

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

HELEN ROSE DE CASTRO SILVA ANDRADE

**ESTUDO DE FILMES FINOS NANOCOMPÓSITOS DE
TITANATO DE BÁRIO/FERRITA DE COBALTO PRODUZIDOS
PELO PROCESSO SOL-GEL**

**BELO HORIZONTE
2012**

UFMG/ICEx/DQ.928^a
T. 414^a

HELEN ROSE DE CASTRO SILVA ANDRADE

**ESTUDO DE FILMES FINOS NANOCOMPÓSITOS DE
TITANATO DE BÁRIO/FERRITA DE COBALTO PRODUZIDOS
PELO PROCESSO SOL-GEL**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

**BELO HORIZONTE
2012**

A553e Andrade, Helen Rose de Castro Silva

2012
T 414^a Estudo de filmes finos nanocompósitos de titanato de bário/ferrita de cobalto produzidos pelo processo sol-gel / Helen Rose de Castro Silva Andrade. 2012.

x, 111 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santina Mohallem.
Co-orientadora: Luciana Moreira Seara.

***Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais.
Departamento de Química.***

Inclui bibliografia.

1.Físico-química - Teses 2. Processo sol-gel – Teses 3. Filmes finos - Propriedades elétricas – Teses 4. Filmes finos - Propriedades magnéticas – Teses I. Mohallem, Nelcy Della Santina, Orientadora II. Seara, Luciana Moreira, Co-orientadora III. Título.

CDU 043



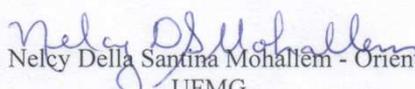
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

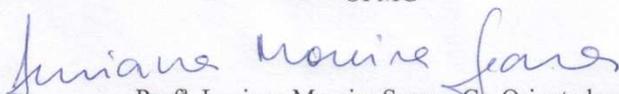


"Estudo de Filmes Finos Nanocompósitos de Titanato de Bário/Ferrita de Cobalto Produzidos pelo Processo Sol-Gel"

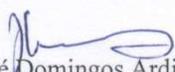
Helen Rose de Castro Silva Andrade

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

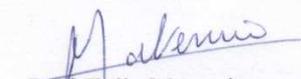

Prof. Nelcy Della Santina Mohallem - Orientadora
UFMG


Prof.ª Luciana Moreira Seara - Co-Orientadora
UFMG


Prof. Anderson Dias
UFOP


Prof. José Domingos Ardisson
CDTN/CNEN-BH


Prof. Roberto Luiz Moreira
UFMG


Prof. Tulio Matencio
UFMG


Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 05 de dezembro de 2012.

Este trabalho foi desenvolvido sob orientação da Prof^a. Dr^a. Nelcy Della Santina Mohallem e co-orientação da Dr^a. Luciana Moreira Seara.

“Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer.”

Amyr Klink

À minha Família (*Benedito, Gabriel e Mariana*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e, de forma particular:

- A Deus.
- À minha Família, Benedito, Gabriel e Mariana, pelo apoio, incentivo e pela paciência. A eles o meu amor.
- À minha orientadora, Prof^a. Dra. Nelcy Della Santana Mohallem, pela convivência, pelos ensinamentos científicos e pelas lições de vida.
- À minha co-orientadora, Dra. Luciana Moreira Seara, pelos importantes ensinamentos, pela atenção, disponibilidade e medidas de AFM e nanoindentação.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.
- Ao Departamento de Química e Centro de Microscopia da UFMG pelo suporte para o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Bernardo R. A. Neves e à Dra. Elisângela Silva Pinto pelos ensinamentos em Microscopia de Varredura por Sonda.
- Ao Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon, pela disposição na realização das medidas de DRX.
- Ao Dr. Flavio Alejandro Bonilla, cientista e gerente de produtos da Asylum Research® (Santa Barbara, CA, EUA) pela gentileza e prestatividade na realização de medidas de MFP nos laboratórios da Asylum Research.
- À Elidiane Carvalho, pelo apoio e auxílio na realização das medidas de DRX.
- Ao Prof. Dr. André Santarosa Ferlauto pelo auxílio na realização das medidas de elipsometria.
- Ao Dr. William J. Fadgen pelo auxílio na interpretação das medidas de elipsometria e de difração de elétrons.
- Aos profissionais do Centro de Microscopia da UFMG, pelo apoio e pela disponibilidade.
- À Paulete, Kátia e Lílian pela atenção e disponibilidade.
- Aos amigos Marcelo e Matheus, pelo apoio, pelas discussões científicas e pelos momentos agradáveis.

- Aos amigos do LMN Fernando, Guilherme, Tamires, Victor, Cristiana, Aurellis e Wan, pela amizade e apoio.
- Aos meus irmãos, Lidiane e Paulo, pela amizade e pelo apoio.
- Aos meus pais, Maria e Paulo, que me conduziram nos meus primeiros passos.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	vi
ABREVIATURAS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ESTADO DA ARTE.....	2
1.1.1 TITANATO DE BÁRIO ($BaTiO_3$).....	2
1.1.2 FERRITA DE COBALTO ($CoFe_2O_4$).....	5
1.1.3 MATERIAIS MULTI-FERRÓICOS.....	7
1.1.4 OBTENÇÃO DE FILMES FINOS PELO PROCESSO SOL-GEL	14
1.1.5 MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS.....	18
1.2 OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO	19
1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	21
2. METODOLOGIA.....	30
2.1 SÍNTESES DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS DOS FILMES FINOS	30
2.1.1 SÍNTESE DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE $BaTiO_3$ PELO PROCESSO SOL-GEL	30
2.1.2 SÍNTESE DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE $CoFe_2O_4$ PELO PROCESSO SOL-GEL	31
2.1.3 SÍNTESES DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS DO NANOCOMPÓSITO DE $BaTiO_3-CoFe_2O_4$ PELO PROCESSO SOL-GEL	32
2.2 METODOLOGIA <i>DIP-COATING</i>	32
2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES FINOS.....	34
2.4 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES FINOS E DOS MATERIAIS PARTICULADOS.....	36
2.4.1 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE	36
2.4.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA E NANOINDENTAÇÃO	36
2.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	40
2.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	41
2.4.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	42
2.4.6 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA	43
2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

3. FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE BOROSILICATO: RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1 FILMES FINOS DE BaTiO ₃ DEPOSITADOS SOBRE BOROSILICATO.....	47
3.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)	47
3.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	49
3.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	50
3.1.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS) E NANOINDENTAÇÃO	54
3.1.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	60
3.1.6 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA	63
3.2 FILMES FINOS DE CoFe ₂ O ₄ DEPOSITADOS SOBRE BOROSILICATO.....	66
3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)	66
3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	67
3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	69
3.2.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)	70
3.3 FILMES FINOS COMPÓSITO DE BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ DEPOSITADOS SOBRE BOROSILICATO	71
3.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)	71
3.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	72
3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	74
3.3.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS) e NANOINDENTAÇÃO	74
3.3.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	77
3.4 MECANISMO DE CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE BOROSILICATO	78
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
4. FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO: RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1 FILMES FINOS DE BaTiO ₃ DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO	82
4.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	82
4.1.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)	83
4.2 FILMES FINOS DE CoFe ₂ O ₄ DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO	83
4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	84
4.2.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)	85
4.3 FILMES FINOS COMPÓSITO DE BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO	88
4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)	88
4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	89
4.3.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)	90

4.3.4 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	91
4.3 MECANISMO DE CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO	92
4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
5. FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE WAFER DE SiO ₂ /Si: RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.1 FILMES FINOS DE BaTiO ₃ DEPOSITADOS SOBRE WAFER DE SiO ₂ /Si(111).....	95
5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)	95
5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	96
5.1.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)	97
5.2 FILMES FINOS COMPÓSITOS DE BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ DEPOSITADOS SOBRE WAFER DE SiO ₂ /Si(111)	99
5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX).....	99
5.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	100
5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	101
5.2.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MSV)	102
5.3 MECANISMO DE CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE WAFER DE SiO ₂ /Si(111)	105
5.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
6. CONCLUSÕES	108
6.1. CONCLUSÕES.....	108
ANEXOS.....	110
➤PRODUÇÃO	CIENTÍFICA
.....	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Ilustração esquemática da relação entre a estrutura cristalina, o equilíbrio de cargas e a formação dos domínios ferroelétricos em uma estrutura do tipo perovskita [6]	3
FIGURA 1.2 – Ilustração das células unitárias de 4 fases do cristal de BaTiO ₃ : (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica e (d) romboédrica [11]	3
FIGURA 1.3 - Ilustração esquemática da estrutura cristalina de um espinélio MFe ₂ O ₄ [42]	5
FIGURA 1.4 – Ilustração esquemática das 3 classes de estruturas dos filmes finos magnetoelétricos compósitos conhecidas: (a) particulados, (b) camadas alternadas (heteroestruturados) e (c) pilares [65]	9
FIGURA 1.5 – Ilustração esquemática dos dois tipos de estruturas produzidas nos filmes finos compósitos ferrimagnético-ferroelétrico por Zheng e colaboradores [72]	11
FIGURA 1.6 - Número de artigos publicados cujos títulos mencionam (BaTiO ₃ <i>or barium titanate</i>) e (CoFe ₂ O ₄ <i>or cobalt ferrite</i>). A pesquisa foi realizada utilizando a base de dados <i>Web of Science</i> [97]	14
FIGURA 1.7 - Ilustração esquemática da obtenção de filmes finos pelo processo sol-gel [108]	17
FIGURA 1.8 – Ilustração esquemática dos mecanismos de crescimento de filmes finos: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-Van der Merwe e (c) Stranski-Krastanov [109]	18
FIGURA 2.1 - Imagem da solução precursora de BaTiO ₃ utilizada no preparo dos filmes finos	31
FIGURA 2.2 - Imagem da solução precursora de CoFe ₂ O ₄ utilizada no preparo dos filmes finos	31
FIGURA 2.3 - Desenho esquemático de um equipamento de imersão	32
FIGURA 2.4 - Representação esquemática do processo de deposição dip-coating	33
FIGURA 2.5 – Representação esquemática das etapas de formação do filme fino sobre o substrato [3]	34
FIGURA 2.6 - Microscópio de varredura por sonda MFP3D da Asylum Research® [6]	38
FIGURA 2.7 - (a) Aparato para nanoindentação e (b) curva típica de força em função da profundidade mostrando os regimes de carga e descarga [7]	39

FIGURA 2.8 - (a) Geometria do nanoindentador <i>Berkovich</i> utilizado nos ensaios mecânicos e (b) perfil da superfície durante o processo de nanoindentação [6]	40
FIGURA 2.9 - Configuração ótica de um elipsômetro [12]	43
FIGURA 2.10 - Caracterização das estruturas de filmes finos por elipsometria espectroscópica em tempo real [12]	44
FIGURA 3.1 - Difratoograma de raios X do filme fino de BTB700*, resfriado por processo de têmpera	47
FIGURA 3.2 - Difratoogramas de raios X dos filmes finos de BTB300, BTB500 e BTB650, resfriados lentamente em forno fechado	48
FIGURA 3.3 - Micrografias obtidas por MEV dos filmes finos de BTB650, resfriados lentamente em forno fechado: (a) topografia do filme de 2 camadas (b) topografia do filme de 3 camadas (c) topografia do filme de 4 camadas	50
FIGURA 3.4 – Imagens obtidas por MET do filme fino de BTB500* (a,b) e do filme fino de BTB700* (c-f) depositados sobre borosilicato, resfriados utilizando processo de têmpera	51
FIGURA 3.5 – Padrão de difração de elétrons do filme fino de BTB700*, depositado sobre borosilicato, resfriados utilizando processo de têmpera	52
FIGURA 3.6 - Micrografias de MET do filme fino de BTB500, resfriado lentamente em forno fechado (a-c)	53
FIGURA 3.7 - Imagens do filme de BT700*: (a) filme fino + substrato e (b) MFA-3D do filme fino	54
FIGURA 3.8 - Imagens obtidas por MFA-3D dos filmes finos (a) BTB100, (d) BTB300*, (g) BTB500* e (j) BTB700*. Imagens topográficas (MFA) dos filmes finos (b) BTB100, (e) BTB300*, (h) BTB500* e (k) BTB700*. Seção gráfica da altura dos filmes finos (c) BTB100, (f) BTB300*, (i) BTB500* e (l) BTB700*	55
FIGURA 3.9 – Curvas de indentação dos filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* e BTB700* e inserção da curva de indentação de um monocristal de BaTiO ₃ [5]	56
FIGURA 3.10 – Evolução dos valores de dureza e do módulo de Young para os filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* e BTB700*	58

FIGURA 3.11 - Imagens topográficas de MFA dos filmes finos (a) BTB500 e (c) BTB650. Imagens MFA-3D dos filmes finos (b) BTB500 e (d) BTB650	59
FIGURA 3.12 - Espectros de transmissão ótica do substrato de borosilicato (a) e dos filmes finos de BTB300 (b), BTB500 (c) e BTB650 (d)	61
FIGURA 3.13 - Espectros dos índices de refração (n) e dos coeficientes de extinção (k) em função do comprimento de onda para os filmes finos de BTB300 (a-b), BTB500 (c-d) e BTB650 (e-f)	63
FIGURA 3.14 - Espectros de constantes óticas: (a) índice de refração (n) e (b) coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda para os filmes finos de BTB300, BTB500 e BTB650	64
FIGURA 3.15 - Difratoogramas de raios X do filme fino de (a) CFB500, resfriado lentamente em forno fechado, e do padrão de CoFe_2O_4 (PDF N° 1-1121)	67
FIGURA 3.16 - Micrografias obtidas por MEV dos filmes finos de CFB500, resfriados lentamente em forno fechado: (a) topografia do filme de 1 camada (b) topografia do filme de 3 camadas (c) topografia do filme de 4 camadas	68
FIGURA 3.17 - Micrografias de MET de filmes finos de CFB500, resfriados lentamente em forno fechado	69
FIGURA 3.18 - Padrão de difração de elétrons do filme fino de CFB500, depositado sobre borosilicato, resfriado lentamente em forno fechado	70
FIGURA 3.19 - Imagens de MFA-3D e suas respectivas seções gráficas de altura do filme fino de CFB500, resfriado lentamente em forno fechado	71
FIGURA 3.20 - Difratoogramas de raios X dos filmes finos compósitos de BCB500 e BCB650, resfriados lentamente em forno fechado	72
FIGURA 3.21 - Micrografias de MEV de filmes finos compósitos de BCB500 (a-c), BCB650 (d-f), resfriados lentamente em forno fechado	73
FIGURA 3.22 - Micrografias de MET do filme fino compósito de BCB500, resfriado lentamente em forno fechado	75
FIGURA 3.23 - Imagens de MFA-topográfica (a) e MFM (b) do filme fino compósito de BCB650, resfriado lentamente em forno fechado	75
FIGURA 3.24 - Curva de Indentação do filme fino de BCB500	76

FIGURA 3.25 - Espectros de transmissão ótica do substrato de borossilicato puro e dos filmes finos compósitos de BCB500 de BCB650, resfriados lentamente em forno fechado	78
FIGURA 4.1 - Micrografias de MEV de 1 camada do filme fino de BTQ900, resfriado lentamente	82
FIGURA 4.2 - Imagens de MFA de 1 camada do de filme fino de BTQ900, resfriado lentamente em forno fechado	84
FIGURA 4.3 - Micrografias de MEV de 1 camada de filme fino de CFQ900, resfriado lentamente em forno fechado	85
FIGURA 4.4 - Imagens de MFA-topográfica e MFA-3D de 1 camada de filme fino de CFQ900, depositado uma única vez e resfriado lentamente em forno fechado	86
FIGURA 4.5 - Imagens de MFA-topográfica (a) e MFM (b) de 1 camada de filme fino de CFQ900, resfriado lentamente em forno fechado	87
FIGURA 4.6 - Difratoograma de raios X do filme fino compósito de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado	88
FIGURA 4.7 - Micrografias de MEV do filme fino compósito de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado	89
FIGURA 4.8 - Micrografia de MEV e linhas de perfis EDS para os elementos Ba, Ti, Fe e Co do filme fino compósito de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado	90
FIGURA 4.9 - Imagens de MFA-topográfica (a) e MFM (b) do filme fino compósito de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado	90
FIGURA 4.10 – Espectros de transmissão ótica do substrato de quartzo (a) e dos filmes finos de BTQ900 (b), CFQ900 (c) e BCQ900 (d) resfriados lentamente em forno fechado	92
FIGURA 5.1 - Difratoogramas de raios X do filme fino de BTS700 e resfriado lentamente em forno fechado	95
FIGURA 5.2 - Micrografias de MEV de uma ruptura presente em 1 camada do filme fino de BTS700, resfriado lentamente em forno fechado	96
FIGURA 5.3 - Micrografias de MEV de 1 camada da região interna do filme fino de BTS700, resfriado lentamente em forno fechado	97
FIGURA 5.4 - Imagens de MFA-topográfica e MFA-3D de 1 camada da região interna do filme fino de BTS700, resfriado lentamente em forno fechado	98

FIGURA 5.5 - Difratoograma de raios X do filme fino compósito de BCS700, resfriado lentamente, em forno fechado	99
FIGURA 5.6 - Micrografias de MEV do filme fino compósito de BCS700, resfriado lentamente em forno fechado	100
FIGURA 5.7 – Micrografias de MET do filme fino compósito de BCS700, resfriado lentamente em forno fechado	102
FIGURA 5.8 - Imagens de MFA-topográfica e MFA-3D do filme fino compósito de BCS700, resfriado lentamente em forno fechado	103
FIGURA 5.9 – Imagens de MFA-topográfica (a) e MFM (b) do filme fino compósito de BCS700, resfriado lentamente em forno fechado	103
FIGURA 5.10 – Imagens de fase-topográfica MFP dos filmes finos de (a) BTS700 e (c) BCS700 e respectivas curvas de fase-voltagem dos filmes finos de (b) BTS700 e (d) BCS700	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Lista de alguns trabalhos publicados na literatura sobre compósitos de filmes finos de BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄	12
TABELA 2.1 - Especificações dos sistemas contendo os filmes finos produzidos	35
TABELA 3.1 - Valores de dureza e módulo de Young para as amostras de BaTiO ₃ resfriadas por têmpera, juntamente com duas referências	57
TABELA 3.2 - Valores de índices de refração do substrato de borossilicato e dos filmes de BTB300, BTB500 e BTB650, onde C = camada e S = desvio padrão	62
TABELA 3.3 - Valores de rugosidade, espessura e constante dielétrica complexa de filmes de BaTiO ₃ depositados sobre borossilicato onde C = camada e $\epsilon = n^2$	65

ABREVIATURAS

- BT – BaTiO₃
- CF – CoFe₂O₄
- DRX – Difração de Raios X
- EDS - Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva
- EMA - Effective Medium Approximation
- HRTEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
- LADRX - Laboratório de Difração de Raios X da UFSJ
- LMBE – Epitaxia por Feixe de Laser Molecular
- MCF - Microscopia de Contraste de Fase
- ME – Magnetoelétrico
- MFA - Microscopia de Força Atômica
- MFM - Microscopia de Força Magnética
- MFP - Microscopia de Força Piezoelétrica
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MOCVD – Deposição por Vapor Químico de Metal-Orgânico
- MSE - Mean Squared Error
- MVT - Microscopia de Varredura por Tunelamento
- NF – NiFe₂O₄
- PLD – Deposição a Laser Pulsado

- Pt – Camada de Platina
- PZT – $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$
- RF Sputtering – Sputtering por Radio Frequência
- RMS - Root Mean Square
- SE - Elétrons Secundários
- ST – SrTiO_3
- UV-Visível - Ultravioleta Visível

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades físico-químicas de filmes finos de BaTiO_3 , CoFe_2O_4 e nanocompósitos intercalados de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, obtidos pelo processo sol-gel utilizando a técnica *dip-coating*. O titanato de bário apresenta propriedade ferroelétrica, enquanto a ferrita de cobalto tem característica magnética, proporcionando condições para que ocorra um acoplamento magnetoelétrico no nanocompósito de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Para obtenção dos filmes finos de BaTiO_3 foi utilizada uma solução alcoólica precursora contendo isopropóxido de titânio (IV) e acetato de bário, e na obtenção dos filmes finos de CoFe_2O_4 foi utilizada uma solução alcoólica precursora contendo acetil-acetonato de ferro (III) e nitrato de cobalto (II) hexahidratado. Os filmes finos nanocompósitos intercalados de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram produzidos utilizando as mesmas soluções alcoólicas descritas anteriormente.

O tratamento térmico empregado gerou modificações estruturais, morfológicas e texturais nos filmes finos que se mostraram dependentes de fatores como o tipo de substrato, a temperatura de aquecimento, o tempo de exposição à temperatura e o método de resfriamento. Estas modificações foram estudadas com o auxílio de técnicas de microscopia de alta resolução que forneceram informações sobre a cristalinidade, tamanho e forma das nanopartículas de BaTiO_3 e de CoFe_2O_4 que formam os filmes finos.

A técnica de nanoindentação forneceu importantes informações mecânicas dos filmes finos de BaTiO_3 como o módulo de Young e a dureza, sendo que estes valores variaram com a temperatura de tratamento térmico. A técnica de elipsometria espectroscópica se mostrou útil na avaliação das propriedades óticas destes filmes, como índice de refração, coeficiente de extinção, rugosidade e espessura ótica.

A caracterização morfológica, estrutural e textural dos filmes finos obtidos permitiram uma ampla avaliação das suas características, e conseqüentemente, uma indicação de qual deles possa vir a ser um bom filme fino multiferrítico ferroelétrico-ferrimagnético.

ABSTRACT

In this work, a study of the physical-chemistry properties of materials consisting of BaTiO_3 , CoFe_2O_4 and intercalated $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ thin films produced by sol-gel process, using dip-coating technique, was realized. The barium titanate shows ferroelectric property while cobalt ferrite has magnetic characteristic, providing conditions for a magneto-electric coupling in the nanocomposite $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

BaTiO_3 thin films were prepared from an alcoholic solution containing titanium isopropoxide (IV) and barium acetate, and CoFe_2O_4 thin films were prepared from an alcoholic solution containing iron (III)-acetyl-acetonate and cobalt (II) nitrate hexahydrate. The intercalated nanocomposite $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ thin films were prepared using the same alcoholic solutions described previously.

The employed heat treatments have generated structural, morphological and textural changes in these films, whose structure are dependent on factors such as the type of substrate, heating temperature, time of temperature exposure and cooling method. These changes were studied using high-resolution microscopy techniques that provided information about the crystallinity, size and shape of the BaTiO_3 and CoFe_2O_4 nanoparticles that form the thin films.

Nanoindentation technique has provided important mechanical information of the BaTiO_3 thin films as the Young's modulus and hardness, and these values varied with the temperature of thermal treatment. The Spectroscopic Ellipsometry technique was useful in the evaluation of optical properties of these films, such as refractive index, extinction coefficient, optical thickness and roughness.

The morphological, structural and textural evaluation of the obtained thin films allowed a broad assessment of the characteristics of these films, and therefore, a statement of which of them can be a good multiferroic ferroelectric-ferrimagnetic thin film.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas na área de Ciência, Tecnologia e Inovação (CT&I), vêm avançando consideravelmente nos últimos anos no Brasil, principalmente devido ao aumento dos investimentos nas áreas de pesquisa e empreendedorismo tecnológico. No campo das Nanociências e Nanotecnologias (N&N) um número crescente de nanomateriais está sendo estudado e produzido para diversos fins tecnológicos. Nanomateriais que apresentam uma ou mais propriedades específicas vêm sendo obtidos através de processos alternativos, tanto químicos quanto físicos. O estudo desses diferentes tipos de nanomateriais está contribuindo consistentemente no aumento da produção científica, tecnológica e formação de recursos humanos para o nosso país.

Dentre os diversos tipos de materiais pesquisados atualmente, há um crescente interesse sobre os materiais multiferróicos, em destaque para aqueles que combinam as propriedades ferroelétrica e ferrimagnética. A combinação de propriedades elétricas e magnéticas em um mesmo material é rara de ocorrer, no entanto, materiais compósitos que combinem estas propriedades simultaneamente vêm sendo estudados e produzidos com sucesso. Não só a coexistência destas propriedades, mas principalmente a possibilidade de interação entre elas tem sido foco de várias pesquisas. Nos últimos anos as pesquisas na área de materiais multiferróicos e efeitos magneto-elétricos aumentaram consideravelmente. Em dezembro de 2007 a *Science Magazine* listou os materiais multiferróicos como uma das dez “Áreas de interesse em 2008”, a única a ser incluída na subárea de Ciência dos Materiais/Estado condensado nesta lista.

Nos últimos anos, filmes finos multiferróicos, que combinem os efeitos elétricos e magnéticos em um mesmo material, têm despertado grande interesse da comunidade científica, principalmente devido ao fato desse tipo de fenômeno ocorrer em pequena proporção quando na fase sólida comum. Nesse sentido, a produção e o estudo de filmes finos puramente ferroelétricos de BaTiO_3 , de filmes finos puramente ferrimagnéticos de CoFe_2O_4 , juntamente com filmes finos nanocompósitos ferroelétricos e ferrimagnéticos, formados por BaTiO_3 e CoFe_2O_4 , foi o alvo de interesse deste trabalho.

1.1 ESTADO DA ARTE

1.1.1 TITANATO DE BÁRIO (BaTiO_3)

O titanato de bário (BaTiO_3) é uma cerâmica ferroelétrica descoberta por E. Wainer e N. Salomon [1] nos EUA, em 1942, e por T. Ogawa [2] no Japão, em 1944. Tais descobertas foram feitas de forma independente, sem comunicação entre os pesquisadores, pois estas ocorreram durante a II Guerra Mundial [3]. Em 1947, S. Roberts [4] descobriu a propriedade piezoelétrica do BaTiO_3 (BT), e no início dos anos 1950 transdutores piezoelétricos baseados em cerâmicas de titanato passaram a ser muito utilizados na produção de um grande número de aparelhos militares.

Uma cerâmica ferroelétrica apresenta polarização espontânea, mesmo na ausência de um campo elétrico externo [5], e por isso é capaz de armazenar carga quando inserida entre as placas de um capacitor. Materiais ferroelétricos, como o titanato de bário, que pertence à classe das perovskitas, ao serem resfriados abaixo de $120\text{ }^\circ\text{C}$ sofrem uma transformação da fase centro-simétrica (cúbica) para uma fase não centro-simétrica (tetragonal). A temperatura crítica em que ocorre a transformação é conhecida como temperatura de Curie. Neste caso, o BaTiO_3 de estrutura tetragonal é um material ferroelétrico. Nessa estrutura, o íon central Ti^{4+} em relação aos íons O^{2-} pode situar-se em duas posições, sendo assim uma estrutura não centro-simétrica. Como nenhuma dessas posições está no centro da célula unitária, o centroide das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, formando, portanto um dipolo elétrico, e conseqüente formando domínios ferroelétricos em uma estrutura do tipo perovskita.

A **FIGURA 1.1** [6] apresenta uma ilustração esquemática da relação entre a estrutura cristalina, o equilíbrio de cargas e a conseqüente formação dos domínios ferroelétricos na estrutura do tipo perovskita do BaTiO_3 . Em equilíbrio, um material ferroelétrico tem seus domínios orientados aleatoriamente, ao se aplicar um campo elétrico externo, as fronteiras entre os domínios se movem de forma a expandir nos domínios orientados mais favoravelmente ao campo aplicado, e concentrar os menos favoráveis. Como resultado, origina-se uma polarização total não nula no material, que aumenta rapidamente com o campo aplicado. O significado físico desta polarização não nula presente na célula unitária do titanato de bário confere uma maior permissividade relativa, ou dieletricidade, ao material ferroelétrico, bem como uma polarização de campo-orientável [7,8].

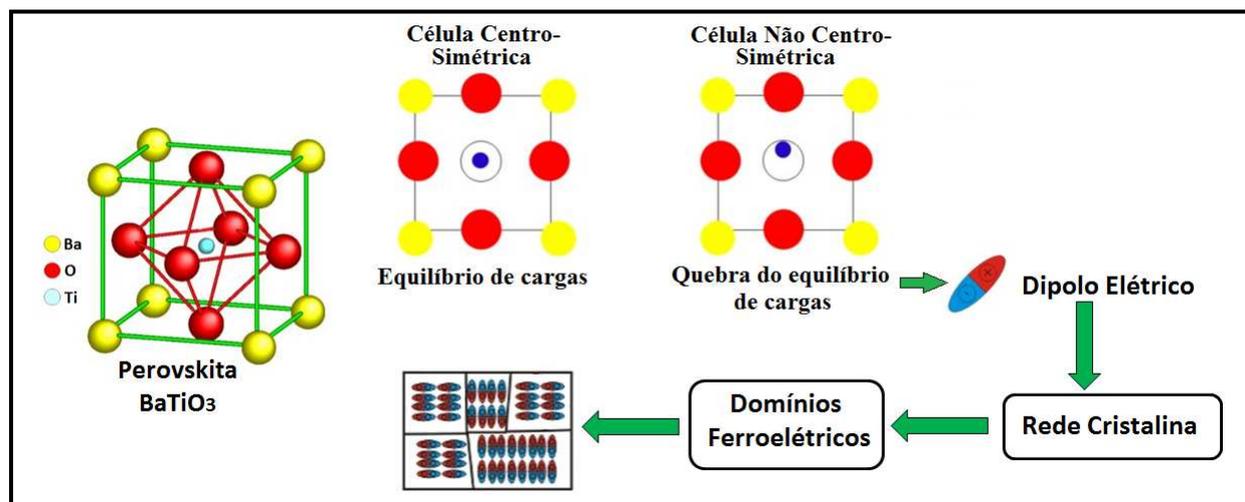


Figura 1.1 - Ilustração esquemática da relação entre a estrutura cristalina, o equilíbrio de cargas e a formação dos domínios ferroelétricos em uma estrutura do tipo perovskita [6].

As propriedades ferroelétricas do cristal de titanato de bário estão diretamente ligadas a suas transições de fases estruturais. A temperatura de Curie do cristal de titanato de bário é igual a 120 °C. Acima da temperatura de Curie a célula unitária cúbica apresenta-se estável até 1460 °C. Acima desta temperatura a fase hexagonal passa a ser estável [9] até a temperatura de fusão do BaTiO₃, 1612 °C. Abaixo da temperatura de Curie ocorre uma transição do BaTiO₃ cúbico para a fase ferroelétrica tetragonal. A 5 °C ocorre uma outra transição para uma fase da estrutura ortorrômbica que existe até a temperatura de -90 °C, a partir daí passa para uma fase de estrutura trigonal [10]. As propriedades elétricas do cristal de BaTiO₃ dependem não somente da temperatura, mas também do campo elétrico e da força mecânica aplicada sobre o mesmo, e do tamanho de partícula. A **FIGURA 1.2** apresenta as células unitárias de 4 fases do cristal de BaTiO₃.

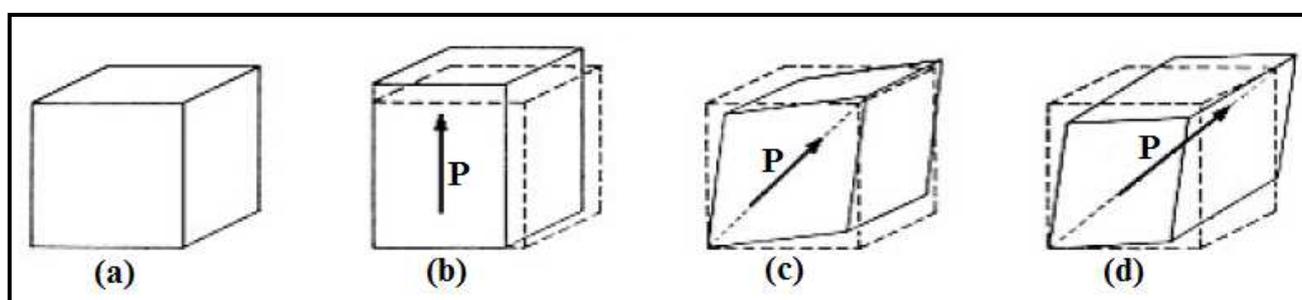


FIGURA 1.2 – Ilustração das células unitárias de 4 fases do cristal de BaTiO₃: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) ortorrômbica e (d) romboédrica [11].

A diminuição da constante dielétrica e a inesperada estabilização da fase paraelétrica, à temperatura ambiente, em pequenas partículas, é conhecida como efeito de tamanho [12,13]. Geralmente, a formação de partículas de tamanho nanométrico leva à ocorrência do citado efeito de tamanho [12,13]. Lobo e colaboradores [14] também relataram que como consequência do efeito de tamanho, a transição se torna difusa e o calor de transição diminui com o decréscimo do tamanho de partícula. O efeito de tamanho ocorre, principalmente, em materiais policristalinos de BaTiO_3 , que apresentem partículas com tamanho médio abaixo de 10-35 nm [15-19].

As propriedades de materiais ferroelétricos policristalino dependem da microestrutura dos mesmos, principalmente no que diz respeito ao tamanho do grão e da estrutura de domínio. Filmes finos de BaTiO_3 , com grãos de tamanho nanométrico, vêm sendo obtidos à temperatura ambiente, com estrutura cristalina cúbica preferencial à tetragonal [20,21]. Os filmes finos em questão apresentaram uma surpreendente constante dielétrica que aumentou com o crescimento do tamanho de grãos, observada a temperaturas mais baixas que a temperatura de Curie. As possíveis explicações com base não só nos tamanhos dos grãos e dos domínios ferroelétricos, mas também num aumento na densidade das paredes dos domínios, levam ao reconhecimento de uma ligação entre as propriedades em questão.

Em filmes obtidos através dos métodos sol-gel [22] e de deposição por vapor químico de metal-orgânico (MOCVD) modificado [23], tem sido observado que o valor da constante dielétrica diminuiu à medida que o tamanho do grão também é reduzido. A interação interfacial que ocorre entre o filme e o substrato também vem sendo estudada, já que este tipo de efeito pode levar a uma diminuição na constante dielétrica do titanato de bário devido à formação de uma baixa característica dielétrica nessa interface [24]. Filmes finos de titanato de bário com crescentes valores de constante dielétrica, depositados sobre substratos metálicos [25-27], *wafers* de perovskitas com cristalinidade orientada [28], polímero [29], *wafers* de silício [30-37], quartzo [30,33] e vidro [38], têm sido obtidos através do método sol-gel pelas técnicas spin-coating e dip-coating.

O titanato de bário vem sendo amplamente utilizado na fabricação de componentes eletrônicos tais como os condensadores de multicamadas, termistores PTC, transdutores piezoelétricos, e uma variedade de dispositivos eletro-óticos [10]. Vários métodos, físicos, químicos e eletroquímicos vêm sendo utilizados na obtenção de filmes finos de BaTiO_3 . Dentre estes métodos podemos citar [39]: sputtering por rádio frequência (RF Sputtering), deposição a laser pulsado (PLD), epitaxia por feixe de laser molecular (LMBE), evaporação

por flash, deposição por vapor químico de metal-orgânico (MOCVD), método sol-gel, método hidrotérmico e deposição eletroforética.

1.1.2 FERRITA DE COBALTO (CoFe_2O_4)

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um óxido misto, e pertence à classe dos espinélio cuja fórmula molecular é MFe_2O_4 (M = cátion metálico bivalente). A estrutura cristalina de um espinélio apresenta um arranjo cúbico de íons oxigênio com os cátions metálicos posicionados em sítios octaédricos e tetraédricos. Os espinélio possuem uma distribuição de cátions do tipo $(\text{M}_x\text{Fe}_{1-x})_{\text{tetra}}[\text{M}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]_{\text{octa}}\text{O}_4$. A ocupação dos sítios depende do tipo de cátion, do método de preparação e das condições de tratamento térmico. Em um espinélio normal, $x=1$, porém na célula unitária do CoFe_2O_4 o x é aproximadamente zero, e assim sendo sua estrutura cristalina apresenta-se invertida ou parcialmente invertida [5,40,41]. A **FIGURA 1.3** apresenta uma ilustração esquemática da estrutura cristalina de um espinélio MFe_2O_4 [42].

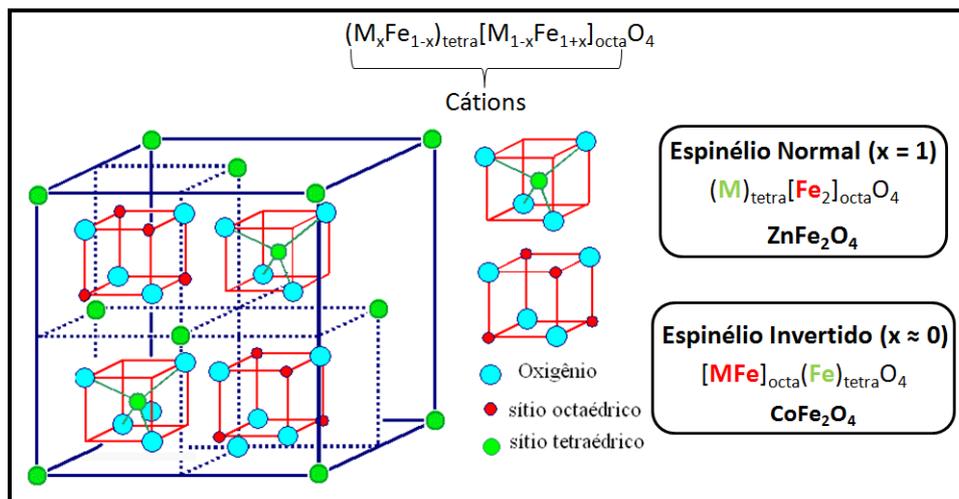


FIGURA 1.3 - Ilustração esquemática da estrutura cristalina de um espinélio MFe_2O_4 [42].

A ferrita de cobalto possui estrutura de espinélio invertido, e assim sendo, metade dos íons Fe^{3+} ocupa sítios octaédricos e a outra metade ocupa sítios tetraédricos, fazendo com que os momentos magnéticos devidos ao Fe se anulem mutuamente. Os íons Co^{2+} ocupam sítios octaédricos; seus elétrons com spins desemparelhados são responsáveis pela propriedade de ferrimagnetismo da CoFe_2O_4 . Os materiais ferrimagnéticos apresentam domínios magnéticos com magnitudes distintas, com spins anti-paralelos e

opostos, que levam a uma magnetização espontânea acentuadamente menor que a magnetização presente nos materiais ferromagnéticos. O tamanho crítico de um domínio magnético para a ferrita de cobalto está estimado em um intervalo de 40-80 nm [43,44].

Uma importante propriedade das estruturas espinélio é a magnetostricção, que é caracterizada por uma modificação do comprimento do cristal sob a influência de um campo magnético externo. A ferrita de cobalto possui magnetostricção negativa, isto é, possui magnetização inversamente proporcional à diminuição de comprimento do cristal ou quando sob força compressiva. Assim sendo, devido à sua alta intensidade magnetostrictiva, a CoFe_2O_4 pode ser utilizada como componente magnético em compósitos magnetoelétricos.

Componentes à base de ferritas, na forma de corpos sólidos, vem sendo utilizados na fabricação de dispositivos de microondas de baixas frequências. No entanto, o tamanho e a espessura desses componentes não são compatíveis com o design de um circuito planar. Para um maior ajuste a estes parâmetros a utilização de filmes mono-cristalinos ferrimagnéticos pode reduzir a atenuação de onda devido à dispersão nos contornos de grãos. A produção de filmes finos cristalinos de ferritas é um passo muito importante para sua futura incorporação como indutores e filtros, por exemplo, em circuitos integrados que operam em baixas frequências microondas [44].

Suzuki e colaboradores [45] relataram, já em 1996, que filmes finos epitaxiais de ferrita de cobalto, depositados diretamente sobre substrato de SrTiO_3 (100) tamponados com uma estrutura de espinélios em camadas, à temperatura de 400 °C, apresentaram altas cristalinidade e magnetização comparáveis à forma de corpos sólidos. Em outro trabalho encontramos o relato de que as propriedades magnéticas de filmes finos de CoFe_2O_4 , depositados por PLD, podem ser controladas ao utilizarmos baixas temperatura e pressão de oxigênio durante o processo de deposição [46]. O que torna os filmes finos de CoFe_2O_4 mais atraentes para uma aplicação prática, especialmente na produção de dispositivos multi-ferróicos quando combinados com filmes de perovskitas ferroelétricas.

A cristalinidade e a orientação do substrato também afetam estes mesmos parâmetros no filme de ferrita depositado. Filmes finos epitaxiais de CoFe_2O_4 têm sido depositados em substratos de SrTiO_3 (001) e de MgO (001), e em ambos os casos constatou-se que por serem substratos de cristalinidade cúbica, os mesmos vêm a orientar uma alta cristalinidade, também cúbica, ao longo do filme de ferrita depositado [47]. No entanto, neste caso, foi também observado que a interface filme-substrato não apresentou-se atomicamente preenchida, mas com a formação de uma camada de transição de 1 nm.

Em filmes finos de CoFe_2O_4 depositados sobre substrato de SrTiO_3 , pela técnica de deposição de metal-orgânico por vapor químico (MOCVD), foi observado que com a redução da temperatura de deposição ocorre uma alteração tanto no tamanho dos grãos quanto na rugosidade da superfície desses filmes [48]. A rugosidade da superfície diminui duas ordens de grandeza quando as temperaturas de deposição variam de 700 a 400 °C, isto ocorre devido à alteração no tamanho e na densidade de núcleos cristalinos que se formam durante a deposição. O grande intervalo de temperatura de deposição destes filmes e a baixa rugosidade de suas superfícies vêm permitir um maior desenvolvimento de sistemas multi-ferróicos.

Em um estudo mais recente, filmes finos nanoporosos de ferrita de cobalto foram obtidos através da técnica dip-coating, utilizando-se uma mistura de uma solução precursora com um copolímeros dibloco (KLE), depositados sobre wafers de silício e tratados termicamente a 500 °C [49]. A morfologia nanoporosa desses filmes conferiu ao material uma anisotropia superior que levou ao surgimento de um campo magnético ortogonal ao plano do substrato. Pode-se prever que a formação de uma rede de poros interligados, juntamente com elevadas área superficial e volume de poro, venha a servir como um novo material para produção de filmes compósitos magneticamente ativos.

Um estudo da relação da espessura de filmes de CoFe_2O_4 , depositados por PLD sobre substratos de quartzo fundido e tratados termicamente a 750 °C, foi recentemente relatada por Sahoo e colaboradores [50]. Neste caso, a magnetização diminuiu com o aumento da espessura do filme.

1.1.3 MATERIAIS MULTI-FERRÓICOS

Materiais multiferróicos foram definidos pela primeira vez [51] como aqueles que apresentam pelo menos duas das três propriedades ferróicas: ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade [5]. Estes materiais apresentam, em geral, uma forte dependência entre as propriedades ferróicas e a temperatura. Uma estreita faixa de temperatura separa o estado ferróico do estado não ferróico.

Esses materiais apresentam uma transição reversível entre os estados ferróico e o não ferróico, que tem como principal característica a formação de uma histerese controlada por um campo elétrico E , magnético H ou stress mecânico S , dependendo do material. Outra característica muito comum aos ferróicos é a divisão do material em domínios [5,7].

A combinação de duas, ou mais, das propriedades ferróicas em um mesmo material gera um comportamento multiferróico que resulta em materiais conhecidos como magneto-elétricos, magneto-elásticos ou elasto-elétricos. Do ponto de vista tecnológico, os mais interessantes são os multi-ferróicos ferrimagnéticos-ferroelétricos, ou multi-ferróicos magnetoelétricos (ME), os quais têm despertado grande interesse da comunidade científica [52-54]. A possibilidade de combinação de propriedades elétricas e magnéticas em um mesmo material amplia o cenário de aplicações dos multiferróicos, não só pela coexistência destas propriedades, mas também pela possibilidade de interação entre elas [55].

O estudo sobre materiais multi-ferróicos ferrimagnéticos-ferroelétricos está intimamente ligado à investigação sobre o efeito magnetoelétrico, que é a propriedade que certos materiais apresentam quando a aplicação de um campo elétrico induz uma magnetização sobre o mesmo e, inversamente, a aplicação de um campo magnético induz uma polarização elétrica sobre o referido material [56]. Devido à combinação de propriedades magnéticas e ferroelétricas, com eventual acoplamento cruzado entre elas, os materiais multi-ferróicos apresentam grande potencial para aplicações como dispositivos tecnológicos.

Os multiferróicos apresentam enorme aplicação como dispositivos de memória de quatro estados [57]. Nestes, a combinação da polarização elétrica P e da magnetização M combinadas originariam 4 diferentes estados de memória ($P+$, $M+$), ($P+$, $M-$), ($P-$, $M-$), ($P-$, $M+$), o que ampliaria significativamente a capacidade de armazenamento e a velocidade de processamento em relação ao modo binário atual. Outras importantes aplicações dos multiferróicos ME são como transdutores, que são dispositivos capazes de converter diferentes formas de energia [58], e também como componentes de equipamentos de ultrassom, sensores de pressão, de campo magnético e de corrente elétrica.

Nos últimos anos, a combinação desta pesquisa aplicada, provavelmente, é a principal responsável pelo crescente número de estudos envolvendo estes materiais. Os multi-ferróicos formam uma classe muito diversa de materiais, e não há nenhuma “teoria única de multi-ferróicos”. Geralmente, cada material tem de ser estudado como único, o que eventualmente envolve diferentes tipos de mecanismos físicos e químicos que descrevam tal material.

Materiais magnetoelétricos monofásicos são muito raros, pois os requisitos para a combinação simultânea de magnetismo e ferroeletricidade em uma única fase são mutuamente excludentes [59-60]. Em ferroelétricos convencionais, tais como perovskitas

tipo BaTiO_3 e PbTiO_3 , o efeito de hibridização entre o subnível p do oxigênio totalmente preenchido com o subnível d^0 do metal de transição é essencial para o surgimento da instabilidade estrutural que gera a ferroeletricidade [61]. Tal mecanismo é desfavorável se o subnível d do metal de transição estiver parcialmente preenchido, o que de certa forma explica a relativa escassez de materiais magnetoelétricos monofásicos [62, 63].

Uma alternativa é a produção de materiais compósitos combinando uma fase magnética e uma fase ferroelétrica, que podem operar à temperatura ambiente, o que justifica o interesse que os multiferróicos na forma de compósitos têm despertado. O efeito magnetoelétrico em compósitos pode ser até 100 vezes maior que nos materiais de monofásicos [64], e depende, entre outros fatores, da resistividade e do acoplamento mecânico entre as fases magnética e ferroelétrica [55], o qual está intimamente associado à microestrutura.

A estrutura dos filmes finos magnetoelétricos compósitos pode ser dividida em 3 classes diferentes:

- I. particulados: constituídos de partículas magnéticas dispersas em matriz ferroelétrica ou partículas ferroelétricas dispersas em matriz magnética, depositados sobre um substrato;
- II. camadas alternadas (heteroestruturados): constituídos de camadas bidimensionais intercaladas, depositados sobre um substrato;
- III. pilares: constituídos de pilares magnéticos dispostos em matriz ferroelétrica, depositados sobre um substrato.

A **FIGURA 1.4** ilustra um esquema dessas 3 classes de estruturas dos filmes finos magnetoelétricos compósitos conhecidas. Perovskitas como BaTiO_3 (BT) e PbTiO_3 (PT) são normalmente escolhidas como a fase ferroelétrica do compósito, e ferritas tipo espinélio como CoFe_2O_4 (CF) e NiFe_2O_4 (NF) geralmente sendo a fase magnética [65].

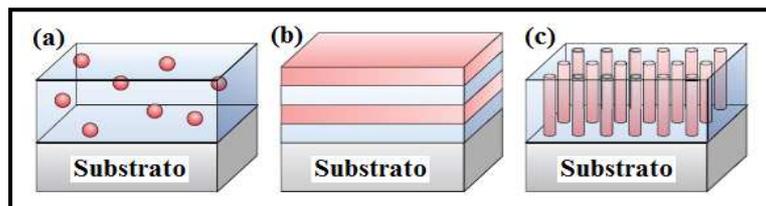


FIGURA 1.4 – Ilustração esquemática das 3 classes de estruturas dos filmes finos magnetoelétricos compósitos conhecidas: (a) particulados, (b) camadas alternadas (heteroestruturados) e (c) pilares [65].

Compósitos nanoestruturados, na forma de filmes, são classificados, da mesma forma que os de corpo sinterizado, de acordo com a microestrutura em 3 classes, como mostradas na **FIGURA 1.4**: (a) particulados, consistindo de nanopartículas magnética tipo espinélio, por exemplo, CF e NF, incorporadas em um filme ferroelétrico, por exemplo, BT; (b) camadas alternadas (heteroestruturados), consistindo de camadas alternadas de um tipo de perovskita ferroelétrica, por exemplo BT, e um óxido magnético, por exemplo CF; (c) pilares, consistindo de pilares magnéticos tipo espinélio, por exemplo CF, verticalmente inseridos em um filme ferroelétrico, por exemplo BT ou PT [66].

Em comparação aos compósitos cerâmicos magnetoelétricos de corpo sinterizado, os filmes finos nanoestruturados fornecem mais graus de liberdade, tais como deformação da rede ou interação intercalar, que podem vir a modificar o comportamento ME e oferecer uma maneira de investigar o mecanismo físico do acoplamento magnetoelétrico em nanoescala. A interação entre o substrato e o filme fino nanoestruturado e a ocorrência de uma boa ligação na interface entre as duas fases do filme compósito podem afetar significativamente o acoplamento ferrimagnético-ferroelétrico.

Poucos trabalhos relatam pesquisas com filmes finos nanocompósitos ferrimagnéticos-ferroelétricos particulados [67-70]. Wan et al. [67] prepararam filmes finos compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) através do processo sol-gel, utilizando a técnica de spin-coating para deposição da solução precursora sobre o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si. A separação das fases de CF e de PZT nos filmes foi comprovada por difração de raios X. Os filmes exibiram boas propriedades, tanto magnética quanto ferroelétrica, e o efeito magnetoelétrico encontrado para estes filmes mostrou-se fortemente dependente da polarização magnética e da frequência do campo magnético. Liu et al. [68] desenvolveram um método sol-gel modificado para produzir filmes compósitos particulados de PZT/CF, e neste caso o acoplamento magnetoelétrico entre CF e PZT apresentou uma variação na polarização elétrica induzida sob a aplicação de um campo magnético. Murugavel et al. [70] prepararam filmes finos compósitos de PZT(100)/NF depositados sobre substratos de SrTiO₃ (ST) (001) por Pulsed Laser Deposition (PLD). As nanopartículas de NF foram aleatoriamente dispersas na matriz de PZT, e a magnetização medida apresentou saturação semelhante a maior parte de compósitos magnetoelétricos de corpo sinterizado. No entanto, os valores máximos de polarização elétrica para estes filmes finos compósitos são mais baixos do que os relatados para compósitos magnetoelétricos de corpo sinterizado de PZT/NF [71].

Em comparação, publicações que relatam estudos de filmes finos nanocompósitos ferrimagnéticos-ferroelétricos camadas alternadas (heteroestruturados) e pilares são encontradas em maior número [72-111]. Zheng e colaboradores [72] foram pioneiros na produção de filmes finos nanocompósitos com estruturas em camadas alternadas (heteroestruturadas), onde sobre um substrato de SrTiO_3 foram depositados, de forma intercalada, uma camada de um filme ferroelétrico/piezoelétrico de BaTiO_3 com uma camada de um filme ferrimagnético/espinélio de CoFe_2O_4 . Neste mesmo trabalho, Zheng e colaboradores [72], relataram também a obtenção de nanopilares de um filme de CoFe_2O_4 inseridos em uma matriz de BaTiO_3 .

A **FIGURA 1.5** ilustra um esquema dos dois tipos de estruturas produzidas nos filmes finos compósitos ferrimagnético-ferroelétrico como citado acima. Na ilustração da **FIGURA 1.5** as imagens (a), (b), (c) e (d) representam: (a) Super-rede de um espinélio (topo) e uma perovskita (meio) depositados sobre um substrato de perovskita (parte inferior); (b) ilustração esquemática de uma estrutura em multicamada depositada sobre um substrato; (c) alinhamento epitaxial de um espinélio (canto superior esquerdo) e uma perovskita (canto superior direito) depositados sobre um substrato de perovskita (parte inferior); (d) ilustração esquemática de uma estrutura de um filme fino nanoestruturado na forma de pilares sobre um substrato. Medidas de magnetização em relação à temperatura mostraram o surgimento de um acoplamento entre os parâmetros ferroelétrico e ferrimagnético nas estruturas produzidas em questão [72].

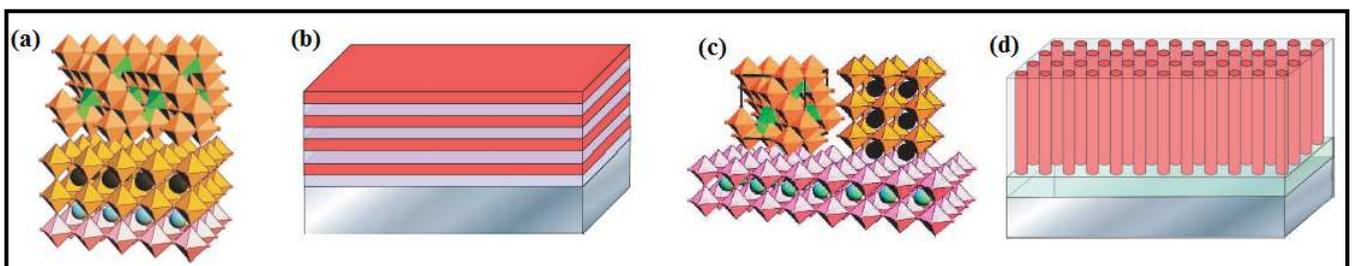


FIGURA 1.5 – Ilustração esquemática dos dois tipos de estruturas produzidas nos filmes finos compósitos ferrimagnético-ferroelétrico por Zheng e colaboradores [72].

Em estudos mais recentes vários outros pesquisadores trabalharam não só com diferentes métodos de deposição [73-83], como também com vários tipos de substratos [84-93], variando também as temperaturas de tratamento térmico [94,95] de filmes finos de titanato de bário e/ou ferrita de cobalto, geralmente com o objetivo de aumentar e/ou

modelar [96] o acoplamento magnetoelétrico entre as fases ferroelétrica e ferrimagnética. Na **TABELA 1.1** estão listadas algumas das referências citadas anteriormente, juntamente com o método de obtenção, os precursores utilizados na obtenção, o substrato e a temperatura em que os filmes de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram obtidos em cada um dos trabalhos mencionados.

TABELA 1.1 - Lista de alguns trabalhos publicados na literatura sobre compósitos de filmes finos de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

MÉTODO DE OBTENÇÃO	PRECURSORES	SUBSTRATO	T / °C	REFERÊNCIA
PLD	Alvo Cerâmico com Razão Molar de 0.62 BaTiO_3 (Matriz) – 0.38 CoFe_2O_4 (Nanopilares)	Monocristal de SrTiO_3 (001)	750-950	[73] 2004
LMBE	Alvos: Filmes de CoFe_2O_4 (100 nm) e de BaTiO_3 (40, 60, 80 e 100 nm)	(Nb- SrTiO_3) (001)	700	[75] 2008
RF Sputtering	Alvo Cerâmico com Razão Molar de 1/3 CoFe_2O_4 (Nonopilares) – 2/3 BaTiO_3	Monocristal de SrTiO_3 (001) dopado com 0.5% de Nb	750-850	[77] 2010
Deposição Eletroforética	Dispersão de nanopartículas de BaTiO_3 (sol-gel) em solução de CoFe_2O_4 (co-precitada)	Filme óxido de In-Sn (ITO)	600	[78] 2011
Sol-gel modificado – <i>Spin Coating</i>	Mistura de soluções precursoras (sols) de BaTiO_3 - CoFe_2O_4	Monocristal de SrTiO_3 (001)	1000	[79] 2010
LMBE	Alvos Cerâmicos Policristalinos de BaTiO_3 e de CoFe_2O_4	Monocristal de SrTiO_3 (001)	800	[80] 2009

Matriz litográfica e Deposição física por vapor	Alvos Cerâmicos Policristalinos de BaTiO ₃ (<i>nanodots</i>) e de CoFe ₂ O ₄	Monocristal de SrTiO ₃ (001)	650	[83] 2011
PLD	Alvos Cerâmicos Policristalinos de CoFe ₂ O ₄ e de BaTiO ₃	Monocristal de SrTiO ₃ (001) dopado com 0.7% de Nb	650	[88] 2008
PLD	Alvo Cerâmico com Razão Molar de 0.65 BaTiO ₃ (Matriz) – 0.35 CoFe ₂ O ₄	Monocristal de SrTiO ₃ (001)	800	[89] 2010
PLD	Alvo Cerâmico com Razão Molar de ½ BaTiO ₃ - ½ CoFe ₂ O ₄	(La _{0.5} Sr _{0.5})CoO ₃ /CeO ₂ /YSZ/Si(100)	790-800	[91] 2008
Reação hidrotérmica e Deposição polimérica assistida	Nanopilares de (CoFe ₂ O ₄) _{0.3} embutidos em matriz de (BaTiO ₃) _{0.7}	Nanofibras de BaTiO ₃	600	[92] 2010
LMBE	Alvos Cerâmicos Policristalinos de BaTiO ₃ e de CoFe ₂ O ₄	Monocristais de SrTiO ₃ (001) dopado com de Nb e de MgO	700	[95] 2009

Com isso, um grande número de trabalhos, representados estatisticamente na **FIGURA 1.6**, tem sido reportado na literatura nos últimos anos. Como exemplo, o número de artigos publicados aumentou cerca de duas vezes no intervalo de 2002-2011 quando comparado ao período de 1992-2001.

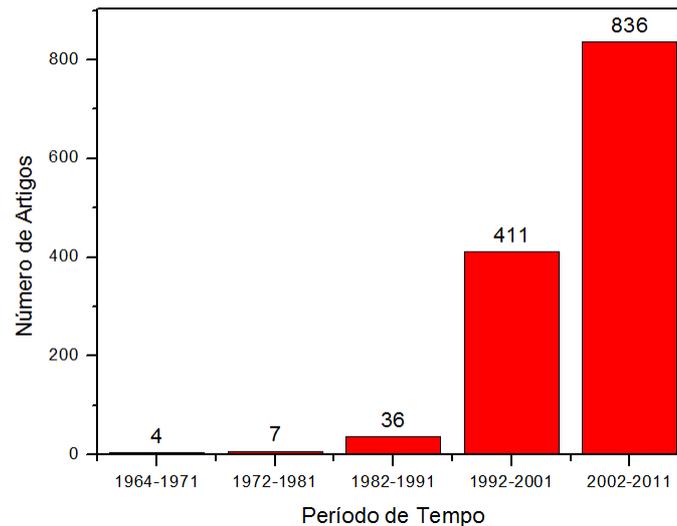


FIGURA 1.6 - Número de artigos publicados cujos títulos mencionam (BaTiO_3 or *barium titanate*) e (CoFe_2O_4 or *cobalt ferrite*). A pesquisa foi realizada utilizando a base de dados *Web of Science* [97].

1.1.4 OBTENÇÃO DE FILMES FINOS PELO PROCESSO SOL-GEL

A utilização do processo sol-gel para recobrimento de superfícies oferece algumas vantagens como [98,99]:

a) Baixas temperaturas de processamento, frequentemente próximas à temperatura ambiente, o que leva a um mínimo de volatilização térmica e degradação das espécies aprisionadas, tais como inibidores orgânicos.

b) A utilização de precursores líquidos viabiliza a produção de filmes finos, seja em superfícies lisas ou rugosas, sem a necessidade de fusão prévia da matéria-prima.

c) Os filmes finos obtidos pelo processo sol-gel são formados por uma tecnologia de recobrimento "verde", pois é um método de deposição que utiliza precursores que não introduzem impurezas no produto final.

No entanto, o método sol-gel apresenta como desvantagem a toxicidade do precursor utilizado na obtenção da solução precursora. Esta desvantagem pode ser contornada em um processo industrial ao trabalhar-se com maquinário automatizado.

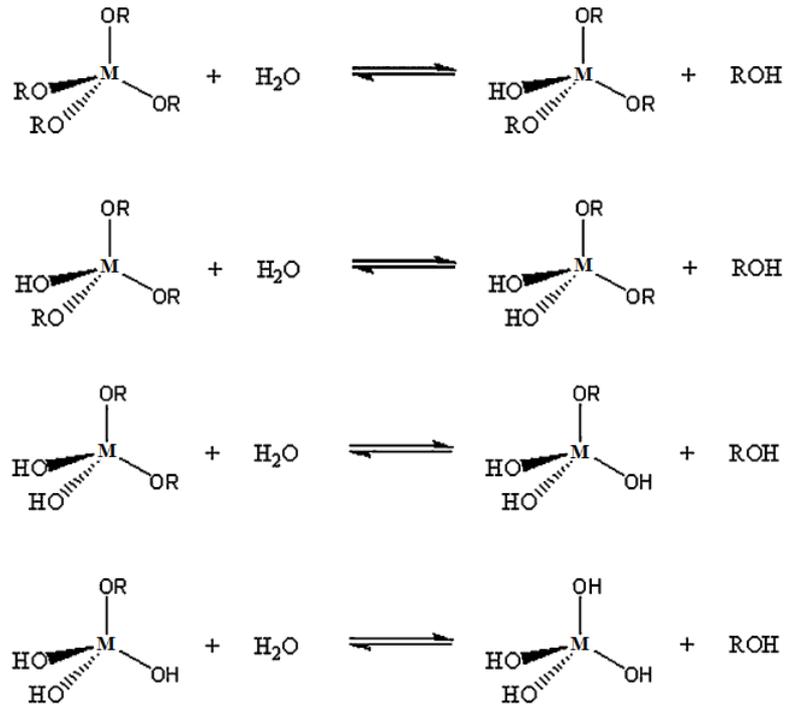
O processo sol-gel foi descoberto pelo químico francês, J. J. Ebelmen [100], por volta de 1840, quando ao sintetizar um alcóxido metálico, a partir da reação entre tetracloreto de silício (SiCl_4) e etanol, o mesmo gelificava quando exposto à umidade atmosférica. No final da década de 1930, o processo sol-gel já era utilizado em escala

industrial para a deposição de recobrimentos delgados de óxidos sobre vidros. Mas foi somente em 1956 que R. Roy e colaboradores [101] modificaram o processo sol-gel tradicional, permitindo assim a síntese de novos óxidos cerâmicos, tornando os pós de silicato obtidos por sol-gel muito populares no mercado.

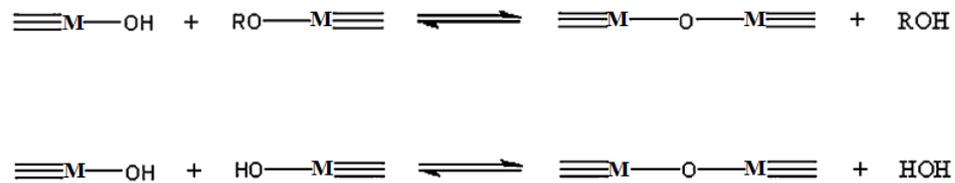
No fim dos anos 60, Dislich [102] relatou que através de um maior controle das taxas das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos, durante a transição sol-gel, é possível obter-se vidros multicomponentes. Desde então, verificou-se uma explosão do uso do processo sol-gel e o surgimento de novos materiais, como os compósitos, com aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas. As pesquisas cresceram de forma marcante a partir de 1980, quando importantes estudos sobre a produção de géis monolíticos, fibras e filmes foram publicados por Brinker et al. [103], Mukherjee [104], Dislich e Hinz [105], Sakka e Kamiya [106], dentre outros.

O processo sol-gel pode ser descrito como a criação de uma rede de óxido por meio de progressivas reações de condensação de precursores moleculares num meio líquido [98]. Existem, basicamente, duas maneiras de preparar recobrimentos pelo processo sol-gel: o método inorgânico e o método orgânico. Nos dois casos o gel é formado por uma fase sólida, um reticulado tridimensional e contínuo, impregnado por uma fase líquida [98]. O método inorgânico envolve a evolução das redes através da formação de uma suspensão coloidal (geralmente óxidos), e posterior gelificação do sol (suspensão coloidal de partículas muito pequenas, 1-100 nm) para formar uma rede em fase líquida contínua. No método orgânico geralmente utiliza-se uma solução precursora monomérica de um metal-orgânico ou alcóxido metálico dissolvido em um álcool de baixo peso molecular com o mesmo radical do alcóxido. Neste caso, ocorre a formação de um gel polimérico, resultante da polimerização da solução precursora hidrolisada.

Os alcóxidos metálicos apresentam ligação do tipo metal-oxigênio-carbono e sua fórmula geral é $M(O-R)_x$, onde $M = Ti, Fe, Si, Al, etc.$; e R é um grupo alquil de fórmula geral C_nO_{2n+1} . Na obtenção de um material sólido via sol-gel, prepara-se uma solução (sol) onde ocorre inicialmente a hidrólise do grupo alcóxido, com a formação de grupos do tipo $M-OH$, devido à substituição nucleofílica de grupamentos alcóxido ($O-R$) por grupos hidroxila ($O-H$) [100], o que pode ser observado na sequência da reação de hidrólise genérica apresentada a seguir.



Posteriormente ocorre a condensação do grupo M-OH, que produz ligações M-O-M e subprodutos (H₂O ou ROH), levando a formação do gel [99], o que pode ser observado na sequência das reações genéricas de condensação apresentadas a seguir.



Em seguida ocorre o crescimento das partículas e a aglomeração das estruturas poliméricas, seguida pela formação de redes que se estendem por todo o meio líquido, resultando em um aumento da viscosidade, que forma o gel úmido. As reações de condensação ocorrem simultaneamente assim que a reação de hidrólise inicia-se. Tanto na etapa de hidrólise quanto na de condensação são gerados subprodutos de baixo peso molecular, tais como álcool e água. Após a secagem do gel úmido estas moléculas são expulsas e a rede sofre compressão de volume. No entanto, reações de condensação ainda podem ocorrer. As características e propriedades do produto final dependem de vários fatores que afetam as reações de hidrólise e condensação, como: pH, temperatura, tempo de reação, concentração dos reagentes, natureza e concentração de catalisadores ácidos ou básicos, razão molar entre a H₂O e o alcóxido, temperatura e tempo de envelhecimento e secagem. Com o controle destes parâmetros é possível variar a estrutura, textura, morfologia e as propriedades do material.

O sol utilizado na preparação de corpos sólidos também pode ser utilizado na preparação de filmes finos. As técnicas mais conhecidas nas quais se utilizam este tipo de solução são: técnicas de imersão ou *dip-coating* [35], *spin-coating* [79] e *spray-coating* [107]. A deposição destes filmes, sobre superfícies lisas ou rugosas, deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol estiver entre 2 e 10 cP, pois se a viscosidade aumenta, o sol se transforma em um gel úmido. Um posterior tratamento térmico controlado, onde o material é colocado em um forno com a rampa e o patamar de temperatura pré-estabelecidos, é requerido para eliminar os radicais indesejáveis, controlar a porosidade, a estrutura e a morfologia destes materiais. A **FIGURA 1.7** [108] apresenta uma ilustração esquemática da obtenção de filmes finos pelo processo sol-gel.

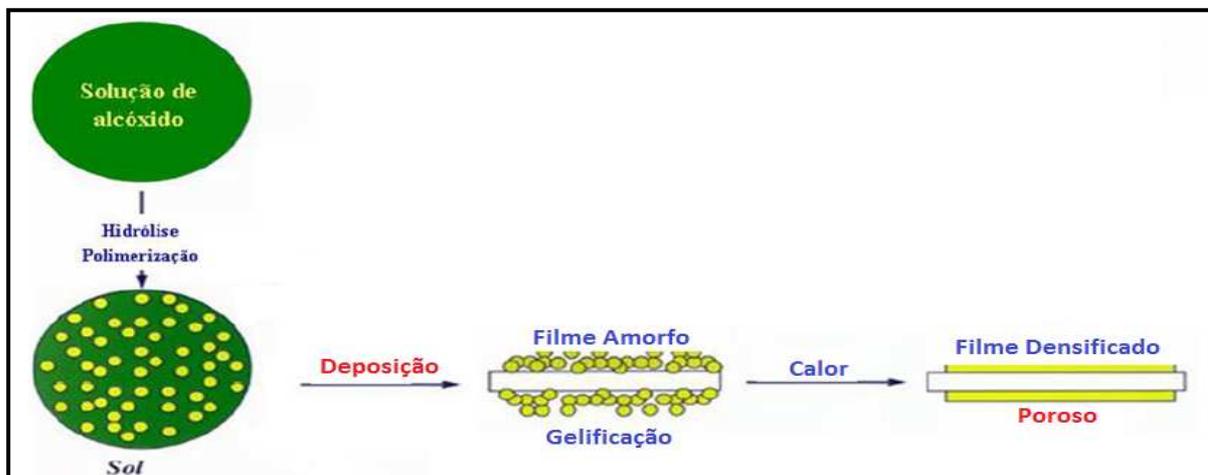


FIGURA 1.7 - Ilustração esquemática da obtenção de filmes finos pelo processo sol-gel [108].

Filmes finos compósitos podem ser obtidos pelo processo sol-gel através das técnicas de deposição mencionadas acima. Recentemente Liu e colaboradores [79] utilizaram o processo sol-gel e a técnica *spin-coating*, com pequenas modificações, na obtenção de filmes finos nanocompósitos de $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, depositados sobre substrato de SrTiO_3 (ST), resultando em um material que apresentou acoplamento magnetoelétrico.

O processo sol-gel foi escolhido para a preparação dos filmes finos dos compósitos aqui estudados porque, além das características desejáveis de pureza, homogeneidade, tamanho e morfologia de partícula, é um método adequado para preparar compósitos na forma de camadas alternadas (heteroestruturada), constituídos de camadas bidimensionais intercaladas, depositados sobre uma superfície lisa ou rugosa.

1.1.5 MECANISMOS DE CRESCIMENTO DE FILMES FINOS

O crescimento de um filme fino sobre um tipo de substrato pode ocorrer segundo três diferentes mecanismos: (1) Volmer-Weber ou crescimento na forma de ilha, (2) Frank-Van der Merwe ou crescimento de camada por camada, e (3) o crescimento Stranski-Krastanov, uma combinação dos mecanismos (1) e (2). Estes mecanismos de crescimento estão ilustrados na **FIGURA 1.8** [109].

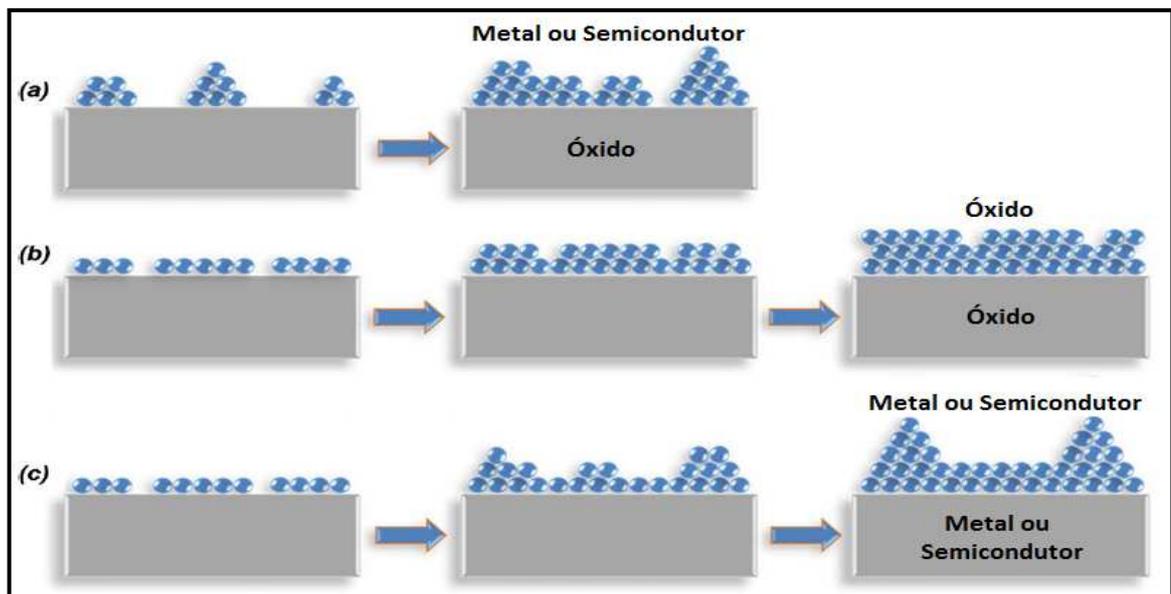


FIGURA 1.8 – Ilustração esquemática dos mecanismos de crescimento de filmes finos: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-Van der Merwe e (c) Stranski-Krastanov [109].

O mecanismo Volmer-Weber, ou crescimento na forma de ilha (**FIGURA 1.8a**), ocorre quando agregados de menores tamanhos nucleam sobre o substrato formando ilhas tridimensionais isoladas, que se unem à medida que o crescimento do filme fino aumenta. Neste tipo de mecanismo a ligação entre os átomos ou moléculas a serem depositados é mais forte que a ligação entre estes com os átomos ou moléculas que formam o material do substrato. Este tipo de comportamento ocorre principalmente quando o filme fino e o substrato são constituídos de diferentes materiais. No entanto, o comportamento oposto pode ser observado no mecanismo do tipo Frank-Van der Merwe, ou crescimento de camada-por-camada (**FIGURA 1.8b**), que ocorre quando ao longo de uma certa direção se formam pequenos núcleos do material depositado, resultando numa configuração de folhas planas. No mecanismo de crescimento de camada por camada, os átomos ou moléculas

depositados estão mais fortemente ligados ao substrato do que entre si, assim sendo cada camada depositada apresentar-se-á, progressivamente, menos fortemente ligada à camada anterior. Um exemplo típico deste comportamento é o crescimento epitaxial de semicondutores sobre materiais óxidos. O último mecanismo de crescimento é o do tipo Stranski-Krastanov (**FIGURA 1.8c**), que é uma combinação do crescimento de camada por camada com o crescimento em forma de ilha. Neste mecanismo ocorre inicialmente a formação de uma ou mais monocamadas, segundo o modo de crescimento tipo camada por camada, no entanto, em um certo momento este tipo de crescimento torna-se energeticamente desfavorável e o mecanismo de crescimento na forma de ilhas passa a prevalecer. Este tipo de crescimento é muito comum e tem sido observado num grande número de sistemas metal-metal e metal-semicondutor [110].

A formação de um filme fino trata-se, então, de um processo de nucleação e de crescimento. Como esses filmes finos estão depositados sobre a superfície de um substrato com propriedades específicas, o processo de nucleação poderá ocorrer de diferentes maneiras. Assim sendo, a formação de um filme fino irá depender de fatores como: taxa de deposição dos átomos ou moléculas, pressão, temperatura do sistema, etc, que determinarão o modo de crescimento dos mesmos.

1.2 OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO

O objetivo geral desse trabalho consiste na obtenção de filmes finos de BaTiO_3 , CoFe_2O_4 e nanocompósitos de filmes multicamadas de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, preparados pelo processamento sol-gel utilizando a técnica dip-coating, acompanhados pela sua devida caracterização estrutural, morfológica e textural, para entendimento do mecanismo de formação dos mesmos.

Os objetivos específicos são:

1. Obter nanomateriais na forma de filme fino a partir do processo sol-gel via alcóxidos metálicos, utilizando diferentes tipos de substratos e também diferentes tratamentos térmicos.
2. Caracterizar os filmes finos e avaliar as mudanças na estrutura, morfologia e textura ocorridas nos mesmos em função da variação do tipo de substrato utilizado, da temperatura e do tempo de tratamento térmico empregados.
3. Comparar os tipos de crescimento dos filmes obtidos, sobre os diferentes substratos utilizados, com os mecanismos existentes na literatura.

4. Realizar testes de funcionalidade de acoplamento magnetoelétrico nos filmes nanocompósitos obtidos.

1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WAINER, E., SALOMON, N., High titania dielectrics, *Transactions Electrochemical Society* 89 (1946) 331-356.
- [2] OGAWA, T., On barium titanate ceramics, *Busseiron Kenkyu* 6 (1947) 1-27. (in Japanese)
- [3] FUJISHIMA, S., The history of ceramic filters, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 47 (1) (2000) 1-7.
- [4] ROBERTS, S., Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate, *Physical Review* 71 (1947) 890–895.
- [5] KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R., *Introduction to Ceramics* 2. ed., New York: John Wiley & Sons (1976).
- [6] <http://ferroeletricos.com>, acessado em 02/09/2011, adaptado.
- [7] CALLISTERr, W. D., *Materials Science and Engineering: an introduction*, 4. ed., New York: John Wiley & Sons (1996).
- [8] VIJATOVIC, M. M., BOBIC, J. D., STOJANOVIC, B. D., History and challenges of barium titanate: Part I, *Science of Sintering* 40 (2008) 155-165.
- [9] CHO, W. S., HAMADA, E., Synthesis of ultrafine BaTiO₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property, *Journal of Alloys and Compounds* 266 (1998) 118–122.
- [10] RABE, K. M., AHN, C. H., TRISCONE, J. M., Physics of ferroelectrics: A modern perspective, *Topics in Applied Physics* 105 (2007).
- [11] JONA, F., SHIRANE, G., *Ferroelectric crystals*, Dover Publications, INC., New York (1993).
- [12] ARLT, G., HENNINGS, D., WITH, G., Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *Journal Applied Physics* 58 (4) (1985) 1619-1625.
- [13] FREY, M. H., PAYNE, D. A., Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate, *Physical Review B* 54 (5) (1996) 3158-3168.
- [14] LOBO, R. P. S., MOHALLEM, N. D. S., MOREIRA, R., Grain-size effects on diffuse phase transitions of sol-gel prepared barium titanate ceramics, *Journal of American Ceramic Society* 78 (1995) 1343-46.
- [15] UCHINO, K., SADANAGA, E., HIROSE, T., Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate, *Journal of American Ceramic Society* 72 (8) (1989) 1555-1558.

- [16] TAKEUCHI, T. et. al., Grain-size dependence of dielectric properties of ultrafine BaTiO₃ prepared by a sol-crystal method. *Journal of Materials Science* 32 (1997) 4053-4060.
- [17] WADA, S., CHIKAMORI, H., NOMA, T., SUZUKI, T. Synthesis of nm-sized barium titanate crystallites using a new LTDS method and their characterization. *Journal of Materials Science* 35 (2000) 4857-4863.
- [18] ZHAO, Z. et. AL., Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ Ceramics. *Physics Review B*. 70 (2004) 024107.
- [19] SMITH, M. B. et. al., Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃. *Journal of American Chemistry Society* 130 (2008) 6955-6963.
- [20] YAMANASHI, A., TANAKA, K., NAGATOMO, T., OMOTO, O., BaTiO₃ Films for silicon-on-insulator structure, *Japanese Journal Applied Physics Part 1* 32 (9B) (1993) 4179–81.
- [21] FREY, M. H., PAYNE, D. A., Nanocrystalline barium titanate: evidence for the absence of ferroelectricity in sol–gel derived thin-layer capacitors, *Applied Physics Letters* 63 (20) (1993) 2753–2755.
- [22] XU, Z., CHAE, H. K., FREY, M. H., PAYNE, D. A., Chemical processing and properties of nanocrystalline BaTiO₃; *Better Ceramics Through Chemistry V: Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, 271 (1992) 339–344.
- [23] XU, J. J., SHAIKH, A. S., VEST, R. W., High *K* BaTiO₃ films from metalloorganic precursors, *IEEE Transactions Ultrasonic Ferroelectric Frequency Control*, 36 (3) (1989) 307–312.
- [24] JIA, Q. X., CHANG, L. H., ANDERSON, W. A., Interactions between ferroelectric BaTiO₃ and Si, *Journal of Electronic Materials*, 23 (6) (1994) 551–556.
- [25] THOMASA, R., VARADANB, V. K., KOMARNENI, S., DUBE, D. C., Diffuse phase transitions, electrical conduction, and low temperature dielectric properties of sol–gel derived ferroelectric barium titanate thin films, *Journal of Applied Physics* 90 (3) (2001) 1480-1488.
- [26] XUA, R. et. al., Dielectric enhancement of sol–gel derived BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thin films, *Thin Solid Films* 406 (2002) 113–117.
- [27] IHLEFELD, J. F. et. al., Defect chemistry of nano-grained barium titanate films, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 38–42.
- [28] SONG, M. H. et. al., Effects of a new stacking method on characteristics of multilayered BaTiO₃ thin film, *Journal of Applied Physics* 79 (7) (1996) 3744-3748.

- [29] KOBAYASHI, Y., KOSUGE, A., KONNO, M., Fabrication of high concentration barium titanate/polyvinylpyrrolidone nano-composite thin films and their dielectric properties, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2723–2729.
- [30] SHARMA, H. B., SARMA, H. N. K., MANSINGH, A. Ferroelectric and dielectric properties of sol-gel processed barium titanate ceramics and thin films, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 1385 – 1390.
- [31] HU, Z. G., LI, Y. W., ZHUB, M., ZHUA, Z. Q., CHU, J. H., Microstructural and optical investigations of sol-gel derived ferroelectric BaTiO₃ nanocrystalline films determined by spectroscopic ellipsometry, *Physics Letters A* 372 (2008) 4521–4526.
- [32] LYAHOVITSKAYA, V., ZONA, I., FELDMAN, Y., COHENB, S., LUBOMIRSKY, I., Non-crystalline pyroelectric BaTiO₃ thin films, *Materials Science and Engineering B* 109 (2004) 167–169.
- [33] CAI, W. et. al., Preparation and optical properties of barium titanate thin films, *Physica B* 406 (2011) 3583–3587.
- [34] MANSO-SILVÁNA, M. et. al., BaTiO₃ thin films obtained by sol-gel spin coating, *Surface and Coatings Technology* 151–152 (2002) 118–121.
- [35] RADONJIC, L., TODOROVIC, M., MILADINOVIC, J., Structural evolution of nanostructured barium titanate thin film sol-gel derived, *Journal of Sol-Gel Science Technology* 45 (2008) 125–132.
- [36] XU, J., ZHAI, J., YAO, X., Structure and dielectric nonlinear characteristics of BaTiO₃ thin films prepared by low temperature process, *Journal of Alloys and Compounds* 467 (2009) 567–571.
- [37] WANG, J. et. al., Studies of BaTiO₃ thin films on different bottom electrode, *Journal of Materials Science: Materials Electronic* 20 (2009) 44–48.
- [38] MATSUDA, H. et. al., Room-temperature synthesis of crystalline barium titanate thin films by high-concentration sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids* 271 (2000) 162-166.
- [39] CERNEA, M., Methods for preparation of BaTiO₃ thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 6 (4) (2004) 1349 – 1356.
- [40] HENCH, L. L., West, J. K., Principles of Eletronic Ceramics, 1. ed., New York: John Wiley & Sons (1990).
- [41] VALENZUELA, R., Magnetic Ceramics, 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press (1994).

- [42] <http://www.tf.uni-kiel.de>, acessado em 02/09/2011, adaptado.
- [43] BERKOVITZ, A. E., SCHUELE, A. J., Magnetic properties of some ferrite micropowders, *Journal Applied Physics* 30 (4) (1959) 134S-135S.
- [44] CHINNASAMY, C. N. et. al, Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 2862.
- [45] SUZUKI, Y. et. al., Structure and magnetic properties of epitaxial spinel ferrite thin films, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 714-716.
- [46] THANGA, P. D., RIJNDERSA, G., BLANKA, D. H. A., Stress-induced magnetic anisotropy of CoFe_2O_4 thin films using pulsed laser deposition, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 2621–2623.
- [47] XIE, S, CHENG, J, WESSELS, J., DRAVID, V. P., Interfacial structure and chemistry of epitaxial CoFe_2O_4 thin films on SrTiO_3 and MgO substrates, *Applied Physics Letters* 93 (2008) 181901.
- [48] PAN, M., BAI, G., LIU, Y., HONG, S., DRAVID, V. P., PETFORD-LONG, A. K., Effect of deposition temperature on surface morphology and magnetic properties in epitaxial CoFe_2O_4 thin films deposited by metal organic chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 043908.
- [49] QUICKEL, T. E., LE, V. H., BREZESINSKI, T., TOLBERT, S. H., On the correlation between nanoscale structure and magnetic properties in ordered mesoporous cobalt ferrite (CoFe_2O_4) thin films, *Nano Letters* 10 (2010) 2982–2988.
- [50] SAHOO, S. C., VENKATARAMANI, N., PRASAD, S., BHORA, M., KRISHNAN, R., Thickness dependent anomalous magnetic behavior in pulsed-laser deposited cobalt ferrite thin film, *Applied Physics A* 106 (2012) 931–935.
- [51] SCHIMID, H., Multi-ferroic magnetoelectrics, *Ferroelectrics* 162 (1994) 665-685.
- [52] SPALDIN, N. A., FIEBIG, M., The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science* 309 (2005) 391-392.
- [53] TOKURA, Y., Multiferroics as quantum electromagnets, *Science* 312 (2006) 1481-1482.
- [54] CHEONG, S., The exciting world of orbitals, *Nature Materials* 6 (2007) 927-928.
- [55] SURYANARAYANA, S. V., Magnetoelectric interaction phenomena in materials, *Bulletin Materials Science* 17-7 (1994) 1259-1270.

- [56] PICOZZI, S., EDERER, C., First principles studies of multiferroic materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009) 303201.
- [57] GAJEK, M. *et al*, Tunnel junctions with multi-ferroic barriers, *Nature Materials* 6 (2007) 296-302.
- [58] ALLOCA, J. A., STUART, A., Transducers: theory & applications, Reston Publishing Company (1984).
- [59] RAMESH, R., SPALDIN, N. A., Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nature Materials* 6 (2007) 21-29.
- [60] CHEONG, S. W., MOSTOVOY, M., Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, *Nature Materials* 6 (2007) 13-20.
- [61] COHEN, R. E., Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, *Nature* 358 (1992) 136-138.
- [62] HILL, N. A., Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (29) (2000) 6694–6709.
- [63] FILIPPETTI, A., HILL, N. A., Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites, *Physical Review B* 65 (2002) 195120.
- [64] CORRAL-FLORES, V. *et al.*, Enhanced magnetoelectric effect in core-shell particulate composites, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 08J503.
- [65] WANG, Y., HU, J., LIN, Y., NAN, C. W., Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures, *NPG Asia Materials* 2 (2) (2010) 61–68.
- [66] NAN, C. W. *et al.*, Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspectives, status and future directions, *Journal of Applied Physics* 103 (2008) 031101.
- [67] WAN, J. G. *et al.*, Magnetoelectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ composite thin films derived by a sol-gel process, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 122501.
- [68] ORTEGA, N. *et al.*, Multiferroic properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite thin films, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 126105.
- [69] LIU, M. *et al.*, A modified sol-gel process for multiferroic nanocomposite films, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 083911.
- [70] MURUGAVEL, P. *et al.*, Magnetoelectric effects of nanoparticulate $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ composite films, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 102907.
- [71] ZHAI, J. *et al.*, Magnetic-dielectric properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PZT}$ particulate composites, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 37 (2004) 823.

- [72] ZHENG, H. et al., Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures, *Science* 303 (2004) 661-663.
- [73] ZHENG, H. et al., Three-dimensional heteroepitaxy in self-assembled BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures, *Applied Physics Letters* 85 (11) (2004) 2035-2037.
- [74] WANG, J., ZHANG, Y., MA, J., LIN, Y., NAN, C. W., Magnetoelectric behavior of BaTiO₃ films directly grown on CoFe₂O₄ Ceramics, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 014101.
- [75] HUANG, W. et al., Effect of strain on the ferroelectric properties in epitaxial perovskite titanate thin films grown on ferromagnetic CoFe₂O₄ layers, *Scripta Materialia* 58 (2008) 1118–1120.
- [76] KIM, K. S., HAN, S. H., KIM, J. S., KIM, H. G., CHEON, C. II, Effect of working pressure on the properties of BaTiO₃-CoFe₂O₄ composite films deposited on STO (100) by PLD, *Materials Letters* 64 (2010) 1738–1741.
- [77] FINA, I., DIX, N., FÀBREGA, L., SÁNCHEZ, F., FONTCUBERTA, J., Effects of morphology and strain on the dielectric response of multiferroic CoFe₂O₄-BaTiO₃ nanocomposite thin films, *Journal of Applied Physics* 108 (2010) 034108.
- [78] ZHOU, D., JIAN, G., ZHENG, Y., GONG, S., SHI, F., Electrophoretic deposition of BaTiO₃/CoFe₂O₄ multiferroic composite films, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7621–7626.
- [79] LIU, B., SUN, T., HE, J., DRAVID, V. P., Sol-Gel derived epitaxial nanocomposite thin films with large sharp magnetoelectric effect, *American Ceramic Society NANO* 4 (11) (2010) 6836-6842.
- [80] ZHU, J., ZHOU, L. X., HUANG, W., LI, Y. Q., LI, Y. R., Study on the growth and interfacial strain of CoFe₂O₄/BaTiO₃ bilayer films, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 3300–3304.
- [81] YAN, L. H., LIANG, W.Z., LIU, S. H., HUANG, W., LIN, Y., Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nano composite thin films grown by polymer-assisted deposition, *Integrated Ferroelectrics* 131 (2011) 82-88.
- [82] STINGACIU, M., KREMER, R. K., LEMMENS, P., JOHNSON, M., Magnetoresistivity in CoFe₂O₄-BaTiO₃ composites produced by spark plasma sintering, *Journal of Applied Physics* 110 (2011) 044903.
- [83] LU, X. et al., Magnetoelectric coupling in ordered arrays of multilayered heteroepitaxial BaTiO₃/CoFe₂O₄ nanodots, *Nano Letters* 11 (2011) 3202–3206.

- [84] EERENSTEIN, W., WIORA, M., PRIETO, J. L., SCOTT, J. F., MATHUR, N. D, Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures, *Nature Materials* 6 (2007) 348.
- [85] ZHENG, R. Y., WANG, J., RAMAKRISHNA, S., Electrical and magnetic properties of multiferroic BiFeO_3 / CoFe_2O_4 heterostructure, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 034106.
- [86] ORTEGA, N., KUMAR, A., KATIYAR, R. S., RINALDI, C., Dynamic magneto-electric multiferroics PZT/CFO multilayered nanostructure, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 5127–5142.
- [87] XIE, S., STERBINSKY, G. E., WESSELS, B., DRAVID V. P., Defect and interfacial structure of heteroepitaxial Fe_3O_4 / BaTiO_3 bilayers, *Microscopy and Microanalysis* 16 (2010) 300–305.
- [88] ZHANG, Y., DENG, C., MA, J., LIN, Y., NAN, C. W., Enhancement in magnetoelectric response in CoFe_2O_4 – BaTiO_3 heterostructure, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 062911.
- [89] BAI, F., ZHANG, H., LI, J., VIEHLAND, D., Magnetic and magnetoelectric properties of as-deposited and annealed BaTiO_3 – CoFe_2O_4 nanocomposite thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 285002 (7pp).
- [90] FINA, I., DIX, N., FÀBREGA, L., SÁNCHEZ, F., FONTCUBERTA, J., Magnetocapacitance in BaTiO_3 – CoFe_2O_4 nanocomposites, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4634–4636.
- [91] SAWAMURA, S., WAKIYA, N., SAKAMOTO, N., SHINOZAKI, K., SUZUKI, H., Modification of ferroelectric properties of BaTiO_3 – CoFe_2O_4 multiferroic composite thin film by application of magnetic field, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (9) (2008) 7603–7606.
- [92] DENG, Y. et al., Three-dimensional phases-connectivity and strong magnetoelectric response of self-assembled feather-like CoFe_2O_4 – BaTiO_3 nanostructures, *Chemical Physics Letters* 496 (2010) 301–305.
- [93] YANG, Y.D., GAO, J.Q., LI, J.F., VIEHLAND, D., Magneto-Electro-Chemical behavior of BaTiO_3 - CoFe_2O_4 self-assembled thin films, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (6) (2011) K149-K151.
- [94] FINA, I., DIX, N., LAUKHIN, V., FÀBREGA, L., SÁNCHEZ, F., FONTCUBERTA, J., Dielectric properties of BaTiO_3 – CoFe_2O_4 nanocomposite thin films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 1795–1798.

- [95] ZHANG, J. X., DAI, J. Y., LU, W., CHAN, H. L. W., Room temperature magnetic exchange coupling in multiferroic BaTiO₃/CoFe₂O₄ magnetoelectric superlattice, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 5143–5148.
- [96] LIU, G., NAN, C. W., XU, Z. K., CHEN, H., Coupling interaction in multiferroic BaTiO₃–CoFe₂O₄ nanostructures, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005) 2321–2326.
- [97] Site: <http://www.isiknowledge.com/>, acessado em 11/06/2012.
- [98] BRINKER C. J., SCHERER G. W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, LA, 1990.
- [99] WANG, D., BIERWAGEN, G. P., Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 327–338.
- [100] HIRATSUKA R.S., SANTILLI C.V., PULCINELLI S. H., O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química, *Química Nova* 18(2) (1995) 171-180.
- [101] ROY R., Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route, *Science* 238 (1987) 1664-1669.
- [102] DISLICH H., Sol-Gel preparation of supported metal catalysts, *Angewandte Chemie International Edition* 10 (1971) 363-370.
- [103] BRINKER C.J., SCHERER G.W., and ROTH E.P., Sol - gel - glass: I. gelation and gel structure, *Journal of Non – Crystalline Solids* 72 (1985) 301-322.
- [104] MUKHRERJEE S.P., Gel-derived single layer antireflection films, *Journal Non – Crystalline Solids* 48 (1982) 177-184.
- [105] DISLICH H., HINZ P., History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings, *Thin Solids Films* 48 (1982) 11-16.
- [106] SAKKA S., KAMIYA K., The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films, *Journal Non–Crystalline Solids* 48 (1982) 31-46.
- [107] KOBAYASHI M., OLDING T.R., SAYER M., JEN C.-K., Piezoelectric thick film ultrasonic transducers fabricated by a sol-gel spray technique, *Ultrasonics* 39 (2002) 675-680.
- [108] <http://www.lswn.it>, acessado em 02/09/2011, adaptado.
- [109] MARTIN, L. W., CHU, Y.-H., RAMESH R., Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering R* 68 (2010) 89–133.
- [110] OHRING, M., Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure, Academic Press, San Francisco, 2002.

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA

2. METODOLOGIA

Este capítulo descreve o procedimento experimental utilizado na obtenção de titanato de bário (BaTiO_3), de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e de nanocompósitos formados por BaTiO_3 e CoFe_2O_4 , na forma de filmes finos de camadas alternadas depositadas sobre diferentes substratos, e tratados termicamente em diferentes temperaturas, taxas de aquecimento e resfriamento, e tempos de exposição. Neste capítulo também serão apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização destes materiais.

2.1 SÍNTESES DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS DOS FILMES FINOS

Na preparação das soluções precursoras dos filmes finos, a umidade relativa do ar foi mantida abaixo de 50% e a temperatura entre 18 e 24°C. Estudos feitos anteriormente [1,2] preestabeleceram os valores ótimos de densidade e viscosidade das soluções no sentido de garantir uma boa qualidade dos filmes finos a serem depositados sobre substratos de vidro borossilicato, quartzo e wafer de SiO_2/Si . Todos os substratos foram previamente lavados com acetona e isopropanol.

2.1.1 SÍNTESE DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE BaTiO_3 PELO PROCESSO SOL-GEL

A solução precursora de BaTiO_3 foi obtida da mistura de acetato de bário [$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 99,99%, Aldrich] e tetraisopropil ortotitanato [$\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$, 99,99%, Merck]. O acetato de bário foi dissolvido em água, e sobre a solução formada foi adicionado ácido acético [CH_3COOH , Merck], até $\text{pH}=3$. Em seguida, uma solução alcóolica de $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4$ em 2-propanol [$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Merck] com gotas de acetilacetona [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CO})_2$, Merck], foi adicionada à solução anterior mantendo a agitação constante, à temperatura ambiente, durante 1 hora. A solução precursora repousou até a viscosidade atingir uma condição ótima, valor menor que 2 cP. A solução de cor amarela obtida (**FIGURA 2.1**) manteve-se estável por aproximadamente 30 dias e foi utilizada para o processo de deposição dos filmes finos através da técnica de imersão (*dip-coating*) nos diferentes substratos.



FIGURA 2.1 - Imagem da solução precursora de BaTiO_3 utilizada no preparo dos filmes finos.

2.1.2 SÍNTESE DA SOLUÇÃO PRECURSORA DE CoFe_2O_4 PELO PROCESSO SOL-GEL

A solução precursora de CoFe_2O_4 foi obtida pela dissolução de acetilacetonato de ferro (III) [$\text{Fe}((\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CO})_2)_3$, 99,99%, Merck] e nitrato de cobalto (II) hexahidratado [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99%, Aldrich], com proporção molar $[\text{Co}]/[\text{Fe}]=1/2$, em uma mistura de ácido acético [CH_3COOH , Merck] e ácido nítrico [HNO_3 , Merck], de maneira a atingir $\text{pH}=3$. Em seguida, a solução foi mantida sob agitação constante, à temperatura ambiente, durante 1 hora. A solução precursora repousou até a viscosidade atingir um valor menor que 2 cP. A solução de cor vermelha intensa obtida (**FIGURA 2.2**) manteve-se estável por aproximadamente 10 dias e foi utilizada no processo de deposição dos filmes finos através da técnica *dip-coating* nos diferentes substratos.

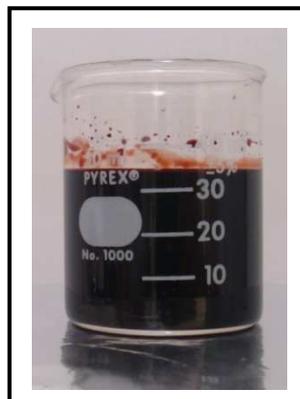


FIGURA 2.2 - Imagem da solução precursora de CoFe_2O_4 utilizada no preparo dos filmes finos.

2.1.3 SÍNTESES DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS DO NANOCOMPÓSITO DE $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ PELO PROCESSO SOL-GEL

Para a obtenção das soluções precursoras do nanocompósito de $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ foram utilizados, separadamente, os mesmos métodos de preparo das soluções de BaTiO_3 e CoFe_2O_4 já descritas nos itens 2.1.1 e 2.1.2.

2.2 METODOLOGIA *DIP-COATING*

Para a obtenção dos filmes pelo processo de imersão, foi utilizado um equipamento acoplado a uma fonte de tensão variável, o que permite assim controlar a velocidade e o tempo de imersão dos substratos presos ao braço do aparelho. O desenho esquemático do aparelho de imersão semelhante ao utilizado nesse estudo é apresentado na **FIGURA 2.3**.

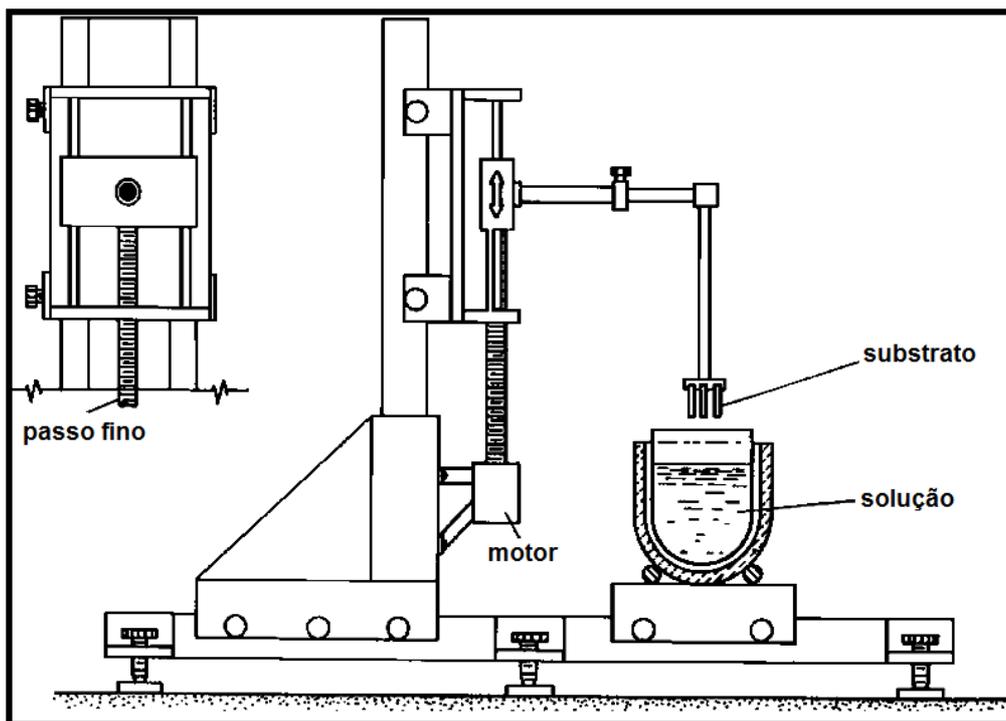


FIGURA 2.3 - Desenho esquemático de um equipamento de imersão.

De forma a se aperfeiçoar a qualidade dos filmes formados e o processo de deposição, buscou-se o melhor valor de velocidade de retirada do substrato da solução que forneceu filmes sem micro-trincas, visualmente homogêneos, translúcidos e com maior aderência.

A **FIGURA 2.4** esquematiza os estágios envolvidos no método de deposição *dip-coating*.

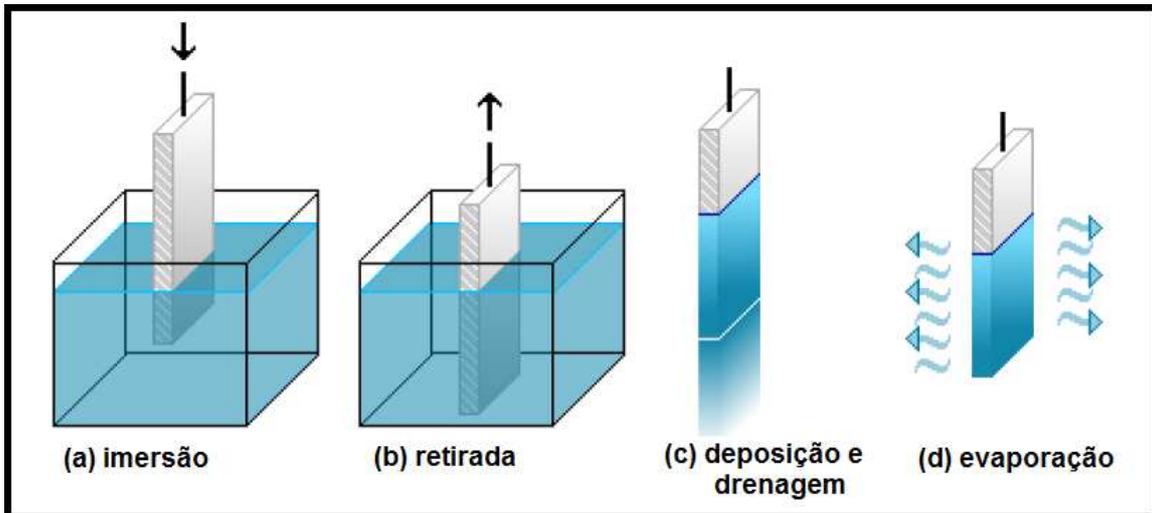


FIGURA 2.4 - Representação esquemática do processo de deposição *dip-coating*.

Os substratos foram imersos na solução precursora e retirados a uma velocidade constante. Após a imersão e formação de cada camada, as amostras foram submetidas a um processo de secagem à temperatura de 100°C em estufa por 20 minutos. Os filmes finos secos em estufa foram tratados termicamente conforme indicado no item 2.3.

Para a realização de alguns ensaios de caracterização dos nanomateriais obtidos foi necessário fazer de 2 a 4 camadas de deposição sobre os substratos aqui empregados. Após a 2ª deposição, realizada sobre a 1ª camada do filme fino já tratado termicamente, procedeu-se a secagem em estufa, como indicado anteriormente, e em seguida a amostra também foi tratada termicamente conforme indicado no item 2.3. A mesma metodologia empregada na obtenção da 2ª camada de filme fino cristalino foi empregada, quando se fez necessário, na formação das 3ªs e 4ªs camadas de deposição. Durante todo o procedimento a viscosidade variou, pois as deposições foram realizadas em dias diferentes, sabendo-se que a viscosidade aumenta em função do tempo.

A **FIGURA 2.5** [3] apresenta um esquema que representa as etapas de formação do filme fino sobre o substrato, do momento em que o mesmo é retirado da solução precursora até o tratamento térmico pós-deposição.

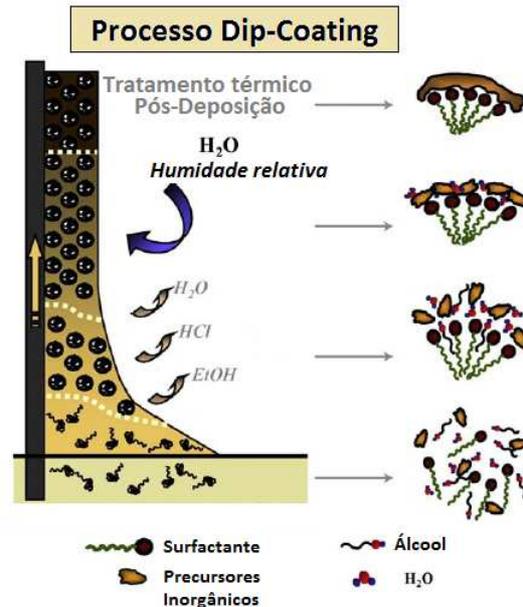


FIGURA 2.5 – Representação esquemática das etapas de formação do filme fino sobre o substrato [3].

2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES FINOS

Os filmes finos de titanato de bário puro foram depositados sobre substratos de vidro borossilicato, quartzo e de wafer de SiO_2/Si . Após o processo de secagem em estufa, os filmes finos, que possuíam de 1 a 4 camadas depositadas nos diferentes substratos, foram submetidas a processos de tratamento térmico. Os filmes secos em estufa foram tratados termicamente em duas condições:

- A) Sem taxa de aquecimento controlada, com tempo de exposição fixado em 10 minutos e a temperatura variando de 300 a 700 °C. Neste método, a amostra foi inserida dentro do forno quando a temperatura estabelecida já havia sido alcançada, e após o tempo de exposição a mesma sofreu processo de têmpera ao ser retirada rapidamente do forno aquecido e exposta ao ar até atingir a temperatura ambiente.
- B) Com taxa de aquecimento controlada (2 °C/min), com tempo de exposição fixado em 60 minutos e a temperatura variando de 300 a 900 °C. Neste método, a amostra foi inserida dentro do forno à temperatura ambiente e foi lentamente aquecida até a temperatura estabelecida ser alcançada, e após o tempo de exposição a mesma foi lentamente resfriada em forno fechado até atingir a temperatura ambiente.

A **TABELA 2.1** traz um resumo dos filmes finos de BaTiO_3 puros, de CoFe_2O_4 puros e dos filmes nacompostos de camadas alternadas de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ produzidos neste trabalho. Na **TABELA 2.1** estão especificados os substratos utilizados, a temperatura, o tempo de tratamento térmico, as taxas de aquecimento e as condições de resfriamento de cada filme produzido pelo método sol-gel através da técnica de imersão *dip-coating*.

TABELA 2.1 - Especificações dos sistemas contendo os filmes finos produzidos.

FILME FINO / SUBSTRATO	TRATAMENTO TÉRMICO				CÓDIGO
	T / °C	TEMPO / min	AQUECI- MENTO	RESFRIA- MENTO	
BaTiO_3 / Borosilicato	100	20	Estufa	Ambiente	BTB100
BaTiO_3 / Borosilicato	300	10	-	Têmpera*	BTB300*
BaTiO_3 / Borosilicato	500	10	-	Têmpera*	BTB500*
BaTiO_3 / Borosilicato	700	10	-	Têmpera*	BTB700*
BaTiO_3 / Borosilicato	300	60	2 °C/min	Lento	BTB300
BaTiO_3 / Borosilicato	500	60	2 °C/min	Lento	BTB500
BaTiO_3 / Borosilicato	650	60	2 °C/min	Lento	BTB650
BaTiO_3 /Quartzo	900	60	2 °C/min	Lento	BTQ900
$\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$	700	60	2 °C/min	Lento	BTS700
CoFe_2O_4 / Borosilicato	500	60	2 °C/min	Lento	CFB500
CoFe_2O_4 /Quartzo	900	60	2 °C/min	Lento	CFQ900
$\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ / Borosilicato	300	60	2 °C/min	Lento	BCB300
$\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ / Borosilicato	500	60	2 °C/min	Lento	BCB500
$\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ / Borosilicato	650	60	2 °C/min	Lento	BCB650
$\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ / Quartzo	900	60	2 °C/min	Lento	BCQ900
$\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ / SiO_2/Si	700	60	2 °C/min	Lento	BCS700

Os filmes finos de ferrita de cobalto também foram depositados sobre os mesmos tipos de substratos e camadas citados acima, e após o processo de secagem em estufa foram submetidos a processos de tratamento térmico semelhante àqueles pelos quais as amostras de BaTiO₃ passaram.

Os filmes finos nacompostos em camadas alternadas de BaTiO₃/CoFe₂O₄ também foram depositados sobre os mesmos tipos de substratos que os seus filmes puros. O número de deposições intercaladas levou à formação de filmes com 2 e com 4 camadas. Após a 2^a deposição, realizada sobre a 1^a camada do filme fino já tratado termicamente, procedeu-se a secagem em estufa, e em seguida a amostra obtida também foi tratada termicamente.

2.4 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES FINOS E DOS MATERIAIS PARTICULADOS

2.4.1 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE

A técnica de Difração de Raios X [4] é utilizada para avaliar a cristalinidade, tipos de fases cristalinas e a presença ou ausência de subprodutos na amostra em estudo [5].

A técnica de Difração de Raios X (DRX) de ângulo rasante foi utilizada na caracterização dos filmes finos devido à baixa espessura das camadas depositadas sobre os substratos aqui empregados, evitando assim a ocorrência de uma maior penetração dos raios X a uma profundidade que excedesse a espessura do filme. A evolução da estrutura cristalina foi observada utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD6000, utilizando radiação Cu K_α = 1,54051, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios X (LADRX) da Universidade Federal de São João Del-Rei - MG. As amostras (substrato + filme) foram fixadas diretamente no porta-amostra, sem nenhum tipo de preparo especial. A excitação dessas amostras foi realizada com uma radiação de 30 kV, corrente de 30 mA, ângulo de incidência de 3 °, e o tempo de aquisição dos dados foi, em média, de 4 horas e 20 minutos.

2.4.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA E NANOINDENTAÇÃO

A Microscopia de Varredura por Sonda (MVS), do inglês *Scanning Probe Microscopy*, refere-se a uma família de técnicas de microscopia como: Microscopia de Força Atômica (MFA), Microscopia de Varredura por Tunelamento (MVT), Microscopia de

Força Magnética (MFM), Microscopia de Contraste de Fase (MCF), Microscopia de Força Piezoelétrica (MFP) dentre outras. A Microscopia de Varredura por Sonda é uma poderosa ferramenta utilizada no estudo de diversas propriedades dos materiais dependendo do tipo de interação sonda-amostra que é monitorada. Como exemplo tem-se a MFA que monitora forças de Van der Waals, permitindo informações topográficas da amostra, a MFM que monitora interações magnéticas na amostra, e também a MFP que nos fornece informações sobre a piezoeletricidade das amostras. Estas técnicas possibilitam a obtenção de informações magnéticas, elétricas, morfológicas e texturais como porosidade, rugosidade e tamanho de partículas, além de permitirem a modificação física e/ou química da amostra em estudo.

Neste trabalho foram utilizadas técnicas como MFA, MFM e MFP para avaliar a topografia e a composição dos filmes finos produzidos. Para realização das medidas de MFP faz-se necessário que o substrato seja condutor, assim sendo somente os filmes depositados sobre wafer de SiO_2/Si foram analisadas. As medidas MFP foram realizadas nos laboratórios da Asylum Research[®], pelo Dr. Flavio Alejandro Bonilla. Em uma análise de MFP se mede a resposta mecânica quando uma tensão elétrica é aplicada à superfície de uma amostra com uma ponta condutora de um MFA. Em resposta ao estímulo elétrico aplicado num certo ponto de uma superfície piezoelétrica, a amostra expande ou contrai localmente. A direção de polarização local de uma amostra piezoelétrica determina o sinal da resposta gerado durante o estímulo elétrico acima citado. Se a polarização está paralela e alinhada com o campo elétrico aplicado, o efeito piezo será positivo, e a amostra irá expandir localmente. Se a polarização local da amostra é anti-paralela com o campo elétrico aplicado, a amostra irá contrair localmente. Neste tipo de comportamento, o sinal da ponta que faz o contato, fornece uma indicação da orientação da polarização da amostra quando uma voltagem oscilante é aplicada à mesma.

As medidas de MFA e MFM foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG), no microscópio de força atômica da marca Asylum Research[®] - modelo MFP3D. As amostras (substrato + filme) foram cortadas com um cortador de vidro com ponta de diamante, quando se fez necessário, e posteriormente coladas com fita adesiva apropriada no porta-amostra do equipamento. As imagens de MFA foram geradas pelo modo de contato intermitente, usando uma ponta de Si (Olympus AC160TS) com raio de curvatura de 5 nm, e uma ponta de Si revestida com um filme magnético (MESP - Veeco) para obtenção das imagens de MFM. A **FIGURA 2.6** apresenta uma vista geral do microscópio de varredura por sonda MFP3D da Asylum Research[®], instalado no CM-

UFMG [6].



FIGURA 2.6 - Microscópio de varredura por sonda MFP3D da Asylum Research® [6].

O microscópio de varredura por sonda quando acoplado a um acessório contendo uma ponta (nanoindentador) de diamante nos permite determinar algumas propriedades mecânicas de filmes finos, utilizando uma técnica conhecida como nanoindentação. Esta técnica permite avaliar o comportamento mecânico dos materiais, quando estes são submetidos a forças externas que geram dois tipos de deformação mecânica: a deformação elástica e a deformação plástica. O parâmetro que nos fornece a resistência do material à deformação elástica, chamado módulo de elasticidade ou módulo de Young, é dado pela razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica do material. Já a resistência do material à deformação plástica é chamada de dureza. Utilizando a técnica de nanoindentação é possível construir curvas de força (**FIGURA 2.7**) [7] em função da profundidade de deformação provocada no material a cada instante.

Cada curva de força é caracterizada por dois ramos, um envolvendo a carga e outro a descarga. Durante o processo de carregamento a ponta entra em contato com a superfície do material e a força é aumentada gradualmente até o valor máximo de força predeterminado no teste (P_{max}). Como a tensão entre a ponta e a superfície ultrapassa o valor do limite de escoamento, o ramo da curva de carregamento resulta de uma combinação de deformação elástica e plástica do material. Após esse processo, a ponta começa a retroceder até a completa recuperação elástica, o que caracteriza o ramo de descarga da curva (**FIGURA 2.7b**).

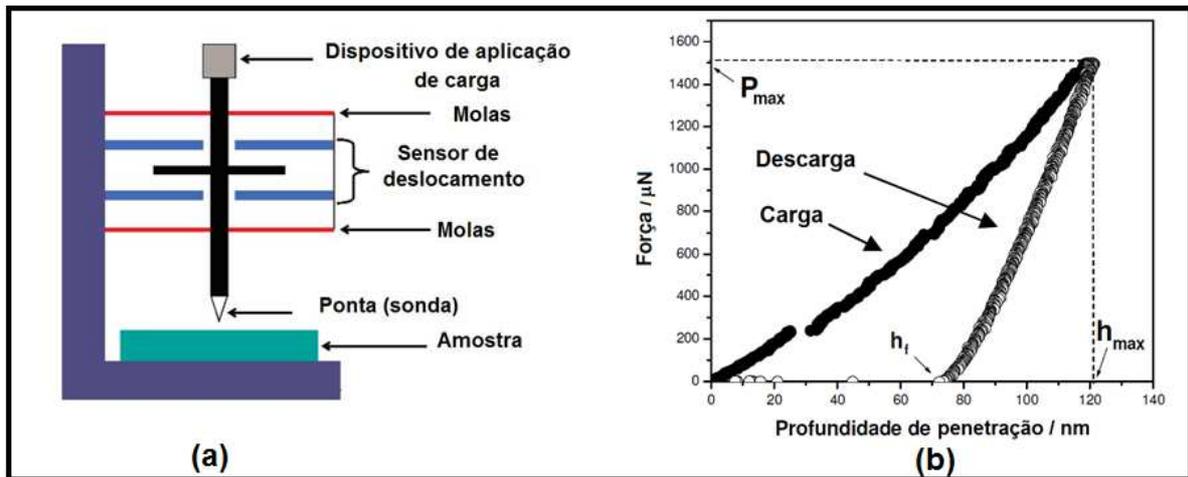


FIGURA 2.7 - (a) Aparato para nanoindentação e (b) curva típica de força em função da profundidade mostrando os regimes de carga e descarga [7].

A deformação plástica da superfície é indicada pela observação de que o ramo da curva de carga não é coincidente com o ramo da curva de descarga. A profundidade final (h_f) é a diferença de profundidade entre o início do carregamento e o final do descarregamento, e a profundidade máxima (h_{max}) é alcançada quando se tem a força máxima do teste.

A interpretação dos resultados obtidos com um indentador *Berkovich*, cujo diâmetro é de 1 μm , é geralmente realizada através do método desenvolvido por Oliver e Pharr [8]. Este método permite a determinação da rigidez (S) do material, grandeza proporcional ao módulo de elasticidade, que é obtida a partir da inclinação da curva de descarga. Já a dureza (H), da mesma forma que nos ensaios de compressão, é uma função da carga aplicada e da profundidade de penetração da ponta na amostra. A **FIGURA 2.8** [6] mostra um esquema do nanoindentador *Berkovich*, juntamente com um perfil da superfície durante o processo de nanoindentação, e a equação que determina a dureza (H).

Na realização das medidas de nanoindentação dos filmes finos de BaTiO_3 , foi utilizada uma ponta *Berkovich* e o método de deformação controlada, com profundidades máximas de 30 e de 50 nm com tempos de carga e de descarga iguais a 10 segundos. A área de indentação foi de 50 μm x 50 μm , com 36 pontos de medição. A dureza e o módulo de elasticidade (Módulo de Young) foram calculados a partir das curvas de recuo, utilizando o método de Oliver e Pharr [8]. Os dados finais obtidos se baseiam na análise estatística das medidas realizadas.

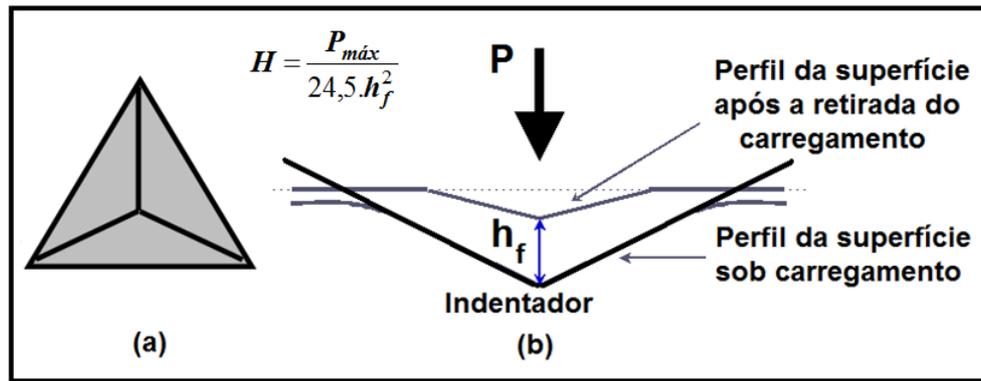


FIGURA 2.8 - (a) Geometria do nanoindentador *Berkovich* utilizado nos ensaios mecânicos e (b) perfil da superfície durante o processo de nanoindentação [6].

2.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada na caracterização morfológica (elétrons secundários) e no estudo da composição elementar (elétrons retroespalhados) dos filmes finos de BaTiO_3 , CoFe_2O_4 e na composição de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Através da técnica MEV foi possível avaliar características tais como presença de trincas, tamanho de partículas, porosidade, presença de impurezas, dentre outras. As amostras foram caracterizadas utilizando um microscópio Quanta 200 - FEG – FEI, com tensão de aceleração de 3kV a 30 kV, corrente do feixe $>100 \text{ nA}$, resolução 3,5 nm a 3 kV em baixo vácuo e resolução 1,6 nm a 30 kV em alto vácuo, aumento de 12x a 1.000.000x e detector de elétrons secundários e retroespalhados, pertencente ao CM-UFMG. Os substratos, com os filmes depositados, foram fixados em cima de fitas de carbono e estas coladas sobre *stubs* que se encaixam no porta-amostra do microscópio eletrônico de varredura, as laterais e a parte interna dos substratos de borossilicato e de quartzo foram recobertas com tinta de carbono.

O filme fino do composto de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ depositado sobre o wafer de SiO_2/Si foi preparado (cortado) para medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura FEG com sistema de nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI.

2.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Na Microscopia Eletrônica de Transmissão, a imagem gerada é a projeção de uma determinada espessura do material, sendo assim diferenciada em relação ao observado na morfologia superficial gerada por MEV. O contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão. Os microscópios eletrônicos de transmissão também podem realizar a análise química elementar em áreas de dimensões nanométricas, utilizando raios X de energia dispersiva (EDS).

A Microscopia Eletrônica de Alta Resolução, que tem poder de resolução em torno de 0,2 nm, permite a observação de pequenos detalhes morfológicos da microestrutura, da estrutura cristalina dos materiais, e também oferece outras vantagens importantes em relação à MEV:

- I) A possibilidade de investigar o que existe no interior dos materiais, uma vez que os elétrons fornecedores da imagem atravessam toda a amostra;
- II) A facilidade de identificação dos detalhes microestruturais através da técnica de difração obtida em alta resolução (HRTEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy).
- II) A possibilidade de observação e análise de estruturas de dimensões nanométricas, dispersas em uma matriz de outro material.

As condições para que uma amostra possa ser analisada por MET são que ela seja muito fina (com alguns nanômetros de espessura), limpa e estável sob a ação do feixe. Para a caracterização das amostras de filmes finos de BaTiO₃ puros, CoFe₂O₄ puros e nanocompósitos de BaTiO₃-CoFe₂O₄ foi utilizado um microscópio FEI TECNAI G2-20, com canhão termiônico de filamento de LaB₆, com tensão de aceleração de 200 kV, resolução de linha de 0,24 nm e de ponto 0,10 nm, aumento de 25x a 1.100.000x. O porta-amostra usado nestas medidas foi do tipo *double tilt*, no qual a amostra pode estar inclinada em duas direções diferentes em relação ao feixe incidente. O tratamento de imagens foi realizado utilizando o programa de tratamento de imagens *Image Java*[®]. Este microscópio pertence ao Centro de Microscopia da UFMG.

As amostras de filmes finos foram raspadas, com o auxílio de um cortador de vidro com ponta de diamante, e adicionadas a uma solução de isopropanol. Com o auxílio de uma pipeta, gotas dessa dispersão foram adicionadas sobre uma grade de cobre de 200 Mesh do tipo *Holey Carbon*.

2.4.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Essa técnica é utilizada na determinação da transmitância e/ou absorvância a partir de espectros de transmissão ótica dos quais se podem obter propriedades óticas e eletrônicas tais como índice de refração e espessura dos filmes finos [9-11]. As medidas foram realizadas num espectrômetro Hitachi U3010, que operou no modo transmitância e absorvância na faixa de 200 a 1100 nm. As medidas foram realizadas em substratos de borosilicato e de quartzo com filmes finos de BaTiO₃, de CoFe₂O₄ e de nacompósitos de BaTiO₃-CoFe₂O₄ depositados somente em um dos lados. A amostra (substrato + filme) é fixada, na vertical, junto ao porta-amostra do equipamento, de modo que o filme depositado fique direcionado para o feixe de luz incidente. Um substrato limpo, tratado termicamente nas mesmas condições que a amostra a ser analisada, foi utilizado como referência.

Com os dados obtidos nas medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível foi possível calcularmos os índices de refração do substrato de borosilicato (n_2), juntamente com os índices de refração das camadas de BaTiO₃ (n_c) depositadas sobre esse substrato [10].

A reflexão da radiação por um meio transparente é dada pela equação de Fresnel:

$$R = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)} + \frac{\tan^2(\theta_i - \theta_t)}{\tan^2(\theta_i + \theta_t)} \right]$$

Onde θ_i é o ângulo da radiação incidente e θ_t é o ângulo da radiação transmitida (refletida). Para uma radiação incidente normal ($i = 0$) no ar ($n_1 = 1$), esta equação pode ser simplificada a:

$$R = \left[\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right]^2$$

Onde n_2 é o índice de refração do substrato de borosilicato. Para uma superfície recoberta, a reflexão mínima (R_m) será dada por:

$$R_m = \left[\frac{n_c^2 - n_1 n_2}{n_c^2 + n_1 n_2} \right]^2$$

Onde n_c é o índice de refração da camada de BaTiO₃ depositada, n_1 é o índice de refração do ar e n_2 é o índice de refração do substrato de borosilicato.

2.4.6 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA

O objetivo principal da utilização da técnica de elipsometria foi a determinação das propriedades óticas e eletrônicas dos filmes finos de BaTiO₃ confeccionados sobre substratos de borosilicato. A elipsometria é uma técnica ótica através da qual é possível medir a mudança no estado de polarização da luz monocromática refletida ou transmitida pela superfície de um material. A polarização desta luz refletida frequentemente se torna elíptica, e alterações em sua diferença de fase (Δ) e sua amplitude (ψ) podem ser detectadas [12]. A **FIGURA 2.9** [13] mostra a configuração ótica de um equipamento de elipsometria.

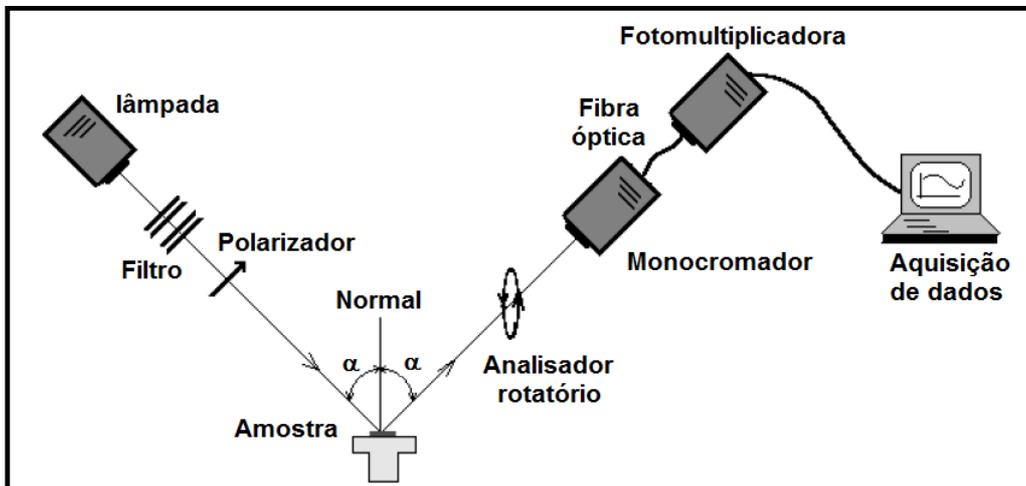


FIGURA 2.9 - Configuração ótica de um elipsômetro [12].

No equipamento de elipsometria o feixe de luz incidente passa por um polarizador e incide sobre a superfície de um filme com um ângulo (α). Após a reflexão, o feixe passa por um analisador rotatório e surge como uma função periódica. Em seguida passa por um monocromador e por uma fotomultiplicadora, a qual fornece os valores de intensidade e amplitude do feixe em função do comprimento de onda ou energia.

A partir da construção de um modelo ótico adequado é possível obter propriedades tais como o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k), que levam à definição do índice de refração complexo: $N \equiv n - ik$ ($i = \sqrt{-1}$). Outras propriedades como a constante dielétrica complexa (ϵ) e o coeficiente de absorção (α) podem ser obtidas por relações expressas como: $\epsilon = N^2$ e $\alpha = 4\pi k/\lambda$, respectivamente.

Medidas realizadas na região do ultravioleta/visível permitem a determinação de valores de banda de energia proibida, tamanho de partículas, estrutura de fases, espessura e rugosidade de filmes finos. A **FIGURA 2.10** [12] apresenta um esquema simplificado onde é possível visualizar os primeiros passos para a elucidação da estrutura de um filme fino em estudo.

Para a realização das medidas de elipsometria foi utilizado um elipsômetro modelo M-2000[®] da J. A. Woollam Co. Inc. instalado no laboratório de Nanomateriais no Departamento de Física – UFMG. As amostras (substrato + filme) foram fixadas sobre o porta-amostra de modo que o feixe incidente (50°, 55° e 60°) permaneceu direcionado para o filme depositado durante a aquisição dos dados. O tratamento e a interpretação dos dados obtidos foram realizados com a colaboração do Dr. William J. Fadgen, pesquisador colaborador do Centro de Microscopia da UFMG.

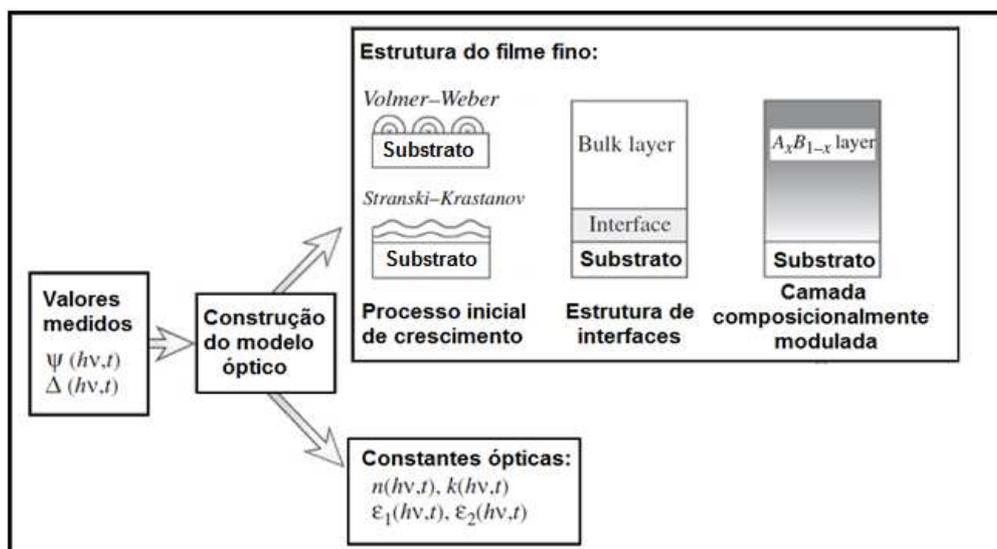


FIGURA 2.10 - Caracterização das estruturas de filmes finos por elipsometria espectroscópica em tempo real [12].

O ajuste das curvas obtidas a partir da utilização do programa *CompleteEASE*[®] teve como principal objetivo encontrar a melhor aproximação para os valores de espessura, rugosidade e constante dielétrica complexa dos filmes. Utilizando-se o programa *CompleteEASE*[®] escolheu-se o menor valor de MSE (*Mean Squared Error*), sendo que em todas as análises foram desconsiderados efeitos de reflexão da parte oposta do substrato de borosilicato, já que nesta foi colada uma fita branca apropriada que permite anular este fenômeno ótico.

2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOHALLEM, N. D. S., *Tese de Doutorado em Ciência e Física Aplicada, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 1990.*
- [2] SEARA, L. M., *Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2000.*
- [3] SANCHES, C. et. al., Advanced nanomaterials: A domain where chemistry, physics and biology meet, *Comptes Rendus Chimie* 13 (2010) 1-37.
- [4] KLUG H.P., ALEXANDER L.E., *X-ray Diffraction Procedures*, Ed. Wiley, *New York*, 1970.
- [5] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray diffraction*, *Addison Wesley Publishing Com. Inc.*, 1978.
- [6] VIANA, M. M., *de Doutorado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2011.*
- [7] VANLANDINGHAM M. R., Review of instrumented indentation, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 108(4) (2003) 249-265.
- [8] OLIVER, W. C., PHARR, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7(4) (1992) 1564-1583.
- [9] SWANEPOEL R., Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16 (1983) 1214-1222.
- [10] YOLDAS B. E., Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces, *Applied Optics* 19(9) (1980) 1425-1429.
- [11] NASCIMENTO G. L. T., *Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2007.*
- [12] FUJIWARA H., *Spectroscopic Ellipsometry – Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltda, Tokyo, Japan, 2007.

**CAPÍTULO 3 – FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE
SUBSTRATO DE BOROSILICATO:
RESULTADOS E DISCUSSÃO**

3. FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE BOROSILICATO: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 FILMES FINOS DE BaTiO_3 DEPOSITADOS SOBRE BOROSILICATO

3.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)

O difratograma de raios X do filme de BaTiO_3 depositado sobre borosilicato contendo 4 camadas e tratado termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, resfriado utilizando processo de têmpera (BTB700*), é mostrado na **FIGURA 3.1**.

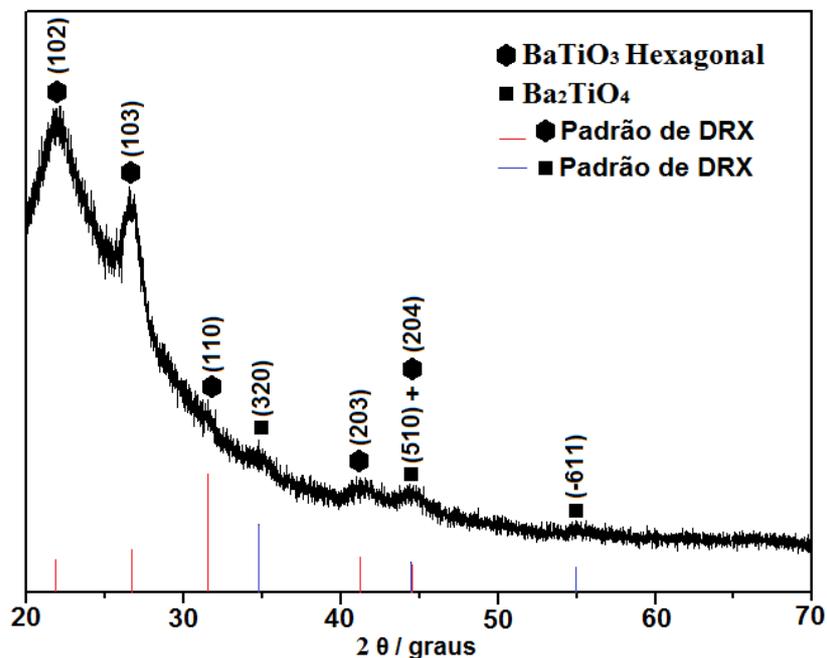


FIGURA 3.1 - Difratograma de raios X do filme fino de BTB700*, resfriado por processo de têmpera.

Este difratograma evidencia o caráter cristalino do filme produzido a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos e resfriado utilizando processo de têmpera. O filme de BTB700* apresentou como fase cristalina principal o BaTiO_3 hexagonal (PDF N° 34-129), e o Ba_2TiO_4 monoclinico (PDF N° 35-813) como fase cristalina secundária. No material *bulk* a fase cristalina do BaTiO_3 hexagonal, normalmente se forma a altas temperaturas, acima de $1460\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. A fase hexagonal observada no filme de BaTiO_3 em questão pode ser atribuída à formação e coexistência de pequenos cristalitos cúbico-tetragonal, em escala nanométrica, devido à presença de grãos duplamente agregados [2], os quais podem ser estabilizados à temperatura ambiente após o processo de têmpera ou devido a uma deficiência de

oxigênio durante o tratamento térmico [3]. O surgimento da fase secundária de Ba_2TiO_4 pode ser devido ao fato da ocorrência de um pequeno desvio na estequiometria da solução precursora, ou às condições do tratamento térmico com a utilização do processo de têmpera para resfriamento da amostra, não terem sido suficientes para que o BaTiO_3 hexagonal se formasse como fase única no filme em questão. Outro fator que contribui para a cristalização do titanato de bário na fase hexagonal é o tipo de substrato aqui utilizado, o vidro borosilicato [4], o qual não favorece nenhuma orientação cristalográfica preferencial. É importante salientar que a larga reflexão observada nos difratogramas, em $2\theta < 22^\circ$, é referente ao substrato constituído de borosilicato.

Os difratogramas de raios X dos filmes finos de BTB300, BTB500 e BTB650, resfriados lentamente, com o forno fechado, são apresentados na **FIGURA 3.2**.

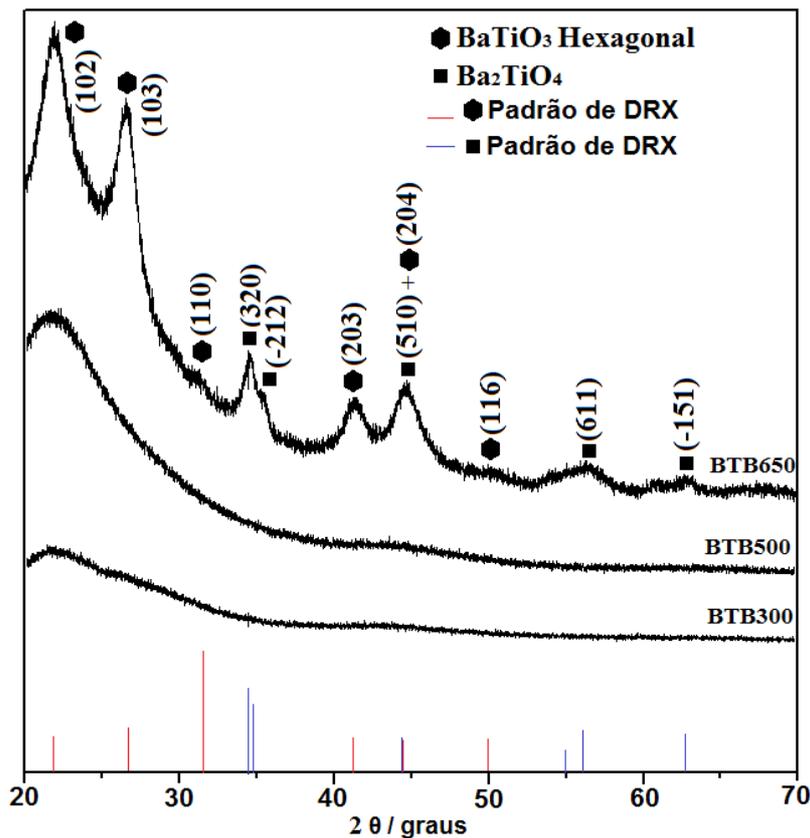


FIGURA 3.2 - Difratogramas de raios X dos filmes finos de BTB300, BTB500 e BTB650, resfriados lentamente em forno fechado.

Considerando os limites de detecção do equipamento utilizado, juntamente com a condição das amostras apresentarem-se na forma de filmes finos, observamos nos

difratogramas acima que os filmes finos de BTB300 e BTB500 apresentam caráter de material amorfo. Na **FIGURA 3.2** também podemos observar que o filme fino de BTB650, sob as mesmas condições citadas anteriormente, apresentou caráter de material cristalino. As fases cristalinas formadas no filme de BTB650, por resfriamento lento, são as mesmas indexadas anteriormente para o filme de BTB700*, produzido por processo de têmpera. No entanto, podemos observar que com o resfriamento lento e exposição de 1h os picos referentes tanto à fase cristalina do BaTiO₃ hexagonal, quanto à fase cristalina secundária, Ba₂TiO₄, tornaram-se mais definidos. O DRX da amostra de BTB650 (**FIGURA 3.2**) sugere que este filme fino apresenta maior nível de cristalinidade, e maior grau de organização estrutural, em comparação ao filme fino de BTB700* (**FIGURA 3.1**).

O aparecimento da fase secundária de Ba₂TiO₄ pode ser devido a algum desvio ocorrido na estequiometria da solução precursora, e/ou também ao tempo de exposição não ter sido suficiente para que o BaTiO₃ hexagonal se formasse como fase única na amostra citada. A utilização do substrato de borossilicato amorfo [4], juntamente com a formação de grãos duplos, cúbico-tetragonal [2], devem ser os fatores que mais contribuíram para a formação do titanato de bário na fase hexagonal, como já citado anteriormente. Novamente, o surgimento da larga reflexão presente nos difratogramas, em $2\theta < 22^\circ$, refere-se ao substrato constituído de borossilicato e podem ter contribuído para que algum plano cristalino do titanato de bário tenha ficado encoberto.

3.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 3.3** mostra as imagens de MEV utilizando elétrons secundários (ES) de filmes finos de BTB650 (2-4 camadas) depositados sobre substrato de borossilicato e resfriados lentamente em forno fechado.

Todos os filmes mostraram-se visualmente homogêneos, sem presença de trincas ou fraturas, e aderentes ao substrato de borossilicato. Os filmes finos de BTB650, resfriados lentamente em forno fechado, apresentaram um crescimento no tamanho das partículas proporcional ao aumento do número de camadas de deposição. Isto se deve ao fato de que após cada deposição a amostra (substrato + filme) recebeu um novo tratamento térmico nas mesmas condições que a deposição anterior, o que induziu um maior crescimento das partículas, pois cada camada foi depositada sobre um filme de BaTiO₃ que já era cristalino.

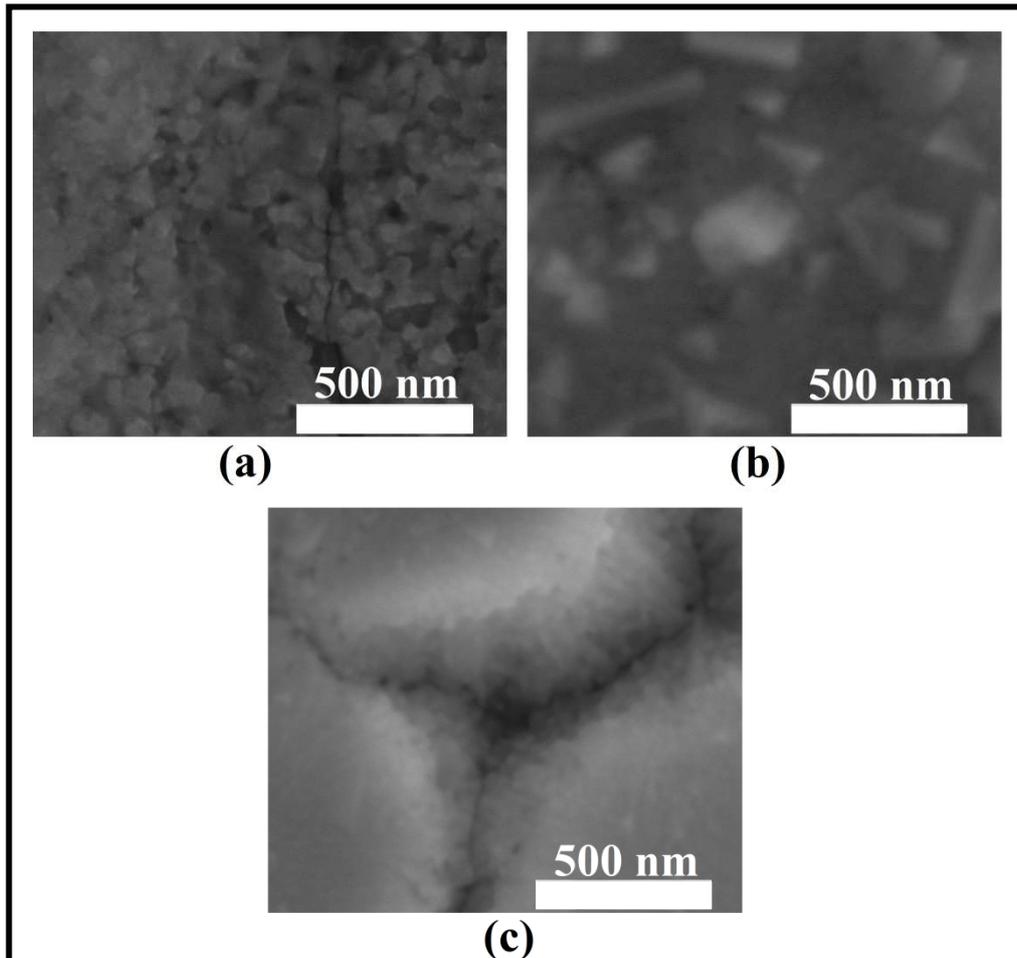


FIGURA 3.3 - Micrografias obtidas por MEV dos filmes finos de BTB650, resfriados lentamente em forno fechado: (a) topografia do filme de 2 camadas (b) topografia do filme de 3 camadas (c) topografia do filme de 4 camadas.

3.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A **FIGURA 3.4** mostra as imagens de MET utilizando elétrons secundários (ES) de filmes finos de BTB500* e de BTB700* depositados sobre substrato de borossilicato.

As imagens obtidas por MET e por MET de alta resolução apresentadas na **FIGURA 3.4** revelam grandes alterações morfológicas e estruturais entre as amostras de filmes finos de BTB500* e de BTB700*, resfriadas por processo de têmpera. Na **FIGURA 3.4a** observamos, para a amostra de BTB500*, a formação de grãos com tamanho médio menor do que 10 nm, sendo que na **FIGURA 3.4b** (alta resolução) constatamos a formação de cristalitos nanométricos, em torno de 5 nm, os quais não puderam ser detectados na análise de difração de raios X, devido às suas reduzidas dimensões.

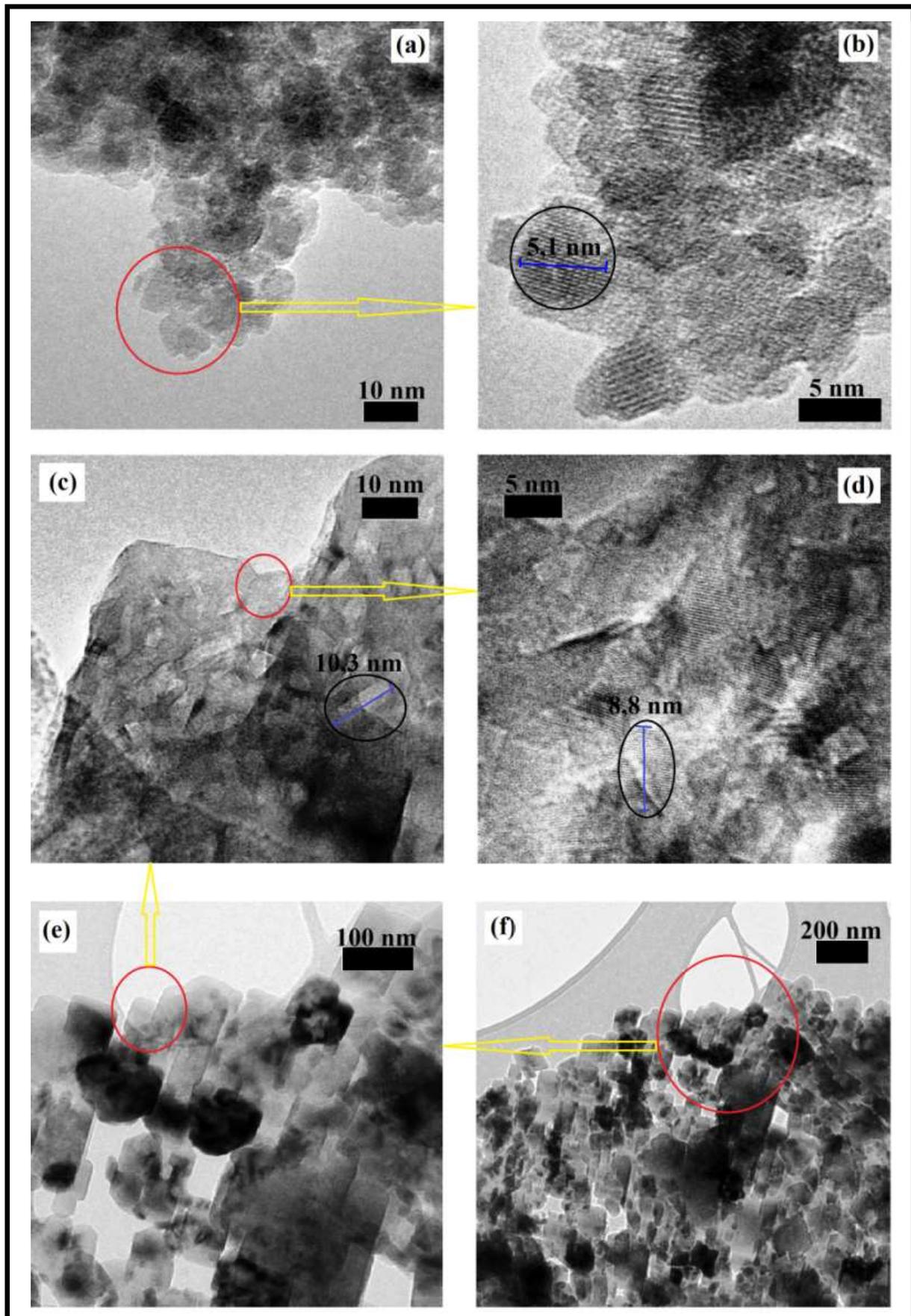


FIGURA 3.4 – Imagens obtidas por MET do filme fino de BTB500* (a,b) e do filme fino de BTB700* (c-f) depositados sobre borossilicato, resfriados utilizando processo de têmpera.

As imagens da amostra BT700* mostram o crescimento hexagonal deste filme (**FIGURA 3.4e-f**), juntamente com a formação dos cristalitos de tamanho nanométrico (8-10 nm), os quais estão evidenciados na imagem da **FIGURA 3.4c** e na imagem apresentada na **FIGURA 3.4d**. Os cristalitos com tamanho médio de 10 nm formam agregados maiores, que apresentam uma estrutura em forma de hexágonos de aproximadamente 150 nm de comprimento (**FIGURA 3.4e**), os quais puderam ser detectados no difratograma de raios X (**FIGURA 3.1**). Este tipo de comportamento mostra-se presente em toda a superfície analisada da amostra de BT700* (**FIGURA 3.4f**).

O padrão de difração de elétrons do filme fino de BTB700* é mostrado na **FIGURA 3.5**, em que *spots* referentes à fase cristalina de BaTiO₃ hexagonal são observados. A indexação do padrão de difração de elétrons do filme fino de BTB700* confirma que o filme fino de titanato de bário resfriado por choque térmico apresenta o BaTiO₃ hexagonal como fase cristalina principal, o já foi relatado no item **3.1.1**.

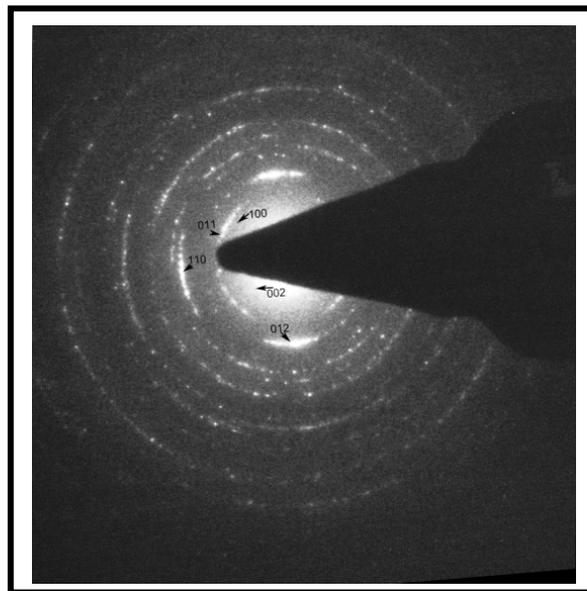


FIGURA 3.5 – Padrão de difração de elétrons do filme fino de BTB700*, depositado sobre borossilicato, resfriados utilizando processo de têmpera.

Os filmes finos de BTB500, resfriados lentamente em forno fechado, também apresentaram organização estrutural, que pode ser observada nas imagens mostradas na **FIGURA 3.6**.

Na **FIGURA 3.6c** observamos que as partículas formadas após o tratamento térmico a 500 °C têm diâmetro de 5 nm aproximadamente. Como o tamanho médio das

nanopartículas formadas é muito pequeno sua identificação em micrografias de MEV torna-se, mesmo com alta resolução, pouco provável. No entanto, a **FIGURA 3.6c** mostra planos atômicos referentes a material cristalino. Neste caso, como o substrato não apresenta cristalinidade, o surgimento desses planos atômicos só pode ser atribuído à presença de BaTiO_3 nanocristalino depositado sobre borossilicato. Isto nos leva à suposição de que o tamanho nanométrico das partículas presentes no filme fino de BT500 dificulta o surgimento de picos no difratograma de raios X apresentado na **FIGURA 3.2**.

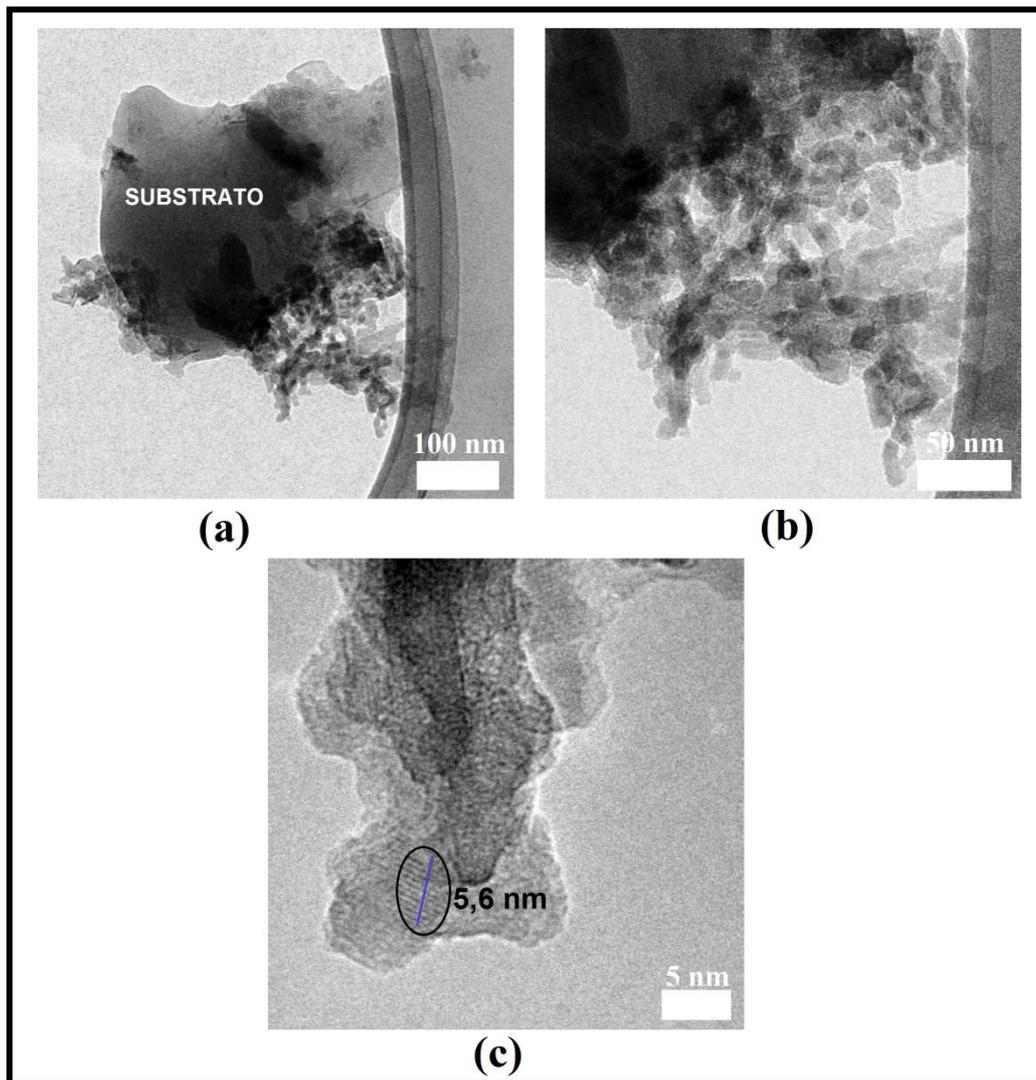


FIGURA 3.6 - Micrografias obtidas por MET do filme fino de BTB500, resfriado lentamente em forno fechado (a-c).

Analisando as imagens de alta resolução dos filmes de BTB500* (**FIGURA 3.4b**) e de BTB500 (**FIGURA 3.6c**) constatamos que ambos os filmes apresentam tamanho médio de partículas praticamente iguais. Assim sendo, podemos constatar que para a

temperatura de tratamento térmico a 500 °C, o tempo de calcinação e o tipo de resfriamento (têmpera ou lento) não tiveram grande influência no crescimento das partículas.

3.1.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS) E NANOINDENTAÇÃO

O filme fino de BT700* se mostrou visualmente homogêneo e livre de micro defeitos, como mostrado na **FIGURA 3.7a**. A imagem MFA-3D (**FIGURA 3.7b**) mostra o crescimento das nano-estruturas do referido filme.

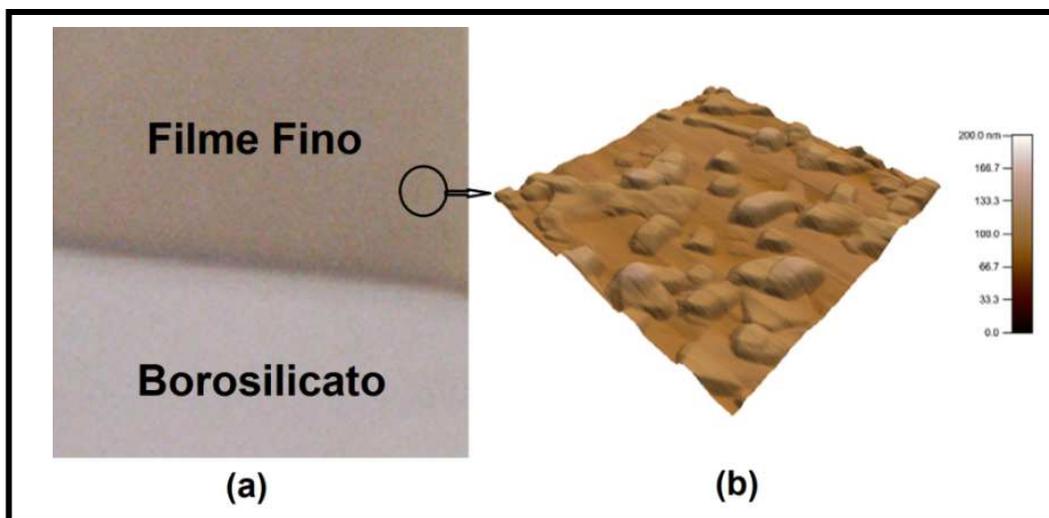


FIGURA 3.7 - Imagens do filme de BT700*: (a) filme fino + substrato e (b) MFA-3D do filme fino.

As imagens de MFA-3D e MFA-topográfica, juntamente com as respectivas seções gráficas das alturas, dos filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* e BTB700*, resfriados utilizando choque térmico, estão apresentadas na **FIGURA 3.8**.

Os perfis de superfície mostrados na **FIGURA 3.8** (c, f, i, l), apresentam uma média da raiz quadrada dos dados das imagens das amostras, chamada de rugosidade RMS. Encontramos valores de RMS iguais a 0,4 nm, 0,3 nm e 0,3 nm para as amostras dos filmes finos de BTB100, BTB300* e BTB500*, respectivamente, e 7,5 nm para o o filme fino de BTB700*. As amostras de filme finos de BTB100, BTB300* e BTB500* apresentaram praticamente a mesma rugosidade superficial. Já a amostra de BTB700* apresenta-se muito mais rugosa do que as amostras tratadas termicamente a temperaturas mais baixas, principalmente devido ao grande crescimento das partículas na superfície deste filme fino, confirmado pela análise das imagens de MFA na **FIGURA 3.8**.

As imagens de MFA-3D e MFA-topográficas da amostra de BTB700* (**FIGURAS 3.8j** e **3.8k**) confirmam a formação de agregados de partículas, com tamanho médio em torno de 150 nm, como foi anteriormente observado nas imagens de MET nas **FIGURAS 3.4e** e **3.4f**.

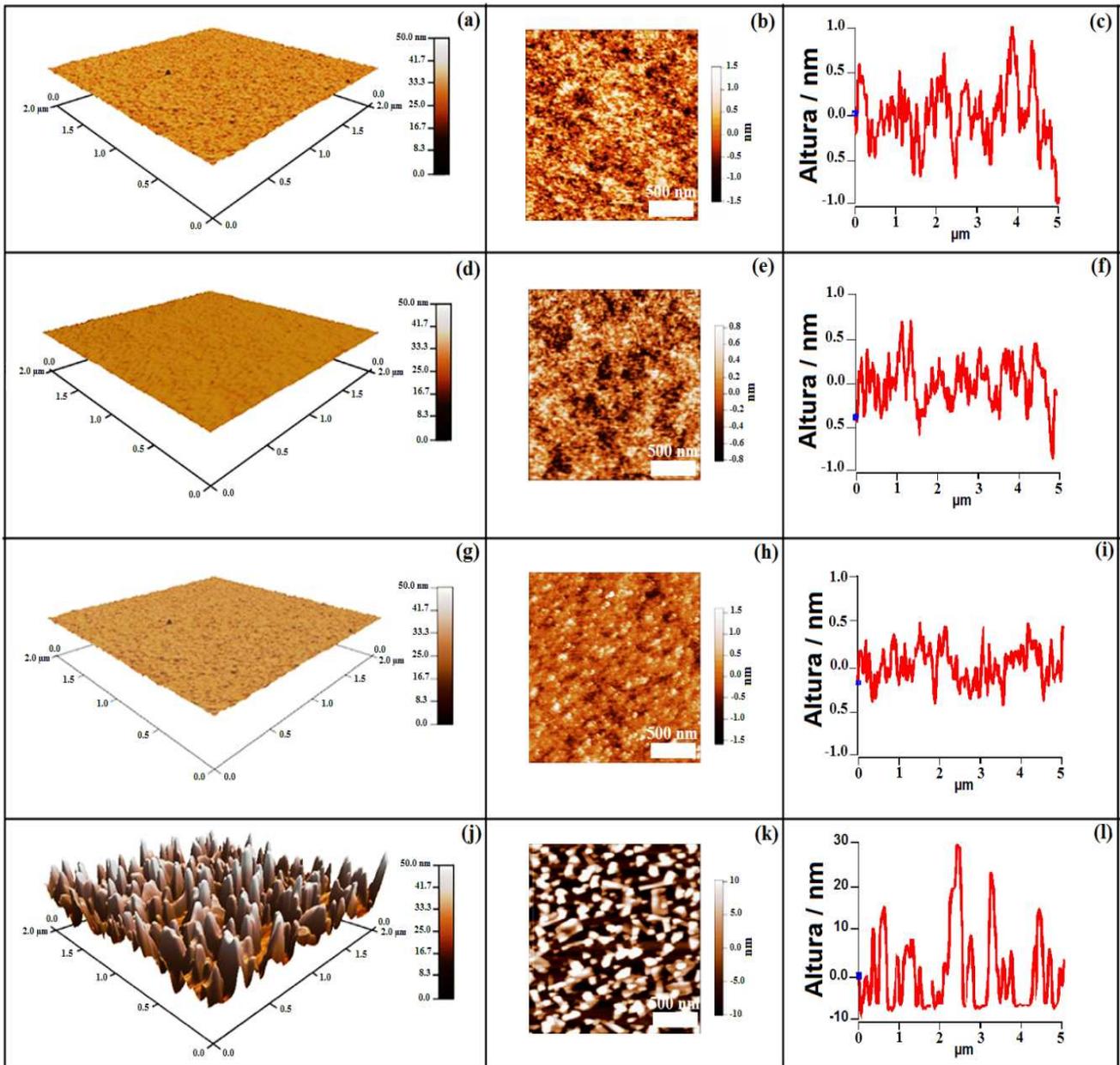


FIGURA 3.8 - Imagens obtidas por MFA-3D dos filmes finos (a) BTB100, (d) BTB300*, (g) BTB500* e (j) BTB700*. Imagens topográficas (MFA) dos filmes finos (b) BTB100, (e) BTB300*, (h) BTB500* e (k) BTB700*. Seção gráfica da altura dos filmes finos (c) BTB100, (f) BTB300*, (i) BTB500* e (l) BTB700*.

As curvas de nanoindentação (carregamento-descarregamento) obtidas para as amostras de filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* e BTB700* são mostrados na **FIGURA 3.9**.

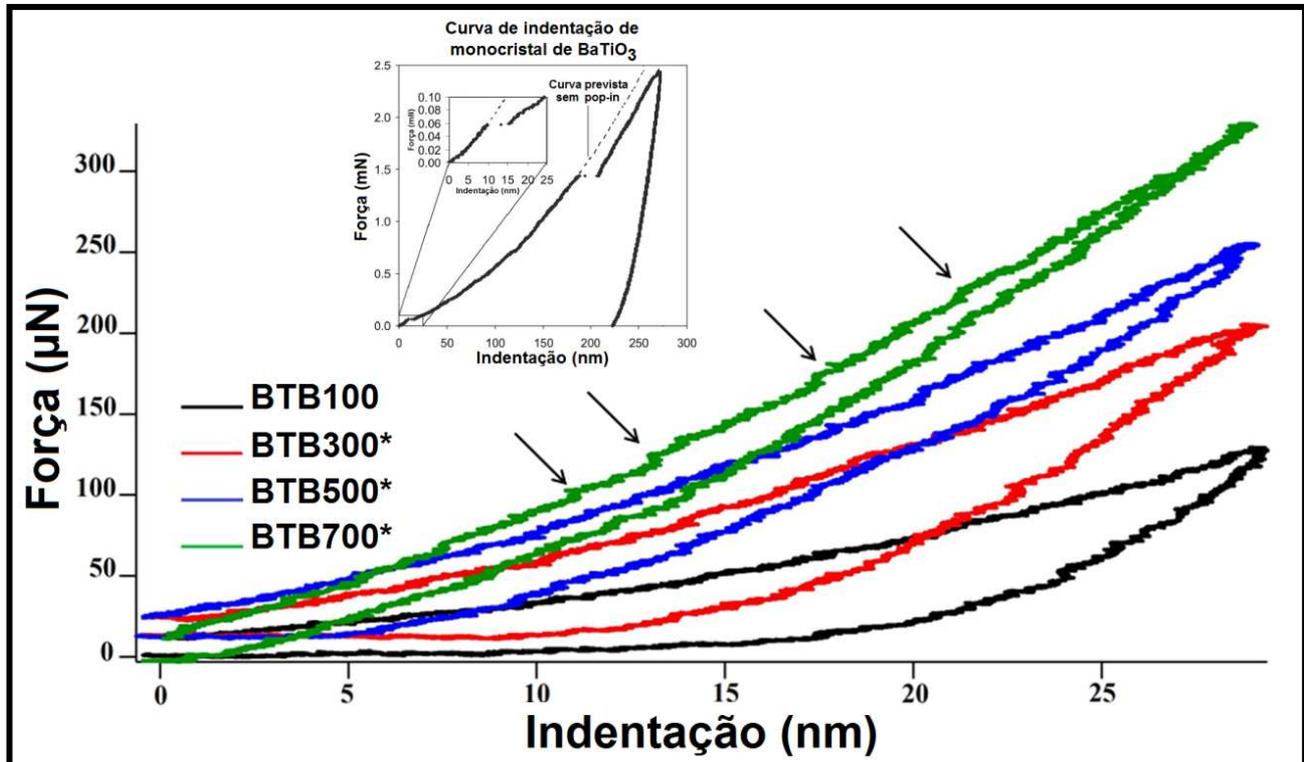


FIGURA 3.9 – Curvas de indentação dos filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* e BTB700* e inserção da curva de indentação de um monocristal de BaTiO₃ [5].

As curvas de nanoindentação (carregamento) dos filmes finos de BTB500* e de BTB700* exibiram um maior número de irregularidades do que as das amostras de BTB300* e de BTB100, caracterizadas por pequenos saltos na profundidade de penetração, estes saltos são chamados de múltiplos “pop-in” na literatura especializada [5]. Na **FIGURA 3.9** podemos observar na imagem de inserção o aparecimento de “pop-in’s” característicos na curva de indentação (carregamento) para baixos e altos valores de força aplicada sobre um monocristal de BaTiO₃ [5].

O surgimento destes “pop-in’s” em diferentes valores de carga e de profundidade indicam uma relação estreita com a deformação plástica dos filmes finos de BTB500* e BTB700*. Esses “pop-in’s”, frequentemente, são associados a dois comportamentos distintos: deslizamento de planos na estrutura do material, ou possível formação de fissura. De acordo com a Nowak et al [6], o surgimento de “pop-in’s” têm sido observados em

materiais com estrutura hexagonal, associados principalmente ao efeito de deslizamento de planos em materiais tais como safira. Esse tipo de comportamento também foi relatado em monocristais de ZnO [7], de GaN [8], e em material sólido de BaTiO₃ formado por grandes cristais tetragonais [9]. Nas nossas amostras este comportamento vem corroborar a formação de uma estrutura cristalina hexagonal na amostra de BTB700*.

A **TABELA 3.1** apresenta os valores de dureza e de módulo de Young (módulo de elasticidade) das amostras de BTB100, BTB300*, BTB500*, e BTB700*, juntamente com duas outras referências.

TABELA 3.1 - Valores de dureza e módulo de Young para as amostras de BaTiO₃ resfriadas por têmpera, juntamente com duas referências.

AMOSTRA	DUREZA (GPa)	MÓDULO DE YOUNG (GPa)
BaTiO ₃ [10]	8,1±1,5	148±22
BaTiO ₃ EC-57	-	125
BTB100	10±1	85±2
BTB300*	21±1	146±2
BTB500*	33±1	154±2
BTB700*	62±5	200±8

Podemos observar que os filmes de BTB100, BTB300*, BTB500*, e BTB700* apresentaram aumento nos valores de dureza e de módulo de Young (módulo de elasticidade) à medida que a temperatura de tratamento térmico aumentou. Os filmes de BTB100, BTB300* e BTB500* apresentaram menores valores, tanto de dureza quanto de módulo de elasticidade, em comparação com os do filme de BTB700*. O módulo de Young é praticamente igual para os filmes finos de BTB300* e de BTB500*, e os valores de RMS foram de 0,3 nm para ambos os filmes. Esta característica provavelmente se deve ao fato de que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta os filmes se tornaram cristalinos, com conseqüente aumento do tamanho médio de grão de cada amostra. Neste contexto, é evidente que o filme fino de BTB700* é o mais rugoso e tem o maior valor de módulo de Young dentre as amostras analisadas. Isto pode ser atribuído à uma maior cristalização deste filme, confirmada pelo difratograma de raios X na **FIGURA 3.1**, o que levou a um aumento nas forças de interação partícula-partícula e partícula-substrato, e

consequentemente contribuiu para aumentar os valores de dureza e de módulo de elasticidade do filme de BTB700*.

O módulo de Young do filme fino de BTB500*, (154 ± 2) GPa, é semelhante ao valor encontrado na literatura, (148 ± 22) GPa [10], para camadas de BaTiO₃ preparadas pela técnica de pulverização por plasma atmosférico (APS). O valor do módulo de Young para o filme de BTB500* mostrou-se maior que o valor tabelado para o pó comercial de BaTiO₃ EC-57 [Matweb.com], preparado através do método tradicional (mistura de pós precursores), 125 GPa. O valor do módulo de Young encontrado para o filme fino de BTB700*, (200 ± 2) GPa, é maior do que o valor relatado na literatura [10], e também superior ao valor tabelado para o produto EC-57 [Matweb.com].

A **FIGURA 3.10** mostra o comportamento da dureza e do módulo de Young em função da temperatura de aquecimento para os filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* e BTB700*.

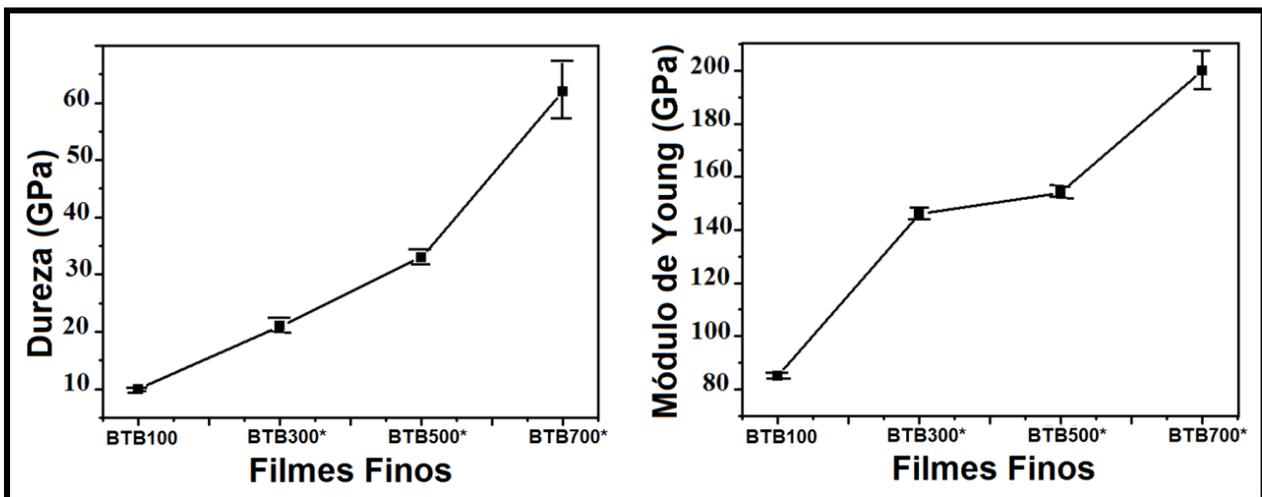


FIGURA 3.10 – Evolução dos valores de dureza e do módulo de Young para os filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* e BTB700*.

Analisando a **FIGURA 3.10** podemos concluir que a dureza e o módulo de Young (módulo de elasticidade) dos filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* e BTB700* aumentam com o aumento da temperatura de tratamento térmico e resfriamento por têmpera. Na **FIGURA 3.10** também podemos observar que os erros associados aos valores obtidos para a dureza e para o módulo de Young dos filmes finos de BTB100, BTB300*, BTB500* são muito menores que o erro associado a estes mesmos valores relativos ao filme de BTB700*. O maior erro encontrado nas medidas citadas, para o filme de BTB700*, se deve ao fato do filme apresentar alta rugosidade, com consequente maior

tamanho médio de grão, em relação aos filmes de BTB100, BTB300* e de BTB500*, o que pode ser confirmado observando a **FIGURA 3.8**. A grande diferença das características superficiais apresentadas pela amostra de BTB700* leva a ponta do nanoindentador a realizar as medidas de indentação em regiões de maior ou menor profundidade, e conseqüentemente, embutir um maior erro estatístico ao final das medidas realizadas.

As imagens de MFA topográfica e 3D dos filmes finos de BTB500 e BTB650, resfriados lentamente em forno fechado, estão apresentadas na **FIGURA 3.11**.

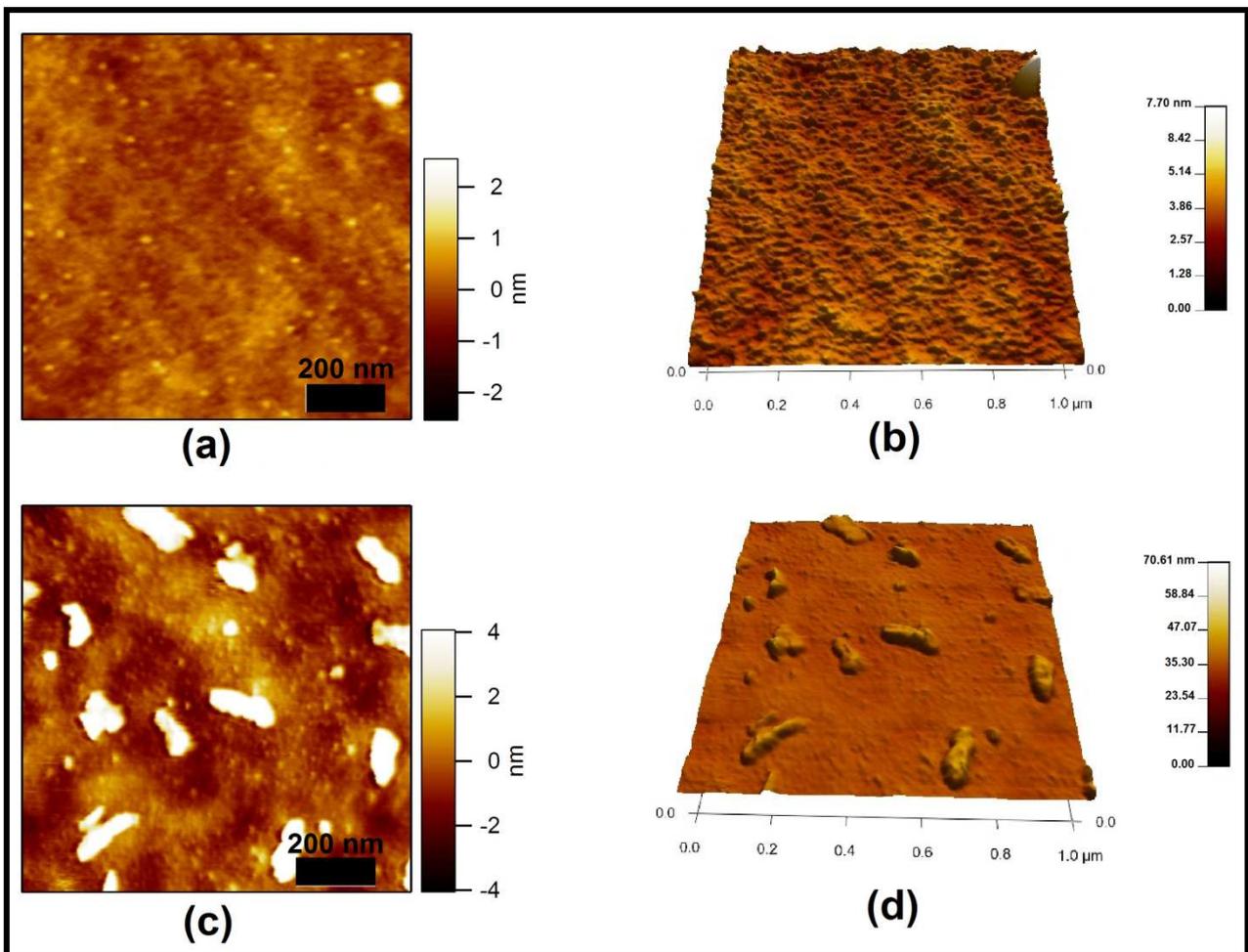


FIGURA 3.11 - Imagens topográficas de MFA dos filmes finos (a) BTB500 e (c) BTB650. Imagens MFA-3D dos filmes finos (b) BTB500 e (d) BTB650.

Para as amostras dos filmes finos de BTB500 e de BTB650 encontramos valores de RMS iguais a 0,74 nm e 1,74 nm, respectivamente. A amostra de BTB650 apresenta-se mais rugosa do que a amostra BTB500, isto ocorreu provavelmente devido ao considerável crescimento das partículas na superfície do filme fino tratado termicamente à temperatura

mais alta, o que pode ser confirmado pela análise das imagens de MFA na **FIGURA 3.11**. Nas **FIGURAS 3.11c** e **3.11d** podemos observar a formação de agregados de partículas com tamanho em torno de 200 nm. Já as **FIGURAS 3.11a** e **3.11b**, referentes à amostra de BTB500, confirmam a formação de partículas com tamanho médio muito inferior às formadas no filme de BTB650, o que corrobora as imagens de MET apresentadas na **FIGURA 3.6**.

O filme fino de BTB650 (RMS=1,74 nm) é bem menos rugoso que o filme de BTB700* (RMS=7,5 nm). Neste caso o processo de têmpera a que foi submetida a amostra de BTB700* deve ter sido o fator determinante que veio causar o elevado crescimento das partículas deste filme em relação ao filme de BTB650. No entanto, o filme fino de BTB500 (RMS=0,74 nm) apresentou-se mais rugoso que o filme de BTB500*(RMS=0,3 nm). Isto provavelmente ocorreu devido às diferenças entre os dois métodos de tratamento térmico, que neste caso, veio a favorecer um maior crescimento das partículas do filme de BTB500, o qual além de ficar maior tempo em exposição foi resfriado lentamente em forno fechado. Assim sendo, podemos constatar que o tempo de exposição a uma certa temperatura e também a forma de resfriamento do filme fino de BaTiO₃ são fatores que afetam diretamente o crescimento de suas partículas.

3.1.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL

A escolha de trabalhar com medidas de porcentagem de transmissão ótica se deve ao fato das amostras BTB300, BTB500 e BTB650 serem transparentes, permitindo esse tipo de técnica. A **FIGURA 3.12** mostra os espectros de transmissão ótica do substrato de borossilicato e dos filmes finos de BTB300, BTB500 e BTB650.

A porcentagem de luz transmitida é alta para todas as amostras analisadas, **FIGURA 3.12**. Na **FIGURA 3.12** também podemos observar, em todos os filmes, o surgimento de oscilações, as quais aumentam em número (1 – 3) à medida que aumenta o número de camadas de deposição. As oscilações presentes nos espectros de transmitância dos filmes finos de BTB300, BTB500 e BTB650 são representações de interferências que surgem devido à reflexão da superfície superior do filme com a interface inferior do filme com o substrato. O número maior de pontos de interferência equivale a uma maior espessura para a camada depositada [11], e os valores apresentados na **TABELA 3.3** confirmam este comportamento.

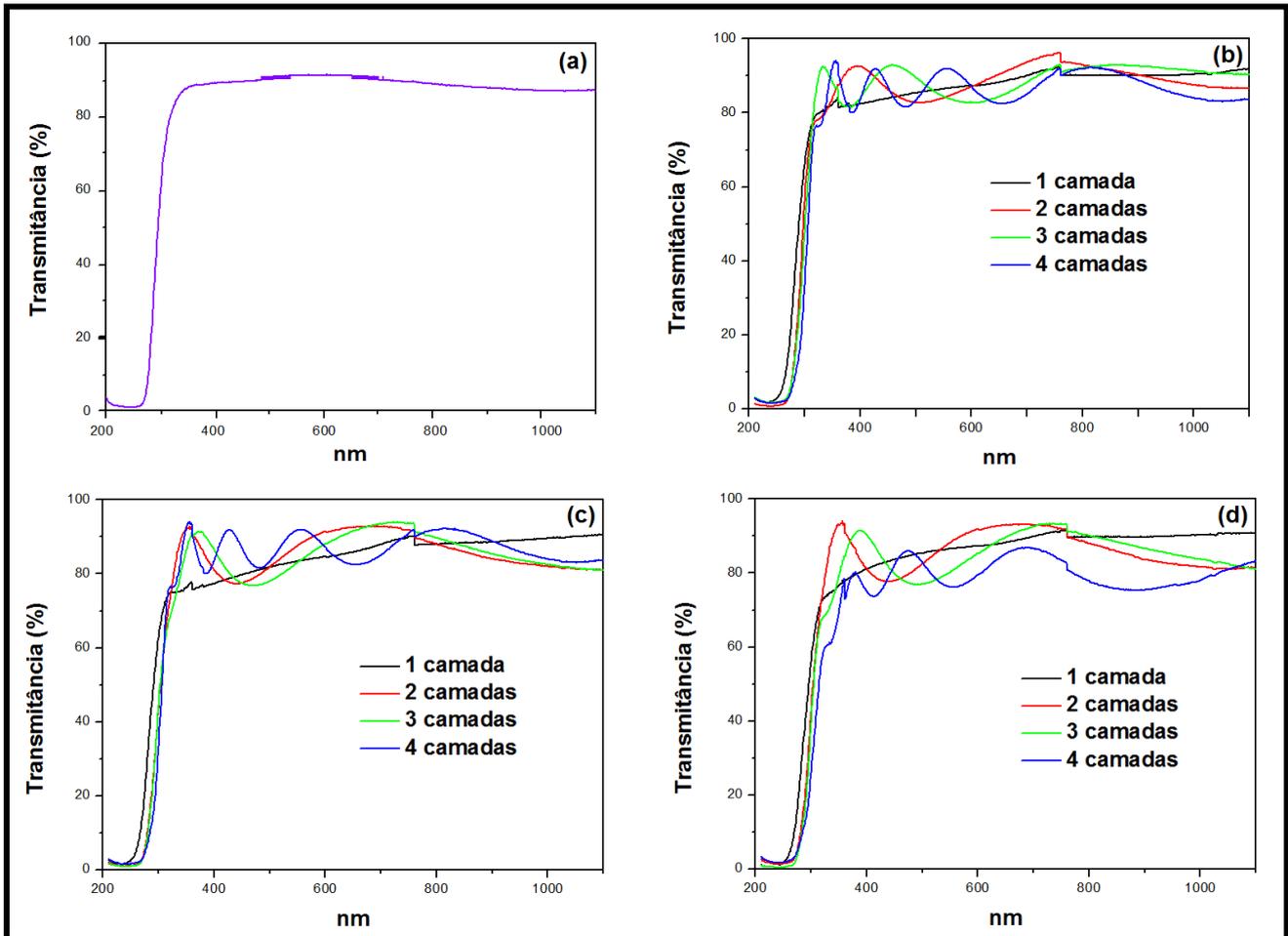


FIGURA 3.12 - Espectros de transmissão ótica do substrato de borosilicato (a) e dos filmes finos de BTB300 (b), BTB500 (c) e BTB650 (d).

A **TABELA 3.2** apresenta os valores de índice de refração do substrato de borosilicato, juntamente com os índices de refração das amostras de BTB300, BTB500, e BTB650. Os valores apresentados na **TABELA 3.2** foram calculados utilizando os dados de transmitância obtidos através dos gráficos apresentados na **FIGURA 3.12**, e as equações de Fresnel apresentadas no item **2.4.5**.

Os valores de índice de refração (n) do titanato de bário apresentam pequenas variações à medida que se aumentou o número de camadas depositadas às temperaturas de 300 °C (BTB300), 500 °C (BTB500) e 650 °C (BTB650).

Para os filmes de BTB300, 1 a 4 camadas de deposição, observamos que os valores de índice de refração praticamente são iguais, dentro da margem do desvio padrão. Este comportamento evidencia que o número de camadas depositadas na obtenção do filme de BTB300 não influencia o valor do índice de refração deste filme.

Os valores de índice de refração dos filmes de BTB500 (1-4 camadas depositadas) apresentam uma pequena diminuição à medida que o número de camadas aumenta. Este comportamento evidencia que o aumento da temperatura de tratamento térmico, e consequente cristalinidade, averiguada nas imagens de alta resolução MET (**FIGURA 3.6**), são fatores que influenciam os valores de índice de refração deste filme. No entanto, não podemos concluir que o aumento do número de camadas depositadas também esteja contribuindo para este comportamento.

TABELA 3.2 - Valores de índices de refração do substrato de borosilicato e dos filmes de BTB300, BTB500 e BTB650, onde C = camada e S = desvio padrão.

FILMES FINOS	ÍNDICE REFRAÇÃO (n) S = 5%
Borosilicato	1,85
BTB300 - 1C	1,81
BTB300 - 2C	1,79
BTB300 - 3C	1,78
BTB300 - 4C	1,80
BTB500 - 1 C	1,87
BTB500 - 2 C	1,86
BTB500 - 3 C	1,79
BTB500 - 4 C	1,76
BTB650 – 1C	1,84
BTB650 – 2C	1,81
BTB650 – 3C	1,79
BTB650 – 4C	1,75

O filme de BTB650 também apresentou uma pequena diminuição em seus valores de índice de refração à medida que o número de camadas aumentou. Este comportamento é corroborado pelo fato deste ser o filme que apresentou maior cristalinidade dentre os analisados. Assim sendo, podemos dizer que a cristalinidade do filme de titanato de bário é proporcional aos seus valores de índice de refração, o que nos leva a sugerir que a constante dielétrica deste material apresentará comportamento semelhante.

3.1.6 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA

A **FIGURA 3.13** apresenta os índices de refração (n) e os coeficientes de extinção (k) em função do comprimento de onda para os filmes finos de BTB300, BTB500 e BTB650, resfriados lentamente em forno fechado.

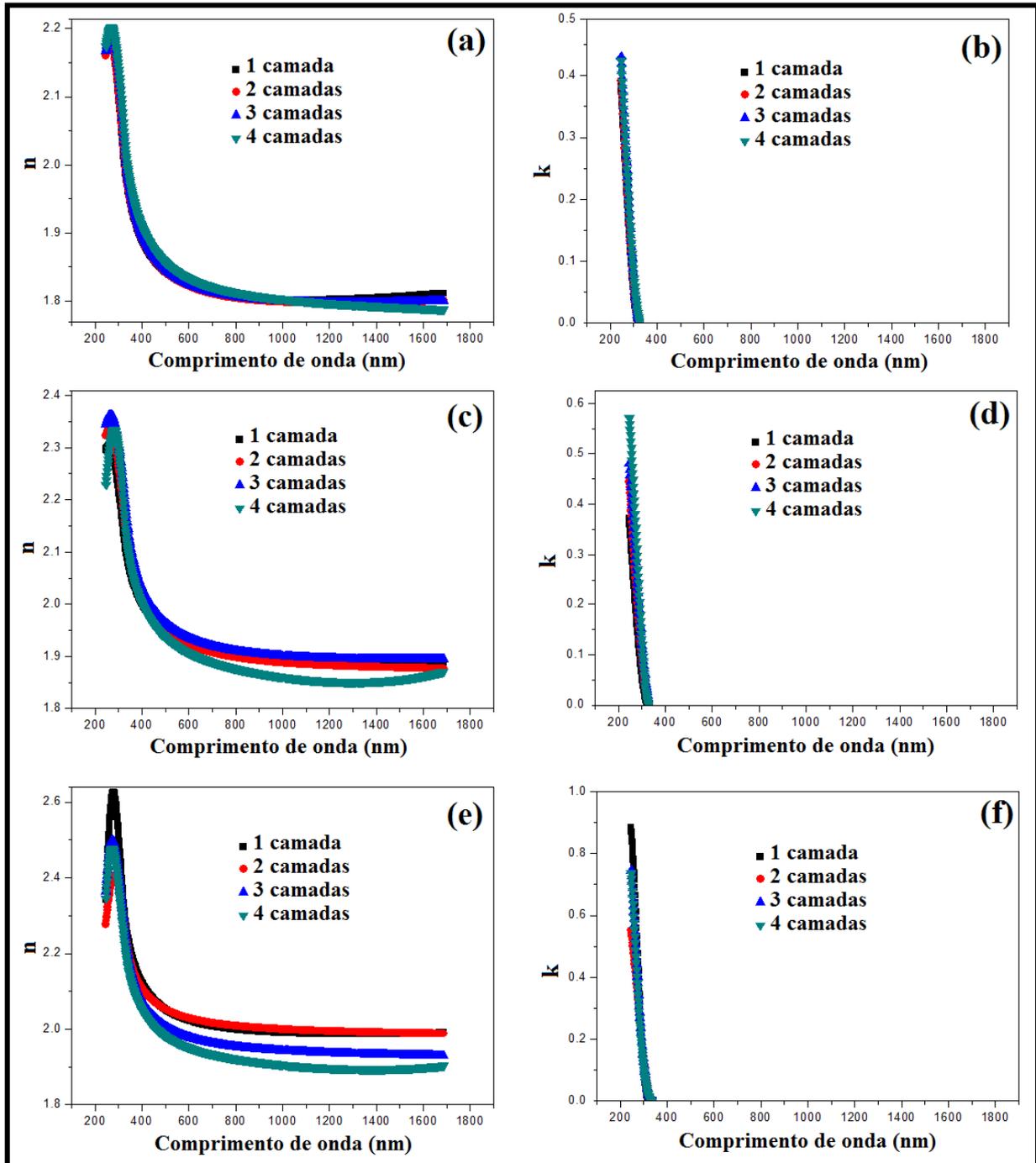


FIGURA 3.13 - Espectros dos índices de refração (n) e dos coeficientes de extinção (k) em função do comprimento de onda para os filmes finos de BTB300 (a-b), BTB500 (c-d) e BTB650 (e-f).

Os filmes finos de BaTiO₃ têm caráter de material absorvente conforme o padrão de curvas geradas a partir de um ângulo de incidência de 55° (**FIGURA 3.13**). Esta constatação é baseada no surgimento de uma banda de absorção, referente ao índice de refração (**n**), entre 200 e 400 nm, com conseqüente aumento do coeficiente de extinção (**k**) na mesma região. Os vários gráficos indicam que o índice de refração (**n**) e o coeficiente de extinção (**k**) do titanato de bário apresentam pequenas variações, em sua maior parte, à medida que número de camadas depositadas às temperaturas de 300 °C (BTB300), 500 °C (BTB500) e 650 °C (BTB650) aumenta. Este fato nos leva a inferir que à princípio não existem evidências de que os valores de **n** e **k** dependam diretamente do número de camadas depositadas.

Os filmes finos de BaTiO₃ têm caráter de material absorvente conforme o padrão de curvas geradas a partir de um ângulo de incidência de 55° (**FIGURA 3.13**). Esta constatação é baseada no surgimento de uma banda de absorção, referente ao índice de refração (**n**), entre 200 e 400 nm, com conseqüente aumento do coeficiente de extinção (**k**) na mesma região. Os vários gráficos indicam que o índice de refração (**n**) e o coeficiente de extinção (**k**) do titanato de bário apresentam pequenas variações, em sua maior parte, à medida que número de camadas depositadas às temperaturas de 300 °C (BTB300), 500 °C (BTB500) e 650 °C (BTB650) aumenta. Este fato nos leva a inferir que à princípio não existem evidências de que os valores de **n** e **k** dependam diretamente do número de camadas depositadas.

Na **FIGURA 3.14** são apresentados o índice de refração (**n**) e o coeficiente de extinção (**k**) do titanato de bário em função dos diferentes tratamentos térmicos.

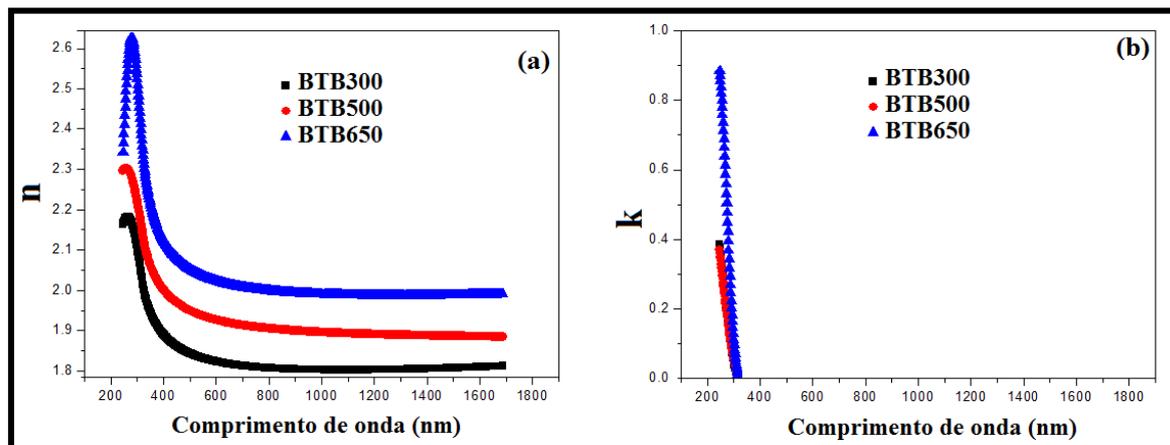


FIGURA 3.14 - Espectros de constantes óticas: (a) índice de refração (**n**) e (b) coeficiente de extinção (**k**) em função do comprimento de onda para os filmes finos de BTB300, BTB500 e BTB650.

Na **FIGURA 3.14b** observamos que os valores do coeficiente de extinção (**k**), que determinam a relação absorção/transparência, apresentam um aumento à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, embora o ponto de inflexão seja basicamente o mesmo para todas as temperaturas. Por comparação com os resultados já apresentados anteriormente sabe-se que o filme de BTB650 apresenta uma natureza cristalina, fator este que estará contribuindo para o grande aumento dos valores de **k** e também do índice de refração (**n**), como se pode constatar observando a **FIGURA 3.14a**. Os valores de **n** apresentaram um aumento global, bem como a formação de um pico característico para a amostra de BTB650. Assim sendo podemos dizer que a cristalinidade do filme de titanato de bário é diretamente proporcional aos seus valores de índice de refração e coeficiente de extinção, o que nos leva a sugerir que a constante dielétrica deste material apresentará comportamento semelhante.

As propriedades óticas e os valores de rugosidade, espessura e constante dielétrica para todos os filmes de BaTiO₃ aqui apresentados foram obtidos utilizando o modelo *Tauc-Lorentz* [12]. Os valores de espessura, rugosidade e constante dielétrica dessas amostras são mostrados na **TABELA 3.3**.

TABELA 3.3 - Valores de rugosidade, espessura e constante dielétrica complexa de filmes de BaTiO₃ depositados sobre borossilicato onde C = camada e $\epsilon = n^2$.

FILMES FINOS	RUGOSIDADE (nm)	ESPESSURA (nm)	ϵ (2 eV)
BTB300 - 1C	2,8 ± 0,3	40,2 ± 0,3	3,31
BTB300 - 2C	3,0 ± 0,1	204,7 ± 0,1	3,31
BTB300 - 3C	2,7 ± 0,1	246,7 ± 0,1	3,32
BTB300 - 4C	2,3 ± 0,1	452,9 ± 0,2	3,35
BTB500 -1 C	3,6 ± 0,1	123,6 ± 0,1	3,69
BTB500 - 2 C	3,6 ± 0,1	170,4 ± 0,1	3,66
BTB500 - 3 C	3,5 ± 0,1	186,1 ± 0,1	3,73
BTB500 - 4 C	2,2 ± 0,1	369,6 ± 0,2	3,61
BTB650 – 1C	2,8 ± 0,9	22,6 ± 0,9	4,07
BTB650 – 2C	2,9 ± 0,1	156,5 ± 0,2	4,11
BTB650 – 3C	0,8 ± 0,1	182,9 ± 0,1	3,91
BTB650 – 4C	0,7 ± 0,1	347,3 ± 0,3	3,79

Neste trabalho não tivemos a intenção de preparar filmes finos com as mesmas espessuras a cada camada depositada, mesmo sendo isso possível. As deposições (1-4 camadas) foram realizadas com o objetivo de que alguns filmes ficassem mais espessos para serem utilizados em posteriores técnicas de caracterizações que exigiram tal condição de análise. Assim sendo, durante a deposição a viscosidade da solução precursora aumentou o que levou a um aumento na espessura desses filmes, sem, no entanto, o cuidado de que cada deposição gerasse camadas com espessuras iguais.

Observamos que o número de camadas depositadas (1-4) é proporcional ao aumento no valor da espessura total dos filmes formados, isto ocorreu para todos os valores de temperatura de tratamento térmico (300-650 °C) a que foram submetidos esses filmes de BaTiO₃. A rugosidade dos filmes analisados diminuiu à medida que aumentou o número de camadas depositadas, sendo que este comportamento foi mais acentuado nas amostras de BTB650.

Os valores de rugosidade e espessura apresentados na **TABELA 3.2** estão vinculados ao método de obtenção dos filmes finos, isto é, após cada deposição, seguida de tratamento térmico controlado (nas condições citadas no item **2.2**). Para cada temperatura de tratamento térmico em que os filmes foram analisados, os valores de ϵ obtidos apresentaram uma variação muito pequena à medida que número de camadas depositadas aumentou, sendo que os maiores valores encontrados foram para os filmes finos de BTB650. Dentre os filmes finos de BT650 (1-4 camadas) constatamos que a amostra com 2 camadas de deposição, que também apresentou a maior rugosidade, foi a que mostrou maior valor de constante dielétrica complexa (ϵ). Isto provavelmente se deve ao fato da amostra de BTB650 tratar-se um filme fino de BaTiO₃ cristalino e com um tamanho médio de partículas elevado, o que pode ser confirmado observando a **FIGURA 3.2** e a **FIGURA 3.11**.

3.2 FILMES FINOS DE CoFe₂O₄ DEPOSITADOS SOBRE BOROSILICATO

3.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)

O difratograma de raios X do filme de CFB500, com 4 camadas de deposição, tratado termicamente e resfriado lentamente em forno fechado, está apresentado na **FIGURA 3.15**.

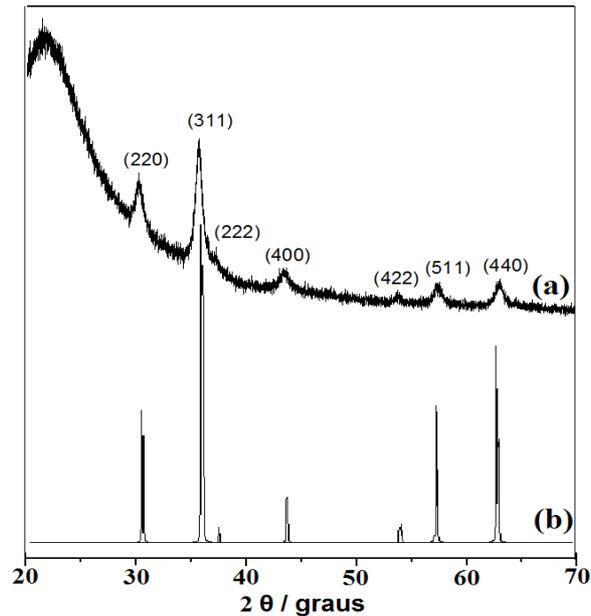


FIGURA 3.15 - Difratomogramas de raios X do filme fino de (a) CFB500, resfriado lentamente em forno fechado, e do padrão de CoFe_2O_4 (PDF N° 1-1121).

O difratograma do filme fino de CFB500, resfriado lentamente em forno fechado, evidencia a formação da fase cristalina cúbica de CoFe_2O_4 indexada pelo PDF N° 1-1121. A larga reflexão observada no difratograma, em $2\theta < 22^\circ$ refere-se ao substrato, que é constituído de borossilicato.

3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 3.16** mostra as imagens de MEV utilizando elétrons secundários (SE) dos filmes finos de CFB500 (1-4 camadas) depositados sobre substrato de borossilicato e resfriados lentamente em forno fechado.

Todos os filmes mostraram-se visualmente homogêneos e aderentes ao substrato de borossilicato. Os filmes finos de CFB500, resfriados lentamente em forno fechado, apresentaram crescimento não só no tamanho das partículas, mas também aumento da agregação destas partículas à medida que o número de camadas de deposição aumentou. Isto se deve ao fato de que após cada deposição, a amostra (substrato + filme) ter recebido um novo tratamento térmico nas mesmas condições que a deposição anterior, o que favoreceu um maior crescimento das partículas, pois a camada foi depositada sobre

um filme de CoFe_2O_4 que já era cristalino. Este tipo de comportamento também foi observado para os filmes de BTB650 (**FIGURA 3.3**).

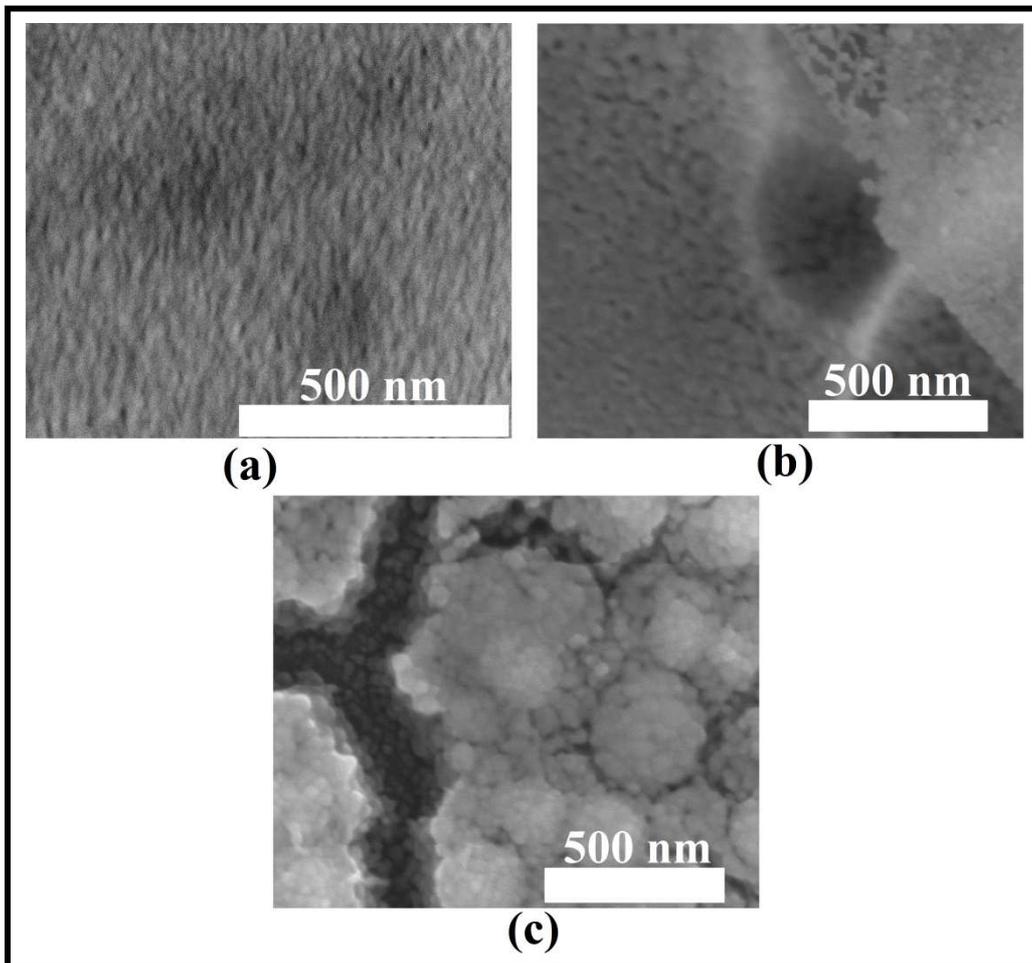


FIGURA 3.16 - Micrografias obtidas por MEV dos filmes finos de CFB500, resfriados lentamente em forno fechado: (a) topografia do filme de 1 camada (b) topografia do filme de 3 camadas (c) topografia do filme de 4 camadas.

Na imagem obtida por MEV do filme fino de CFB500 (**FIGURA 3.16a**) podemos observar a formação de poros, com tamanhos variando de 80 a 120 nm, distribuídos homogeneamente em uma matriz de partículas nanométricas. Esse tipo de morfologia para filmes finos de CoFe_2O_4 já foi relatado na literatura [13,14], tanto para filmes depositados sobre substrato de vidro como também para filmes depositados sobre substrato de silício. Nas imagens MEV do filme fino de 4 camadas de CFB500 (**FIGURA 3.16c**) podemos observar a formação de agregados arredondados maiores, com tamanhos variando de 100 a 400 nm, constituídos por partículas menores, com tamanhos em torno de 30-50 nm,

sendo que os agregados maiores estão distribuídos homogeneamente em uma matriz de partículas arredondadas de dimensões nanométricas.

3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Filmes finos de CFB500, resfriados lentamente em forno fechado, apresentaram organização estrutural, que pode ser observada nas imagens de MET normal e de alta resolução, como mostrado na **FIGURA 3.17**. Observamos que as partículas formadas após o tratamento térmico a 500 °C têm diâmetro de 7 nm aproximadamente, o que corrobora as imagens de MEV apresentadas na **FIGURA 3.16**. Na **FIGURA 3.17** também se pode observar planos atômicos referentes a material cristalino, este tipo de efeito só pode ser atribuído à presença de CoFe_2O_4 cristalino, o que pode ser confirmado observando o DRX da **FIGURA 3.15**.

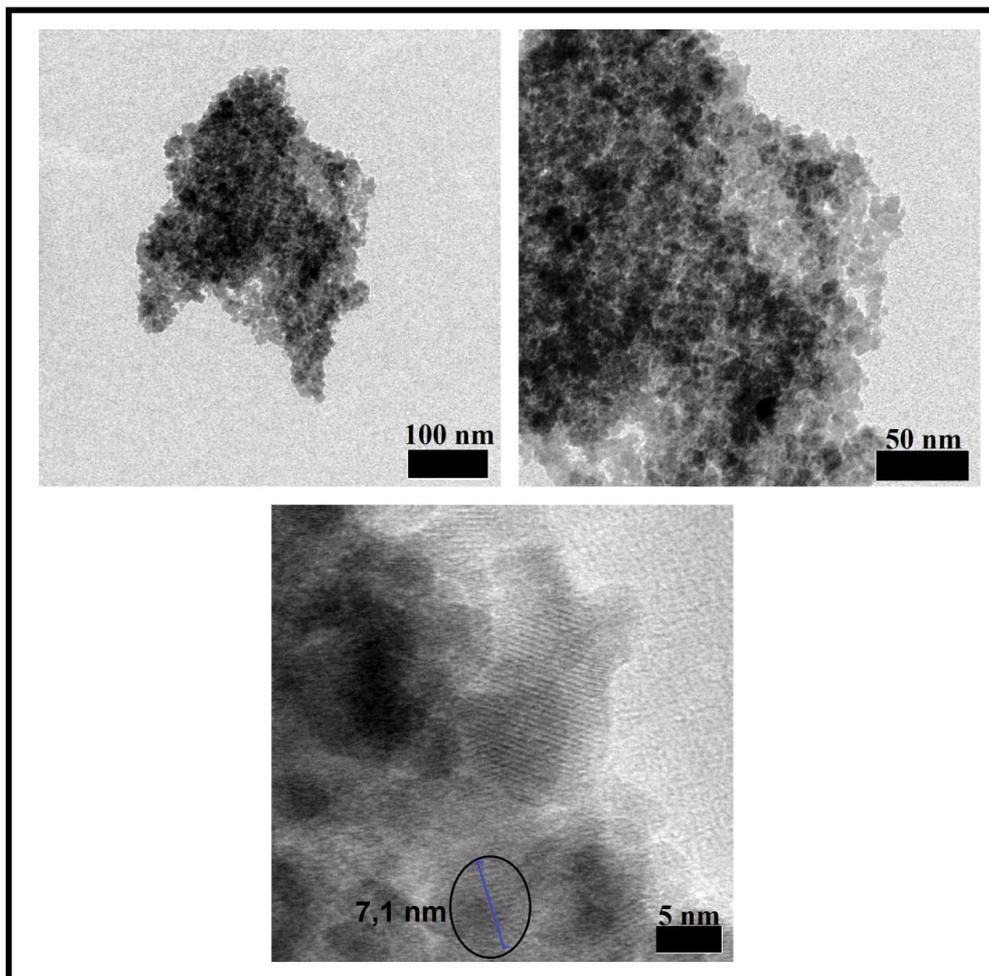


FIGURA 3.17 - Micrografias de MET de filmes finos de CFB500, resfriados lentamente em forno fechado.

O padrão de difração de elétrons do filme fino de CFB500 é mostrado na **FIGURA 3.18**, em que *spots* referentes à fase cristalina de CoFe_2O_4 cúbica são observados. A indexação do padrão de difração de elétrons do filme fino de CFB500 confirma que o filme fino de ferrita de cobalto resfriado lentamente, em forno fechado apresenta a CoFe_2O_4 cúbica como a única fase cristalina presente, o que já foi relatado no item **3.2.1**.

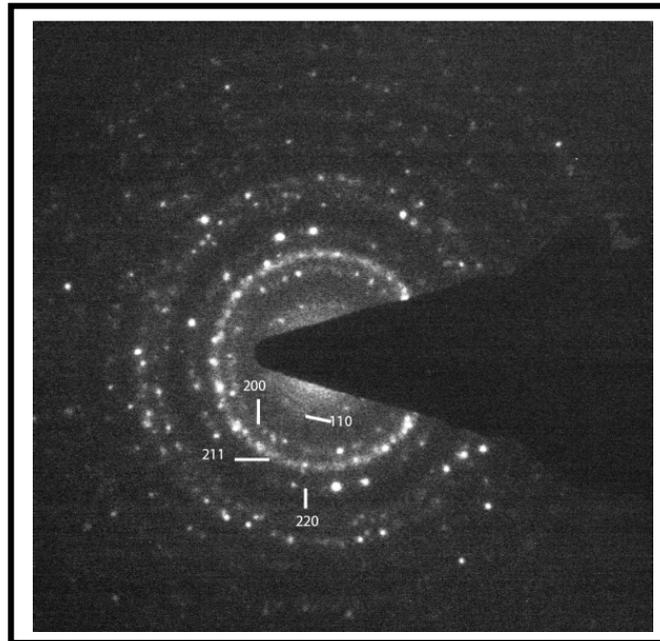


FIGURA 3.18 - Padrão de difração de elétrons do filme fino de CFB500, depositado sobre borossilicato, resfriado lentamente em forno fechado.

3.2.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)

As imagens de microscopia de força atômica, MFA-3D juntamente com suas seções gráficas de altura, obtidas no modo intermitente, de 1 camada do filme fino de CFB500, resfriado lentamente em forno fechado, são mostradas na **FIGURA 3.19**.

As seções gráficas da **FIGURA 3.19** confirmam que as partículas que formam o filme fino de CFB500 apresentam dimensões nanométricas, o que pode ser constatado também através das imagens de MET na **FIGURA 3.17**.

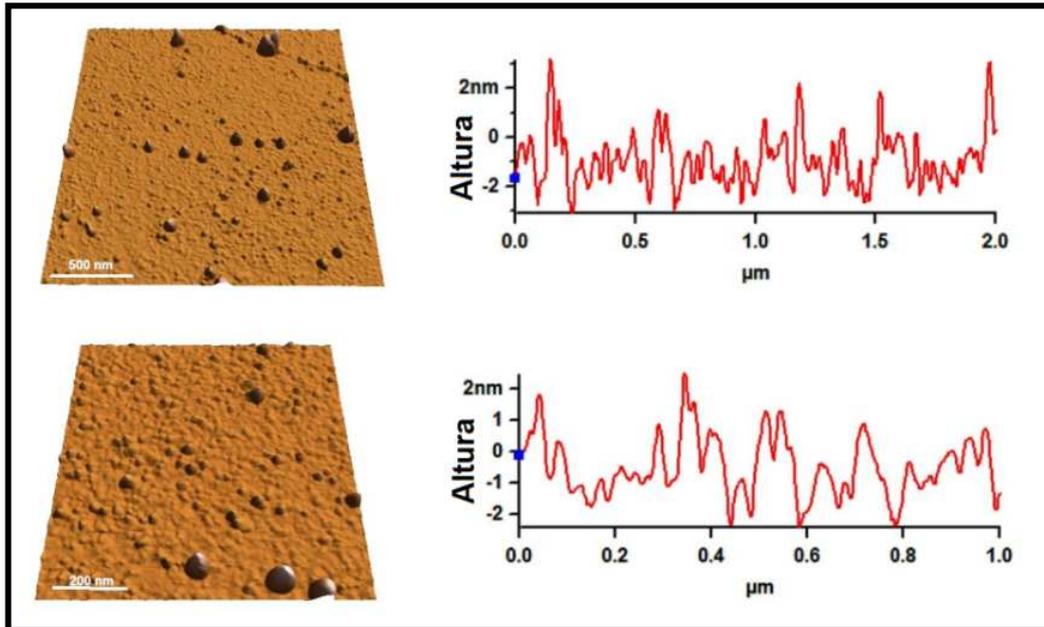


FIGURA 3.19 - Imagens de MFA-3D e suas respectivas seções gráficas de altura do filme fino de CFB500, resfriado lentamente em forno fechado.

3.3 FILMES FINOS COMPÓSITO DE $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ DEPOSITADOS SOBRE BOROSILICATO

3.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)

Os difratogramas de raios X dos filmes compósitos de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (BCB500 e BCB650) depositados sobre borosilicato contendo 4 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, resfriados lentamente em forno fechado, são apresentados na **FIGURA 3.20**.

Os difratogramas evidenciam o caráter cristalino dos filmes finos de compósitos de BCB500 e de BCB650, resfriados lentamente em forno fechado. No filme fino compósito de BCB500 observamos fase cristalina referente à BaTiO_3 , e também a presença da fase cristalina de CoFe_2O_4 cúbico (PDF N° 1-1121). A temperatura de tratamento térmico de 500 °C, a mesma em que constatamos a formação do filme de CFB500 cúbico (**FIGURA 3.15**), favoreceu o surgimento do filme fino de CoFe_2O_4 cúbico na amostra de BCB500.

O filme fino de BCB650 apresentou as mesmas fases cristalinas presentes na amostra de BCB500, porém com uma cristalinidade mais acentuada e provavelmente uma maior organização estrutural, o que pode ser confirmado observando o DRX do referido filme mostrado na **FIGURA 3.20**. Constatamos também que conseguimos obter filmes finos

compósitos de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, via método sol-gel, utilizando temperaturas de tratamento térmico inferiores às relatadas na literatura [15].

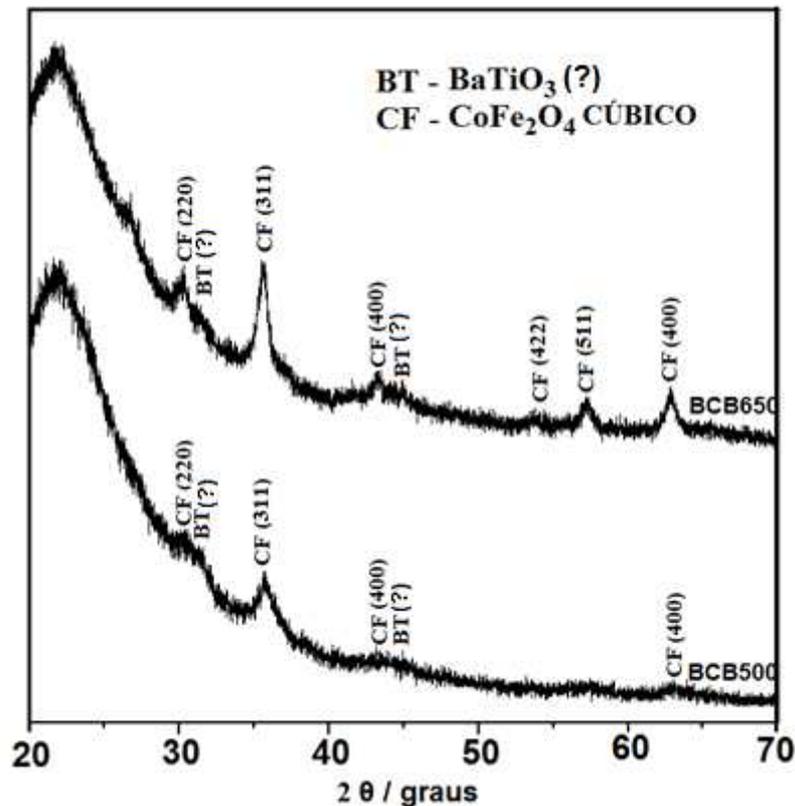


FIGURA 3.20 - Difractogramas de raios X dos filmes finos compósitos de BCB500 e BCB650, resfriados lentamente em forno fechado.

3.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 3.21** mostra as imagens de MEV utilizando elétrons secundários (SE) dos filmes finos compósitos de BCB500 e BCB650, depositados sobre borossilicato contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, resfriados lentamente em forno fechado.

Nas imagens obtidas por MEV do filme fino de BCB500 (**FIGURAS 3.21a-c**) podemos observar uma superfície constituída por 2 regiões morfologicamente distintas.

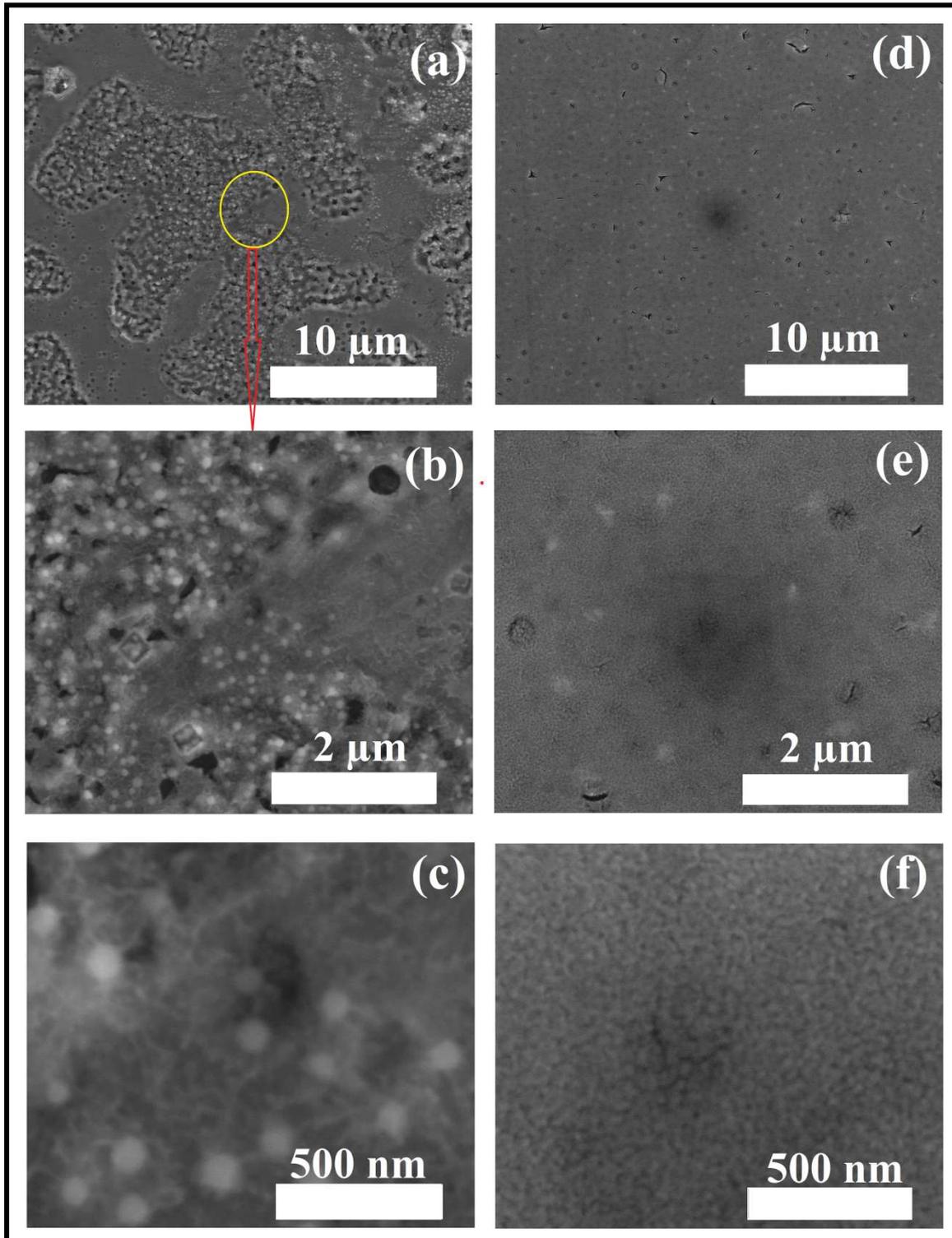


FIGURA 3.21 - Micrografias de MEV de filmes finos compósitos de BCB500 (a-c), BCB650 (d-f), resfriados lentamente em forno fechado.

A região circulada em amarelo na **FIGURA 3.21a**, em detalhes nas **FIGURAS 3.21b** e **3.21c**, é formada por partículas arredondadas, com tamanhos variando de 150 a 200 nm, distribuídos ao longo da matriz da superfície do filme fino. Esse tipo de morfologia também

se apresenta característica no filme fino de 4 deposições de CFB500 mostrado na **FIGURA 3.16c**. A região ao lado da citada anteriormente apresenta-se mais compacta, embora seja também constituída por poros com tamanho médio em torno de 100-150 nm. Esse tipo de morfologia sugere que o tratamento térmico utilizado no filme de BCB500 gerou um crescimento nas partículas constituintes do filme, no entanto isso não ocorreu ao longo de toda superfície do material. Nas **FIGURAS 3.21d a 3.21f** o filme de BCB650 apresenta-se com um maior nível de compactação, sendo formado por uma matriz de partículas de tamanho nanométrico, onde também surgem fissuras que originam poros com tamanho variando entre 150 e 200 nm. A morfologia do filme fino de BCB650 apresentou-se semelhante à do filme fino de 1 camada de CFB500, como pode ser comprovado comparando as **FIGURAS 3.16a e 3.21e**.

3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Filmes finos compósitos de BCB500, depositados sobre borossilicato contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, tratados termicamente a 500 °C e resfriados lentamente em forno fechado, apresentaram organização estrutural, que pode ser observada na imagem de MET de alta resolução, como mostrado na **FIGURA 3.22**.

Observamos que as partículas formadas após o tratamento térmico a 500 °C têm diâmetro de 8,5 nm aproximadamente, lembrando que as partículas podem se referir tanto a BaTiO₃ quanto a CoFe₂O₄. Os planos atômicos mostrados na imagem de MET de alta resolução referem-se à presença dos materiais cristalinos BaTiO₃ cúbico e CoFe₂O₄ cúbico, o que pode ser averiguado observando o DRX desta amostra (**FIGURA 3.20**).

3.3.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS) e NANOINDENTAÇÃO

As imagens de microscopia de força atômica, MFA-topográfica e de força magnética (MFM), obtidas no modo intermitente, do filme fino de BCB650, depositado sobre borossilicato contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, resfriados lentamente em forno fechado, são mostradas na **FIGURA 3.23**.

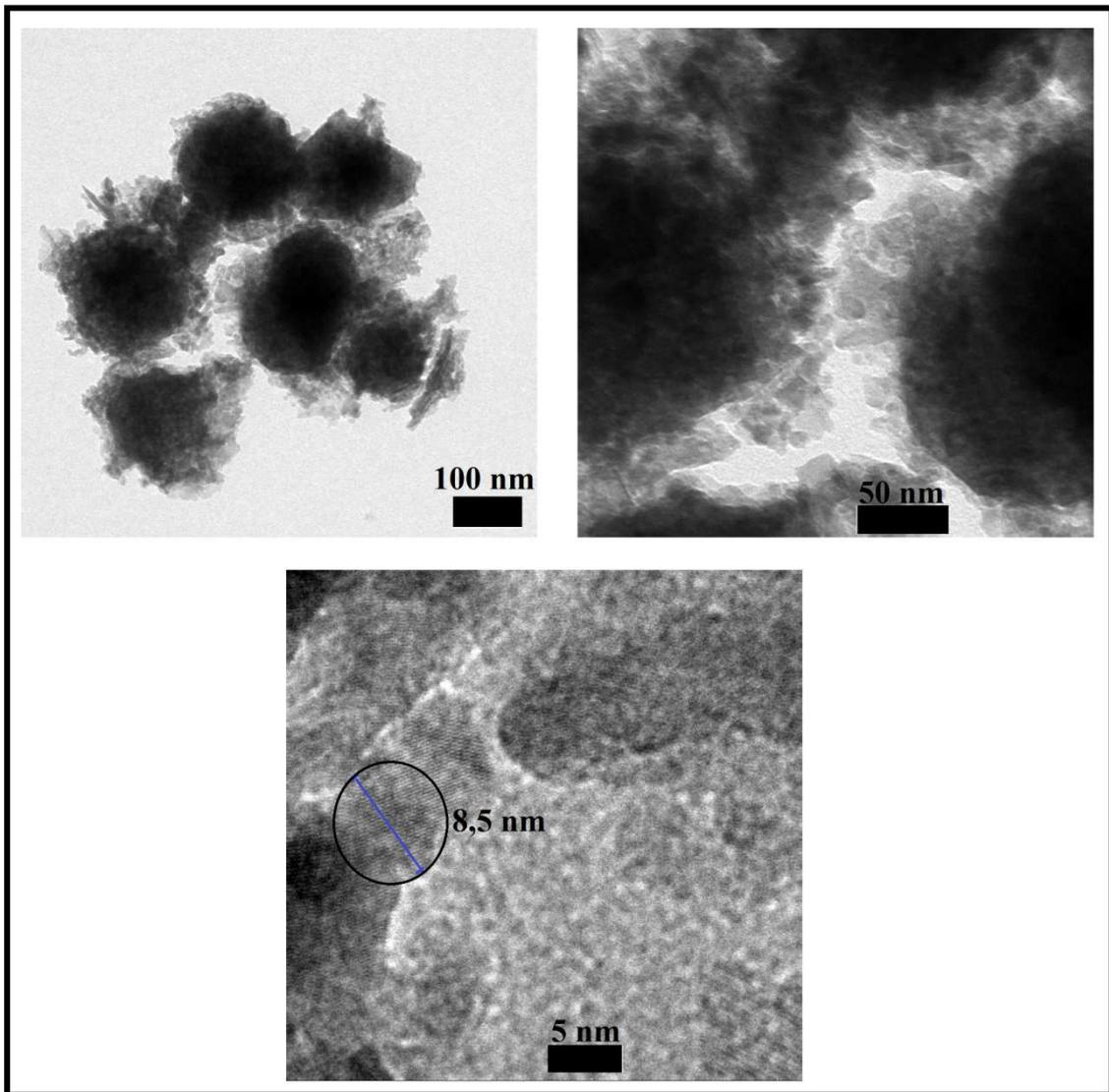


FIGURA 3.22 - Micrografias de MET do filme fino composto de BCB500, resfriado lentamente em forno fechado.

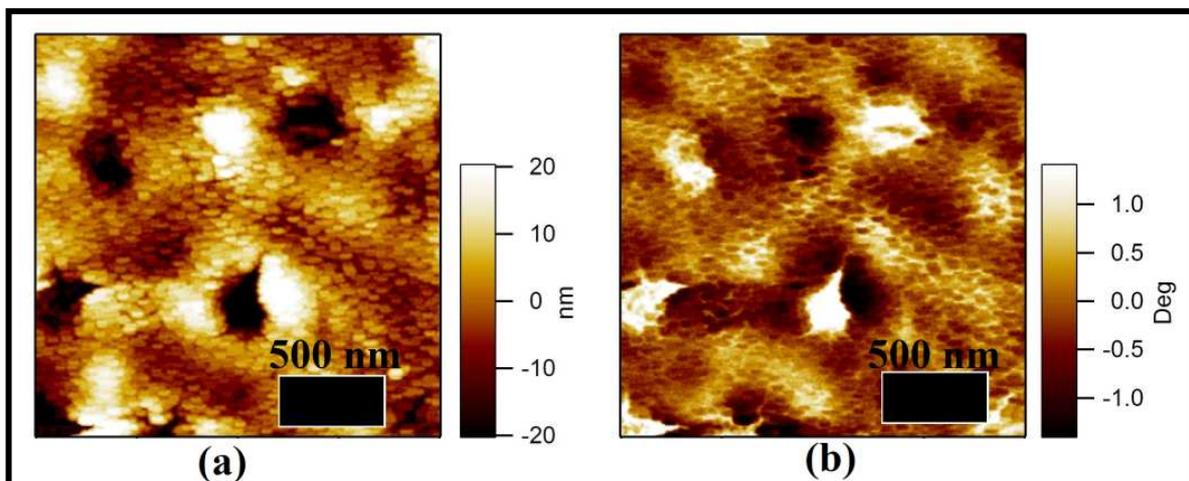


FIGURA 3.23 - Imagens de MFA-topográfica (a) e MFM (b) do filme fino composto de BCB650, resfriado lentamente em forno fechado.

Constatamos nestas imagens que o filme fino de BCB650 apresenta morfologia condizente com a morfologia mostrada nas micrografias de MEV (**FIGURAS 3.21d a 3.21f**). Observando a imagem MFA-topográfica (**FIGURA 3.23a**) é possível, além de confirmar a morfologia, averiguar que os valores dos tamanhos médios dos poros e das partículas coincidem com os já apresentados no item **3.3.2**. O filme fino de BCB650 apresentou um valor de RMS igual a 12,71 nm, indicando ser esta uma amostra bem mais rugosa tanto em relação ao filme de BTB650 (RMS=1,74 nm), quanto ao filme de CFB500 (RMS=1,24 nm). O que nos leva a constatar que a formação do filme fino nanocompósito de BCB650 fez ressaltar a rugosidade indicando que as partículas apresentaram-se com tamanho médio superiores tanto em relação ao filme fino de BTB650, quanto ao filme de CFB500.

O filme fino de BCB650 apresenta estrutura de natureza magnética, comprovada através da imagem de MFM mostrada na **FIGURA 3.23b**. As regiões claras e escuras presentes na referida imagem são características de presença de domínios magnéticos. Ao utilizarmos uma ponta magnetizada positivamente a imagem de MFM gerada do filme fino de BCB650 (**FIGURA 3.23b**) apresenta regiões claras, que representam domínios magnéticos positivos (a ponta sofre repulsão em relação à superfície), e regiões escuras, que representam domínios magnéticos negativos (a ponta sofre atração em relação à superfície). Podemos observar que os domínios positivos coincidem com os poros, ou regiões com menor altura presentes ao longo da superfície do filme.

A curva de nanoindentação (carregamento-descarregamento) obtida para a amostra de filme fino de BCB500 está apresentada na **FIGURA 3.24**.

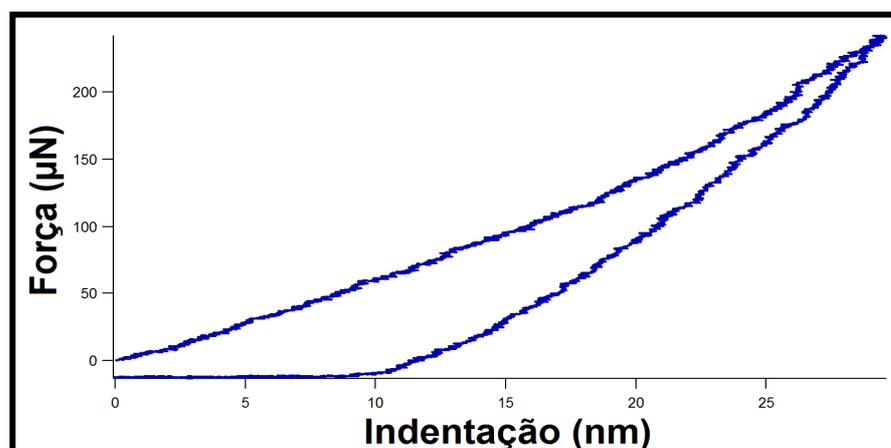


FIGURA 3.24 – Curva de Indentação do filme fino de BCB500.

A curva de nanoindentação (carregamento) do filmes fino de BTB500 exibiu menos irregularidades, chamados “pop-in’s” na literatura especializada [5], em comparação com a curva de carregamento da amostra de BTB500* (**FIGURA 3.9**). Esses “pop-in’s”, como já citado anteriormente, podem ser associados tanto a deslizamento de planos na estrutura do material, quanto possível formação de fissura. Na amostra de filme fino de BCB500 este comportamento vem corroborar a formação das fissuras que geram os poros presentes na superfície do referido filme fino.

Os valores de dureza e de módulo de Young (módulo de elasticidade) encontrados para a amostra de BCB500 são (170 ± 15) GPa e (31 ± 8) GPa, respectivamente. Estes valores são muito semelhantes aos valores de dureza e de módulo de Young do filme fino de BTB500* (**TABELA 3.1**). Em ambos os casos, filmes finos de BTB500* e de BCB500, o módulo de Young apresenta-se maior do que o valor relatado na literatura, (148 ± 22) GPa [10] para camadas de BaTiO_3 preparadas pela técnica de pulverização por plasma atmosférico (APS). O valor do módulo de Young para o filme de BCB500 também mostrou-se superior ao tabelado para o pó comercial de BaTiO_3 EC-57 [Matweb.com], preparado através do método tradicional (mistura de pós precursores), 125 GPa. Podemos concluir que produzimos um nanocompósito de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ que apresenta alta dureza, sendo muito aderente ao substrato, com alto módulo elástico, e alta resistência a penetração.

3.3.5 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL

A **FIGURA 3.25** mostra os espectros de transmissão ótica dos filmes finos de BCB500 e de BCB650, depositados sobre borossilicato contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, resfriados lentamente em forno fechado. Os espectros das 2 amostras analisadas apresentaram absorção de luz na região entre 300 e 400 nm de comprimento de onda, com alta intensidade de absorção em torno de 360 nm de comprimento de onda. O filme fino de BCB650 foi o que apresentou maior intensidade de absorção da luz incidente, já que a transmitância foi de aproximadamente 10%, enquanto o filme fino de BCB500 apresentou transmitância da luz em torno de 25%. Isto nos leva a constatar que à medida que aumentamos a temperatura de tratamento térmico dos filmes compósitos, os mesmos se tornam mais eficientes em termos de absorção de luz na região do visível, já que a transmitância da luz decai nestas condições.

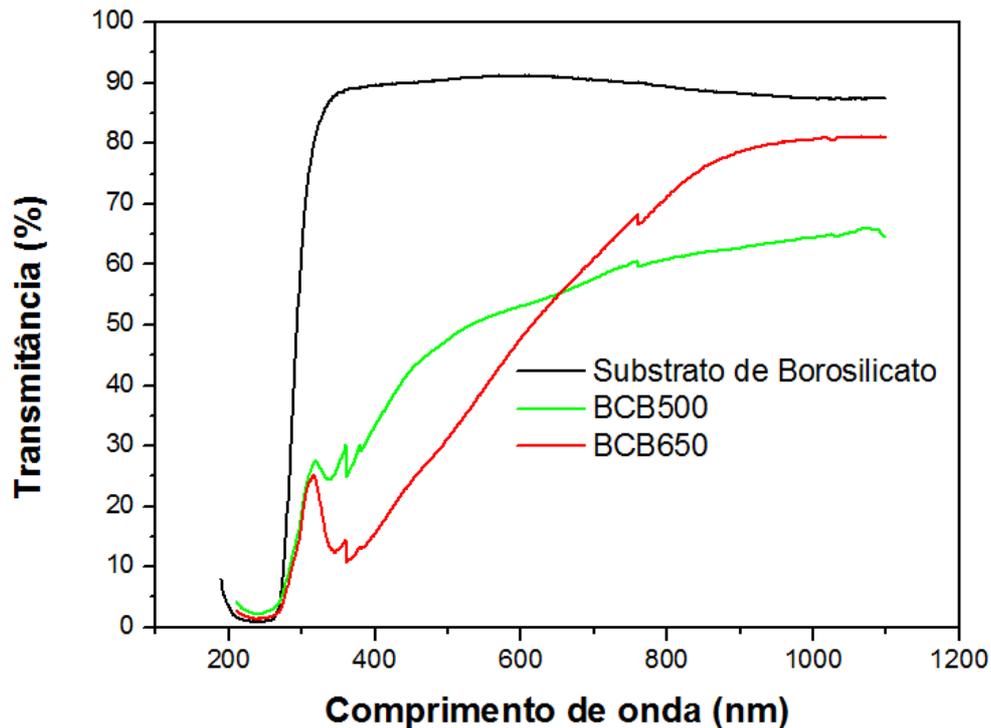


FIGURA 3.25 - Espectros de transmissão óptica do substrato de borosilicato puro e dos filmes finos compostos de BCB500 de BCB650, resfriados lentamente em forno fechado.

3.4 MECANISMO DE CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE BOROSILICATO

Os filmes finos produzidos sobre os substratos de borosilicato mostraram-se cristalinos, e as fases cristalinas de titanato de bário (hexagonal) e de ferrita de cobalto (cúbica) formadas não sofreram variações cristalinas, mesmo com a formação do composto. As características morfológicas juntamente com as texturais nos permitem classificar o mecanismo de crescimento desses filmes como sendo semelhante ao modelo de Frank-Van der Merwe, ou crescimento de camada-por-camada [16]. Esta classificação baseia-se no fato que ao longo de uma certa direção se formaram pequenos núcleos do material depositado, resultando numa configuração de folhas planas. Neste mecanismo de crescimento de cada camada depositada apresenta-se, progressivamente, menos fortemente ligada à camada anterior.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EROR, N. P., LOEHR, T. M., CORNILSEN, B. C., Low temperature hexagonal BaTiO₃ polymorph and carbonate adsorption, *Ferroelectrics* 28 (1980) 321-324.
- [2] HAMADA, E., CHO, W-S, TAKAYANAGI, K., Nanotwins in BaTiO₃ nanocrystals, *Philosophical Magazine A* 77(5) (1998) 1301-1308.
- [3] STAVITSKI, N., LYAHOVITSKAYA, V., NAIR, J., ZON, I., POVITZ-BIRO, R., WACHTEL, E., FELDMAN, Y., LUBOMIRSKY, I., Substrate-free crystallization of distorted hexagonal barium titanate thin films, *Applied Physics Letter* 81(22) (2002) 4177-4179.
- [4] NAIR, J. P., STAVITSKI, N., LYAHOVITSKAYA, V., ZON, I., LUBOMIRSKY, I., Structure of BaTiO₃ thin films modified by film–substrate interaction, *Materials Science in Semiconductor Processing* 5 (2003) 195–197.
- [5] SCHOLZ, T., SCHNEIDER, G. A., MUÑOZ-SALDAÑA, J., SWAIN, M.V., Fracture toughness from submicron derived indentation cracks, *Applied Physics Letter* 84(16) (2004) 3055-3057.
- [6] NOWAK, R., SEKINO, T., MARUNO, S., NIIHARA, K., Deformation of sapphire induced by a spherical indentation on the (1010) plane, *Applied Physics Letter* 68(8) (1996)1063-1065.
- [7] KUCHEYEV, S. O., BRADBY, J. E., WILLIAMS, J. S., JAGADISH, C., SWAIN, M. V., Mechanical deformation of single-crystal ZnO, *Applied Physics Letter* 80(6) (2002) 956-958.
- [8] BRADBY, J. E., KUCHEYEV, S. O., WILLIAMS, J. S., WONG-LEUNG, J., SWAIN, M. V., Indentation-induced damage in GaN epilayers, *Applied Physics Letter* 80(3) (2002) 383-385.
- [9] SCHNEIDER, G. A., SCHOLZ, T., MUÑOZ-SALDAÑA, J., SWAIN, M.V., Domain rearrangement during nanoindentation in single-crystalline barium titanate measured by atomic force microscopy and piezoresponse force microscopy, *Applied Physics Letter* 86 (2005) 192903.
- [10] CTIBOR, P., AGEORGES, H., SEDLACEK, J., CTVRTLÍK, R., Structure and properties of plasma sprayed BaTiO₃ coatings, *Ceramics International* 36 (2010) 2155–2162.
- [11] NUSSENZVEIG, H. M., *Curso de Física Básica V. 4* (Editora Edgard Blücher LTDA) (1998).
- [12] FUJIWARA H., *Spectroscopic Ellipsometry – Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltda, Tokio, Japan, 2007.
- [13] SEARA, L. M., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2000).

[14] QUICKEL, T. E., LE, V. H., BREZESINSKI, T., TOLBERT, S. H., On the Correlation between nanoscale structure and magnetic properties in ordered mesoporous cobalt ferrite (CoFe_2O_4) thin films, *Nano Letters* 10 (2010) 2982–2988.

[15] LIU, B., SUN, T., HE, J., DRAVID, V. P., Sol-Gel derived epitaxial nanocomposite thin films with large sharp magnetoelectric effect, *American Ceramic Society NANO* 4 (11) (2010) 6836-6842.

[16] MARTIN, L. W., CHU, Y.-H., RAMESH R., Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering R* 68 (2010) 89–133.

**CAPÍTULO 4 – FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE
SUBSTRATO DE QUARTZO:
RESULTADOS E DISCUSSÃO**

4. FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FILMES FINOS DE BaTiO_3 DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

O filme fino de uma camada de BaTiO_3 depositado sobre quartzo, tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriado lentamente em forno fechado (BTQ900), apresentou um padrão de DRX com intensidade de picos na faixa de ruído da medida, o que dificultou a indexação dos mesmos.

4.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 4.1** mostra as imagens de MEV utilizando elétrons secundários (SE) do filme fino de BTQ900 de 1 camada, tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriado lentamente em forno fechado.

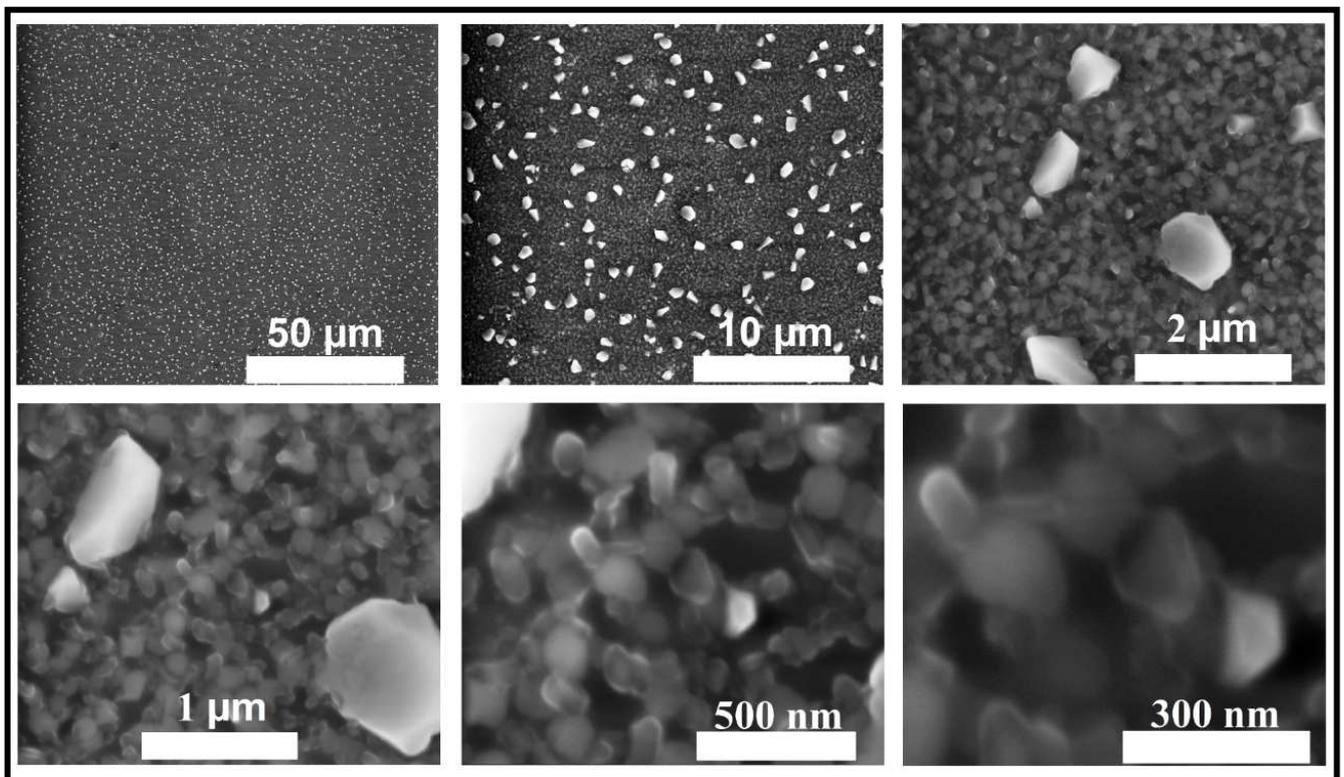


FIGURA 4.1 - Micrografias de MEV de 1 camada do filme fino de BTQ900, resfriado lentamente.

Nas imagens MEV da **FIGURA 4.1** observamos a formação de partículas com um tamanho médio maior (0,5-1 μm) homoganeamente distribuído ao longo de uma matriz formada por partículas de menor tamanho médio (50-100 nm). Este tipo de morfologia pode ser atribuído à metodologia de tratamento térmico empregada, aquecimento controlado e resfriamento lento.

4.1.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)

As imagens de microscopia de força atômica (MFA), obtidas no modo intermitente, do filme fino de BTQ900, resfriado lentamente em forno fechado mostradas na **FIGURA 4.2**. Observa-se nestas imagens que o filme é formado topograficamente por uma morfologia semelhante à mostrada nas micrografias MEV da mesma amostra (**FIGURA 4.1**). Notam-se nas imagens, MFA-topográfica e MFA-3D, a presença de aglomerados de grãos maiores da ordem de 400 ± 100 nm distribuídos ao longo de uma matriz de partículas bem definidas com tamanho médio em torno de 65 ± 10 nm.

O filme fino de BTQ900 apresentou um valor de RMS igual a 19,40 nm, indicando ser esta uma amostra muito mais rugosa, tanto em relação aos filmes que sofreram choque térmico quanto os que foram resfriados lentamente em forno fechado, depositados sobre borossilicato. Isto nos leva a constatar que o tamanho médio de grão é proporcional ao tratamento térmico de 900 °C, e resfriamento lento em forno fechado, que foram os grandes responsáveis pelo elevado crescimento das partículas do filme de BTQ900.

Outra característica morfológica diferente na amostra de BTQ900 em relação às outras até aqui estudadas é que as partículas, encontram-se homoganeamente distribuídas por toda extensão da superfície analisada.

4.2 FILMES FINOS DE CoFe_2O_4 DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

O filme fino de 1 camada de CoFe_2O_4 depositado sobre quartzo, tratado termicamente a 900 °C e resfriado lentamente em forno fechado (CFQ900), apresentou padrão de DRX com intensidade de picos na faixa de ruído da medida, o que dificultou a indexação dos mesmos.

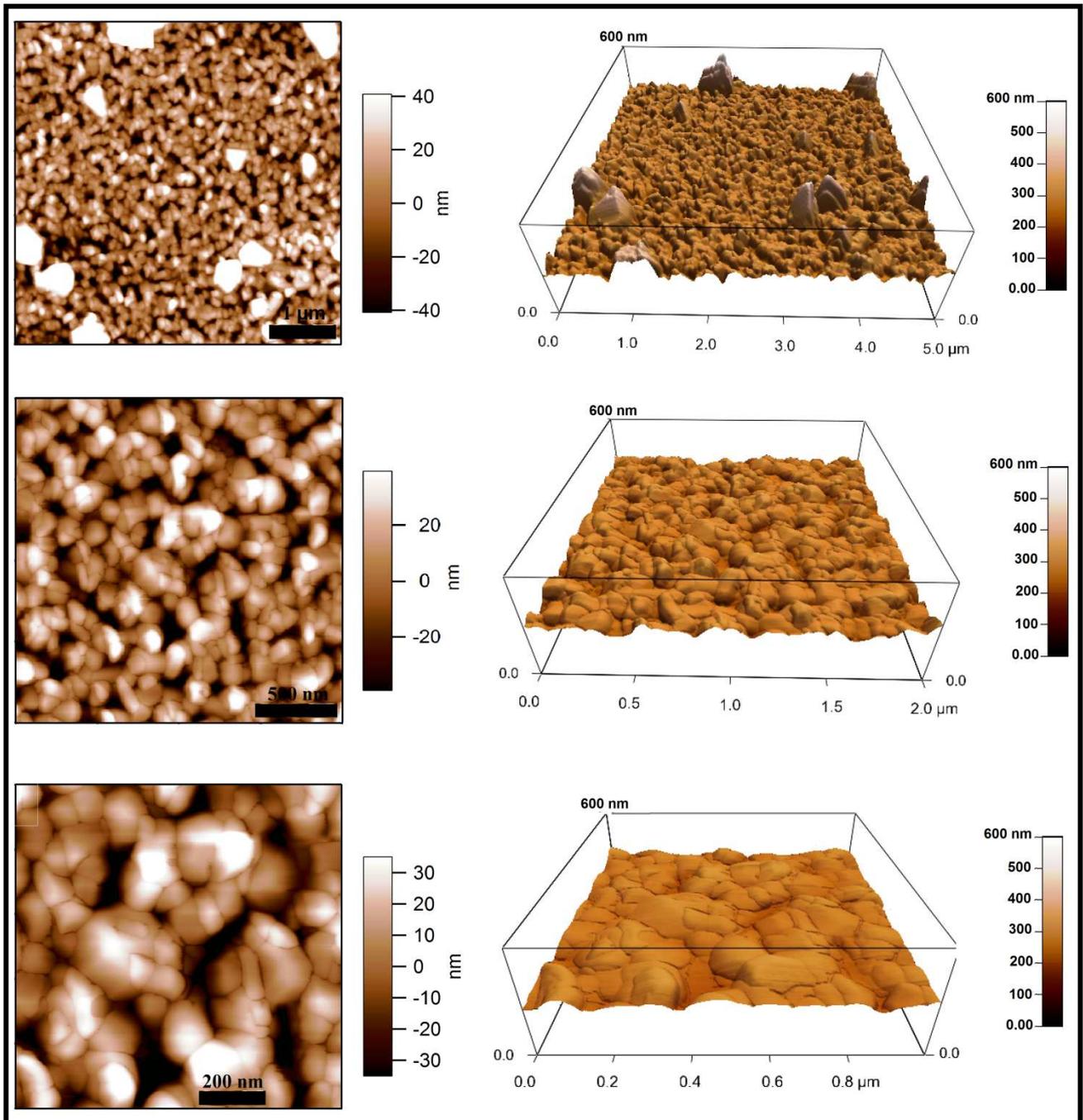


FIGURA 4.2 - Imagens de MFA de 1 camada do de filme fino de BTQ900, resfriado lentamente em forno fechado.

4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 4.3** mostra as imagens de MEV obtidas por elétrons secundários (SE) de 1 camada de CoFe_2O_4 depositado sobre quartzo, tratado termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriado lentamente em forno fechado (CFQ900).

As imagens apresentadas na **FIGURA 4.3** mostram auto-organização das partículas formadoras do filme fino de CFQ900. Esse tipo de morfologia já foi relatado por Quickel et al. [1], onde as estruturas porosas de CoFe_2O_4 cúbico são formadas por coalescência de precursores inorgânicos depositados sobre um copolímero referido como KLE. Nas imagens MEV do filme fino de CFQ900 (**FIGURA 4.3**), podemos observar a formação de poros de 80-100 nm de comprimento, distribuídos homogeneamente em uma matriz de partículas arredondadas com tamanho médio de 50 nm. A morfologia do filme fino de CFQ900 apresenta-se semelhante à do filme fino de CFB500, o que pode ser comprovado comparando as imagens das **FIGURAS 3.15a e 4.3**. Já o tamanho médio das partículas do filme fino de CFQ900 (50 nm) mostrou-se bem superior ao do filme de CFB500 (7 nm), sendo estes valores inferiores aos relatados por Pan e colaboradores [2], que preparam filmes finos de CoFe_2O_4 crescidos sobre substrato de SrTiO_3 utilizando o método de MOCVD. A grande diferença de tamanho médio das partículas dos filmes de CFB500 e de CFQ900 deve-se, principalmente, à grande variação de temperatura de tratamento térmico, já que as morfologias de ambas as amostras apresentam-se muito semelhantes.

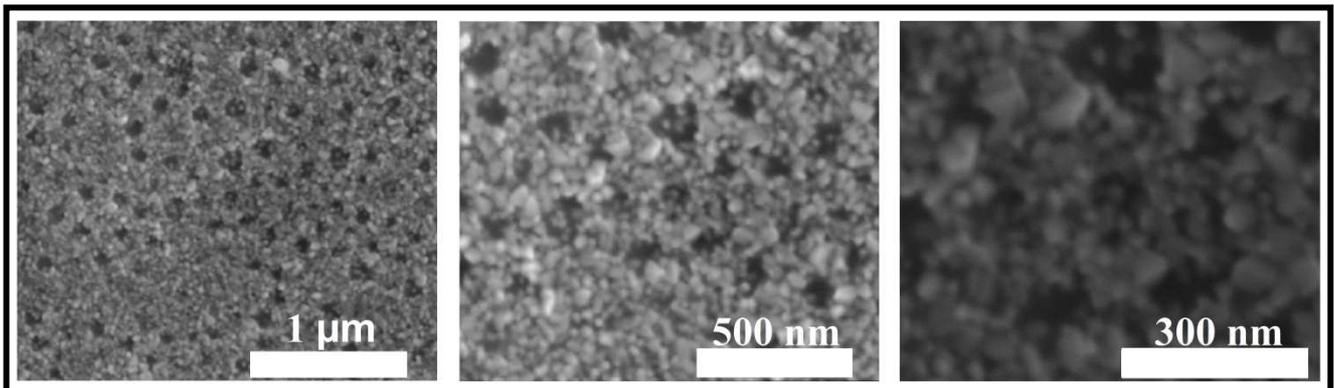


FIGURA 4.3 - Micrografias de MEV de 1 camada de filme fino de CFQ900, resfriado lentamente em forno fechado.

4.2.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)

As imagens de microscopia de força atômica, MFA-topográfica e MFA-3D, obtidas no modo intermitente, do filme fino de CFQ900 depositado uma única vez, tratado termicamente a 900 °C e resfriado lentamente em forno fechado, são mostradas na **FIGURA 4.4**.

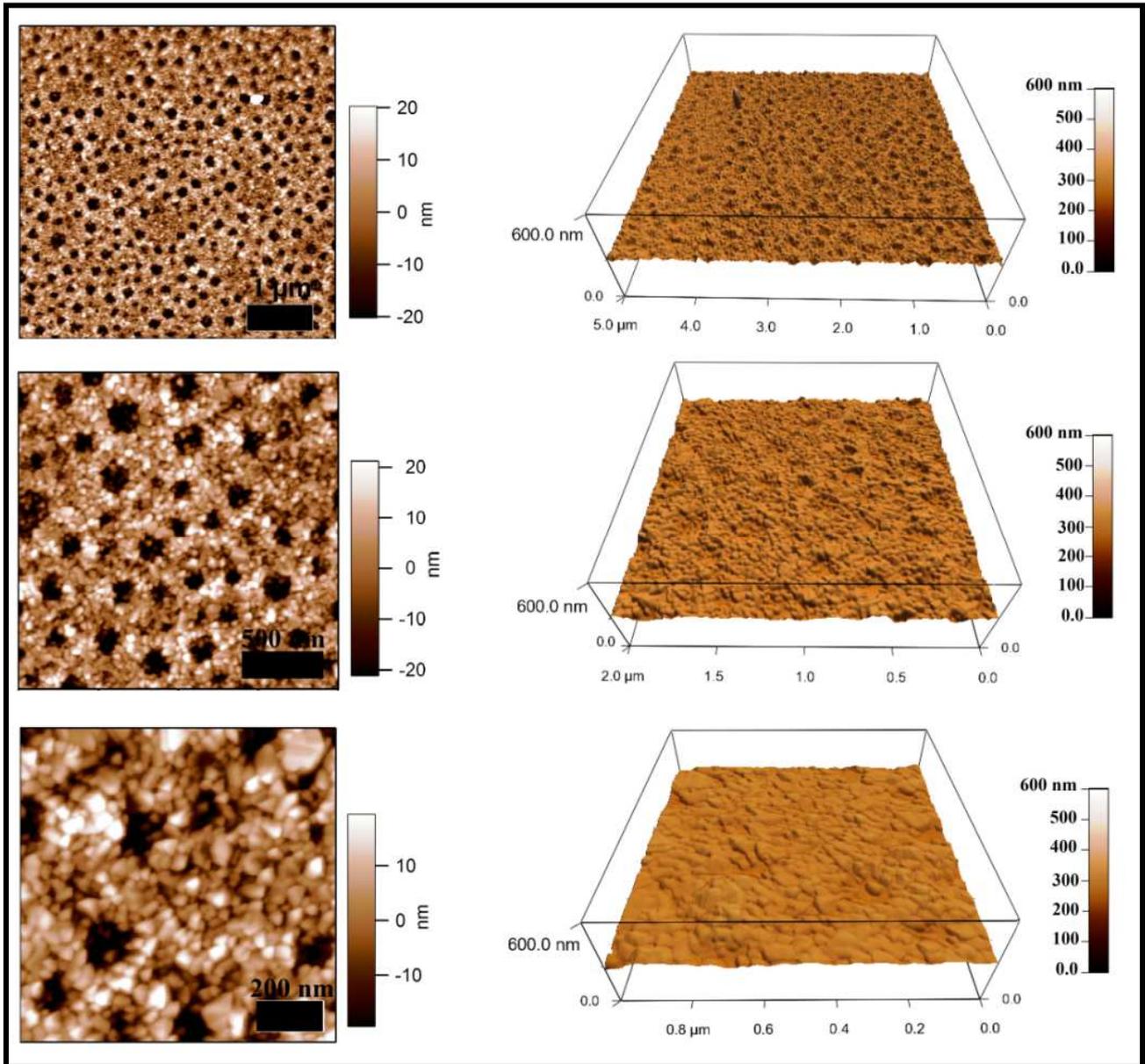


FIGURA 4.4 - Imagens de MFA-topográfica e MFA-3D de 1 camada de filme fino de CFQ900, depositado uma única vez e resfriado lentamente em forno fechado.

Observamos nestas imagens que o filme fino de CFQ900 é formado por uma estrutura de auto-organização condizente com a apresentada nas micrografias MEV (**FIGURA 4.3**). Nas imagens, MFA-topográfica e MFA-3D, (**FIGURA 4.4**) é possível confirmar a morfologia, como também os valores dos tamanhos médios dos poros e das partículas, já discutidos no item 4.2.1. O filme fino de CFQ900 apresentou um valor de RMS igual a 10,02 nm, sendo este um valor 50% menor que o do filme de BTQ900, e indicando ser esta uma amostra bem mais rugosa que o filme de CFB500 (RMS=1,24 nm). A amostra de CFQ900 apresentou valor de rugosidade muito superior ao da amostra de CFB500,

principalmente, devido à elevada temperatura de tratamento térmico empregada, que provocou o crescimento das partículas. Neste caso os diferentes tipos de substratos não tiveram grande influencia na morfologia das amostras até aqui estudadas, já que constatamos uma grande semelhança morfológica entre ambos os filmes finos (CFB500 e CFQ900).

As imagens de microscopia de força atômica, MFA-topográfica e de força magnética (MFM), obtidas no modo intermitente, do filme fino de CFQ900, depositado uma única vez e resfriado lentamente em forno fechado, são mostradas na **FIGURA 4.5**.

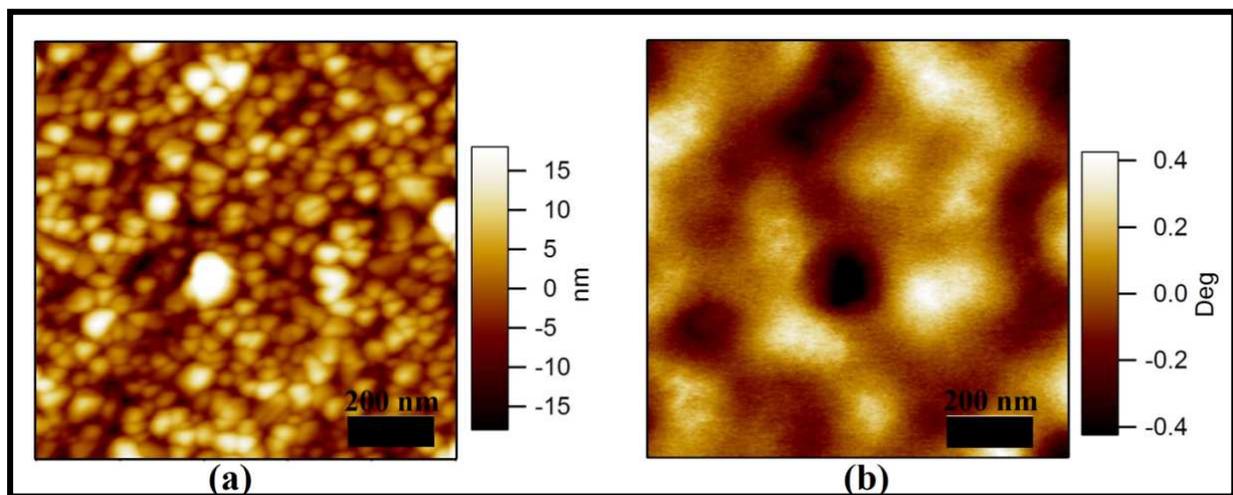


FIGURA 4.5 - Imagens de MFA-topográfica (a) e MFM (b) de 1 camada de filme fino de CFQ900, resfriado lentamente em forno fechado.

Os domínios magnéticos (regiões claras e escuras) observados ao longo da superfície do filme fino de CFQ900 (**FIGURA 4.5**) comprovam a natureza magnética da amostra em questão. Na imagem MFM do filme fino de CFQ900 as regiões claras representam domínios magnéticos positivos, e as regiões escuras representam domínios magnéticos negativos, [3].

4.3 FILMES FINOS COMPÓSITO DE $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)

O difratograma de raios X do filme composto de BCQ900 depositado sobre quartzo contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, sendo cada camada depositada tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e resfriada lentamente em forno fechado, é mostrado na **FIGURA 4.6**.

O difratograma mostra o caráter cristalino do filme fino composto de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado. O padrão de DRX do filme de BCQ900 apresentou fase cristalina referente à BaTiO_3 e fase cristalina referente à CoFe_2O_4 cúbico (PDF N° 22-1086). O pico de cristobalita (SiO_2) presente no DRX do filme fino de BCQ900 (**FIGURA 4.6**) foi indexado pelo PDF N° (3-267), e seu surgimento se deve a uma mudança de fase do quartzo (SiO_2) quando o mesmo é aquecido a altas temperaturas. A formação de uma fase cristalina de titanato de bário não pôde ser devidamente indexada já que ocorreu o surgimento de um único pico referente à BaTiO_3 cristalino (**FIGURA 4.6**).

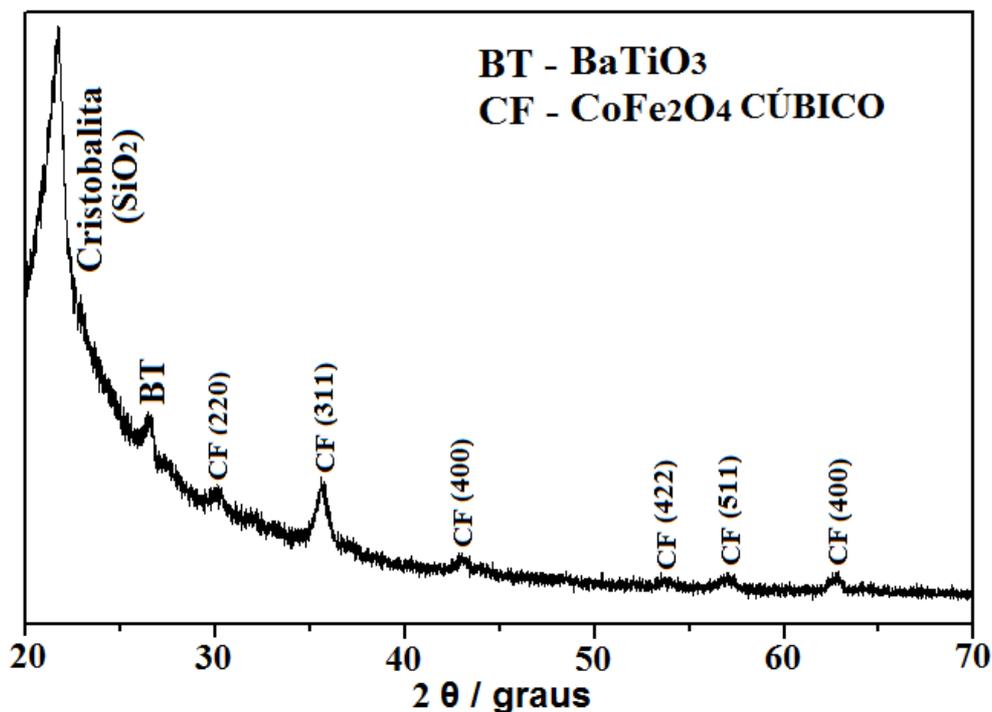


FIGURA 4.6 - Difratograma de raios X do filme fino composto de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado.

4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 4.7** mostra as imagens de MEV obtidas por elétrons secundários (SE) do filme compósito de BCQ900 depositado sobre quartzo contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, resfriados lentamente em forno fechado.

As imagens de MEV do filme fino compósito de BCQ900 (**FIGURA 4.7**) apresentam uma superfície heterogênea (ocorrência de rupturas na superfície), com tamanho de partículas variando entre 60-100 nm. O surgimento das rupturas ocorreu devido ao elevado crescimento das partículas que formam o filme fino de titanato de bário (1ª camada de deposição), que emerge para a superfície do filme de ferrita de cobalto (2ª camada de deposição) rompendo a camada superficial do filme compósito.

A região em destaque na imagem de MEV do filme de BCQ900 (**FIGURA 4.8**) mostra essas rupturas características com mais detalhes. As linhas de perfis EDS (**FIGURA 4.8**), referentes à detecção dos elementos químicos Ba, Ti, Co e Fe, confirmaram uma concentração mais elevada de Ba e Ti nas regiões de ruptura, indicando formação de BaTiO_3 na referida região. Este comportamento nos leva a acreditar que durante o preparo do filme fino de BCQ900, essas rupturas venham a provocar um maior contato entre as áreas dos dois filmes do compósito. Conseqüentemente, este maior contato entre os filmes viria favorecer a ocorrência de uma maior interação na interface das fases ferromagnética-ferroelétrica.

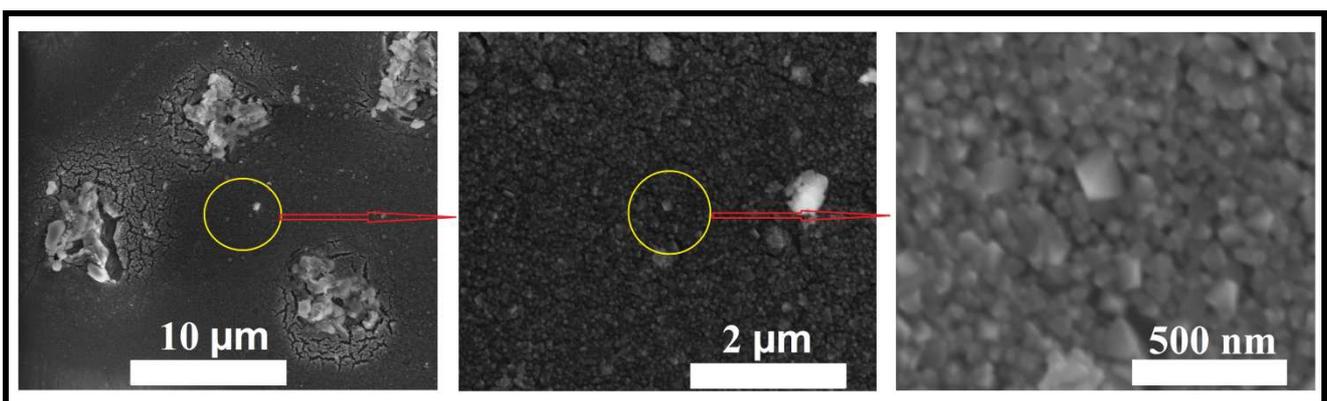


FIGURA 4.7 - Micrografias de MEV do filme fino compósito de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado.

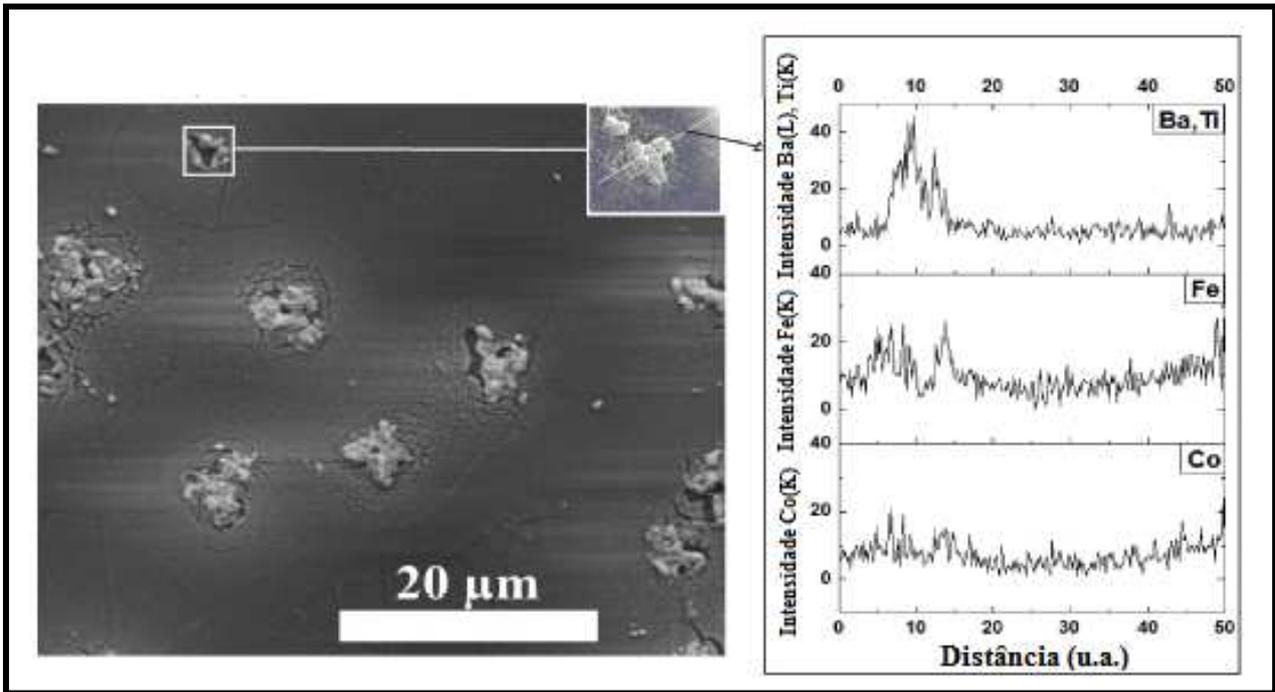


FIGURA 4.8 - Micrografia de MEV e linhas de perfis EDS para os elementos Ba, Ti, Fe e Co do filme fino composto de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado.

4.3.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)

As imagens de microscopia de força atômica (MFA-topográfica) e de força magnética (MFM), obtidas no modo intermitente, do filme fino de BCQ900 depositado sobre quartzo contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, resfriados lentamente em forno fechado, são mostradas na **FIGURA 4.9**.

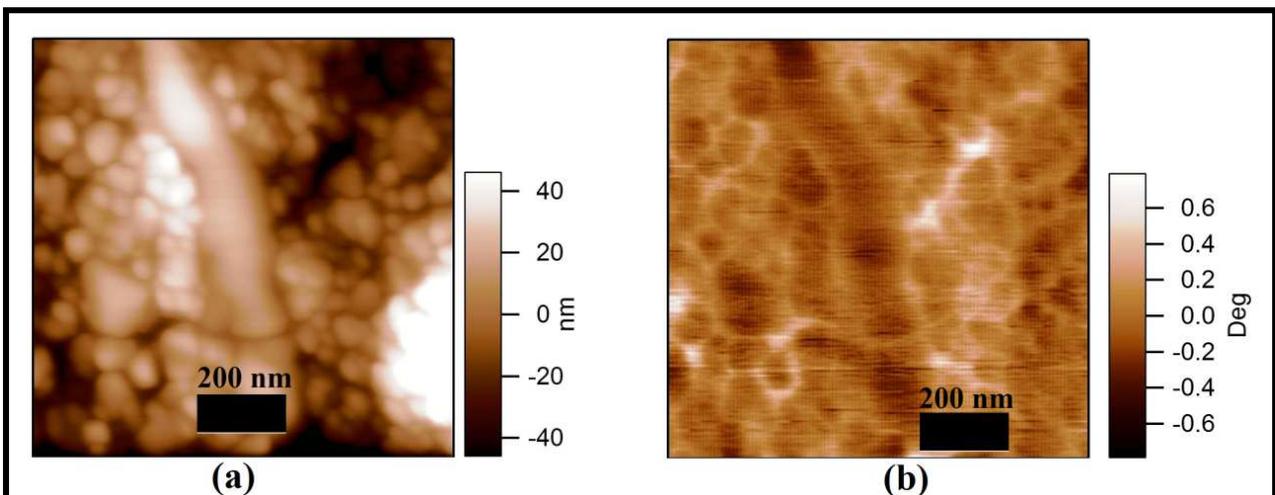


FIGURA 4.9 - Imagens de MFA-topográfica (a) e MFM (b) do filme fino composto de BCQ900, resfriado lentamente em forno fechado.

A imagem de MFA-topográfica do filme fino de BCQ900 (**FIGURA 4.9a**) mostra uma região em que o titanato de bário emergiu à superfície do filme composto. Constatamos nestas imagens que o filme fino de BQ900 apresenta morfologia condizente com a apresentada nas micrografias de MEV (**FIGURA 4.9**). A superfície heterogênea do filme de BCQ900 apresenta partículas com tamanho médio variando em torno de 65 ± 6 nm e 105 ± 10 nm, valores estes que corroboram os já citados no item **4.3.2**. O filme fino de BCQ900 apresentou um valor de RMS igual a 22,6 nm, indicando ser esta uma amostra bem menos rugosa que filme de BTQ900 (RMS=35,95 nm), e mais rugosa que o filme de CFQ900 (RMS=10,02 nm). O elevado valor de rugosidade do filme fino de titanato de bário, juntamente com o menor valor do filme de ferrita de cobalto, indicam uma tendência e favorecimento de um alto crescimento das partículas constituintes desse filme, o que corrobora o comportamento indicado no item **4.3.2**.

A natureza magnética do filme fino de BCQ900 pode ser comprovada observando a formação dos domínios magnéticos (regiões claras e escuras), na imagem MFM da superfície da amostra em questão (**FIGURA 4.10b**). Nesta imagem MFM do filme fino de BCQ900 as regiões claras representam domínios magnéticos positivos, e as regiões escuras representam os domínios magnéticos negativos.

4.3.4 ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL

A **FIGURA 4.10** mostra os espectros de transmissão ótica do substrato de quartzo e dos filmes finos de BTQ900, CFQ900 e BCQ900 resfriados lentamente em forno fechado.

Os espectros de transmissão ótica dos filmes finos de BTQ900, CFQ900 e de BCQ900 (**FIGURA 4.10**) apresentaram um decréscimo da transmissão ótica destas amostras, na região entre 400 e 600 nm de comprimento de onda com uma alta intensidade de absorção em torno de 540 nm de comprimento de onda. O filme fino de BCQ900 foi o que apresentou maior intensidade de absorção da luz incidente, já que a transmitância foi de aproximadamente 85%, enquanto os filmes puros, tanto de BaTiO_3 quanto o de CoFe_2O_4 apresentaram absorções de luz incidente em menores valores, entre 88% e 90% de transmitância. Isto nos leva a constatar que o método de tratamento térmico aqui empregado permitiu a formação de filmes compostos de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, que se tornaram mais eficientes em termos de absorção de luz na região do visível que seus respectivos filmes finos puros.

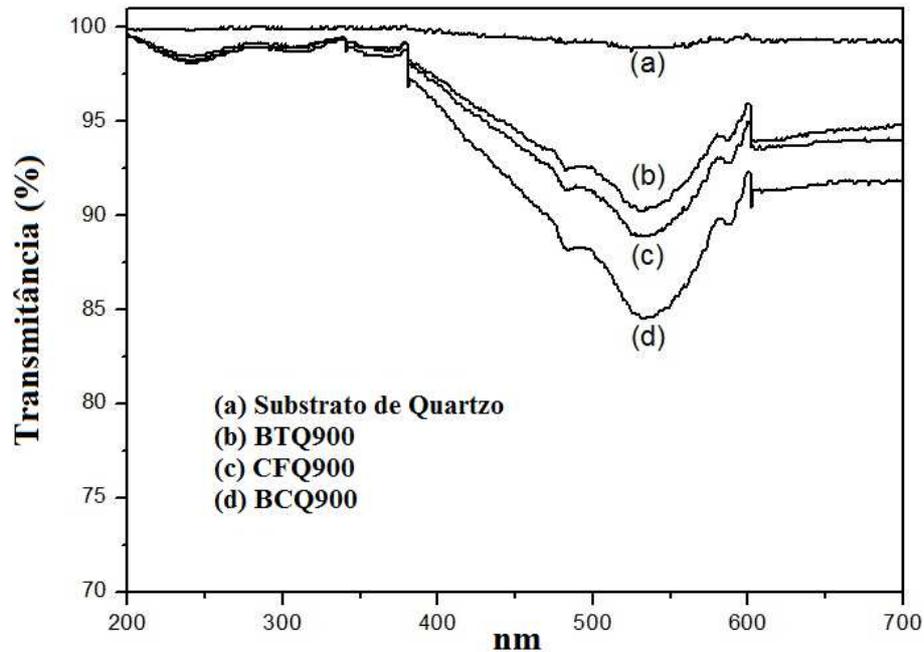


FIGURA 4.10 – Espectros de transmissão óptica do substrato de quartzo (a) e dos filmes finos de BTQ900 (b), CFQ900 (c) e BCQ900 (d) resfriados lentamente em forno fechado.

4.3 MECANISMO DE CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE QUARTZO

O substrato de quartzo, que permitiu que os filmes finos fossem produzidos à maior temperatura dentre os três tipos aqui estudados, também foi o que levou à formação de um material onde ocorreu uma grande interação entre os filmes finos ferroelétricos e ferrimagnético, isto devido ao surgimento de erupções, onde o BaTiO_3 emergiu sobre a superfície da CoFe_2O_4 . Neste tipo de material foi possível averiguar um comportamento magnético, que deve ser atribuído exclusivamente à presença do filme fino de ferrita de cobalto na superfície do nanocompósito.

Os filmes finos obtidos sobre substrato de quartzo apresentaram características morfológicas e texturais que nos permitem classificar o mecanismo de crescimento desses filmes como sendo semelhante ao modelo de Volmer-Weber, ou crescimento na forma de ilha [4]. Esta classificação baseia-se no fato dos agregados dos nanomateriais, de menores tamanhos, terem nucleado sobre o substrato formando ilhas tridimensionais isoladas, que se unem à medida que o crescimento do filme fino aumenta.

4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] QUICKEL, T. E., LE, V. H., BREZESINSKI, T., TOLBERT, S. H., On the correlation between nanoscale structure and magnetic properties in ordered mesoporous cobalt ferrite (CoFe_2O_4) thin films, *Nano Letters* 10 (2010) 2982–2988.
- [2] PAN, M., BAIS, G., LIU, Y., HONG, S., DRAVID, V. P., PETFORD-LONG, A. K., Effect of deposition temperature on surface morphology and magnetic properties in epitaxial CoFe_2O_4 thin films deposited by metal organic chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 043908.
- [3] KOBLISCHKA-VENEVA, et. al., Misorientations in [001] magnetite thin films studied by electron backscatter diffraction and magnetic force microscopy, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 09M507.
- [4] MARTIN, L. W., CHU, Y.-H., RAMESH R., Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering R* 68 (2010) 89–133.

**CAPÍTULO 5 – FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE
SUBSTRATO DE WAFER DE SiO₂/Si:
RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5. FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE WAFER DE SiO_2/Si : RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FILMES FINOS DE BaTiO_3 DEPOSITADOS SOBRE WAFER DE $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$

5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)

O difratograma de raios X do filme de 1 camada de BTS700 depositado sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, resfriado lentamente, em forno fechado, é mostrado na **FIGURA 5.1**.

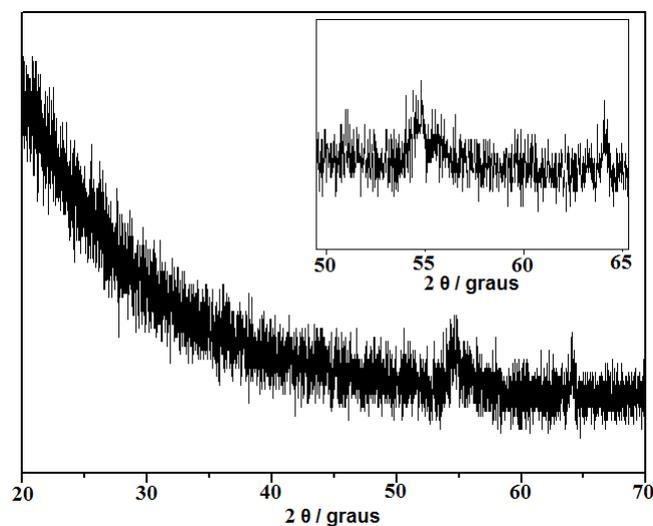


FIGURA 5.1 - Difratomogramas de raios X do filme fino de BTS700 e resfriado lentamente em forno fechado.

O difratograma mostra picos pouco definidos na região de 2θ entre 50 e 65° . O filme obtido apresentou uma única fase cristalina referente à formação de BaTiO_3 . O difratograma apresenta ruídos com intensidade equivalente à dos picos, o que contribuiu para o encobrimento de outros planos cristalinos do titanato de bário. É importante lembrar que sendo o $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ um substrato cristalino, com uma única direção cristalográfica, é esperada a formação de BaTiO_3 nas fases cúbica ou tetragonal, que não pôde ser confirmada devido ao surgimento de um único pico no difratograma (**FIGURA 5.1**). Neste caso a presença da camada de SiO_2 , de 300 nm de espessura, foi determinante na formação de um filme cristalino de BaTiO_3 , que não sofreu influencia da orientação preferencial do Si (111).

5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 5.2** e a **FIGURA 5.3** mostram as imagens de MEV obtidas por elétrons secundários (SE), de uma ruptura e da região interna, do filme fino de BTS700 (1 camada), respectivamente, resfriado lentamente em forno fechado.

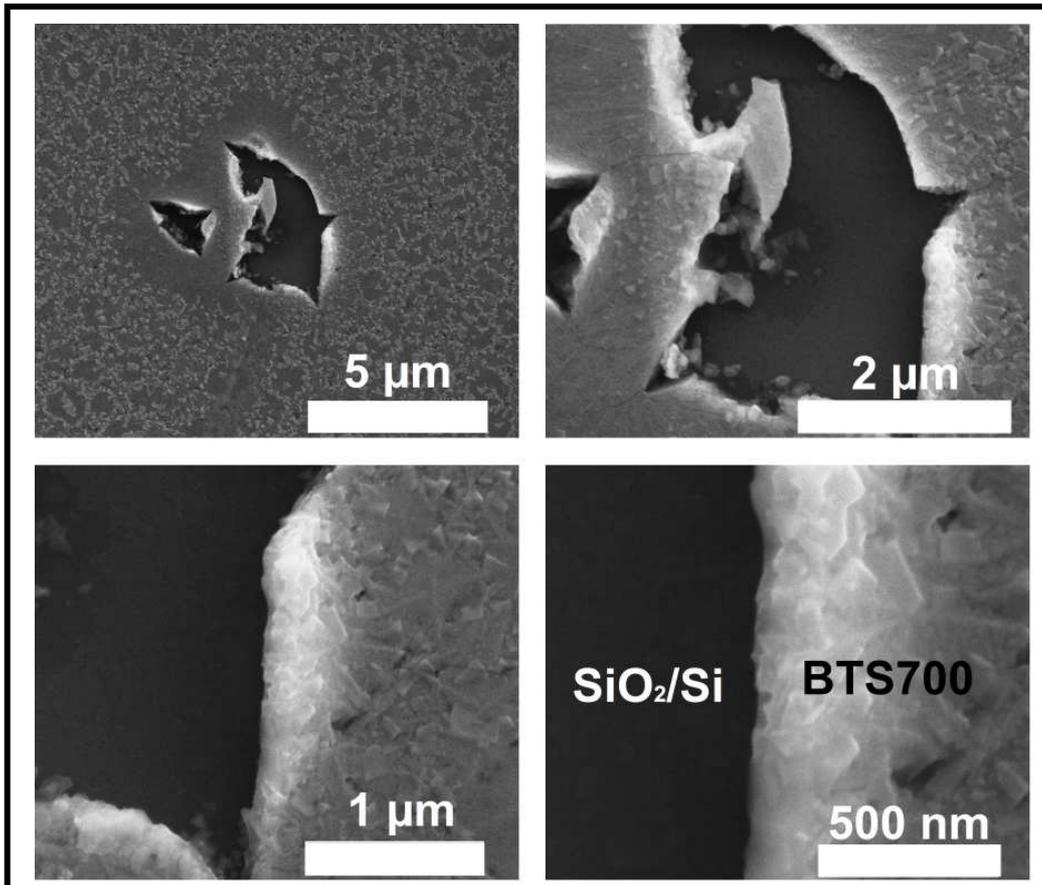


FIGURA 5.2 - Micrografias de MEV de uma ruptura presente em 1 camada do filme fino de BTS700, resfriado lentamente em forno fechado.

As imagens MEV mostradas na **FIGURA 5.2** apresentam uma ruptura do filme de BTS700. Analisando a ruptura em questão, podemos confirmar a formação do filme de BaTiO₃ sobre o substrato de SiO₂/Si(111) apresentando uma mistura de estruturas bem definidas com formatos retangulares e/ou cúbicos.

Na **FIGURA 5.3** podemos observar que a região interna do filme de BTS700 apresentou uma morfologia em que o crescimento das partículas de BaTiO₃ adotou uma formação de sítios circulares. As partículas que formam o filme fino de BTS700 podem ser identificadas, principalmente, pelo elevado crescimento de estruturas cúbicas e retangulares nas bordas desses sítios circulares. Este tipo de morfologia é característico

de superfícies que contêm Si(111) em sua constituição [1]. Podemos observar também que tais partículas apresentam formatos retangulares e/ou cúbicos, como já constatado observando as imagens da **FIGURA 5.2**.

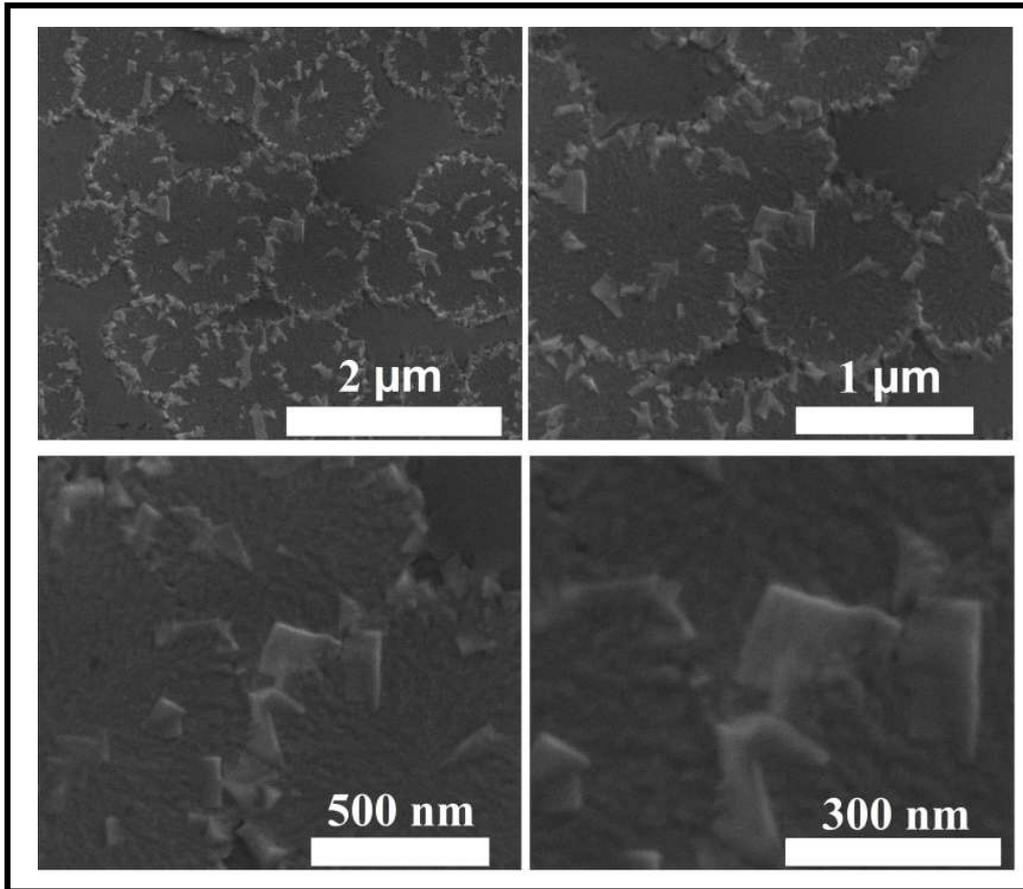


FIGURA 5.3 - Micrografias de MEV de 1 camada da região interna do filme fino de BTS700, resfriado lentamente em forno fechado.

5.1.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MVS)

As imagens de microscopia de força atômica, MFA-topográfica e MFA-3D, obtidas no modo intermitente, do filme fino de BTS700, resfriado lentamente em forno fechado, são mostradas na **FIGURA 5.3**. Observa-se nestas imagens que o filme é formado topograficamente por uma estrutura condizente com a apresentada nas micrografias MEV do referido filme (**FIGURA 5.2**). Aqui é possível averiguar que as partículas que formam os sítios circulares têm dimensões que variam de 60 a 230 nm. Observamos também que fora dos sítios circulares formaram-se partículas com dimensões menores que 50 nm, que estão distribuídas ao longo da superfície não só contornando os sítios circulares, como constituindo a parte interna desses sítios.

O filme fino de BTS700 apresentou um valor de RMS igual a 4,91 nm, indicando ser esta uma amostra menos rugosa que os filmes de BTQ900 (RMS=19,40 nm) e de BTB700* (RMS=7,5 nm), e com rugosidade maior que o filme de BTB650 (RMS=1,74 nm). Ao compararmos as **FIGURAS 3.6** e **5.3** podemos então constatar que à uma mesma temperatura (700 °C), os diferentes tipos de substratos ($\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ e borosilicato) e os diferentes métodos de tratamento térmico (resfriamento lento e processo de têmpera) influenciaram não só o crescimento das partículas desses filmes, como também a constituição das mesmas. Já a amostra de BTQ900 apresentou um alto valor de rugosidade, e isto se deve principalmente à elevada temperatura de tratamento térmico empregada, bem como ao resfriamento lento em forno fechado adotado. No entanto, em relação ao filme de BTB650 a amostra de BTS700 apresentou-se mais rugosa, provavelmente, devido não só ao tipo de substrato, como também à diferença nas temperaturas de tratamento térmico.

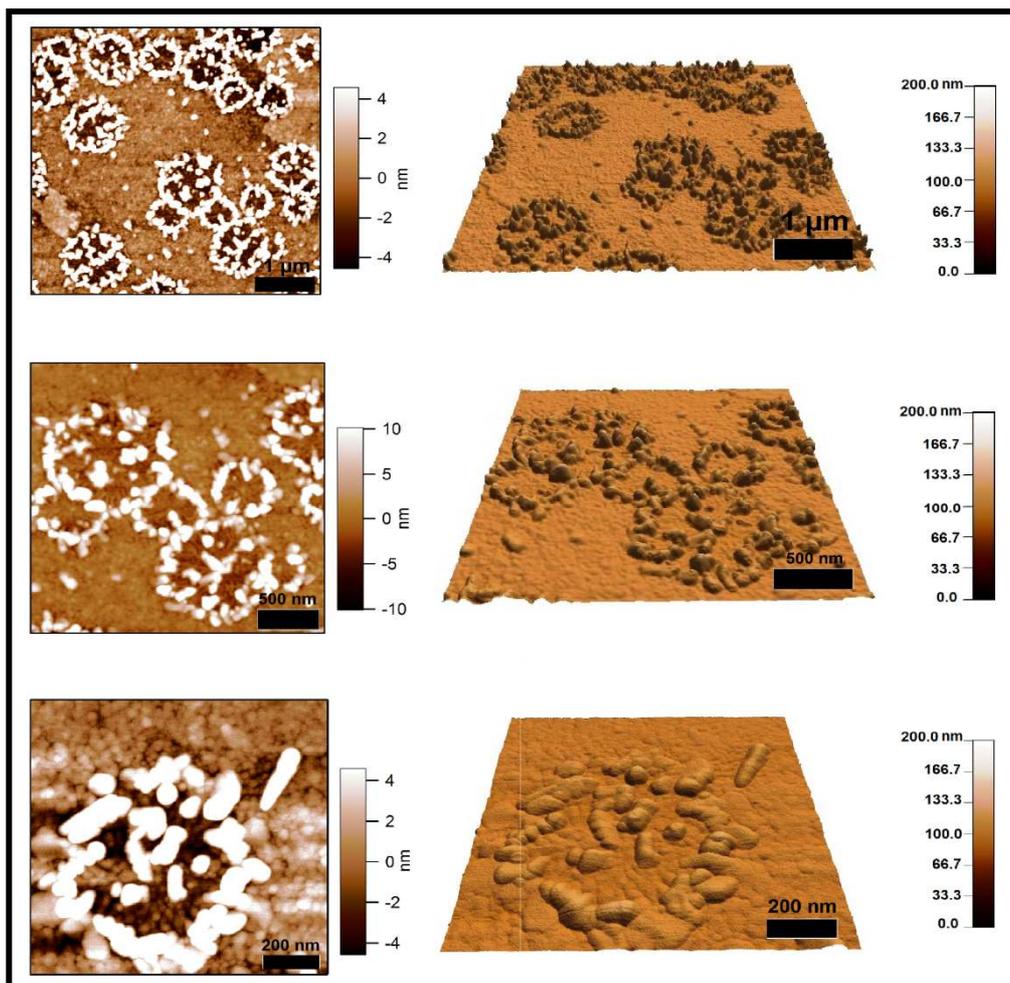


FIGURA 5.4 - Imagens de MFA-topográfica e MFA-3D de 1 camada da região interna do filme fino de BTS700, resfriado lentamente em forno fechado.

O filme de BaTiO_3 apresentou boa aderência no substrato de $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, o que não ocorreu com o filme de CoFe_2O_4 . Assim sendo, o filme de ferrita de cobalto foi depositado somente sobre o filme de titanato de bário, previamente depositado sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ e tratado termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$, com o objetivo de formação do composto de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

5.2 FILMES FINOS COMPÓSITOS DE $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ DEPOSITADOS SOBRE WAFER DE $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$

5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DE ÂNGULO RASANTE (DRX)

O difratograma de raios X do filme fino composto de BCS700, depositado sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, e resfriado lentamente em forno fechado, está mostrado na **FIGURA 5.4**.

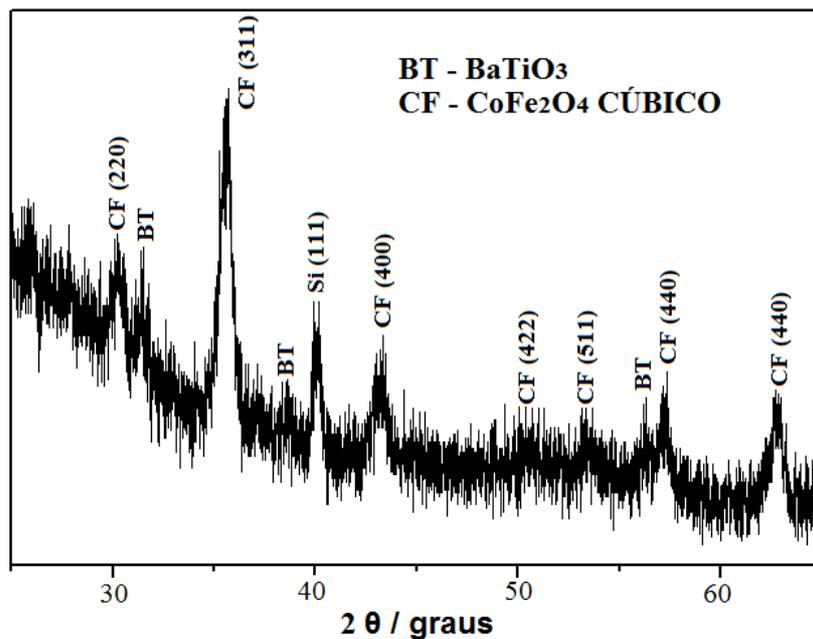


FIGURA 5.5 - Difratograma de raios X do filme fino composto de BCS700, resfriado lentamente, em forno fechado.

O filme fino composto de BCS700 apresentou uma fase cristalina referente à BaTiO_3 (cúbico ou tetragonal) e uma fase cristalina referente à CoFe_2O_4 cúbico (PDF N° 22-1086). A fase cristalina referente ao BaTiO_3 (cúbico ou tetragonal) observado no filme de BCS700 deve-se principalmente ao tipo de substrato utilizado, $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, cuja orientação cristalográfica favoreceu o surgimento dos picos de titanato de bário presentes

na **FIGURA 5.5**. A deposição da última camada de filme fino de CoFe_2O_4 , juntamente com os fatos do ângulo de incidência dos raios X serem rasante e o alto nível de ruído do difratograma dificultou uma indexação precisa da fase cristalina de BaTiO_3 formada no filme fino de BCS700. Constatamos então, que a direção cristalográfica do substrato de wafer de $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ foi determinante para a formação da fase cristalina (cúbica ou tetragonal) do titanato de bário, e que conseguimos obter filmes finos compósitos de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, via método sol-gel, utilizando temperaturas de tratamento térmico inferiores às relatadas na literatura [2].

5.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A **FIGURA 5.6** mostra as imagens de MEV utilizando elétrons secundários (SE) do filme compósito de BCS700, tratado termicamente a 700°C , depositado sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, e resfriado lentamente em forno fechado.

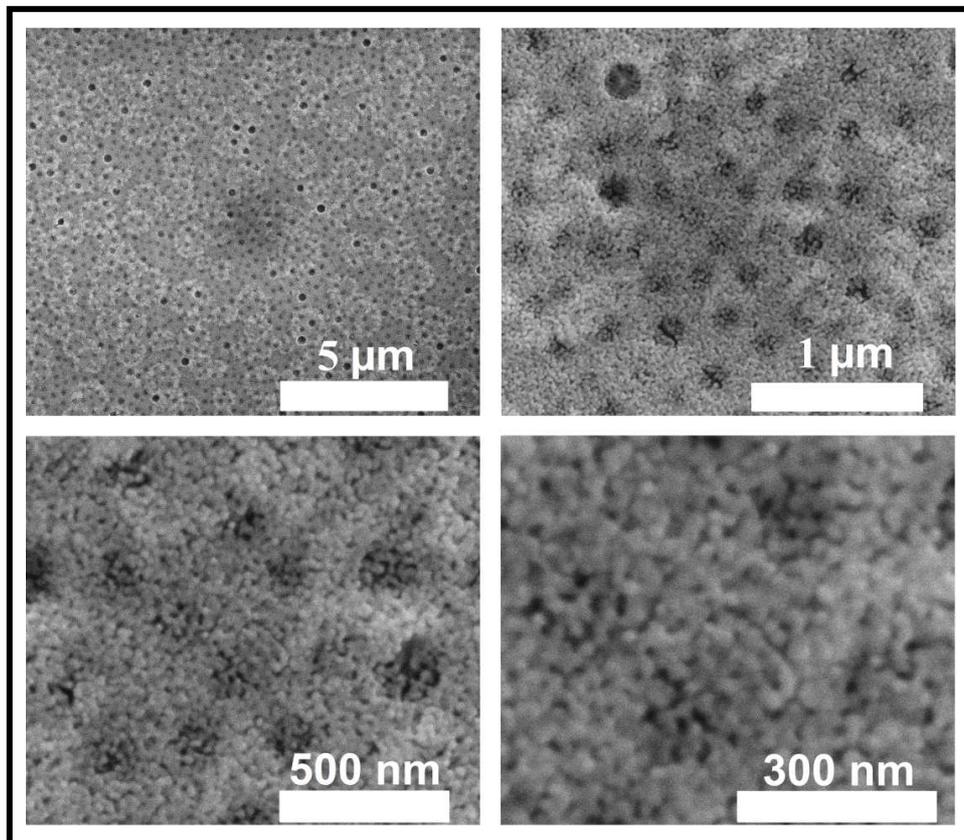


FIGURA 5.6 - Micrografias de MEV do filme fino compósito de BCS700, resfriado lentamente em forno fechado.

Na **FIGURA 5.6** podemos observar a formação de sítios circulares, distribuídos homogeneamente em uma matriz porosa, constituída por partículas de dimensões nanométricas. A formação desses sítios circulares é característica à das superfícies que contêm Si(111) em sua constituição [1]. O surgimento desses sítios circulares já havia sido detectado no filme fino de BTS700 (**FIGURA 5.3**), o que nos leva a constatar que a presença desse tipo de estrutura no filme compósito de BCS700 se deve exclusivamente à formação da fase cristalina de BaTiO₃. A matriz porosa, juntamente com as partículas nanométricas que a constituem, apresenta uma morfologia muito semelhante à do filme fino de CFQ900 (**FIGURA 4.3**), característica de ferrita de cobalto [3].

As partículas arredondadas, que formam a matriz porosa do filme fino de BCS700 (**FIGURA 5.6**) apresentam tamanhos variando de 20 a 25 nm, e os poros, que estão distribuídos ao longo dessa matriz têm tamanhos variando entre 80-100 nm. Esses valores são menores que os encontrados para os do filme fino de CFQ900, tamanho médio de partículas igual 50 nm, e o tamanho dos poros formados na superfície variando entre 150-200 nm. Podemos então, constatar que a temperatura de tratamento térmico foi um fator determinante no crescimento das partículas e dos poros constituintes da superfície do filme fino compósito de BCS700. Já os sítios circulares, também observados na **FIGURA 5.6**, imergem sobre a matriz porosa e apresentam tamanho médio de 1 µm. As bordas desses sítios circulares são formadas por agregados de partículas com tamanhos variando entre 100-200 nm, valores estes semelhantes aos apresentados para o filme fino de BTS700.

5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens de MET normal e de alta resolução do filme fino de BCS700, previamente preparado utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura FEG com sistema de nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI, estão apresentadas na **FIGURA 5.7**.

Durante o corte no FIB foi necessário fazer um recobrimento de platina, que permaneceu sobre o compósito durante as medidas no MET. O compósito está depositado em cima da camada de SiO₂. Podemos observar nas imagens da **FIGURA 5.7** a presença de duas camadas de deposição referentes à formação de uma camada de agregados de titanato de bário (BT) fazendo interface com uma camada porosa de ferrita de cobalto (CF). A estrutura dos agregados de BaTiO₃ está condizente com a formação estrutural previamente apresentada nas imagens de MEV do filme fino de BTS700 (**FIGURA 5.2**). Já

a formação de uma camada porosa, referente à ferrita de cobalto, apresenta-se condizente com as imagens mostradas nas imagens MEV do filme fino de BCS700 (**FIGURA 5.6**).

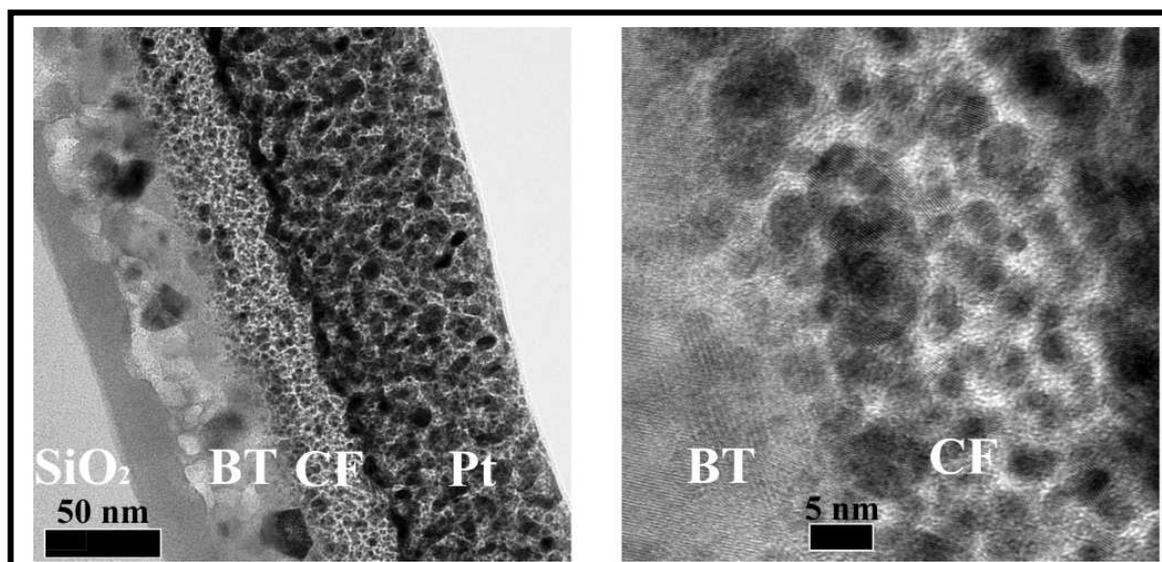


FIGURA 5.7 – Micrografias de MET do filme fino compósito de BCS700, resfriado lentamente em forno fechado.

Observamos que as partículas de BaTiO_3 formadas no filme fino de BCS700 têm diâmetro variando entre de 10-25 nm aproximadamente, já as partículas de CoFe_2O_4 apresentam diâmetro variando entre 3-10 nm. Os planos atômicos mostrados na imagem de MET de alta resolução (**FIGURA 5.7**) referem-se à presença dos materiais cristalinos BaTiO_3 cúbico/tetragonal (camada BT) e CoFe_2O_4 cúbico (camada CF), o que pode ser corroborado observando o DRX desta amostra (**FIGURA 5.1**).

A espessura média da camada de BaTiO_3 formada no filme de BCS700 é igual a (41 ± 3) nm, e a espessura média da camada de CoFe_2O_4 formada acima da camada de titanato de bário é igual a (32 ± 3) nm. Assim sendo o filme compósito de BCS700 apresenta uma espessura total de aproximadamente 70 nm.

5.2.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (MSV)

As imagens de microscopia de força atômica, MFA-topográfica e MFA-3D, obtidas no modo intermitente, do filme fino de BCS700, tratado termicamente a 700°C , depositado sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ contendo 2 camadas intercaladas sequencialmente, iniciando com o titanato de bário, e resfriado lentamente em forno fechado, são mostradas na **FIGURA 5.8**.

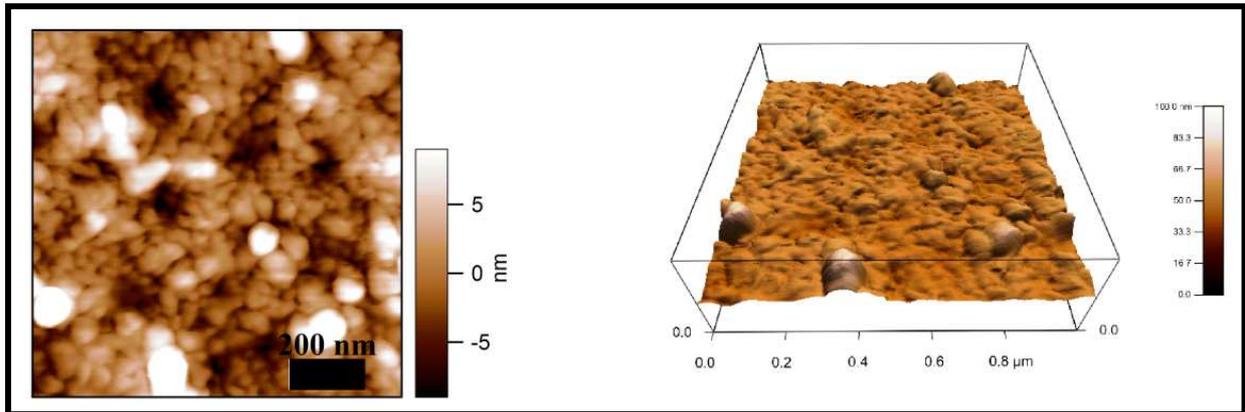


FIGURA 5.8 - Imagens de MFA-topográfica e MFA-3D do filme fino composto de BCS700, resfriado lentamente em forno fechado.

Constatamos nestas imagens que o filme fino de BCS700 apresenta morfologia condizente com a mostrada nas micrografias de MEV (**FIGURA 5.6**), principalmente ao que se refere à superfície porosa do referido filme fino. Observando as imagens, MFA-topográfica e MFA-3D, (**FIGURA 5.7**) é possível, além de confirmar a morfologia, averiguar que os valores dos tamanhos médios dos poros e das partículas coincidem com os já apresentados no item **5.3.2**. O filme fino de BCS700 apresentou um valor de RMS igual a 12,67 nm, indicando ser esta uma amostra bem mais rugosa que o filme de BTS700 (RMS=4,91 nm).

As imagens de microscopia de força atômica, MFA-topográfica e de força magnética (MFM), obtidas no modo intermitente, do filme fino de BCS700 são mostradas na **FIGURA 5.9**.

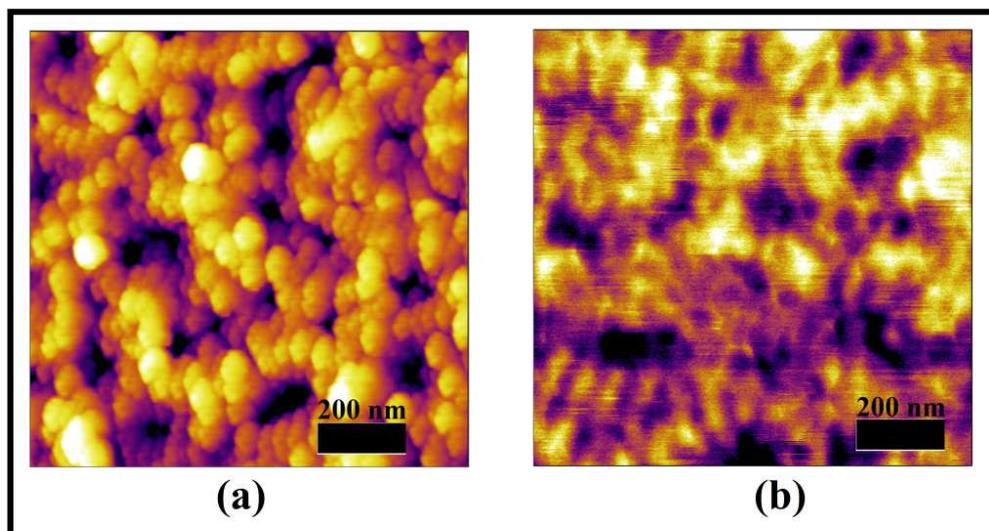


FIGURA 5.9 – Imagens de MFA-topográfica (a) e MFM (b) do filme fino composto de BCS700, resfriado lentamente em forno fechado.

Observando a formação dos domínios magnéticos (regiões claras e escuras), na imagem MFM da superfície da amostra em questão (**FIGURA 5.9b**), podemos comprovar a natureza magnética do filme fino de BCS700. Na imagem MFM do filme fino de BCS700 as regiões claras representam domínios magnéticos positivos, e as regiões escuras representam os domínios magnéticos negativos.

A fim de investigar o comportamento piezoelétrico dos filmes finos de BTS700 e de BCS700, foram realizadas medidas de fase-topográfica de MFP juntamente com suas respectivas curvas de fase-voltagem, as quais estão mostradas na **FIGURA 5.10**.

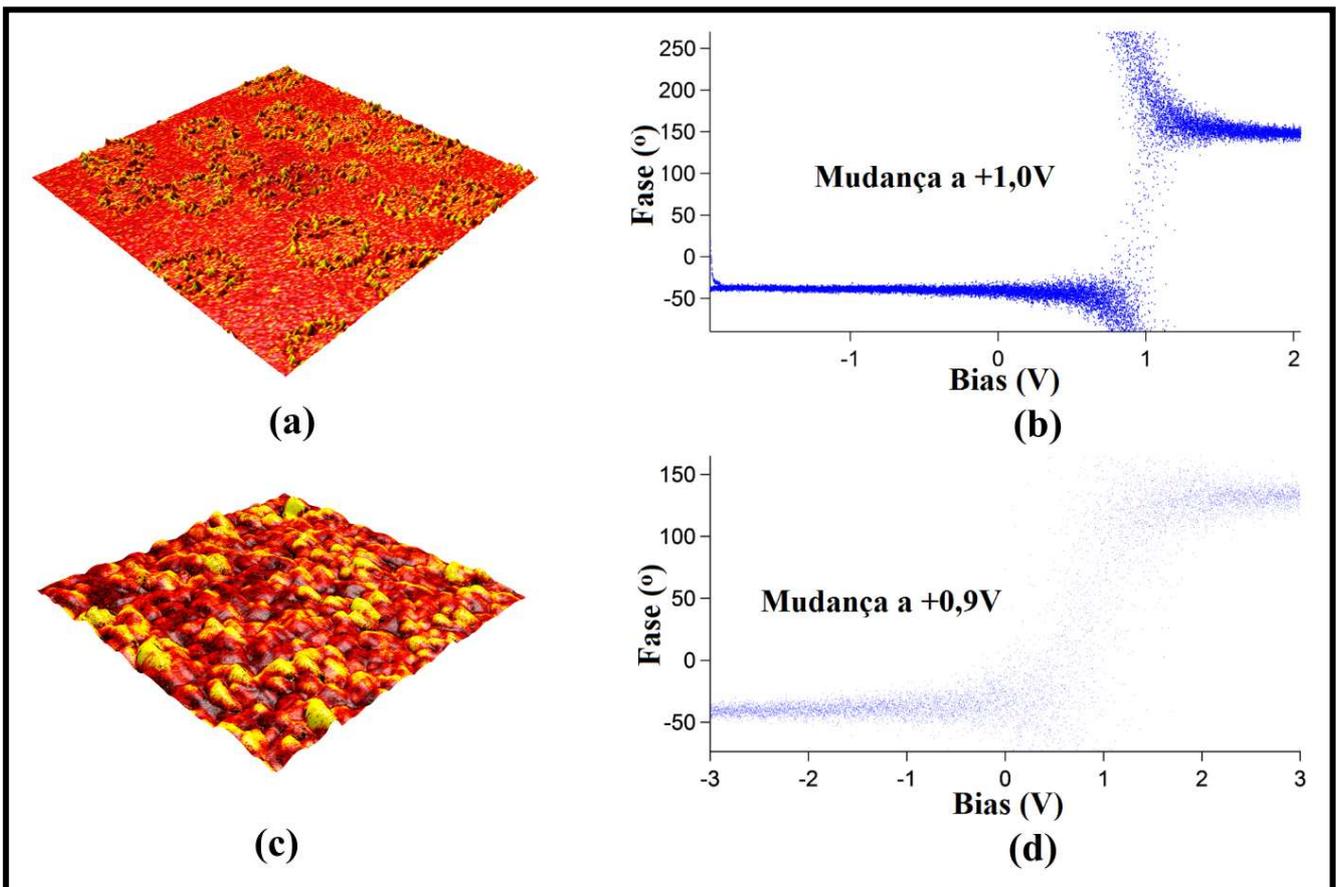


FIGURA 5.10 – Imagens de fase-topográfica MFP dos filmes finos de (a) BTS700 e (c) BCS700 e respectivas curvas de fase-voltagem dos filmes finos de (b) BTS700 e (d) BCS700.

As **FIGURAS 5.10a** e **5.10c** mostram, respectivamente, as imagens de fase-topográfica dos filmes de BTS700 e de BCS700. As referidas imagens sugerem a formação de domínios piezoelétricos, contudo não podem ser consideradas conclusivas, isto devido à interferência (“crosstalk”) com a topografia, que ocorre durante a medida de

MFP. As curvas de fase-voltagem (**FIGURAS 5.10b e 5.10d**) apresentam uma comutação definida da orientação desses domínios, pois quando ocorre mudança na polaridade da tensão há inversão do sinal de fase, o que indica uma variação da orientação dos domínios piezoelétricos [4]. Assim sendo, não existe dúvidas quanto ao comportamento piezoelétrico dos filmes finos de BTS700 e de BCS700, sendo que o campo piezoelétrico interno presente no filme nanocompósito apresenta-se relativamente menor que o campo piezoelétrico interno presente no filme de titanato de bário puro, o que pode ser confirmado comparando as **FIGURAS 5.10b e 5.10d**.

A análise das propriedades piezoelétrica e magnética do filme fino de BCS700 nos levam a concluir que, tanto seus valores de constante dielétrica quanto seus valores de magnetização, deverão conduzir a um acoplamento magnetoelétrico de alta eficiência. Em última análise podemos então indicar o filme fino nanocompósito de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, formado sobre o wafer de $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$, como um material multiferróico ferroelétrico-ferrimagnético altamente promissor.

5.3 MECANISMO DE CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE WAFER DE $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$

Os filmes finos formados sobre o wafer de $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ mostraram-se os mais promissores tanto quanto ao tipo de estrutura ferroelétrica formada (tetragonal ou cúbica), quanto ao seu caráter magnético. As características piezoelétrica e magnética observadas neste filme fino podem conduzir a maiores valores tanto de constante dielétrica quanto de magnetização, o que levará à formação de nanocompósitos multiferróicos com alta eficiência de acoplamento magnetoelétrico.

O mecanismo de crescimento de filmes finos segundo o ao modelo de Stranski-Krastanov, uma combinação do crescimento de camada por camada com o crescimento em forma de ilha [5], é o que mais se adequa às características morfológicas e texturais até aqui analisadas para este nanocompósito. Esta classificação baseia-se no fato de que inicialmente ocorreu a formação de uma ou mais monocamadas, seguindo o modo de crescimento tipo camada por camada, e em um certo momento o mecanismo de crescimento na forma de ilhas passou a prevalecer. Este modelo de crescimento tem sido observado em um grande número de sistemas metal-metal e metal-semicondutor.

5.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WALTENBURG, H. N., YATES JR, J. T., Surface Chemistry of Silicon, *Chemical Review* 95 (1995) 1589-1673.
- [2] LIU, B., SUN, T., HE, J., DRAVID, V. P., Sol-Gel derived epitaxial nanocomposite thin films with large sharp magnetoelectric effect, *American Ceramic Society NANO* 4 (11) (2010) 6836-6842.
- [3] SEARA, L. M., Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2000).
- [4] MAKSYMOWYCH, P., JESSE, S., YU, P., RAMESH, R., BADDORF, A. P., KALININ, S. V., Polarization Control of Electron Tunneling into Ferroelectric Surfaces, *Science* 324 (2009) 1421-1425.
- [5] MARTIN, L. W., CHU, Y.-H., RAMESH R., Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering R* 68 (2010) 89–133.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

6.1. CONCLUSÕES

O processo sol-gel se mostrou adequado para a confecção de filmes finos de BaTiO₃ puro, CoFe₂O₄ puro e compósito de BaTiO₃/CoFe₂O₄ com diferentes tratamentos térmicos e depositados sobre diversos substratos a partir de precursores como o isopropóxido de titânio (IV) e nitrato cobalto. Os filmes produzidos em quase sua totalidade se mostraram livres de microtrincas, aderentes e transparentes na região do visível, já que um controle minucioso das condições reacionais foi realizado.

Os filmes finos produzidos se mostraram adequados em relação às propriedades requeridas aqui estudadas, ferroeletricidade (filmes de BaTiO₃), ferrimagnetismo (filmes de CoFe₂O₄) e acoplamento ferroelétrico-ferrimagnético (filmes nanocompósitos de BaTiO₃/CoFe₂O₄). Os diferentes tipos de substrato, amorfo e cristalino, juntamente com as diferentes metodologias de tratamento térmico conduziram à formação de filmes finos com características morfológicas, estruturais e texturais diferentes entre si.

As técnicas utilizadas na caracterização dos filmes finos foram essenciais para o entendimento da evolução morfológica, estrutural e textural destes materiais com os tratamentos térmicos realizados. A utilização da técnica de DRX permitiu a evidencia das fases cristalinas formadas em cada tipo de filme fino analisado. As técnicas de MEV, MET e de MFA permitiram uma caracterização morfológica dos filmes finos produzidos, principalmente em relação ao tipo das estruturas e ao tamanho das partículas formadas. Com a técnica de MFM foi possível averiguar a formação de domínios magnéticos, tanto no filme ferrimagnético puro quanto no compósito ferroelétrico-ferrimagnético. Já com a utilização das técnicas de elipsometria espectroscópica e nanoindentação foi possível obter uma gama de resultados sobre os filmes de titanato de bário puros que ainda necessitam de um estudo mais sistemático para uma ampla compreensão do mecanismo de formação desses filmes. O estudo das características morfológicas estruturais e texturais dos filmes finos puros, depositados sobre diferentes tipos de substrato, e tratados termicamente sob diferentes condições, muito nos auxiliaram na compreensão das características dos filmes nanocompósitos.

Dentre os filmes finos compósitos de BaTiO₃/CoFe₂O₄ produzidos, o que foi depositado intercaladamente sobre SiO₂/Si(111) e tratado termicamente a 700°C, apresentou, qualitativamente, tanto propriedades ferroelétricas quanto ferrimagnéticas. O

mesmo apresentou fases cristalinas favoráveis ao acoplamento magnetoelétrico, morfologia apresentando fase ferroelétrica dispersa numa matriz ferrimagnética e dimensões nanométricas das partículas. Todas as características citadas acima juntamente com uma estrutura formada por domínios, tanto piezoelétricos quanto magnéticos, presentes em um mesmo material tornam este filme fino nanocompósito um grande promissor multiferróico ferroelétrico-ferrimagnético.

A partir dos resultados obtidos, estabelecemos as seguintes proposições para trabalhos futuros:

- I. Determinação da fase de BaTiO_3 formada no filme fino compósito de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ depositado sobre wafer de SiO_2/Si : utilizando-se a técnica de difração de elétrons será possível determinarmos qual das duas fases de titanato de bário, cúbica ou tetragonal, se forma com o tratamento térmico lento em forno fechado. Esta informação irá nos auxiliar no entendimento das características ferroelétricas do compósito, tal como avaliar a constante dielétrica do mesmo.
- II. Análise das características óticas do filme fino compósito de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ depositado sobre wafer de SiO_2/Si : utilizando-se a técnica de elipsometria espectroscópica poderemos avaliar acoplamentos de propriedades tais como índice de refração e constante dielétrica, espessura e ferroeletricidade, etc.
- III. Avaliação da característica magnetoelétrica do compósito de $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ depositado sobre wafer de SiO_2/Si realizando-se medidas de acoplamento magnetoelétrico. Este tipo de medida irá nos informar se o compósito em questão apresentará resposta elétrica sob a ação de campo magnético, e ao mesmo tempo surgimento de uma resposta magnética sob a ação de campo elétrico.

ANEXOS

➤ PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigo publicado (completo) - MRS Online Proceedings Library / Volume1368 / 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2011.1087>

ANDRADE, H. R. C. S., SEARA, L. M., MOHALLEM, N. D. S., Synthesis and Characterization of BaTiO₃/CoFe₂O₄ thin films, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1368 (2011).

Artigo publicado – Journal of Sol-Gel Science and Technology / 2012. DOI: 10.1007/s10971-012-2887-3

ANDRADE, H. R. C. S., SEARA, L. M., FADGEN, W. J., MOHALLEM, N. D. S., Study of the structure and mechanical properties of hexagonal BaTiO₃ thin films prepared by sol-gel processing, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 64 (3) (2012) 543-548.

Trabalhos publicados em anais de evento (resumo)

ANDRADRE, H. R. C. S., MOHALLEM, N.D.S., SEARA L.M., MIQUITA, D. R., Synthesis and Characterization of Nanocomposite Thin Films With Ferroelectric and Magnetic Properties, XXIII CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE (XXIII CSBMM – Proceedings) Búzios-Rio de Janeiro (2011).

ANDRADRE, H. R. C. S., MOHALLEM, N.D.S., SEARA L.M., Synthesis and Characterization of BaTiO₃/CoFe₂O₄ Thin Films, INTERNATIONAL MICROSCOPY CONGRESS (IMC17 – Proceedings) Rio de Janeiro (2010).

ANDRADRE, H. R. C. S., MOHALLEM, N.D.S., VIANA M.M., SEARA L.M., Barium Titanate Thin Films Prepared by Dip-Coating Process: 11th INTERNATIONAL

CONFERENCE OF ADVANCED MATERIALS (ICAM2009 - Proceedings) Rio de Janeiro (2009).