

2/

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DA FASE β -BaB₂O₄"

PERSON PEREIRA NEVES

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada"

de

Orientador:
Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

USP/IFSC/SBI



8-2-001381

Comissão Julgadora:
Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (IFSC-USP)
Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta (IFSC-USP)
Prof. Dr. Younès Messaddeq (UNESP)

São Carlos – São Paulo
2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Neves, Péron Pereira

Síntese e Caracterização de Filmes Finos da Fase β -BaB₂O₄
94p

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos,
2001.

Orientador: Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro

1. Fase β -BaB₂O₄, 2. Filmes Finos 3. Caracterização

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
PERSON PEREIRA NEVES APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE
SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25 DE ABRIL DE
2001

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro/IFSC-FCM-USP

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta/IFSC-FFI-USP

Prof. Dr. Younés Messaddeq/UNESP

Aos meus pais, Sinval e Irene, pelo incentivo aos estudos,
e irmãos, Perceu, Érico e Andrei.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela orientação, discussão e oportunidade de desenvolver este trabalho
- Ao Prof. Dr. Edson R. Leite e a Sônia Maria Zanetti pela grande colaboração nas discussões e pela disposição de seus laboratórios, equipamentos e de matéria prima para a produção e caracterização das amostras.
- Ao prof. Dr. Máximo Siu Li por ter colocado a nossa disposição o sistema de evaporação por feixe de elétrons.
- Ao Fábio Simões Vicente que auxiliou na operação do sistema de evaporação por feixe de elétrons, dispondo de seu tempo para acompanhar os ensaios de preparação das amostras.
- Ao André Luis Martinez pelas discussões e ajuda na preparação das amostras por reação de estado sólido.
- Aos técnicos do grupo de crescimento de cristais : Geraldo, Manuel, Cássio e Luis.
- As colegas de sala Cristiane e Suzana.
- Aos colegas da turma de pós graduação de 1999.
- Aos técnicos Augusto e Geraldo do laboratório de raios-X.
- Aos amigos e companheiros de república : Anderson, Lauro, Marcelo e Rogério.
- À toda minha família, especialmente aos meus pais pelo apoio em todos os momentos, e ao irmão e companheiro Perceu.
- Ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

I LISTA DE FIGURAS.....	iii
II LISTA DE TABELAS.....	vi
III RESUMO.....	vii
IV ABSTRACT.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 O Sistema BaO.B ₂ O ₃	1
1.2 A Fase β-BaB ₂ O ₄	4
1.3 Fenômenos Ópticos Não-Lineares da Interação Luz / Matéria.....	6
1.4 O Desenvolvimento Trabalho.....	8
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 Filmes Finos.....	10
2.2 Técnicas de Deposição de Filmes finos.....	10
2.2.1 Técnica de Deposição Física de vapor	12
2.2.1.1 Deposição por Laser Pulsado.....	12
2.2.1.2 Deposição por “Sputtering”.....	13
2.2.2 Técnicas de Deposição Química.....	15
2.2.2.1 Deposição Química por Vapor de organometálicos (MOCVD).....	16
2.2.2.2 Deposição Química através do método Sol-Gel.....	17
2.3 Resumo dos Resultados aqui apresentados.....	18
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS NESTE TRABALHO.....	19
3.1 Métodos de Deposição de Filmes Finos Via Solução Química.....	19
3.1.1 Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini).....	22
3.1.1.1 Descrição da Síntese das Amostras da Fase BBO Através do Método dos Precursores Poliméricos.....	25

3.2	Técnica de Evaporação por Feixe de Elétrons.....	28
3.2.1	O Sistema de Evaporação.....	29
3.2.2	Medidor de espessura de Filmes.....	32
3.2.3	Controle da Temperatura do Substrato.....	32
3.2.4	Preparação dos filmes da Fase β -BaB ₂ O ₄ através da Técnica de Evaporação por Feixe de Elétrons.....	34
3.3	Técnicas de caracterização das Amostras.....	35
3.3.1	Análise Química.....	35
3.3.2	Análise Térmica.....	36
3.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	37
3.3.4	Medidas de Viscosidade.....	38
3.3.5	Medidas de Espessura dos Filmes.....	38
3.3.6	Microscopia de Força Atômica (MFA).....	38
CAPITULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		40
4.1	Síntese e Caracterização das Amostras Preparadas Através do Método dos Precursores Poliméricos.....	40
4.1.1	Síntese e Caracterização das Amostras na Forma de Pó.....	40
4.1.2	Deposição dos Filmes Finos por Dip-Coating a partir da Solução J.....	59
4.1.3	Modificação no método de Pechini com adição de compostos poliídrixidos.....	63
4.2	Filmes Finos Depositados Através da Técnica de Evaporação por Feixe de Elétrons.....	68
4.2.1	Fonte de Evaporação Obtida por Reação de Estado Sólido.....	68
4.2.2	Fonte de Evaporação Obtida Através da Cristalização de um Vidro de composição 45BaO-40B ₂ O ₃ -15TiO ₂	76
4.2.3	Fonte de Evaporação Obtida Através do Método Pechini.....	83
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....		87
5.1-	Filmes obtidos através do método dos precursores poliméricos.....	87
5.2-	Filmes obtidos utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons.....	88
5.3-	Comparação com os resultados obtidos na literatura.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		92

I Lista de figuras

Capítulo 1

Figura 1: Diagrama de fase do sistema BaO-B ₂ O ₃ [1].....	2
Figura 2: Detalhe de um grupo de unidades borato na estrutura cristalina da fase β-BaB ₂ O ₄ . Esferas em negrito representam os átomos de boro, as esferas vazias átomos de oxigênio. Os átomos de bário não estão representados na figura [9].....	5

Capítulo 3

Figura 1: Esquema dos métodos de deposição de filmes finos por meio de processos envolvendo soluções [32].....	20
Figura 2: Reações básicas envolvidas no processo de PECHINI.....	23
Figura 3: Ilustração esquemática da possível estrutura local da resina derivada de soluções com diferentes razões AC/Me: 1 e 3.....	24
Figura 4: Esquema geral do sistema montado. Câmara de evaporação com vista do canhão de elétrons.....	30
Figura 5: Resistência de tântalo embutida em suporte cerâmico; b) suporte de cobre; c) Substratos; d) Suporte de aço inox para os substratos.....	33

Capítulo 4

Figura 1: Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução A.....	41
Figura 2: Difratoograma de raios-X das amostras obtidas a partir das soluções B e C.....	41
Figura 3: Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução B.....	42
Figura 4: Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas a partir da soluções D.1 e D.3.....	45
Figura 5: Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas a partir da soluções E.1, E.2 e E.3.....	46
Figura 6: Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução F.....	48
Figura 7: Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução H.....	50
Figura 8: Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução I.....	50

Figura 9: Análise termogravimétrica da amostra na forma obtida a partir da solução J e tratada a 300°C.....	52
Figura 10: Análise por DSC da amostra na forma de pó obtida a partir da solução J e tratada a 300°C.....	53
Figura 11: Difratoograma de raios-X da amostra tratada a 350°C por 24hs.....	55
Figura 12: Difratoograma de raios-X das amostras tratadas a 550°C durante 1 e 5hs.....	56
Figura 13: Difratoograma de raios-X da amostra I.4 tratada a 650°C durante 5hs.....	56
Figura 14: Difratoograma de raios-X das amostras tratadas a 700°C durante 1h (J.5) e 5hs (J.6).....	57
Figura 15: Medida de viscosidade da solução J.....	59
Figura 16: Difratoograma de raios-X do filme onde foram depositadas 5 camadas a partir da solução J.....	60
Figura 17: Difratoograma de raios-X do filme onde foram depositadas 10 camadas a partir da solução J.....	61
Figura 18: Imagem por microscopia de força atômica do filme depositado sobre substrato de SiO ₂	61
Figura 19: Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução L contendo uma razão AC/Me igual 3.....	62
Figura 20: Difratoograma de raios-X do pó obtido a partir da solução W.....	66
Figura 21: Difratoograma de raios-X do pó obtido a partir da solução Y.....	66
Figura 22: Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre substrato de quartzo a partir da solução W.....	67
Figura 23: Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre substrato de quartzo a partir da solução Y.....	68
Figura 24: Difratoograma de raios-X da amostra utilizada como fonte de evaporação da fase BBO obtida via reação de estado sólido.....	69
Figura 25: Difratoogramas de raios-X dos filmes depositados sobre os substratos de safira, quartzo e MgO aquecidos a 450°C durante a deposição.....	70
Figura 26: Imagem de força atômica do filme depositado sobre o substrato de quartzo aquecido a 450°C durante a deposição.....	71
Figura 27: Imagem de força atômica do filme depositado sobre o substrato de safira aquecido a 450°C durante a deposição.....	71

Figura 28: Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de quartzo aquecido a 450°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.....	72
Figura 29: Difratoograma de raios-X do filme depositado em um substrato de MgO (100) aquecido a 450°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.....	73
Figura 30: Difratoograma de raios-X do filme depositado em um substrato de safira (001) aquecido a 450°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.....	74
Figura 31: Imagem de força atômica do filme depositado sobre o substrato quartzo aquecido a 450°C durante a deposição e tratado “ex-situ” a 650°C.....	75
Figura 32: Imagem de força atômica do filme depositado sobre um substrato de safira aquecido a 450°C durante a deposição e tratado “ex-situ” a 650°C.....	75
Figura 33: Difratoograma de raios-X da amostra utilizada como fonte de evaporação da fase BBO obtida via cristalização de um vidro de composição 45BaO-40B ₂ O ₃ -15TiO ₂	76
Figura 34: Difratoogramas de raios-X dos filmes depositados sobre os substratos de safira, quartzo e MgO aquecidos a 700°C durante a deposição.....	77
Figura 35: Imagens de força atômica dos filmes depositados sobre os substratos quartzo (a), safira (b) e MgO (c) aquecidos a 700°C durante a deposição.....	78
Figura 36: Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre substrato quartzo aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.....	79
Figura 37: Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de safira aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.....	80
Figura 38: Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de MgO aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.....	81
Figura 39: Imagens de força atômica dos filmes depositados sobre os substratos de safira (a) e MgO (b), aquecidos a 700°C durante a deposição e posteriormente tratados “ex-situ” a 650°C.....	82
Figura 40: Difratoograma de raios-X da amostra utilizada como fonte de evaporação da fase BBO obtida através do método Pechini.....	83

Figure 41: Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato quartzo aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.....	84
Figura 42: Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de safira aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.....	84
Figura 43: Imagens de força atômica do filme depositado sobre o substrato de quartzo e safira aquecido a 700°C durante a deposição e posteriormente tratado “ex-situ” a 650°C.....	85

II Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela I: Composições de compostos binários, composições eutéticas e suas respectivas temperaturas de fusão [1].....	3
---	---

Capítulo 3

Tabela I: Reagentes utilizados na síntese da fase BBO através do método Pechini.....	26
---	----

Capítulo 4

Tabela I: Resumo descrevendo a preparação das soluções denominadas A, B e C.....	40
Tabela II : Resumo descrevendo a preparação das soluções denominadas D.1 a D.4.....	44
Tabela III: Resumo descrevendo a preparação das soluções E.1 a E.3.....	46
Tabela IV: Descrição das condições de preparação da amostra denominada F.....	48
Tabela V: Descrição das condições de preparação das amostras denominada H e I.....	49
Tabela VI: Detalhes sobre os tratamentos térmicos que a amostra J.....	54
Tabela VII: Resumo descrevendo a preparação das soluções denominadas W e Y.....	65

III- RESUMO

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar filmes finos da fase β - BaB_2O_4 , comumente chamada de fase BBO. Os filmes finos ou espessos foram preparados através do método dos precursores poliméricos (Método Pechini) e através da técnica por evaporação por feixe de elétrons. Nas amostras preparadas através do método dos precursores poliméricos, a razão entre os compostos BaO e B_2O_3 teve um papel fundamental no processo de estabilização fase BBO. Esta estabilização só foi possível quando a amostra foi preparada com óxido de boro em excesso, numa razão 70% B_2O_3 e 30%BaO (% em peso), muito distante da composição estequiométrica 32% B_2O_3 -68%BaO. A análise química desta amostra mostrou que a perda do elemento boro está ocorrendo durante a síntese das amostras. Devido à baixa viscosidade da solução estabilizada, foram obtidos filmes extremamente finos o que dificultou a análise por difração de raios-X. A análise por microscopia de força atômica destes filmes mostrou uma distribuição irregular de tamanhos e formas de grãos. A modificação do método Pechini pela adição de adição de poliálcool em substituição ao etilenoglicol mostrou ser eficiente na estabilização da fase BBO. A partir da substituição parcial ou total do etilenoglicol pelo sorbitol foi possível obter uma solução límpida, transparente e estável. Testes iniciais na deposição de filmes finos utilizando estas soluções mostraram que é possível obter filmes espessos (160 nm) por "spin-coating" após a deposição de apenas uma camada. Em relação aos filmes obtidos por evaporação de elétrons, diferentes fontes de evaporação foram utilizadas a fim de obter filmes da fase BBO. Os resultados de difração de raios-X mostraram que a fase obtida depende do material utilizado como fonte de evaporação, do tipo de substrato e da temperatura de tratamento térmico. O aquecimento do substrato "in-situ" promoveu uma cristalização parcial da amostra. A observação da formação da fase BBO só foi possível após um aquecimento "ex-situ" do filme. Comparando com a técnica dos precursores poliméricos, a técnica de evaporação por feixe de elétrons permitiu a obtenção de filmes mais espessos, cuja espessura variou entre 0.4 e 1.7 μm . A análise por microscopia de força atômica destes filmes mostrou em alguns casos a formação uma superfície uniforme e de baixa rugosidade.

IV- Abstract

The main objective of this work was to prepare and characterize β -BaB₂O₄ (BBO) thin films. Thin and thick films were prepared using two different techniques, the polymeric precursor method (Pechini method) and the electron beam evaporation technique. In the samples obtained by the polymeric method, the BaO/B₂O₃ ratio played an important role in the stabilization of the BBO phase. Stabilization, in this case, was only attained when the sample was prepared using a very high percentage of boron, i.e., a ratio of 70%B₂O₃ and 30%BaO (weight percent). This composition is far from the stoichiometric one normally used to prepare the BaB₂O₄ compound. A chemical analysis of this sample revealed that there was a loss of boron during synthesis by evaporation. Due to the low viscosity of this solution, the films obtained by dip coating were very thin, making X-ray and microstructural analyses very difficult. The Pechini method was modified by replacing ethylene glycol with sorbitol, which stabilized the BBO phase in a stoichiometric composition. The solution obtained from this sample was transparent and stable, and thin films obtained from this solution presented a thickness of approximately 160 nm after only one deposition. For the films obtained by electron beam evaporation, different evaporation sources were used to produce the BBO phase. Heating the substrate *in-situ* was inefficient to obtain crystalline thin films, even when heated at 700°C. X-ray diffraction measurements showed that it was possible to produce the BBO phase when the sample was heated *ex-situ* at 650°C. The surface roughness and microstructure of the thin films was found to depend on the source of evaporation, the type of substrate and the *ex-situ* temperature to which the film was subjected. A comparison of the films obtained by the polymeric precursor method and those obtained by electron beam evaporation revealed that using the latter the films thickness can be varied from 0.4 to 1.7 μ m.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1- O Sistema BaO.B₂O₃

O primeiro estudo sistemático do diagrama de fase do sistema BaO-B₂O₃ foi desenvolvido por Levin e McMurdie [1], e é mostrado na Figura 1. A Tabela I apresenta a composição dos compostos binários e dos compostos eutéticos identificados por Levin e McMurdie, bem como suas respectivas temperaturas de fusão.

- Compostos binários

Quatro compostos binários foram identificados a partir do diagrama de fase da Figura 1: BaO.4B₂O₃, BaO.2B₂O₃, BaO.B₂O₃ e 3BaO.B₂O₃ [1]:

- composto BaO.4B₂O₃ (fase cristalina BaB₈O₁₃): esta fase se forma como fase primária em todas as misturas contendo até 41% em peso de BaO. Esta fase funde congruentemente a aproximadamente 880°C.
- composto BaO.2B₂O₃ (fase cristalina BaB₄O₇): esta fase se forma como fase primária em misturas contendo entre 41 e 56% de BaO. Ela funde de maneira congruente a 900°C.
- composto BaO.B₂O₃ (fase cristalina BaB₂O₄): esta fase se forma em misturas contendo entre 56 e 78% em peso de BaO, sua temperatura de fusão é de aproximadamente 1095°C. A análise deste composto por difração de raios-X mostrou a existência de três fases polimórficas [1]. Para amostras tratadas em temperaturas inferiores a 570°C, observou-se a formação da fase γ -BaB₂O₄ (fase gama), para amostras tratadas acima desta temperatura, observou-se a formação da fase β -BaB₂O₄. Acima de 925°C, observou-se a formação da fase α -BaB₂O₄. Do ponto de vista estrutural, a principal diferença entre as fases α e β , é a coordenação dos átomos de bário pelos átomos de oxigênio. Esta diferença leva a existência das propriedades de ótica não-linear na fase beta.

- composto $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (fase cristalina $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$): esta fase forma-se como fase primária em misturas contendo aproximadamente entre 78 e 87% em peso de BaO e funde de maneira congruente a aproximadamente 1383°C .

- Compostos eutéticos

Quatro compostos eutéticos foram determinados no diagrama de fase do sistema BaO- B_2O_3 [10]:

- composto $\text{BaO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (fase cristalina $\text{Ba}_2\text{B}_{12}\text{O}_{20}$),
- composto $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (fase cristalina $\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$),
- composto $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ - $3\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (fase cristalina $\text{Ba}_4\text{B}_4\text{O}_{10}$),
- composto $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -BaO (fase cristalina $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$),

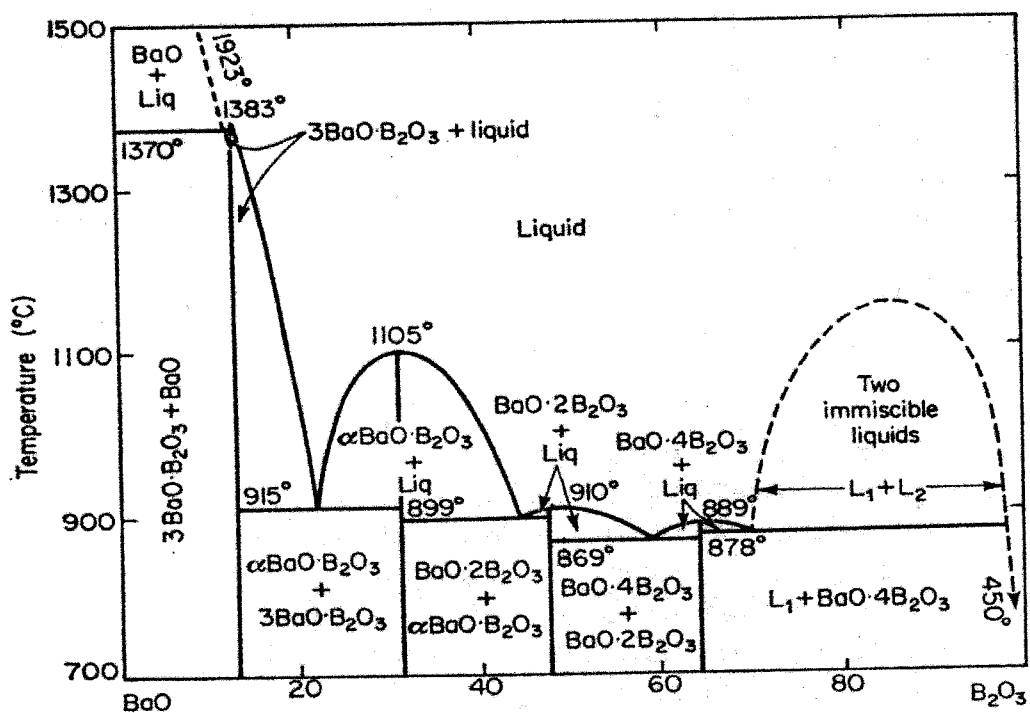


Figura 1- Diagrama de fase do sistema BaO- B_2O_3 [1].

Tabela I- Composições de compostos binários, composições eutéticas e suas respectivas temperaturas de fusão [1].

Composto Binário	Composto Eutético	Composição (Peso)		Temperatura de fusão (°C)
		% BaO	% B ₂ O ₃	
BaO.4B ₂ O ₃		35.51	64.49	879
	BaO.4B ₂ O ₃ -BaO.2B ₂ O ₃	40.6	59.4	859
BaO.2B ₂ O ₃		52.41	47.59	900
	BaO.2B ₂ O ₃ -BaO.B ₂ O ₃	55.7	44.3	889
BaO.B ₂ O ₃		68.77	31.23	1095
	BaO.B ₂ O ₃ -3BaO.B ₂ O ₃	77.9	22.1	905
3BaO.B ₂ O ₃		88.85	13.15	1386
	3BaO.B ₂ O ₃ -BaO	87.3	12.7	1370

O composto binário 3BaO.B₂O₃ e o composto eutético 3BaO.B₂O₃-BaO se hidratam e sofrem um processo de carbonatação muito rápido quando deixados no ar. O composto 3BaO.B₂O₃ quando exposto ao ar (umidade relativa de 51%) e em uma temperatura de 21°C, chega a ter um ganho de peso de 48% após 100hs de exposição [1]. A presença das fases BaCO₃ e H₃BO₃ após este processo foi observada através de medidas de difração de raios-X.

No ano de 1949, estes mesmos autores em seus estudos sobre o sistema BaO-B₂O₃, descobriram efeitos de óptica não-linear na fase beta borato de bário [2]. Estes pesquisadores observaram que somente a fase beta do metaborato de bário apresentava estes efeitos de ótica não linear, ou seja a fase de alta temperatura, denominada como fase alfa, não apresenta tais propriedades.

1.2- A fase β -BaB₂O₄

A fase polimórfica BaB₂O₄ ocorre em três diferentes formas: a fase alta temperatura conhecida como fase α , a fase baixa temperatura, conhecida como fase β , e uma fase baixa temperatura conhecida como fase γ [3]. A transição de fase entre as fases β e α ocorre em aproximadamente 925°C e a transição de fase entre γ e β ocorre em aproximadamente 550°C. Dentre estas três fases, a fase β -BaB₂O₄ tem sido estudada por apresentar interessantes propriedades óticas como comprimento de onda de corte na região do ultravioleta em 220nm, um índice de refração de 1,61 e uma grande resistência do dano ótico (5GW/cm², em $\lambda=1064$ nm e $\tau_p=10$ ns). Além disso, apresenta também um alto coeficiente de geração de segundo harmônico [4].

A fase β -BaB₂O₄ (ou fase BBO como é comumente conhecida) na forma monocristalina tem sido obtida através do método "Czochralski" e através do método de crescimento por fluxo [5-7]. Cristais de BBO com 76mm de comprimento e 15mm de largura foram crescidos pela empresa Fujian Castech Crystals, Inc. [4]. Na sua forma monocristalina, esta fase tem sido utilizada principalmente na geração de harmônicos (cristal dobrador de frequências) e como osciladores paramétricos em sistemas laser [4].

Entre as principais propriedades da fase BBO podemos citar [4]:

- a) Ampla faixa de transparência ótica (190-3000nm),
- b) Alta resistência ao dano ótico (5 GW / cm² – $\lambda=1064$ nm, $\tau_p=10$ ns),
- c) Alto coeficiente não-linear (4,4 vezes do KDP),
- d) Estabilidade química,
- e) Qualidade ótica ($\Delta n = 5 \times 10^{-6}$ / cm²),

Estas importantes propriedades óticas da fase BBO foram inicialmente caracterizadas por Chen e colaboradores [8]. Estes pesquisadores mostraram que

a existência de um grupo iônico do tipo (B_3O_6) em compostos de boro-oxigênio, pode formar uma estrutura planar ideal em cristais inorgânicos que apresentam boas propriedades de ótica não linear [8]. A Figura 1 mostra esquematicamente algumas unidades estruturais do tipo (B_3O_6) presentes neste tipo de estrutura.

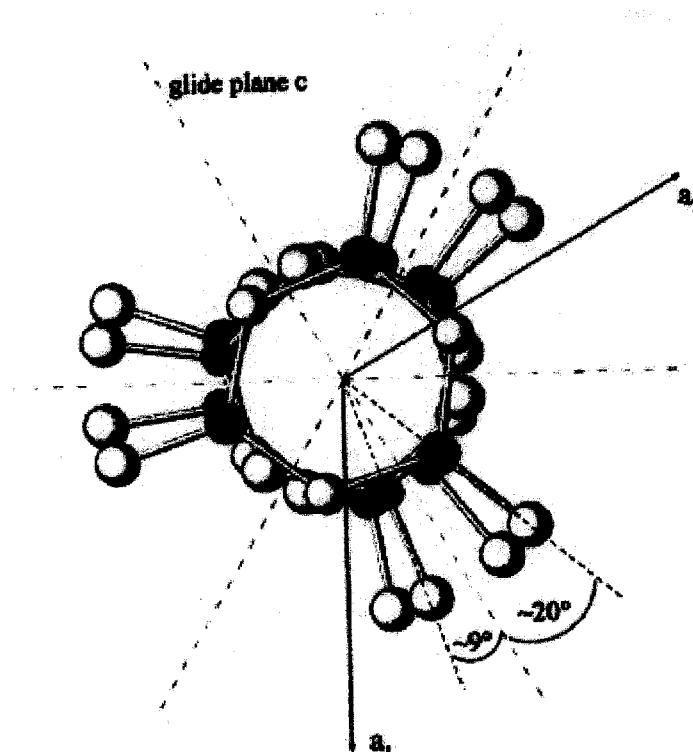


Figura 2- Detalhe de um grupo de unidades borato na estrutura cristalina da fase β - BaB_2O_4 , vista ao longo do eixo c. Esferas em negrito representam os átomos de boro, as esferas vazias átomos de oxigênio. Os átomos de bário não estão representados na Figura [9].

Na fase β - BaB_2O_4 , grupos do tipo $[BO_3]$ formam grupos do tipo B_3O_6 sendo que seu plano está orientado perpendicular ao eixo polar de ordem 3. Estes grupos em forma de anéis são ligeiramente rotacionados em torno deste eixo por ângulos variando entre -9° e -20° .

Ainda que o desenvolvimento de dispositivos baseados na fase BBO tenham sido quase que exclusivamente produzidos a partir de amostras monocristalinas, a preparação da fase β -BaB₂O₄ na forma de filmes finos tem chamado a atenção de inúmeros pesquisadores devido a sua possível aplicação em dispositivos de óptica não-linear [9,10]. Entre as possíveis aplicações da fase BBO na forma de filmes finos podemos citar: conversores e moduladores de frequência empregada em guias de onda e chaveadores utilizados em avançados sistemas de óptica integrada [9,10].

1.3 Fenômenos Ópticos Não-Lineares da Interação Luz / Matéria

O desenvolvimento do laser no início de década de 60 tornou acessível experimentalmente o estudo de fenômenos não-lineares que ocorrem na interação da luz com a matéria. Atualmente, são conhecidos e estudados um grande número de processos não-lineares, tais como: geração de harmônicos do campo eletromagnético, mistura de frequências óticas, processos de absorção multifotônica, etc. Este efeitos são facilmente evidenciados quando se dispõe de um laser pulsado de potência moderada (por exemplo com 1MW de potência de pico). A utilização de um feixe com seção transversal de 1mm² assegura uma densidade de potência de 100 MW/cm² e um campo elétrico de da ordem de 3×10^7 V/m. Quando um campo eletromagnético desta ordem de grandeza atua num material, as cargas comportam-se como osciladores anhamônicos e a polarização induzida tem um comportamento não-linear como função da amplitude do campo. Isto é equivalente a dizer que a susceptibilidade elétrica é uma função do campo. Usualmente a polarização, \vec{P} , é descrita de modo aproximado por uma expansão em uma série de potências do campo elétrico, \vec{E} , na forma:

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots$$

onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$... são os tensores que definem o grau de não-linearidade da resposta do meio ao campo. Dependendo do processo de interesse, \vec{P} pode conter apenas um número limitado de termos. Por exemplo, para materiais com simetria de inversão, os termos $\chi^{(n)}$, n =par, são identicamente nulos e o termo não-linear mais importante é $\chi^{(3)}$.

A existência dos termos não-lineares possibilita a interação entre as várias ondas tornando possível várias “misturas de frequências” ou fenômenos de modulação.

Um dos efeitos não-lineares importante descritos por $\chi^{(2)}$, que só existe em sistemas sem simetria de inversão, ocorre quando apenas um feixe intenso de frequência ω propaga-se no material não-linear. A não linearidade dá origem a emissão de segundo harmônico (frequência 2ω). A geração de segundo harmônico é então muito útil em sistemas laser, como por exemplo, quando se dispõe de um laser de NdYAG ($1,064\mu\text{m}$) e se pretende usa-lo para bombear um laser de corantes que deve operar na região visível do espectro ($0,532\mu\text{m}$). Para isso, utiliza-se freqüentemente os cristais dobradores de frequência.

Um dos primeiros fenômenos não lineares verificados no início dos anos 60 foi exatamente a geração do segundo harmônico da luz de comprimento de onda $347,2$ nm proveniente de um laser de rubi ($694,3\text{nm}$) ao atravessar um cristal de quartzo [11]. Desde então, o campo dos dispositivos de óptica não-linear tem sido alvo de intensas pesquisas, principalmente no sentido de ampliar a faixa de frequências provenientes de uma única fonte laser. Nos dias de hoje, essa tecnologia é largamente utilizada na medicina, estudos de espectroscopia laser, comunicações e processamentos de sinais ópticos e no crescente campo da óptica

integrada, principalmente os dois últimos tópicos que envolvem processos que utilizam feixes de fonte laser do ultra violeta ao infra vermelho próximo.

Vários cristais tem sido utilizado para esta finalidade, tais como: AgGaSe_2 e ZnGeP_2 em aplicações no infra vermelho; KNbO_3 e KTiOPO_4 processos nas regiões do visível e infra vermelho próximo. Os cristais de KDP, KTP, LiB_3O_5 e $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ são os mais adequados em aplicações na região do Ultra Violeta. [9]. Um dos grandes interesses da pesquisa em novos materiais é a descoberta de materiais que apresentem elevados valores para o coeficiente $\chi^{(2)}$.

1.4 Desenvolvimento do Trabalho

A possibilidade da aplicação da fase BBO na forma de filmes finos em processos de óptica não-linear estimulou estudos e caracterizações buscando a interpretação dos mecanismos de formação e otimização das suas propriedades. Diferentes técnicas de deposição de filmes finos têm sido utilizadas na obtenção da fase $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ como por exemplo deposição por vapor químico (CVD) [12], deposição por laser pulsado (PLD) [13] e deposição por solução química "via úmida" utilizando alcóxidos, método Sol-Gel [14].

Cada uma destas técnicas de deposição apresenta vantagens e desvantagens. Entretanto, nos três casos, a maior dificuldade ou complexidade está na preparação do produto precursor para a deposição dos filmes finos, seja ele na forma de pó ou solução. Além disso, existem na literatura certas controvérsias com relação à estabilidade desta fase após a sua deposição, sobre o efeito do tipo de substrato utilizado na obtenção da fase BBO e das fases cristalinas obtidas após cristalização ex-situ.

Estamos propondo neste trabalho utilizar dois diferentes métodos de deposição de filmes até então não utilizados na deposição da fase $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$: a técnica de Evaporação por Feixe de Elétrons ("Electron Beam Evaporation") e o

método sol-gel envolvendo a rota de formação de precursores poliméricos, conhecido como método Pechini. Ambos os métodos de deposição tem sido utilizados com sucesso na obtenção de filmes finos e filmes espessos [15-18]. O efeito da utilização de diferentes precursores no caso da preparação pelo método Pechini, e da utilização de diferentes fontes de evaporação, no caso da técnica de evaporação por feixe de elétrons, será também analisada. Finalmente, nossos resultados serão comparados com os publicados na literatura.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão dos trabalhos envolvendo a obtenção da fase BBO na forma de filmes finos através de diferentes técnicas de deposição.

O capítulo 3 apresenta as técnicas de deposição de filmes finos utilizadas neste trabalho, reportando a preparação dos materiais, e as técnicas de caracterização utilizadas e seus aspectos mais relevantes.

No capítulo quatro, os resultados são apresentados e discutidos. Primeiramente, são apresentados os resultados das amostras na forma de pó e filmes finos obtidos através do método Pechini. Em seguida, são apresentados os resultados dos filmes obtidos pela técnica de evaporação por feixe de elétrons.

As principais conclusões resultantes deste trabalho e uma comparação destes resultados com os reportados na literatura são apresentadas no capítulo 5.

CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Filmes finos

Conceitualmente um filme é definido como um meio em que uma de suas dimensões é muito menor em comparação com as outras duas. Os filmes podem ser classificados de espessos ou finos se possuem espessura maior ou menor que $1\mu\text{m}$ respectivamente [15].

Os filmes inicialmente produzidos foram utilizados como proteção anti-corrosiva de materiais e na fabricação de espelhos. Mais recentemente, a área de filmes finos apresentou um acelerado desenvolvimento devido á diversidade de aplicações dos filmes como componentes eletrônicos, conversores de energia, aplicação em óptica não linear, sensores de radiação, filmes magnéticos e supercondutores e dispositivos ferroelétricos para aplicação como memória.

O aumento da utilização de materiais na forma de filmes finos têm então estimulado os pesquisadores a trabalhar no estudo destes materiais com a finalidade de obter uma melhor compreensão de seu processo de formação bem como a fim de conseguir atingir condições de preparação menos custosas.

2.2 Técnicas de Deposição de Filmes Finos

Atualmente existe uma grande variedade de técnicas disponíveis para a obtenção de filmes finos. A existência de técnicas e equipamentos mais sofisticados têm proporcionado a obtenção de filmes de melhor qualidade. Cada técnica apresenta uma melhor performance na preparação de filmes em função do material a ser preparado, havendo limitações da preparação de filmes finos de alguns materiais por algumas técnicas de deposição.

Uma boa técnica de deposição deve apresentar as seguintes características:

- 1) alta taxa de deposição;
- 2) capacidade de produzir filmes na estequiometria desejada;

- 3) ser capaz produzir filmes que acompanhem a topografia do dispositivo;
- 4) capacidade de recobrir grandes áreas com espessura e composição uniforme.

Em geral a literatura traz duas categorias de técnicas de deposição de filmes:

- a) Deposição física de vapor
- b) Processos químicos envolvendo a deposição química de vapor ou a deposição de solução química.

Os processos físicos requerem a deposição em vácuo para obter um fluxo de átomos ou íons capazes de serem depositados sobre o substrato. O processamento a seco, alta pureza e limpeza, a compatibilidade com o processamento de semicondutores em circuito integrado e a possibilidade de crescimento epitaxial do filme são principais vantagens dos métodos que utilizam vácuo.

Os métodos químicos são, geralmente, caracterizados por apresentarem: altas taxas de deposição; bom controle estequiométrico e a possibilidade da deposição de filmes em grandes áreas. As limitações destes métodos são quanto à disponibilidade e a toxicidade de alguns reagentes precursores, especialmente no caso da deposição química de vapor.

Por apresentarem um excelente controle composicional, facilidade na deposição ("dip coating ou spin coating") e equipamentos de baixo custo, as técnicas de deposição de solução química têm sido muito utilizadas na fabricação de filmes finos [17-21].

Descreveremos, a seguir de forma resumida algumas das técnicas de preparação de filmes finos que foram utilizadas na preparação da fase BBO.

2.2.1 Técnicas de Deposição Física de Vapor

2.2.1.1 Deposição por Laser Pulsado (PLD)

Dentre os métodos físicos de deposição de filmes, a técnica de PLD ("Pulsed Laser Deposition") é uma das que tem sido utilizada na produção de filmes da fase BBO.

A técnica de PLD consiste de um feixe de laser dirigido para um alvo sólido, geralmente na estequiometria que se deseja obter o filme. A interação do feixe do laser com o alvo produz uma "névoa" do material que é transportada para o substrato aquecido, sobre o qual forma-se o filme desejado. Uma vantagem intrínseca da técnica na síntese de óxidos policatiônicos é a habilidade de transferir para o filme a estequiometria do alvo. Outra característica da técnica de PLD é a possibilidade de montagem de alvos múltiplos no interior da câmara de deposição possibilitando o crescimento de heteroestruturas com interfaces relativamente limpas. Esta técnica também permite a adição de vários gases durante o processo de deposição.

Entretanto, a técnica de PLD apresenta alguns problemas que ainda não foram superados como o recobrimento uniforme de grandes áreas ($\geq 15\text{cm}$ de diâmetro), filmes sem a presença de particulados (macropartículas) proveniente dos alvos e o recobrimento dos degraus presentes nos dispositivos.

R.F. Xiao e colaboradores [22-23] usando a técnica de PLD depositaram filmes finos cristalinos da fase BBO sobre substratos de Safira (0001) e Si (100). Um laser de ArF foi utilizado em um ambiente com fluxo de O_2 (5×10^{-7} Torr), os substratos foram mantidos entre $500\text{-}850^\circ\text{C}$ e separados do alvo por uma distância de 4cm. Como fonte de evaporação, foi utilizada a fase BBO na forma monocristalina.

Os filmes depositados por estes autores apresentavam espessuras em torno de 350 nm. Resultados de difração de raios-X (DRX) mostraram que os filmes obtidos apresentavam orientação preferencial para ambos os substratos, no entanto, a temperatura do substrato teve alguma influência na orientação e cristalinidade dos filmes. Para filmes depositados entre 600 e 700°C, não foi observada orientação preferencial, isso somente ocorreu com o aumento da temperatura dos substratos para 800°C. Para os filmes depositados a 800°C, duas famílias de planos cristalográficos foram observadas, (104) e (006). Aumentando a temperatura acima de 850°C a fase alta temperatura (fase α) começou a ser detectada.

Estes autores também mediram as propriedades de geração de segundo harmônico destes filmes e encontraram que, o filme crescido sobre o substrato de safira na orientação (0001), exibe um coeficiente de geração de segundo harmônico efetivo $d_{\text{eff}}=2,2$ pm/V. De acordo com estes autores, este valor é comparável ao valor encontrado para monocristais da fase BBO.

2.2.1.2 Deposição por “Sputtering”

O sistema de deposição por “sputtering” consiste na ejeção de partículas da superfície de um alvo sólido (cátodo) após o seu bombardeamento com partículas pesadas, usualmente íons de Ar^+ ou outros gases inertes.

H.B. Liao e colaboradores [23-24] prepararam filmes finos da fase BBO através da técnica de “sputtering” modificada, conhecida como “Opposed-Targets Magnetron Sputtering” (OTMS). Este sistema possui dois alvos idênticos de face um para o outro, e montados sobre suportes de cobre que estão em contato com dois magnetos permanentes. O substrato é colocado entre os alvos paralelamente a coluna de plasma [25].

Para prevenir o crescimento de filmes com deficiência em oxigênio, oxigênio foi adicionado ao sistema durante a deposição numa razão Ar/O₂ próxima de 1:2. Nestas condições e utilizando uma potência de 75 W e uma pressão parcial para o gás Ar de 0.2 Pa, foi possível obter uma taxa de deposição de 0.5 Å/s. Os filmes finos foram depositados sobre substratos de Si (001), safira (1-102) e safira (0001).

Os resultados obtidos por difração de raios-X mostraram que os filmes depositados em substratos de Si(001) mantidos em temperaturas abaixo de 500°C se apresentavam no estado amorfo. Para substratos mantidos a uma temperatura entre 500 e 650°C, observaram a formação da fase BBO; a 650°C a intensidade do pico de difração relacionado à família de planos cristalinos (006) ficou mais intensa quando comparada a intensidade dos outros picos desta fase. Para temperaturas acima de 650°C, observaram o aparecimento da fase α em uma temperatura muito abaixo da temperatura esperada ou seja, 925°C.

Para os filmes depositados em substratos de safira, os autores observaram o aparecimento da fase BBO a partir de 630°C. Para amostras depositadas em substratos mantidos a 700°C e 750°C, uma orientação preferencial na direção (006) foi observada e contrariamente aos resultados obtidos com o substrato de silício, não foi observada a formação da fase α . Segundo estes autores, o grau de cristalinidade dos filmes depende das condições de deposição e do substrato utilizado.

Em relação as propriedades de ótica não linear destes filmes, os autores mediram um valor do coeficiente de geração de segundo harmônico igual a 1,2 pm/V (coeficiente d_{22}). A título de comparação, segundo a literatura, o coeficiente não linear d_{11} para uma amostra monocristalina é igual a 4,1 [4].

2.2.2- Técnicas de deposição químicas

A deposição química por solução tem sido extensivamente utilizada na produção de filmes finos devido as suas excelentes propriedades como: controle estequiométrico de óxidos mistos e principalmente por ser um método rápido e de baixo custo para obtenção de filmes de diversas composições [18-21]. Estas qualidades são mais evidenciadas quando esta técnica é comparada a outras técnicas como sputtering e MOCVD.

Dentre as varias formas de preparação de soluções de deposição, podemos destacar três abordagens mais utilizadas:

- a) processo sol-gel, que utiliza alcóxidos;
- b) processos híbridos, que utilizam agentes quelantes como ácido acético e alcóxidos;
- c) decomposição de organometálicos (MOD – “Metallorganic Decomposition”), que utiliza carboxilatos de baixa reatividade ou ácidos carboxílicos neo-decanoatos tanto como ligante quanto como solvente [26].

O Processo sol-gel, com suas inúmeras variações, tem sido o método mais amplamente utilizado na obtenção de filmes finos. Este método pode ser considerado bom do ponto de vista de controle preciso da composição e da relativa facilidade e simplicidade na deposição dos filmes [20].

No processo sol-gel são utilizados basicamente alcóxidos dos metais de interesse dissolvidos em um solvente apropriado, formando uma solução homogênea dos cátions metálicos. Na deposição ocorre a evaporação do solvente e a gelificação do filme depositado.

Segundo Kakihana [27], existem essencialmente três diferentes tipos de tecnologia sol-gel ou gel:

- a) sol-gel coloidal;
- b) gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos;

c) rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos.

A rota de sol-gel coloidal envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100 nm em um meio líquido para formar um “sol” e esse fluido “sol” é convertido em um “gel”. Neste caso, a gelificação é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no “sol”. Neste método, as interações interpartículas são interações físicas.

O segundo método (gel polimérico inorgânico) baseia-se na dissolução de compostos organometálicos em um solvente apropriado, seguindo-se uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis poliméricos inorgânicos são obtidos, basicamente, de duas formas: (a) de alcóxidos metálicos estabilizados em um meio orgânico livre de água ou (b) de quelatos metálicos estabilizados mesmo em solução aquosa.

O terceiro método (gel polimérico orgânico) baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica que envolve a preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico com a concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. Um exemplo representativo desta abordagem do método sol-gel é o método Pechini que descreveremos mais detalhadamente no próximo capítulo.

2.2.2.1- Deposição química por vapor de organo-metálico (MOCVD)

D.B. Studebaker e colaboradores [28] utilizaram a técnica de MOCVD para obter filmes finos da fase BBO. Como fonte de evaporação, foi preparada uma solução contendo “triisopropyl borate” ($B(OiPr)_3$) e tetraglyme ($Ba(Thd)_2$). A solução precursora colocada dentro do reator foi vaporizada e transportada para o substrato através de um fluxo de nitrogênio (200 sccm). Gás oxigênio puro foi adicionado ao sistema a uma taxa de 150 sccm e a pressão foi mantida em 0,85 Torr. Os filmes

foram depositados em substratos de safira e sílica a uma temperatura entre 640 e 840°C.

De acordo com estes autores, a solução precursora que deu origem à fase BBO tinha uma razão Ba:B igual a 1:2,5. A razão da necessidade do excesso de boro se deve ao fato da diferença na estabilidade térmica dos precursores ou a vaporização preferencial do composto B_2O_3 do filme durante sua deposição. A temperatura de fusão do composto B_2O_3 é de aproximadamente 450°C [29].

No que tange o efeito dos substratos na obtenção da fase BBO, estes autores observaram que os filmes depositados em substratos de sílica apresentavam uma ótima orientação preferencial somente com a observação da reflexão devida aos planos cristalográficos da família (006). Os mesmos resultados foram obtidos sobre substratos de safira.

Medidas do coeficiente de geração de segundo harmônico nestes filmes mostraram valores que correspondem a 35% do valor obtido para o material na forma de "bulk".

2.2.2.2 Deposição química através do método Sol-Gel

Em uma pesquisa feita na base de dados "Web of Science", encontramos somente um trabalho relatando a preparação da fase BBO na forma de filmes através do método sol-gel. Neste trabalho, realizado por T. Yogo e colaboradores [10], foram utilizados alcóxidos e metais como materiais de partida para obter a fase BBO na forma de solução: $B(OEt)_3$, Ba metálico, Etileno-glicol e 2-etoxietanol. O elemento Ba metálico foi adicionado a solução contendo boro através de um processo de refluxo. Nestas condições, os autores observaram a formação da fase BBO em uma amostra na forma de pó tratada a 650°C por uma hora. Com relação às amostras na forma de filmes finos, estes autores obtiveram a formação da fase BBO orientada preferencialmente na direção (006) quando depositadas em

substratos de vidro recoberto com Pt(100). A obtenção da fase BBO na forma de filmes foi possível em uma temperatura relativamente baixa igual a 550°C.

No que concerne as propriedades de geração de segundo harmônico das amostras na forma de filmes finos, os autores observaram que os filmes apresentam uma eficiência muito menor que da amostra na forma de "bulk" , atribuindo esta diferença a pequena espessura do filme que não satisfaz a condição de casamento de fase exigida neste caso [10].

2.3- Resumo dos resultados aqui apresentados

Os resultados descritos encontrados na literatura e resumidos neste capítulo mostram que a fase BBO pôde ser obtida nas mais diversas condições de síntese, materiais de partida e depositados sobre diferentes tipos de substratos. Nos caso das amostras depositadas através do método sol-gel, foi possível obter amostras na forma de filmes a 550°C, uma temperatura inferior as utilizadas nas outras técnicas. Entretanto, o que podemos destacar como comum entre todas as técnicas aqui descritas, é a dificuldade de obtenção e na preparação do material de partida. Este fato foi um dos motivos que nos levou a desenvolver este trabalho apresentado nesta dissertação.

CAPITULO 3

**TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO
DOS FILMES E TÉCNICAS DE
CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS
NESTE TRABALHO**

3. Técnicas de Preparação dos Filmes e Técnicas de Caracterização Utilizadas neste Trabalho

Descreveremos a seguir as técnicas de preparação de pós e filmes finos utilizadas neste trabalho para produzir a fase BBO bem como as técnicas de caracterização utilizadas e seus aspectos mais relevantes.

3.1. Métodos de Deposição de Filmes Finos Via Solução Química

Um aspecto tecnológico importante do processo dos precursores poliméricos, baseado no método proposto por Pechini, é a facilidade de preparar soluções estáveis com características reológicas adequadas a deposição de filmes finos de diversos materiais através de processos distintos tais como “dip-coating”, “spin-coating”, “nebulização”, eletroforese e termoforese [18]. Comparado com os processos tradicionais de deposição por deposição química de vapor (CVD) e deposição de vapor físico (PVD), a formação de filmes finos pelos processos que envolvem soluções químicas em geral requerem equipamentos mais simples e de baixo custo. Outras vantagens importantes do método Pechini estão relacionadas a: a facilidade de controlar de modo preciso a estequiometria de sistemas complexos; bom controle da microestrutura dos filmes depositados e a redução da temperatura de processamento para a maioria dos materiais. [32] .

A Figura 1 apresenta um esquema dos principais métodos de deposição de filmes envolvendo soluções.

A partir destes métodos pode-se depositar filmes finos por gotejamento (“ink jet”), “spin-coating”, “dip-coating” e nebulização, sendo que cada um deles apresenta vantagens e limitações [32].

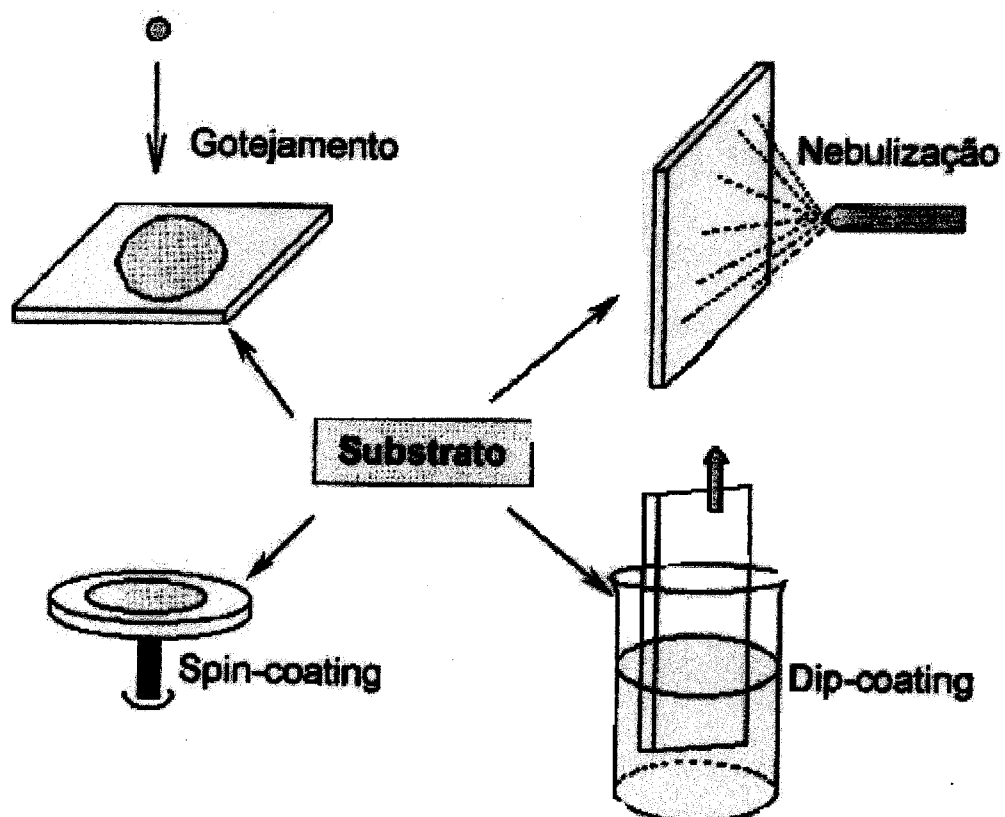


Figura 1 –Esquema dos métodos de deposição de filmes finos por meio de processos envolvendo soluções.

Os métodos de nebulização (“spraying”) e de imersão a partir de solução (“dip-coating”), permitem obter depósitos sobre substratos de grandes dimensões e de geometria complexa com bom controle de espessura. Por outro lado, o processo por centrifugação (“spin-coating”) e o método de gotejamento, são mais adaptados a substratos planares de pequenas dimensões. Além disto, todos esses métodos de deposição empregam equipamentos de simples manuseio e operam em condições de temperatura ambiente [33].

Na técnica de gotejamento, a solução contendo os componentes do filme são gotejadas constantemente a partir de um reservatório. Um transdutor piezoelétrico desvia a trajetória das gotas para um reservatório auxiliar, permitindo que somente algumas gotas atinjam o substrato em movimento. A partir do controle da

velocidade do substrato e do gotejamento, pode-se controlar a região do depósito. Assim, esta técnica é considerada muito boa para efetuar recobrimentos planares das mais diferentes formas geométricas, que vão desde um conjunto de gotas isoladas, que podem atuar como microlentes em redes de difração, ou mesmo a impressão de textos e de imagens em folhas de papel, ou polímeros, ou placas metálicas ou vidros [34].

No processo por nebulização, a solução é forçada a atravessar um bico dispersor empregando-se um gás de arraste de forma a produzir um areosol, que por sua vez é acelerado em direção ao substrato, onde ocorre a deposição das gotículas do material [35]. A deposição pode ser feita sobre o substrato mantido a temperatura ambiente ou aquecido a algumas centenas de graus. Neste último caso, o processo recebe o nome de pirosol, devido à ocorrência simultânea das etapas de deposição, secagem e pirólise [36]. Como consequência, é possível preparar filmes espessos maiores que $10\mu\text{m}$ e totalmente cristalinos.

A técnica de "spin-coating" consiste em colocar um excesso de suspensão sobre um substrato plano estacionário ou girando vagarosamente. Em seguida o substrato é acelerado a alguns milhares de rpm produzindo uma grande força centrífuga que joga para fora do substrato todo excesso de material, deixando apenas uma fina camada de material depositado. A peculiaridade deste processo é a grande facilidade em controlar a espessura e a porosidade dos depósitos a partir da taxa de aceleração [37].

Na técnica de "dip-coating" um filme é formado emergindo-se o substrato na solução. Após evaporação total, uma fina camada constituída pelos componentes da solução é formada sobre o substrato [38]. A velocidade de elevação do substrato contendo o filme tem uma grande influência na espessura e uniformidade do filme. Uma maneira de obter filmes mais espessos e repetir por diversas vezes o processo de imersão do substrato.

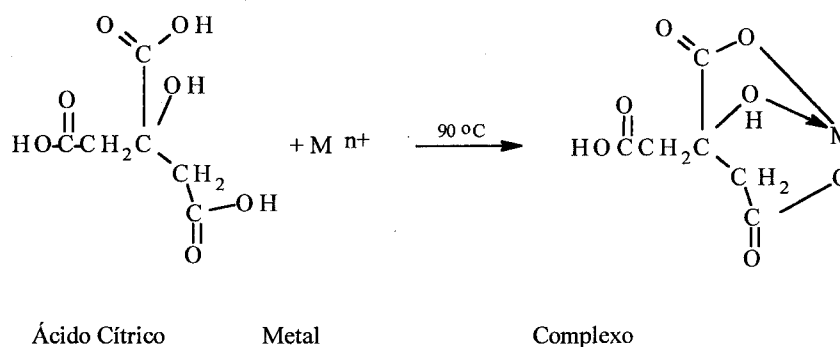
As rotas de sínteses baseadas em soluções químicas têm se mostrado uma alternativa promissora na fabricação de filmes finos por apresentarem facilidade de manuseio e baixo custo. Os conceitos destas técnicas são bem estabelecidos na literatura e maiores detalhes podem ser encontrados na referência [39].

3.1.1 Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)

O método idealizado por Pechini [16] utiliza a capacidade que alguns ácidos orgânicos α -hidroxicarboxílicos possuem para formação de quelatos ácidos com vários cátions. A formação dos quelatos ácidos se dá por meio da mistura de cátions (em geral sais dissolvidos em solução aquosa) com um ácido α -hidrocarboxílico (preferencialmente o ácido cítrico). Na presença de um poliálcool, como o etileno glicol, estes quelatos reagem com o álcool formando éster orgânico e água como produtos. Quando colocada sob agitação e aquecimento em torno de 80°C, uma solução límpida é obtida. Quando a mistura é aquecida a temperaturas moderadas (por volta de 100 e 200°C), ocorre uma reação de poliesterificação formando um sol homogêneo, no qual os íons metálicos estão uniformemente distribuídos por toda a matriz orgânica. Aquecendo-se novamente este sol para remover excesso de solventes, uma resina sólida intermediária é formada. Devido à alta viscosidade da resina e a forte coordenação associada com o complexo, os íons metálicos são “congelados” na rede polimérica, permanecendo distribuídos homogeneamente. A resina sólida é então aquecida a elevadas temperaturas para remoção de resíduos orgânicos. Os metais precursores combinam-se quimicamente para formar o composto na estequiometria desejada durante a pirólise.

As reações químicas da solução que ocorrem no processo Pechini estão ilustradas esquematicamente na Figura 2. Essas reações ocorrem em meio aquoso, sem necessidade de atmosfera especial ou vácuo.

Reação de complexação do metal com o ácido cítrico



Reação de esterificação entre citrato e etileno glicol

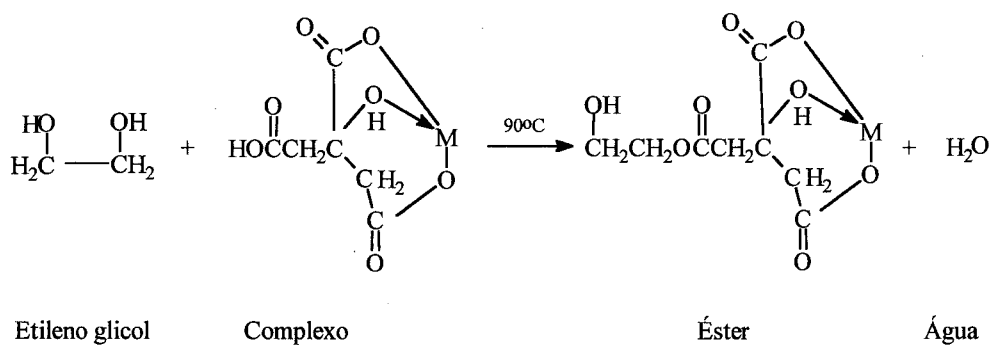


Figura 2- Reações básicas envolvidas no processo de PECHINI.

A quantidade do agente quelante (razão AC/Me) utilizada no processo deve ser a mínima suficiente para promover a complexação dos cátions. A Figura 3 ilustra esquematicamente a provável estrutura local das resinas obtidas de soluções com diferentes razões molares ácido cítrico:cátions (AC/Me). Quando AC/Me=1, cada íon metálico pode ser complexado por somente uma molécula de ácido cítrico, enquanto que quando a razão AC/Me é igual a 3, cada íon metálico pode interagir com três moléculas de ácido cítrico. Isto possibilita que a resina com maior razão AC/Me possa ser mais uniforme em termos da distribuição dos íons na cadeia polimérica. A pouca complexação dos íons diminui a distância média entre eles, e deste modo, torna as interações entre os íons mais fortes. Este fato possibilita a

formação de clusters de íons metálicos, levando a uma resina com estrutura não homogênea.

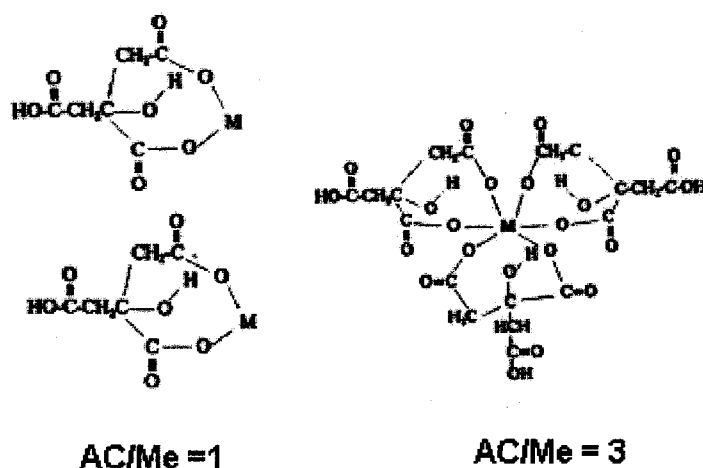


Figura 3- Ilustração esquemática da possível estrutura local da resina derivada de soluções com diferentes razões AC/Me: 1 e 3.

Do ponto de vista da qualidade dos filmes finos, filmes mais homogêneos são obtidos utilizando soluções com razão AC/Me maior. Entretanto, neste caso, uma quantidade maior de material orgânico será eliminada durante o processo de pirólise causando um grande redução da quantidade de resina sobre o substrato, prejudicando a densificação do filme. Além disso, grandes reduções das resinas podem produzir trincas nos filmes. Filmes com maior densificação são conseguidos com razões AC/Me menores. Entretanto, a não homogeneidade da resina poderá produzir trincas no filme. Deste modo, a razão AC/Me é um parâmetro crítico, principalmente, no processo final de deposição dos filmes finos.

O método de Pechini e as rotas baseadas neste método têm sido utilizados com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos como também na obtenção de filmes finos. [30,31].

3.1.1.1- Descrição da síntese das Amostras da Fase BBO Através do Método dos Precursores Poliméricos

Neste trabalho, empregamos o método de preparação dos filmes por “dip-coating”. Entretanto, antes de depositarmos os filmes sobre os substratos, torna-se necessário verificar se a solução preparada realmente contém a fase cristalina desejada, evitando assim desperdício de tempo e dinheiro. O procedimento que se segue usualmente é produzir a partir de uma determinada solução uma amostra na forma de pó que é então caracterizada. Isso é feito através do aquecimento da solução até uma determinada temperatura a fim de inicialmente eliminar os materiais orgânicos e posteriormente, permitir a cristalização do material. Este material na forma de pó cristalizado é então caracterizado principalmente em relação a formação de fases cristalinas, através da técnica de difração de raios-X.

Em relação aos precursores utilizados, levamos em conta principalmente a facilidade de serem solubilizados, ou seja, a facilidade na dissociação dos cátions e estabilidade do reagente. Segundo a literatura, a preferência é pela utilização de sais a base de nitrato, pois estes apresentam uma maior facilidade de dissolução quando comparados aos carbonatos. Dentro dessas diretrizes, procuramos utilizar nitratos e carbonatos. Infelizmente, os precursores do elemento boro dificilmente são encontrados sob forma de nitrato ou carbonato. Desta forma foram utilizados como materiais precursores neste caso o óxido de boro e o ácido bórico.

Os reagentes utilizados para obtenção das resinas de BBO foram: carbonato de bário (BaCO_3) e nitrato de bário como precursores do elemento bário; ácido bórico (H_3BO_3) e óxido de boro (B_2O_3) como precursores para o elemento boro; ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como agente quelante e etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) como agente polimerizante. A tabela I apresenta a procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela I- Reagentes utilizados na síntese da fase BBO através do método Pechini.

Reagentes	Pureza	Procedência
Carbonato de Bário (BaCO_3)	99,0%	Merck
Óxido de Boro (B_2O_3)	99,8%	Merck
Ácido Bórico (H_3BO_3)	99,0%	Mallinckrodt
Ácido Cítrico Monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	99,0%	Synth
Etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),	99%	Aldrin

O ácido bórico e o óxido de boro, são reagentes sujeitos à contaminação com água da atmosfera. Para garantir que as medidas das quantidades destes reagentes estivessem na estequiometria desejada, foi feita uma padronização dos reagentes. A padronização foi feita utilizando a titulação de uma solução com os reagentes dissolvidos em meio aquoso. Para determinar a pureza de uma amostra de ácido bórico, pesou-se cerca de 0,8 g de ácido bórico que foi dissolvido em balão volumétrico de 250 ml. Separou-se 25 ml desta solução em um elermayer. Como o ácido bórico é um ácido fraco, adicionou-se 3 g de sorbitol para que o ácido bórico atuasse como um ácido forte e assim possibilita-se a titulação com uma solução padrão de hidróxido de sódio. A Fenolftaleína foi utilizada como indicador do ponto final da titulação. A amostra colhida para a titulação do frasco de ácido bórico apresentou um erro dentro dos erros experimentais do processo de titulação, quando comparado a especificado pelo fabricante.

O óxido de boro também foi padronizado da mesma forma, pois quando se dissolve o óxido em água ele produz uma solução ácida. O óxido de boro apresentou um erro de aproximadamente 26,29 % em relação às especificações do frasco. Uma outra maneira de avaliar esta discrepância consistiu em pesar uma quantidade do material do frasco, fundir esta quantidade de material na temperatura de fusão do óxido de boro e realizar então uma nova pesagem do material após seu resfriamento. Com esse processo foi possível avaliar a quantidade de água que havia sido incorporada ao material. Logicamente este não é um procedimento

totalmente confiável mas os valores encontrados são coerentes quando comparamos aos resultados da titulação. Deste modo, seria necessário a secagem do material em temperaturas próximas a da fusão para se obter valores de massa confiáveis dos precursores de boro. Estes procedimentos foram utilizados na preparação de todas as soluções.

O procedimento para a preparação das soluções seguiu as seguintes etapas: Primeiramente, a quantidade adequada de ácido cítrico foi dissolvida em água de-ionizada a 60°C. A quantidade desejada do precursor de bário foi adicionada a solução. Quando o precursor de bário estava completamente dissolvido, uma quantidade desejada do precursor de boro foi acrescentada a solução. Finalmente, o etilenoglicol foi adicionado a solução.

Quando as soluções apresentavam um aspecto de solução límpida e transparente, estas foram mantidas sob agitação a 60-70°C por um tempo de aproximadamente 2 horas. Em seguida, foram separadas aproximadamente 60ml de cada solução e estas foram colocadas em uma estufa a 95°C até a eliminação da maior parte dos solventes, obtendo-se assim uma solução viscosa já polimerizada. A resina sólida foi então pré-calcinada a 300°C por 5 horas. Após a queima e formação do "puf" carbonizado, procedeu-se à desagregação do carvão obtido e à moagem em almofariz de ágata para a obtenção de um pó de granulometria menor que 300 mesh.

Foram realizadas queimas de aproximadamente 1g do pó carbonizado em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico em um forno com uma atmosfera rica em oxigênio. Após cada tratamento térmico, foram realizados ensaios de difratometria de raios-X a fim de verificar quais fases cristalinas estariam se formando durante este processo.

A parte restante das soluções foi estocada para ser utilizada na deposição dos filmes finos. O fato do sistema de dip-coating por nós utilizado estar dentro de

uma câmara evita que ocorra um processo de contaminação da solução durante a deposição dos filmes. A velocidade de puxamento dos filmes variou de 1.2 cm/min a 2.0 cm/min. Após cada deposição, o substrato contendo a camada depositada foi levado a um forno a 300°C durante 40 minutos a fim de se retirar a maior parte do material orgânico contido no filme. Após este procedimento, uma outra camada foi depositada sobre a já existente. Este processo foi repetido por varias vezes até que um filme com uma espessura desejável fosse obtida.

Após esta etapa, os filmes foram colocados em um forno elétrico em uma atmosfera rica em O₂ para serem cristalizados. Diferentes temperaturas e tempos de tratamento foram utilizados. Após o processo de cristalização, os filmes foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X e microscopia de força atômica.

3.2 Técnica de Evaporação por Feixe de Elétrons

Na deposição dos filmes por evaporação térmica de uma fonte sólida, ocorre a transferência de átomos (ou íons) de uma fonte para o substrato. Nesta técnica, a formação e o crescimento do filme ocorrem num processo de nível atômico (átomo por átomo). Na evaporação átomos são removidos da fonte através de um processo térmico.

O processo de formação dos filmes por evaporação consiste nas seguintes etapas:

- passagem do material a ser depositado para o estado de vapor;
- transferência de átomos ou moléculas da fonte para o substrato;
- deposição dessas partículas no substrato;
- rearranjo ou modificações de suas ligações sobre a superfície.

Realizando experimentos com fios metálicos em atmosfera inerte, em 1857, M. Faraday obteve o primeiro filme por evaporação térmica. Avanços tecnológicos

nos sistemas de vácuo e no aquecimento das fontes foram responsáveis pelo desenvolvimento da tecnologia da evaporação. A rápida propagação do processo de filmes através da evaporação térmica deu-se devido às altas taxas de deposição e vácuo muito bom, que proporciona um ambiente altamente limpo para a formação e crescimento do filme e a possibilidade de aplicação do método para uma grande variedade de materiais [15].

A técnica de evaporação por feixe de elétrons ("Electron Beam Evaporation") é uma das técnicas de fabricação de filmes finos e espessos que envolvem processos de deposição física de vapor, neste caso um feixe de elétrons é acelerado sobre a amostra utilizando-se de uma grande diferença de potencial entre um filamento aquecido que emite os elétrons e um cátodo. O direcionamento e a focalização do feixe de elétrons sobre a amostra é feito através de um campo magnético fazendo com que os elétrons sejam emitidos do filamento de forma convergente atingindo a amostra, causando o aquecimento e a vaporização. Uma das principais vantagens desta técnica é a obtenção de altas taxas de deposição e a facilidade em controlar essas taxas.

3.2.1 O Sistema de Evaporação

O sistema montado pode ser dividido em duas partes principais : (I) câmara de evaporação e instrumentação eletrônica para acompanhar o processo de evaporação; e (II) sistema de vácuo. Ainda que os dispositivos principais do sistema sejam importados (canhão de elétrons, passantes para vácuo, bombas difusora e mecânica e medidor de espessura), toda a estrutura que suporta esses equipamentos e sua adaptação ao sistema da evaporadora foram desenvolvidas no Grupo de Ótica do IFSC.

A Figura 4 mostra uma visão geral do sistema de evaporação por feixe de elétrons disponível no IFSC. Uma estrutura de ferro com tampo de alumínio,

suporta todo o do sistema de evaporação e de vácuo. A estrutura possui quatro pés fixáveis, e pode ser movimentado através de um conjunto de quatro rodas pequenas. Para erguer ou descer a campânula, foi adaptado um sistema de controle de portão automático de garagem, acionado por controle remoto.

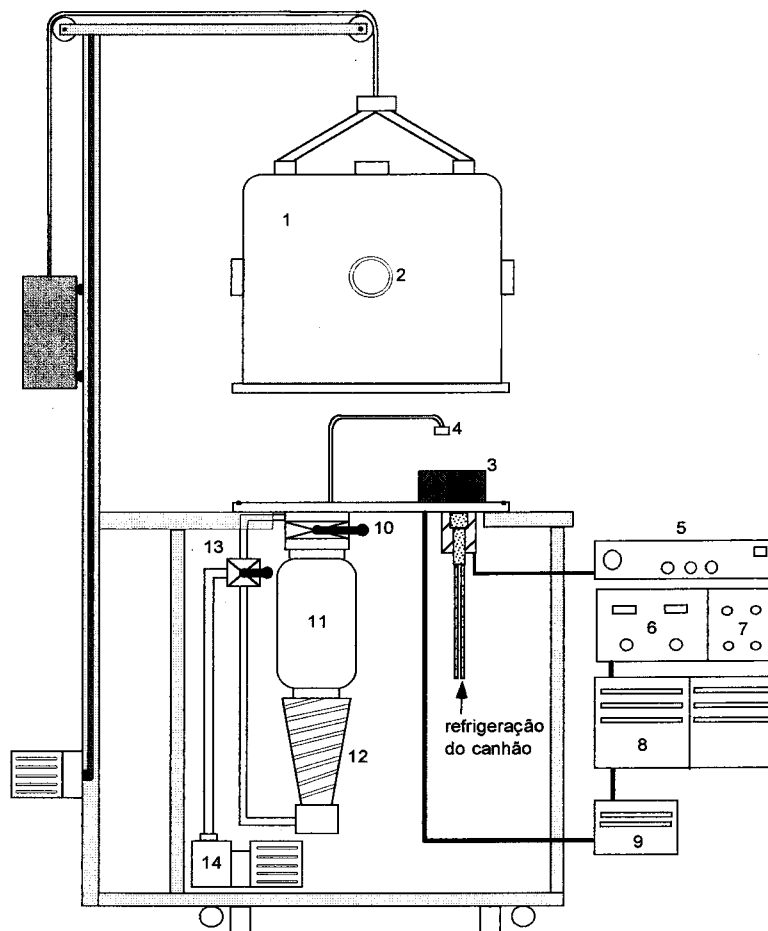


Figura 4 – Esquema geral do sistema montado. Câmara de evaporação com vista do canhão de elétrons : 1 – Campânula, 2 – Janela de vidro, 3 – Canhão de elétrons, 4 – Medidor de espessura. Instrumentação eletrônica para controle do canhão de elétrons : 5 – controle de posição dos cadinhos, 6 – Módulo de controle de tensão e corrente, 7 – Módulo de controle da varredura do feixe de elétrons, 8 – Fonte de alta tensão e módulo de potência, 9 – Transformador de corrente. Sistema de vácuo : 10 – Válvula tipo borboleta, 11 – Reservatório de N_2 líquido, 12 – Bomba difusora, 13 – Válvula de três posições, 14 – Bomba mecânica .

O volume da câmara de evaporação é de 130 litros. A campânula foi construída utilizando-se chapa de aço inox 304, com reforços internos e externos para suportar a atmosférica; possui cinco janelas de vidro que permitem o monitoramento do processo durante a evaporação. O disco da base da câmara é de aço inox com diâmetro interno de 60cm e 2,5cm de espessura. Na base da evaporadora, existem janelas de quartzo (VP-133-075 da Duniway Stockroom Corporation), que possibilitam a irradiação (como por exemplo laser) do filme durante a deposição.

O canhão de elétrons é da Telemark (modelo 231), refrigerado a água (8litros/min. , 15°C e 4,2Kg/cm² na entrada), e trabalha com filamento de tungstênio para a emissão de elétrons. A corrente máxima de alimentação do filamento é de 50 A com 12V e o feixe de elétrons emitido é acelerado na faixa de voltagem de 4 a 10KV, com corrente máxima do feixe de 500mA, em pressão de 10⁻⁶ Torr. O canhão de elétrons é acionado através de um módulo de controle com 6 KW de potência, onde ajusta-se a tensão e a corrente do feixe. A posição, amplitude e frequência de varredura do feixe são controlados no módulo de varredura. O feixe emitido é direcionado para o cadinho realizando um giro de 270°, através da ação de um magneto e de guias laterais. A focalização do feixe sobre o cadinho é fortemente dependente do alinhamento do sistema emissor que compreende o filamento e o cátodo. O canhão possui um suporte rotativo para quatro cadinhos, permitindo a evaporação de multi-camadas sem quebra de vácuo.

Problemas de faiscamento no interior da campânula podem ser evitados observando-se os seguintes itens : a) perfeito alinhamento e calibração nas distâncias milimétricas na montagem do sistema emissor (filamento e cátodo); b) a focalização do feixe sobre a amostra a ser evaporada; e d) as condições de operação do canhão em relação à pressão no interior da câmara e a corrente do feixe de elétrons; e) rigorosa limpeza dos elementos do interior da campânula. A

instrumentação eletrônica para acompanhar o processo de evaporação no canhão compreende: a) módulo de controle de tensão e corrente no filamento; b) módulo de varredura xy do feixe de elétrons; c) transformador de corrente; e d) controle posicionador dos cadinhos. Esses componentes estão representados esquematicamente na Figura 4.

3.2.2 Medidor de Espessura de Filmes

Com a finalidade de se monitorar a taxa de deposição e a espessura do filme, o sistema de evaporação dispõe de um medidor de espessura da Sycon Instruments (STM – 100 / MF) que usa como sensor um cristal de quartzo [40]. O cristal é embutido em uma haste oca de aço inox, refrigerada a água, e colocada próxima ao substrato. Após a utilização dos cristais, sua recuperação pode ser feita limpando-os e depositando novos eletrodos.

Para que o medidor de espessura realize medidas confiáveis é necessário o conhecimento prévio de alguns parâmetros referentes ao material a ser evaporado como sua densidade e a geometria do sistema (posição do sensor em relação à fonte de evaporação).

3.2.3 Controle da Temperatura do Substrato

No processo de evaporação, o substrato é mantido, por meio de um suporte, à aproximadamente 10 cm acima da fonte de evaporação. A manipulação dos elementos (suportes e dispositivos) que ficam dentro da câmara devem ser feitas evitando-se a contaminação do sistema com impurezas que possam comprometer o processo de evaporação, e conseqüentemente o filme depositado.

O aquecimento do substrato é feito através de uma resistência de tântalo encaixada em um suporte cerâmico, e ligada a um par de passantes para o vácuo (FT-150/133) na base da evaporadora. Externamente, a tensão é aplicada aos

terminais através de um transformador controlado por um varivolt. A homogeneização da temperatura no substrato é feita através de um suporte cilíndrico de cobre no qual se encaixa o suporte cerâmico com a resistência. A condução térmica e o isolamento elétrico da resistência são otimizados através de pó de alumina eletrofundida colocada no fundo do suporte de cobre. A leitura da temperatura é feita por um termopar cromel-constantan, colocado em contato com o substrato. Os substratos são encaixados em suporte de aço inox e colocados em contato com o aquecedor. Este sistema de aquecimento permite a elevação da temperatura até 700°C. A montagem do sistema é mostrada na Figura 5.

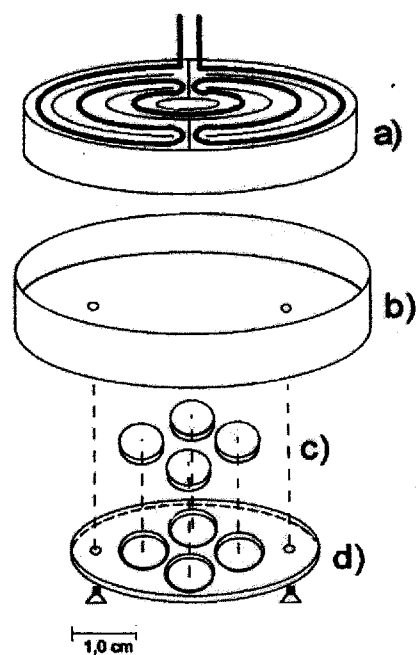


Figura 5- a) Resistencia de tântalo embutida em suporte cerâmico; b) suporte de cobre; c) Substratos; d) Suporte de aço inox para os substratos.

3.2.4- Preparação dos Filmes da Fase BBO através da Técnica de Evaporação por Feixe de Elétrons

Três tipos de fontes de evaporação foram utilizadas na deposição dos filmes da fase BBO:

- 1- Fase BBO cristalizada e obtida a partir de uma reação de estado sólido entre os compostos B_2O_3 e $BaCO_3$ em uma razão 50:50. A mistura foi aquecida até sua fusão em seguida resfriada lentamente.
- 2- Fase BBO cristalizada obtida a partir do processo de cristalização de uma fase vítrea contendo $40BaO-45B_2O_3-15TiO_2$. Após a obtenção da fase vítrea, este foi tratado a $620^\circ C$ por 12hs. Após este processo a fase BBO foi obtida.
- 3- Fase BBO na forma de pó obtida a partir do processo Pechini discutida anteriormente. Neste caso foram prensadas pastilhas para a realização da evaporação do material.

Em todos os casos, os materiais que serviram como fonte de evaporação foram caracterizados através da técnica de difração de raios-X a fim de se garantir a presença somente da fase β -BBO.

Antes do início do processo de deposição dos filmes fazia-se uma limpeza no sistema de deposição como um todo. Os substratos sobre os quais foram depositados os filmes foram limpos por imersão em solução sulfocrômica durante alguns minutos, seguido por lavagens sucessivas com água deionizada e secagem com jato de ar quente. Terminada esta fase de limpeza, a fonte de evaporação foi colocada em um cadinho de molibidênio junto ao canhão de elétrons. Um vácuo primário foi feito com uma bomba mecânica e a partir deste ponto utilizava-se uma bomba difusora. feito vácuo (10^{-6} mTorr), o canhão de elétrons foi acionado com uma tensão de 10 KV para a aceleração do feixe sobre a pastilha.

A espessura do filme depositado pôde ser controlada através dos valores de tensão e corrente do canhão de elétrons e medidas através do sistema de controle

de espessura disponível dentro do sistema de deposição. Os filmes foram depositados em substratos de Safira (0001), Quartzo (SiO₂ (100)), e MgO (100). Durante a deposição os substratos foram aquecidos a 450°C ou a 700°C.

3.3- Técnicas de Caracterização das Amostras

3.3.1 Análise Química

Em função da possível perda do elemento boro durante a preparação das amostras utilizando o método dos precursores poliméricos, tornou-se necessária a realização de uma análise química destas amostras na forma de pó após sua última etapa de preparação ou seja, após o processo de tratamento térmico das mesmas. Para isso, escolhemos a amostra que apresentou melhores resultados no que se refere a obtenção da fase BBO. A análise quantitativa desta amostra foi feita através da técnica ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Esta medida foi realizada em um equipamento de ICP-AES da Perkin Elmer modelo Optima 3300 (CENPES-Petrobrás, RJ), equipado com kit resistente a corrosão por HF (injetor da tocha de ICP de alumina) e nebulizador cross flow. O Bário e Boro foram quantificados na mesma solução da seguinte forma: inicialmente a amostra foi triturada em almofariz de ágata e passada por uma peneira de 325mesh. Cerca de 100mg da amostra foi transferida para o frasco de microondas de teflon (forno de microondas sistema fechado), em seguida 4ml de água régia e 2ml de HF foram adicionados a solução. Esta solução foi submetida a 2 min. em 600 W; 5 min. em 250 W e 5 min de ventilação.

Condições analíticas e de operação do ICP-AES Perkin Elmer, modelo Optima 3300:

- Potência de radiofrequência: 100 Watts.

- Vazão de argônio : refrigeração 15,0 L/min, auxiliar 0,50 L/min e nebulizador 0,80 L/min.
- Nebulizador cross-flow.
- Câmara de nebulização Scott-fassel (com injetor de alumina, resistente a HF).
- Vazão de aspiração da amostra : 1,0 mL/min.
- Padrões de calibração : soluções mistas preparadas a partir de padrões de 1000mg/L.
- Calibração externa e número de medições = 3.
- Linhas analíticas (nm) : Ba = 455, 403 e 493,408; B = 249,772.

3.3.2 Análise Térmica

As técnicas de análise térmica são baseadas na medida das mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura.

Empregamos neste trabalho duas técnicas de análise térmica para estudar as reações de decomposição das resinas e dos pós da fase BBO: a termogravimetria (TGA) e a Calorimetria de Varredura Exploratória (DSC). A Primeira é uma técnica em que a variação de massa de uma substância é registrada em função da temperatura e/ou do tempo. A técnica de DSC é baseada no mesmo princípio da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA), diferenciando-se basicamente no que se refere ao sinal registrado no aparelho. A técnica de DTA consiste em registrar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura do sistema como um todo ou do tempo. No DSC o fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência na mesma temperatura é registrado em função da temperatura do sistema global. Nas medidas por DSC, o porta amostra da referência é deixado vazio enquanto nas medidas de DTA geralmente utiliza-se alumina como material de referência. Normalmente, um gás inerte é utilizado durante as medidas de DSC como de DTA.

As reações de decomposição das resinas e do carvão previamente tratado a 300°C, foram estudadas em um equipamento TGA/DSC Netzsch 409, entre 25°C e 950°C, em atmosfera de ar sintético (20ml /min), com massa de 5-10mg em cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Os processos de mudanças de fase nas amostras na forma de pó (carvão) foram realizadas em um equipamento DSC marca Netzsch modelo 409, em um intervalo de temperatura entre 25 e 950°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min..

3.3.3- Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada na caracterização das fases cristalinas nas amostras na forma de pó e nas amostras na forma de filmes finos. As medidas nas amostras na forma de pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku Geigerflex (Goniômetro horizontal), configuração θ -2 θ , filtro de níquel e tubo de cobre convencional utilizando a linha k_{α} em 1,5406 Angstroms. O intervalo de varredura (2θ) foi de 10 a 60 graus, passo de 0.02° e tempo de varredura de 2 graus por minuto.

Na determinação das fases cristalinas dos filmes finos a técnica de difração de raios-X por incidência rasante (GIXRD) foi empregada. Este método proporciona um aumento significativo da intensidade do padrão de difração uma vez que uma grande parte da radiação-X incide somente sobre o filme e uma pequena parte incide sobre o substrato. O equipamento utilizado para a realização dos ensaios nos filmes finos foi um difratômetro Rigaku Rotaflex modelo RU 200b com um acessório para medidas de filmes finos, monocromador de grafite e radiação k_{α} do cobre (1,5406 Angstroms). A varredura foi efetuada com ângulo de incidência fixo de 2 graus, em intervalo angular 2θ de 10 a 60 graus, largura de passo 0,02 deg e tempo de aquisição por passo de 3s.

3.3.4 Medidas de Viscosidade

A viscosidade das resinas obtidas foram ajustadas pela evaporação do solvente ou adição de água e foram medidas com um reômetro de cilindros concêntricos Brookfield modelo DV-III com acessório para pequenas amostras. As medidas de viscosidade foram feitas à temperatura ambiente (25°C) utilizando uma taxa de cisalhamento variando entre 15 e 300 s⁻¹.

3.3.5 Medidas de Espessura dos Filmes

As medidas de espessura dos filmes finos foram realizadas num perfilômetro Talystep da Rank Taylor Hobson. Este equipamento funciona com uma ponta diamantada que percorre parte do substrato e do filme, registrando o perfil da borda do filme em relação ao substrato. Para realizar tal medida é necessário que o filme não cubra todo o substrato de maneira que a ponta diamantada seja colocada sobre o substrato e quando a varredura seja feita, esta registre o perfil da borda do filme. Em filmes que não possuem uma interface abrupta para a medida da espessura, é preciso fazer um risco no filme de maneira que a ponta ao passar do filme para o risco, registre a profundidade compreendida entre a superfície do filme e o substrato. As medidas de espessura do filme são registradas por este equipamento na forma gráfica.

3.3.6 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Com a técnica microscopia por força atômica, podemos obter imagens com resolução na escala atômica para o estudo da superfície de filmes finos. As imagens são geradas através da medida das forças newtonianas de atração e repulsão entre a superfície da amostra e uma agulha extremamente fina que varre a amostra. A agulha é situada na ponta de um braço chamado "cantilever". O sistema cantilever e agulha funcionam em conjunto com um sistema de varredura

piezoelétrico que faz a movimentação da amostra nas direções x, y e z em escala nanométrica para a varredura e obtenção das imagens por medidas de força. O deslocamento da amostra pelo piezoelétrico é controlado por um circuito de realimentação que tem como função manter a força e/ou distância da agulha a amostra constante. As forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N e o sistema de detecção é bastante sensível. O sistema óptico composto por laser e detector é responsável pela detecção da sensível deflexão do cantilever devido à topografia da amostra. Com a captação do movimento do cantilever nas direções x, y, e z são construídas as imagens da superfície da amostra [41].

Através das imagens obtidas no microscópio de força atômica foi possível avaliar a qualidade da superfície dos filmes com relação a sua rugosidade bem como a influência do tratamento térmico no crescimento dos grãos dos filmes. Imagens da superfície em uma área de 1 e $10\mu\text{m}^2$ foram realizadas em filmes tratados "in-situ" e "ex-situ".

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. Resultados e Discussões

4.1 Síntese e caracterização das amostras através do método dos precursores poliméricos

4.1.1 Síntese e caracterização das amostras na forma de pó

Diversas tentativas de síntese foram feitas com o objetivo de se obter a fase β -BaB₂O₄ (BBO). Foram testados diferentes materiais precursores, diferentes razões AC/Me e diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. Descrevemos a seguir os principais resultados obtidos.

A primeira série de soluções foi preparada utilizando os seguintes materiais precursores: BaCO₃, H₃BO₃, C₆H₈O₇.H₂O (Ácido cítrico) e HOCH₂CH₂OH (Etileno Glicol). Para todas estas composições, as quantidades dos precursores foram colocadas na proporção estequiométrica da fase BaB₂O₄ (32% B₂O₃ e 68% BaO, em peso), a razão ácido cítrico/etilenoglicol (AC/Eg) foi mantida fixa em 60/40. Nesta primeira série de amostras fizemos variar a razão molar ácido cítrico/número de moles de Bário e Boro (AC/Me). A Tabela I apresenta um resumo da preparação destas soluções bem como do tratamento térmico que as resinas foram submetidas.

Tabela I- Resumo descrevendo a preparação das soluções denominadas A, B e C.

Solução	Precursores e suas relações	Tratamento térmico das resinas
A	BaCO ₃ + H ₃ BO ₃ AC/Me = 1	350 °C / 24hs. 650 °C / 5 horas. Atmosfera com fluxo de O ₂ .
B	BaCO ₃ + H ₃ BO ₃ AC/Me = 2	350 °C / 24hs. 650 °C / 5 horas. Atmosfera com fluxo de O ₂ .
C	BaCO ₃ + H ₃ BO ₃ AC/Me = 3	350 °C / 24hs. 650 °C / 5 horas. Atmosfera com fluxo de O ₂ .

Após os referidos tratamentos térmicos, as amostras na forma de pó foram obtidas e então caracterizadas por difração de raios-X. As Figuras 1, 2 e 3 mostram os difratogramas de raios-X das amostras na forma de pó obtidas respectivamente a partir das soluções A, B e C.

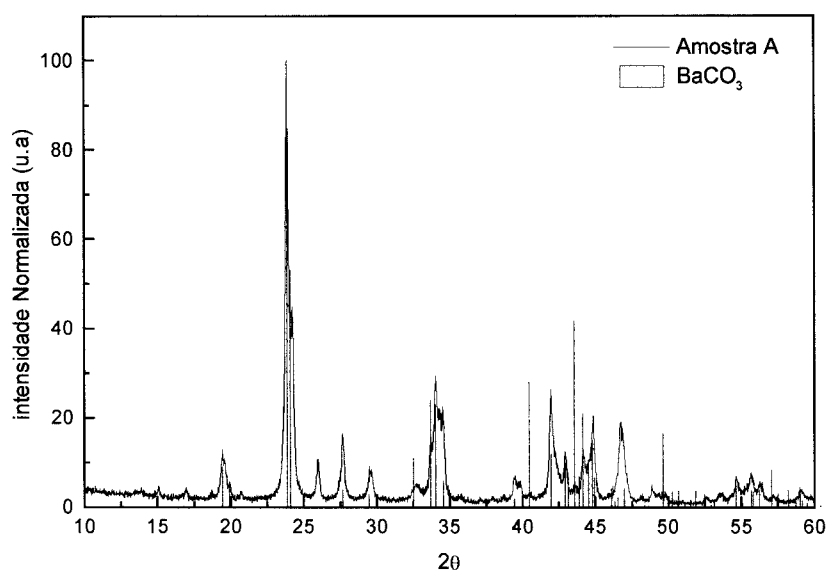


Figura 1- Difratograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução A.

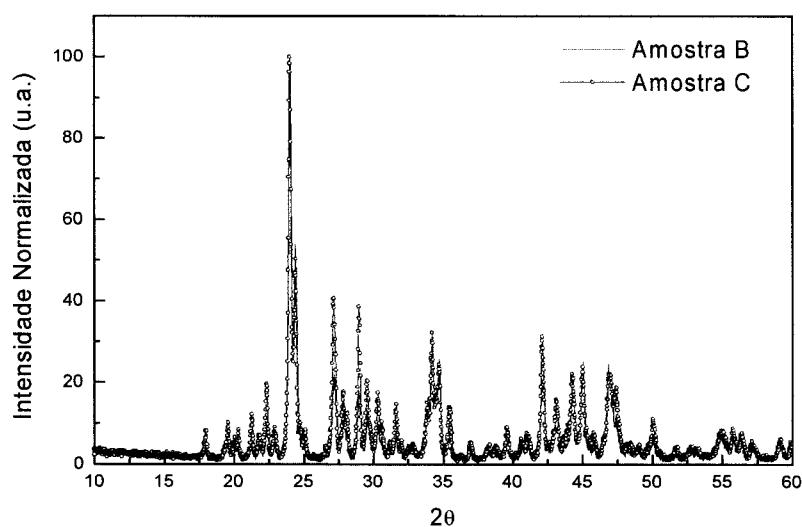


Figura 2- Difratograma de raios-X das amostras obtidas a partir das soluções B e C.

Conforme podemos observar na Figura 1, o difratograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução A foi indexado como sendo da fase cristalina BaCO_3 . A Figura 2 mostra os difratogramas de raios-X das amostras obtidas a partir das soluções B e C. Podemos observar que o aumento da razão AC/Me para um valor igual a 2 induziu além da fase BaCO_3 , a formação de uma outra fase, caracterizada como sendo a fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$. O aumento da razão AC/Me para um valor igual a 3, não induziu mudanças significativas do padrão de difração já obtido com a razão igual a 2.

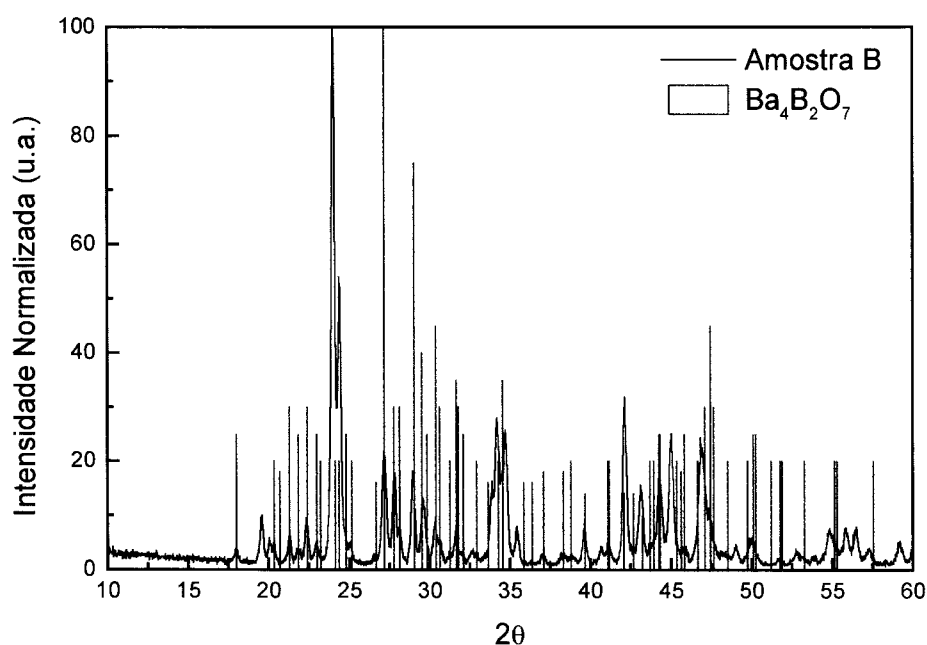


Figura 3- Difratograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução B.

Na Figura 3 o padrão de difração da amostra obtida a partir da solução B foi indexado utilizando as fichas do "Powder Diffraction File" (PDF) do International Center for Diffraction Data (ICDD). A maioria dos picos foi indexada como sendo devida a fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$ (Ficha PDF N° 24-0084). Entretanto, o pico de difração mais

intenso e situado em aproximadamente 24° corresponde também ao pico mais intenso da fase BaCO_3 .

Em resumo, para as três soluções até aqui preparadas, a fase cristalina obtida não foi a esperada ou seja a fase BBO. As amostras apresentaram a presença de carbonato de bário e uma fase borato rica em Bário, a fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$. Nenhum pico de difração característico da fase BBO foi observado nas três amostras. Para a amostra preparada com uma razão $\text{AC/Me}=1$, os picos de difração da fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$ foram observados quando a amostra foi tratada a uma temperatura mais elevada igual a 800°C .

Podemos associar a presença de carbonato de bário nestas amostras ao fato da fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$ sofrer também o processo de carbonatação. Segundo a literatura esta fase está sujeita ao processo de carbonatação ou seja, uma fração desta fase se transforma na fase BaCO_3 .

A formação de uma fase rica em bário indica que o processo de formação da fase BBO não está sendo eficiente. Esta quantidade de boro que não foi utilizada na formação da fase BBO pode ter sido utilizada na formação de uma fase amorfa contendo átomos de boro, ou pelo fato de que durante a queima do carvão, devido a grande quantidade de material orgânico, ocorre um consumo muito grande de oxigênio, que estaria favorecendo a evaporação de átomos de boro.

Como nesta primeira série de amostras não foi possível estabilizar a fase BBO, preparamos uma segunda série de novas soluções utilizando diferentes materiais precursores. Na escolha dos precursores a serem utilizados deve-se levar em conta inicialmente a facilidade que estes têm de serem solubilizados ou seja, que ocorra a dissociação dos cátions. De acordo com a literatura, os sais de nitrato são os precursores preferidos para este tipo de processo. Além disso, propriedades como a estabilidade e características reológicas das soluções podem ser influenciadas pelos precursores utilizados.

Dentro dessas diretrizes, procuramos utilizar nitratos e carbonatos como compostos precursores. Entretanto, os precursores de boro são dificilmente encontrados sob forma de nitrato ou carbonato. Desta forma utilizamos como materiais precursores do elemento boro os compostos oxido de boro (B_2O_3) e ácido bórico (H_3BO_3). Já para o elemento bário, utilizamos os compostos $BaCO_3$ e o $Ba(NO_3)_2$.

A tabela II apresenta a segunda série de soluções preparadas utilizando o composto B_2O_3 e $BaCO_3$ como precursor. Na preparação destas composições as quantidades dos precursores foram colocadas na proporção estequiométrica da fase BaB_2O_4 (32% B_2O_3 e 68% BaO), a razão ácido cítrico/etilenoglicol (AC/Eg) foi mantida fixa em 60/40. A razão AC/Me foi mantida fixa igual a 1 e o tempo de tratamento térmico variou de 24 a 72hs.

Tabela II- Resumo descrevendo a preparação das soluções denominadas D.1 a D.4

Solução	Precursores e suas relações	Tratamento térmico
D.1	$BaCO_3 + B_2O_3$ AC/Me = 1	350 °C / 24hs. 800°C / 24 horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .
D.2	$BaCO_3 + B_2O_3$ AC/Me = 1	350 °C / 24hs. 800°C / 48 horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .
D.3	$BaCO_3 + B_2O_3$ AC/Me = 1	350 °C / 24hs. 800°C / 72 horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .
D.4	$BaCO_3 + B_2O_3$ AC/Me = 1	350 °C / 24hs. Aquecimento rápido até 800°C e retirada do forno após 15 minutos.

A Figura 4 mostra os padrões de difração de raios-X obtidos para as amostras D.1 e D.3. O padrão de difração encontrado para a amostra D.2 é semelhante ao da amostra D.1. Para ambas as amostras D.1 e D.2, os padrões de difração foram indexados como sendo da fase $Ba_4B_2O_7$. Como pode também ser

observado, os principais picos de difração característicos da fase BaCO_3 não são observados nestas amostras.

Em uma outra tentativa de se evitar a formação de carbonato de bário e possibilitar a formação da fase BBO, a amostra foi colocada diretamente em um forno cuja temperatura se encontrava igual a 800°C , ou seja submetemos a amostra a um aquecimento rápido, ou seja a amostra atingiu a temperatura de 800°C em alguns minutos. Após 15 minutos a amostra foi retirada do forno. Os resultados de difração de raios-X mostraram novamente somente a presença da fase cristalina $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$.

A mudança do composto precursor do elemento boro e o aumento rápido da temperatura não foram eficientes para se estabilizar a fase BBO.

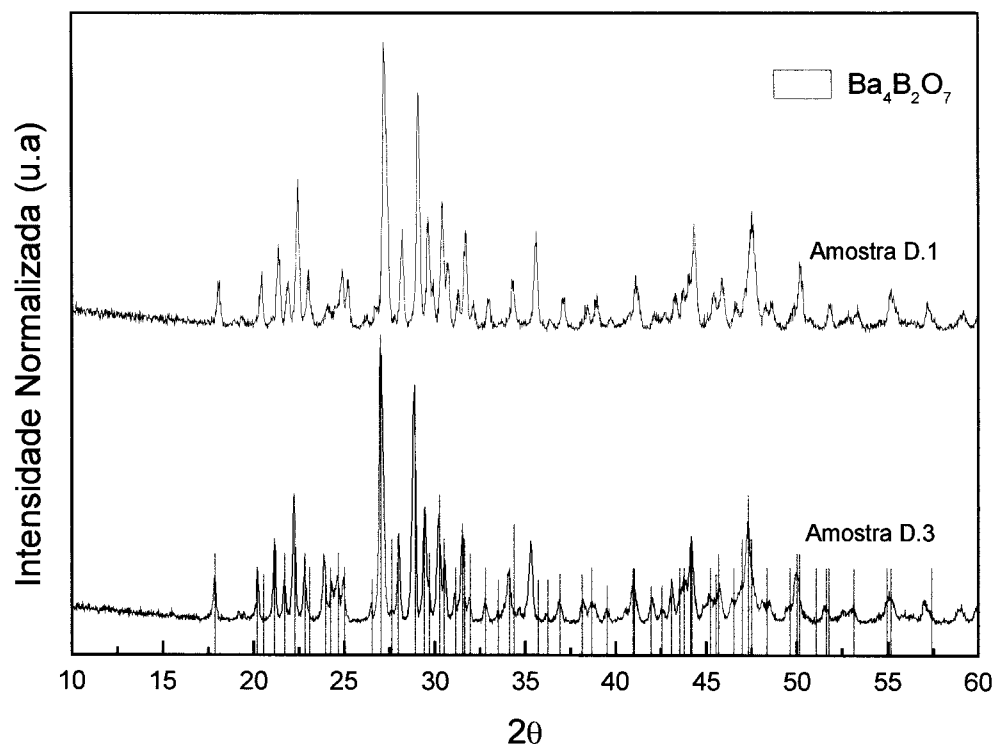


Figura 4- Difractogramas de raios-X das amostras obtidas a partir da soluções D.1 e D.3.

Em vista dos resultados obtidos, uma terceira série de soluções foi preparada. Os detalhes destas soluções são descritos na Tabela III. Entre as soluções E.1 e E.2 a diferença está na razão AC/Me e entre as soluções E.1 e E.3 a diferença está no material precursor do composto contendo boro. Nas três soluções, a proporção estequiométrica do composto BBO foi mantida.

Tabela III- Resumo descrevendo a preparação das soluções E.1 a E.3

Solução	Precursores e suas relações	Tratamento térmico
E.1	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40	350 °C / 24hs. 700°C / 4 horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .
E.2	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ AC/Me = 3 AC/Eg = 60/40	350 °C / 24hs. 700°C / 4 horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .
E.3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40	350 °C / 24hs. 700°C / 4 horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .

Os resultados das medidas de difração de raios-X são apresentados na Figura 5.

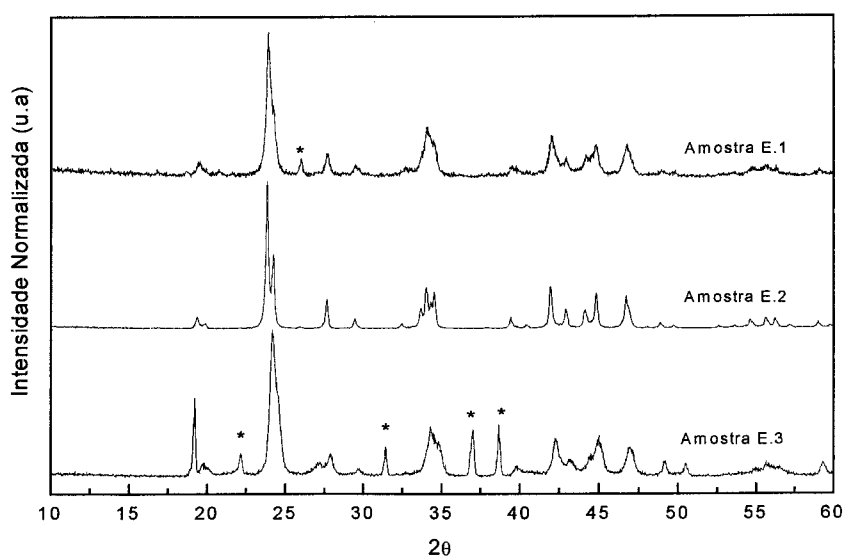


Figura 5- Difractogramas de raios-X das amostras obtidas a partir das soluções E.1, E.2 e E.3.

Conforme pode ser observado na Figura 5, a substituição do composto BaCO_3 pelo composto $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e do composto B_2O_3 pelo composto H_3BO_3 não trouxe grandes avanços no que diz respeito a obtenção da fase desejada, muito pelo contrário, voltamos a observar a formação da fase BaCO_3 . Quando voltamos a utilizar o composto B_2O_3 (amostra E.3), ainda observamos os picos de difração pertencente à fase BaCO_3 juntamente com alguns picos da fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$. A mudança da razão AC/Me de 2 para 3 na amostra E.2 não alterou os resultados já observados na amostra E.1, ou seja, a formação da fase BaCO_3 .

Resumindo os resultados desta etapa de preparação, podemos dizer que, quando a estequiometria da fase BaB_2O_4 foi mantida na preparação das soluções, as mudanças dos materiais precursores, da razão AC/Me bem como dos tempos e temperaturas dos tratamentos térmicos não foram eficientes para induzir a cristalização da fase BBO. Um ponto positivo que devemos ressaltar foi que a fase BaCO_3 não foi observada em certas condições de síntese, o que já deve facilitar a obtenção da fase BBO.

Os resultados até aqui obtidos indicam que de alguma forma está ocorrendo a perda do elemento boro, evidenciada pela formação de uma fase cristalina rica em bário.

Como já citamos anteriormente, duas suposições podem ser feitas para explicar a obtenção de uma fase rica em bário: a) estaria ocorrendo uma perda de boro e/ou a formação de uma fase amorfa contendo boro durante o processo de síntese.

Em vista destes resultados, decidimos alterar a razão entre os compostos BaO e B_2O_3 passando de uma composição estequiométrica da fase BBO para uma composição com excesso de boro.

A primeira solução preparada fora da estequiometria da fase BBO foi preparada com 40% BaO e 60% B₂O₃. Os detalhes das condições de preparação desta solução são descritos na Tabela IV.

Tabela IV- Descrição das condições de preparação da amostra denominada F.

Solução	Precursores e suas relações	Tratamento térmico
F	BaCO ₃ + H ₃ BO ₃ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40 40% BaO e 60% B ₂ O ₃ (% em peso)	350 °C / 24hs. 700°C / 5horas. Atmosfera com fluxo de O ₂

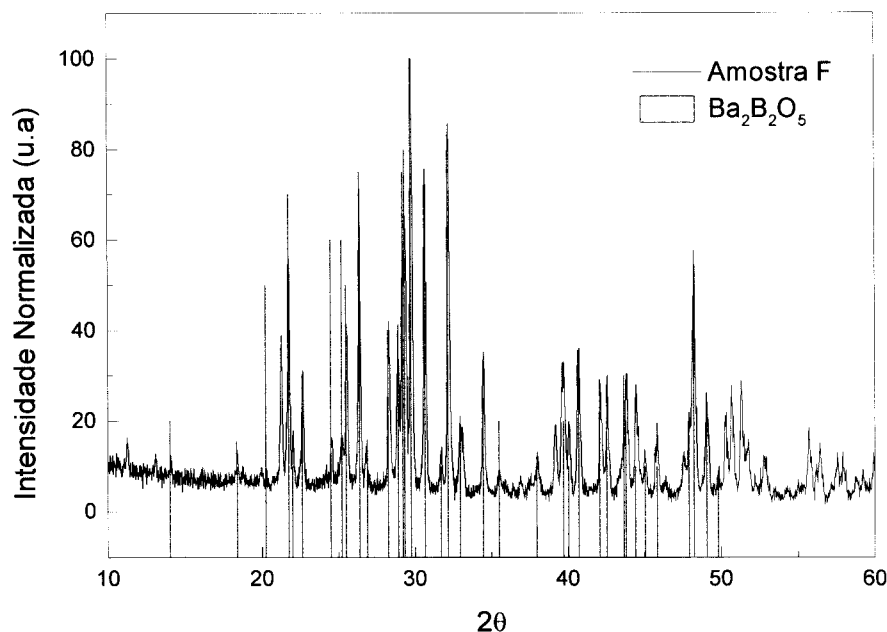


Figura 6- Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução F.

Conforme podemos observar na Figura 6, a maioria dos picos de difração foram indexados como sendo da fase cristalina Ba₂B₂O₅ (PDF-Nº 24-0087). A fase Ba₂B₂O₅ observada nesta amostra indica que o fato de partirmos de uma composição mais rica em boro originou uma fase ainda rica em bário, porém mais próxima à fase BBO.

Baseado neste resultado, duas novas amostras foram preparadas com uma quantidade ainda maior de óxido de boro (70% em peso). A Tabela V apresenta um resumo da preparação das soluções bem como do tratamento térmico que as resinas foram submetidas. Entre as duas amostras, as razões AC/Me e AC/Eg ficaram constantes, na amostra H foi utilizado como material precursor do boro o composto H_3BO_3 enquanto na amostra I foi utilizado o composto B_2O_3 .

Tabela V- Descrição das condições de preparação da amostra denominada H e I.

Solução	Precusores e suas relações	Tratamento térmico
H	$BaCO_3 + H_3BO_3$ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40 30% BaO e 70% B_2O_3 % em peso	350 °C / 24hs. 700°C / 5horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .
I	$BaCO_3 + B_2O_3$ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40 30% BaO e 70% B_2O_3 % em peso	350 °C / 24hs. 700°C / 5horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .

As Figuras 7 e 8 mostram os difratogramas de raios-X das soluções H e I. Conforme pode ser observado, a maioria dos picos de difração da amostra H e todos da amostra I foram indexados como sendo da fase β - BaB_2O_4 (PDF-Nº 80-1489). Os picos de difração observados na amostra obtida a partir da solução H e que não pertencem a fase BBO, foram indexados como sendo da fase $Ba_2B_2O_5$.

Os resultados obtidos para estas duas últimas amostras mostram que a preparação da fase BBO através do método dos precursores poliméricos utilizando os compostos descritos anteriormente pôde ser alcançada somente quando uma grande quantidade de boro foi adicionada em excesso.

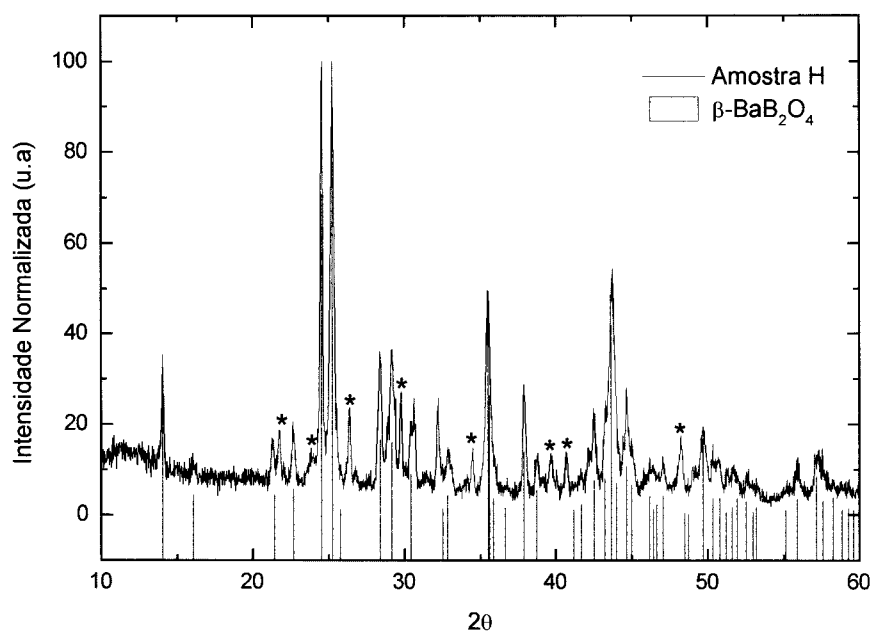


Figura 7- Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução H.

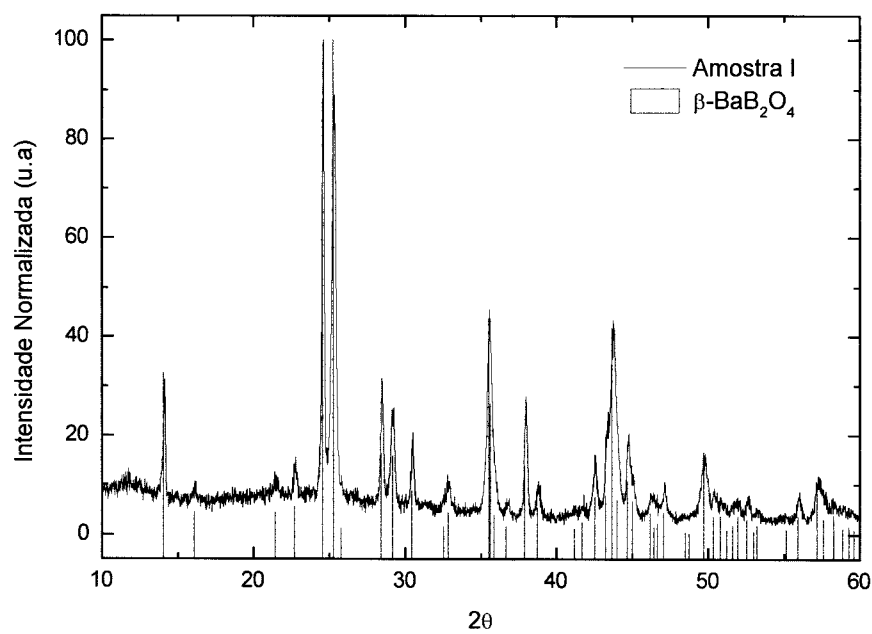


Figura 8- Difratoograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução I.

Em vista destes resultados, selecionamos a amostra de composição I para ser caracterizada através das técnicas de DSC, TGA e análise química.

- **Caracterização química e física**

Inicialmente, uma nova solução foi preparada seguindo o mesmo procedimento utilizado na preparação para a solução I. Esta solução foi denominada como solução J. Uma parte desta solução foi separada para preparação da amostra em forma de pó e outra parte estocada para a futura deposição dos filmes e também com a finalidade de avaliar sua estabilidade.

Inicialmente, a amostra na forma de pó obtida a partir da solução J foi tratada a 300°C a fim de se eliminar uma parte importante dos compostos orgânicos contidos na amostra. Em seguida, a amostra foi caracterizada quanto ao processo de decomposição e das mudanças de fase que possam estar ocorrendo durante o processo de calcinação e cristalização da amostra. Para isso, foram realizadas medidas de TGA e DSC. Posteriormente, esta mesma amostra foi tratada em diferentes temperaturas por diferentes tempos. Estes tratamentos térmicos tiveram como objetivo determinar em quais temperaturas apareceriam as diferentes fases polimórficas do composto BaB_2O_4 , ou seja as fases β - BaB_2O_4 , γ - BaB_2O_4 e α - BaB_2O_4 . Finalmente, uma análise química da composição da amostra que apresentou somente a fase BBO foi realizada através da técnica de AES-ICP.

- **Resultados da análise térmica**

A Figura 9 mostra a curva de TGA obtida para a amostra J. Conforme podemos observar, uma perda de massa na ordem de 70% ocorreu quando a amostra foi aquecida até 900°C. Este valor de 70% está próximo ao observado em outros trabalhos onde o método Pechini foi utilizado [17].

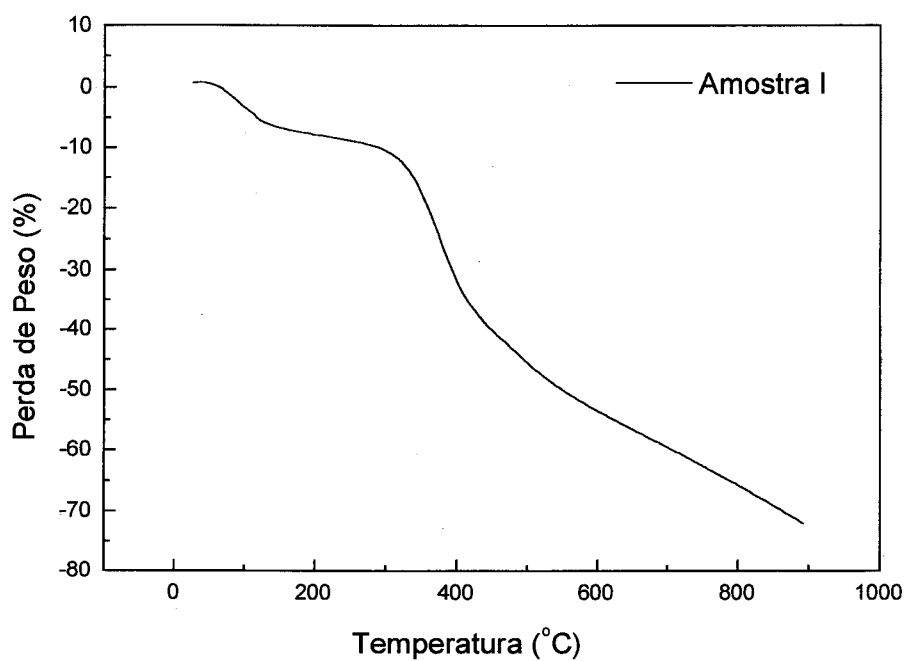


Figura 9- Análise termogravimétrica da amostra na forma obtida a partir da solução J e tratada a 300°C.

A Figura 10 mostra a curva obtida por DSC da amostra J tratada posteriormente a 300°C. Conforme mostra a Figura 10 a curva de DSC apresenta um pico endotérmico intenso a 400°C devido à decomposição do material polimérico. Apesar da presença de fase BBO ser intensa, nenhum pico característico foi observado entre 600 e 700°C.

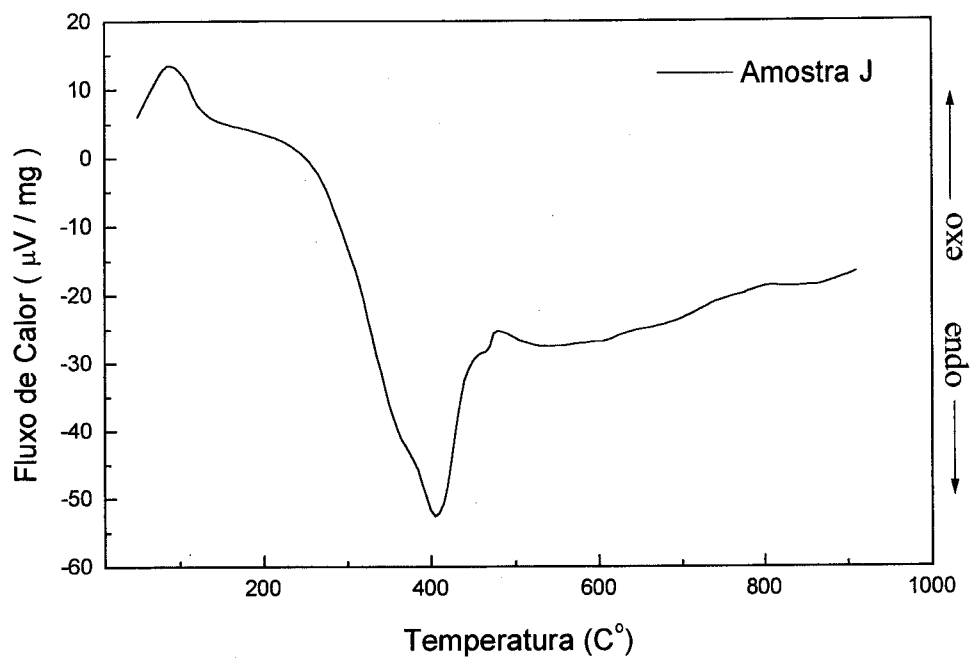


Figura 10- Análise por DSC da amostra na forma de pó obtida a partir da solução J e tratada a 300°C.

- **Caracterização por difração de raios-X**

A tabela VI apresenta os detalhes dos tratamentos térmicos que a amostra J foi submetida.

Tabela VI- Detalhes sobre os tratamentos térmicos que a amostra J.

Solução	Precusores e suas relações	Tratamento térmico
J.1	BaCO ₃ + B ₂ O ₃ Ac/Me = 1 AC/Eg = 60/40 30% BaO e 70% B ₂ O ₃ % em peso	350 °C / 24hs. Atmosfera com fluxo de O ₂ .
J.2	BaCO ₃ + B ₂ O ₃ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40 30% BaO e 70% B ₂ O ₃ % em peso	350 °C / 24hs. 550°C / 1horas. Atmosfera com fluxo de O ₂ .
J.3	BaCO ₃ + B ₂ O ₃ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40 30% BaO e 70% B ₂ O ₃ % em peso	350 °C / 24hs. 550°C / 5horas. Atmosfera com fluxo de O ₂ .
J.4	BaCO ₃ + B ₂ O ₃ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40 30% BaO e 70% B ₂ O ₃ % em peso	350 °C / 24hs. 650°C / 5horas. Atmosfera com fluxo de O ₂ .
J.5	BaCO ₃ + B ₂ O ₃ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40 30% BaO e 70% B ₂ O ₃ % em peso	350 °C / 24hs. 700°C / 1horas. Atmosfera com fluxo de O ₂ .
J.6	BaCO ₃ + B ₂ O ₃ AC/Me = 1 AC/Eg = 60/40 30% BaO e 70% B ₂ O ₃ % em peso	350 °C / 24hs. 700°C / 5horas. Atmosfera com fluxo de O ₂ .

A Figura 11 mostra o difratograma de raios-X da amostra J.1. Conforme pode ser observado, após 24hs de tratamento térmico a 350 °C, a amostra não apresenta picos característicos de uma fase cristalina.

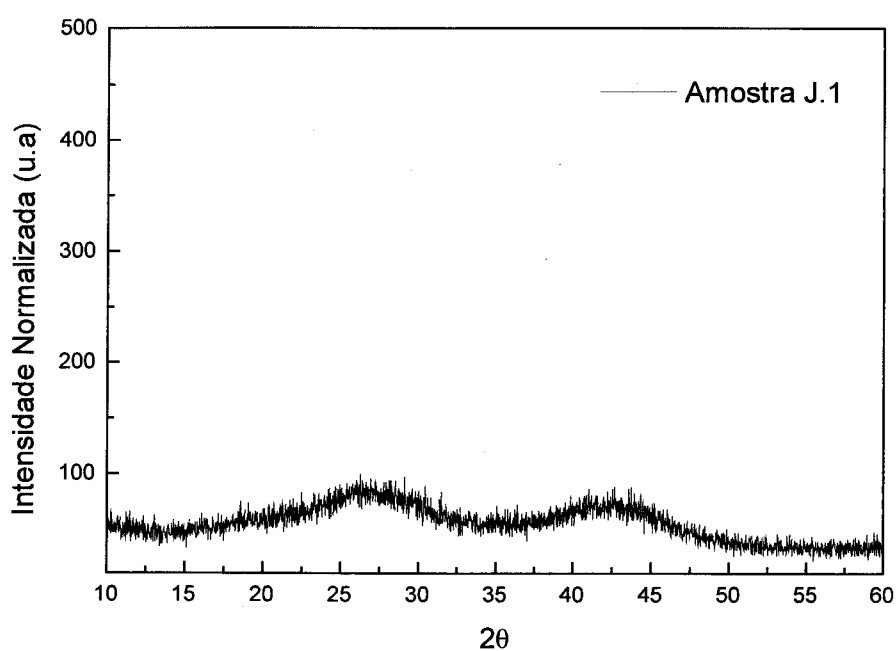


Figura 11- Difratoograma de raios-X da amostra tratada a 350°C por 24hs.

A Figura 12 mostra os difratogramas de raios-X das amostras J.2 e J.3. Após um tratamento térmico por 1 hora a 550 °C, podemos observar o aparecimento de alguns picos de difração pouco intensos que não pertencem à fase BBO. Estes picos nesta amostra foram indexados com sendo da fase γ -BaB₂O₄ (fase gama). Os picos marcados com asterisco (*) foram caracterizados como pertencentes à fase BBO. Na verdade, muitos dos picos de difração mais intensos da fase gama, da fase beta e da fase alfa coincidem fazendo com que a identificação da contribuição de cada uma destas fases seja mais difícil. A amostra que foi tratada por 5 horas apresenta picos de difração da fase BBO mais intensos quando comparados à amostra J.2.

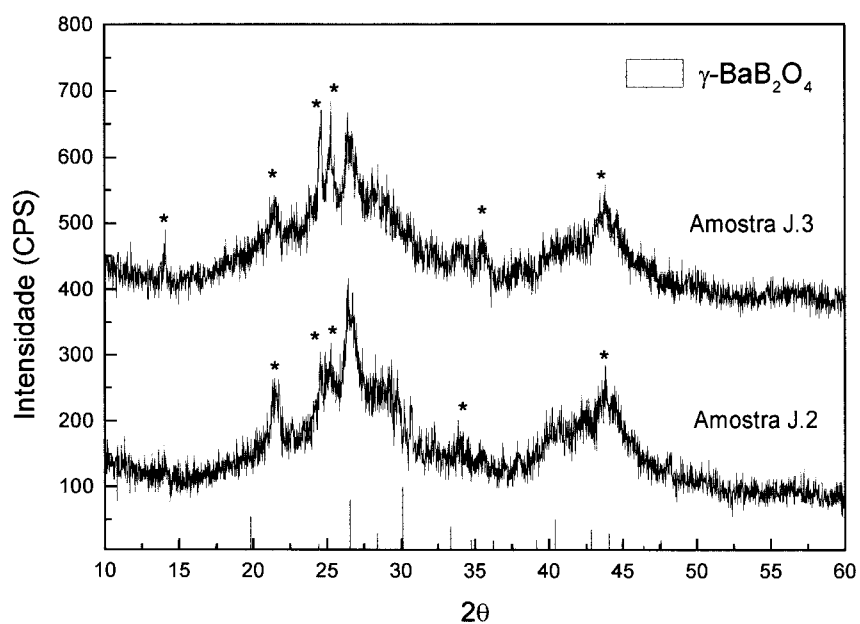


Figura 12- Difratoograma de raios-X das amostras tratadas a 550°C durante 1 e 5hs.

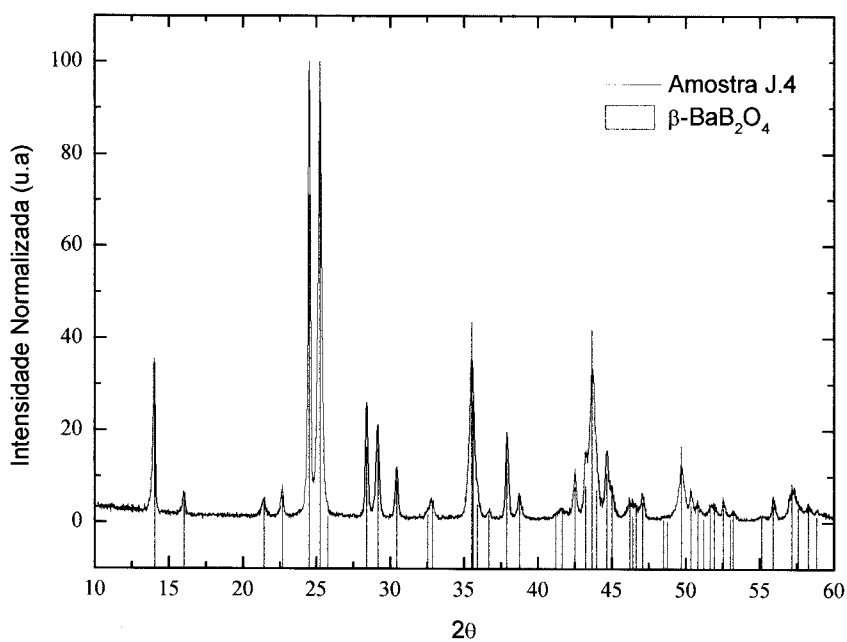


Figura 13- Difratoograma de raios-X da amostra J.4 tratada a 650°C durante 5hs.

Conforme pode ser observado na Figura 13, todos os picos de difração presentes na amostra tratada a 650°C durante 5hs foram indexados como pertencendo a fase BBO.

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios-X das amostras J.5 e J.6 tratadas a 700°C durante 1h e 5hs. Conforme podemos observar, o aumento de temperatura para 700°C não causou a formação de uma outra fase além da fase BBO já observada durante o tratamento térmico a 650°C.

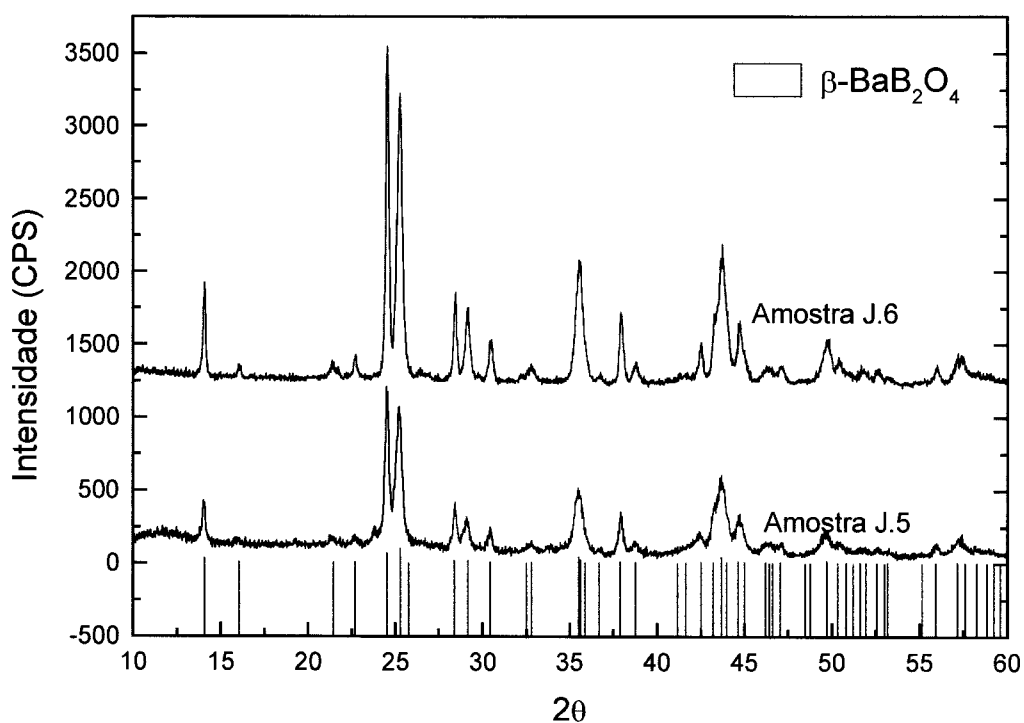


Figura 14- Difratograma de raios-X das amostras tratadas a 700°C durante 1h (J.5) e 5hs (J.6).

Em função deste resultado, este tratamento térmico pareceu ser o mais adequado para a obtenção somente da fase BBO.

- Análise Química

O procedimento de abertura, ou seja a separação dos elementos bário e boro, utilizado na análise química da amostra na forma de pó obtida a partir da solução J não foi eficiente no processo de dissolução da amostra, ou seja, uma parte da amostra permaneceu na forma de resíduo sólido. Detalhes dos métodos de análise química são apresentados no capítulo 3 item 3.3.1. Os resultados aqui apresentados para a amostra J referem-se a análise da solução após a filtração do resíduo.

	B ₂ O ₃	BaO
Composição Nominal	38,6	61,0
(Peso %)		

Considerando que a amostra apresentou uma pequena quantidade de resíduo durante o processo de abertura da amostra, o erro estimado para esta análise foi considerado como sendo igual a 10%. Estes valores encontrados pela análise química da amostra J estão em bom acordo com os valores encontrados no diagrama de fase do sistema BaO-B₂O₃. Entretanto, a amostra J foi obtida a partir de uma solução contendo 30% de BaO e 70% de B₂O₃, ou seja, durante o processo de preparação incluindo a cristalização da amostra, ocorreu uma perda muito intensa do elemento boro. A formação de uma fase amorfa B₂O₃ pode ser descartada uma vez que análise química quantificou uma concentração próxima aquela necessária para a formação da fase BBO.

Resumindo os resultados obtidos até o presente momento, podemos dizer que, através do método dos precursores poliméricos e trabalhando com uma composição rica em óxido de boro, o melhor resultado no que tange a obtenção da fase BBO foi obtido após um tratamento térmico a 650°C por 5hs.

4.1.2- Deposição dos filmes finos por dip-coating a partir da solução J

A solução J utilizada na deposição dos filmes por dip-coating permaneceu estável durante aproximadamente 10 dias. Após este período, pequenos precipitados começaram a ser observados no fundo do becker. Entretanto, a deposição dos filmes ocorreu enquanto a solução se encontrava estável, ou seja antes do início do processo de precipitação.

O resultado da medida de viscosidade da solução J é apresentado na Figura 15. Através dos dados apresentados na Figura 15 o valor de viscosidade foi calculado como sendo igual a 5.68×10^{-3} Pa.s. Este valor está muito abaixo do valor encontrado para outros sistemas preparados através do mesmo método, dificultando a obtenção de filmes espessos [17].

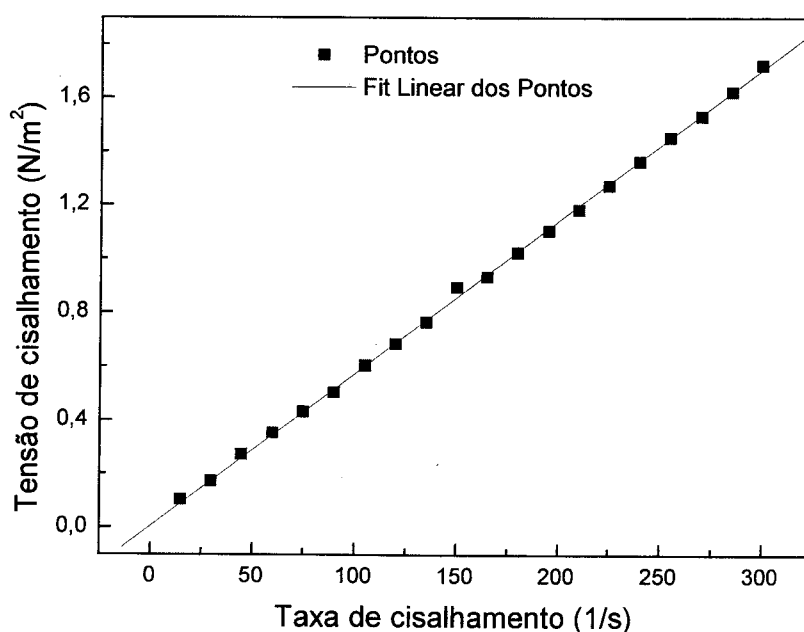


Figura 15- Medida de viscosidade da solução J.

De uma maneira geral, os filmes depositados a partir desta solução apresentaram-se com espessuras muito pequenas, dificultando a análise das fases formadas após tratamento térmico através da técnica de difração de raios-X. Uma alternativa a este problema foi a deposição de várias camadas, até o filme atingir uma espessura adequada para as análises de raios-X. Neste caso, após a deposição de uma camada, a amostra foi submetida a um tratamento térmico a 300°C, em seguida, uma nova camada era depositada.

A Figura 16 mostra o difratograma de raios-X da amostra onde foram depositadas 5 camadas. A Figura 17 mostra o difratograma de raios-X da amostra onde foram depositadas 10 camadas. O melhor resultado foi alcançado quando 10 deposições foram efetuadas sobre o mesmo substrato. Entretanto, observamos que, à medida que se aumentava o número de camadas depositadas, a qualidade visual do filme diminuía.

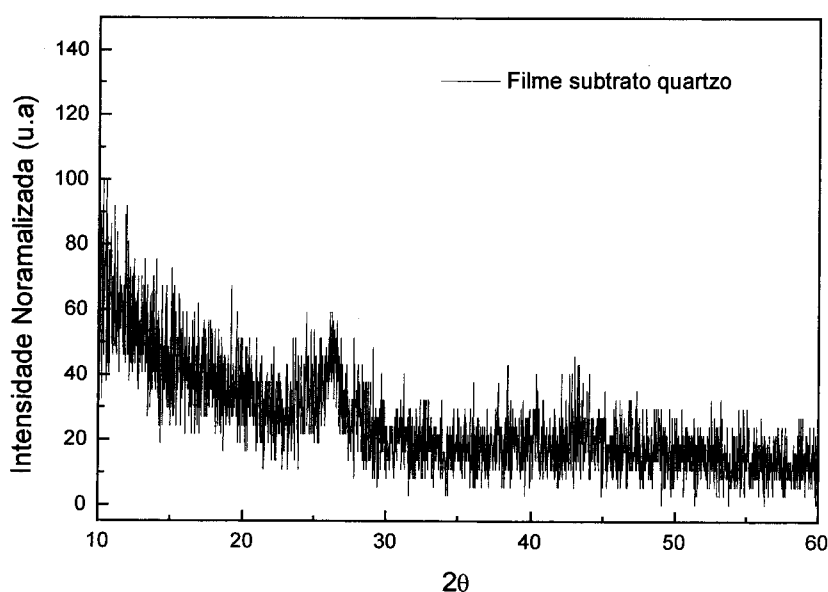


Figura 16- Difratograma de raios-X do filme onde foram depositadas 5 camadas a partir da solução J sobre um substrato de quartzo.

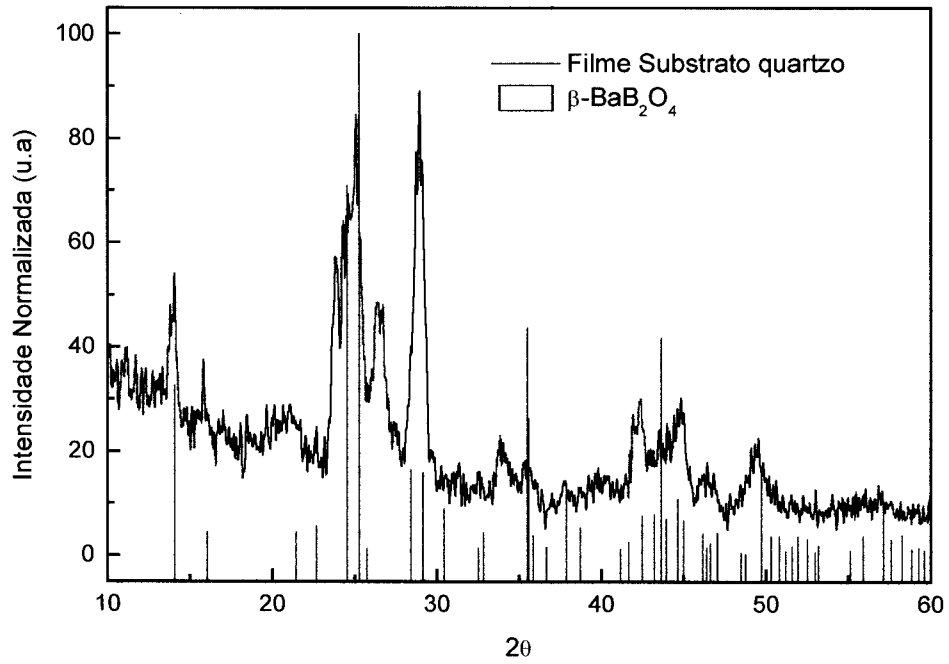


Figura 17- Difratoograma de raios-X do filme onde foram depositadas 10 camadas a partir da solução J sobre um substrato de quartzo.

A Figura 18 mostra uma imagem obtida por microscopia de força atômica da amostra onde foram depositadas 10 camadas.

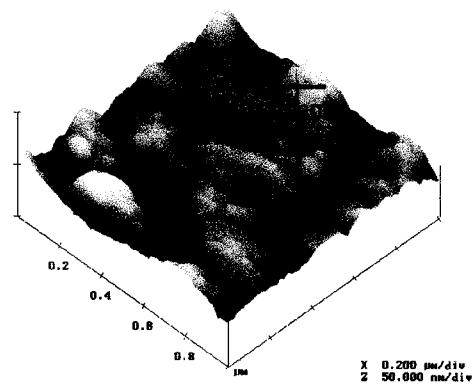


Figura 18- Imagem por microscopia de força atômica do filme depositado sobre substrato de quartzo.

Conforme mostra a imagem apresentada na Figura 18, após cristalização, não ocorreu a formação de grãos uniformes e homogeneamente distribuídos.

Uma outra maneira de se conseguir a deposição de camadas mais espessas é aumentando a viscosidade da solução. Para isto, a solução foi aquecida a fim de provocar a evaporação do excesso de solvente. Entretanto, este processo levou a precipitação de material dentro da solução.

Uma segunda tentativa de aumentar a viscosidade foi preparando duas soluções com razões AC/Me de 1,5 e 3 (solução K e L), seguindo o mesmo procedimento usado na preparação da solução J.

A Figura 19 mostra o resultado do difratograma de raios-X da amostra com uma razão AC/Me igual 3.

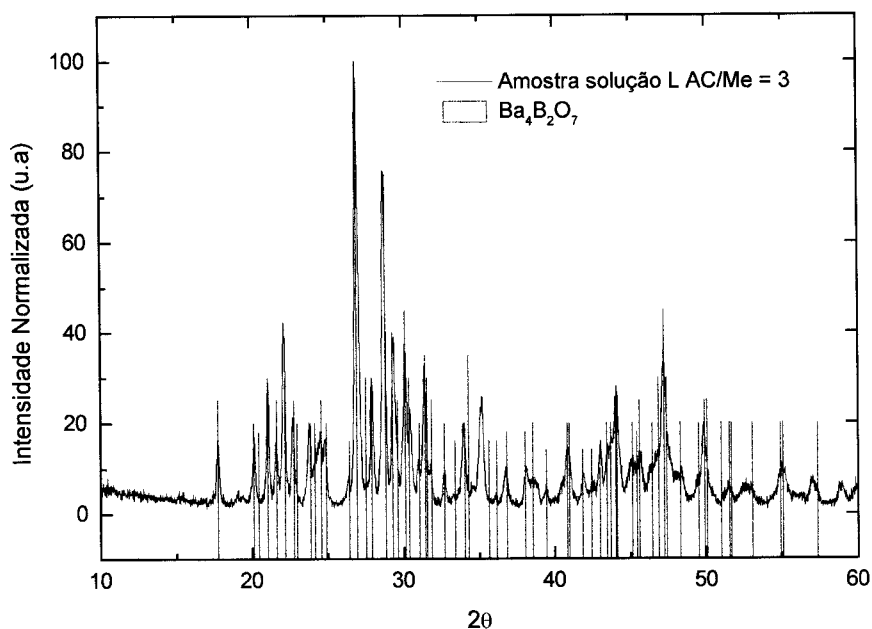


Figura 19- Difratograma de raios-X da amostra obtida a partir da solução L contendo uma razão AC/Me igual 3.

Apesar destas amostras apresentarem uma viscosidade bastante adequada a deposição dos filmes, os difratogramas de raios-X para ambas as amostras

mostrou a presença de uma segunda fase. Conforme pode ser observado na Figura 19, esta fase foi identificada como sendo a fase $Ba_4B_2O_7$. A formação de uma fase mais rica em bário mostra que, a utilização de uma razão maior de AC/Me causou um consumo ainda maior de oxigênio durante o processo de cristalização devido à presença de uma maior quantidade de material orgânico, levando assim a uma maior evaporação do elemento boro.

Em resumo, com a utilização de uma solução rica em boro, não foi possível obter um filme razoavelmente espesso e que apresentasse a fase BBO. Conforme discutimos anteriormente, concluímos que o elemento boro não está sendo incorporado na cadeia polimérica ou que apenas uma pequena quantidade estaria. Esta conclusão foi baseada no fato de que observamos a formação de fases ricas em bário.

4.1.3 Modificação no método de Pechini com adição de compostos poliídrixidos

Como foi demonstrado nos itens anteriores, a fase BBO somente foi obtida a partir de uma composição muito distante da composição estequiométrica, ou seja com uma quantidade de boro elevada. A partir da análise química da amostra desta amostra contendo boro em excesso, foi possível concluir que está ocorrendo a perda do elemento boro durante alguma etapa do processo de preparação das amostras. Uma primeira suposição é que, para os precursores de boro utilizados na preparação desta amostra contendo boro em excesso, a perda de boro possa ocorrer mesmo que os átomos estejam "incorporados" na cadeia polimérica. Uma outra hipótese é que o boro não esteja incorporado na cadeia polimérica ou que isso esteja ocorrendo somente para uma pequena quantidade de boro, ou seja o processo de complexação não ocorre de modo eficiente ou até mesmo não ocorre para os átomos de boro. Estes resultados sugerem que ou os materiais precursores

de boro que utilizamos não são os mais apropriados para a preparação da fase BBO por este método ou que o próprio método não seja adequado para obtenção desse composto

Considerando a hipótese de que os agentes complexantes utilizados até então não estejam agindo de forma eficiente na incorporação do boro, utilizamos uma rota alternativa de formação de complexos com o boro da mesma forma que se usa no procedimento de padronização do ácido bórico, onde é possível a formação de complexos de ácido bórico por adição de poliálcoois (como por exemplo manitol, sorbitol, glicerol e glucose). Utilizando este procedimento, o boro seria incorporado na cadeia polimérica juntamente com bário. Devemos ressaltar que este procedimento já não é mais o mesmo método, ou seja, estamos adotando modificações no método Pechini na tentativa de tornar o método mais eficiente e obter a fase BBO a partir de sua composição estequiométrica.

Inicialmente, novas tentativas de se estabilizar a fase BBO foram feitas a partir da introdução de sorbitol durante o processo de dissolução do precursor de boro (formação do complexo de boro). As soluções foram preparadas com as quantidades dos precursores bário e boro na estequiometria da fase BBO. O complexo de boro formado com a introdução de sorbitol pode vir a fazer o mesmo papel do etileno glicol na formação da cadeia polimérica. Desta forma, o uso do etileno glicol no processo pode ser dispensado. Assim, uma solução sem a adição de etileno glicol foi preparada. A Tabela VII apresenta um resumo da preparação destas soluções com adição de sorbitol.

Tabela VII- Resumo descrevendo a preparação das soluções denominadas W e Y

Solução	Precusores e suas relações	Tratamento térmico das resinas
W	$\text{BaCO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ AC/Me = 2 5 g de sorbitol p/ 1 g de BBO AC/EG = 60/40	350 °C / 24hs. 650 °C / 5 horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .
Y	$\text{BaCO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$ AC/Me = 2 5 g de sorbitol p/ 1 g de BBO Sem adição de etileno Glicol	350 °C / 24hs. 650 °C / 5 horas. Atmosfera com fluxo de O_2 .

As figuras 20 e 21 mostram os difratogramas de raios-X de amostras obtida a partir das soluções W e Y. Como podemos observar nos difratogramas de raios-X para ambas as amostras, o difratograma de raios-X foi caracterizado pertencendo sendo a fase BBO. Estes resultados comprovam então que a adição de sorbitol foi eficiente no processo de estabilização da fase BBO a partir de uma solução estequiométrica da fase BBO. Além disso, observamos que a solução apresenta uma menor viscosidade e maior estabilidade o que deve facilitar a obtenção de filmes finos desta fase.

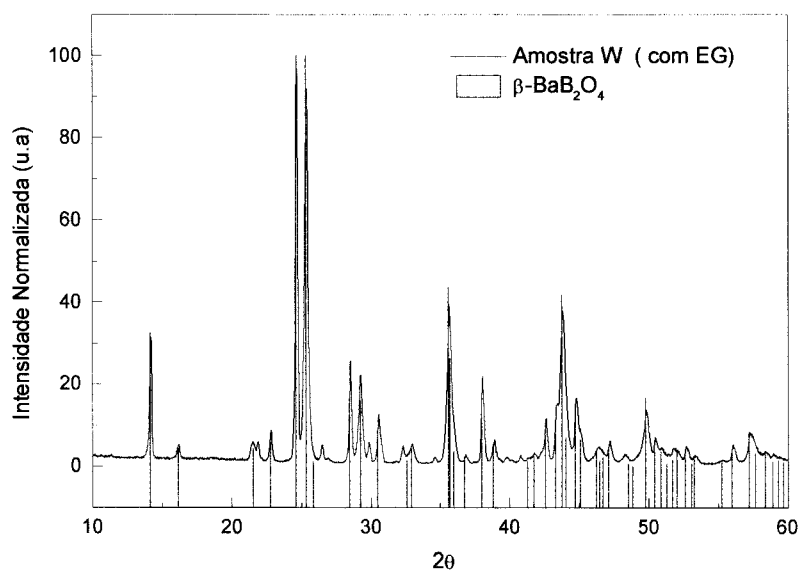


Figura 20- Difratoograma de raios-X do pó obtido a partir da solução W.

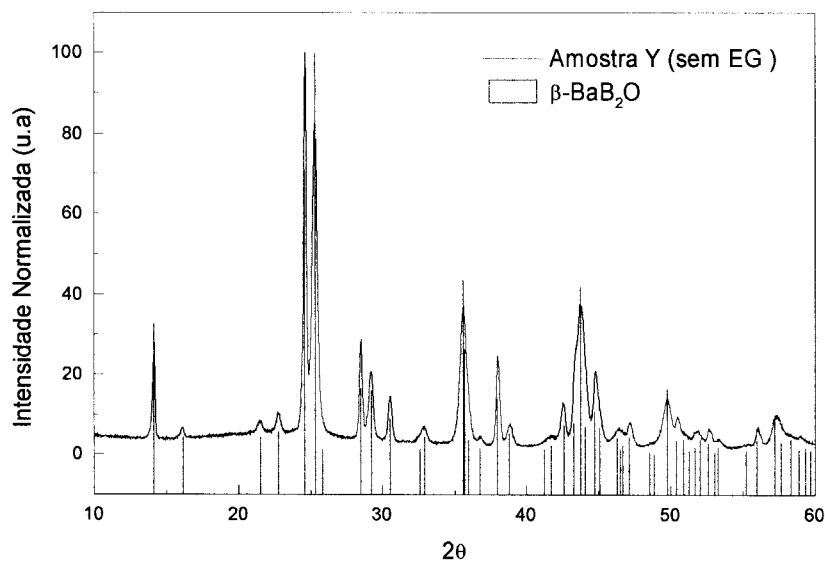


Figura 21- Difratoograma de raios-X do pó obtido a partir da solução Y.

Apesar destes resultados serem preliminares e assim ser necessário um estudo mais elaborado para a compreensão do processo de formação do BBO através destas soluções preparadas com modificações do método pechini, foram

feitas duas deposições a partir destas soluções. Os filmes foram depositados por "dip-coating" e "spin-coating" sobre substratos de quartzo uma vez que estas soluções se apresentaram bastante adequadas para a deposição de filmes. Os filmes depositados através "spin-coating" apresentaram espessuras em torno de 160 nm após a deposição de apenas uma camada . Após deposição, o filme foi tratado a 650°C por 5 horas. Visualmente estes filmes apresentaram uma boa qualidade. As figuras 22 e 23 mostram os difratogramas de raios-X dos filmes depositados a partir das soluções W e Y.

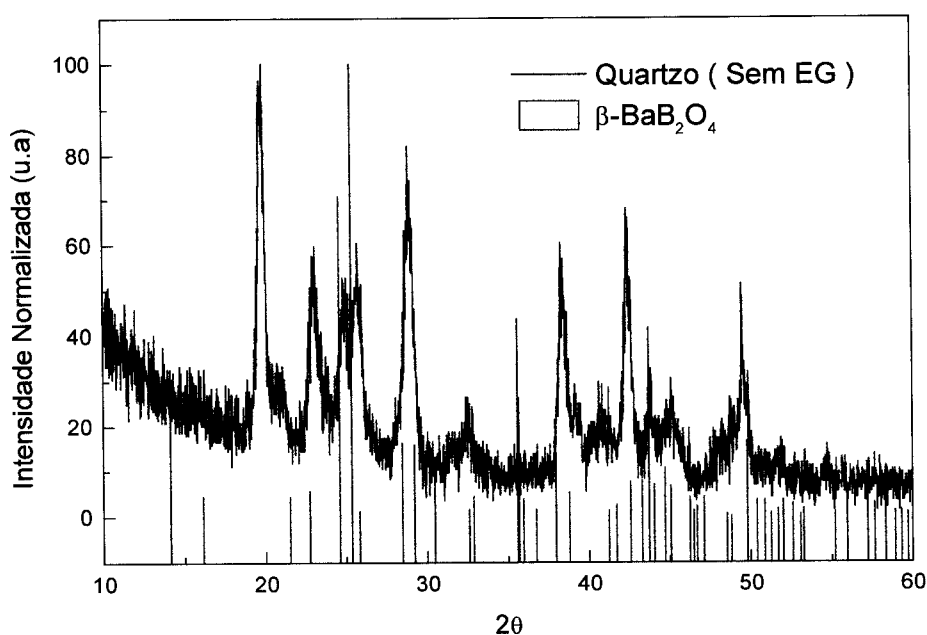


Figura 22- Difratograma de raios-X do filme depositado sobre substrato de quartzo a partir da solução W.

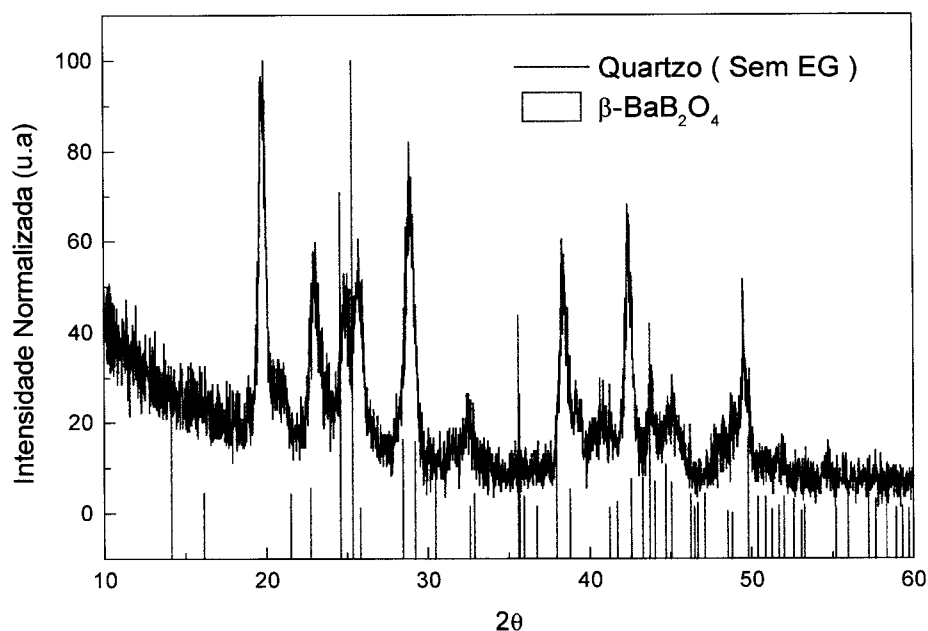


Figura 23- Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre substrato de quartzo a partir da solução Y.

A maioria dos picos dos difratogramas de raios-X foram indexados como pertencentes a fase BBO. Somente um pico intenso situado em torno de 20° não foi identificado com pertencente a fase BBO. Em resumo, podemos dizer que a fase BBO pode ser obtida através de modificações do método Pechini a partir de uma amostra sem excesso de boro.

4.2 Filmes finos depositados através da Técnica de evaporação por feixe de elétrons

4.2.1- Fonte de evaporação obtida por reação de estado sólido

A amostra da fase BBO utilizada como fonte de evaporação neste caso foi uma amostra obtida através de uma reação de estado sólido entre os compostos BaO e B₂O₃. Conforme pode ser observado no difratograma de raios-X mostrado na Figura 24, todos os picos de difração foram identificados como sendo da fase BBO.

Inicialmente, os filmes obtidos a partir desta fonte foram caracterizados através da técnica de difração de raios-X. Em seguida, estas mesmas amostras foram caracterizadas através da técnica de microscopia de força atômica. A Figura 25 mostra os difratogramas de raios-X dos filmes depositados sobre os substratos mantidos a 450°C durante sua deposição.

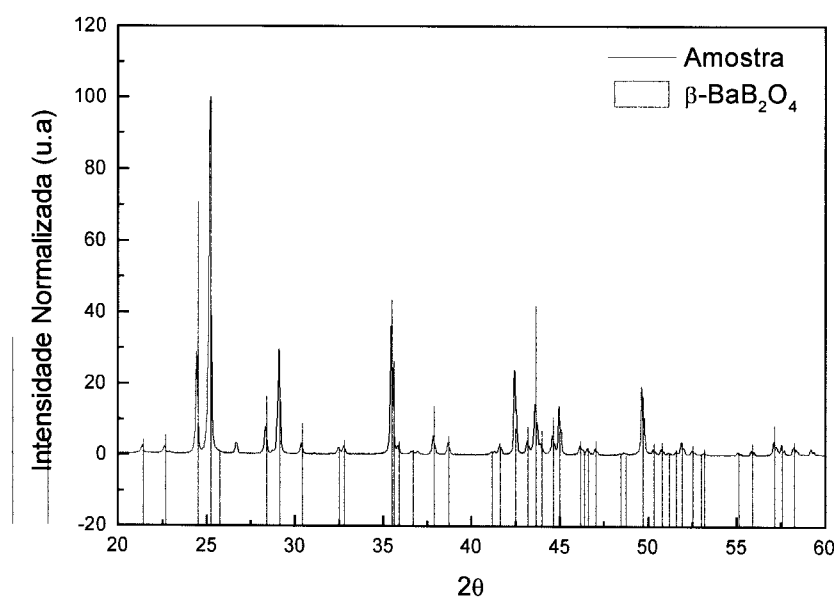


Figura 24- Difratograma de raios-X da amostra utilizada como fonte de evaporação da fase BBO obtida via reação de estado sólido.

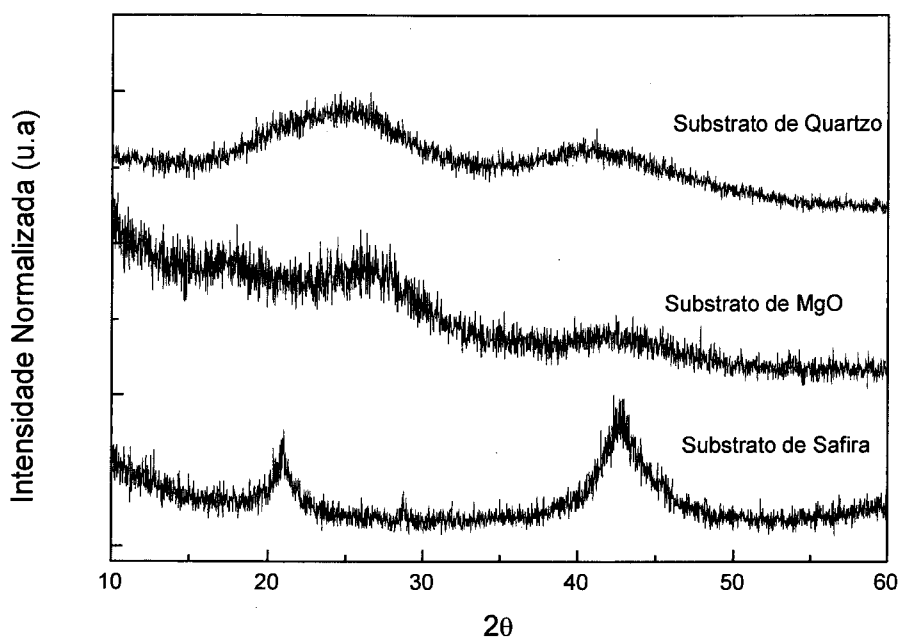


Figura 25- Difratoogramas de raios-X dos filmes depositados sobre os substratos de safira, quartzo e MgO aquecidos a 450°C durante a deposição.

Conforme pode ser observado na Figura 25, os difratogramas de raios-X apresentam poucos picos de difração largos, que podemos caracterizar como indicativo de um estágio inicial de cristalização.

Após a deposição, os filmes apresentaram espessuras entre 1.6 e 1.5 μm , estas medidas de espessura obtidas através de um perfilômetro estão em bom acordo com as medidas realizadas durante a deposição dos filmes amorfos.

A figura 26 mostra as imagens da superfície da amostra depositada sobre o substrato de quartzo aquecido a 450°C. Podemos observar a presença grãos medindo entre 100 e 200nm e uma rugosidade de 1.6nm.

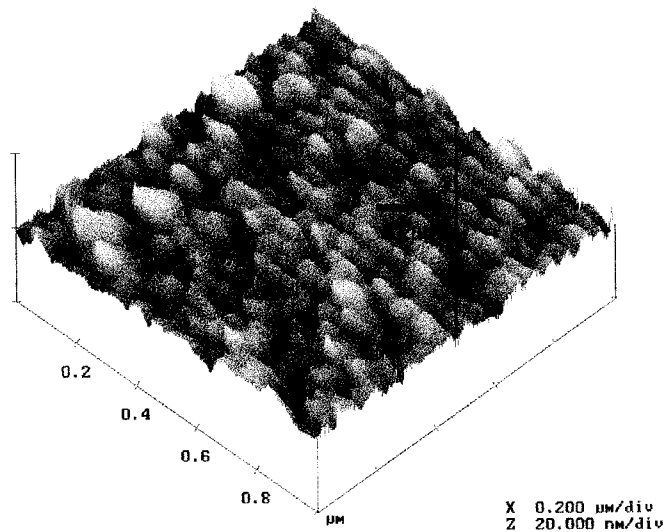


Figura 26- Imagem de força atômica do filme depositado sobre o substrato de quartzo aquecido a 450°C durante a deposição.

A Figura 27 mostra as imagens da superfície da amostra depositada sobre o substrato de safira (0001) aquecido a 450°C durante a deposição.

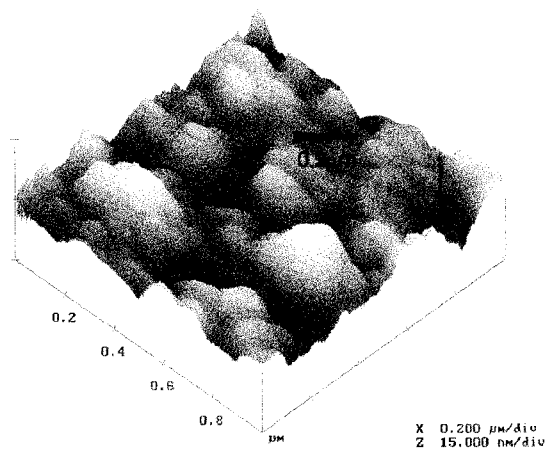


Figura 27- Imagem de força atômica do filme depositado sobre o substrato de safira aquecido a 450°C durante a deposição.

Conforme podemos observar na Figura 27, o filme depositado sobre o substrato de safira apresenta grãos maiores e uma distribuição menos uniforme

quando comparados ao do filme depositado nas mesmas condições sobre o substrato de quartzo. A rugosidade neste caso também é superior, igual a 2.3 nm.

Estes resultados mostram que, independentemente do substrato utilizado e contrariamente ao observado em outros sistemas depositados no mesmo equipamento, o aquecimento do substrato até 450°C não foi suficiente para que ocorresse a cristalização da fase BBO. Entretanto a presença de grãos uniformemente distribuídos, como no caso do filme sobre o substrato de quartzo, não é comum em um material amorfo. Apesar da existência destes grãos apresentando um certo grau de orientação e distribuídos de forma homogênea, os resultados de raios-X obtidos para estes filmes indicaram apenas a existência de cristalização a nível nanométrico.

Em vista destes resultados, estes filmes foram submetidos a um tratamento térmico “ex-situ” a 650°C por 5 horas. Os difratogramas de raios-X das amostras após tratamento térmico são apresentados nas Figuras 28, 29 e 30.

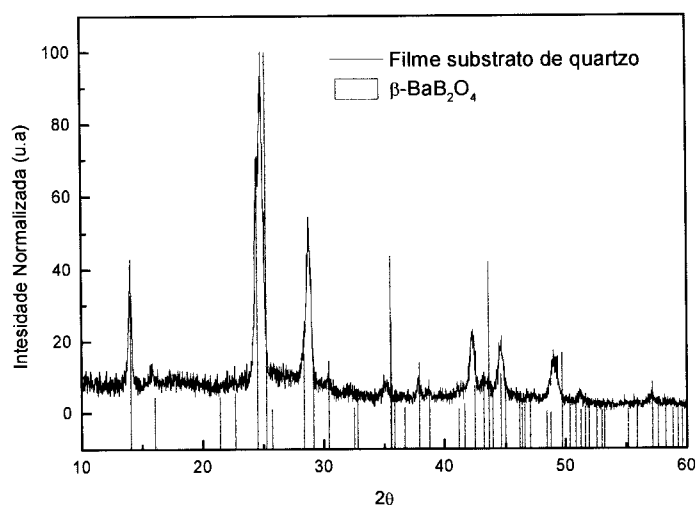


Figura 28 – Difratograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de quartzo aquecido a 450°C durante a deposição e posteriormente tratado “ex-situ” a 700°C.

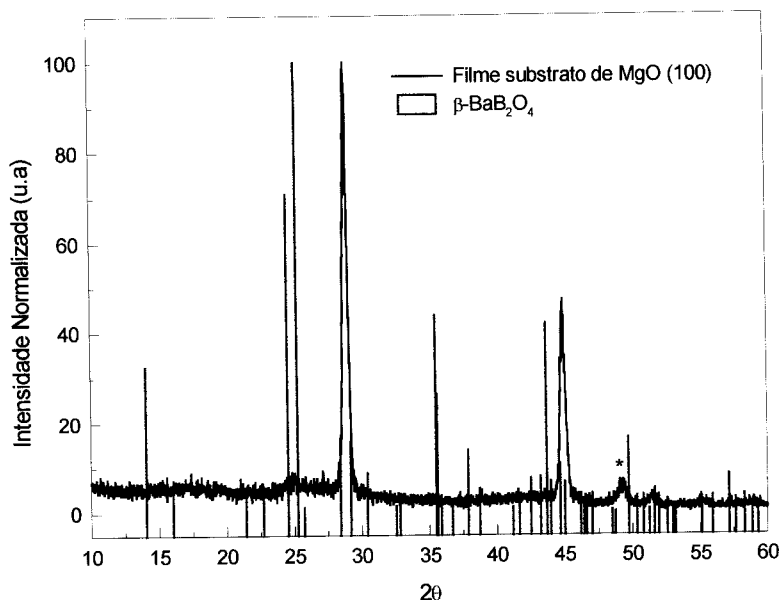


Figure 29- Difratoograma de raios-X do filme depositado em um substrato de MgO (100) aquecido a 450°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.

Podemos observar que os picos de difração mais intensos no difratograma de raios- X foram identificados como pertencentes à fase BBO. Resultados semelhantes foram obtidos para o filme depositado sobre um substrato de MgO (Figura 29). Entretanto, neste caso, o pico de difração mais intenso não corresponde a família de planos cristalinos observados na amostra na forma de pó (planos 300 e 113) mas sim a família de planos (104 e 220). Isto indica um certo grau de orientação preferencial para o filme depositado sobre este substrato.

A Figura 30 mostra o difratograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de safira. Comparado com os resultados obtidos para os outros dois substratos, o filme depositado sobre o substrato de safira foi o que apresentou o pior resultado em relação a obtenção da fase BBO. Além desta fase, outros picos identificados como pertencentes a fase $Ba_2B_2O_5$ foram observados. Uma única

explicação plausível para este fato seria a deposição neste substrato de uma composição mais rica em bário.

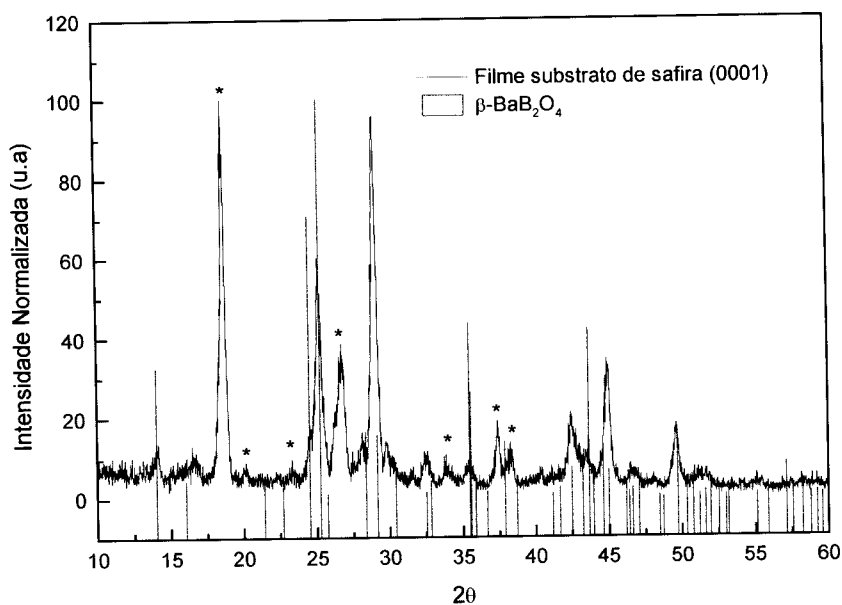


Figura 30- Difratoograma de raios-X do filme depositado em um substrato de safira (001) aquecido a 450°C durante a deposição e tratado posteriormente "ex-situ" a 650°C.

A Figura 31 mostra uma imagem da superfície do filme depositado sobre o substrato de quartzo aquecido a 450°C durante a deposição e tratado "ex-situ" a 650°C por 5hs. Conforme pode ser observado, após o processo de cristalização a 650°C, os cristalitos apresentam um diâmetro menor do que o observado após o tratamento "in-situ". A rugosidade medida neste filme foi de aproximadamente 1,45 nm.

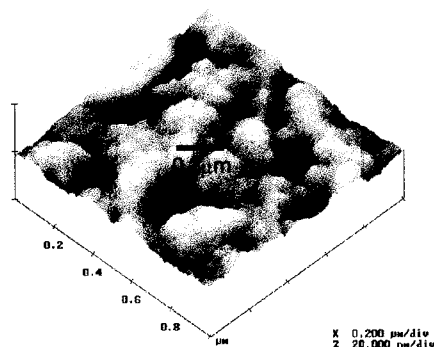


Figura 31- Imagens de força atômica do filme depositado sobre o substrato de quartzo aquecido a 450°C durante a deposição e tratado “ex-situ” a 650°C.

A Figura 32 mostra as imagens obtidas para o filme depositado sobre o substrato de safira.

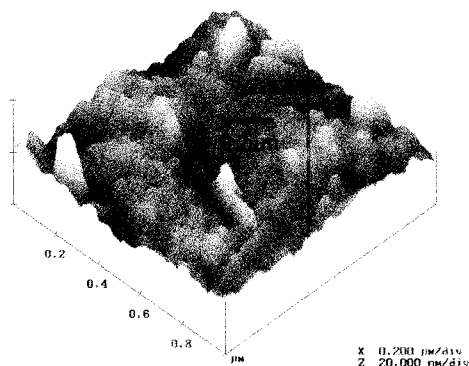


Figura 32- Imagens de força atômica do filme depositado sobre um substrato de safira aquecido a 450°C durante a deposição e tratado “ex-situ” a 650°C.

Conforme podemos observar na Figura 32, a imagem de força atômica para o filme de safira mostra a presença de alguns grãos de forma alongada diferentes dos observados no filme depositado sobre o substrato de quartzo e também presentes nas micrografias dos filmes tratados “in-situ”. Estes grãos mais alongados poderiam ser de uma outra fase, provavelmente da fase $Ba_2B_2O_5$ observada através dos experimentos de difração de raios-X. A medida de

rugosidade no filme depositado sobre o substrato de safira é aproximadamente igual a 1,7 nm.

4.2.2- Fonte de evaporação obtida através da cristalização de um vidro de composição 45BaO-40B₂O₃-15TiO₂

Em uma segunda série de experimentos, além de utilizar uma outra fonte para a deposição dos filmes, aumentamos a temperatura de aquecimento para 700°C. A Figura 33 mostra o difratograma de raios-X do material utilizado com fonte na evaporação.

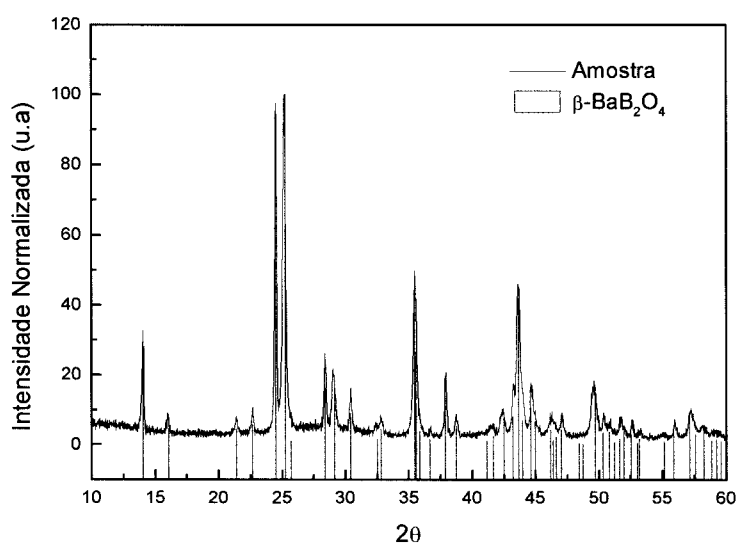


Figura 33- Difratograma de raios-X da amostra utilizada como fonte de evaporação da fase BBO obtida via cristalização de um vidro de composição 45BaO-40B₂O₃-15TiO₂.

Os filmes obtidos nesta segunda etapa apresentaram espessuras em torno de 1.7 μm. Os resultados dos ensaios de raios-X feitos nos filmes após a deposição são apresentados na Figura 34. Conforme pode ser observado, o fato da fonte de

evaporação ter sido alterada e a temperatura de aquecimento dos substratos ter sido elevada a 700°C, os filmes depositados nesta condições apresentam-se no estado "amorfo". Como discutimos no caso anterior, a existência de um estado inicial de cristalização não pode ser descartada pelo fato de haver uma coincidência na posição dos picos de difração observados nestes filmes e da fase BBO utilizada com fonte de evaporação.

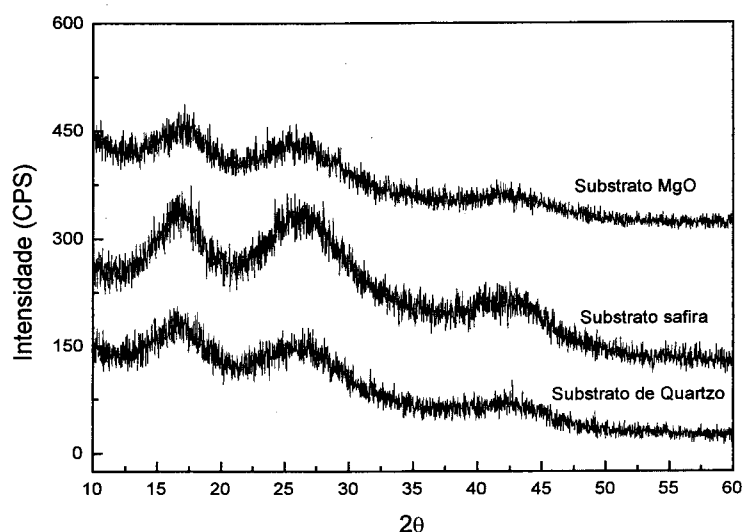
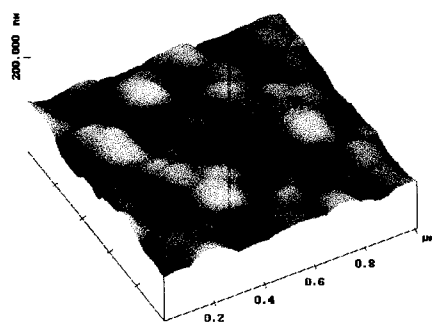


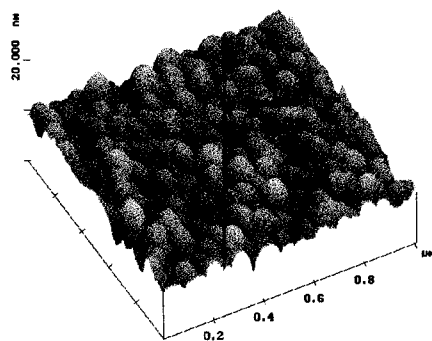
Figura 34- Difratomogramas de raios-X dos filmes depositados sobre os substratos de safira, quartzo e MgO aquecidos a 700°C durante a deposição.

A Figura 35 mostra as imagens obtidas no microscópio de força atômica para os filmes depositados nos substratos aquecidos a 700°C. A rugosidade foi medida como sendo igual 1,5, 1,0 e 6,0nm para os filmes depositados respectivamente sobre os substratos de quartzo, safira e MgO. Um aumento considerável de rugosidade foi observado para o filme depositado sobre o substrato de MgO.

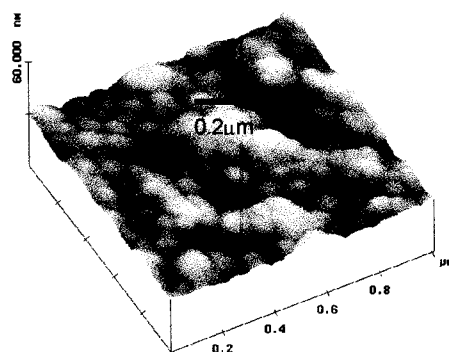
Novamente, observamos a existência de grãos homogeneamente distribuídos, não característico de um material completamente amorfo.



(a)



(b)



(c)

Figura 35- Imagens de força atômica dos filmes depositados sobre os substratos de quartzo (a), safira (b) e MgO (c), aquecidos a 700°C durante a deposição.

Estes filmes foram então tratados posteriormente “ex-situ” a 650°C por 5hs. A Figura 36 apresenta o difratograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de quartzo.

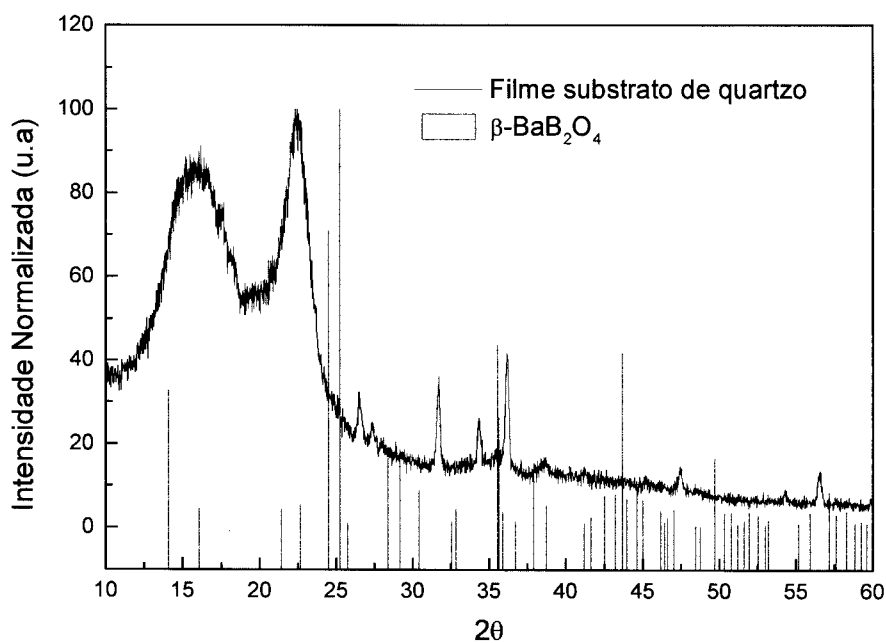


Figura 36 – Difratograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de quartzo aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.

Conforme pode ser observado, o difratograma de raios-X apresenta um pico largo em torno de 15° característico de um material amorfo. Entretanto, alguns picos de difração de baixa intensidade observados neste difratograma foram caracterizados como pertencentes à fase BBO.

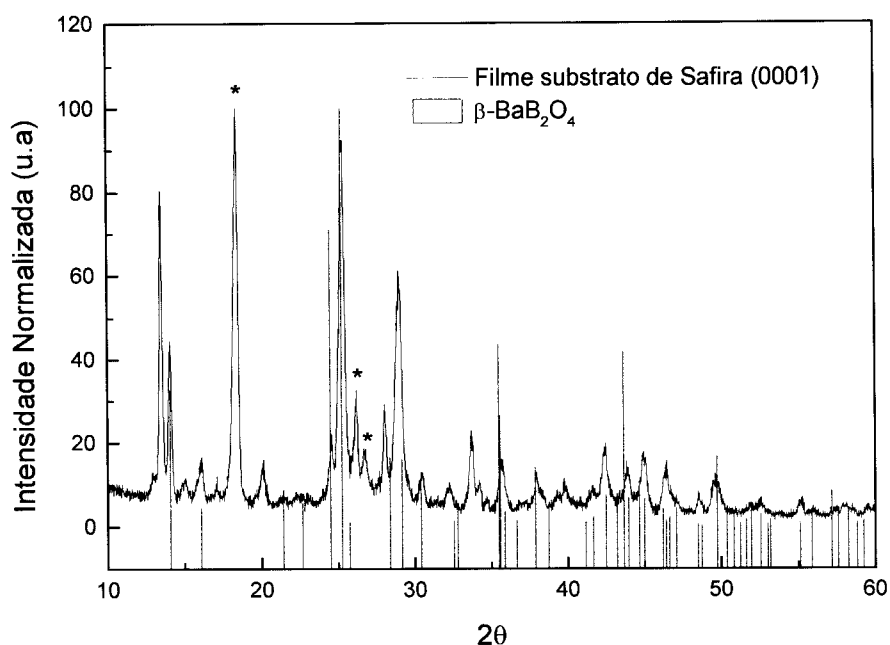


Figura 37– Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de safira aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.

A Figura 37 mostra o difratograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de safira. A maioria dos picos de difração foram indexados como pertencentes à fase BBO, os picos de difração indicados por um asterisco foram indexados como pertencentes à fase $Ba_2B_2O_5$. Um pico bem intenso localizado em aproximadamente 13° não pode ser indexado a nenhuma das fases cristalinas pertencentes ao diagrama de fase do sistema BaO- B_2O_3 .

A Figura 38 mostra o difratograma de raios-X obtido a partir do filme depositado sobre o substrato de MgO. Os picos de difração indicados por um asterisco também foram indexados como pertencentes à fase $Ba_2B_2O_5$, o pico mais intenso foi indexado como pertencente à fase BBO. Outros picos de menor intensidade não puderam ser identificados.

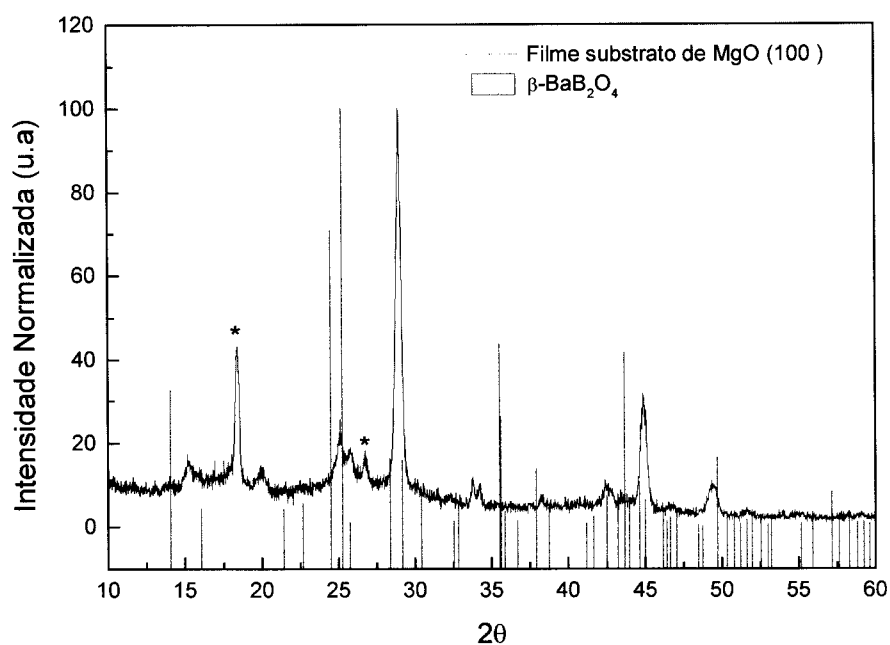
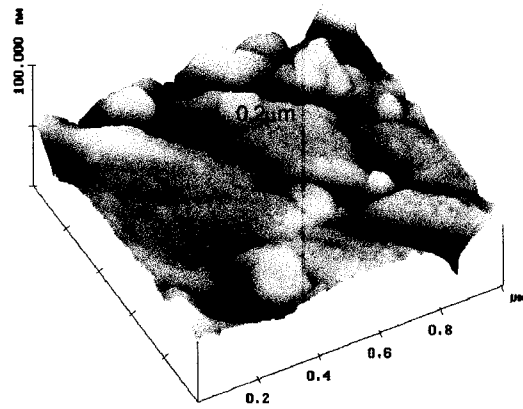


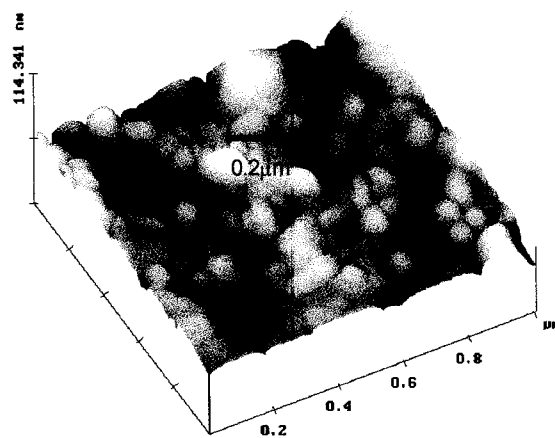
Figura 38 Difratoograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de MgO aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.

A Figura 39 apresenta as imagens obtidas em um microscópio de força atômica dos filmes após o tratamento “ex-situ” a 650 °C. Os grãos não se apresentam de uma forma homogênea, principalmente no filme depositado sobre o substrato de safira, filme o qual a técnica de difração de raios-X indicou a presença de mais de duas fases cristalinas. As rugosidades em ambos os substratos foram medidas como sendo respectivamente iguais a 4,7 nm e 4,6nm, valores superiores aos medidos nos filmes apresentados anteriormente.

Para esta fonte de evaporação utilizada os resultados mostram ter ocorrido uma perda de boro durante o processo de deposição uma vez que todas as amostras apresentam uma fase rica em bário.



(a)



(b)

Figura 39- Imagens de força atômica dos filmes depositados sobre os substratos de safira (a) e MgO (b), aquecidos a 700°C durante a deposição e posteriormente tratados “ex-situ” a 650°C.

4.2.3- Fonte de evaporação obtida através do método Pechini

Nesta terceira etapa, utilizamos como fonte de evaporação uma amostra na forma de pó obtida através do método Pechini descrito anteriormente. Esta amostra na forma de pó foi prensada em uma prensa isostática a fim de se produzir uma amostra na forma de uma pastilha compacta. Foram utilizados dois substratos para deposição dos filmes, Quartzo e Safira. Durante a deposição, o substrato foi aquecido a aproximadamente 700°C. Após deposição os filmes apresentaram espessura entre 0.16 e 0.20 μm . A Figura 40 mostra o difratograma de raios-X da amostra utilizada como fonte de evaporação.

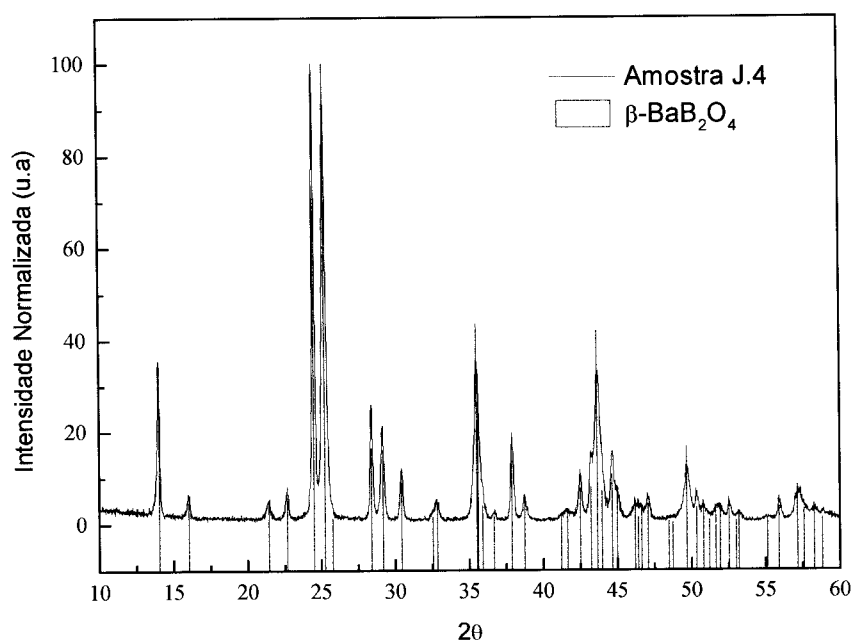


Figura 40- Difratograma de raios-X da amostra utilizada como fonte de evaporação da fase BBO obtida através do método Pechini.

O difratograma de raios-X dos filmes após deposição e aquecimento durante a deposição mostraram que também neste caso os filmes se apresentaram como nos casos anteriores, ou seja, picos de difração largos indicando também um estado inicial de cristalização. Assim, como nos casos anteriores, os filmes foram

submetidos a tratamentos térmicos “ex-situ” a 650°C. As Figuras 41 e 42 mostram respectivamente os difratogramas de raios-X dos filmes depositados sobre os substratos de quartzo e safira após tratamento térmico “ex-situ” a 650°C.

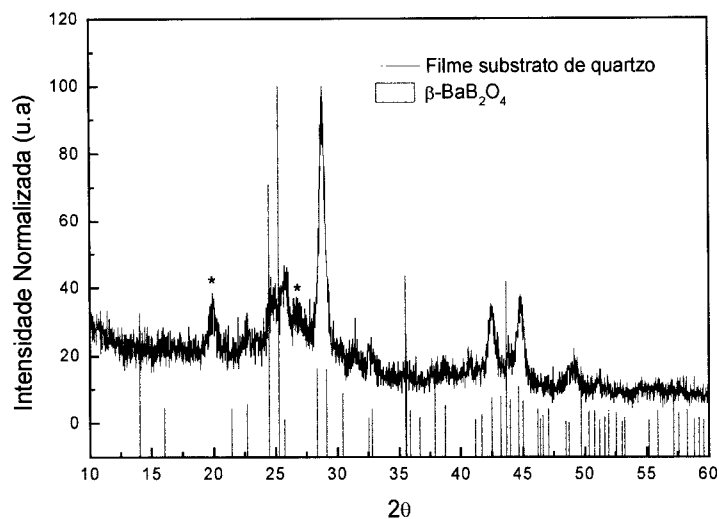


Figura 41– Difratograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de quartzo aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.

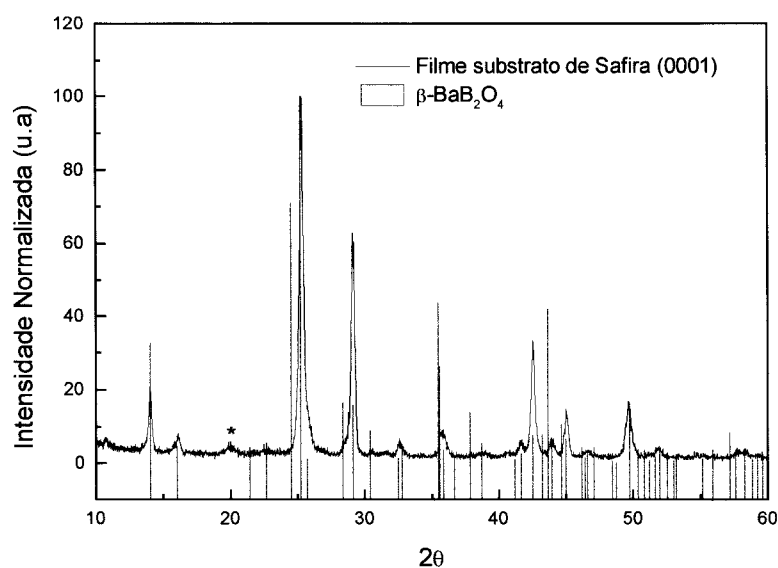


Figura 42 – Difratograma de raios-X do filme depositado sobre o substrato de safira aquecido a 700°C durante a deposição e tratado posteriormente “ex-situ” a 650°C.

No caso do filme depositado sobre o substrato de quartzo, o processo de cristalização não foi muito eficiente e o pico de difração mais intenso não corresponde ao mais intenso da amostra na forma de pó. O pico de difração situado em aproximadamente 20° foi indexado como pertencente à fase $Ba_2B_2O_5$.

Para o filme depositado sobre o substrato de safira, o único pico de difração que não foi indexado como pertencente à fase beta pode ser indexado como pertencente a fase $Ba_2B_2O_5$.

A Figura 43 apresenta as imagens de ambos os filmes obtidas por microscopia de força atômica após o tratamento “ex-situ” a 650°C .

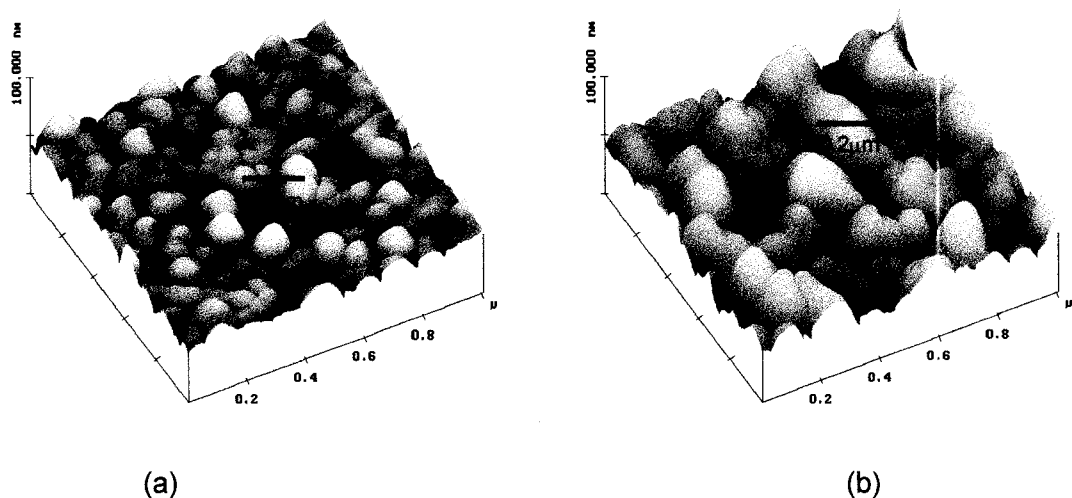


Figura 43-Imagens de força atômica do filme depositado sobre o substrato de quartzo e safira aquecido a 700°C durante a deposição e posteriormente tratado “ex-situ” a 650°C .

Uma grande diferença pode ser observada entre os dois filmes, o filme depositado sobre o substrato de safira apresenta grãos maiores e também uma maior rugosidade (7,9 nm contra 4,2nm). Entretanto, para este filme de safira, foi possível obter a fase BBO praticamente sem a presença de outras fases. Este foi o

melhor resultado em relação a obtenção da fase BBO através do método de evaporação por feixe de elétrons.

Em resumo, ainda que durante todas as deposições os substratos tenham sido mantidos nas mesmas composições, não foi possível obter uma deposição homogênea sobre todas os substratos. Apesar do substrato ter sido mantido aquecido a 700°C durante a deposição, não foi possível obter amostras cristalizadas "in-situ". Isto só foi possível quando os filmes foram tratados "ex-situ" a uma temperatura de aproximadamente 650°C durante 5 horas. O melhor resultado em relação a obtenção da fase BBO foi obtido quando uma amostra da fase BBO obtida a partir do método Pechini foi utilizada como fonte evaporadora e o filme foi depositado sobre um substrato de safira.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES

5- Conclusões

5.1- Filmes obtidos através do método dos precursores poliméricos

A primeira etapa deste trabalho foi dedicada à síntese e à caracterização das amostras da fase BBO na forma de filmes finos obtidas através do método dos precursores poliméricos.

Diferentes tentativas foram feitas visando a obtenção de soluções estáveis contendo a fase BBO, como alteração da composição, da razão AC/Me, do tipo de substrato e da temperatura de tratamento das amostras. A mudança do tipo de precursor trouxe como principal benefício o fato de se evitar a formação da fase BaCO_3 durante o processo inicial de cristalização. A utilização de uma composição estequiométrica de partida levou em todos os casos a formação de uma fase borato rica em Bário, identificada como sendo a fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$. Nenhum pico de difração característico da fase BBO foi observado nas amostras preparadas a partir desta composição estequiométrica. O aumento da razão AC/Me também levou a formação de uma fase rica em bário. O aumento da temperatura de tratamento térmico não alterou os resultados até então observados. Em algumas amostras, observou-se a presença de carbonato de bário após tratamento térmico. A presença da fase carbonato neste caso pode ser associada ao fato da fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$ poder sofrer um processo de carbonatação após cristalização.

A obtenção de uma solução estável contendo a fase BBO somente foi possível quando a razão entre os compostos BaO e B_2O_3 foi alterada, passando de uma composição estequiométrica para uma composição com excesso de boro. Um tratamento térmico a 650°C durante 5 horas foi suficiente para obter uma amostra totalmente cristalizada da fase BBO. Após uma análise química desta amostra, observamos que a quantidade de BaO e B_2O_3 medida correspondia exatamente a quantidade necessária para a formação da fase BBO, ou seja estaria ocorrendo

uma perda muito grande de boro durante a síntese da amostra. Acreditamos que esta perda ocorra principalmente durante a queima do carvão e quando a amostra é sujeita a tratamentos térmicos acima de 800°C.

Esta solução contendo 70% de B_2O_3 e 30% de BaO foi então utilizada na preparação dos filmes através do método de dip-coating. Os filmes obtidos por dip-coating utilizando esta solução estável contendo a fase BBO apresentaram uma espessura entre 10 e 50 nm. Esta espessura é muito menor quando comparada a outros filmes obtidos pelo mesmo método. Este fato dificultou a análise da fase cristalina obtida após deposição. Apesar disso, os picos de difração da amostra onde foram depositadas 10 camadas foram indexados como sendo da fase BBO. As diferentes tentativas de se elevar a viscosidade desta solução a fim de se conseguir a deposição de camadas mais espessas levaram a desestabilização da solução e/ou a cristalização de outras fases.

A modificação do método Pechini pela adição de adição de poliídrosídeos (como por exemplo manitol, sorbitol, glicerol e glucose) em substituição ao etilenoglicol mostrou ser eficiente na estabilização da fase BBO. A partir da substituição parcial ou total do etilenoglicol pelo sorbitol foi possível obter uma solução límpida, transparente e estável. Testes iniciais na deposição de filmes finos utilizando estas soluções mostraram que é possível obter filmes espessos (160 nm) por "spin-coating" após a deposição de apenas uma camada.

5.2- Filmes obtidos utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons

Na segunda parte deste trabalho, utilizamos a técnica de evaporação por feixe de elétrons a fim de se produzir filmes finos e espessos da fase BBO. Neste processo, foram utilizadas diferentes fontes de evaporação, duas temperaturas do substrato durante a deposição dos filmes e diferentes tipos de substratos.

Contrariamente ao observado na deposição de outros sistemas, o aquecimento do substrato durante a deposição a uma temperatura de 450°C ou 700°C, não foi suficiente para que o ocorresse a cristalização da fase BBO, independentemente da fonte de evaporação e do substrato utilizado. Os resultados de raios-X e de microscopia de força atômica para estas amostras indicaram a existência de um estado inicial de cristalização.

O tratamento térmico dos filmes após sua deposição proporcionou a formação da fase BBO e em alguns casos, de uma segunda fase rica em bário, a fase $Ba_2B_2O_5$. A formação desta fase, rica em bário, já observada em algumas amostras na forma de pó obtidas pelo método dos precursores poliméricos, pode ter como origem a evaporação de uma parte do elemento boro durante a deposição dos filmes.

O melhor resultado no que tange a obtenção da fase BBO foi obtido quando uma amostra da fase BBO obtida a partir do método Pechini foi utilizada como fonte evaporadora e o filme foi depositado sobre um substrato de safira.

5.3- Comparação com os resultados obtidos na literatura

Comparando nossos resultados com os obtidos na literatura podemos dizer que apesar de estarmos utilizando materiais de síntese menos custosos quando comparados a outros métodos de deposição de filmes finos da fase BBO, nos filmes produzidos através das técnicas descritas neste trabalho identificamos a presença de outras fases além da fase BBO. Além disso, não foi observado o crescimento de filmes apresentando uma boa orientação preferencial ou grau de textura. Por outro lado, a técnica de evaporação por feixe de elétrons mostrou-se viável em relação a obtenção de filmes espessos, necessários para a observação dos efeitos de geração de segundo harmônico neste material.

No caso da preparação dos filmes através da técnica dos precursores poliméricos, acreditávamos que em vista dos resultados obtidos com esta técnica na obtenção de outros tipos de filmes finos, seu uso na obtenção de filmes finos da fase BBO daria um grande avanço na preparação desta fase. Entretanto, como pode ser visto através dos resultados descritos neste trabalho, uma grande parte do tempo foi dedicada à obtenção de uma solução da fase BBO estabilizada que só foi possível quando um grande excesso de óxido de boro foi adicionado. Nestas condições de obtenção desta solução, a deposição de filmes finos pelo método de dip-coating foi dificultada principalmente pela baixa viscosidade da solução.

Entretanto, a modificação do método através da substituição do etilenoglicol pelo sorbitol levou a estabilização da fase BBO a partir da composição estequiométrica e a obtenção de uma solução estável e mais apropriada para a obtenção de filmes finos. Novos testes deverão ser realizados a fim de comprovar a eficiência destas modificações.

Sugestões para Trabalhos futuros

- Um estudo mais elaborado das amostras e filmes obtidos através da modificação do método Pechini.
- Depositar filmes por feixe de elétrons com amostras produzidas pelo método de Pechini modificado.
- Depositar filmes utilizando a técnica de feixe de elétrons a partir de amostras preparadas com maior quantidade de boro.

Referências Bibliográficas

- [1] E.M. Levin and H.F. McMurdie, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Research paper Vol. 42, 131 (1949).
- [2] E.M. Levin and H.F. McMurdie, J. AM. Cera. Soc. 32,99 (1949) .
- [3] A.D. Mighell, A. Perloff, S. Block, Acta Crystallogr. 20, 819 (1996).
- [4] BBO, Basic Properties, Advantages and some major Applications, Catálogo da Fuchian Castech Crystals, Inc. (1987).
- [5] L.K. Cheng, W. Bosenberg and V.L. Tang, J. Cryst. Growth 89, 553 (1988).
- [6] R.S. Feigelson, R.J. Raymeker and R.K. Route, J. Cryst. Growth 97, 352 (1989).
- [7] K. Itoh, F. Maruno and Y. Kuwano, J. Cryst. Growth 106, 728 (1990).
- [8] C. Chen and G.Z. Liu, Ann. Rev. Mater. Sci. 16, 203 (1986).
- [9] P. Becker, Advanced Materials vol. 10(13), 979 (1998)
- [10] T. Yogo, K. Kikuta and K. Niwa, M. Ichida, A. Nakamura, S.I. Hirano, Journal of Sol-Gel Science and technology 9, 201-209 (1997).
- [11] P. A. Franken, T. E. Hill, C. W. peters e C. Weinreich, Phys. Ver. Lett. 7,118 (1961).
- [12] D.B. Studebaker, G.T. Stauf, T.H. Baum, T.J. Marks, H. Zhou, G.K. Wong, Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 565.
- [13] H.B. Liao, R.F. Xiao, P. Yu, G.K.L. Wong, Journal of Crystal Growth 174 (1997) 434 - 439.
- [14] S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta and K. Yamagiwa. J. Am. Ceram. Soc. 75[9] (1992) 2590.
- [15] Wagendristel, A e Wang, Y., na Introduction to Physics and Technology of Thin Films, cap.1, World Scientifc, Singapore, 1994.
- [16] M.P. Pechini, U.S. Patent nº 3,330.697 (1967).
- [17] S.M. Zanetti, E. Longo, J. A. Varela, E.R. Leite, Mater. Lett. 31, 173 (1997).

- [18] S. M. Zanetti, E.R. Leite, and E. Longo, J. Mater. Res., Vol. 14, No. 3, Mar 1999.
- [19] Brusatin G, Guglielmi M, Innocenzi P, Martucci A, Scarinci G, Journal of Electroceramics 4: (1) 151-165 MAR (2000).
- [20] Turevskaya EP, Yanovskaya MI, Turova NY, Inorg Mater+ 36: (3) 260-270 MAR (2000).
- [21] Reaney IM, Taylor DV, Brooks KG, J Sol-Gel Sci Techn 13: (1-3) 813-820 (1998).
- [22] R.F. Xiao, L. C. Ng, P. Yu, and G.K.L. Wong, Appl. Phys. Lett. 67 (3), 17 July 1995.
- [23] H.B. Liao, R.F. Xiao, P. Yu, G.K.L. Wong, Journal of Crystal Growth 174 (1997) 434-439.
- [24] H.B. Liao, R.F. Xiao, P. Yu, G.K.L. Wong, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, No. 4 Jul/Aug 1996.
- [25] M. Naoe, Y. Hoshi, and S. Yamanaka, J. Cryst. Growth 45, 361 (1978).
- [26] B.A. Tuttle, R.W. Schwartz, MRS Bulletin 21(6), 49 (1996).
- [27] M. Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Techn., 6(7), 55 (1996).
- [28] D.B. Studebaker, G.T. Stauf, T.H. Baum, T.J. Marks, H. Zhou, G.K. Wong, Appl. Phys. Lett. 70(5) 565 (1997).
- [29] J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 431 (1987).
- [30] F.M. Pontes, J.H. G. Rangel, E.R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, E.B. Araujo, J.A. Eiras, Thin Solid Films 00, 1 (2000).
- [31] M.A.L. Nobre, E. Longo, E. Leite, J.A. Varela, Mat. Lett, 28, 215 (1996).
- [32] M. Liu, D. Wang, J. Mater. Res. , Vol 10(12), 3210 (1995).
- [33] Klein L.C., "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibbers, Preforms, Eletronics and Speciality Shapes", Noyes, New York 1988.

- [34] Schuegraf K.K., "Handbook of Thin-Films Deposition Processes and Technics: Principles, Methods Equipment and Applications ", Noyes, New Jersey, (1988).
- [35] Yanagida H., Koumoto K, Miyayama M., "The Chemistry of Ceramics", Wiley and Maruzen, New York, (1996) Chap 3.
- [36] Benamar E., Rami M., Messaoudi C, Sayah D., Ennaoui A., Solar Energy Materials and solar Cells, 56 (1999) 125.
- [37] Brinker C.J., Scherer G.W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego, L.A., USA, (1990).
- [38] Yanagida H., Koumoto K, Miyayama M., "The Chemistry of Ceramics", Wiley and Maruzen, New York, (1996) Chap 3.
- [39] Brenker C.J., G.W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego, LA., USA, (1990).
- [40] Sycon Instruments STM – 100/MF – Users Manual, 1994.
- [41] P. S. P. Herrmann, M. A. P. da silva, R. B. Filho, A. E. Job, L. A. Colnago, J. E. Frommer and L. H. C. Mattoso, Polimeros: Ciência e Tecnologia, pg. 51-61 Out-Dez (1997).