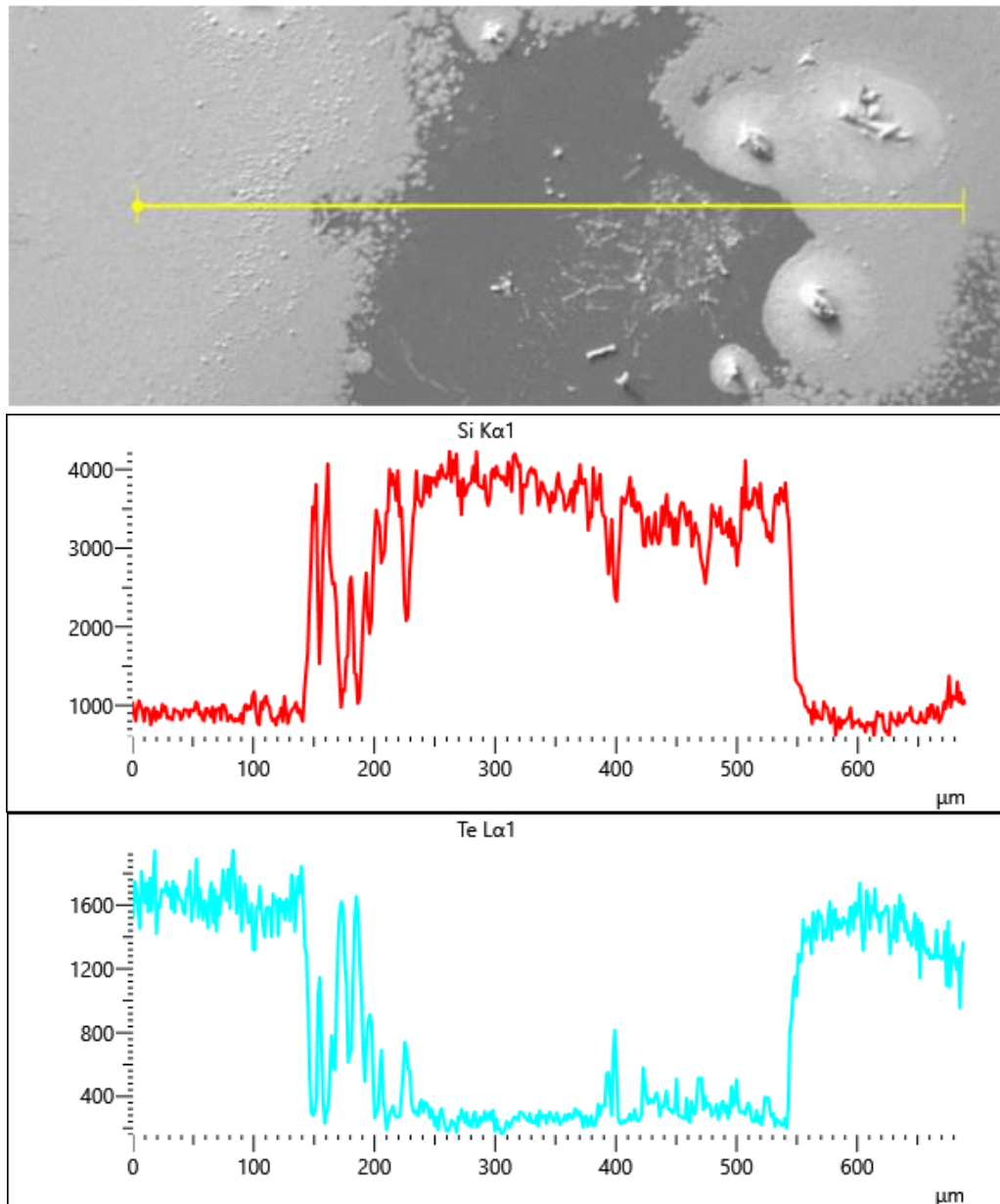


Figura 19 - Medida de EDS realizada em filme depositado em substrato amorfo

Como informado anteriormente, as amostras tratadas em 450 e 500°C foram logo descartadas por não se observar, a olho nu, a presença de filme depositado. Os difratogramas comprovaram essa observação, pois ambos os filmes não

apresentaram nenhum pico de cristalinidade, somente a curva características de materiais amorfos, seguramente associado ao substrato.

A temperatura de 350°C, os picos presentes foram identificados pertencerem a fase metaestável γ -TeO₂, indicando que deveria ser a temperatura de tratamento térmico dos filmes. Tratamentos térmicos abaixo de 350°C foram realizados, mas as temperaturas não foram suficientes para promover toda queima da matéria orgânica. A temperatura de 390°C, identificou-se os picos provenientes da fase α -TeO₂, ou seja, atingindo a temperatura limite para a transformação da fase metaestável em fase estável. Dessa forma, para filmes depositados em substrato de vidro, temperaturas entre 350°C e 390°C são suficientes para ocorrer a transição de fase gama para alfa do TeO₂.

5.2.2 ANÁLISE DE DRX

A Figura 20 mostra os padrões de XRD obtidos dos filmes finos de TeO₂ tratados nas temperaturas de 350, 370, e 390°C. Diferente do que se observou nos filmes obtidos em substrato de Si (100), a partir da temperatura de 350°C foi possível observar a presença de fase cristalina do TeO₂. Nos filmes finos de TeO₂ em substratos de Si observou-se o processo de cristalização das diferentes fases variando a temperatura entre 350 e 500°C. Este intervalo de temperatura permitiu inclusive definir as temperaturas que favoreciam a cristalização de uma única fase. Com os filmes em substratos amorfos é difícil de definir temperaturas para favorecer o crescimento de uma determinada fase, com exceção a fase α -TeO₂, observada com tratamento a 390°C, diferente da temperatura observada no filme depositado em Si (500°C).

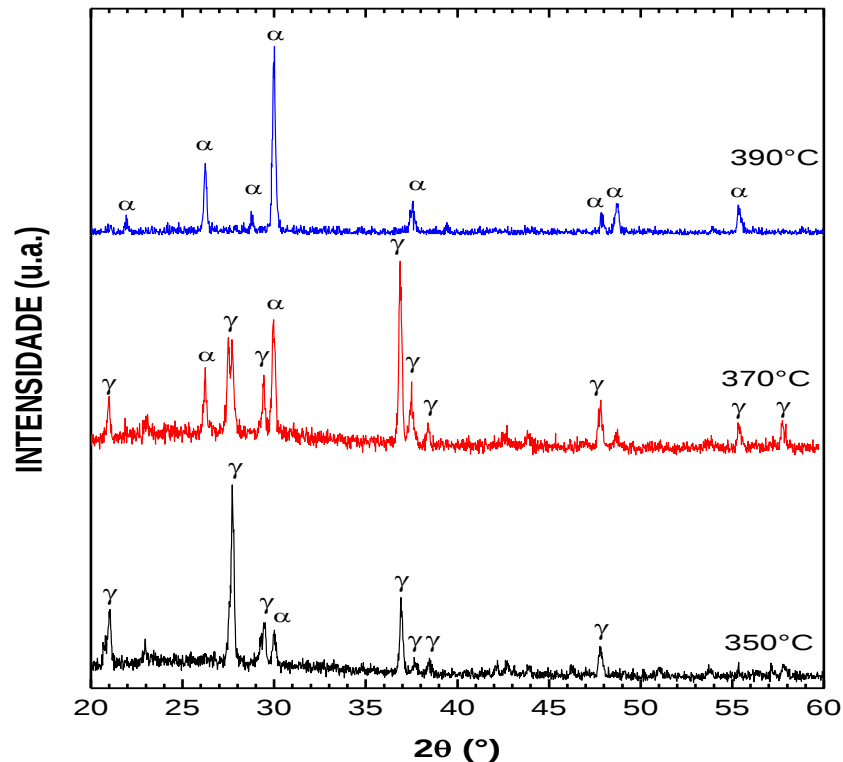


Figura 20 - Padrões DRX dos filmes finos de TeO_2 tratados em diferentes temperaturas depositados em substrato amorfo

O aumento da temperatura de tratamento, como esperado, favoreceu o crescimento da fase estável do TeO_2 ($\alpha\text{-TeO}_2$), corroborando com o observado nos difratogramas obtidos no Si (100), o aumento de temperatura favorece a transformação da fase metaestável para a fase estável e isso é comprovado pelo aumento das alturas dos picos da fase $\alpha\text{-TeO}_2$ e diminuição dos picos da fase $\gamma\text{-TeO}_2$. A presença das duas fases, na temperatura de 370°C , foi observada no trabalho de Coste *et al* de 2007 [23].

No filme tratado a 390°C foi observada somente a fase estável $\alpha\text{-TeO}_2$. Com a sequência de tratamento foi possível ver a transformação de fase $\gamma\text{-}$ para $\alpha\text{-TeO}_2$, como observado nos trabalhos de Weng *et al* [26] e Coste *et al* [23].

5.2.3 ANÁLISE DOS ESPECTROS RAMAN

A Figura 21 mostra os espectros Raman dos filmes finos de TeO_2 tratados a 350°C , 370°C , e 390°C .

Os espectros dos filmes tratados a 350°C e 370°C mostraram bandas de absorção atribuídas à fase $\gamma\text{-TeO}_2$, localizadas em 819 , 683 , 612 e 424 cm^{-1} e bandas

atribuídas à fase α -TeO₂, localizadas em 648, 592 e 393 cm⁻¹. A presença dessas bandas associadas as duas fases cristalinas do TeO₂ corroboram com o observado nos dados DRX discutidos anteriormente.

Como observado nos dados de DRX, o espectro Raman do filme tratado a 390 °C apresenta apenas bandas atribuídas à fase α -TeO₂. Na sequência de espectros Raman também se observa a transição de fase do TeO₂, como evidenciado na análise dos dados de DRX. Esta mudança é clara quando se observa as absorções localizadas em 683 e 648 cm⁻¹, atribuídas às fases γ - e α -TeO₂, respectivamente. A intensidade da primeira banda diminui e da segunda aumenta à medida que a temperatura de tratamento é aumentada.

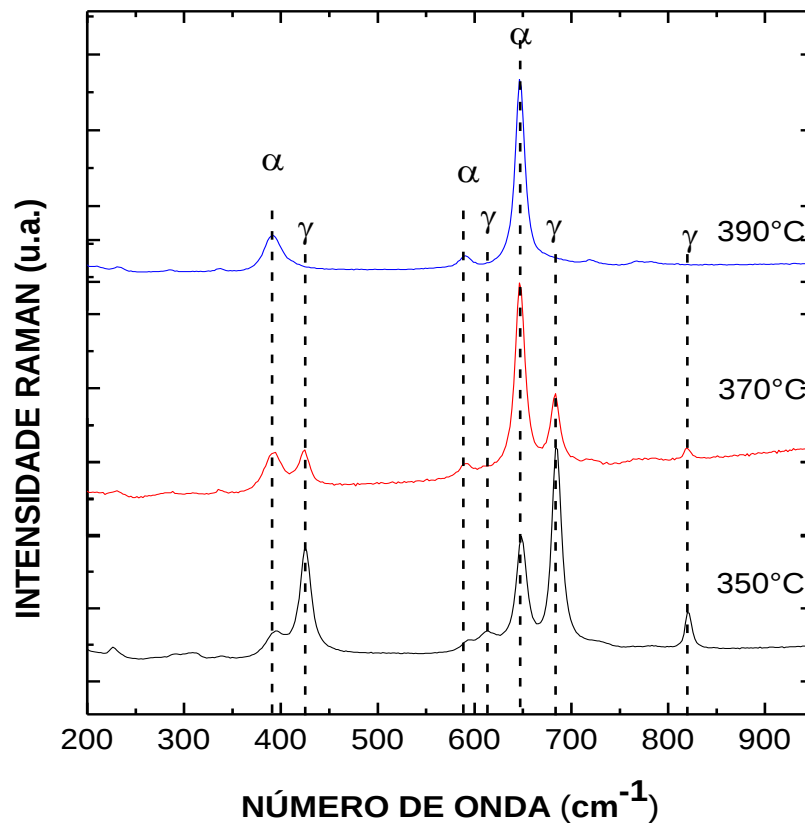


Figura 21 - Espectros Raman dos filmes finos de TeO₂ tratados em diferentes temperaturas depositados em substrato amorfo

5.2.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A Figura 23 apresenta as imagens obtidos bidimensionais e tridimensionais obtidas pelo AFM dos filmes finos de TeO₂ após os tratamentos térmicos.

O filme tratado a 350°C apresentou uma morfologia muito homogênea, grãos muito bem definidos e com rugosidade média de 15,56 nm, avaliada a partir de uma imagem de $2 \times 2 \mu\text{m}$. Quando a temperatura de tratamento foi aumentada para 370°C, a rugosidade do filme aumentou para 27,16 nm, provavelmente devido a coexistência das fases γ e α . Apesar da fase α estar presente no filme tratado a 350°C, nele a fase γ é predominante. O filme tratado a 390°C tem uma rugosidade de 24,16 nm e a predominância de grãos maiores predominantes deve ter contribuído para o filme ter uma superfície mais homogênea, de rugosidade menor do que aquela observada no filme tratado a 370°C.

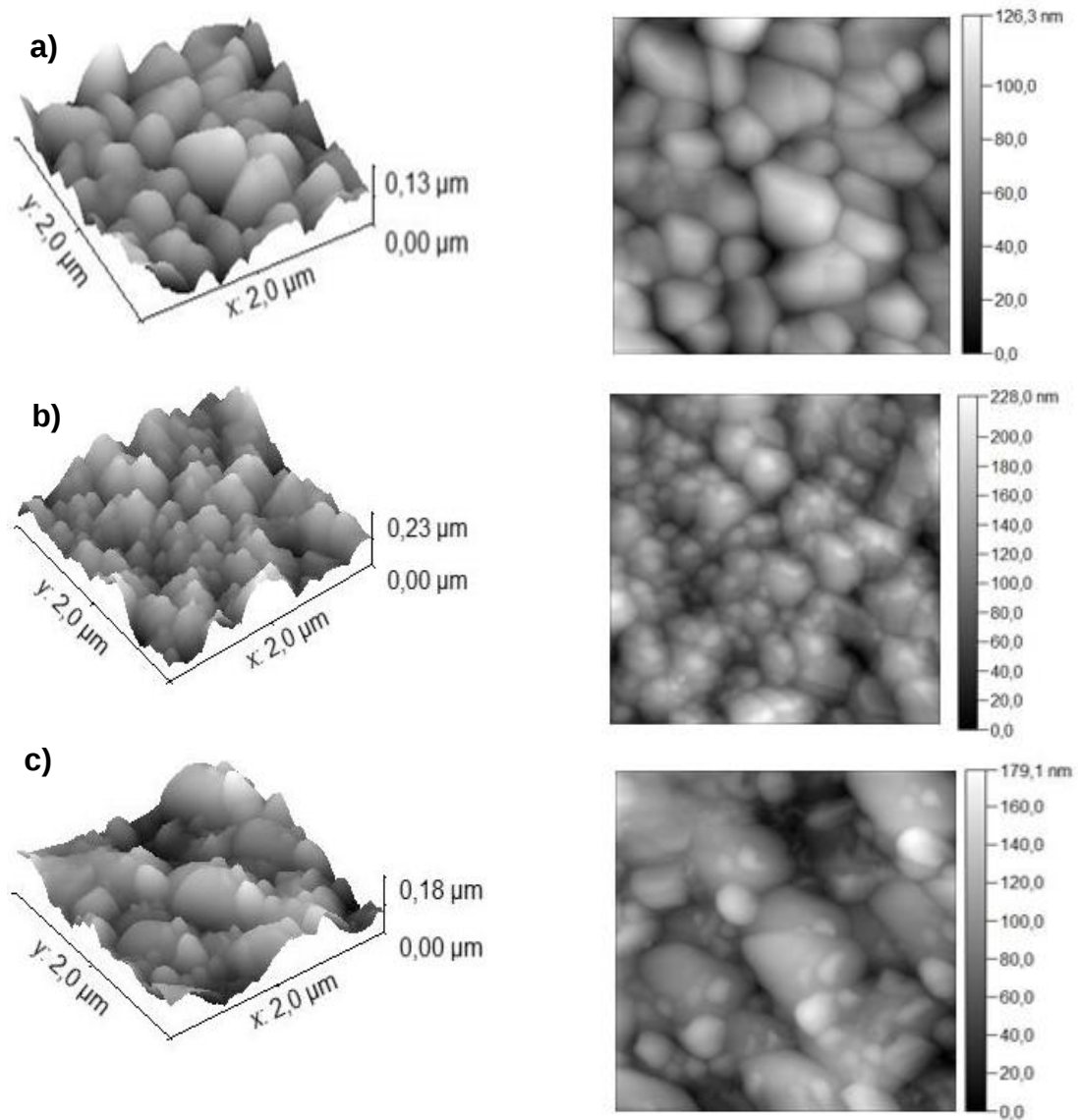


Figura 22 - Morfologia superficial dos filmes finos obtidos por AFM nas temperaturas de (a) 350°C; (b) 370°C e (c) 390°C

6 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi sintetizar filmes de TeO_2 pelo método Pechini depositados em substratos cristalino (Si) e amorfo (lâmina vítrea Soda Lime).

A técnica permitiu obter filmes de excelente qualidade quando depositados em lâminas de Si cristalino. A resina precursora adequada para tal foi obtida usando uma proporção ATe:AC igual a 3:1, proporção AC:EtG de 3:2 e tempo transcorrido após a adição de etilenoglicol na solução de 40 min. As temperaturas de tratamento térmico dos filmes finos obtidos à 380, 400 e 500°C favoreceram o crescimento das fases Te metálico, γ e α - TeO_2 , respectivamente, como observado nos dados de DRX. A transformação de fase do TeO_2 com tratamentos térmicos entre 350 e 500°C foi também observada espectros Raman. Por meio do refinamento de Rietveld dos dados DRX foi possível determinar os parâmetros das redes cristalinas das fases observadas do TeO_2 . Além disso, usando o método de Williamson-Hall foi possível avaliar para o filme fino contendo a fase gama, o tamanho médio dos cristalitos igual a (27 ± 2) nm e a microdeformação de $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$; e (62 ± 2) nm e $(1,80 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ para o filme fino contendo a fase alfa.

Por outro lado, obter filmes finos de TeO_2 de boa qualidade pelo método Pechini em substrato amorfo extremamente difícil. A reprodutibilidade é quase impossível, mesmo usando o mesmo volume de resina precursora preparada. Com os filmes obtidos foi possível constatar que o intervalo de temperatura de tratamento térmico para favorecer o crescimento das fases cristalinas do TeO_2 é mais estreito (350 a 390°C) do que aquele observado nos filmes em substrato de Si (350 a 500°C). Este estreito intervalo dificulta obter filmes finos amorfos ou que favoreça a cristalização somente da fase gama. Não foi possível observar a transformação da fase Te metálico em fase gama. As fases γ e α - TeO_2 coexistem nos filmes finos tratados a 350 e 370°C e o tratamento a 390°C favoreceu somente o crescimento da fase α - TeO_2 .

Importante destacar que esse trabalho é pioneiro dentro da linha de pesquisa do Grupo Vidro e Cerâmica, por isso a ideia inicial de se obter uma rota econômica e alternativa para a preparação de uma resina precursora e deposição e formação de um filme fino em diferentes substratos foi bem-sucedida, onde os parâmetros possíveis de controle em ambos os substratos foram discutidos. Por fim, obter filmes

de boa qualidade em substrato amorfo continua como desafio para o grupo e novas abordagens na preparação da resina devem ser investigadas.

REFERÊNCIAS

1. TIRUPATAIAH, C. et al. Influence of valence state of copper ions on structural and spectroscopic properties of multi-component $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass ceramic system- a possible material for memory switching devices. **Optical Materials**, 73, 2017. 7-15.
2. CHEN, H. et al. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped tellurite glass for 1.55 μm optical amplifier. **Journal of Alloys and Compounds**, 397, n. 1, 2005. 286-290.
3. ANASHKINA, E. A. Laser Sources Based on Rare-Earth Ion Doped Tellurite Glass Fibers and Microspheres. **Fibers**, 8, n. 5, 2020. 30.
4. YAMG, R. et al. $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ glass with a high fluorescence intensity ratio for an all-fiber temperature sensor. **Journal of Luminescence**, 222, 2020.
5. DEWAN, N.; SREENIVAS, K.; GUPTA, V. Comparative study on TeO_2 and TeO_3 thin film for γ -ray sensor application. **Sensors and Actuators A: Physical**, 147, n. 1, 2008.
6. ARAFAT, M. M. et al. Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured. **Sensors**, 12, n. 6, 2012. 7207-7258.
7. YOUSEF, E.; HOTZEL, M.; RUSSEL, C. Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasses in the system $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-ZnF}_2$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 342, n. 1-3, 2004. 82-88.
8. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, 3, n. 3, 1994. 187-203.
9. COSTA, F. B. et al. Characterization of Nd^{3+} -doped Tellurite Glasses with Low OH Content. **Materials Research**, n. 18, 2015. 2-7.
10. COSTA, F. B. et al. Spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped tungsten-tellurite glasses. **Journal of Physics**, n. 88, 2016. 54-59.
11. IKEDA, H.; FUJINO, S.; KAJIWARA, T. Preparation and Characterization of BaO-TeO_2 Thin Films Obtained from Tellurium(VI) Alkoxide by a Sol-Gel Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 11, p. 2619-2622, 2009.

12. 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, 2007.
13. ABEGUNDE, O. O. et al. Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, 6, n. 2, 2019. 174-199.
14. BATALIOTTI, M. D. **Preparação de filmes finos de TeO₂-Li₂O pelo método Pechini**. Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho". Ilha Solteira, p. 60. 2018.
15. SUDHA, A. et al. An extensive study on the structural evolution and gamma radiation stability of TeO₂ thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 74, 2018. 347-351.
16. 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.
17. RASHKOVA, V.; KITOVA, S.; VITANOV, T. Electrocatalytic behavior of thin Co-Te-O films in oxygen evolution and reduction reactions. **Electrochimica Acta**, 52, n. 11, 2007. 3794-3803.
18. MUNOZ-MARTIN, D. et al. Nonlinear optical susceptibility of multicomponent tellurite thin film glasses. **Journal of Applied Physics**, 104, n. 11, 2008. 113510-113515.
19. HODGSON, S. N. B.; WENG, L. Sol-Gel Processing of Tellurium Oxide and Suboxide Thin Films with Potential for Optical Data Storage Application. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 18, p. 145-158, 2000.
20. WENG, L.; HODGSON, S. N. B.; MA, J. Preparation of TeO₂-TiO₂ thin films by sol-gel process. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, p. 2037-2039, 1999.
21. 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.
22. SICILIANO, T. et al. Effect of thermal annealing time on optical and structural properties of TeO₂. **Vacuum**, v. 84, p. 935-939, 2010.

23. 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.
24. BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processes**. New York: Academic Press, 1990.
25. PIERRE, A. et al. Sol-gel processing of TeO₂ powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147-148, p. 569-573, 1992.
26. WENG, L. et al. Achieving controllable sol-gel processing of tellurite glasses through the use of Te(VI) precursors. **Materials Science and Engineering: B**, v. 107, n. 1, p. 89-93, 2004.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. NAGHDI, S. **Thin Films: Definitions, Deposition, Techniques and Applications**. Webinar: Bu-Ali Sina University. Hamedan: [s.n.]. 22 February 2021. p. 1-21.
32. OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure**. 2^a. ed. [S.l.]: Academic Press, 2002.
33. SHESAN, K. (Ed.). **Handbook of Thin Film Deposition: Processes and Technologies**. 2^a. ed. [S.l.]: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2002.

34. REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2^a. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
35. 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.
36. 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.
37. CHOY, K. L. Chemical vapor deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, n. 2, p. 57-170, 2003.
38. 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.
39. 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.
40. 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.
41. PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. [S.l.]: Springer International Publishing, 2018.
42. JAKES, V. et al. Modified sol-gel preparation of LiNbO₃ target for PLD. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, October 2013.
43. 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.
44. 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.
45. SUNDE, T. O. L.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M. A. Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. In: KLEIN, L. . A. M. . J. A. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. [S.l.]: Springer, 2016.

p. 1-30.

46. BERNARDI, E. et al. Síntese e caracterização de pós e filmes de titanato de chumbo obtidos através do método de Pechini. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 26, p. 39-46, 2014.
47. OLIVEIRA, A. L. M. **Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{x-1}\text{Ti}_x\text{O}_3$** . Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, p. 213. 2013.
48. 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.
49. BISPO, G. F. C. et al. Luminescence in undoped CaYAl_3O_7 produced via the Pechini method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 507, p. 119-130, February 2017.
50. 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.
51. TYONA, M. D. A theoretical study on spin coating technique. **Advances in Materials Research**, v. 2, n. 4, p. 195-208, 2013.
52. SAHU, N.; PARIJA, B. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: a review. **Indian Journal of Physics**, v. 83, n. 4, p. 493-502, 2009.
53. LAURELL Technologies. **Laurell Technologies**. Disponível em: <<http://www.spincoater.com/>>. Acesso em: 9 junho 2018.
54. KOWALIK, R. et al. Analysis of tellurium thin films electrodeposition from citric acid bath. **Applied Surface Science**, v. 388, p. 817-824, December 2016.
55. 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.
56. 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.

57. 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.
58. 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.
59. KARIPER, I. A. Production and characterization of TeI_x (x: 2, 4) thin films: Optical, structural properties and effect of porosity. **Material & Design**, v. 106, p. 170-176, September 2016.
60. 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.
61. 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 Physics and Chemistry of Solid**, v. 61, p. 501-509, 2000.
62. 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 Chemistry of Solid**, v. 61, p. 1499-1507, 2000.
63. BLANCHANDIN, S. et al. New investigation within the TeO₂-WO₃ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 4285-4292, 1999.
64. CERIOTTI, M.; PIETRUCCHI, F.; BERNASCONI, M. Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO₂: The α , β , and γ phases. **Physical Review B**, v. 73, p. 104304-1 - 104304-17, 2006.
65. COSTE, S. **Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel**. Université de Limoges. Limoges, p. 148. 2003.
66. 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.

67. 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.
68. 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.
69. LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
70. CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a. ed. São Carlos: ArtiLiber, 2006.
71. 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.
72. 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.
73. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 1974.
74. BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 45, n. 4, 2015. 289-299.
75. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, 2, 1969. 65-71.
76. WILL, G. **Powder diffraction: the Rietveld method and two stage method to**. Berlin: Springer, 2006. 224 p.
77. GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p.

157. 2003.
78. MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, n. 32, 1999. 36-50.
 79. LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory: Report LAUR, 2000. 86-748 p.
 80. TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, n. 34, 2001. 210-213.
 81. INORGANIC Crystal Structure Database. **Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/en>>. Acesso em: 13 outubro 2020.
 82. WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica et Materialia**, I, 1953. 22-31.
 83. AHLAWAT, N. Raman Spectroscopy: A review. **International Journal of Computer Science and Mobile Computing**, v. 3, n. 11, p. 680-685, November 2014.
 84. CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª. ed. [S.I.]: LTC Editora, 2012.
 85. BOGNER, A. et al. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. **Micron**, v. 38, p. 390-401, 2007.
 86. GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3ª. ed. New York: Plenum Publishers, 2003.
 87. LOGRADO, D. L. **Microscopia de força atômica associada à espectrometria de massa na caracterização de sistemas protéicos**. Universidade de Brasília. Brasília, p. 100. 2009.
 88. VYAZOVKI, S.; KOGA, N.; SCHICK, C. **Handobok of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2ª. ed. [S.I.]: Elsevier, v. 6, 2018. 842 p.
 89. GIOLITA, I.; IONASHIRO, M. A. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, 26, n. 126, 1980. 17-24.
 90. DIMESSO, L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel

- Method, Preparation, Properties and Applications. In: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. [S.l.]: Springer, 2016. p. 1-22.
91. RODRIGUES, T. S. et al. Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: A Comprehensive Review on the Reductants. **Chemistry European Journal** , n. 24, p. 16944-16963, 2018.
 92. VANÝSEK, P. Electrochemical series, 2010.
 93. LEE, H.; HONG, M.; BAE, S. A novel approach to preparing nano-size Co_3O_4 -coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry** , n. 13, p. 2626-2632, 2003.
 94. BARBOOTI, M. M.; AL-SAMMERRAI, D. A. Thermal decomposition of citric acid. **Thermochimica Acta**, n. 98, p. 119-126, 1986.
 95. HODGSON, S. N. B.; WENG, L. Chemical and sol-gel processing of tellurite glasses for optoelectronics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, n. 17, 2006. 723-733.
 96. COSTE, S. et al. Sol-gel processing and microstructure of TeO_2 materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345-346, p. 634-638, October 2004.
 97. SEO, Y. H. et al. Photoluminescence, Raman scattering, and infrared absorption studies of porous silicon. **Applied Physics Letters**, 62, n. 15, 1993. 1812–1814.
 98. ABUL SAL, B. et al. Manifestation of metastable $\gamma\text{-TeO}_2$ phase in the Raman spectrum of crystals grown in synthetic opal pores. **Ukrainian Journal of Physical Optics**, 14, n. 3, 2013. 119-124.
 99. LIN, Y. et al. Green luminescent zinc oxide films prepared by polymer-assisted deposition with rapid thermal process. **Thin Solid Films**, 492, n. 1-2, 2005. 101-104.
 100. FANG, Z. B. et al. Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films. **Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films**, 241, n. 3-4, 2005. 303-308.