UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

PEDRO IVO BATISTEL GALIOTE BROSSI PELISSARI

Síntese e Caracterização de filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturados
aplicados como sensor de gás ozônio

São Carlos
2012

PEDRO IVO BATISTEL GALIOTE BROSSI PELISSARI

Síntese e Caracterização de filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturados
aplicados como sensor de gás ozônio

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto
de Física de São Carlos da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto
Mastelaro

Versão Corrigida

São Carlos
2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Batistel Galiote Brossi Pelissari, Pedro Ivo
Síntese e Caracterização de filmes finos SrTi1-
xFexO3 nanoestruturados aplicados como sensor de gás
ozônio / Pedro Ivo Batistel Galiote Brossi Pelissari;
orientador Valmor Roberto Mastelaro - versão
corrigida -- São Carlos, 2012.
102 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2012.

1. Nanoestrutura. 2. Filmes finos. 3. Sensor de
gás. 4. Ozônio. 5. Perovskita. I. Mastelaro, Valmor
Roberto, orient. II. Título.

À minha família, amigos e namorada obrigado pelo apoio,
amor e compreensão durante o tempo despendido no desenvolvimento
deste trabalho. Vocês foram fundamentais para o êxito deste.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais que ao longo da minha vida sempre me propiciaram as melhores experiências.

Aos meus amigos e ao meu irmão Filipe José pelo apoio e motivação quando nos momentos difíceis.

À minha namorada Rochelle Maysa por ter sido uma verdadeira companheira neste período.

À minha família pela compreensão da minha ausência devido ao desenvolvimento do projeto.

Ao professor Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela oportunidade concedida, conselhos e discussões durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Dr. Sergio Carlos Zilio pelas discussões e pela disponibilização dos equipamentos para síntese e caracterização ótica dos filmes finos.

Ao Luis Fernando da Silva e Maria Inês Basso Bernardi pelas discussões e norteamentos os quais foram essenciais para o êxito do trabalho.

Ao técnico Geraldo Frigo pela amizade, conversas e análises térmicas das amostras na forma de pó.

Ao técnico Dr. Marcelo Silva pelas discussões e medidas de Microscopia de Força Atômica feitas nas amostras na forma de filme.

Ao técnico Marcos A. Antonio da Oficina de Óptica do IFSC pela deposição dos filmes finos através da técnica de Deposição por Feixe de Elétrons.

Aos integrantes e amigos do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos pelas conversas, discussões e amizade as quais guardarei para o resto da minha vida.

Ao professor Dr. Khalifa Aguir do Laboratório IN2MP, Aix-Marseille Université, pelas medidas de sensibilidade dos filmes finos ao gás ozônio.

A CAPES pelo financiamento da Bolsa de Mestrado.e pelo financiamento do Projeto CAPES-COFECUB.

A FAPESP e ao CNPq pelo financiamento de projetos de pesquisa cuja infraestrutura foi utilizada durante a realização deste trabalho.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”

Albert Einstein

RESUMO

PELLISSARI, P. I. B. G. B. Síntese e Caracterização de filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturados aplicados como sensor de gás ozônio. 2012. 101p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Neste trabalho, foram desenvolvidos filmes finos de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,150$) nanoestruturados visando sua aplicação como sensor de gás ozônio. Os filmes finos foram depositados através da técnica de *deposição por feixe de elétrons* (EBD) cujo alvo utilizado foram pastilhas obtidas a partir do pó cristalino $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,150$) sintetizadas através do método dos precursores poliméricos. Foi observado a partir das análises termogravimétrica e térmica diferencial que a incorporação de ferro no sistema diminui a temperatura de queima do pó precursor, sugerindo que o ferro atua como catalisador na cadeia polimérica. Os filmes depositados por DFE apresentam-se no estado amorfo sendo necessário um tratamento térmico ex-situ para que a fase cristalina desejada seja obtida. Todos os filmes apresentaram uma boa aderência aos diferentes tipos de substratos utilizados. Após o processo de cristalização, os filmes depositados sobre diferentes substratos foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia UV-Vis e microscopia de força atômica (MFA). Foi observado que um aumento na temperatura de tratamento térmico dos filmes leva a um aumento no grau de cristalização e a uma diminuição no valor da energia de gap, calculada a partir dos espectros UV-VIS. A análise por MFA mostrou que a mudança do tipo de substrato utilizado não influencia as propriedades estruturais e microestruturais dos filmes. Através da realização de medidas de resistência elétrica, observou-se que os filmes cristalinos submetidos a um tratamento térmico ex-situ a 500°C por 4 horas apresentaram uma boa sensibilidade ao gás ozônio sendo possível detectar a presença de até 75 ppb de ozônio.

Palavras-chave: Nanoestrutura. Filmes finos. Sensor de gas. Ozônio. Perovskita.

ABSTRACT

PELISSARI, P. I. B. G. B. Synthesis and characterization of nanostructure $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ thin films to be applied as ozone gas sensor. 2012. 101p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

In this study, nanostructured thin films of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.150$) compositions were prepared looking their application as ozone gas sensor. The thin films were deposited using the technique of electron beam deposition (EBD) whose targets were obtained from polycrystalline $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.150$) powders synthesized by the polymeric precursor method. It was observed from the thermogravimetric and differential thermal analysis that the incorporation of iron in the system decreases the calcination temperature of the precursor powders, suggesting that the iron acts as a catalyst in the polymer chain. The as obtained films deposited by EBD present an amorphous state being necessary a ex-situ heat treatment to obtain the desired crystalline phase. All films showed good adhesion to different substrates. After the crystallization process, the films deposited on different substrates were characterized through X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy and atomic force microscopy (AFM) techniques. It was observed that an increase in the annealing temperature of the film results in an increase in the degree of crystallization and a decrease in the value of band gap energy, which was calculated from the UV-VIS spectra. The AFM analysis showed that changing the type of substrate does not influence the structural properties and microstructure of the films. By carrying out measurements of electrical resistance, it was observed that the crystalline films subjected to a ex-situ heat treatment at 500°C for 4 hours showed a good sensitivity to the ozone gas being possible to detect the presence of up to 75 ppb ozone.

Keywords: Nanostructure, Thin films, Ozone gas sensor, ozone, Perovskite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Funções de receptor, transdutor e utilidade bem como propriedades do material semiconductor utilizado como sensor de gás ²	22
Figura 2 - Representação da cela unitária de uma estrutura cristalina perovskita cúbica onde as esferas verdes representam o cátion de maior valência, a esfera cinza o cátion de menor valência e as esferas vermelhas representam os anions ⁵	27
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura perovskita do composto SrTiO ₃ com um átomo de ferro no sítio do titânio ⁸	31
Figura 4 - Diagrama esquemático da síntese do SrTiO ₃ pelo método dos precursores poliméricos [8].....	36
Figura 5 - Fluxograma experimental da síntese do composto SrTiO ₃	39
Figura 6 - Fluxograma do procedimento experimental para a síntese do composto SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,15).....	41
Figura 7 - Detalhes da evaporadora: (a) imagem externa dos controladores e (b) imagem interna da câmara de deposição.	43
Figura 8 - Gráfico demonstrativo da aplicação do método.	49
Figura 9 - Diagrama ilustrativo da produção de ozônio ³⁵	50
Figura 10 - detalhes da câmara de medição de sensibilidade do sensor ao gás ozônio ³⁵	51
Figura 11 - Curvas de TG das amostras SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,15) na forma de pó.....	56
Figura 12 - Derivadas das curvas de TG das amostras SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,15) na forma de pó.	57
Figura 13 - Curvas de análise Térmica diferencial das amostras SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,15) na forma de pó.	59
Figura 14 - Posição do pico central de cristalização observado nas curvas de ATD das amostras SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ em função da quantidade de ferro.....	60
Figura 15 - Difrátogramas de raio X das amostras SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,15) tratadas a 750°C por uma hora.....	61
Figura 16 - valores dos parâmetros de rede e tamanhos de cristalito dos pós cristalinos de composição SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,15).	62

- Figura 17 - Difratogramas de raio x dos filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) depositados sobre quartzo amorfo com 250nm de espessura: (a) sem tratamento térmico e (b) tratados a 500°C por 4h..... 64
- Figura 18 - Espectros UV-VIS dos filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) com 250nm de espessura:(a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico. 65
- Figura 19 - Imagens de AFM dos filmes com 250nm :(a) $x=0,000$ sem tratamento térmico, (b) $x=0,000$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (c) $x=0,025$ sem tratamento térmico, (d) $x=0,025$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (e) $x=0,050$ sem tratamento térmico, (f) $x=0,050$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (g) $x=0,075$ sem tratamento térmico, (h) $x=0,075$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (i) $x=0,100$ sem tratamento térmico, (j) $x=0,100$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (k) $x=0,150$ sem tratamento térmico e (l) $x=0,150$ com tratamento térmico a 500°C/4h. 69
- Figura 20 - Espectros UV-VIS dos filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) com 70nm de espessura:(a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico. 72
- Figura 21 - Gráfico comparativo entre os valores de E_g encontrados para os filmes com 70 e 250nm de espessura para as diferentes quantidades de ferro..... 74
- Figura 22 - Imagens de AFM dos filmes com 70nm : (a) $x=0,025$ sem tratamento térmico, (b) $x=0,025$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (c) $x=0,050$ sem tratamento térmico, (d) $x=0,050$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (e) $x=0,075$ sem tratamento térmico, (f) $x=0,075$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (g) $x=0,100$ sem tratamento térmico, (h) $x=0,100$ com tratamento térmico a 500°C/4h, (i) $x=0,150$ sem tratamento térmico e (j) $x=0,150$ com tratamento térmico a 500°C/4h. 75
- Figura 23 - Difratogramas de raios X do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura e submetido a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos..... 77
- Figura 24 - Espectros UV-VIS do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura tratado em diferentes temperaturas. 78
- Figura 25 - Valores de E_g versus temperatura de tratamento térmico para o filme de composição $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura..... 79
- Figura 26 - Imagens de AFM do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura tratado em diferentes temperaturas: (a) sem tratamento térmico, (b) tratado a 500°C por 4h, (c) tratado a 600°C por 4h e (d) tratado a 700°C por 4h..... 80
- Figura 27 - Difratogramas de raios X do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 70nm de espessura depositado sobre quartzo amorfo e silício orientado na direção (400) e tratados a 500°C/4h. 81
- Figura 28 - Imagens de AFM do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 70nm de espessura: (a) sem tratamento térmico depositado sobre Si, (b) tratado a 500°C/4h depositado sobre Si, (c) sem tratamento térmico depositados sobre quartzo amorfo e (d) tratado a 500°C/4h depositado sobre quartzo amorfo..... 82

Figura 29 - Difractogramas de raio X dos filmes com 70nm de espessura depositados sobre silício e tratados a 500°C por 4h: (a) $x=0,075$ e $0,150$ e (b) $x=0,10$ para diferentes deposições.....	85
Figura 30 - Imagens de AFM dos filmes com 70nm de espessura depositados sobre silício orientado e tratados a 500°C/4h: (a) $x=0,075$, (b) $x=0,150$, (c) $x=0,100$ para deposição D1, (d) $x=0,100$ para deposição D2 e (e) $x=0,100$ para deposição D3.	86
Figura 31 - Medidas de sensibilidade dos filmes com 70nm de espessura depositados sobre silício na deposição D1: (a) $x=0,075$, (b) $x=0,100$ e (c) $x=0,150$	89
Figura 33 - Gráfico comparativo das respostas dos filmes $x=0,100$ obtidos nas deposições D1, D2 e D3 operando a 250°C e expostos a 600ppb de ozônio.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação do tipo de sensor e dependência da resistência em função da pressão de oxigênio e da atmosfera do gás para sensores baseados em semicondutores do tipo n e p^4	23
Tabela 2 - Tabela de reagentes e informações relevantes destes para a síntese.....	37
Tabela 3 - Dados de perda de massa e valor de T_f das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) na forma de pó.	56
Tabela 4 - Perda percentual de massa em cada evento térmico para amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) obtidas a partir da Figura 12.	58
Tabela 5 - Valor do parâmetro de rede e do tamanho de cristalito calculados a partir dos difratogramas de raios X das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) tratadas a 750°C por uma hora.....	62
Tabela 6 - Valores de E_g calculados para filmes os $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) com 250nm de espessura e sem e com tratamento térmico.....	66
Tabela 7 - Valores de rugosidade quadrática média calculada para os filmes com 250nm de espessura.	70
Tabela 8 - Valores de E_g calculados para filmes os $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,150$) com 70nm de espessura e sem e com tratamento térmico.....	73
Tabela 9 - Valores da rugosidade quadrática média dos filmes depositados sobre quartzo amorfo com 70nm de espessura.....	76
Tabela 10 - Valores de rugosidade quadrática média dos filmes $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ depositados sobre silício e quartzo amorfo.	83
Tabela 11 - Valores dos parâmetros de deposição.	84
Tabela 12 - Valores de rugosidade obtidos das imagens da figura 30.	87

SUMÁRIO

Introdução	19
1.1 Introdução	21
1.2 Motivação para a realização deste trabalho.....	23
Revisão Bibliográfica.....	25
2.2 O composto titanato de estrôncio (SrTiO_3).....	28
2.3 O composto $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$	30
3.1 Síntese das amostras na forma de pó	35
3.1.1 Método dos Precursores poliméricos	35
3.1.2 Síntese das resinas precursoras	37
3.1.3 Preparo do citrato de titânio	37
3.1.4 Síntese do SrTiO_3	38
3.1.5 Síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$)	40
3.2 Síntese dos filmes finos.....	42
3.3 Técnicas de caracterização	45
3.3.1 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (DTA).....	45
3.3.2 Difração de raio x (DRX).....	46
3.3.3 Espectroscopia UV-VIS	47
3.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)	49
3.3.5 Sensibilidade a O_3	50
4.1 Amostras na forma de pó	55
4.1.1 Análise térmica.....	55
4.1.2 Caracterização estrutural	60
4.2- Amostras na forma de filmes finos	63
4.2.1- Filmes finos depositados sobre quartzo amorfo.....	63
-Análise estrutural	63
- Análise da microestrutura da superfície dos filmes STF depositados sob quartzo	67
- Influencia da espessura nas propriedades dos filmes.....	71
- Influencia da temperatura de tratamento térmico na cristalização do filme fino	77
4.2.2- Filmes finos depositados sobre silício	81

4.3 Medidas de elétricas de filmes finos depositados sobre silício na presença de ozônio (O ₃).....	85
- Medidas elétricas dos filmes finos ns presença do gás ozônio.....	90

Introdução

1.1 Introdução

A crescente preocupação com a segurança do meio ambiente intensificou as pesquisas relacionadas ao controle dos resíduos gerados em produções industriais¹. A emissão de gases tóxicos através de processos industriais ou pela queima de combustível fóssil é nociva à saúde humana e ao meio ambiente e seu controle pode ser realizado através de um sistema que utiliza um determinado tipo de sensor de gás¹. Dentre os diversos tipos de sensores de gases, os que utilizam materiais semicondutores têm sido extensivamente estudados devido a sua versatilidade, baixo custo e grande faixa de atuação¹.

A aplicação de semicondutores como sensores de gases teve início na década de 60 com o óxido de zinco (ZnO). Foi observada a variação da resistência elétrica de um filme poroso do composto ZnO a uma determinada temperatura quando na presença de monóxido de carbono¹.

A sensibilidade de sensores baseados em materiais semicondutores a diferentes tipos de gases é controlada por três fatores: função de receptor, função de transdutor e função de utilidade. A função de receptor é definida como a habilidade da superfície do material semicondutor de interagir com o gás a ser detectado. A função de transdutor consiste na conversão do sinal causado pela interação química do gás com a superfície do material semicondutor (mudança na função trabalho) em um sinal elétrico. A função de utilidade é definida como a acessibilidade dos grãos internos ao gás de interesse. A Figura 1 apresenta um diagrama representativo destas três funções¹⁻².

Função de receptor

Propriedades redox
Propriedades ácido-base
Tipo de substrato promotor
Adsorção de O_2 , H_2O , ...

Função de transdutor

Mobilidade de carga
Tamanho de grão
Dopante

Função de utilidade

Difusão e reação do gás

Tamanho de poro
Profundidade de difusão
Tamanho de partícula secundária
Espessura do filme

Figura 1- Funções de receptor, transdutor e utilidade bem como propriedades do material semicondutor utilizado como sensor de gás².

A sensibilidade a um determinado tipo de gás depende muito da temperatura de operação do sensor. No caso dos materiais semicondutores, a temperatura de operação está usualmente dentro da faixa de 300 a 700°C. Geralmente, nesta faixa de temperatura, os defeitos na estrutura cristalina do semicondutor como vacâncias de oxigênio, estão em equilíbrio termodinâmico, permitindo a determinação do mecanismo de reação destes defeitos com o gás de interesse¹.

A variação da resistividade de um material semicondutor utilizado como sensor de gás depende da pressão de oxigênio, do tipo de gás bem como do tipo de semicondutor. A Tabela 1 apresenta a variação da resistência do sensor em função o tipo de semicondutor, da pressão de oxigênio e do tipo de atmosfera do gás. O valor do sinal representa se há aumento na resistividade (sinal positivo) ou redução desta (sinal negativo)⁴.

Tabela 1 - Classificação do tipo de sensor e dependência da resistência em função da pressão de oxigênio e da atmosfera do gás para sensores baseados em semicondutores do tipo n e p ⁴.

Classificação	Redução da P_{O_2}	Gases oxidantes	Gases redutores
n	-	+	-
p	+	-	+

Portanto, a resposta de um sensor de gás baseado em um material semicondutor depende das propriedades físicas e químicas deste, como por exemplo, o tamanho médio de grão, tamanho médio de poro e a profundidade de difusão. Desta forma, além da caracterização das propriedades elétricas do material, a caracterização estrutural e morfológica do material é de suma importância¹⁻⁴.

1.2 Motivação para a realização deste trabalho

O composto $SrFe_xTi_{1-x}O_3$ (STF) vem sendo extensivamente estudado como sensor de gás^{4,16,18-19,25}. A maioria dos trabalhos relacionados ao estudo das amostras STF consistiu na síntese através do método de estado sólido e da redução do tamanho de partícula através do processo de moagem¹¹⁻¹². Após o processo de moagem, as amostras são depositadas sobre substratos através do método “*screen printing*” formando um filme relativamente espesso¹¹⁻¹². Quanto ao estudo da detecção e sensibilidade a gases, diferentes trabalhos foram realizados com o objetivo de estudar a sensibilidade a diferentes tipos de gases como oxigênio e hidrocarbonetos^{4,16,18-19,25}.

Entretanto, não encontramos na literatura nenhum trabalho acerca da sensibilidade do composto STF ao gás ozônio. A detecção exata da quantidade do gás ozônio presente em certa atmosfera é de suma importância uma vez que este gás é um forte agente oxidante o qual

possui aspectos positivos e negativos²⁹. Um aspecto positivo seria que quando em altas concentrações, este gás pode ser utilizado na indústria como, por exemplo, para o tratamento de água²⁹. Por outro lado, há o aspecto negativo deste ser nocivo aos seres humanos e animais em baixas concentrações (120ppb)²⁹. Para todas as aplicações o gás ozônio necessita ser produzido localmente uma vez que este não pode ser armazenado em cilindros como acontece para outros gases, por exemplo, NO₂²⁹.

1.3 Objetivos a serem alcançados na realização deste trabalho

Baseado nas informações fornecidas anteriormente, os objetivos deste trabalho de mestrado são a síntese e a caracterização de filmes finos de composição SrFe_xTi_{1-x}O₃ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) obtidos através da técnica de deposição por feixe de elétrons (DFE) sobre diferentes tipos de substratos. As amostras nanoestruturadas na forma de pó utilizadas na deposição dos filmes finos serão produzidas através do método dos precursores poliméricos. Após a caracterização estrutural e microestrutural das amostras na forma de pó e na forma de filmes finos, será realizado um estudo da sensibilidade das amostras na forma de filmes finos ao gás ozônio.

1.4 Apresentação da dissertação

A apresentação desta dissertação será feita da seguinte forma: após uma breve introdução onde foi descrita a motivação e os objetivos do trabalho, o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica onde se destacou os trabalhos anteriores onde as amostras STF foram caracterizadas visando sua aplicação como sensor de gás. No capítulo 3, são apresentados a metodologia de síntese das amostras na forma de pó e na forma de filmes finos, bem como uma rápida descrição das técnicas de caracterização utilizadas. Em seguida, são apresentadas as conclusões e as propostas de trabalhos futuros.

Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais de Estrutura Perovskita

Perovskita é o nome utilizado para caracterizar um grupo de compostos que possui uma estrutura cristalina cúbica, tetragonal, romboédrica ou ortorrômbica e de composição química ABX_3 onde A é o cátion com maior valência, B o cátion com menor valência e X é o anion⁵⁻⁷.

A Figura 2 apresenta uma representação da cela unitária de um composto com estrutura perovskita cúbica onde as esferas de cor azul correspondem ao cátion localizado no sítio A, a esferas de cor cinza corresponde ao outro cátion localizado no sítio B e as esferas vermelhas representam os anions na estrutura⁵⁻⁶. Na forma cúbica ideal, o sítio A é coordenado por 12 anions, o sítio B é coordenado por seis anions e os anions são coordenados por dois cátions do sítio B e quatro cátions do sítio A⁶.

Figura 2 - Representação da cela unitária de uma estrutura cristalina perovskita cúbica onde as esferas verdes representam o cátion de maior valência, a esfera cinza o cátion de menor valência e as esferas vermelhas representam os anions⁵.

Os materiais de estrutura perovskita têm despertado grande interesse devido a suas diversas propriedades físicas e químicas em uma larga faixa de temperatura. Dentre os compostos de estrutura perovskita, os compostos zirconatos ($AZrO_3$) e titanatos ($ATiO_3$) sendo A=Sr, Ba, Pb, Ca, tem sido os mais estudados⁸. Dentre as propriedades encontradas em

alguns compostos de estrutura perovskita observa-se o uso como sensores de gás e umidade, ferroeletricas, ferromagneticas e supercondutividade ⁶⁻⁸.

2.2 O composto titanato de estrôncio (SrTiO₃)

O composto SrTiO₃ (ST) possui a estrutura cristalina perovskita cúbica. O cátion Sr²⁺ ocupa o sítio A (cátion com maior valência), o cátion Ti⁴⁺ ocupa o sítio B (cátion com menor valência) e o O²⁻ ocupa o sítio X. Este é um dos compostos de estrutura perovskita mais estudados por apresentar propriedades como supercondutividade e ferroeletricidade em baixas temperaturas ⁸.

Em sua forma estequiométrica e na ausência de defeitos, o composto ST é um material isolante com alta constante dielétrica e com energia de gap (E_g) de aproximadamente 3,2 eV. A possibilidade de criação de vacâncias de oxigênio (V_O) em sua estrutura pode levar a uma modificação significativa em suas propriedades físicas, tornando-o um material condutor ou até mesmo supercondutor em baixas temperaturas ⁸.

A ocorrência de vacâncias de oxigênio consiste na ausência de um átomo de oxigênio em um dos sítios X da estrutura. Esta ausência da origem a dois elétrons uma vez que nesta estrutura os anions de oxigênio possuem dois pares de elétrons. Assim, a vacância passa a ser considerada uma doadora de elétrons o que altera as características do titanato de estrôncio a ponto deste apresentar características de um material semiconductor ou mesmo de um metal ⁸.

A síntese do composto ST pode ser efetuada através de diferentes métodos e as rotas de síntese mais utilizadas são as reações de estado sólido e métodos químicos, tais como os métodos de Pechini, sol-gel e hidrotermal ^{9-10, 27}.

A reação de estado sólido entre os compostos TiO₂ e SrCO₃ é geralmente empregada na síntese do composto ST ⁹. Este método de síntese necessita de altas temperaturas de processamento (>1000°C) dificultando o controle das propriedades do composto como homogeneidade na distribuição das partículas e composição ⁹. A síntese através do método

dos precursores poliméricos apresenta melhores resultados que a reação de estado sólido em relação à homogeneidade na distribuição das partículas e de sua composição ⁹.

Dentre as diversas aplicações observadas para o composto SrTiO_3 , *Hu* e colaboradores ¹¹ estudaram sua eficiência como sensor de gás. Neste trabalho, os autores obtiveram nanopartículas de ST da ordem de 27 nm através do processo de moagem das partículas micrométricas, produzidas por reação de estado sólido, utilizando um moinho de alta energia durante 120 horas. Os autores observaram que a eficiência dos dispositivos foi significativamente afetada pelo tamanho dos grãos das nanopartículas de ST ¹¹⁻¹².

Os métodos utilizados na deposição de filmes são classificados em métodos físicos e químicos. Os métodos químicos mais empregados são o *dip coating* e o *spin coating*. Nos métodos físicos, os que são mais frequentemente empregados são PLD (Pulsed Laser Deposition), EBD (Electron Beam deposition) e Sputtering ¹³.

Dinghua Bao e colaboradores realizaram a caracterização ótica de filmes ST obtidos por *dip coating* [9]. Foi observado que a energia de gap dos filmes varia com a espessura e o grau de cristalinidade. Para filmes altamente cristalinos, foi observado um aumento na energia de gap com a diminuição da espessura. Os filmes com espessura maiores que 250 nm apresentaram o valor da energia de gap de 3,4 eV, valor próximo ao do material na forma de bulk [9].

Du et al relataram a caracterização ótica de filmes finos ST depositados sobre substrato de quartzo amorfo por PLD ¹⁴. As pastilhas ST policristalinas utilizadas na deposição foram obtidas a partir do pó cristalino obtido através do método *sol-gel*. Após a deposição, os filmes foram tratados a 700°C por 30 minutos. Os autores relataram que os filmes apresentaram a fase SrTiO_3 e um valor energia de gap para o filme com 260nm de 3,58 eV ¹⁴.

Guido W. Weitz e colaboradores estudaram a influencia do tipo de metal utilizado como eletrodo no transporte de cargas através de filmes fino ST¹⁵. Os filmes finos foram obtidos através do método sol-gel e depositados sobre substrato de silício contendo eletrodos de platina. Foi observado que o tipo de material de eletrodo influencia o transporte de carga através do filme fino¹⁵.

Hara e colaboradores¹⁶ verificaram a sensibilidade ao oxigênio de filmes finos SrTiO_3 , Cr:SrTiO_3 e Fe:SrTiO_3 , depositados por PLD. Os autores observaram que o composto SrTiO_3

apresenta sensibilidade ao O_2 , entretanto, sua aplicação é inviabilizada devido ao alto valor da resistência elétrica. Os compostos $Cr:SrTiO_3$ e $Fe:SrTiO_3$ também apresentaram sensibilidade ao O_2 sendo que o $Cr:SrTiO_3$ apresentou a melhor resposta¹⁶.

A criação de defeitos na estrutura do ST pode também ser obtida pela adição de impurezas substitucionais¹⁷. Este tipo de defeito é obtido pela substituição de um ou mais átomos da estrutura por um átomo diferente, levando a uma mudança na estrutura e conseqüentemente, nas propriedades do composto¹⁷.

A substituição de um cátion da estrutura do ST pode ser por uma impureza aceitadora ou doadora. No caso de impurezas aceitadoras, a solução sólida resultante apresenta propriedades de um semicondutor do tipo p . No caso de uma impureza doadora, a solução sólida resultante apresenta propriedades de um semicondutor do tipo n ¹⁷.

A adição de impurezas aceitadoras vem sendo estudada para o titanato de estrôncio¹⁹. No caso de substituição do íon Ti^{4+} , são usualmente utilizados como substituintes os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} . Se a substituição for feita no sítio do íon Sr^{2+} , são utilizados como substituintes os íons Na^{1+} e K^{1+} ⁸.

2.3 O composto $SrFe_xTi_{1-x}O_3$

A adição de ferro em substituição ao titânio no composto ST tem sido amplamente estudada devido principalmente a possibilidade de aplicação deste composto como sensor de gases¹⁸.

O composto $SrFe_xTi_{1-x}O_3$ (STF) forma solução sólida para todos os valores de x entre 0 e 1 quando da substituição do titânio pelo ferro⁸. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática da substituição do átomo de ferro pelo átomo de titânio na estrutura perovskita do composto ST⁸.

Figura 3 - Representação esquemática da estrutura perovskita do composto SrTiO_3 com um átomo de ferro no sítio do titânio⁸.

Para concentrações menores que 1at. %, o átomo de ferro é considerado apenas como impureza e a solução sólida segue a lei de Vegard. Entretanto, para concentrações maiores de ferro, este não pode ser considerado apenas como uma impureza e sim como parte constituinte da estrutura. Para altos valores de concentração de ferro, observa-se uma grande influência sobre a estrutura de bandas, causando uma variação significativa no valor da energia de *gap* (E_g) do composto ST não dopado¹⁸.

Avner e colaboradores observaram que a energia de *gap* (E_g) possui uma estreita relação com a quantidade de ferro presente no composto¹⁸. A partir de medidas de condutividade em função da temperatura e da pressão parcial de O_2 , observou-se a variação da energia de *gap* com a concentração de ferro a qual pode ser expressa como uma função quadrática da percentagem de ferro¹⁸. Neste mesmo trabalho, observaram também que a maior parte dos íons ferro do composto $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ possuem estado de oxidação 3+ e uma minoria com estado de oxidação 4+. Foi observado que os íons 3+ eram em sua grande maioria de coordenação 5 ao invés de possuírem coordenação 6 como ocorre para o Ti^{4+} , sugerindo que a introdução de ferro aumenta também o número de vacâncias de oxigênio (V_{O}). Com base nestas evidências, foi proposto que a desordem do oxigênio na célula cristalina pode ser tratada como uma desordem aniônica de Frenkel¹⁸. Através da técnica de

espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), Da Silva observou em compostos STF na forma de pó a predominância do estado de oxidação 3+ para os íons ferro⁸.

A síntese do $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ vem sendo realizada em grande parte através do método de reação de estado sólido⁹. Entretanto, na última década, houve um número expressivo de trabalhos detalhando a síntese deste composto por meio de rotas químicas tal como o método dos precursores poliméricos o qual mostrou ser mais eficiente na síntese de amostras apresentando a maior homogeneidade química e um menor tamanho de partículas⁸.

Silva estudou de forma detalhada a síntese do composto $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ através do método dos precursores poliméricos⁸. Em sua dissertação de mestrado, foi realizada a síntese e a caracterização do composto na forma de pó e na forma de filmes finos os quais foram produzidos através da técnica de *dip coating*⁸. Neste trabalho, Silva relata a obtenção da solução sólida $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) na forma de pó. Através das medidas de XAS, foi observada a diminuição da desordem estrutural com a temperatura de tratamento térmico como também a predominância de íons Fe^{3+} com uma pequena quantidade de íons Fe^{4+} ⁸. Os filmes finos $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ obtidos pela técnica *dip coating* apresentaram apenas uma fase com boa aderência ao substrato. Silva também observou que o aumento na quantidade de ferro levou a uma diminuição significativa na rugosidade superficial dos filmes⁸.

Diferentes trabalhos na literatura relatam a potencialidade dos compostos $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ como sensor de gás¹⁸⁻¹⁹.

Avner e colaboradores¹⁹ observaram que o composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ apresentou uma boa sensibilidade a O_2 . A composição com $x=0,35$, mostrou uma maior sensibilidade ao O_2 e a resistência apresenta uma pequena variação com a temperatura.

M. Mahesh Kumar et al¹² estudaram a sensibilidade dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e SrTiO_3 a O_2 e observaram que o tipo de substrato utilizado na deposição dos filmes modifica a sensibilidade do filme em relação ao gás O_2 ¹².

Kathy Sahner et al¹⁹ analisaram a aplicação do composto $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ na forma de filmes finos e espessos como sensor de hidrocarbonetos. Cobrindo o filme espesso com uma camada de zeolita, foi observado que o filme apresentava uma sensibilidade seletiva. Os autores também observaram que o tamanho médio das partículas exercia uma influência sobre a sensibilidade das amostras. Foi observado também que os filmes finos apresentaram uma maior sensibilidade devido ao menor tamanho de partícula¹⁹.

Materiais e Métodos

O objetivo do presente trabalho é a caracterização de filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) depositados sobre diferentes substratos e averiguação da sensibilidade destes ao gás ozônio. Os filmes finos foram depositados por EBD (*Deposição por Feixe de Elétrons*). O pó cristalino utilizado para a deposição foi obtido via o método dos precursores poliméricos. Neste capítulo apresentaremos os detalhes de cada método utilizado na síntese e na caracterização dos filmes finos e da amostra cristalina na forma de pó.

3.1 Síntese das amostras na forma de pó

3.1.1 Método dos Precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos derivado do método denominado de Pechini, foi desenvolvido primeiramente como uma rota de síntese alternativa de óxidos policatiônicos para o estudo de materiais cerâmicos^{8-9,30-32}. Desde então, tal método vem sendo empregado com êxito na síntese de uma larga gama de materiais óxidos^{8-9,30-32}. Esta rota de síntese possui basicamente dois processos fundamentais, o primeiro é baseado no aprisionamento dos cátions provenientes dos sais catiônicos pelo agente quelante, neste caso, o ácido cítrico. O segundo processo é a poliesterificação do excesso de ácido hidrocarboxílico com o glicol em uma solução levemente ácida^{8-9,26}.

Após o processo de polimerização, a solução é aquecida para formar uma resina polimérica amorfa com os cátions distribuídos aleatoriamente. Na etapa final, esta resina polimérica amorfa é aquecida iniciando o processo de pirólise dos compostos, ou seja, a quebra na cadeia polimérica onde os íons metálicos estão ligados. Neste processo de calcinação, os íons metálicos são oxidados para formarem a fase cristalina de interesse^{8-9,30-32}.

Na síntese do titanato de estrôncio utiliza-se como fonte de cátions o carbonato de estrôncio e o isopropóxido de titânio. A figura 4 apresenta uma versão esquemática da síntese do composto SrTiO_3 .

Figura 4 - Diagrama esquemático da síntese do composto SrTiO_3 ⁸.

Este método de síntese é bem versátil e produz bons resultados e uma de suas maiores vantagens, está relacionada à homogeneidade na composição química e no tamanho de partículas do óxido policatiônico obtido ^{8-9,30-32}. Entretanto, o processo de calcinação o qual é parte essencial para a eliminação do material orgânico provoca uma intensa aglomeração das partículas ^{8-9,30-32}.

A utilização desta rota de síntese na obtenção do composto ST com alto grau de pureza requer uma pequena modificação ⁸. Usualmente, a síntese do composto ST através desta metodologia apresenta duas fases cristalinas, a fase ST que ocorre em maior quantidade e a fase SrCO_3 em menor quantidade ⁸. Silva obteve melhores resultados na síntese dos compostos ST e STF através da mudança no processamento da amostra ⁸. Nesta nova rota de

síntese, inicialmente são preparados os poliésteres dos cátions e em seguida, estes são misturados e aquecidos para a formação da resina polimérica precursora ST⁸.

3.1.2 Síntese das resinas precursoras

As resinas precursoras utilizadas no método dos precursores poliméricos na síntese dos compostos SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) foram obtidas utilizando os materiais comerciais apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na síntese dos compostos SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Reagente	Fórmula Química	Pureza(%)	Fabricante
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97,0	Alfa Aesar
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	99,9	Merck
Nitrato de Ferro III	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,0	Sigma
Ácido Cítrico Anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Synth
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5	Synth

De forma a diminuir o tempo desprendido na síntese das resinas precursoras, o composto citrato de titânio, cujo tempo de síntese e homogeneização é relativamente alto, foi preparado e caracterizado anteriormente a realização de todas as sínteses.

3.1.3 Preparação do citrato de titânio

A preparação do citrato de titânio foi realizada da seguinte forma: inicialmente, foi pesado o ácido cítrico (AC) respeitando a razão molar de (4:1) em relação ao isopropóxido de

titânio. Em seguida, esta mistura foi dissolvida em um béquer com a utilização de água destilada como solvente. A solução foi mantida sob constante agitação e sua temperatura elevada à 100°C. A pesagem do isopropóxido de titânio foi feita apenas quando a solução AC+H₂O havia atingido a temperatura de 100°C. Tal procedimento na pesagem é devido ao fato do isopropóxido de titânio ser instável quando exposto a atmosfera ambiente sendo assim logo após a pesagem, adicionado à solução.

A solução final foi mantida sobre agitação constante a 100°C por 12h para sua homogeneização. Em seguida, a temperatura foi elevada a 130°C para a eliminação de água da solução, resultando em uma solução levemente amarela.

Após a síntese, o citrato de titânio foi armazenado em frascos inertes e opacos e na etapa anterior de cada síntese, foi realizada a gravimetria do citrato de titânio. Neste processo, uma determinada quantidade de citrato de titânio é pesado e adicionado em dois cadinhos de platina. Em seguida, estes são submetidos a um tratamento térmico à 800°C por 2 horas com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/minuto. O resíduo obtido após o tratamento térmico foi pesado, macerado e submetido à análise por difração de raios-X para a confirmação da formação da fase cristalina rutila (TiO₂). A razão entre a massa de TiO₂ obtida após a calcinação na gravimetria e a massa de citrato de titânio colocado nos cadinhos de platina ($m_{TiO_2}/m_{citrato\ de\ titânio}$) nos fornece a informação da quantidade de titânio presente em uma determinada quantidade de citrato de titânio. Esta etapa de caracterização do citrato de titânio é de suma importância uma vez que a quantidade obtida é utilizada nos cálculos estequiométricos posteriores.

3.1.4 Síntese do Composto SrTiO₃

A figura 5 apresenta o fluxograma da síntese do composto SrTiO₃ apresentando os passos seguidos na síntese através do método dos precursores poliméricos.

Figura 5 - Fluxograma experimental da síntese do composto SrTiO_3 .

Nesta etapa da síntese, dois processos ocorrem simultaneamente, a formação do poliéster de titânio e a síntese do citrato de estrôncio e a subsequente poliesterificação. A poliesterificação do citrato de titânio foi realizada da seguinte forma: o citrato de titânio foi pesado e colocado em um béquer e sua temperatura foi elevada para 90°C e mantida sob constante agitação. Após atingir a temperatura de 90°C , foi adicionado etilenoglicol (EG) ao citrato de titânio de forma a promover a poliesterificação. A quantidade de EG utilizada segue a proporção mássica entre o AC e EG de 60:40.

Na síntese do citrato de estrôncio e sua poliesterificação, inicialmente, foi pesada a quantidade necessária de AC para a síntese do citrato de estrôncio seguindo a relação molar

entre AC e o número de cátions de 4AC:1Sr. Em seguida, esta mistura foi dissolvida em água destilada em um béquer sendo mantida em agitação constante, sendo sua temperatura elevada até 90°C após a dissolução. Ao atingir a temperatura de 90°C, a quantidade necessária de SrCO_3 foi adicionada gradual e lentamente afim de que ocorresse sua completa dissolução. Após a completa dissolução do SrCO_3 e sequente formação do citrato de estrôncio, foi adicionado a quantidade necessária de EG para a promoção da poliesterificação seguindo a relação mássica entre o AC e o EG de 60:40. Em seguida, os poliésteres de titânio e estrôncio foram misturados em um mesmo recipiente e mantida sob constante agitação enquanto que sua temperatura foi elevada a 130°C para promover a poliesterificação e a perda de água.

Finalmente, a solução foi submetida a um tratamento térmico à 300°C por 8 horas em um forno resistivo ocorrendo a formação de uma resina porosa denominada "puff", a qual foi macerada para obtenção de uma amostra na forma de pó. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à 750°C por 1 hora.

3.1.5 Síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$)

A figura 6 apresenta o fluxograma do procedimento experimental da síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$).

Figura 6 - Fluxograma do procedimento experimental da síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$).

A síntese do $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) segue basicamente o mesmo procedimento da síntese do composto SrTiO_3 diferindo apenas pela adição de um segundo poliéster, o poliéster de ferro que foi sintetizado no mesmo recipiente do poliéster de estrôncio. Novamente, esta parte da síntese se divide em duas partes que ocorrem simultaneamente. A poliesterificação do citrato de titânio seguiu o procedimento semelhante ao da síntese do composto ST.

Na síntese dos citratos de ferro e estrôncio e o processo de poliesterificação, inicialmente, é pesada a quantidade necessária de AC para a síntese do citrato de estrôncio e ferro seguindo a relação molar entre AC e o número de cátions de 4:1. Em seguida, a solução

obtida foi dissolvida em água destilada em um béquer sendo mantida sob constante agitação, e após a dissolução, sua temperatura foi elevada para 90°C. Ao atingir a temperatura de 90°C, a quantidade necessária de SrCO_3 foi adicionada gradual e lentamente para a completa até sua completa dissolução. Após a completa dissolução do SrCO_3 , é adicionado a quantidade necessária de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para a formação do citrato de ferro. A solução que era praticamente transparente adquire uma coloração amarelada devido à presença do ferro. Após a homogeneização da solução, é adicionada a quantidade necessária de EG para a promoção da poliestерificação seguindo a relação mássica entre o AC e EG de 60:40.

Em seguida os poliésteres de titânio, estrôncio e ferro são misturados em um mesmo recipiente e a solução é mantida em constante agitação enquanto que sua temperatura foi elevada a 130°C para promover a poliestерificação e a perda de água. Em seguida, a solução recebeu um tratamento térmico à 300°C por 8 horas em um forno resistivo. Devido ao tratamento térmico ocorreu a formação do "puff" a qual foi macerado para obtenção da amostra na forma de pó que foi posteriormente submetida a um tratamento térmico à 750°C por 1 hora.

3.2 Síntese das amostras na forma de filmes finos

Na literatura os filmes finos de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,15$) foram depositados em sua grande maioria através da utilização de métodos químicos como *spin coating* e *dip coating*, ou através de métodos físicos como PLD (*pulsed laser deposition*) e *sputtering*^{9, 14, 16,22-26}.

Um dos métodos de deposição mais conhecidos e utilizados na síntese de filmes finos é o *deposição por feixe de elétrons* (EBD)³³. Este método de deposição é um método físico que utiliza um feixe de elétrons para aquecer e evaporar o material de interesse e deposita-lo sobre um determinado tipo de substrato³³.

As figuras 7 (a) e (b) apresentam imagens da evaporadora baseada na técnica de EBD utilizada na deposição dos filmes finos. A figura 7^a amostra os painéis de controle da evaporadora Balzer modelo BAK600 utilizada na deposição dos filmes enquanto que a figura 7(b) apresenta os detalhes internos da câmara da evaporadora.

Figura 7 - Detalhes da evaporadora utilizada na deposição dos filmes: (a) painéis de controle (b) imagem interna da câmara de deposição.

O painel localizado no lado direito da imagem da figura 7 (a) mostra os controles dos principais parâmetros da deposição, o controle do vácuo, temperatura de substrato, espessura dos filmes, intensidade do feixe de elétrons e voltagem aplicada no cado. Para o controle do

vácuo é utilizado um medidor de pressão que fornece o valor do vácuo e da pressão parcial de O_2 dentro da câmara de deposição. A temperatura do substrato é medida com a utilização de um termopar enquanto a espessura do filme fino é controlada através de uma balança de quartzo com resolução de $\pm 5\text{nm}$.

A figura 7 (b) mostra os detalhes internos da câmara da evaporadora. Nesta imagem, pode ser observado os principais componentes da evaporadora como o porta amostra, a calota onde são fixados os substratos e a balança de quartzo. No porta amostra é posicionado o cadinho que conterá o material a ser evaporado. A calota é o local onde são colocados os substratos para a deposição dos filmes finos e sua geometria é projetada de forma que durante a deposição, todos os filmes possuam a mesma espessura. Esta calota é mantida sobre um movimento de rotação constante em torno de seu eixo de simetria com frequência de 23rpm. Tal movimento é necessário para obter homogeneidade espacial na espessura dos filmes finos. No centro da calota está posicionada a balança de quartzo utilizada para a aferição da espessura dos filmes.

Os filmes finos de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) foram obtidos utilizando um alvo na forma de pastilhas obtidas a partir do pó cristalino obtido através do método dos precursores poliméricos tratado a 750°C por 1 hora. Inicialmente, uma determinada quantidade da amostra na forma de pó submetida ao tratamento térmico foi pesada e prensada para formar a pastilha utilizada como alvo na deposição. O processo de prensagem foi realizado em uma prensa uniaxial da Schuler a $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ durante 1 minuto. Foi utilizado ácido oleico para lubrificar o pastilhador sendo necessário um tratamento térmico após o pastilhamento para eliminar o material orgânico presente. As pastilhas foram tratadas termicamente a 600°C por duas horas com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Após o tratamento térmico, as pastilhas de cada composição foram utilizadas como alvo na deposição por DFE.

Os filmes foram depositados sobre três tipo de substratos, quartzo amorfo, silício orientado na direção (400) e silício orientado com eletrodos de platina. Os filmes foram depositados em duplicatas a fim de comparar o efeito do tratamento térmico a 500°C por 4 horas sobre as propriedades dos filmes. Para cada composição, foram depositados filmes com 70 e 250 nm de espessura.

3.3 Técnicas de caracterização

A seguir são apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização das amostras na forma de pó obtidas através do métodos dos precursores poliméricos e na caracterização das amostras na forma de filmes finos depositados por DFE.

3.3.1 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica de caracterização térmica através da qual mede a variação da massa de um determinado material ao longo de uma faixa de temperatura³⁴. Neste tipo de análise existem algumas condições podem ser variadas dependendo do intuito da análise, como por exemplo, a atmosfera, o fluxo de gás e a taxa de aquecimento³⁴. A partir das curvas de TG é possível obter informações sobre o início e término de processos térmicos como a oxidação e combustão de materiais orgânicos³⁴. Para uma análise mais detalhada, faz-se necessário a análise da derivada da curvas termogravimétricas (DTG)³⁴. No gráfico de DTG, os vales presentes correspondem a um determinado processo térmico enquanto a área de cada vale fornece a valor percentual exato da variação de massa no processo térmico correspondente ao vale³⁴⁻³⁵.

A análise térmica diferencial mede a diferença de temperatura entre o material de interesse e um material utilizado como referencia. Assim, as diferenças de temperatura fornecem informações sobre os tipos de eventos térmicos que ocorreram podendo ser exotérmicos ou endotérmicos³⁴. As análises térmicas utilizadas para caracterizar as amostras na forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos foram realizadas simultaneamente em um equipamento Netzsch STA 409c em uma faixa de temperatura de

25°C a 800°C com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/minuto e atmosfera de ar sintético (fluxo de 30 mL/minuto).

3.3.2 Difração de raio x (DRX)

Usualmente a difração de raios X é utilizada na caracterização de materiais cristalinos, os quais podem estar na forma de bulk, pó ou filme³⁶. A interação entre os feixes difratados em diferentes planos, separados por uma dada distância d , pode ser construtiva ou destrutiva³⁶. A condição para que a interferência entre os dois raios X difratados seja construtiva é dada pela lei de Bragg³⁶:

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

onde n um número inteiro qualquer, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar, e θ o ângulo de incidência do feixe de raios x e o plano cristalográfico.

No caso da cela cúbica d_{hkl} , onde o parâmetro de rede (a) tem o mesmo valor para todos os eixos, e os ângulos da célula unitária são todos de 90° , a distância interplanar é dada pela seguinte relação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

onde h , k , l correspondem aos índices de Miller da célula cúbica³⁶. A partir da combinação das equações (1) e (2) obtém uma expressão da qual é possível determinar o parâmetro de rede de uma determinada fase cristalina a partir do difratograma de raios X³⁶:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sin \theta} \quad (3)$$

onde os valores de h, k, l e θ são aqueles correspondentes ao pico de difração analisado no difratograma³⁶.

A intensidade dos picos de difração de raios X depende essencialmente do tamanho dos cristalitos presentes no material cristalino³⁶. Scherrer estudou a relação entre o tamanho médio dos cristalitos (t_{hkl}) e a intensidade dos picos de difração e verificou a existência de uma relação entre o valor médio do tamanho dos cristalitos e a largura de meia altura (β) de um determinado pico³⁶:

$$t_{hkl} = \frac{0,95\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, e θ é ângulo do pico de difração a ser analisado³⁶. De modo a retirar, do pico de difração, a contribuição do alargamento instrumental β é utilizada a correção de Warren (5)³⁶.

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 + B^2 \quad (5)$$

onde β_{obs} é largura de meia altura observado no difratograma da amostra a ser analisada e B a largura de uma amostra padrão³⁶.

Esta técnica foi utilizada para a caracterização das fases cristalina presentes nos filmes finos e amostras na forma de pó. O equipamento utilizado foi um Rigaku, Ultima IV. Os difratogramas de raios X foram obtidos no modo $\theta/2\theta$ variando de 20 a 80° com taxa de 2°/minuto. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente

3.3.3 Espectroscopia UV-VIS

Os filmes depositados sobre quartzo amorfo foram caracterizados através da técnica de espectroscopia UV-VIS a qual foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo UV-1800 no modo transmitância variando de 1100 a 200nm com o passo de 1nm. A análise de um espectro UV-VIS nos permite obter o valor da energia de gap do material analisado. A teoria

da interação entre a radiação e a matéria mostra que o valor da transmitância para um determinado material é dada pela expressão^{7,14}:

$$T = Ae^{-\alpha d} \quad (6)$$

onde T é o valor da transmitância, A é uma constante de proporcionalidade, α é o coeficiente de absorção ótica, o qual depende do comprimento de onda, e d a espessura do filme.

Segundo a teoria de Urbach, em uma determinada região do espectro UV-VIS, o valor do coeficiente de absorção ótica possui uma relação definida com o valor da energia de gap podendo ser expressa pela expressão^{7,14}:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

onde h é a constante de Plank, ν é a frequência da onda incidente, E_g é o valor da energia de gap e α o valor do coeficiente de absorção. A expressão (7) mostra plotando um gráfico entre $(\alpha h\nu)^2$ e $h\nu$ observa-se uma região linear. A figura 8 apresenta um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ e a reta obtida a partir da regressão linear através da qual é possível obter o valor da energia de gap do material. Este método é comumente utilizado na obtenção da energia de gap de diferentes materiais^{7,14}.

Figura 8 - Gráfico demonstrativo da obtenção do valor da energia de gap a partir da curva do espectro de transmissão ótica do material.

3.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de Força Atômica (AFM) vem sendo amplamente utilizada para caracterizar a morfologia das superfícies de materiais, principalmente na forma de filmes finos³⁷. Esta técnica permite a reconstrução tridimensional de superfícies que apresentam um baixo valor de rugosidade, da ordem de décimos de nanômetros até a faixa de micrometros³⁷.

O princípio de operação desta técnica baseia-se na varredura bidimensional da superfície de um determinado sólido por uma ponta de prova controlando-se a distância entre a ponta de prova e a superfície do material³⁷.

A análise das imagens geradas por esta técnica permite obter diversas propriedades da superfície do material analisada, como a rugosidade quadrática média (R_{rms})³⁷. A rugosidade

média quadrática fornece um valor de referência que mostra de maneira simplificada como a altura da superfície foi alterada após sofrer a deposição das partículas³⁷. Entretanto, este valor é apenas uma média e é utilizado apenas como indicativo da topologia da superfície³⁷. O equipamento utilizado para a obtenção das imagens de AFM foi o Multimode Nanoscope 3A da Digital Instruments.

3.3.5 Medidas elétricas dos filmes na presença do gás ozônio (O_3)

As medidas elétricas dos filmes finos na presença de diferentes quantidades do gás ozônio (O_3) foram realizadas em filmes finos depositados sobre substratos de silício com eletrodos de platina. Neste tipo de experimento, é medida a resistência elétrica do filme fino em função do tempo em uma determinada temperatura quando o filme é exposto ao gás ozônio¹⁻⁴.

O ozônio é produzido in loco no momento da realização das medidas de sensibilidade³⁸. A figura 9 ilustra como o ozônio é produzido.

Figura 9 - Diagrama ilustrativo da produção de gás ozônio³⁵.

O ar seco é escoado pelo tubo de quartzo e quando este é exposto a radiação ultravioleta, ocorre a formação de O_3 a partir do gás oxigênio contido no gás vetor³⁸. O controle da abertura da lâmpada UV controla a quantidade de ozônio que é produzida e que será utilizada na medida de sensibilidade. A mistura de gases é conduzida até a câmara de medição conforme mostra a figura 10³⁸. Na imagem podemos observar a presença do tubo que conduz a mistura de gases até o local onde o filme fino está sobre um porta amostra que pode ser aquecido. A temperatura onde se encontra a amostra é controlada por um termopar.

Figura 10 - Detalhes da câmara onde foram realizadas as medidas de sensibilidade dos filmes ao gás ozônio³⁵.

As medidas de sensibilidade foram realizadas em Marseille (França) no *Institut Materiaux Microélectronique Nanoscience* de Provence. Antes do início das medidas de sensibilidade ao gás ozônio, foi realizada uma calibração da lâmpada de ozônio através de um sistema de calibração disponível no laboratório. Na realização das medidas, foi variada a temperatura a qual o filme foi submetido e a quantidade de ozônio ao qual este foi exposto. O fluxo de gás utilizado na realização de todas as medidas foi de 0,25 l/minuto.

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos seguindo a seguinte ordem: resultados referentes à síntese da amostra na forma de pó e em seguida, resultados referentes a amostra na forma de filmes finos.

4.1 Amostras na forma de pó

4.1.1 Análise térmica

As amostras na forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos foram submetidas à análise termogravimétrica e térmica diferencial. A Figura 11 apresenta as curvas de TG das amostras contendo diferentes quantidades de ferro.

Figura 11 - Curvas de TG das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) na forma de pó.

Através da análise das curvas apresentadas na Figura 11 é possível observar que a partir de uma determinada temperatura, denominada de T_f , não é mais observada uma perda significativa de massa da amostra indicando que quase todo material orgânico presente na amostra foi eliminado. A Tabela 3 apresenta os valores de T_f e o percentual de perda de massa total ocorrida no processo.

Tabela 3 - Dados de perda de massa e valor de T_f das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) na forma de pó.

Percentagem de Fe(%)	Perda de massa total (%)	T_f (°C)
0,0	42	675
2,5	39	660
5,0	35	651
7,5	35	654
10,0	37	634
15,0	23	628

Pode se observar a partir dos dados da Tabela 3 que com o aumento da quantidade de ferro, ocorre uma diminuição do valor de T_f bem como no valor da percentagem de massa que foi perdida no processo. Um comportamento similar causado pela adição de ferro sobre os valores de T_f e da perda percentual de massa foi observado por Silva⁸.

É possível também observar que a inclinação da curva muda para algumas faixas de temperatura. Tal mudança na inclinação da curva indica a ocorrência de eventos térmicos diferentes como eliminação de água, oxidação e cristalização^{8,31-32,34-35}. Para estabelecer o início e término de cada evento térmico é necessário realizar a análise da derivada das curvas de TG. A Figura 12 apresenta o gráfico da derivada da análise termogravimétrica para as amostras com diferentes quantidades de ferro.

Figura 12 - Derivadas das curvas de TG das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) na forma de pó.

A análise das curvas apresentadas na Figura 12 foi realizada pela deconvolução dos picos presentes, determinando assim o início e término de cada evento térmico. A área correspondente de cada pico fornece a quantidade de massa que foi perdida no processo. A Tabela 4 apresenta os valores das faixas de temperaturas dos eventos térmicos presentes e a perda percentual de massa envolvida em cada etapa.

Os eventos térmicos foram associados de acordo com os estudos realizados por Leite et al e Silva e são apresentados na Tabela 4^{8,30,31}. Podemos observar que a maior perda de massa ocorre na faixa de temperatura entre 450 e 675°C, quando ocorre a formação da fase cristalina.

Tabela 4 - Perda percentual de massa em cada evento térmico para amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) obtidas a partir da Figura 12.

x	Perda de água (%)	Decomposição/oxidação (%)	Decomposição de CO_2/ formação de fase (%)	Perda de massa total (%)
	25-250°C	250-450°C	450-675°C	25°C-T_f
0,000	6	3	34	42
0,025	5	3	32	39
0,050	4	2	29	35
0,075	3	2	30	35
0,100	6	3	28	37
0,150	2	2	20	23

A Figura 13 apresenta as curvas da análise térmica diferencial (ATD) realizadas simultaneamente as medidas termogravimétricas. As curvas de ATD evidenciam a presença de três picos exotérmicos em cada composição que foram relacionados com a decomposição de CO_2 e a formação da fase cristalina. Segundo Silva, o pico que está posicionado entre 450 e 550°C refere-se ao início do processo de cristalização⁸.

As curvas das amostras com $x=0,10$ e $0,15$ possuem um formato diferente se comparadas às curvas com outras composições. Isto se deve a mudança na intensidade relativa entre os três picos exotérmicos evidenciando que o aumento na quantidade de ferro influencia fortemente o processo de cristalização. Além disso, a posição do pico central de cristalização é deslocado com o aumento na concentração de ferro.

Figura 13 - Curvas de análise Térmica diferencial das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) na forma de pó.

A Figura 14 apresenta o gráfico da posição do pico central em função da quantidade de ferro.

Figura 14 - Posição do pico central de cristalização observado nas curvas de ATD das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em função da quantidade de ferro.

Segundo Silva, o comportamento de T_f e da redução da perda de massa provavelmente está relacionado a mudanças no processo de polimerização ou pirólise, os quais podem ter sido afetados pela incorporação dos cátions de Fe na cadeia polimérica⁸. Com base nestes resultados, Silva observou que o ferro exerce um papel importante como agente catalisador promovendo uma rápida decomposição das espécies orgânicas em temperaturas menores⁸.

4.1.2 Caracterização estrutural

As amostras na forma de pó após serem obtidas foram submetidas a um tratamento térmico a 750°C por uma hora para uma total eliminação de material orgânico e um completo processo de cristalização. Este procedimento foi realizado duas vezes com a finalidade de

assegurar a completa eliminação do material orgânico. Foi utilizado um cadinho de alumina para realizar o tratamento térmico e um forno resistivo EDG. A taxa de aquecimento/resfriamento aplicada nos processos foi de 10°C/minuto.

As amostras após o processo de cristalização foram submetidas a análise por difração de raios X (DRX) para a determinação da fase cristalina. A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios X das amostras cristalinas em função da quantidade de ferro.

Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) tratadas a 750°C por uma hora.

O difratograma de raios X da amostra sem adição de ferro foi indexado a estrutura da cristalina SrTiO_3 (JCPDS 35-0734). As amostras contendo diferentes quantidades de ferro foram indexadas a uma solução sólida baseada na estrutura da fase cristalina SrTiO_3 . Amostras contendo uma maior quantidade de ferro também apresentaram picos de difração de baixa intensidade referentes à fase cristalina SrCO_3 (JCPDS - 05-0418). Entretanto, Silva em sua dissertação de mestrado analisou os espectros de infravermelho de amostra de STO contendo ferro e observou a presença da fase carbonato em todas as amostras⁸. A presença desta quantidade residual de SrCO_3 está certamente vinculada ao processo de síntese⁸.

A partir dos difratogramas de raios X da Figura 15, foram calculados os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito através das equações (1) e (4). Os cálculos foram realizados utilizando todos os picos de difração presentes no difratograma sendo que o valor final apresentado corresponde ao valor médio. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos.

Tabela 5 - Valor do parâmetro de rede e valor médio do tamanho de cristalito calculados a partir dos difratogramas de raios X das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) tratadas a 750°C por uma hora.

Percentagem de Fe(%)	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm)
0,0	$3,892 \pm 0,004$	20 ± 2
2,5	$3,892 \pm 0,004$	24 ± 3
5,0	$3,894 \pm 0,004$	27 ± 4
7,5	$3,894 \pm 0,004$	27 ± 4
10,0	$3,888 \pm 0,006$	23 ± 3
15,0	$3,893 \pm 0,003$	24 ± 4

A Figura 16 apresenta para uma melhor visualização os dados referentes ao parâmetro de rede e ao tamanho de cristalito em função da concentração de ferro.

Figura 16 - Valores dos parâmetros de rede e tamanhos de cristalito das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$).

Considerando a barra de erro, em ambos os casos, observa-se que no intervalo de composição avaliada, o aumento da quantidade de ferro não leva a um aumento significativo no parâmetro de rede e no tamanho do cristalito das amostras.

4.2- Amostras na forma de filmes finos

A fim de comparar a influencia do tipo de substrato nas propriedades da amostras, filmes finos de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) foram depositados sobre diferentes tipos de substratos.

Todos os filmes foram depositados em duplicata a fim de poder comparar o efeito gerado pelo tratamento térmico da amostra em relação a amostra não tratada. Com o intuito de analisar o efeito da espessura nas propriedades dos filmes, foram depositados filmes com espessura de 70 e de 250 nm. O tratamento térmico ao qual uma parte dos filmes foi submetido foi realizado a 500°C por 4 horas em um forno resistivo em atmosfera ambiente. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 10°C por minuto. Esta temperatura foi escolhida pelo fato de que acima desta temperatura ocorre uma deterioração dos eletrodos de platina.

4.2.1- Filmes finos depositados sobre quartzo amorfo

-Análise estrutural

A figura 17 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) com 250nm de espessura e depositados sobre quartzo amorfo

Figura 17 - Difrátogramas de raio x dos filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) depositados sobre quartzo amorfo com 250nm de espessura: (a) sem tratamento térmico e (b) tratados a 500°C por 4h.

Os difratogramas de raios X apresentados na figura 17 (a) não apresentam picos de difração relacionados à fase STO mostrando que os filmes após a deposição encontram-se no estado amorfo. O pico largo localizado entre 20° e 30° está relacionado ao substrato que é amorfo. A figura 17 (b) mostra que o tratamento térmico a 500 °C por quatro horas levou a cristalização dos filmes. Os picos de difração observados na figura 17 (b) foram indexados aos planos (110), (111), (200) e (211). Um comportamento similar foi observado em diversos

trabalhos na literatura onde os autores investigaram a influencia do tratamento térmico no grau de cristalinidade de filmes ST depositados por *dip coating* sobre substratos de quartzo amorfo^{7,23-24,26,42}.

A figura 18 apresenta os espectros UV-VIS dos filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) com 250nm de espessura depositados sobre quartzo amorfo. A figura 18 (a) apresenta os espectros UV-VIS dos filmes que não receberam tratamento térmico após a deposição enquanto a figura 18 (b) apresenta os espectros referentes aos filmes submetidos ao tratamento térmico.

Figura 18 - Espectros UV-VIS dos filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) com 250nm de espessura:(a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico.

Os espectros presentes na figura 18 (a) e (b) apresentam franjas características de filmes finos. É possível observar que após o tratamento térmico, ocorre a diminuição na quantidade de franjas das curvas UV-VIS. Isto se deve ao fato da possível mudança na superfície do filme devido ao tratamento térmico. Além disso, a incorporação de ferro no sistema levou a uma diminuição na intensidade transmitância bem como ao deslocamento no valor do comprimento de onda de corte.

A partir destes espectros, os valores da energia de gap (E_g) foram calculados utilizando o método apresentado no item 3.3.3. A Tabela 6 apresenta os valores de energia de gap calculados a partir dos espectros apresentados na figura 18.

É possível observar uma diminuição no valor da energia de gap após os filmes serem submetidos ao tratamento térmico indicando que este comportamento estaria relacionado com o aumento da cristalinidade dos filmes finos. Um comportamento similar foi observado por Bao et al no estudo de filmes STO depositados por *dip coating*⁷. Segundo os autores, este comportamento pode estar relacionado a um efeito quântico devido às dimensões dos tamanhos de cristalitos⁷. Outra provável causa para este comportamento seria a presença de fases secundárias tais como SrCO_3 ⁷.

Tabela 6 - Valores de E_g dos filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) com 250nm de espessura como obtidos e submetidos ao tratamento térmico.

x	$E_g(\text{eV})$	
	Filmes sem tratamento térmico	Filmes submetidos ao tratamento térmico
0,000	4,7	4,1
0,025	4,5	4,0
0,050	4,5	3,9
0,075	4,5	3,8
0,100	4,1	3,6
0,150	3,8	3,5

Os valores de energia de gap apresentados na tabela 6 são relativamente altos em comparação com os valores apresentados na literatura os quais são de 3,40 eV para filmes depositados por *dip coating* e 3,50 eV para filmes depositados por PLD^{18,39}. O valor de E_g calculado para o filme ST com 250nm tratado a 500°C por 4 horas é de 4,10 eV. O valor encontrado é superior ao valor de energia de gap do STO na forma de bulk e de filmes de mesma composição e espessura depositados pelas técnicas de *dip coating* e PLD e tratados termicamente a 700 °C^{18,39}. Essa diferença poderia estar relacionada ao baixo grau de cristalinidade de nossos filmes.

Na tabela 6 é possível também observar que o valor de E_g diminui com o aumento na quantidade de ferro. Um efeito similar foi observado por Avner e colaboradores que foi explicado devido ao fato do ferro participar diretamente na estrutura de banda do composto levando assim ao deslocamento no nível de Fermi¹⁸.

- Análise da microestrutura superficial

Os filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) com 250 nm de espessura foram caracterizados através da técnica de microscopia de força atômica (AFM) com o objetivo de verificar a mudança ocorrida em sua superfície em função do tratamento térmico. A figura 19 apresenta as imagens de AFM dos filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) com 250nm de espessura antes e após serem submetidos ao tratamento térmico a 500°C por 4 horas.

Continua

Continuação

Figura 19 - Imagens de AFM dos filmes com 250 nm. Como obtida: (a) $x=0,0$; (c) $x=0,025$; (e) $x=0,050$; (g) $x=0,075$; (i) $x=0,100$ e (k) $x=0,150$. Após tratamento térmico a $500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, (b) $x=0,0$; (d) $x=0,025$; (f) $x=0,050$; (h) $x=0,075$; (j) $x=0,100$; (k) $x=0,150$; (l) $x=0,150$.

As imagens da figura 19 indicam que ocorreu uma mudança significativa na rugosidade e nas partículas da superfície dos filmes finos após o tratamento térmico. A tabela 7 apresenta os dados da rugosidade quadrática média obtida a partir das imagens da figura 19.

Tabela 7 - Valores de rugosidade quadrática média calculada para os filmes com 250nm de espessura.

x	$R_{rms}(nm)$	
	Sem tratamento térmico	Com tratamento térmico a 500°C/4h
0,000	1,2	4,6
0,025	0,8	5,2
0,050	0,7	2,8
0,075	0,9	8,9
0,100	0,8	2,0
0,150	0,9	7,0

Os dados da tabela 7 mostram uma grande diferença entre os valores da rugosidade das superfícies dos filmes finos que receberam tratamento térmico e dos que não receberam. Esta mudança na rugosidade também é evidenciada pela diminuição na quantidade de franjas nos espectros UV-VIS apresentados na figura 18. Este aumento de rugosidade está de fato relacionado à cristalização que ocorre na superfície dos filmes que de acordo com as imagens de AFM, aumenta com a quantidade de ferro.

Kim e colaboradores estudaram as propriedades da superfície de filmes STF depositados em substratos de Si através da técnica de PLD⁴⁰. As medidas de AFM após a deposição os filmes que foram tratados termicamente para promover sua cristalização mostraram um aumento do grau de cristalização com o aumento na quantidade de ferro⁴⁰. A análise das imagens dos filmes após o tratamento térmico na figura 19 mostra que o aumento na quantidade de ferro leva ao aumento no grau de cristalização, em bom acordo com dados da literatura⁴⁰.

Desta forma, podemos afirmar que o tratamento térmico ao qual parte dos filmes finos foi submetida promoveu sua cristalização a qual foi evidenciada pelos difratogramas de raios X da figura 17, pela variação no valor da energia de gap da Tabela 6 e pela mudança na rugosidade da superfície dos filmes finos na Tabela 7.

- Influencia da espessura nas propriedades dos filmes

Bao et al mostraram em seu trabalho a influencia da espessura no valor da energia de gap dos filmes ST depositados por *dip coating*⁷. A fim de verificar as mudanças nas propriedades dos filmes com diferentes espessuras, os filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,150$) com 70 nm de espessura foram submetidos a analise pela espectroscopia UV-VIS e microscopia de força atômica.

A figura 20 apresenta os espectros UV-VIS dos filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,150$) com 70 nm de espessura depositados sobre quartzo amorfo. A figura 20 (a) apresenta os espectros UV-VIS dos filmes que não receberam tratamento térmico após a deposição enquanto a figura 20 (b) apresenta o gráfico dos filmes que receberam tratamento térmico.

Figura 20 - Espectros UV-VIS dos filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$) com 70 nm de espessura: (a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico.

A partir dos dados das transmitâncias da Figura 20 foram calculadas as energias de gap para os filmes $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,150$) com 70nm de espessura. A Tabela 8 apresenta os valores de E_g calculados. Observa-se também nas curvas apresentadas na Figura 20 que os filmes de 70 nm de espessura não apresentam as franjas de interferência como no caso dos filmes mais espessos.

Tabela 8 - Valores de E_g calculados para filmes os $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,150$) com 70nm de espessura e sem e com tratamento térmico.

x	E_g (eV)	
	Filmes sem tratamento térmico	Filmes após tratamento térmico
0,025	4,3	4,1
0,050	4,3	4,1
0,075	4,1	3,9
0,100	3,9	3,7
0,150	3,8	3,6

Comparando os dados das Tabelas 6 e 8 é possível observar que o valor da energia de gap ótico dos filmes com 70nm é superior do que os valores encontrados nos filmes finos com 250 nm. A Figura 21 apresenta um gráfico mostrando a energia de gap para filmes com 70 e 250 nm em função da quantidade de ferro.

Figura 21 - Gráfico comparativo entre os valores de E_g dos filmes com 70 e 250 nm de espessura tratados termicamente a 500°C por 4h em função da quantidade de ferro.

Um efeito similar foi observado por Bao e colaboradores em filmes ST^7 . Segundo Bao, a energia de gap aumenta com a diminuição da espessura pois os filmes de menor espessura possuem uma maior quantidade de fase amorfa que os filmes com maior espessura, ou seja, a sua cristalinidade é menor⁷.

Imagens de AFM foram realizadas de forma a analisar a morfologia da superfície dos filmes $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,150$) com 70 nm de espessura com a finalidade de comparar o comportamento da microestrutura em função do tratamento térmico. A Figura 22 apresenta as imagens de AFM dos filmes com 70nm de espessura. Apresentamos apenas as imagens para algumas composições uma vez que o mesmo padrão de microestrutura é observado em todas as outras amostras.

Figura 22 - Imagens de AFM dos filmes com 70nm : (a) $x=0,025$ sem tratamento térmico, (b) $x=0,025$ com tratamento térmico a $500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, (c) $x=0,050$ sem tratamento térmico, (d) $x=0,050$ com tratamento térmico a $500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, (e) $x=0,075$ sem tratamento térmico, (f) $x=0,075$ com tratamento térmico a $500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, (g) $x=0,100$ sem tratamento térmico, (h) $x=0,100$ com tratamento térmico a $500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$, (i) $x=0,150$ sem tratamento térmico e (j) $x=0,150$ com tratamento térmico a $500^{\circ}\text{C}/4\text{h}$.

As imagens da Figura 22 apresentam o mesmo comportamento que as imagens da Figura 19, sendo que as superfícies dos filmes sem tratamento térmico apresentam-se menos rugosas que as superfícies dos filmes que receberam o tratamento térmico.

A partir das imagens da Figura 22 e utilizando o software de análise de imagens fornecido pelo fabricante do aparelho utilizado para fazer as imagens de AFM, foram calculados os valores da rugosidade média para os filmes com 70nm de espessura. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para a rugosidade a partir das imagens da Figura 22.

Tabela 97 - Valores da rugosidade quadrática média dos filmes depositados sobre quartzo amorfo com 70nm de espessura.

x	$R_{rms}(nm)$	
	Sem tratamento térmico	Após tratamento térmico
0,025	5,2	10,5
0,050	0,7	3,4
0,075	0,5	14,4
0,100	0,7	1,2
0,150	1,2	7,3

Os dados da Tabela 9 mostram que ocorreu um aumento significativo na rugosidade quadrática média da superfície após o tratamento térmico, similar ao comportamento observado nos filmes com 250 nm. A diminuição da espessura do filme não influenciou as propriedades microestruturais dos filmes uma vez que o aumento na quantidade de ferro levou ao aumento no grau de cristalização, como foi observado nos filmes com 250 nm.

- Influencia da temperatura de tratamento térmico na cristalização do filme fino

Na literatura, diversos trabalhos investigaram a influencia da temperatura de tratamento térmico na cristalinidade dos filmes ST e STF depositados através de diferentes métodos de síntese^{7,23-24,26,42}. Em todos os trabalhos foi observado que o aumento na temperatura de tratamento térmico aos quais os filmes finos foram submetidos leva ao aumento na cristalinidade dos filmes^{7,23-24,26,42}.

Com o intuito de estudar a influencia da temperatura de tratamento térmico na cristalização dos filmes de composição $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura depositados sobre quartzo amorfo, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em 500°C, 600°C e 700°C durante 4h. A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes STF com $x=0,10$ tratados em diferentes temperaturas.

Figura 23 - Difratogramas de raios X do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura e submetido a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos.

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 23 foram indexados a estrutura da fase SrTiO_3 . Podemos observar que o aumento na temperatura levou ao aumento na intensidade dos picos de difração sendo que para as temperaturas de tratamento térmico de 600 e 700°C os picos de menor intensidade tornaram-se visíveis. O aumento na intensidade dos picos revela o aumento na cristalinidade do filme em bom acordo com os resultados das medidas dos espectros UV-VIS destes mesmos filmes, apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Espectros UV-VIS do filme $\text{SrTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura tratado em diferentes temperaturas.

A partir dos espectros UV-VIS da Figura 24 foram calculados os valores da energia de gap que podem ser visualizados no gráfico da Figura 25.

Figura 25 - Valores de E_g versus temperatura de tratamento térmico para o filme de composição $\text{SrTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura.

A diminuição nos valores de E_g com o aumento de temperatura de tratamento térmico mostra o aumento da cristalinidade dos filmes. Bao e colaboradores observaram o mesmo efeito em filmes ST depositados por *dip coating*⁷. De acordo com este trabalho, o aumento na energia de gap está vinculado a dois fatores; o tamanho de cristalito e a diminuição da presença de fase amorfa no filme fino⁷.

A mudança na morfologia da superfície dos filmes provocada pelo aumento na temperatura de tratamento térmico pode ser visualizada na Figura 26.

Figura 26 - Imagens de AFM do filme $\text{SrTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ com 300nm de espessura tratado em diferentes temperaturas: (a) sem tratamento térmico, (b) tratado a 500°C por 4h, (c) tratado a 600°C por 4h e (d) tratado a 700°C por 4h.

As imagens de AFM da Figura 26 revelam o aumento na cristalização e crescimento dos grãos com o aumento na temperatura de tratamento térmico. Podemos observar que no filme tratado a 700°C um maior grau de cristalização e crescimento dos grãos quando comparado aos filmes tratados a 500 e 600°C.

Um maior grau de crescimento dos grãos em função da temperatura de tratamento térmico também foi observado por Silva no estudo das mesmas amostras na forma de pó⁸. Em seu trabalho Silva, sugeriu que o aumento na temperatura de tratamento térmico leva ao crescimento das partículas através da formação de pescoços⁸.

4.2.2- Filmes finos depositados sobre silício

Filmes finos depositados sobre silício monocristalino com orientação na direção (400) foram também caracterizados uma vez que as medidas de sensibilidade ao gás ozônio foram realizadas em filmes finos depositados sobre substratos de silício.

A Figura 27 apresenta os difratogramas de raios X do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 70nm de espessura depositado sobre um substrato de quartzo amorfo e sobre um substrato de silício tratados a 500°C por 4 horas.

Figura 27 - Difratogramas de raios X do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 70nm de espessura depositado sobre quartzo amorfo e silício orientado na direção (400) e tratados a 500°C/4h.

Os difratogramas da Figura 27 foram indexados com base na estrutura do composto SrTiO_3 . É possível observar que ambos os difratogramas possuem o pico principal com a mesma posição, ou seja, não ocorreu deslocamento do pico devido ao tipo de substrato. O

difratograma correspondente ao filme depositado sobre silício apresenta picos referentes às fases SrCO_3 e Si.

A Figura 28 apresenta as imagens de AFM do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 70nm de espessura sem tratamento térmico e tratado a 500°C por 4 horas depositado sobre quartzo amorfo e sobre silício.

Figura 28 - Imagens de AFM do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ com 70nm de espessura: (a) sem tratamento térmico depositado sobre Si, (b) tratado a $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ depositado sobre Si, (c) sem tratamento térmico depositados sobre quartzo amorfo e (d) tratado a $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ depositado sobre quartzo amorfo.

A partir da Figura 28 é possível constatar que o processo de cristalização e crescimento dos grãos não foi significativamente afetado pelo tipo de substrato utilizado.

A Tabela 10 apresenta os valores da rugosidade quadrática média calculado a partir das imagens da Figura 28.

Tabela 80 - Valores de rugosidade quadrática média dos filmes $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ depositados sobre silício e quartzo amorfo.

Tipo de Substrato	R_q (nm)	
	Sem tratamento térmico	Tratamento térmico a 500°C/4h
Quartzo amorfo	0,4	16,5
Silício	1,4	11,1

Para ambos os tipos de substrato a modificação na superfície do filme com o tratamento térmico segue o mesmo padrão, ou seja, ocorre o aumento na rugosidade da superfície do filme decorrente do processo de crescimento dos grãos.

Kumar et al estudaram o efeito tipo de substrato em filmes STF¹² e observaram que as propriedades estruturais dos filmes não foram afetadas pelo tipo de substrato.

4.3 Medidas de elétricas de filmes finos depositados sobre silício na presença de ozônio (O_3)

A metodologia de deposição de filmes finos via DFE possui três parâmetros fundamentais de deposição: a velocidade de rotação do substrato, a temperatura do substrato no momento da deposição e a pressão parcial de O_2 na câmara de deposição³³.

Neste trabalho, foram realizadas deposições variando os parâmetros da temperatura do substrato e pressão parcial de O_2 a fim de verificar a influencia destes parâmetros na estrutura e microestrutura da superfície e na sensibilidade ao gás O_3 . Foi escolhida a composição $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ para a realização da deposição variando estes parâmetros uma vez que através de resultados preliminares os filmes desta composição mostraram uma boa sensibilidade ao ozônio. A Tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros durante as deposições.

Tabela 91 - Valores dos parâmetros de deposição através da técnica de DFE.

Deposição	Temperatura do substrato (°C)	Pressão parcial de O ₂ (10 ⁻⁴ mbarr)
D1	50,0	2,5
D2	200,0	2,5
D3	50,0	0,1

Os parâmetros de deposição D1 foram utilizados na deposição dos filmes finos de composição $\text{SrTi}_{0,925}\text{Fe}_{0,075}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, enquanto que as condições de deposição D2 e D3 foram somente aplicadas na deposição do filme $\text{SrTi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$.

A Figura 29 apresenta os difratogramas de raios X do filme fino $x=0,075$; $0,100$ e $0,150$ com 70nm de espessura depositado sobre silício e tratado a 500°C por 4 horas e submetido às condições de deposição de acordo com a Tabela 12.

Figura 29 - Difrátogramas de raios X dos filmes com 70 nm de espessura depositados sobre silício e tratados a 500°C por 4h: (a) $x=0,075$ e $0,150$ e (b) $x=0,10$ para diferentes deposições.

A figura 29 mostra que os filmes depositados sobre Si com 70nm de espessura são cristalinos. Na Figura 29 (a) os difratogramas de raios X foram indexados a estrutura da fase SrTiO_3 . Para o difratograma referente ao filme da deposição D1 foi também observado picos de difração indexados pela fase cristalina SrCO_3 . Foi também observado picos relacionados a substrato de silício.

A figura 30 apresenta as imagens de AFM dos filmes com $x=0,075$; $0,100$ e $0,150$ depositados sobre silício com 70nm após o tratamento térmico.

Figura 30 - Imagens de AFM dos filmes com 70nm de espessura depositados sobre silício e tratados a 500°C/4h: (a) $x=0,075$, (b) $x=0,150$, (c) $x=0,100$ para deposição D1, (d) $x=0,100$ para deposição D2 e (e) $x=0,100$ para deposição D3.

A partir das imagens da figura 30 foram calculados os valores da rugosidade quadrática média das imagens da figura 30 que são apresentados na tabela 12.

Tabela 102 - Valores de rugosidade obtidos das imagens de AFM da figura 30.

X	Deposição	R_q (nm)
0,075	D1	5,6
0,150	D1	9,2
0,100	D1	8,4
0,100	D2	6,6
0,100	D3	5,5

Os valores de rugosidade da Tabela 12 mostra que o aumento na quantidade de ferro levou ao aumento na rugosidade do filme. Para os filmes com $x=0,100$ a variação dos parâmetros de deposição influenciaram significativamente os valores da rugosidade. Estas diferenças nos valores da rugosidade estão relacionadas ao comportamento da microestrutura sendo que para as deposições D2 e D3 os grãos apresentam um maior crescimento.

- Medidas elétricas dos filmes finos na presença do gás ozônio

A figura 31 apresenta as medidas de sensibilidade dos filmes depositados utilizando os parâmetros de deposição D1.

(a)

(b)

Continua

Continuação

Figura 31 - Medidas de sensibilidade dos filmes com 70nm de espessura depositados sobre silício na deposição D1: (a) $x=0,075$, (b) $x=0,100$ e (c) $x=0,150$.

Os gráficos da Figura 31 mostram que os filmes finos apresentam uma boa sensibilidade ao gás ozônio, principalmente a amostra $x=0,075$ com a qual foi possível detectar a presença de 75 ppb de ozônio. Observa-se também que o valor da resistência sem a presença de gás tem um valor maior em relação ao valor inicial da resistência quando a medida teve início, mostrando que após a remoção do gás, o filme de certa forma não apresenta mais as mesmas propriedades. No caso da amostra $x=0,10$, foi possível observar que é possível detectar até 800 ppb de ozônio.

A Figura 31 (c) apresenta a variação da resposta do filme $x=0,150$ para uma mesma quantidade de ozônio em função da temperatura do filme. Observa-se que o aumento na temperatura de medida leva a uma diminuição na variação da resistência quando o filme é exposto ao gás e por consequência, a uma diminuição a sensibilidade do filme ao gás ozônio. A diminuição da temperatura levou a um aumento na variação da resistividade, entretanto, após a retirada do gás, o tempo de volta ao valor da resistência inicial é muito maior

significando que nestas temperaturas, a volta ao valor da resistividade quando o filme foi exposto ao gás apresenta um processo mais lento.

Foram realizadas medidas de sensibilidade ao O_3 com os filmes $x=0,100$ obtidos nas condições de deposição D2 e D3. A Figura 33 apresenta um gráfico as curvas de variação da resistência do filme $x=0,10$ na presença de gás ozônio obtidos nas condições de deposição D1, D2 e D3. As medidas de sensibilidade foram realizadas em $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os filmes foram expostos a 600ppb de O_3 durante três minutos. É possível observar que os filmes que foram depositados a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com uma atmosfera contendo uma menor quantidade de oxigênio apresentaram uma maior variação da resistência. Entretanto, é possível observar que o tempo de retorno ao valor de partida da resistência é muito superior ao do filme que foi depositado nas condições normais (substrato aquecido e atmosfera mais rica em oxigênio).

A diferença nas respostas dos filmes obtidos nas deposições D2 e D3 podem ser vinculadas a diferença no grau de cristalização dos filmes conforme mostraram os dados de DRX e AFM.

Figura 32 – Comparação da resposta ao gás ozônio do filme $x=0,10$ obtido nas condições de deposição D1, D2 e D3. Medidas realizadas a 250°C e exposição a 600ppb de ozônio.

O principal processo de detecção de um gás utilizando um sensor baseado em semicondutor é a mudança da concentração de oxigênio adsorvido na superfície da amostra⁴⁷. No caso do sensor para ozônio a resposta deste na presença do gás ozônio pode ser interpretada considerando que os oxigênios da molécula interagem com as vacâncias de oxigênio⁴⁷. Na ausência do gás ozônio a densidade de vacâncias de oxigênio na superfície do sensor depende da pressão parcial de oxigênio acima da superfície e da condutância do ar⁴⁷. Com o ozônio os oxigênios da molécula interagem com as vacâncias de oxigênio da superfície promovendo a dissociação da molécula resultando na aniquilação das vacâncias de oxigênio e os correspondentes elétrons livres, diminuindo assim a condutância⁴⁷. O conjunto de equações (8) e (9) apresentam a cinética de como ocorre a interação entre a molécula de ozônio e a vacância de oxigênio⁴⁷.

onde, O_{ads} é o oxigênio adsorvido, V_O^{2+} é a vacância de oxigênio e O_{lat} é o oxigênio incorporado na rede⁴⁷.

A cinética de reação acima é válida para o composto WO_3 o qual é um semicondutor do tipo n ⁴⁷. A resposta do sensor estudado neste trabalho é diferente uma vez que este é um semicondutor do tipo p .

Conclusões

O método dos precursores poliméricos se mostrou eficiente na síntese do composto STF nanoestruturado. Foi observado que o aumento na quantidade de ferro leva a uma diminuição na temperatura onde ocorre uma total eliminação de material orgânico. Este comportamento foi explicado pelo fato do ferro atuar como catalisador na oxidação da cadeia polimérica.

Através da técnica de deposição de filmes finos por feixe de elétrons (DFE) foi possível obter filmes de composição STF de boa qualidade. Foi observado que após a deposição, os filmes encontram-se no estado amorfo sendo necessário o tratamento térmico ex-situ para sua cristalização. A microestrutura da superfície dos filmes uma mudança significativa após o tratamento térmico devido aos diferentes graus de cristalização.

O aumento na temperatura de tratamento térmico dos filmes levou ao aumento da cristalinidade dos filmes e diminuição no valor da energia de gap. Foi observado que os filmes de menor espessura apresentam uma microestrutura da superfície após o tratamento térmico similar a dos filmes de 200 nm. Os filmes finos de 70 nm apresentando um valor da energia de gap maior que dos filmes mais espessos.

De modo geral, as propriedades dos filmes depositados sobre diferentes substratos não apresentaram diferenças significativas em suas propriedades mostrando que estas apresentam uma pequena dependência com o tipo de substrato.

A variação dos parâmetros de deposição influenciou a resposta dos filmes ao gás ozônio. Foi observado que a variação dos parâmetros melhorou a resposta dos filmes atuando como sensor, entretanto, após a remoção do gás, observa-se que o retorno ao valor inicial da resistência é mais lento quando comparado ao filme obtido nas condições normais.

O filme fino de composição $x=0,075$ mostrou uma boa sensibilidade a 75 ppb de gás ozônio. A diminuição da temperatura leva a uma boa sensibilidade ao gás ozônio, entretanto, a velocidade de retorno ao valor inicial da resistência é muito baixa.

REFERÊNCIAS

- 1 AROUTIOUNIAN, V. Metal oxide hydrogen, oxygen and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1145-1158, 2007.
- 2 YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensor technology. **Sensors and Actuators B**, v. 108, n.1-2, p. 2-14, 2005.
- 3 MARK, P., WINDISCHMANN, H. A Model for the operation of a Thin-film SnO_x Conductance-Modulation Carbon Monoxide Sensor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 126, n. 4, p. 627-633, 1979.
- 4 WILLIAMS, D. E. Semiconducting oxides as gas-resistive sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 57, n. 1-3, p. 1-16, 1999.
- 5 KUMAR, A., VERNA, A. S. Lattice Constant of orthorhombic perovskite solids. **Journal of Alloys and Compounds**, v.480, n.2, p. 650-657, 2009.
- 6 VERNA, A. S., JINDAL, V. K. Lattice constants of cubic perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v.485, n.1-2, p. 514-518, 2009.
- 7 BAO, D. et al. Band-Gap energies of Sol-Gel derived SrTiO_3 thin films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n.23, p. 3767-1-3767-3, 2001.
- 8 SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturado**. 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

9 KAKIHANA, M. et al. Polymerized Complex Route to the synthesis of Pure SrTiO_3 at reduced temperatures: Implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.12, n. 2, p. 95-109, 1998.

10 ZHENG, Z. et al. Facile synthesis of SrTiO_3 hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 68-72, 2011.

11 HU, Y. et al. A new form of nano-sized SrTiO_3 material for near-human-body temperature oxygen sensing applications. **Journal Physical Chemistry B**, v. 108, n. 30, p. 11214-11218. 30, 2004.

12 KUMAR, M. M. et al. Effect of grain boundaries on hydrocarbon sensing in Fe-doped p-type semiconducting perovskite SrTiO_3 films. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 11, p. 114916-1-114916-8, 2005.

13 OHRING, M. **The materials science of thin films**. New York : Academic Press, 1992.

14 DU, Y. et al. Optical properties of SrTiO_3 thin films by pulsed laser deposition. **Du, Y. et al.** 2003, **Applied Physics A**, v. 76, n. 7, p. 1105-1108, 2003.

15 WEITZ, G. W. et al. Electrode influence on the charge transport through SrTiO_3 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 10, p. 6113-6121, 1995.

16 HARA, T. et al. Oxygen sensitivity of perovskite-type dielectric thin films. **Materials Science and Engineering B**, v. 161, n. 1-3, p. 142-145, 2009.

17 CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.

18 ROTHSCCHILD, A. et al. Temperature-independent resistive oxygen sensors based on $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions. **Sensors and Actuators B**, v. 108, n. 1-2, p. 223-230, 2005.

19 SAHNER, K. et al. Hydrocarbon sensing with thick and thin film p-type conducting perovskite materials. **Sensors and Actuators B**, v. 108, n. 1-2, p. 102-112, 2005.

20 FENG, L.M. et al. Formability of ABO_3 cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 4, p. 967-974, 2008.

21 WAGNER, S. F. Kinetics of Oxygen Incorporation into SrTiO_3 Investigated by Frequency-Domain Analysis. **Journal of Electroceramics**, v. 13, n. 1-3, p. 645-651, 2004.

22 PONTES, F. M. et al. High dielectric constant of SrTiO_3 thin films prepared by chemical process. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 19, p. 4783-4787, 2000.

23 HÜBER, T. et al. Amorphous and nanocrystalline SrTiO_3 thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 196, p. 150-154, 1996.

24 ZANETTI, S. M. et al. Microstructure and phase evolution of SrTiO_3 thin films on Si prepared by the use of polymeric precursor. **Materials Letters**, v. 31, n. 3-6, p. 173-178, 1997.

25 HARA, T. et al. Oxygen Sensing Properties of SrTiO_3 Thin Films. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 9, p. 7486-7489, 2008.

26 PONTES, F. M. et al. Preparation, microstructure and electrical characterization of SrTiO_3 thin films prepared by chemical route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 3, p. 419-426, 2001.

27 ZHANG, S. et al. Formation mechanisms of SrTiO_3 nanoparticles under hydrothermal conditions. **Materials Science and Engineering B**, v. 110, n. 1, p. 11-17, 2004.

28 BIEGER, T., MAIER, J. kinetics of oxygen incorporation in SeTiO_3 (Fe - doped): an optical investigation. **Sensors and Actuators B**, v. 7, n. xx, p. 763-768, 1992.

29 WANG, C. Y. et al. Photon stimulated sensor based on indium oxide nanoparticles I: Wide-concentration-range ozone monitoring in air. **Sensors and Actuators B**, v. 152, n. 2, p. 235–240, 2011.

30 LEITE, E. R. et al. Influence of Polymerization on the Synthesis of ST: part I. **Ceramic International**, v. 21, n. 3, p. 143-152, 1995.

31 LEITE, E. R. Influence of Polymerization on the Synthesis of ST: part II: particle and agglomerate morphologies. **Ceramic International**, v. 21, n. 3, p. 153-158, 1995.

32 TAI, L., LESSING, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**. v.7, n. 2, p. 502-510, 1992.

33 SINGH, J., WOLFE, D. E. Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 1-26, 2005.

34 SALIM, V. A. **Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO_2 em substrato sólido**. 2005. 95p. Dissertação(Mestrado em Química pela Pós graduação em Química da Universidade Federal Fluminense) – Departamento de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2005.

35 JOVANOVIĆ, J. D. et al. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, n. 1, p. 87-93, 1998.

36 Cullity, B.D. **Elements of x-ray diffraction**, 2th ed., Reading, Mass: Addison-Wesley Pub. Co., 1978.

37 SILVA, M. A. P. **Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositado em diferentes substratos por microscopia de força atômica**. 2001. Tese (Doutorado-Instituto de Física de São Carlos/ Instituto de Química de São Carlos- Universidade de São Paulo) - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2001.

38 BOULMANI, R. **Etude et réalisation d'un microcapteur à base d'oxyde de tungstène pour la détection d'ozone**. 2006. Thèse (Doctorat) - Institut Materiaux Microélectronique Nanoscience de Provence, Marseille, 2006.

39 DENG, Y. et al. Non linear optical properties in SrTiO_3 thin films by pulsed laser deposition. **Solid State Communications**, v. 135, n.4, p. 221-225, 2005.

40 KIM, H. et al. Self-Assembled Single-Phase Perovskite Nanocomposite Thin Films. **Nanoletters**, v. 10, n.2, p. 597-602, 2010.

41 JOSHI, P. C., KRUPANIDHI, S. B. Strontium titanate thin films by rapid thermal processing. **Applied Physics Letters**, v. 61, n. 13, p. 1525-1527, 1992.

42 ZANETTI, S. M. et al. Microstructure and phase evolution of SrTiO_3 thin films on Si prepared by the use of polymeric precursors. **Materials Letters**, v. 31, n. 3-6, p. 173-178, 1997.

43 MUENSTERMANN, R. et al. Correlation between growth kinetics and nanoscale resistive switching properties of SrTiO_3 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 12, p. 124504-1-124504-8, 2005.

44 KUMAR, M. M., POST, M. L. Effect of grain boundaries on hydrocarbon sensing in Fe-doped p-type semiconducting perovskite SrTiO_3 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 11, p. 114916-1-114916-8, 2010.

45 HU, Y. et al. Fabrication and Characterization of Nano-sized SrTiO_3 -based oxygen sensor for room-temperature operation. **IEEE Sensors Journal**, v. 5, , n. 5, p. 825-832, 2005.

46 JIN, G. et al. Gas sensing property of perovskite $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ fabricated by thick film planar technology. **Journal of nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 2, p. 1738-1741, 2011.

47 BENDAHA, M. et al. WO_3 sensor response according to operating temperature: Experiment and modeling. *Sensors and Actuators B*. v.124, p. 24-29, 2007.