



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
Instituto de Química



Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES



1 50054041



IQ

T/UNICAMP R6670

Célia Machado Ronconi

**OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES
TERNÁRIOS DE BANDA LARGA PELO PROCESSO DE
DECOMPOSIÇÃO DE PRECURSORES METALORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do
título de Doutor em Química (Área de Concentração:
Química Inorgânica).

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas, SP

Novembro/2002

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	UNICAMP
	R667o
V	EX
TOMBO BC	54041
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/05/03
Nº CPD	

Dubid. 2941023

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

CM00182372--1

R667o	<p>Ronconi, Célia Machado Obtenção de filmes finos de óxidos semicondutores ternários de banda larga pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos / Célia Machado Ronconi. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.</p> <p align="center">Orientador: Oswaldo Luiz Alves.</p> <p align="center">Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Filmes finos. 2. Óxidos semicondutores. 3. Óxidos condutores e transparentes. 4. Precursores metalorgânicos. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.</p>
-------	--

**Aos meus pais, Leonildo e Sebastiana, meus irmãos Maurício e Heloisa
e à minha avó Maria Dolores (*in memoriam*), dedico.**

AGRADECIMENTOS

- ◆ Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves pela oportunidade, orientação e amizade.

- ◆ Aos companheiros de laboratório: Alexilda, André, Bugio (Ricardo), Carla, Daltamir, Italo, Larissa, Ledjane, Lincoln, Marcela, Noêmia, Odair, Paulo, Pedro, Pompeu, Ralpho, Zaine e Zezé, pela amizade, pelos bons momentos de descontração e pelas valiosas discussões.

- ◆ Às minhas grandes amigas Márcia, Léo, Ana Mauricea, Dedé e Gisa pela amizade e apoio.

- ◆ Ao Dr. Carlos Alberto Leite e Maria do Carmo V. M. da Silva pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

- ◆ Aos técnicos e funcionários do IQ, em especial a Cássia, Cláudia, Fontana, Helena, Márcia, Marco, Raquel e Renata pela ajuda na obtenção de dados desta tese e confecção de vidrarias.

- ◆ Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, em especial as Prof.^a Dr.^a Dalva Lúcia A. De Faria e Prof.^a Dr.^a Márcia L. A. Temperini, pela receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman.

- ◆ Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa, do IFGW-UNICAMP, pela oportunidade de utilização dos equipamentos de análise térmica.

- ◆ Ao Alexandre Urbano e Airton Lourenço, do IFGW-UNICAMP, pelo auxílio nas medidas de resistência elétrica e de perfilometria.

- ◆ Ao Prof. Dr. Eugene Irene e Dr.^a Natalya Suvorova da Universidade da Carolina do Norte, Chapel Hill e Prof.^a Dr.^a Débora Gonçalves do IFSC-USP, pelas medidas de capacitância-voltagem e elipsometria e pelas discussões.

- ◆ À Fapesp pela bolsa concedida.

RESUMO

OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES TERNÁRIOS DE BANDA LARGA PELO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO DE PRECURSORES METALORGÂNICOS

Neste trabalho, o processo de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (*MOD*) foi utilizado na preparação de sólidos policristalinos e filmes finos de óxidos ternários do tipo Cd_2SnO_4 e $Cd_2M_2O_7$ ($M = Sb^{+5}$ e Nb^{+5}). Esses óxidos são chamados de semicondutores de banda larga e apresentam, simultaneamente, duas propriedades de interesse científico e tecnológico: transparência óptica na região visível e elevada condutividade elétrica à temperatura ambiente. Tais propriedades viabilizam a utilização dos mesmos como eletrodos transparentes em diversos dispositivos e como sensores a gases. O composto de nióbio, $Cd_2Nb_2O_7$, apresenta, ainda, propriedades ferroelétricas e elevada constante dielétrica, o que o torna um material promissor para aplicação em capacitores, transistores e memórias dinâmicas de acesso aleatório (*DRAM*). O processo *MOD* foi empregado, pela primeira vez, na obtenção desses materiais e mostrou-se eficiente no que se refere às baixas temperaturas de formação, à homogeneidade e pureza de fases. A compatibilidade química entre os precursores foi o requisito primordial para a obtenção das fases desejadas.

Inicialmente, os precursores metalorgânicos 2-etilhexanoato de cádmio (II), 2-etilhexanoato de antimônio (III) e o tri-(etóxido)-di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V) foram sintetizados pela primeira vez, neste trabalho. Tais precursores foram caracterizados por técnicas como espectroscopia infravermelho, análise química, termogravimetria e termogravimetria acoplada à espectrometria de massas.

Para a obtenção dos sólidos policristalinos e dos filmes foram formuladas as misturas dos precursores em xileno, na razão estequiométrica desejada. O solvente foi evaporado e os resíduos aquecidos em diferentes temperaturas. O produto final, sólido policristalino, foi caracterizado pelas técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Os filmes foram depositados pela técnica de *dip coating* sobre substrato de vidro borossilicato de sódio e quartzo fundido.

As potencialidades dos filmes como óxidos condutores e transparentes foram avaliadas por meio de medidas ópticas, espectroscopia UV-Vis-NIR e medidas de resistência elétrica à temperatura ambiente.

O filme de Cd_2SnO_4 com espessura de 350 nm apresentou transmissão óptica maior que 90%, na região de 500 a 2000 nm, *band gap* óptico de 3,0 eV e condutividade de 2500 S m^{-1} ($4,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$). O valor médio da condutividade dos 16 ensaios foi de 3463 S m^{-1} .

Os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ apresentaram transmissão óptica superior a 80% na região de 500 a 2500 nm, índice de refração entre 1,58 e 1,9 ($\lambda = 654 \text{ nm}$) e energia da banda proibida de 3,3 eV. A condutividade do filme, o qual teve suas variáveis de preparação otimizadas, foi de 1333 S m^{-1} ($7,5 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$), portanto, quatro ordens de grandeza maior que aquelas reportadas, na literatura, para o composto preparado por reação sólido-sólido.

Os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ apresentaram transmissão óptica superior a 90% na região entre 750 e 2500 nm e energia da banda proibida de 4,2 eV. Os índices de refração variaram de 1,61 a 1,74 ($\lambda = 1000 \text{ nm}$). A resistência dos filmes foi extremamente elevada e não pôde ser determinada com o equipamento disponível.

Foram realizadas, ainda, medidas de capacitância-voltagem e elipsometria em filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre silício tipo *p*, com o intuito de avaliar suas potencialidades como candidato a substituir o SiO_2 em transistores por efeito de campo óxido-metal-semicondutor (*MOSFETs*).

As constantes dielétricas dos filmes foram 53 e 21, dependendo da espessura. Tais valores revelaram que o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ é um material promissor para substituir o SiO_2 como camada isolante para o eletrodo porta, em transistores por efeito de campo. Os demais óxidos mostraram-se interessantes materiais condutores e transparentes.

ABSTRACT

PREPARATION OF WIDE BAND GAP SEMICONDUCTOR THIN FILMS OF TERNARY OXIDES BY METALLO-ORGANIC DECOMPOSITION PROCESS

In this work, the Metallo-Organic Decomposition process (MOD) was used in the preparation of polycrystalline solids and thin films of Cd_2SnO_4 and $\text{Cd}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sb}^{5+}$ and Nb^{5+}). These oxides are known as wide band gap semiconductors and show, simultaneously, two properties of scientific and technological interest: high optical transparency in the visible region and high electrical conductivity at room temperature. These materials are used as transparent electrodes in several devices, and as gas sensors. $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ also shows ferroelectric properties and high dielectric constant. These properties make this material promising for using in capacitors, transistor and dynamic random access memories (DRAM). The MOD process was used to obtaining these materials for the first time, being efficient to form compounds at low temperature, homogeneous and with phase purity. The chemical compatibility between precursors was the key for getting the desired phases.

Initially, cadmium (II) 2-ethyl-hexanoate, antimony (III) 2-ethyl-hexanoate and niobium (V) tri-(ethoxide)-di-(2-ethyl-hexanoate) were synthesized for the first time in this work. The precursors were characterized by infrared spectroscopy, chemical analysis, thermogravimetry, and thermogravimetry-mass spectrometry.

The precursor solutions in xylene, in the desired stoichiometric ratio, were prepared. Evaporating the solvent of the solution formed the polycrystalline solids, and the residues were heated at different temperatures. The products were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. The films were deposited by dip coating technique on glass and quartz substrates.

The film potentialities as transparent conductive oxides were evaluated from optical measurements, UV-VIS-NIR spectroscopy, and from electric resistance measurements.

Cd_2SnO_4 film with thickness of 350 nm showed optical transparency higher than 90% in the region from 500 to 2000 nm, optical bandgap of 3.0 eV, and conductivity of 2500 S m^{-1} ($4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$). The average conductivity of 16 samples was 3463 S m^{-1} .

$\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ films showed optical transparency higher than 80% in the region from 500 to 2500 nm, refractive indices between 1.58 and 1.9 ($\lambda = 654 \text{ nm}$), and optical bandgap of 3.3 eV. The film, which had their preparation variables optimized, showed conductivity of 1333 S m^{-1} ($7.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$).

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ films showed optical transparency higher than 90% in the region from 750 to 2500 nm, and optical bandgap of 4.2 eV. The refractive indices ranged between 1.61 and 1.74 ($\lambda = 1000$ nm). The resistance was very high and could not be determined by available equipment.

Capacitance-voltage and ellipsometry measurements had been carried out on $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ films deposited on Si p-type. The goal was to evaluate the potential of $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ to replace SiO_2 in metal-oxide-semiconductor field effect transistors.

The dielectric constants were 53 and 21 depending on thickness of $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ films. These results showed that $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ has potential for replacement of SiO_2 as gate dielectric material in metal-oxide-semiconductor field effect transistors. The other materials were found as interesting transparent and conducting materials.

CURRICULUM VITAE

I. Dados Pessoais

Nome : Célia Machado Ronconi

Filiação: Leonildo Ronconi e Sebastiana Machado Ronconi

Nascimento: 04/09/1971

Naturalidade: Penápolis – SP

Nacionalidade: Brasileira

RG: 22.643.316X SSP- SP - 06/08/1987

Endereço residencial: Rua Virgílio Dalbem, 345, Barão Geraldo, Campinas - SP, 13084-832

Telefone: (19) 3289-3347

II. Formação Acadêmica

08/1991 – 07/1995

Bacharelado em Química pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

08/1995 – 03/1998

Mestrado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), na área de química analítica, sob orientação do Prof. Dr. Ernesto C. Pereira. Título da Dissertação: "*Preparação e caracterização de eletrocatalisadores à base de TiO_2 e TiO_2 dopado com CeO_2 e Nb_2O_5* ".
Apoio: CAPES.

03/1998 – 10/2002

Doutorado em Ciências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), na área de química inorgânica, sob orientação do Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, em andamento. Título da Tese: "*Obtenção de filmes finos de óxidos semicondutores ternários de banda larga pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos*". Apoio: FAPESP.

III. Produção Científica

III.1 Artigos completos publicados e submetidos para periódicos indexados

- RONCONI, C.; ALVES, O. L. "A study on the formation of a porous morphology in Cd_2SnO_4 thin films prepared by MOD process", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, 374, 275.
- ALVES, O. L.; RONCONI, C. M.; GALEMBECK, A. "Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos", *Quím. Nova*, **2002**, 25, 69.
- RONCONI, C. M.; ALVES, O. L. "Structural evolution and optical properties of $Cd_2Nb_2O_7$ films prepared by metallorganic decomposition", submetido para *Thin Solid Films*, **2002**.
- RONCONI, C. M.; PEREIRA, E. C.; ZANOTTO, P.; BROCKSON, U. "A novel $Ti/Ti_xCe_{1-x}O_2$ electrode: the relationship between microstructure and electrocatalytic properties", submetido para *Electrochim. Acta*, **2002**.
- RONCONI, C. M.; PEREIRA, E. C. "Investigation of the electrocatalytic properties of Ti/TiO_2 electrodes prepared by Pechini method", *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, 319.
- TAKASHIMA, K.; ZIGLIO, C. M.; RONCONI, C. M. "Kinetic and mechanistic aspects for tartaric acid oxidation by vanadium (V) in sulfuric acid medium", *Int. J. Chem. Kinetic*, **1998**, 31, 55.

III.2 Trabalhos publicados em anais de evento nos quatro últimos anos

- RONCONI, C. M., ALVES, O. L. "Evolução estrutural e propriedades ópticas de filmes de $Cd_2Nb_2O_7$ preparados pela decomposição de precursores metalorgânicos (MOD)", 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2002, Poços de Caldas, Minas Gerais.
- RONCONI, C. M., ALVES, O. L., GONÇALVES, D., SUVOROVA, N., IRENE, E. A. "Optical and dielectric properties of $Cd_2Nb_2O_7$ films prepared by metallorganic decomposition", I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 07/2002, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- GIMENEZ, I. F., RONCONI, C. M., ALVES, O. L. "Preparação de filmes de Pd/PdO via pirólise de compostos organometálicos", 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2001, Poços de Caldas, Minas Gerais.

-
- RONCONI, C. M., ALVES, O. L. "A study on the formation of a porous morphology in Cd_2SnO_4 thin films prepared by metalorganic decomposition process", VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 03/2001, Recife, Pernambuco.
 - RONCONI, C. M., ALVES, O. L. "Óxidos mistos semicondutores com estrutura tipo pirocloro preparados pelo processo MOD: $Cd_2Nb_2O_7$ e $Cd_2Sb_2O_{6,8}$ ", 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2001, Poços de Caldas, Minas Gerais.
 - RONCONI, C. M., ALVES, O. L. "Filmes finos de Cd_2SnO_4 preparados pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos (MOD): síntese e caracterização", 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2000, Poços de Caldas, Minas Gerais.
 - RONCONI, C. M., ALVES, O. L., MAZALI, I. O., "Síntese e caracterização de precursores metalorgânicos de Nb, Ti, Sb para aplicação na técnica de MOD", 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/2000, Poços de Caldas, Minas Gerais.
 - RONCONI, C. M., ALVES, O. L. "Síntese de Cd_2SnO_4 pela decomposição térmica de compostos metalorgânicos (MOD) e por reação sólido-sólido", 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 05/1999, Poços de Caldas, Minas Gerais.
 - RONCONI, C. M., PEREIRA, E. C. "Electroreduction of nitrobenzene by Nb_2O_5 doped Ti/TiO₂ electrodes", 50th International Society Electrochemistry Meeting, 1999, Pavia, Italy.
 - RONCONI, C. M., PEREIRA, E. C. "Eletrodos de TiO₂/Ti dopados com CeO₂: morfologia, estrutura e propriedades eletroquímicas", Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 1999, Maragogi, Alagoas.
 - RONCONI, C. M., PEREIRA, E. C. "Efeito da adição de Nb_2O_5 sobre a morfologia, estrutura e propriedades electrocatalíticas de eletrodos de TiO₂/Ti", 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 1998, Curitiba, Paraná.
 - RONCONI, C. M., PEREIRA, E. C., BULHÕES, L. O. S. "Propriedades electrocatalíticas de filmes de TiO₂/Ti obtidos pelo método dos precursores poliméricos", Simpósio Íbero Americano de Eletroquímica, 1998, Santiago, Chile.

V. Estágios e Monitorias

- Participação no programa de estágio docente de apoio à docência (G-II), junto à disciplina de graduação QA-111 Química Analítica I, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, no primeiro período de 2001.
- Participação no programa de estágio docente na atividade supervisionada de capacitação docente (G-I), junto à disciplina de graduação QG-650 Laboratório de Síntese Orgânica e Inorgânica, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, no segundo período de 2001.
- Bolsista de iniciação científica do CNPq, junto ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Keiko Takashima. Título do Projeto: "*Cinética de oxidação do cristal violeta pelo íon peroxodissulfato de potássio*".

ÍNDICE

Lista de figuras.....	xxi
Lista de tabelas.....	xxix
Abreviaturas, acrônimos e símbolos.....	xxxiii
I. – Introdução.....	1
I.1 – Preliminares.....	1
I.2 – Métodos de deposição de filmes.....	2
I.3 – Métodos físicos.....	3
I.3.1 – <i>Sputtering</i>	3
I.3.2 – Deposição física de vapor (<i>PVD</i>).....	4
I.4 – Métodos químicos.....	5
I.4.1 – Deposição química vapor (<i>CVD</i>).....	5
I.4.2 – Formação de filmes a partir de uma fase líquida.....	7
I.4.3 – Processo sol-gel.....	7
I.4.4 – Decomposição de precursores metalorgânicos (<i>MOD</i>).....	9
I.4.4.1 – Precursores.....	9
I.4.4.2 – Deposição.....	10
I.4.4.3 – <i>MOD</i> e <i>CVD</i> (deposição química de vapor).....	10
I.4.4.4 – <i>MOD</i> e sol-gel.....	11
I.4.4.5 – Crescimento, aplicações e perspectivas da <i>MOD</i>	15
I.5 – Óxidos transparentes e condutores (<i>TCOs</i>).....	20
I.6 – Óxidos semicondutores ternários do tipo <i>wide band gap</i>	22
I.6.1 – Estanato de cádmio – Cd_2SnO_4	22
I.6.2 – Compostos pirocloros de fórmula geral $A_2B_2O_7$	25
I.6.2.1 – Sistema $Cd_2Sb_2O_7$	27
I.6.2.2 – Sistema $Cd_2Nb_2O_7$	29
II – Objetivos.....	36
III – Parte Experimental.....	37
III.1 – Síntese do 2-etilhexanoato de antimônio (III) e 2-etilhexanoato de cádmio (II).....	37
III.2 – Síntese do tri-etóxido-di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V).....	38
III.3 – Nomenclatura dos precursores metalorgânicos.....	38

III.4 – Soluções dos precursores.....	39
III.5 – Obtenção dos óxidos policristalinos.....	39
III.6 – Obtenção dos filmes.....	39
III.7 – Limpeza dos substratos.....	43
III.8 – Métodos físicos de caracterização.....	44
III.8.1 – Análise química.....	44
III.8.2 – Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier.....	44
III.8.3 – Termogravimetria.....	44
III.8.4 – Espectroscopia Raman com resolução espacial.....	44
III.8.5 – Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR.....	45
III.8.6 – Difratometria de raios-X.....	45
III.8.7 – Testes de adesão.....	45
III.8.8 – Microscopia eletrônica de varredura.....	45
III.8.9 – Microscopia de força atômica.....	46
III.8.10 – Medidas de espessura.....	46
III.8.11 – Medidas de resistência elétrica.....	47
III.8.12 – Medidas de capacitância-voltagem.....	47
III.8.13 – Medidas de elipsometria.....	48
IV. – Resultados e Discussão.....	50
IV.1 – Caracterização dos precursores metalorgânicos de cádmio, estanho, nióbio antimônio.....	50
IV.1.1 – Análise química e espectroscopia infravermelho.....	50
IV.1.2 – Comportamento térmico dos precursores.....	53
IV.1.3 – Comportamento térmico das formulações dos precursores em solução..	55
IV.1.4 – Caracterização dos produtos da decomposição dos precursores.....	57
IV.2 – Caracterização dos produtos da decomposição das formulações dos precursores em solução.....	59
IV.2.1 – Cd ₂ SnO ₄ policristalino.....	59
IV.2.1.1 – Difração de raios-X.....	59
IV.2.1.2 – Espectroscopia Raman.....	62
IV.2.1.3 – Microscopia eletrônica de varredura.....	64
IV.2.2 – Cd ₂ Sb ₂ O ₇ policristalino.....	65
IV.2.2.1 – Difração de raios-X.....	65
IV.2.2.2 – Espectroscopia Raman.....	68
IV.2.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura.....	71

IV.2.3 – Cd ₂ Nb ₂ O ₇ policristalino.....	73
IV.2.3.1 – Difração de raios-X.....	73
IV.2.3.2 – Espectroscopia Raman.....	74
IV.2.3.3 – Microscopia eletrônica de varredura.....	76
IV.3 – Preparação e caracterização dos filmes de Cd ₂ SnO ₄ , Cd ₂ Sb ₂ O ₇ e Cd ₂ Nb ₂ O ₇	77
IV.3.1 – Filmes de Cd ₂ SnO ₄	77
IV.3.1.1 – Medidas de espessura e resistência elétrica.....	83
IV.3.1.2 – Propriedades ópticas.....	91
IV.3.2 – Filmes de Cd ₂ Sb ₂ O _{7-x}	93
IV.3.2.1 – Difração de raios-X.....	95
IV.3.2.2 – Espectroscopia Raman.....	97
IV.3.2.3 – Propriedades ópticas.....	100
IV.3.2.4 – Medidas de resistência elétrica.....	109
IV.3.2.5 – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	109
IV.3.3 – Filmes de Cd ₂ Nb ₂ O ₇	111
IV.3.3.1 – Difração de raios-X.....	111
IV.3.3.2 – Espectroscopia Raman.....	114
IV.3.3.3 – Propriedades ópticas.....	117
IV.3.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.....	119
IV.3.4 – Avaliação das potencialidades do Cd ₂ Nb ₂ O ₇ como material alternativo para substituir o SiO ₂ , para atuar como camada isolante em <i>MOSFET</i> (transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor).....	122
IV.3.4.1 Caracterização dos filmes de Cd ₂ Nb ₂ O ₇ sobre substratos de Si tipo <i>p</i>	123
V. – Conclusões.....	134
VI. – Trabalhos Futuros.....	137
VII. – Referências Bibliográficas.....	138

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 - Representação simplificada de um sistema de <i>sputtering</i> [adaptado da ref. 21].....	4
Figura I.2 - Ilustração das etapas fundamentais de crescimento de filmes pela Decomposição Química de Vapor (<i>CVD</i>) [adaptado da ref. 23].....	6
Figura I.3 - Adesão de um filme de óxido metálico sobre vidro [adaptado da ref. 34].....	8
Figura I.4 - Tipos de materiais (propriedades) reportados de 1986-09/2002, preparados pelo processo <i>MOD</i>	16
Figura I.5 - Número de trabalhos envolvendo a preparação de filmes finos por <i>MOD</i> . Fonte: Chemical Abstracts 1986-1998; Web of Science e Chemical Abstracts 1999-2000 e Web of Science de 2001 até 09/2002.....	19
Figura I.6 - (A) Vista em perspectiva da estrutura ortorrômbica do Cd_2SnO_4 . As setas indicam os cantos da cela unitária sobre o plano (001). (B) Coordenação dos átomos de oxigênio ao redor do sítio de cádmio (esfera vermelha) [105].....	23
Figura I.7 - Representação de uma cela unitária espinélio cúbica com fórmula geral AB_2O_4	24
Figura I.8 - Representação esquemática dos octaedros BO_6 com o átomo A (Cd^{2+}), esferas vermelhas, no centro do hexágono.....	26
Figura I.9 - Representação tridimensional da estrutura pirocloro. (A) posições dos átomos; (B) bipirâmide hexagonal [ref. 132].....	26
Figura I.10: Representação da estrutura de um transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor [167].....	32

Figura I.11: Curva corrente-voltagem característica para um <i>MOSFET</i> para várias voltagens aplicadas ao eletrodo porta.....	34
Figura III.1 - Equipamento Dip Coat utilizado na preparação dos filmes.....	40
Figura III.2 - Degrau realizado para as medidas de espessura por perfilometria.....	46
Figura III.3 - Esquema do dispositivo usado para as medidas de resistência elétrica nos filmes	47
Figura III. 4: Representação esquemática de um elipsômetro com analisador rotatório.....	48
Figura IV.1 - Espectros infravermelho: (A) H(hex); (B) Sb(hex) ₃ ; (C) Cd(hex) ₂ ; (D) Nb(OEt) ₃ (hex) ₂ e (E) Sn(hex) ₂	51
Figura IV.2 - Curvas <i>TG</i> e <i>DTG</i> dos precursores: (A) Sb(hex) ₃ ; (B) Cd(hex) ₂ ; (C) Nb(OEt) ₃ (hex) ₂ e (D) Sn(hex) ₂	53
Figura IV.3 - Curvas termogravimétricas e produtos da decomposição do Sn(hex) ₂ . Fluxo de hélio (50 cm ³ min ⁻¹), 10°C min ⁻¹ e porta-amostra de alumina.....	54
Figura IV.4 - Curvas <i>TG</i> e <i>DTG</i> das formulações dos precursores em xileno: (A) 0,40 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e de Sb(hex) ₃ ; (B) 0,23 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e 0,24 mol dm ⁻³ de Nb(OEt) ₃ (hex) ₂ e (C) 0,25 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e 0,14 mol dm ⁻³ de Sn(hex) ₂	56
Figura IV.5 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição dos precursores metalorgânicos: (A) Sb ₂ O ₄ (600°C/4h); (B) CdO (500°C/4h); Nb ₂ O ₅ (675°C/8h); SnO ₂ (900°C/8h).....	58
Figura IV.6 - Espectro Raman (A) e difratograma de raios-X (B) obtidos para o produto da decomposição do Nb(OEt) ₃ (hex) ₂ aquecido a 675°C durante 8 horas.....	58
Figura IV.7 - Difrátogramas de raios-X dos produtos de decomposição dos	

- precursores $\text{Sn}(\text{hex})_2$ $\text{Cd}(\text{hex})_2$ a 500°C durante 4h: (A) SnO_2 e (F) CdO . Difratogramas de raios-X dos produtos de decomposição da solução $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Sn}(\text{hex})_2$ em xileno: (B) 600°C ; (C) 750°C e (D) 900 e (F) 1000°C durante 4 horas..... 60
- Figura IV.8** - Espectros Raman obtidos para o Cd_2SnO_4 aquecido durante 4 h nas temperaturas de: (A) 750°C ; (B) 900°C e (C) 1000°C 63
- Figura IV.9** - Micrografias eletrônicas de varredura representativas da morfologia do Cd_2SnO_4 policristalino, tratado termicamente a 1000°C durante 4 h..... 65
- Figura IV.10** - Difratogramas de raios-X dos produtos de decomposição da solução $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e de $\text{Sb}(\text{hex})_3$ em xileno, aquecidos durante 4 h nas temperaturas: (A) 500°C ; (B) 600°C ; (C) 700°C ; (D) 800°C ; (E) 900°C ; (F) 1000°C e (G) 1100°C , durante 4 h..... 66
- Figura IV.11** - Espectros Raman obtidos para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ aquecido durante 4 h nas temperaturas de: (A) 700°C ; (B) 900°C ; (C) 1000°C e (D) 1100°C 70
- Figura IV.12** - Micrografia eletrônica de varredura representativa da morfologia do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ obtido a 1000°C durante 4 horas (A). Mapeamento de antimônio (B) e cádmio (C)..... 72
- Figura IV.13** - Difratogramas de raios-X dos produtos de decomposição da solução $0,23 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ em xileno, aquecidos durante 4 h nas temperaturas: (A) 500°C ; (B) 600°C ; (C) 700°C ; (D) 800°C 73
- Figura IV.14** - Espectros Raman para o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecido durante 4 h nas temperaturas de: (A) 500°C ; (B) 600°C e (C) 700°C 75
- Figura IV.15** - Micrografias eletrônicas de varredura representativas da morfologia do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ obtido a 1000°C durante 4 h..... 77
- Figura IV.16** - Fotografias dos filmes de Cd_2SnO_4 : (A) ensaio 9; (B) ensaio 11 e (C) ensaio 14..... 77

Figura IV.17 - Difractogramas de raios-X para o Cd_2SnO_4 : (A) sólido policristalino aquecido a 1000°C por 4h e (B) filme aquecido a $600^\circ\text{C}/11\text{h}$ e $620^\circ\text{C}/5\text{h}$ (ensaio 16); (C) ensaio 9; (D) ensaio 11; (E) ensaio 15.....	78
Figura IV.18 - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo representativas da morfologia dos filmes de Cd_2SnO_4 : (A) ensaio 2; (B) ensaio 4; (C) ensaio 7; (D) ensaio 9; (E) ensaio 14 e (F) ensaio 14.....	81
Figura IV.19 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do vidro borossilicato recoberta com uma única camada dos precursores $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $\text{Sn}(\text{hex})_{2r}$ após a eliminação do xileno: (A) e (B) 150°C ; (C) 400°C e após eliminação do ácido 2-etilhexanóico a 150°C (D).....	82
Figura IV.20 - Valores de espessura determinados para os filmes de Cd_2SnO_4 (vide Tabela III.3).....	84
Figura IV.21 - Valores de condutividade para os filmes de Cd_2SnO_4 (vide Tabela III.3).....	85
Figura IV.22 - Gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis sobre a condutividade dos filmes de Cd_2SnO_4 (vide Tabela III.3).....	88
Figura IV.23 - Gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis sobre a condutividade dos filmes de Cd_2SnO_4 (vide Tabela III.3).....	90
Figura IV.24 (A) - Espectro de absorção para o filme de Cd_2SnO_4 (ensaio 2).....	91
Figura IV.24 (B) - Razão entre as transmitâncias de dois filmes com diferentes espessuras em função da energia do fóton.....	92
Figura IV.25 - Fotografias dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ depositados sobre vidro borossilicato de sódio (vide Tabelas III.4 e III.5).....	94
Figura IV.26 - Fotografias dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ depositados sobre quartzo (vide Tabelas III.4 e III.5).....	94

- Figura IV.27** - Difractogramas de raios-X para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ aquecidos a 600°C durante 2 horas: (A) ensaio 1; (B) ensaio 3; (C) ensaio 5; (D) ensaio 9; (E) ensaio 10; (F) ensaio 11; (G) ensaio 12 (vide Tabelas III.4 e III.5)..... 95
- Figura IV.28** - Difractogramas de raios-X para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ aquecidos a 600°C durante 2 horas: (A) ensaio 2; (B) ensaio 4; (C) ensaio 7; (D) ensaio 15 (vide Tabelas III.4 e III.5)..... 96
- Figura IV.29** - Espectros Raman para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$: (A) ensaio 1; (B) ensaio 2 (C) ensaio 3; (D) ensaio 4; (E) ensaio 10; (F) ensaio 15. ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$).... 98
- Figura IV.30** - Espectros Raman obtidos para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ (A) ensaio 4 (filme) e sólido policristalino aquecido durante 4 h nas temperaturas: (B) 700°C ; (C) 900°C ; (D) 1000°C e (E) 1100°C 99
- Figura IV.31** - Espectros de absorção dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$: (A) ensaio 2; (B) ensaio 4; (C) ensaio 10 e (D) ensaio 12. T_0 corresponde à transmitância da lâmina de quartzo..... 101
- Figura IV.32** - Variação do índice refração do quartzo fundido em função do comprimento de onda da radiação incidente (λ)..... 103
- Figura IV.33** - Espectro de absorção de um filme de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ (ensaio 4). T_0 corresponde à transmitância da lâmina de quartzo, T_{max} e T_{min} às transmitâncias máximas e mínimas das franjas de interferência..... 104
- Figura IV.34** - Curvas de dispersão do índice de refração dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ depositados sobre quartzo..... 105
- Figura IV.35** - Micrografia eletrônica de varredura por emissão de campo de uma amostra de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ fraturada (ensaio 4)..... 107
- Figura IV.36** - Razão entre as transmitâncias de dois filmes com espessuras diferentes em função da energia do fóton..... 108

- Figura IV.37** - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo representativas da superfície de filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$: (A) ensaio 2; (B); (C) e (D) ensaio 4..... 110
- Figura IV.38** - Difrátogramas de raios-X referentes aos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre quartzo e aquecidos em diferentes temperaturas durante 2 h..... 111
- Figura IV.39** - Difrátograma de raios-X referente ao filme de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecido a 700°C durante 2 horas: (■) CdNb_2O_6 112
- Figura IV.40** - Variação no tamanho dos cristalitos em filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ em função da temperatura de cristalização..... 113
- Figura IV.41** - Espectros Raman para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre quartzo: (A) 500°C ; (B) 550°C ; (C) 600°C ; (D) 650°C ; (E) 700°C ; (F) 750°C e (G) 800°C . ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$)..... 114
- Figura IV.42** - Esquema ilustrativo da formação do composto intermediário de CdNb_2O_6 na matriz do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: (A) representação tridimensional da estrutura pirocloro cúbica do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; (B) duplas ligações em octaedros NbO_6 ; (C) cela unitária pirocloro cúbica; (D) cela unitária ortorrômbica..... 116
- Figura IV.43** - Espectros de absorção para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecidos durante 2h nas temperaturas: (A) 500°C ; (B) 600°C e (C) 650°C . T_0 corresponde à transmitância da lâmina de quartzo, T_{max} e T_{min} às transmitâncias máximas e mínimas das franjas de interferência..... 117
- Figura IV.44** - Curvas de dispersão do índice de refração dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecidos em diferentes temperaturas durante 2 horas..... 118
- Figura IV.45** - Razão entre as transmitâncias de dois filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ com diferentes espessuras em função da energia do fóton..... 119
- Figura IV.46** - Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo de filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecidos durante 2 h nas temperaturas: (A) 600°C ; (B) 650°C ;

(C) 750°C; (D) e (E) 800°C e (F) 700°C.....	121
Figura IV.47: Microscopia de força atômica de um filme de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecido a 800°C durante 2 horas.....	122
Figura IV.48: Difratogramas de raios-X: (A) lâmina de silício oxidada termicamente na presença de oxigênio a 800°C durante 30 min; (B) $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositado sobre silício e (C) $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositado sobre quartzo aquecido a 800°C durante 2 h.....	124
Figura IV.49: Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo de filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: (A) superfície e (B) região transversal.....	125
Figura IV.50: Reflexão da luz polarizada: (a) superfície plana (b) superfície recoberta por um filme [180].....	127
Figura IV.51: Curvas de dispersão do índice de refração obtidas experimentalmente (curvas verdes) e pelo modelo de Cauchy (curva vermelha).....	129
Figura IV.52: Curvas de capacitância-voltagem (C-V) obtidas a 1 MHz para o sistema $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2/\text{Si } p$ com diferentes espessuras: (A) $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 = 88 \text{ nm}$ e $\text{SiO}_2 = 12 \text{ nm}$; (B) $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 = 157 \text{ nm}$ e $\text{SiO}_2 = 15 \text{ nm}$	130
Figura IV.53: Ilustração esquemática do capacitor $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2/\text{Si } p$	130

LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 - Produtos de decomposição térmica por <i>MOD</i> e de hidrólise pelo processo sol-gel.....	13
Tabela I.2 - Comparação entre as entalpias de reação para alguns sistemas obtidos pelo processo sol-gel e pela <i>MOD</i>	13
Tabela I.3 - Métodos de preparação e valores de condutividade de óxidos condutores e transparentes.....	22
Tabela III.1 - Condições de tratamento térmico para a obtenção dos óxidos policristalinos.....	39
Tabela III.2 - Variáveis utilizadas na preparação dos filmes de Cd_2SnO_4	40
Tabela III.3 - Matriz de planejamento fatorial 2^4 para a preparação de filmes de Cd_2SnO_4	41
Tabela III.4 - Variáveis utilizadas na preparação dos filmes $Cd_2Sb_2O_7$	41
Tabela III.5 - Matriz de planejamento fatorial 2^4 para preparação de filmes $Cd_2Sb_2O_7$	42
Tabela IV.1 - Análise química dos precursores metalorgânicos.....	51
Tabela IV.2 - Números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros infravermelhos para o ácido 2-etilhexanóico e seus derivados.....	52
Tabela IV.3 - Porcentagens de perda de massa observadas e esperadas nas curvas termogravimétricas e temperaturas finais de decomposição dos precursores metalorgânicos.....	54

Tabela IV.4 - Atribuições-tentativas para as massas molares observadas durante a decomposição do Sn(hex) ₂	55
Tabela IV.5 - Temperaturas de decomposição das soluções e resíduos formados....	57
Tabela IV.6 - Etapas propostas para a formação do Cd ₂ SnO ₄ a partir da decomposição da solução Cd(hex) ₂ e Sn(hex) ₂ em xileno, durante 4 h.....	61
Tabela IV.7 - Números de onda (cm ⁻¹), intensidades e atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman do Cd ₂ SnO ₄ , tratado termicamente em diferentes temperaturas.....	64
Tabela IV.8 - Comparação entre as distâncias interplanares (d/Å) calculadas a partir do difratograma da Figura IV.8 (A) com os valores obtidos pelas fichas JCPDS 42-0300 para o Cd ₂ Sb ₂ O _{6,8}	67
Tabela IV.9 - Números de onda (cm ⁻¹), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman do Cd ₂ Sb ₂ O _{6,8} tratado termicamente em diferentes temperaturas.....	70
Tabela IV.10 - Valores das constantes de força para o Cd ₂ Sb ₂ O ₇	71
Tabela IV.11 - Números de onda (cm ⁻¹), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman do Cd ₂ Nb ₂ O ₇ tratado termicamente a 700°C/4h.....	75
Tabela IV.12 - Constantes de força para o Cd ₂ Nb ₂ O ₇	76
Tabela IV.13 - Efeitos calculados sobre a espessura para o planejamento fatorial 2 ⁴	86
Tabela IV.14 - Efeitos calculados sobre a condutividade para o planejamento fatorial 2 ⁴	89
Tabela IV.15 - Números de onda (cm ⁻¹), intensidades e atribuições-tentativas das	

bandas observadas nos espectros Raman para sólido policristalino aquecido a 700 e 900°C.....	100
Tabela IV.16 - Espessuras dos filmes de $Cd_2Sb_2O_{6,8}$ calculadas a partir dos espectros de absorção.....	106
Tabela IV.17 - Valores de espessura, resistência , resistividade e condutividade dos filmes de $Cd_2Sb_2O_{6,8}$ preparados pelo planejamento fatorial 2^4	109
Tabela IV.18 - Tamanhos dos cristalitos referentes ao plano (222) para os filmes de $Cd_2Nb_2O_7$	113
Tabela IV.19 - Números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman dos filmes de $Cd_2Nb_2O_7$ aquecidos em diferentes temperaturas.....	115
Tabela IV.20: Constantes dielétricas de alguns materiais candidatos a substituir o SiO_2 em <i>MOSFET</i>	133

ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS

δ = deformação

λ = comprimento de onda

ν = estiramento

2θ = dobro do ângulo definido por raios-X difratados por planos cristalinos

AFM = microscopia de força atômica

ass = assimétrico

Bi(hex)₃ = 2-etilhexanoato de bismuto

BST = Ba_{1-x}Sr_xTiO₃

BTO = BaTiO₃

Cd(hex)₂ = 2-etilhexanoato de cádmio

CHN = análise química elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

col. = colaboradores

CVD = deposição química de vapor

d = distância interplanar

DRAMs = memórias dinâmicas de acesso aleatório

DTG = primeira derivada da curva termogravimétrica

EDS = espectrometria de raios-X por dispersão de energia

E_g = *band gap* óptico

FESEM = microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

FTIR = infravermelho com transformada de Fourier

G.E. = grupo espacial

GLP = gás liquefeito de petróleo

H(hex) = ácido 2-etilhexanóico

HPCVD = deposição de vapor químico em altas pressões

HTCVD = deposição de vapor químico em altas temperaturas

ITO = óxido de índio dopado com estanho

IUPAC = união internacional de química pura e aplicada

JCPDS = *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

K_α = linha de emissão de radiação monocromática na região de raios-X

LAO = LaAlO₃

LNO = LaNiO_3

LPCVD = deposição de vapor químico em baixas pressões

LQES = laboratório de química do estado sólido

LTCVD = deposição de vapor químico em baixas temperaturas

MBE = *molecular beam epitaxy*

MISFET = transistor por efeito de campo metal-isolante-semicondutor

MOCVD = deposição de vapor químico de precursores organometálicos

MOD = decomposição de precursores metalorgânicos

MOSFET = transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor

MOST = transistor metal-óxido-semicondutor

$\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ = tri-etóxi-di-2-etilhexanoato de nióbio

NV-RAMs = memórias não-voláteis de acesso aleatório

PECVD = deposição de vapor químico ativado por plasma ou fótons

PLZT = $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$

Pr = polarização remanescente

PVD = deposição física de vapor

PZN = $\text{Pb}(\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$

PZT = $\text{Pb}(\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

R = resistência elétrica

rf sputtering = *radio frequency sputtering*

s = simétrico

$\text{Sb}(\text{hex})_3$ = 2-etilhexanoato de antimônio

SBT = $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$

SEI = elétrons secundários

SEM = microscopia eletrônica de varredura

$\text{Sn}(\text{hex})_2$ = 2-etilhexanoato de estanho

SPELL = *spectroscopic ellipsometry*

SQIs = sistemas químicos integrados

TCOs = óxidos condutores e transparentes

TEM-EELS = microscopia eletrônica de transmissão acoplada à espectroscopia de perda de energia de elétrons

TG = termogravimetria

TG-MS = termogravimetria acoplada à espectrometria de massas

TMA = trimetilamina

UV-Vis-NIR = radiação eletromagnética na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo

VO(acac)₂ = oxiacetilacetato de vanádio

XPS = espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

XRD = difratometria de raios-X

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 – PRELIMINARES

A tendência à miniaturização e integração de diversos sistemas, alavancada principalmente pela microeletrônica nos anos setenta, levou ao desenvolvimento de materiais na forma de filmes finos para uma ampla variedade de aplicações. Filmes finos sólidos apresentam características peculiares como: estrutura bidimensional, pequenas dimensões, baixo peso e, o que talvez seja o mais interessante do ponto de vista econômico, o material é obtido de forma processada. Tais características viabilizam sua utilização em diversos dispositivos eletrônicos, ópticos e magnéticos. Filmes finos metálicos policristalinos são utilizados em circuitos integrados [1], em dispositivos magnéticos [2], em sensores térmicos [3] e como elementos de proteção e decoração em recobrimentos [4, 5]. Filmes finos semicondutores policristalinos são empregados em dispositivos eletrocromáticos [6], fotovoltaicos [7], fotoluminescentes [8], em sensores [9], em baterias de estado sólido [10], em células solares [11], a combustível [12] e como isolantes de elevada constante dielétrica em transistores [13]. Filmes finos ferroelétricos são investigados para o uso em memórias não voláteis de acesso aleatório (*NV-RAMs*) e memórias dinâmicas de acesso aleatório (*DRAMs*) [14, 15]. As possibilidades de se estender ainda mais a gama de aplicações dos filmes finos, bem como a modulação das diversas propriedades, são inúmeras.

Em todas as aplicações supramencionadas, as propriedades dos filmes devem ser reprodutíveis para assegurar a performance e confiabilidade dos dispositivos ou sistemas. Tal fato está relacionado, principalmente, com os métodos de preparação e com o controle das variáveis intrínsecas a cada método.

Dentro desta temática, o presente trabalho propõe a obtenção de filmes finos de Cd_2SnO_4 , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pelo processo de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (*MOD*). A seleção desses óxidos se deve ao fato de que esses materiais

apresentam simultaneamente propriedades ímpares, como: transparência óptica na região do visível e condutividade elevadas. Dentro dessa classe de materiais (óxidos condutores e transparentes), o *ITO* (óxido de índio dopado com estanho) é o mais conhecido, sendo, inclusive, utilizado comercialmente como eletrodo transparente em dispositivos eletrocromáticos, células solares e monitores de tela plana.

Nos últimos anos, o Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES - vem aplicando o processo *MOD* na obtenção de diversos sistemas, tais como: filmes finos e pós de materiais semicondutores do tipo CeO_2 , CuO , Bi_2O_3 , BiVO_4 e nanopartículas de CeO_2 , CuO , Bi_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 e Nb_2O_5 confinadas no interior de matrizes hospedeiras, como vidro poroso Vycor e vitrocerâmicas porosas [16-18]. O processo *MOD* vem se mostrando extremamente versátil no que se refere às possibilidades de obtenção de sistemas multicomponentes e à manipulação dos precursores em condições ambientes.

Neste capítulo, os diferentes aspectos envolvidos no desenvolvimento deste trabalho estão divididos em três partes principais: a primeira abordará aspectos relacionados com as técnicas mais importantes de deposição de filmes, com enfoque voltado aos fundamentos básicos do processo *MOD*, correlação entre a *MOD* e outras técnicas utilizadas na preparação de filmes e, finalmente, o estado-da-arte do processo *MOD*, que inclui uma revisão sobre os trabalhos na área, crescimento, tendências e perspectivas; a segunda parte abordará alguns aspectos relacionados aos óxidos condutores e transparentes; finalmente, a terceira parte refere-se às propriedades gerais, aplicações potenciais e as técnicas utilizadas na preparação dos materiais que foram objeto de estudo nesta Tese.

I.2 – MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

O crescimento explosivo das tecnologias baseadas na preparação de filmes finos e membranas tem estimulado, consideravelmente, as pesquisas em química, física e biologia. Conseqüentemente, uma terminologia confusa emergiu na literatura científica, o que fez com que, em 1994, a *International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC* - publicasse uma série de recomendações relacionadas à preparação e caracterização de filmes finos sólidos, líquidos e membranas [19].

Diversas são as técnicas descritas na preparação de filmes. A formação de um filme sólido por métodos aditivos envolve uma fonte de material que pode ser o próprio material a ser depositado ou um precursor que será posteriormente convertido no material de interesse depositado. A questão do transporte de massa está ligada especificamente à técnica de deposição envolvida, sendo que o substrato atuará, primordialmente, como suporte

mecânico. As propriedades superficiais do suporte e suas interações com o material depositado são de fundamental importância neste processo. A escolha do substrato passa pelas seguintes considerações: i) tipo de superfície; ii) composição; iii) estabilidade química; iv) condutividade térmica; v) estabilidade térmica; vi) porosidade e vii) custo [19-21]. Uma atenção maior deve ser voltada ao primeiro ponto, uma vez que a superfície do substrato formará a interface com o filme e terá um papel importante em sua adesão.

As técnicas de deposição de filmes finos podem ser divididas em três grupos principais: i) *sputtering* e deposição iônica assistida; ii) deposição física de vapor (*PVD*) e deposição química de vapor (*CVD*) e, iii) crescimento de filme em fase líquida [19]. O processo de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (*MOD*) está inserido nessa última categoria.

Considerando o contexto no qual este trabalho está inserido, serão relatadas apenas algumas das principais técnicas aditivas de formação de filmes.

I.3 – MÉTODOS FÍSICOS

I.3.1 – SPUTTERING

Não se tem registro de uma palavra em português que expresse o significado do termo *sputtering*, de modo que a técnica será tratada pelo nome em inglês.

Sputtering é um processo geral que inclui diversas técnicas. O princípio básico do método consiste na colisão de íons acelerados num plasma gasoso, com o alvo do material a ser depositado (alvo de *sputtering*). O impacto desses íons com o alvo remove, por transferência de momento, as espécies do alvo que, por sua vez, condensam sobre o substrato. Tais espécies abrangem átomos, moléculas ou agregados de átomos. O plasma é um gás ionizado, normalmente argônio, formado através de uma descarga elétrica em pressões reduzidas. O alvo de *sputtering* localiza-se sobre um catodo e o substrato no qual o filme será depositado, sobre um anodo [22]. Na Figura I.1, está esquematizado um sistema simplificado de *sputtering*.

A formação de filmes de boa qualidade está sujeita às condições operacionais da técnica, como: i) potencial aplicado; ii) energia e ângulo de incidência das partículas; iii) composição química do alvo; iv) pressão operacional e, v) geometria da câmara [19, 21].

As condições nas quais o plasma ou os íons são gerados fornecem as classificações para as diversas técnicas de *sputtering*. O método de *dc-sputtering* aplica um campo elétrico de corrente contínua entre os dois eletrodos (alvo/substrato) e é empregado em alvos

metálicos. O *rf-sputtering* estabelece uma rádio-freqüência elevada entre os eletrodos, sendo adequado para materiais isolantes. O *magnetron-sputtering* aplica um campo magnético em baixas pressões, é ideal para reduzir a contaminação dos filmes pelo gás. O *reactive-sputtering* se refere ao método que utiliza um gás que reage com os constituintes do alvo ou com o material depositado para produzir os filmes. Tal método exige um controle rigoroso da composição do gás para otimizar as propriedades dos filmes. Finalmente, o *ion beam sputtering* utiliza um feixe de íons, gerados em um compartimento independente, que colide com o alvo. Os filmes produzidos por esse último método são altamente puros [19, 22].

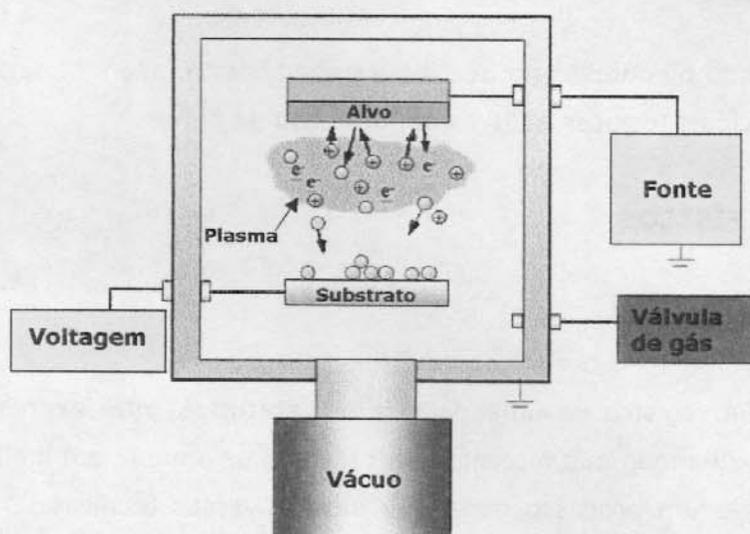


Figura I.1: Representação simplificada de um sistema de *sputtering* [adaptado da ref. 21].

O método de *sputtering* é um dos mais empregados na formação de filmes. Essa tecnologia tem aplicação nas mais diversas áreas, como, por exemplo: dispositivos de gravação magneto-óptica, CDs, recobrimentos ópticos para espelhos e filtros, filmes luminescentes, filmes eletrocromicos, dentre outras [22].

I.3.2 – DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR (PVD)

PVD se refere ao conjunto de técnicas nas quais energia térmica é empregada para transformar o material a ser depositado em vapor, que, por sua vez, condensa ou é adsorvido na superfície de um substrato. Na deposição por vapor físico, a etapa limitante é a incorporação dos adsorbatos (íons ou moléculas) sobre o substrato [19].

A eficiência dessa técnica depende de fatores como: i) condições do vácuo; ii) temperatura da fonte; iii) substrato; iv) revestimento da câmara e iv) pureza do material a ser depositado.

A evaporação/sublimação do material a ser depositado pode ser feita de três modos distintos: i) aquecimento localizado através de um feixe molecular; ii) aquecimento elétrico e iii) aquecimento por feixe de elétrons.

Dentre os métodos de *PVD*, o mais empregado é a epitaxia por feixe molecular, *MBE* (*molecular beam epitaxy*). A razão é que tal método permite um controle rigoroso da composição dos filmes. O processo exige ultravácuo, no qual um feixe de átomos ou moléculas é transportado da fonte até a superfície do substrato, em geral cristalograficamente orientado. Durante o trajeto, não ocorre nenhuma reação química, além da formação do composto sobre o substrato. As mais importantes aplicações estão na obtenção de materiais semicondutores (família II-VI, III-V e IV-VI) [19].

I.4 – MÉTODOS QUÍMICOS

I.4.1 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA VAPOR (CVD)

A deposição química de vapor pode ser definida como um método de síntese de materiais onde os constituintes da fase vapor reagem para formar um filme sólido sobre uma superfície [22]. A característica essencial do método *CVD* é a ocorrência de uma reação química próxima à superfície do substrato ou sobre esta.

A reação pode ser ativada de várias maneiras, entre elas: energia térmica; campo elétrico de alta frequência; radiação por luz ou raios-X; arco elétrico; bombardeamento de elétrons ou ação catalítica da superfície do substrato [21].

O crescimento de filmes por *CVD* passa por várias etapas, identificadas como: i) transporte de massa do precursor até o sítio de deposição; ii) reação na fase gasosa; iii) transporte de massa do precursor até o substrato; iv) adsorção do precursor sobre a superfície do substrato; v) difusão do precursor até o sítio de crescimento; vi) crescimento do filme; vii) dessorção dos subprodutos e viii) transporte de massa dos subprodutos até a saída do reator, Figura I.2 [23].

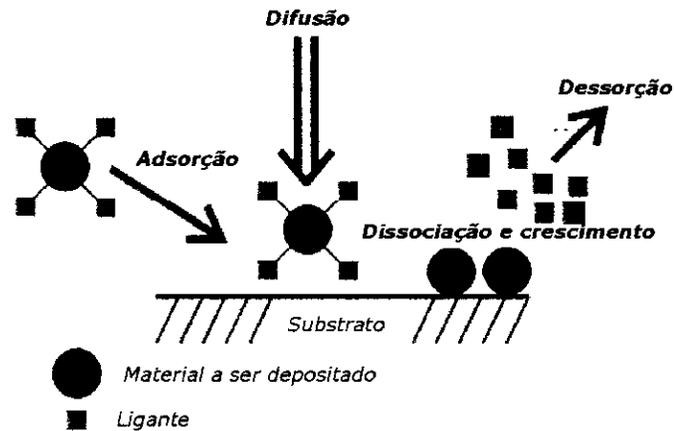


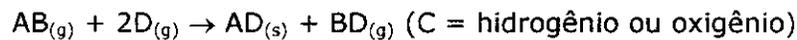
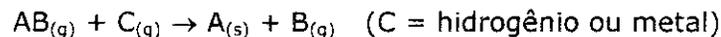
Figura I.2: Ilustração das etapas fundamentais de crescimento de filmes pela Deposição Química de Vapor (CVD) [adaptado da ref. 23].

As reações em *CVD* são objetos de intensas pesquisas. Todavia, muitas reações pertencem a uma das categorias apresentadas:

i) reações de decomposição:



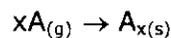
ii) reações de óxido-redução:



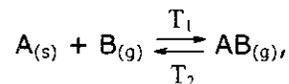
iii) reações de hidrólise:



iv) reações de polimerização:



v) reações de transporte:



Dependendo da estratégia operacional, a *CVD* recebe várias classificações: *HPCVD* (deposição de vapor químico em altas pressões); *LPCVD* (em baixas pressões); *HTCVD* (altas temperaturas); *LTCVD* (baixas temperaturas); *PECVD* (ativada por plasma ou fótons); *MOCVD* (utilização de precursores organometálicos).

Inúmeras são as vantagens decorrentes da *CVD* no tocante aos demais métodos. Dentre elas destacam-se: controle da cinética de deposição; baixas temperaturas de deposição; controle da estequiometria dos filmes e, possibilidade de produção em grande escala.

A literatura relata a preparação de diversos materiais por CVD, como, por exemplo, nitretos metálicos MN (M = Ti, V, Al, Ga) e M_3N_4 (M = Zr, Hf, Nb, Si, Sn), materiais isolantes como SiO_2 e Al_2O_3 , supercondutores e compostos à base de silício [24-28].

O inegável crescimento das técnicas baseadas em CVD está calcado no desenvolvimento de reatores para CVD cada vez melhores projetados, bem como no entendimento das reações químicas através da análise *in situ* por diversas técnicas acopladas aos reatores [29-31].

Grande atenção tem sido voltada para a técnica de MOCVD, visto que os precursores organometálicos reagem em temperaturas baixas para formar os filmes inorgânicos. Por outro lado, não se pode omitir uma série de desvantagens inerentes a essa técnica: i) precursores extremamente reativos, o que dificulta o processo de purificação e armazenamento; ii) difícil controle de estequiometria em compostos ternários e quaternários; iii) contaminação dos filmes com resíduos de carbono, que constituem um problema crítico para materiais com aplicação em eletrônica [32]. Na tentativa de superar tais inconvenientes, merece destaque o desenvolvimento dos chamados precursores do tipo *single-source* [32, 33]. Os precursores *single-source* são moléculas contendo, concomitantemente, os elementos químicos necessários à formação do material desejado [33].

I.4.2 – FORMAÇÃO DE FILMES A PARTIR DE UMA FASE LÍQUIDA.

Os métodos que se referem ao crescimento de filmes a partir de uma fase líquida consistem de várias reações entre um líquido e o substrato sólido. Tais reações pertencem a duas categorias: métodos eletroquímicos e métodos de recobrimento em fase líquida (sol-gel e decomposição de precursores metalorgânicos) [19]. Tendo em vista o contexto deste trabalho, será descrita apenas a última categoria.

I.4.3 – PROCESSO SOL-GEL

A técnica mais importante para a obtenção de filmes inorgânicos a partir de uma fase líquida é o processo sol-gel.

O processo sol-gel consiste de três etapas: hidrólise do alcóxido metálico $M(OR)_n$, condensação por desidratação ou desalcolação e polimerização. Na formação de filmes, os precursores são convertidos ao óxido de interesse pela hidrólise e policondensação, durante e após o contato do substrato com a solução dos precursores [34-36]. As etapas de

condensação e polimerização são governadas por vários fatores, que incluem a razão molar de água no alcóxido, temperatura e pH.

Os filmes depositados sobre substrato de vidro, devidamente limpos, apresentam boa aderência, a qual está relacionada com a reação dos grupos Si-OH do vidro com o metal-OH ou metal-OR dos precursores, Figura I.3.

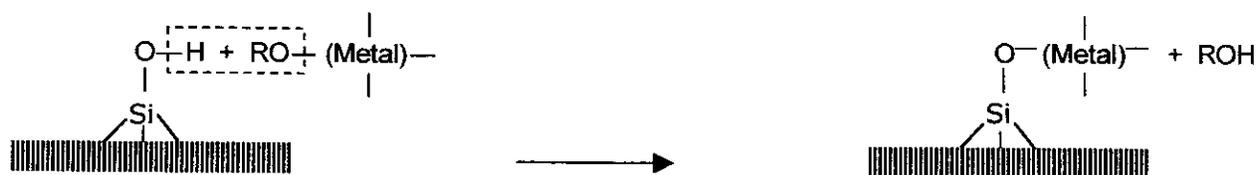


Figura I.3: Adesão de um filme de óxido metálico sobre vidro [adaptado da ref. 34].

A maior vantagem do processo sol-gel reside nas baixas temperaturas para a obtenção dos materiais. A desvantagem está na preparação de sistemas ternários ou quaternários, uma vez que o grau de homogeneidade do gel é afetado pelo nível de mistura dos alcóxidos em solução e pela reatividade de cada alcóxido com a água. Neste caso, podem ocorrer diferentes composições: i) hidrólise diferencial, ii) mistura heterogênea de gel e iii) gel homogêneo. Quando a hidrólise é diferencial, não há reação entre os alcóxidos metálicos, pois as velocidades de hidrólise e de condensação são distintas [37].

Merece menção ainda, enquanto método de preparação de filmes em fase líquida, o método de Pechini [37-41]. Tal método consiste na formação de um gel polimérico produzido pela reação de poliesterificação entre o ácido carboxílico, ligado previamente ao metal de interesse, com um poliálcool (etilenoglicol) [38]. O objetivo da rota de Pechini é obter um precursor polimérico com os cátions metálicos distribuídos homogeneamente sobre a rede polimérica [38]. Na preparação de filmes, o gel é depositado sobre o substrato pelas técnicas *dip coating* ou *spin coating* e aquecido acima de 100°C, para promover a reação de poliesterificação. O material de interesse será formado acima de 300°C, pois é nesta temperatura que o polímero se fragmenta, com a eliminação dos produtos de decomposição.

No método de Pechini, pouco se sabe a respeito da decomposição do poliéster, bem como sobre a estrutura deste polímero ligado aos cátions metálicos; enquanto que, no processo sol-gel, baseado na hidrólise de alcóxidos metálicos, tem-se a vantagem de uma decomposição "limpa", ou seja, apenas água e álcool são eliminados [37].

I.4.4 – DECOMPOSIÇÃO DE PRECURSORES METALORGÂNICOS (MOD)

MOD é o acrônimo de *Metallo-Organic Decomposition*. A técnica pode ser aplicada à preparação de materiais tanto na forma de sólido policristalino, quanto depositado na forma de filmes. O termo foi originalmente cunhado por Kuo, em 1974, em um artigo no qual propõe a técnica como uma alternativa a ser explorada pela indústria eletrônica [42].

São considerados como sendo metalorgânicos compostos os quais o íon metálico está ligado a um radical orgânico por meio de um heteroátomo.

Os principais aspectos da preparação de filmes pela *MOD* podem ser resumidos como: i) escolha dos precursores; ii) escolha do solvente ou mistura de solventes; iii) preparação da solução para deposição, na qual os cátions metálicos devem estar na razão estequiométrica desejada; iv) deposição; v) evaporação do solvente; vi) pirólise e vii) cristalização. A espessura do filme pode ser controlada repetindo-se as etapas de deposição e pirólise.

O uso dos precursores em solução implica que as distâncias de interdifusão necessárias para se atingir o equilíbrio são curtas, e pode-se chegar às fases de equilíbrio mais rapidamente, se comparado com outras técnicas. Tal situação envolve menor gasto de energia para a produção dos filmes. Além disso, permite a preparação de filmes com composição bastante homogênea e dopagem em nível de ppm [43].

I.4.4.1 – PRECURSORES

Os precursores adequados para a *MOD* devem decompor diretamente sem evaporar, fundir ou deixar resíduos de carbono. É fundamental que apresentem alto teor de metal e alta solubilidade em solventes orgânicos, sendo que estes dois requisitos, antagônicos, devem ser ajustados para a melhor relação possível.

Outras características importantes, como facilidade de obtenção e purificação, estabilidade e compatibilidade química entre os precursores e ainda a geração de subprodutos de decomposição que não sejam tóxicos, entre outras, devem ser consideradas [43]. Deste modo, os precursores mais empregados são carboxilatos, derivados do ácido 2-etilhexanóico ou do ácido neodecanóico. Alguns trabalhos na literatura apresentam como precursores apenas acetatos e alcóxidos [44-47]. Hu e col. prepararam filmes de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ utilizando, como precursores, butóxido de estrôncio, acetato de bismuto e etóxido de tântalo [46]. Neste caso, os precursores foram dissolvidos em ácido acético e pirimidina. Em outra

preparação, Krupanidhi e Peng prepararam filmes de BaTiO₃ e SrTiO₃, utilizando como precursores o acetato de bário, acetato de estrôncio e butóxido de titânio [47].

A utilização de precursores como alcóxidos e acetatos visa diminuir o teor de carbono para evitar a formação de filmes porosos. Por outro lado, a manipulação de alcóxidos deve ser realizada, muitas vezes, em atmosfera inerte, ou controlando-se o teor de umidade do ambiente, de modo a evitar que os precursores sofram hidrólise, que pode levar à segregação de fases no material obtido.

Por conseguinte, a escolha dos precursores deve ter um compromisso com a qualidade e a reprodutibilidade dos filmes, quer seja com relação à morfologia e estrutura, quer seja com as suas propriedades.

I.4.4.2 – DEPOSIÇÃO

O ponto de partida para a formação de filmes finos, por *MOD*, é a obtenção da solução precursora. A deposição dos filmes pode ser realizada por meio de técnicas de deposição de filmes em fase líquida, como efetuado para o processo sol-gel [48]. As mais utilizadas são *dip-coating*, *spin-coating* e *spray pyrolysis* [21, 49].

É importante que a deposição e a evaporação do solvente se dêem de forma que não ocorra a segregação dos precursores, e que a deposição permita controlar simultaneamente, a uniformidade e a espessura dos filmes, as quais terão conseqüências diretas sobre as propriedades dos materiais processados [43].

Comparativamente às demais técnicas de deposição de filmes como *CVD*, *sputtering* e *molecular beam epitaxy*, as técnicas de *spin coating* e *dip coating* exigem menos investimento em termos de equipamentos, pelo fato de não ser necessário utilizar técnicas de vácuo acopladas à deposição.

I.4.4.3 – MOD E CVD (DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR)

Serão feitos, aqui, alguns comentários sobre as técnicas *MOD* e *CVD*. Primeiramente, não foram encontrados na literatura artigos descrevendo a obtenção de um material por *CVD* e *MOD*, respectivamente, por um mesmo grupo de pesquisa.

As técnicas baseadas em *CVD*, sem dúvida, alcançaram grande sucesso devido ao êxito de sua aplicação na obtenção de filmes semicondutores, constituindo-se atualmente na mais importante técnica utilizada na indústria de microeletrônica. Além disso, o

desenvolvimento de novos tipos de precursores e a modelagem computacional contribuíram decisivamente para este crescimento [33, 50].

Todavia, no caso da obtenção de sistemas óxido contendo mais de um metal, a CVD mostra-se sensível às diferenças de volatilidade dos diferentes precursores, o que dificulta a obtenção de materiais constituídos por uma única fase. Essa limitação, em princípio, não existe em MOD, uma vez que os precursores não são voláteis e são pirolisados somente após as etapas de deposição e de evaporação do solvente. Contudo, não é reportada na literatura a aplicação de MOD na preparação de sistemas não-óxidos como, por exemplo, os semicondutores do tipo III-V. Para esses compostos, a MOCVD (Deposição de Vapor Químico de Precursores Organometálicos) mostra-se uma "technique de choix".

A aplicação da MOD permitiu a preparação de filmes finos de BiVO_4 , a partir de oxiacetilacetato de vanádio ($\text{VO}(\text{acac})_2$) e 2-etilhexanoato de bismuto $\text{Bi}(\text{hex})_3$, constituindo uma fase única [51].

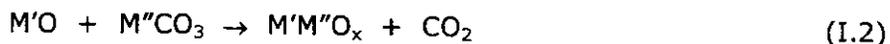
A obtenção, por CVD, de filmes de óxidos de bismuto e vanádio a partir de oxiacetilacetato de vanádio e trifetil-bismuto levou, dependendo das condições de preparação, à formação de misturas de fases contendo BiVO_4 e VO_2 . Sob condições bem definidas, Barreca e col. conseguiram obter uma fase mais rica em Bi e V, do tipo $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [52].

1.4.4.4 – MOD E SOL-GEL

O processo sol-gel e a decomposição de precursores metalorgânicos (MOD) podem ser comparados do ponto de vista da reatividade química [53].

Quando, no processo sol-gel, diferentes precursores metálicos são combinados e a hidrólise é cuidadosamente controlada, a etapa de condensação leva à formação de uma rede mista metal-oxigênio-metal. Esse material normalmente é amorfo e, sob tratamento térmico, dá origem a um óxido. A etapa de hidrólise é a mais complexa e depende de fatores como: i) tipo de metal e suas propriedades (eletro-negatividade, carga e número de coordenação); ii) pH do meio de hidrólise; iii) natureza do ligante; iv) temperatura de hidrólise e v) razão água/metal [54].

Em MOD, a formação dos óxidos ocorre de maneira mais direta:



Os produtos de decomposição dependem da natureza do cátion e não do ligante, com a condição de que este contenha apenas C, H e O. Como a decomposição térmica é a “força dirigente” do processo, os precursores devem satisfazer certas condições, como mencionadas anteriormente, contrastando, portanto, com os precursores sol-gel.

No processo sol-gel, os precursores utilizados na grande maioria dos casos são alcóxidos metálicos. Tais alcóxidos são sujeitos a um ataque nucleofílico pela água. A velocidade de hidrólise deve ser controlada pela quantidade de água adicionada e/ou pela ação de um catalisador. É necessário, ainda, que o produto derivado da hidrólise tenha um ponto de ebulição relativamente baixo, para que possa ser removido do gel por meio de aquecimento moderado. Outra condição: os alcóxidos devem ser solúveis em um álcool com o mesmo número de átomos de carbono dos ligantes alcóxidos, ou em um solvente compatível.

Por outro lado, na *MOD*, os precursores mais utilizados são metais ligados a grupos orgânicos, normalmente carboxilatos metálicos e alcóxidos modificados [43]. Tais ligantes são decompostos por termólise. Assim, não são adequados precursores que sublimam ou evaporam. A solubilidade é essencial para que a mistura se dê no nível molecular. Para ajustar-se a reologia dos precursores, na *MOD*, é fundamental que estes sejam solúveis em solventes orgânicos.

Com relação ao processamento, a hidrólise dos alcóxidos metálicos, no processo sol-gel, leva a hidróxidos ou óxidos hidratados. As propriedades ácido-base, das espécies hidrolíticas, dependem da eletronegatividade do cátion. Na *MOD*, a decomposição térmica dos carboxilatos metálicos pode levar à formação de carbonatos metálicos, cuja estabilidade é determinada pela eletropositividade do cátion: quanto mais eletropositivo é o metal, mais estável é o carbonato. Os metais alcalinos, alcalinos terrosos e lantanídeos formam carbonatos estáveis, que se decompõem em temperaturas elevadas (> 600°C). Por outro lado, os carbonatos metálicos de metais de transição se decompõem rapidamente em óxidos metálicos e CO₂. A formação dos carbonatos independe da natureza do ligante, sendo determinada pela estabilidade termodinâmica do óxido, na presença de CO₂. Os carboxilatos de metais nobres, diferentemente, se decompõem levando o elemento à sua forma metálica [53].

No que diz respeito aos produtos, a força que direciona a formação de sistemas de óxidos mistos, pelo processo sol-gel, deve ser analisada em termos das reações ácido-base. Na *MOD*, a formação de óxidos mistos é proveniente da reação sólido-sólido entre óxidos e/ou carbonatos produzidos durante o tratamento térmico, ou, ainda, da formação direta do óxido misto.

Muitas cerâmicas de óxidos mistos contêm um cátion altamente eletropositivo. Quando suas preparações são feitas pelo processo sol-gel, são formados hidróxidos estáveis distintos como produtos intermediários, enquanto que, na *MOD*, formam-se carbonatos. Na Tabela I.1, são mostrados alguns óxidos metálicos mistos e os intermediários que precedem sua formação, por sol-gel e por *MOD* [53].

Tabela I.1: Produtos de decomposição térmica por *MOD* e de hidrólise pelo processo sol-gel.

Material	Sol-Gel	<i>MOD</i>
LiNbO ₃	LiOH + HNbO ₃	Li ₂ CO ₃ + Nb ₂ O ₅
BaTiO ₃	Ba(OH) ₂ + TiO ₂	BaCO ₃ + TiO ₂
BaB ₂ O ₄	Ba(OH) ₂ + 2B(OH) ₃	BaCO ₃ + B ₂ O ₃

Por conseguinte, pode-se concluir que tanto a hidrólise no processo sol-gel, como a decomposição de precursores metalorgânicos, leva à formação de intermediários diferentes, que dependem da sua posição no sistema periódico.

Outra diferença marcante entre o processo sol-gel e a *MOD* relaciona-se com as energias de reação. Na Tabela I.2, estão listados alguns valores de entalpia de reação para o processo sol-gel e para a decomposição de precursores metalorgânicos.

Tabela I.2: Comparação entre as entalpias de reação para alguns sistemas obtidos pelo processo sol-gel e pela *MOD*.

BaCO ₃ + TiO ₂ → BaTiO ₃ + CO ₂	ΔH = 101 kJ (<i>MOD</i>)
BaCO ₃ + B ₂ O ₃ → BaB ₂ O ₄ + CO ₂	ΔH = 108,8 kJ (<i>MOD</i>)
Ba(OH) ₂ + TiO ₂ → BaTiO ₃ + H ₂ O	ΔH = -20,9 kJ (sol-gel)
Ba(OH) ₂ + 2B(OH) ₃ → BaB ₂ O ₄ + 6H ₂ O	ΔH = -2426,7 kJ (sol-gel)

Na *MOD*, a entalpia de reação, para os exemplos citados, é endotérmica. Possivelmente, a reação na *MOD* é feita aumentando-se a temperatura até o ponto em que a contribuição da entropia (ΔS) é suficientemente elevada para sobrepor a entalpia (ΔH) positiva da reação e tornar a energia livre (ΔG) negativa: ΔG = ΔH - T.ΔS. Para o processo sol-gel, a reação é exotérmica e espontânea [53].

A principal vantagem do processo *MOD* com relação ao sol-gel é que os precursores não são sensíveis às condições ambientes, principalmente umidade. Por outro lado, uma desvantagem do processo *MOD* é que, devido ao grande teor de carbono, ocorre significativa

contração de volume durante as etapas de secagem e pirólise. Como conseqüência, os filmes formados podem apresentar poros e trincas. Tal problema pode ser, em princípio, contornado reduzindo-se a quantidade de carbono no precursor, ou preparando-se soluções mais concentradas, ou, ainda, alterando-se outras variáveis, como taxa de aquecimento, temperatura de pirólise, solvente, etc. Nesta etapa, um planejamento fatorial torna-se ferramenta essencial para auxiliar na obtenção de filmes de boa qualidade.

No caso do sol-gel, é de fundamental importância a obtenção de um retículo não-cristalino, resultante da hidrólise e condensação dos precursores: o gel. Em sistemas multicomponentes, as diferentes velocidades de hidrólise dos diferentes precursores podem originar compostos heterogêneos, de forma que a fase de interesse não seja obtida. Tais compostos poderão ser processados posteriormente, de modo a se obter materiais como vidros, cerâmicas em forma de monolitos, xerogéis, entre outros [55].

A técnica de *MOD* dificilmente permitirá a obtenção de materiais não-cristalinos, uma vez que, em se partindo de uma solução verdadeira, as distâncias de difusão são muito pequenas, e o sistema rapidamente tende a atingir o equilíbrio termodinâmico, a partir do momento em que os radicais orgânicos forem volatilizados/pirolisados.

Cabe ressaltar ser a escolha do método de preparação a etapa primordial do trabalho. Não só os recursos disponíveis devem ser considerados, mas também, a aplicação que se deseja dar ao material, uma vez que cada método de preparação fornece filmes com morfologias e estruturas bem definidas e que irão influenciar nas suas propriedades elétricas, ópticas, etc.

Há, na literatura, trabalhos nos quais os autores prepararam filmes finos ferroelétricos pelo processo *MOD* e sol-gel, traçando algumas comparações entre os métodos. Tais filmes foram analisados com relação à cristalização, morfologia e propriedades.

Os filmes de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{NbTaO}_9$ e SrTiO_3 preparados por ambas as técnicas mostraram a formação de uma fase única, com orientação aleatória; no entanto, aqueles preparados por *MOD*, apresentaram-se mais porosos [56].

Hayashi e col. também obtiveram filmes de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, por *MOD* e sol-gel, respectivamente. As propriedades dielétricas obtidas pela utilização da técnica de *MOD* foram significativamente melhores. Tal fato foi atribuído ao tipo de orientação gerada nos filmes preparados por sol-gel, que não contribuiu para a polarização espontânea do sistema [57].

Merece destaque, não enquanto contraposição, mas, sim, enquanto complementaridade, o trabalho de Li e col. [58]. Esses autores fabricaram um dispositivo

contendo um filme fino de BaTiO_3 (BTO) obtido por sol-gel sobre um eletrodo de LaNiO_3 (LNO), sendo este último obtido por *MOD* sobre substrato de LaAlO_3 (LAO). Os filmes de BTO apresentam potencialidades de aplicação em memórias dinâmicas de acesso aleatório (*DRAM*), dispositivos optoeletrônicos e capacitores de filmes finos. A fabricação de eletrodos para capacitores de filmes ferroelétricos tem grande importância em memórias ferroelétricas e microsensores. Recentemente, filmes de óxidos metálicos têm substituído a platina como eletrodos. O óxido LaNiO_3 (LNO) apresenta-se como forte candidato a ser utilizado como eletrodo, devido a sua elevada condutividade.

Os filmes de BTO, preparados por sol-gel e depositados sobre o LNO (preparado por *MOD*), cresceram de forma orientada. Os resultados de espectroscopia Raman e de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as multicamadas de filmes BTO/LNO/substrato apresentaram alta cristalinidade e superfície lisa. No que diz respeito às medidas elétricas, estas revelaram não só boa histerese ferroelétrica como também boas propriedades isolantes. Comparando-se as propriedades dielétricas do dispositivo BTO/LNO/substrato com aquelas de um filme de BTO, depositado sobre um eletrodo inoxidável, constata-se que a performance do BTO, utilizando o LNO como eletrodo de fundo, foi significativamente melhor. Atribuiu-se tal resultado a uma maior uniformidade de estrutura obtida através da combinação dos processos *MOD* e sol-gel [59].

I.4.4.5 – CRESCIMENTO, APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS DA MOD

Na Figura I.4, está representada a distribuição (em porcentagem) de publicações referentes aos materiais com propriedades ferroelétricas, supercondutoras e outras preparados por *MOD*. A terceira coluna, indicativa de materiais com outras propriedades, diz respeito aos diversos materiais que apresentam propriedades piezoelétricas, magnéticas, eletro-ópticas e de óptica não-linear [55].

O aumento na porcentagem de publicações envolvendo materiais com propriedades ferroelétricas é um indicativo de que o processo *MOD* permite a obtenção de compostos com propriedades elétricas iguais, ou melhores, que aqueles preparados por outras técnicas, tais como sol-gel, *CVD*, *MOCVD*, etc.

Alguns dos materiais ferroelétricos mais investigados, preparados pelo processo *MOD*, são: $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) [43, 60-63], $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ (PLZT) [64], $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [57, 65, 66], $\text{Pb}(\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ (PZN) [67], BaTiO_3 [68, 69], $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) [70], PbTiO_3 [43, 69], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [71]. Os mesmos apresentam grande potencialidade para aplicação em diversos tipos de dispositivos, como memórias não-voláteis (*NV-RAMs*), memórias dinâmicas

de acesso aleatório (*DRAMs*), capacitores, sensores piro-ópticos e monitores eletro-ópticos, entre outros [72].

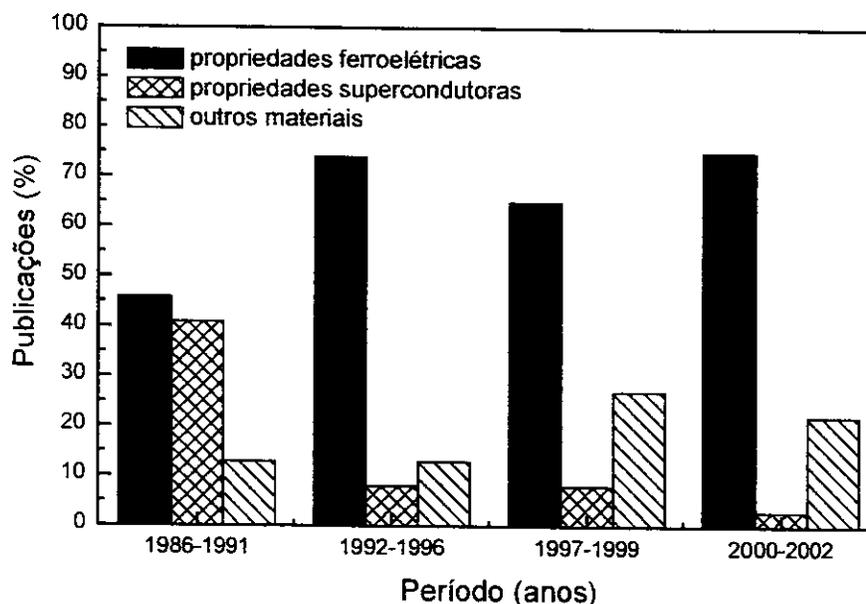


Figura I.4: Tipos de materiais (propriedades) reportados de 1986-09/2002, preparados pelo processo MOD.

O processo *MOD* tem sido aplicado também à preparação de óxidos condutores e transparentes, do tipo In_2O_3 [73], $\text{In}_{2-x}\text{SnO}_3$ (*ITO*) [74] e SnO_2 dopado com flúor e antimônio [75] e na obtenção de supercondutores do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [76] e Bi(Pb)-Ca-Sr-CuO [77]. Outros compostos preparados foram Y_2SiO_5 [78], LaNiO_3 [79], LiNbO_3 [80] La-Ba-Mn-O [81].

O número de trabalhos, na literatura, sobre filmes de compostos quaternários obtidos por *MOD* vem aumentando a cada ano; dentre eles se destaca o $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT). Esta constatação advém da facilidade em se obter sistemas multicomponentes por tal processo, devido à formação de uma solução verdadeira entre os precursores. O SBT apresenta propriedades ferroelétricas e é candidato promissor para a produção de memórias não voláteis (*NV-RAMs*). Dentre as famílias de materiais ferroelétricos, os filmes de Pb(Zr,Ti)_3 (PZT) são os mais investigados, devido à sua polarização remanescente (*Pr*), campo coercitivo moderadamente pequeno (*Ec*) e alta temperatura de Curie. Todavia, os capacitores ferroelétricos, juntamente com eletrodos de platina, sofrem fadiga e apresentam um declínio da polarização remanescente, após cerca de 10^8 ciclos.

Os filmes de SBT, preparados pela *MOD*, apresentaram boa qualidade estrutural, morfológica e suas propriedades ferroelétricas foram satisfatórias [65]. A fase perovskita do

SBT formou-se a 650° C, com uma hora de tratamento térmico e com pequena quantidade da fase pirocloro (fase deletéria para as propriedades ferroelétricas). As imagens da superfície dos filmes de SBT revelaram, em função da temperatura de cristalização, morfologia com grãos em forma de bastonetes, com diâmetro variando entre 100 e 250 nm. As propriedades de fadiga dos filmes de SBT foram avaliadas após 10^{10} ciclos de voltagem, sendo que os resultados mostraram que os filmes submetidos a ciclos com voltagem menor (3V) sofreram uma degradação na polarização [65].

Filmes finos de óxido de índio dopado com estanho (*ITO*) foram preparados por *MOD*, com composição nominal $\text{In}_{1,91}\text{Sn}_{0,09}\text{O}_3$ [74]. Tal composto é amplamente utilizado como eletrodo transparente em vários dispositivos ópto-eletrônicos, por apresentar, simultaneamente, transparência óptica na região do visível e condutividade elevadas. Os filmes de *ITO*, produzidos por *MOD*, mostraram propriedades elétricas comparáveis àquelas dos filmes produzidos por outras técnicas, contudo, com propriedades ópticas superiores. Os filmes eram uniformes e com rugosidade equivalente à do substrato (SiO_2 amorfo), quando aquecidos diretamente a 550° C, antes da cristalização.

O vanadato de bismuto, BiVO_4 , material termocrômico – o mais provável substituto para pigmentos amarelos, utilizados atualmente – por ser livre de complicações ecotoxicológicas, foi obtido na forma de filmes finos, utilizando-se o processo *MOD* [51]. A aplicação do processo permitiu, também, o controle do tamanho dos cristalitos, quando da preparação do BiVO_4 na forma de sólido policristalino, em temperaturas inferiores àquelas usualmente empregadas para a obtenção deste sólido pelos métodos de reação sólido-sólido e sol-gel não-hidrolítico [82, 83]. A aplicação do processo *MOD* em materiais desse tipo permite, com modificações mínimas nas condições experimentais, estender o método a outros materiais à base de bismuto-vanádio, com diferentes razões estequiométricas.

A obtenção de Sistemas Químicos Integrados (SQIs) é outro exemplo interessante da aplicação da técnica *MOD*. Os sistemas em questão podem ser definidos como heterogêneos, contendo multifases desenhadas e arrançadas de forma específica. Os diferentes componentes estão organizados de maneira a apresentar efeitos cooperativos (sinergismo), sendo suas propriedades determinadas pelas interações entre os diferentes componentes constituintes, de modo que o sistema, como um todo, possa apresentar uma estrutura específica e/ou executar uma determinada função. Filmes de CeO_2 , preparados por *MOD*, vêm sendo utilizados em Sistemas Químicos Integrados [84-86]. O CeO_2 tem recebido grande atenção, por suas propriedades isolantes. Fukuda e col. depositaram filmes de CeO_2 sobre substrato de Si (100), por *MOD* [85]. Os filmes foram tratados termicamente, em atmosfera de O_2 , em temperaturas entre 600° e 800° C. A espessura do filme de CeO_2 foi de

31,8 nm e do filme interfacial de SiO_2 , de 5,2 nm. A espessura do filme de SiO_2 mostrou-se proporcional à temperatura de cristalização em atmosfera de oxigênio. Tal comportamento foi atribuído ao fato de que, durante a cristalização, os átomos de oxigênio difundem-se pela camada do filme de CeO_2 , para o substrato de Si, produzindo a estrutura $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. A constante dielétrica do CeO_2 , obtida por medidas de capacitância-voltagem, foi igual a 15, o que torna este material interessante substituto do SiO_2 em transistor por efeito de campo.

Galembeck e Alves apresentaram, também, empregando *MOD*, interessante exemplo de fabricação de um SQI, polimerizando pirrol sobre a superfície de filmes de CeO_2 [86]. Os filmes de CeO_2 foram depositados sobre substrato de vidro e apresentaram-se com morfologia semicontínua, dependente das variáveis de preparação. Os resultados de espectroscopia Raman com resolução espacial mostraram partículas de óxido recobertas por uma camada contínua de polímero. A proposição do mecanismo para a formação do polímero sobre a superfície do óxido considerou a reação redox entre o pirrol e os íons Ce^{4+} , com formação de íons Ce^{3+} . As medidas de condutividade dos filmes de CeO_2 /polipirrol/substrato variaram de $1,9$ a $3,0 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$, enquanto obteve-se o valor de $1,21 \times 10^{-10} \text{ S m}^{-1}$ para o substrato recoberto apenas por CeO_2 . Esse sistema apresenta propriedades fotoeletroquímicas, antevendo-se a possibilidade de sua aplicação em catálise ambiental.

A *MOD* revela-se, ainda, como uma técnica extremamente promissora, devido à sua facilidade de adaptação a vários tipos de processos de fabricação de dispositivos: *patterning*, por aplicação de feixe de íons [87, 88]; litografia com feixe de laser [89]; fotolitografia [90], entre outras.

No caso do *patterning*, tem-se como hipótese que o impacto dos íons ou elétrons induz a quebra nas ligações dos metalorgânicos, tornando-os insolúveis no solvente usado para sua deposição, e que o *patterning* com o feixe de laser decompõe o precursor em regiões localizadas. O mecanismo exato de decomposição para esses processos não está, ainda, totalmente elucidado.

Alguns autores têm mostrado a possibilidade de obtenção de fibras de materiais ferroelétricos e supercondutores a partir de precursores do tipo carboxilatos metálicos, utilizados juntamente com alcóxidos [91-93].

Na Figura I.5, são apresentados os resultados de levantamento recente sobre trabalhos que utilizaram a técnica de *MOD* na preparação de filmes finos [55].

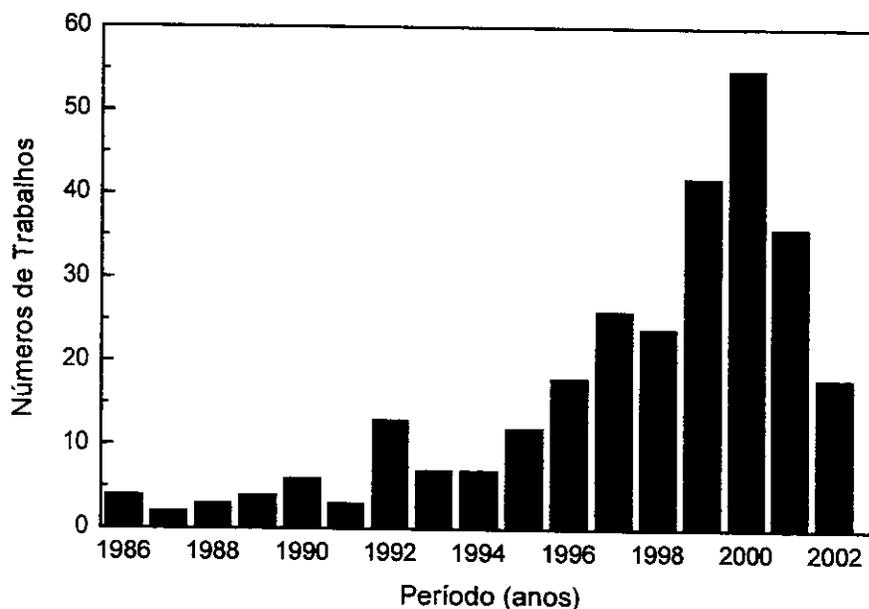


Figura I.5: Número de trabalhos envolvendo a preparação de filmes finos por *MOD*. Fonte: Chemical Abstract 1986-1998; Web of Science e Chemical Abstracts 1999-2000 e Web of Science de 2001 até 09/2002.

Nota-se um aumento significativo de trabalhos publicados especialmente a partir de 1995. Entre 1986 e 2000, o número de trabalhos aumentou cerca de 14 vezes. Quando comparados com o processo sol-gel, os números revelam que este é ainda bem mais utilizado na preparação de filmes finos de óxidos.

Ressalte-se que foram apresentados exemplos nos quais a aplicação da *MOD* levou a melhores resultados quer em termos de homogeneidade de composição, quer em termos de propriedades. Certamente isso não será verdadeiro para todo e qualquer sistema que se pretenda investigar e fabricar filmes finos. Acredita-se que, devido às várias vantagens oferecidas pela *MOD*, principalmente no que se refere ao maior controle das propriedades estruturais e morfológicas (o que permite que as propriedades de interesse sejam melhores moduladas), o número de trabalhos e aplicações tenderá a crescer.

A evolução da aplicação da técnica *MOD* terá cada vez mais êxito, na medida em que materiais possam ser incrementados pela criação de rotas de preparação simples e economicamente viáveis. Poderá a mesma vir a se tornar uma metodologia alternativa para os casos em que as técnicas concorrentes mostraram-se ineficientes, desde que,

conjuntamente, tenha-se um importante desenvolvimento de novos e adequados precursores.

A *MOD* tem sido utilizada com resultados satisfatórios para a obtenção de diversos tipos de materiais, na forma de filmes finos, com estequiometria controlada. Tais filmes podem ser depositados por diferentes técnicas (*dip coating*, *spin coating*, etc.). Modulando-se o tratamento térmico, tipo de precursor e outras variáveis de processo, pode-se chegar à estrutura desejada.

Os dois principais fatores que contribuem para o êxito do processo *MOD* são: i) estabilidade dos precursores às condições ambientes. Não se faz necessária a manipulação em atmosfera inerte, nem a utilização de sistemas a vácuo, no manuseio e deposição dos precursores; ii) não é necessário controle rigoroso das condições de reação, permitindo a obtenção de sistemas multicomponentes. O primeiro item se constitui na principal vantagem da *MOD* sobre a *CVD*, sendo que esta última apresenta dificuldades quando se têm diferentes volatilidades dos distintos precursores. Na *MOD*, o controle reacional, via de regra, não constitui empecilho, como no caso do processo sol-gel, no qual a ausência de controle reacional pode gerar compostos cujas estruturas e propriedades não são reprodutíveis. Além disso, existem, ainda, muitos sistemas de interesse científico e tecnológico, aos quais a técnica *MOD* não foi cogitada, abrindo-se, assim, vasto campo para a pesquisa básica e aplicada.

I.5 – ÓXIDOS TRANSPARENTES E CONDUTORES (TCOs)

Os óxidos transparentes e condutores (*TCOs*) constituem uma classe de materiais que apresentam, simultaneamente, transparência na região do visível e condutividade elevadas. Os materiais com tais propriedades podem ser utilizados como eletrodos transparentes em diversos tipos de dispositivos [94-98]. Os *TCOs* apresentam, ainda, elevada reflectividade na região do espectro infravermelho, o que viabiliza a sua utilização como refletores de calor [94-98].

O primeiro trabalho na literatura sobre filmes de óxidos condutores e transparentes, mais precisamente sobre CdO, foi publicado em 1907, por Badeker [95]. A partir dessa data descobriram-se muitos outros compostos com as mesmas propriedades, tais como ZnO e ZnO dopado com alumínio, SnO₂ e SnO₂ dopado com flúor, In₂O₃, GaInO_x entre muitos outros. Desde 1960, no entanto, o *TCO* mais utilizado em dispositivos optoeletrônicos, tem sido o *ITO* (óxido de índio dopado com estanho). Atualmente, o *ITO* é o material que fornece a melhor performance em termos de condutividade, em torno de $33 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ e

transparência óptica, variando de 85 a 90%, na região de 400 a 1100 nm. Em geral, para se obter essas características a espessura dos filmes devem ser menores do que 150 nm [95].

Os métodos de preparação do *ITO*, bem como os substratos em que são depositados, dependem das aplicações que serão dadas aos filmes. Por exemplo, o *ITO* utilizado em monitores de tela plana e em células solares é produzido em escala industrial em sistemas de *magnetron-sputtering*. O *reactive-sputtering*, com alvos metálicos de In-Sn e em atmosfera de oxigênio, é também bastante empregado industrialmente. Todavia, devido a problemas de contaminação do alvo de *sputtering*, esse método vem sendo substituído por *dc-sputtering* com alvos cerâmicos de óxido de índio e estanho, em atmosfera de oxigênio e argônio. Os substratos mais utilizados são vidros borosilicatos, soda-lima, sílica e PET (poli(etileno tereftalato) [95, 98].

Existe uma grande demanda de *ITO*, como eletrodo transparente, principalmente na indústria de células fotovoltaicas, na de monitores de tela plana e na de dispositivos eletrocromáticos [94, 99]. O investimento na indústria de monitores de tela plana em 2000 foi de U\$ 15 bilhões e, para 2005, está previsto em U\$ 27 bilhões. A indústria fotovoltaica teve um crescimento de 25% nos últimos anos e uma manufatura de 200 MW/ano, sendo prevista uma manufatura de 700 MW, para 2005 [94, 100]. A indústria de janelas eletrocromáticas prevê, para 2005, a utilização de $7,6 \times 10^9$ m² de *ITO* [99]. Considerando-se essas estatísticas, é esperado que o consumo dos elementos que constituem os dispositivos seja cada vez maior. Todavia, existe uma limitação no que se refere à disponibilidade de um dos elementos que constituem o *ITO*. O índio é um elemento relativamente escasso na crosta terrestre, as reservas-base conhecidas de índio estão estimadas somente em 5700 toneladas e a demanda em 2000 foi de 220 toneladas [101]. Diante deste cenário, uma nova geração sustentável de óxidos condutores e transparentes vem sendo desenvolvida, Tabela I.3 [98].

Tabela I.3: Métodos de preparação e valores de condutividade de óxidos condutores e transparentes.

Materiais	Método de Preparação	Condutividade/ 10^4 S m^{-1}
Ag	Deposição por banho químico	6250
SnO ₂ :F	<i>Spray pyrolysis</i>	50
TiN	<i>CVD</i>	500
ZnO:In	<i>Spray pyrolysis</i>	12
ZnO:Al	<i>Sputtering</i>	67
ZnO:B	<i>CVD</i>	50
ZnO:Ga	<i>Sputtering</i>	83
ZnO:F	<i>CVD</i>	25
Cd ₂ SnO ₄	<i>Sputtering</i>	77
Zn ₂ SnO ₄	<i>Sputtering</i>	0,59
ZnSnO ₃	<i>Sputtering</i>	0,25

As investigações nessa área têm o desafio não apenas de encontrar elementos que substituam o índio, mas também que os compostos tenham condutividade e transparência óptica igual ou superior à do *ITO*. Neste sentido, o desenvolvimento e a aplicação de novos métodos de preparação que sejam economicamente viáveis devem ser considerados.

I.6 – ÓXIDOS SEMICONDUTORES TERNÁRIOS DO TIPO *WIDE BAND GAP*

I.6.1 – ESTANATO DE CÁDMIO – Cd₂SnO₄

O Cd₂SnO₄ é um semicondutor de banda larga (*wide band gap*) do tipo *n*, com os valores das energias da banda proibida variando entre 2,01 e 3,7 eV [102, 103]. Dependendo das condições de preparação, o Cd₂SnO₄ pode apresentar duas estruturas possíveis, a ortorrômbica (G.E. Pbam) ou a espinélio cúbica inversa (G.E. Fd3m). No entanto, a forma ortorrômbica é a mais estável termodinamicamente. Tal estrutura foi sintetizada primeiramente por Smith, em 1960 [104]. Nesse tipo de estrutura, os átomos de estanho estão localizados em sítios octaédricos regulares, formando cadeias paralelas ao eixo *c*, Figura I.6 (A). O cádmio também forma uma cadeia paralela ao eixo *c*, todavia, seu sítio octaédrico é consideravelmente distorcido, podendo apresentar coordenação 6 ou 7, no entanto, a formação de uma sétima ligação é pouco provável, sugerindo uma coordenação seis distorcida, Figura I.6 (B) [105].

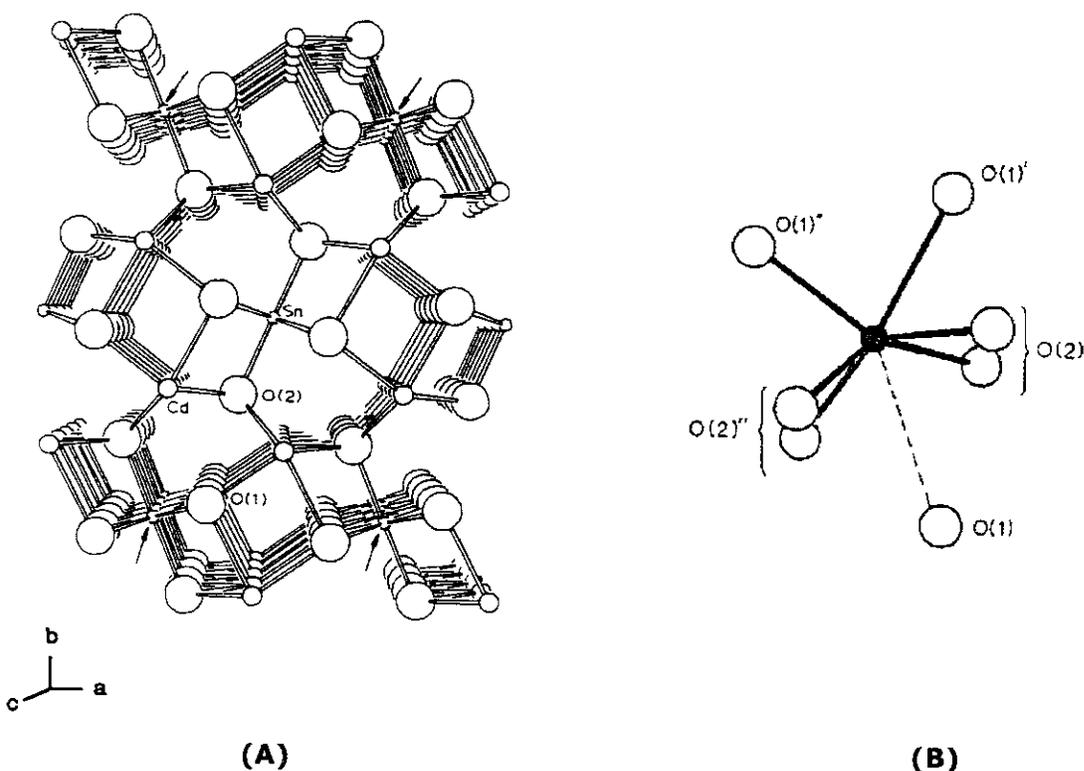


Figura I.6: (A) Vista em perspectiva da estrutura ortorrômbica do Cd_2SnO_4 . As setas indicam os cantos da cela unitária sobre o plano (001). (B) Coordenação dos átomos de oxigênio ao redor do sítio de cádmio (esfera preta) [105].

Posteriormente, em 1972, Nozik preparou filmes amorfos de Cd_2SnO_4 por *sputtering*, sendo que um dos filmes apresentou-se cristalino. A estrutura foi tentativamente identificada como espinélio cúbica [106].

Os compostos que apresentam estrutura espinélio cúbica, com fórmula geral AB_2O_4 , são isomórficos ao mineral espinélio, MgAl_2O_4 . Nesta estrutura, existem 56 íons em uma cela unitária (2Mg^{2+} , 4Al^{3+} e 32O^{2-}), como pode ser observado na Figura I.7. Os íons Mg^{2+} estão em sítios tetraédricos e os íons Al^{3+} em sítios octaédricos [107]. Para o Cd_2SnO_4 , os íons Cd^{2+} , em princípio, estariam em sítios octaédricos e os íons Sn^{4+} estariam localizados em sítios tetraédricos. Cardile e Stapinski, no entanto, investigaram a estrutura cúbica do Cd_2SnO_4 por espectroscopia Mössbauer e sugeriram uma distribuição inversa dos cátions: metade dos íons Cd^{2+} estariam em sítios tetraédricos enquanto a outra metade, juntamente com todos os íons Sn^{4+} , estariam em sítios octaédricos [108-110]. Essa estrutura é conhecida como espinélio cúbica inversa, uma versão ligeiramente modificada da estrutura espinélio.

Os filmes amorfos preparados por Nozik apresentaram condutividades maiores que $13 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ e energia da banda proibida de 2,85 eV. Tais resultados levaram Nozik a sugerir as potencialidades do Cd_2SnO_4 como eletrodo transparente [106]. A partir desse trabalho pioneiro, as investigações foram conduzidas no sentido de obter o Cd_2SnO_4 com condutividades cada vez maiores. Haacke e col., por exemplo, chegaram a condutividades maiores que $67 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ em filmes de Cd_2SnO_4 policristalinos preparados por *rf sputtering* [111]. Countts e col. obtiveram condutividade de $77 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ em filmes com rugosidade de 5,7 nm. Segundo os autores, para algumas aplicações como, por exemplo, monitores de tela plana, é necessário atacar os filmes formando pequenas trilhas, o que foi possível utilizando HCl e HF [112].

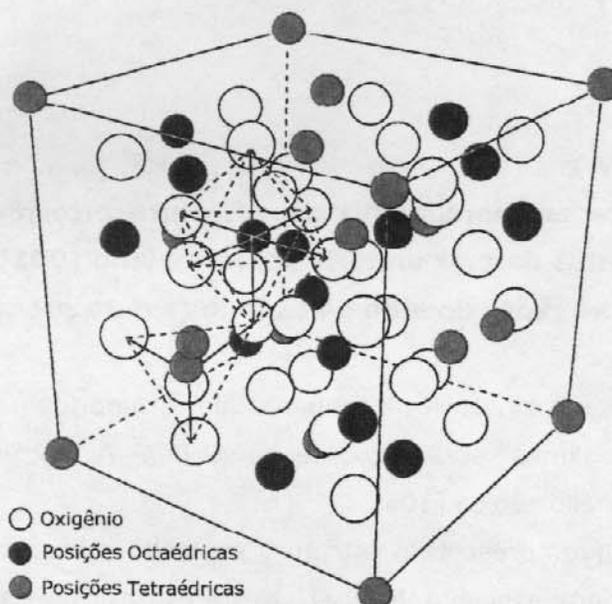


Figura I.7: Representação de uma célula unitária espínlio cúbica com fórmula geral AB_2O_4 .

Recentemente, Wu e col. prepararam filmes somente com a fase espínlio cúbica inversa com condutividades maiores que $83 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$, energia da banda proibida maior do que 3,7 eV e transmissividade de aproximadamente 85%, na região do visível [103]. Deste modo, os resultados encontrados para o Cd_2SnO_4 o tornaram, dentro da nova geração de óxidos condutores e transparentes (TCOs), o mais investigado devido a sua elevada condutividade [112]. Tais resultados viabilizaram a aplicação desse material como eletrodo

transparente em células solares juntamente com SnS e CdTe, como absorvedores de luz e no sensoriamento de gases como etanol, acetileno e gás liquefeito de petróleo (GLP) [7, 11 e 113].

No que se refere aos métodos de preparação, o Cd_2SnO_4 ortorrômbico na forma de sólido policristalino tem sido obtido por reação sólido-sólido em temperaturas acima de 1050°C [105, 114-116] e pelo método sol-gel [117]. O sólido policristalino com a fase espinélio cúbica inversa é obtido em condições especiais como, por exemplo, a partir do aquecimento do sólido policristalino ortorrômbico em temperaturas e pressões elevadas ou pelo método de coprecipitação em baixas temperaturas [105, 116 e 118]. Por outro lado, apesar da fase espinélio cúbica inversa ser metaestável para o sólido policristalino, os filmes preparados por *sputtering* [109-125], *spray pyrolysis* [126] e *dip coating* [108, 127-130], depositados sobre diversos substratos, como: vidro borossilicato de bário, quartzo e silício são invariavelmente cúbicos. Outra característica interessante desse material: a elevada condutividade está relacionada com a estrutura cúbica [110].

I.6.2 – COMPOSTOS PIROCLOROS DE FÓRMULA GERAL $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$

Os compostos com fórmula geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, sendo A e B metais, representam uma família de fase isoestrutural ao mineral pirocloro $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6\text{F}/\text{OH}$ [131]. Tais compostos permitem uma grande variedade de substituições químicas nas posições A, B e O, desde que a neutralidade das cargas seja satisfeita.

A fórmula geral dos óxidos com estrutura tipo pirocloro pode ser melhor representada por $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, sendo assim, formada por 4 tipos de átomos cristalograficamente não-equivalentes, cristalizando-se no sistema cúbico de face centrada, G. E. $\text{Fd}3\text{m}$, com 8 moléculas por cela unitária ($Z = 8$) [132]. A estrutura caracteriza-se por uma rede tridimensional B_2O_6 , construída a partir de infinitas cadeias de octaedros BO_6 , ligados pelos vértices, formando cavidades hexagonais, como mostra a Figura I.8.

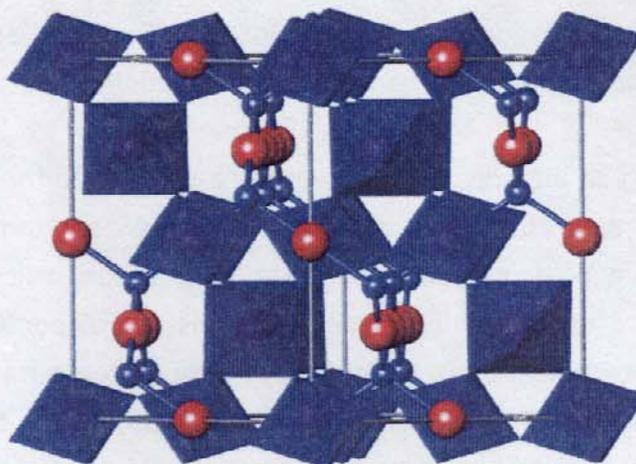
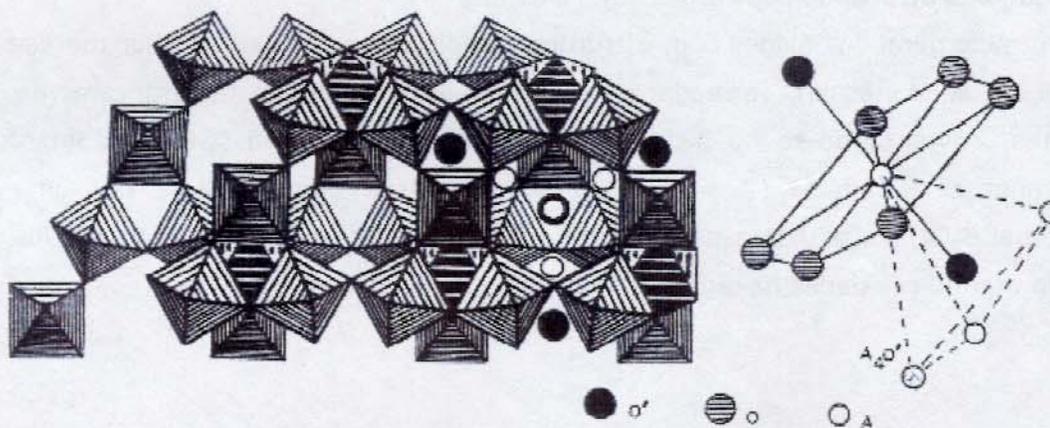


Figura I.8: Representação esquemática dos octaedros BO_6 com o átomo A (Cd^{2+}), esferas vermelhas, no centro do hexágono.

O átomo A está no centro do hexágono coordenado por 6 átomos de oxigênio, O, pertencentes ao octaedro BO_6 e 2 átomos O' , em posição normal ao plano do hexágono, formando um tetraedro A_4O' , que constitui uma segunda rede [132]. A unidade de coordenação do átomo A é, portanto, uma bipirâmide hexagonal (AO_6O_2'). A representação tridimensional da estrutura pirocloro, juntamente com a posição dos átomos e a bipirâmide hexagonal, está ilustrada na Figura I.9 [133].



(A)

(B)

Figura I.9: Representação tridimensional da estrutura pirocloro. (A) posições dos átomos; (B) bipirâmide hexagonal [ref. 132].

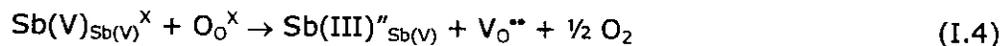
A rede formada pelos octaedros BO_6 é essencial para a coesão do cristal. Tal fato resulta de cálculos teóricos das constantes de força das ligações BO_6 (1,3 a 1,5 N cm^{-1}), A-O e A-O' (0,12 a 0,35 N cm^{-1}). Por conseguinte, a ocorrência de defeitos será predominante nas posições $\text{A}_4\text{O}'$ [133-135].

1.6.2.1 – SISTEMA $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

O $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ cristaliza-se com a estrutura cúbica tipo pirocloro. A literatura descreve a obtenção desse material por vários métodos: reação sólido-sólido [132], troca iônica entre o ácido antimônico e íons cádmios [136, 137] e coprecipitação química [138]. A formação de filmes foi feita de modo indireto por deposição de vapor químico (CVD). Primeiramente, obteve-se o $\text{Cd}_6\text{Sb}_6\text{O}_{10}$ a 1200°C e, posteriormente, o CdO foi sublimado formando o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ [139].

O $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ apresenta condutividade eletrônica do tipo n e uma pronunciada sensibilidade a gases [139, 140]. Tais propriedades são consequência da existência de defeitos estruturais. Li e Zhang investigaram o efeito de diferentes atmosferas de tratamento térmico sobre a condutividade eletrônica do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Observaram-se que a condutividade aumentou quando a atmosfera passou de oxidante (oxigênio) para redutora (CO_2/CO), para uma mesma temperatura [141]. O aumento da condutividade em atmosfera redutora foi associado com a redução do Sb^{5+} a Sb^{3+} . Para manter o princípio da eletroneutralidade, tal redução foi acompanhada pela formação de vacâncias de oxigênio, o que resultou em condução do tipo n .

O $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ com vacâncias de oxigênio pode ser melhor representado pela fórmula $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. A formação desses defeitos segue a reação abaixo [138]:



Na equação (I.4), a representação $\text{Sb(III)}''_{\text{Sb(V)}}$, significa que parte do Sb^{5+} foi trocado por Sb^{3+} . Esse processo é acompanhado pela saída de oxigênio do retículo para manter o princípio da eletroneutralidade. As vacâncias de oxigênio, V_O'' , à temperatura ambiente, podem facilmente recapturar elétrons, formando um defeito cristalino neutro $\text{V}_\text{O}^{\times}$. Aumentando-se a temperatura, ocorre a seguinte reação de ionização:



Os elétrons representados nas equações (I.5) e (I.6) podem passar para a banda de condução e, como consequência, aumentarão a condutividade do material. Deste modo, o material mostrará propriedade de semicondutor do tipo *n*.

Biao-Rong alterou a concentração de íons Sb^{3+} no $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$, utilizando-se atmosferas redutoras ou oxidantes [139]. Em atmosfera redutora, a proporção foi de $1\text{Sb}^{3+}:5\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. Esse composto pode ser representado como $\text{Cd}_{10}\text{Sb}^{(\text{III})}\text{Sb}_9^{(\text{V})}\text{O}_{34}$.

Nos trabalhos supracitados, verificaram-se que a condutividade do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ é sensível às variações da atmosfera ambiente, o que viabiliza a sua utilização como sensor. Nesta linha de pesquisa, Hitch e Honeybourne observaram variações de condutividade do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ na presença de vapores orgânicos como etanol, acetato de etila, limoneno, pineno e tolueno [142]. Os autores compararam as variações de condutividade do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ com um sensor de SnO_2 . Este último é um dos sensores mais utilizados nesta área, todavia, a sua maior limitação é a baixa seletividade, respondendo às várias impurezas presentes na atmosfera, inclusive vapor de água. O $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ apresentou grandes variações de condutividade para acetato de etila e tolueno, sendo insensível às variações de umidade, portanto, uma vantagem deste material em relação ao SnO_2 . Verificou-se, ainda, que o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ apresentou resposta a terpenos opticamente ativos. A resposta à forma (S) do limoneno foi maior do que para a forma (R). No caso do pineno, a forma β forneceu respostas maiores. Tal resultado permitiu um meio alternativo para distinguir isômeros ópticos uma vez que, normalmente, é empregada luz polarizada para esta finalidade.

Ainda com relação à utilização do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ como sensor, Liu e col. investigaram as variações de condutividade na presença de gases como: acetileno (C_2H_2), acetona, trimetilamina (TMA), gás liquefeito de petróleo (GLP), hidrogênio e CO. O sensor apresentou seletividade aos gases citados, entretanto, para o acetileno, foi observado o maior valor [138]. É interessante notar que muitos desses gases são liberados a partir de alimentos em estado de decomposição.

O desempenho do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ como sensor pode ser alterado quando parte dos íons cádmio são trocados por outros elementos. Liu e col. realizaram a dopagem do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ com íons prata [143]. Neste caso, o composto formado foi o $(\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. Quando foi adicionada uma quantidade de até 5% em mol de íons prata, a sensibilidade a etanol aumentou 5 vezes com relação ao sensor de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$.

Yanagawa e col. verificaram o efeito da adição de Y^{3+} sobre a transmissão óptica e condutividade elétrica do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [144]. Os espectros absorção mostraram que o $\text{Cd}_{1,98}\text{Y}_{0,02}\text{Sb}_2\text{O}_7$ era transparente na região do visível e infravermelho próximo. O valor da banda proibida calculado foi de 3,5 eV. As condutividades elétricas foram de 26 S m^{-1} e 33 S

m^{-1} para as amostras $\text{Cd}_{1,998}\text{Y}_{0,002}\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_{1,98}\text{Y}_{0,02}\text{Sb}_2\text{O}_7$, respectivamente e, $0,67 \text{ S m}^{-1}$ para a amostra $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a 300 K. Os resultados do trabalho de Yanagawa e col. mostraram que o $\text{Cd}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{Sb}_2\text{O}_7$ é um candidato promissor como óxido condutor e transparente.

I.6.2.2 – SISTEMA $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

O $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ conhecido como pironiobato de cádmio, por apresentar estrutura tipo pirocloro, é um importante material ferroelétrico [135, 145]. A ferroeletricidade, bem como as propriedades dielétricas desse material foram investigadas primeiramente na década de 50 [146-149]. Desde essa época até os dias atuais, a literatura relata os diversos aspectos concernentes a tal propriedade. A razão é que o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ocupa um papel de destaque, pois existem mais de 300 composições com estrutura pirocloro, sendo que o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ são os únicos materiais dessa família que apresentam propriedades ferroelétricas até então conhecidas [150]. Outro aspecto interessante, que motiva as pesquisas nesta área, é o fato de que os materiais $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ são isoestruturais, sendo que os íons Ta^{5+} e Nb^{5+} , têm aproximadamente o mesmo tamanho, contudo, o $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ não apresenta ferroeletricidade [151, 152].

Dentro deste contexto, será apresentada uma revisão sobre as principais características do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Todavia, antes de iniciarmos, serão feitas algumas considerações sobre os materiais ferroelétricos.

Existem 32 classes de cristais, 11 delas possuem centro de simetria e, portanto, não podem ser polarizadas [135]. Entre as 21 classes não-centro-simétricas, 20 delas apresentam polarizabilidade elétrica quando sujeitas a uma tensão e são chamadas piezoelétricas; uma das classes não é centro-simétrica (cúbica 432). Tal classe apresenta outros elementos de simetria que se combinam para excluir o caráter piezoelétrico. Entre as 20 classes piezoelétricas, dez possui um único eixo de polarização. Em cristais não-condutores, uma mudança da polarização pode acarretar uma mudança na temperatura: cristais piroelétricos. Se a polarização de um cristal piroelétrico pode ser revertida, quando um campo elétrico é aplicado, o cristal é chamado de ferroelétrico. A polarização reversível é, portanto, a condição necessária para a ferroeletricidade.

A polarização de um material ferroelétrico tem um comportamento não-linear com o campo elétrico aplicado. O comportamento P - E é caracterizado por um *loop* de histerese e a sua observação é a maior evidência da ferroeletricidade. O *loop* de histerese tem sua origem em um rearranjo de domínios, sob a influência de um campo elétrico aplicado. Geralmente, tais domínios estão aleatoriamente distribuídos, fornecendo uma polarização total igual a

zero. Quando um campo elétrico é aplicado, o material sofre polarização espontânea e os domínios se orientam. Neste caso, os centros de carga positiva se separam dos centros negativos, o que equivale a um dipolo permanente. Os cátions do material se dirigem ao eletrodo negativo e os ânions ao eletrodo positivo, levando a um pequeno deslocamento dos íons dentro da cela unitária, o que resulta em uma orientação em um determinado eixo. Neste caso, o material sofre uma transição de fase paraelétrica → ferroelétrica.

Os materiais ferroelétricos são de grande importância científica e tecnológica, pois apresentam um grande número de aplicações em diversos tipos de dispositivos, como memórias não voláteis (*NV-RAMs*), memórias dinâmicas de acesso aleatório (*DRAMs*), capacitores, entre outras.

Retornando ao sistema $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, Shirane e Pepinski prepararam o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pelo método de reação sólido-sólido e determinaram a constante dielétrica à temperatura ambiente [148]. O valor encontrado foi 310, chegando a um valor máximo de 1200 a 185 K. Os autores observaram um pequeno aumento da constante dielétrica a 85 K e 4 K e sugeriram que, nestas temperaturas, poderia estar ocorrendo outras transições de fase. Abaixo da temperatura de Curie (185 K), o *loop* de histerese mostrava-se bem definido.

Em 1955, Jona e col. prepararam um monocristal de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e investigaram qual era a estrutura do monocristal abaixo da temperatura de Curie (182 K). Entretanto, sem uma afirmação categórica, sugeriram que a estrutura poderia ser tetragonal [149].

Após esse período inicial, surgiram muitos trabalhos na literatura nos quais os autores substituíram o íon Cd^{2+} por diversos cátions com tamanhos menores, como Fe, Co e Ni. Tais substituições visavam averiguar o efeito sobre a estrutura e, conseqüentemente, sobre as propriedades ferroelétricas [153].

Sleight e Bierlein descobriram que o $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ apresentava uma transição de fase em aproximadamente 200 K, ou seja, em uma temperatura próxima à temperatura na qual o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ tornava-se ferroelétrico [151]. Todavia, o $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ não apresentava ferroeletricidade abaixo da temperatura de transição. A questão de fundo nesse trabalho era descobrir a razão deste comportamento. Os autores sugeriram que tal fato poderia estar associado à natureza da ligação química Nb-O e Ta-O. A ligação Nb-O é mais covalente que a ligação Ta-O. Por conseguinte, as diferenças entre os dois compostos foram atribuídas ao caráter iônico das ligações. A rede TaO_3 apresenta um caráter iônico maior, resistindo à mudança estrutural.

Posteriormente, foi descoberto que o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ apresentava sete transições de fases: $T_1 = 200$ K; $T_2 = 196$ K; $T_3 = 188$ K; e $T_4 = 83$ K; $T_5 = 80$ K; $T_6 = 44$ K; e $T_7 = 19$ K [154]. Até aquele momento (1982) era conhecido que o material apresentava ferroeletricidade

quando T_c (temperatura de Curie) = T_3 . Todas as outras transições observadas tornaram $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ um material interessante para o estudo de dinâmica de retículo. Somolensky e col. mostraram, por meio de espectroscopia Raman, que as transições de fases nas temperaturas mencionadas eram transições de fase estruturais que levavam a uma diminuição na simetria do cristal [154].

No final da década 80 e início da década de 90, um grupo de pesquisa russo investigou exaustivamente o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, principalmente no sentido de descobrir quais as propriedades associadas com as demais temperaturas de transição [150, 155-162]. Nesses trabalhos, os autores verificaram sucessivas transições ferroelétricas/ferroelásticas. Em temperaturas abaixo de 205 K, o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ tornava-se ferroelástico, abaixo de 196 K o material também era ferroelétrico [162].

Os estudos realizados para o sistema $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ permitiram conhecer o seu comportamento a baixas temperaturas. Tal material apresenta um comportamento bastante distinto do sistema $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, ainda não totalmente elucidado. Adicionalmente, as propriedades ópticas e elétricas do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ à temperatura ambiente foram pouco investigadas. É conhecido que a sua absorção ocorre em 380 nm, e o valor da banda proibida é de aproximadamente 3,3 eV, para o monocristal [163]. A literatura não relata, até o presente momento, a obtenção de filmes deste material e, tampouco, suas potencialidades como óxido condutor e transparente.

Outro aspecto interessante deste material foi o elevado valor da constante dielétrica (310) determinada à temperatura ambiente por Shirane e Pepinski, em um trabalho publicado em 1953 [148]. Atualmente, óxidos semicondutores com valores elevados de constante dielétrica são sistemas potencialmente promissores para substituir o SiO_2 como camada isolante para o eletrodo porta, em transistores por efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*MOSFET*) [164]. Um transistor é um dispositivo que controla o fluxo de corrente elétrica em resposta a uma voltagem aplicada [165]. O princípio do transistor por efeito de campo foi primeiramente proposto por Lilienfeld e Heil nos anos 30, do século XX [166]. Em 1960, Kahng e Atalla propuseram e fabricaram o primeiro transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*MOSFET*), utilizando-se o silício termicamente oxidado como óxido isolante. Esse dispositivo apresenta vários acrônimos que incluem o *MISFET* (transistor por efeito de campo metal-isolante-semicondutor), o *MOST* (transistor metal-óxido-semicondutor), entre outros [166].

Na Figura I.10, está representada a estrutura física típica de um transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor.

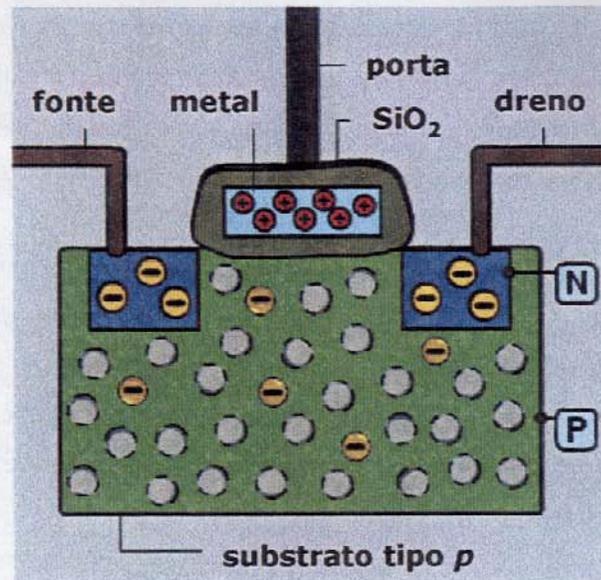


Figura I.10: Representação da estrutura de um transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor [167].

Este dispositivo é formado por duas regiões dopadas de forma a apresentar condutividade eletrônica do tipo n (portadores de carga negativos, elétrons) ou do tipo p (portadores de carga positivos, buracos), estas regiões são chamadas de eletrodos fonte e dreno (em inglês *source* e *drain*, respectivamente). Tais eletrodos são dispostos sobre um substrato do mesmo material, contudo, dopado de modo a apresentar portadores de carga com sinais opostos aos eletrodos fonte e dreno. Uma camada de material isolante é depositada sobre os eletrodos fonte e dreno e um terceiro eletrodo metálico, chamado porta (em inglês *gate*) é depositado sobre a camada isolante [166, 168-170]. Os *MOSFETs* são formados por vários tipos de semicondutores, tais como Ge, Si, e GaAs e os isolantes são SiN_4 , Al_2O_3 , Y_2O_3 e Gd_2O_3 . No entanto, o SiO_2 é o mais utilizado devido à sua estabilidade química e térmica, elevada constante dielétrica e baixa densidade de estados eletrônicos e cargas fixas na interface Si/SiO_2 [166, 171]. Recentemente, têm sido desenvolvidos transistores à base de materiais poliméricos [172-173]. Nestes dispositivos, polímeros dopados funcionam como eletrodos fonte, dreno e porta e polímeros convencionais como a camada isolante.

Na Figura I.10, os eletrodos fonte e dreno são formados por silício tipo n (portadores negativos), o substrato por silício tipo p (portadores positivos), a camada isolante formada por SiO_2 e o eletrodo porta formado por um metal (normalmente platina ou alumínio ou ainda, silício com grandes quantidades de dopantes).

Considerando-se a estrutura representada na Figura I.10, quando é aplicada uma voltagem positiva ao eletrodo porta, ou seja, polarizando positivamente o metal, ocorre a formação de uma camada de inversão na interface entre o SiO_2 e o silício tipo p , uma vez que os elétrons do substrato são atraídos pelo campo aplicado, como consequência, um canal é induzido, o que permite que um fluxo de elétrons seja conduzido da fonte para o dreno, gerando uma corrente. Dependendo da voltagem aplicada ao eletrodo porta e da espécie de portador (carga positiva ou negativa), uma corrente de saturação (I_s) elevada ou baixa pode ser detectada, como mostra a Figura I.11. Nesta Figura, nota-se duas regiões: i) linear, na qual a corrente detectada no eletrodo dreno aumenta linearmente com a voltagem aplicada e ii) saturada, na qual a corrente chega a um valor constante. Caso os portadores sejam negativos, a corrente de saturação para um potencial positivo será maior do que a corrente para um potencial negativo [166, 169, 172].

O *MOSFET* é um dos dispositivos mais importantes em circuitos integrados digitais produzidos em grande escala. Tais circuitos são utilizados em microprocessadores, memórias e telefones celulares [166, 169]. O elevado crescimento destes mercados levou a indústria microeletrônica buscar por uma maior funcionalidade e performance dos circuitos integrados, com custos cada vez menores [13]. Tais características estão sendo alcançadas por meio da redução das dimensões dos transistores, assim, um número cada vez maior destes dispositivos pode ser integrado em um *wafer* de silício. A redução dos transistores foi possível devido à diminuição do canal condutor entre os eletrodos fonte e dreno e também, devido à diminuição na espessura da camada isolante de SiO_2 , possibilitando a fabricação de transistores com tamanhos inferiores a $1 \mu\text{m}$ [13]. Todavia, a fabricação de dispositivos com tamanhos ainda menores está limitada à resolução das técnicas de litografia óptica. A diminuição da espessura da camada dielétrica seria uma saída para obter uma corrente de saturação elevada, no entanto, espessuras menores do que 10 \AA , para o SiO_2 , gera uma elevada corrente de dissipação, que é deletéria para o funcionamento dos transistores [164].

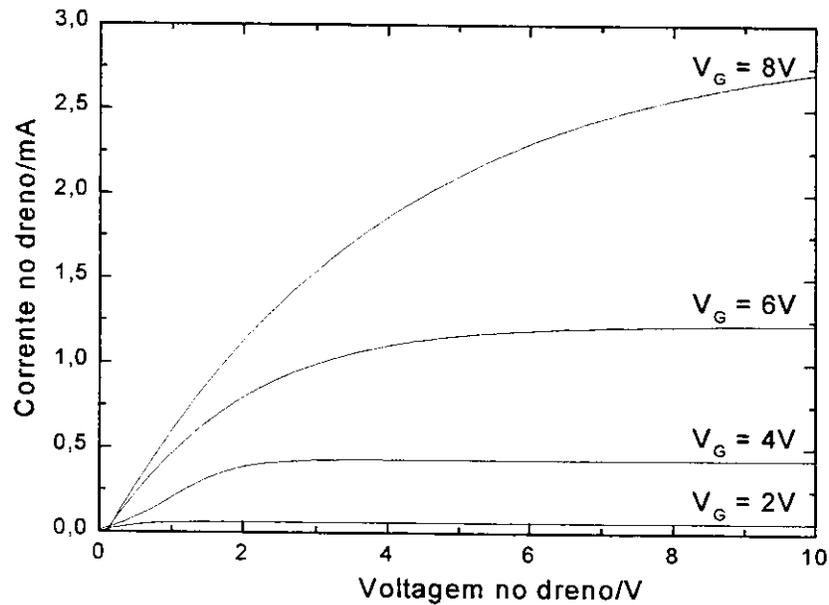


Figura I.11: Curva corrente-voltagem característica de um MOSFET para várias voltagens aplicadas ao eletrodo porta [adaptado da ref. 172].

A equação que representa a relação corrente-voltagem em um transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor é representada por [13]:

$$I_D = \frac{W}{L} \mu C_{inv} \left(V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad (I.7)$$

na equação (I.7), W é a largura do canal do transistor; L é o comprimento do canal; μ é a mobilidade dos portadores de carga, considerada constante; C_{inv} é a capacitância do SiO_2 , quando o canal está no regime de inversão; V_G e V_D são as voltagens aplicadas aos eletrodos porta e dreno, respectivamente, e finalmente, V_T (do inglês *threshold*) é a voltagem mínima necessária para formar a camada de inversão entre o substrato e o SiO_2 . Esta equação prevê que, para uma determinada voltagem aplicada ao eletrodo porta, a corrente no dreno aumenta linearmente até saturar em um valor máximo, quando $V_D = V_G - V_T$, neste caso, a equação que representa a corrente de saturação é dada por:

$$I_{D,sat} = \frac{W}{L} \mu C_{inv} \frac{V_G - V_T^2}{2} \quad (I.8)$$

Em uma aproximação simplificada, uma maior corrente de saturação pode ser obtida, diminuindo-se o comprimento do canal (L) ou aumentando-se a capacitância do material isolante entre o eletrodo porta e o substrato (C). A capacitância do material isolante é representada pela equação:

$$C_{tot} = \frac{K_{tot}\epsilon_0 A}{L} \quad (I.9)$$

Nesta equação, K é a constante dielétrica do isolante, também chamada de permissividade relativa; ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$); A é a área do capacitor e L a espessura do material isolante [13, 164].

Frente ao exposto, o elevado valor da constante dielétrica obtida por Shirane e Pepinski, para o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, sugere que tal composto apresenta potencialidades para, eventualmente, substituir o SiO_2 como material isolante em transistores por efeito de campo metal óxido-semicondutor. Neste contexto, filmes deste material foram depositados sobre silício tipo p e medidas de capacitância-voltagem foram realizadas para determinar o valor da constante dielétrica do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ em um sistema integrado.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Esta Tese está inserida dentro da linha de pesquisa do Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES – que vem se dedicando aos diferentes aspectos da Química do Estado Sólido dentro da perspectiva de síntese, caracterização e propriedades. No que se refere à temática deste trabalho, já foram desenvolvidos no LQES filmes finos de Bi_2O_3 , BiVO_4 , CuO e CeO_2 suportados em substratos de vidro a partir da decomposição de precursores metalorgânicos derivados de ácidos carboxílicos e acetilacetatos [16].

O objetivo desta Tese de Doutorado foi a obtenção de filmes finos de óxidos ternários de banda larga (*wide band gap*) de Cd_2SnO_4 , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, utilizando-se o processo de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (*MOD*). O desenvolvimento do trabalho foi dividido em cinco partes:

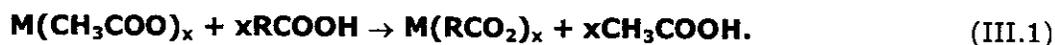
- i) síntese e caracterização dos precursores metalorgânicos de cádmio, estanho, nióbio e antimônio;
- ii) preparação e caracterização dos óxidos Cd_2SnO_4 , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ na forma de sólido policristalino, pelo método *MOD*;
- iii) obtenção e caracterização dos filmes de Cd_2SnO_4 , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre vidro borossilicato e quartzo, pela técnica de *dip coating*;
- iv) avaliação das propriedades ópticas e elétricas dos filmes de Cd_2SnO_4 , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ para serem utilizados como óxidos condutores e transparentes (*TCOs*);
- v) determinação da constante dielétrica do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ por meio de medidas de capacitância-voltagem.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – SÍNTESE DO 2-ETILHEXANOATO DE ANTIMÔNIO (III) E 2-ETILHEXANOATO DE CÁDMIO (II)

Os precursores metalorgânicos de antimônio e cádmio foram sintetizados de acordo com informações técnicas fornecidas pela Strem Chemicals (USA). As sínteses foram realizadas a partir de uma reação de metátese entre um acetato metálico e um ácido carboxílico:

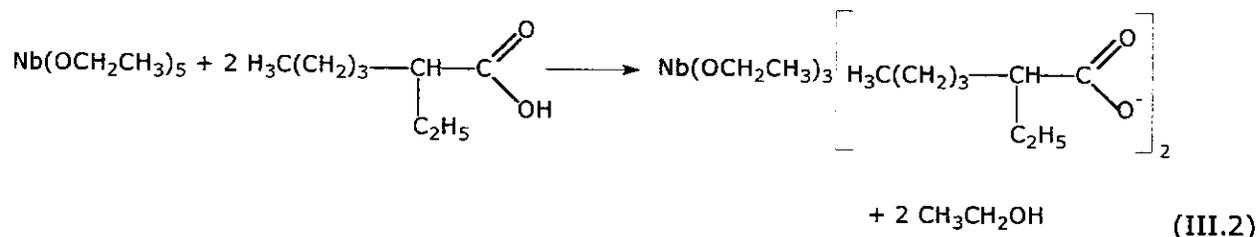


Sob atmosfera inerte (argônio), foram adicionados, em um tubo Schlenck, 7,7031g (0,025 moles) de acetato de antimônio (III) (Strem Chemicals) e 10,8157 g (0,075 moles) de ácido 2-etilhexanóico (Strem Chemicals). A mistura reacional, sob agitação, foi aquecida a 90°C sob vácuo durante 3 horas. O ácido acético formado durante a reação foi removido a vácuo. Formaram-se 13,8 g (97% de rendimento) de um líquido oleoso amarelo claro [2-etilhexanoato de antimônio (III)].

O mesmo procedimento foi utilizado na síntese do 2-etilhexanoato de cádmio (II). Neste caso, o acetato de cádmio (Reagen) foi recristalizado previamente em etanol a quente e, posteriormente, seco sob vácuo. Em um tubo Schlenck foram adicionados 6,6222 g (0,025 moles) de acetato de cádmio (II) e 7,2105 g (0,050 moles) de ácido 2-etilhexanóico. Os reagentes, sob agitação, foram aquecidos a 90°C sob vácuo durante 5 horas. Formaram-se 9,7 g (98% de rendimento) de um líquido viscoso amarelo.

III.2 – SÍNTESE DO TRI-ETÓXIDO-DI-(2-ETILHEXANOATO) DE NIÓBIO (V)

O precursor de nióbio foi sintetizado pela adaptação do método descrito por Vest e Singaram que consiste na reação de metátese entre um alcóxido metálico e um ácido carboxílico [48, 174]:



Utilizou-se etanol anidro como solvente nessa reação. Para o processo de secagem do solvente, adicionaram-se 30 g de CaO, tratado termicamente a 900°C por 2h, a 100 mL de álcool. Essa mistura permaneceu sob refluxo durante 24 h. Em seguida, realizou-se destilação fracionada e o etanol foi coletado em um balão volumétrico contendo peneira molecular e vedado [175].

Sob atmosfera inerte (argônio), foram adicionados, em um balão de 50 mL, 6,0 mL (0,025 moles) de etóxido de nióbio (V) (Strem Chemicals), 7,9 mL (0,050 moles) de ácido 2-etilhexanóico (Strem Chemicals) e 1,5 mL (0,025 moles) de etanol anidro. A mistura reacional permaneceu sob refluxo em atmosfera inerte durante 5 horas, após este período, o etanol foi destilado sob vácuo. Formaram-se 12,6 g (98% de rendimento) de um líquido oleoso amarelo-claro [tri-(etóxido)-di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V)].

O precursor de estanho, 2-etilhexanoato de Sn (II), foi adquirido comercialmente (Strem Chemicals).

III.3 – NOMENCLATURA DOS PRECURSORES METALORGÂNICOS

Foi adotada a seguinte nomenclatura para os precursores metalorgânicos e reagentes de partida: ácido 2-etilhexanóico = H(hex); 2-etilhexanoato de cádmio (II) = Cd(hex)₂; 2-etilhexanoato de estanho (II) = Sn(hex)₂; 2-etilhexanoato de antimônio (III) = Sb(hex)₃; tri(etóxido)di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V) = Nb(OEt)₃(hex)₂.

III.4 – SOLUÇÕES DOS PRECURSORES

Foram preparadas duas soluções dos precursores de cádmio e estanho em 50 mL de xileno, previamente destilado, com diferentes concentrações: 0,39 mol dm⁻³ de Cd(hex)₂ e 0,20 mol dm⁻³ de Sn(hex)₂ e 0,25 mol dm⁻³ Cd(hex)₂ e 0,14 mol dm⁻³ de Sn(hex)₂. A concentração dos precursores de cádmio e antimônio em 25 mL de xileno foi de 0,40 mol dm⁻³ de Cd(hex)₂ e Sb(hex)₃, respectivamente. A concentração dos precursores de cádmio e nióbio na solução de xileno foi de 0,23 mol dm⁻³ de Cd(hex)₂ e 0,24 mol dm⁻³ de Nb(OEt)₃(hex)₂.

III.5 – OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS POLICRISTALINOS

As soluções foram transferidas para cadinhos de platina e o solvente evaporado a 150°C, em seguida, o resíduo foi tratado termicamente em diferentes temperaturas em forno tipo mufla (EDGCON 5P), com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de ar (estático). As condições de tratamento térmico estão listadas na Tabela III.1.

Tabela III.1: Condições de tratamento térmico para a obtenção dos óxidos policristalinos.

Solução	Temperatura/°C	Tempo/horas
0,25 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e 0,14 mol dm ⁻³ de Sn(hex) ₂	600, 750, 900 e 1000	4
0,40 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e 0,40 mol dm ⁻³ de Sb(hex) ₃	500, 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100	4
0,23 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e 0,24 mol dm ⁻³ de Nb(OEt) ₃ (hex) ₂	500, 600, 700, 800	4

III.6 – OBTENÇÃO DOS FILMES

As soluções foram depositadas pela técnica de *dip coating* (Construmaq Equip.), utilizando um equipamento Dip Coat Construmaq (São Carlos-SP), Figura III.1.

As soluções foram depositadas sobre ambos os lados dos substratos e, posteriormente, removidas de um dos lados com papel umedecido em acetona. Os filmes de

Cd_2SnO_4 e $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ foram preparados empregando-se planejamentos fatoriais 2^4 , com quatro variáveis em dois níveis cada, perfazendo um total de 16 ensaios para cada composto [176].

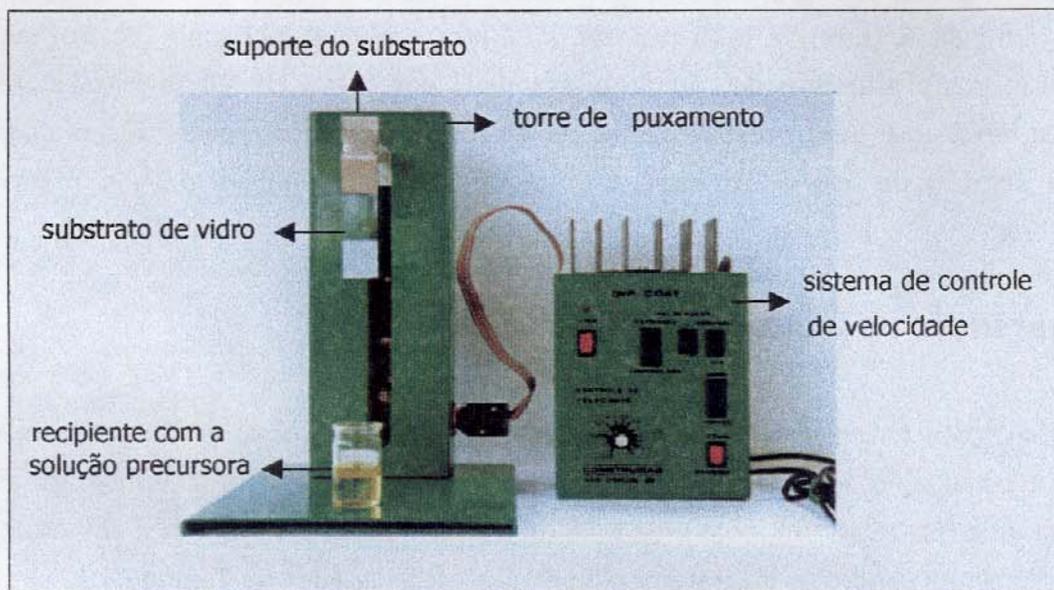


Figura III.1: Equipamento Dip Coat utilizado na preparação dos filmes.

Na Tabela III.2, estão agrupadas as variáveis empregadas na preparação dos filmes de Cd_2SnO_4 bem como seus respectivos níveis.

Tabela III.2: Variáveis utilizadas na preparação dos filmes de Cd_2SnO_4 .

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Taxa de aquecimento dos filmes/ $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	5	10
Temperatura de pirólise dos filmes/ $^{\circ}\text{C}$	400	430
Velocidade de puxamento do substrato/ cm min^{-1}	2	5
Concentração das soluções/ mol dm^{-3}	0,25 $\text{Cd}(\text{hex})_2$ 0,14 $\text{Sn}(\text{hex})_2$	0,39 $\text{Cd}(\text{hex})_2$ 0,20 $\text{Sn}(\text{hex})_2$

O número total de ensaios está listado na Tabela III.3. Essa Tabela é chamada de matriz de planejamento e os sinais (-) e (+) representam os níveis em que as variáveis se encontram [176].

Foram realizadas dez deposições da solução dos precursores do Cd_2SnO_4 sobre substrato de vidro borossilicato de sódio, sendo que cada deposição era seguida de uma

etapa de pirólise durante 15 min. Os filmes foram cristalizados a 600°C/11h e 620°C/5h, respectivamente, em um forno tubular (EDG Equip. mod. EDGCON 5P).

Tabela III.3: Matriz de planejamento fatorial 2⁴ para a preparação de filmes de Cd₂SnO₄.

Ensaio	Taxa de aquecimento	Temperatura de pirólise	Velocidade de puxamento	Concentração das soluções
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Nas Tabelas III.4 e III.5, encontram-se, respectivamente, as variáveis empregadas na preparação dos filmes de Cd₂Sb₂O₇ e o número total de ensaios realizados.

Tabela III.4: Variáveis utilizadas na preparação dos filmes Cd₂Sb₂O₇.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Substrato	Vidro	Quartzo fundido
Velocidade de puxamento do substrato/ cm min ⁻¹	3	5
Taxa de aquecimento dos filmes/ °C min ⁻¹	10	600
Número de deposições	10	15

Tabela III.5: Matriz de planejamento fatorial 2^4 para a preparação de filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Ensaio	Substrato	Velocidade de puxamento	Taxa de aquecimento	Número de deposições
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

A concentração da solução dos precursores em xileno foi $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Sb}(\text{hex})_3$. A temperatura de pirólise foi de 450°C por 15 minutos e a de cristalização de 600°C por 2h.

Os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ foram preparados a partir das variáveis:

- i) concentração da solução dos precursores em xileno: $0,23 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$;
- ii) substrato: quartzo fundido (Heraeus);
- iii) velocidade de puxamento do substrato: 1 cm min^{-1} ;
- iv) taxa de aquecimento dos filmes: 1°C min^{-1} ;
- v) temperatura e tempo de pirólise: 400°C por 15 min;
- vi) número de deposições: 10;
- vii) temperatura e tempo de cristalização: $500, 550, 600, 650, 700, 750$ e 800°C , por 2h.

Para as medidas de capacitância-voltagem e de elipsometria, os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ foram depositados sobre substrato de silício tipo p termicamente oxidado. As demais variáveis foram:

- i) concentração da solução dos precursores em xileno: $0,23 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,24 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$;
- ii) velocidade de puxamento do substrato: 1 cm min^{-1} , respectivamente
- iii) taxa de aquecimento dos filmes: 1°C min^{-1} ;
- iv) temperatura e tempo de pirólise: 400°C por 15 min;
- v) número de deposições: 2, 4 e 10;
- vi) temperatura e tempo de cristalização 800°C , por 2 h.

III.7 – LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos de vidro borossilicato e quartzo fundido foram lavados com detergente comum, em seguida, lavados com detergente neutro Extran 10% a quente por 2 horas e, finalmente, submetidos ao tratamento com uma solução de HNO_3 $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ sob aquecimento por 3 horas. Os substratos foram armazenados em HNO_3 $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ e, antes de serem utilizados, lavados com água destilada e acetona e secos com ar quente, respectivamente [177].

Neste trabalho, utilizou-se lâmina de silício (monocristal) com condutividade eletrônica tipo p , dopadas com boro, orientadas na direção Si (100) e com resistividade variando de 1 a $2 \Omega \text{ cm}$. As lâminas foram limpas pelo método RCA [178]. Tal método consiste em lavar as lâminas com as soluções $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) e $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) aquecidas a 70°C , respectivamente. Finalmente, as lâminas foram lavadas com HF concentrado, para remover a camada de SiO_2 formada pela exposição ao ar, secas com nitrogênio e armazenadas a vácuo. Cada etapa foi ultrasonicamente agitada e precedida com a lavagem com água deionizada. O aquecimento e o peróxido de hidrogênio foram utilizados para remover resíduos orgânicos da superfície das lâminas, o HCl e o NH_4OH , para complexar qualquer resíduo inorgânico. As lâminas limpas foram oxidadas termicamente a 800°C na presença de oxigênio durante 30 minutos, para obter uma espessura de SiO_2 de aproximadamente 10 nm. A solução dos precursores de cádmio e nióbio foram depositadas sobre as lâminas de silício tipo p termicamente oxidadas.

III.8 – MÉTODOS FÍSICOS DE CARACTERIZAÇÃO

III.8.1 – ANÁLISE QUÍMICA

A análise elementar (CHN) foi realizada em um equipamento Perkin Elmer mod. 2400.

III.8.2 – ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros infravermelhos com transformada de Fourier foram obtidos em um aparelho Bomem MB-Series com resolução de 4 cm^{-1} , modo transmissão, na região de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, com 16 acumulações e utilizando-se janelas de CsI.

III.8.3 – TERMOGRAVIMETRIA

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento TA Instruments 500 mod. TGA 2050. Utilizou-se uma massa de aproximadamente 10 mg dos precursores metalorgânicos e das soluções dos precursores, porta-amostra de platina, fluxo de ar sintético de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

As medidas de *TG-MS* foram feitas em um equip. Netzch STA 409 acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolar. Uma massa de aproximadamente 10 mg do precursor de estanho, em porta-amostra de alumina, foi transportada até o espectrômetro de massas por meio de fluxo de He $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. A balança do equipamento foi mantida sob fluxo de nitrogênio de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

III.8.4 – ESPECTROSCOPIA RAMAN COM RESOLUÇÃO ESPACIAL

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de $1,5\text{ }\mu\text{m}$, laser de He-Ne ($632,8\text{ nm}$), potência de 8 mW. A faixa espectral analisada foi de $100\text{ a }2000\text{ cm}^{-1}$, com acumulações espectrais variando de 1 a 30. Utilizaram-se amostras na forma de filmes e sólidos policristalinos.

III.8.5 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis-NIR

Os espectros de absorção na região de ultravioleta-visível-infravermelho próximo foram obtidos em um equipamento Varian UV-Vis-NIR Spectrophotometer Cary 5G, na região de 190 a 2500 nm em modo transmissão. As medidas foram realizadas colocando-se as lâminas de vidro ou de quartzo com o filme diretamente na direção do feixe de luz.

III.8.6 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se o difratômetro Carl Zeiss URD-6 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), gerada a 30 kV, corrente de 20 mA e com filtro de níquel. O tempo de acumulação foi de 3 s e 200 s a cada passo de $0,1^\circ$ (2θ), respectivamente. Também foram realizadas medidas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura de 1° min^{-1} (2θ). Em ambos os equipamentos, as calibrações do ângulo de varredura foram feitas com silício policristalino.

III.8.7 – TESTES DE ADESÃO

Utilizou-se quatro procedimentos qualitativos para a análise da adesão dos filmes [21]:

- i) teste com lenço de papel: fricciona-se um lenço de papel tipo Kleenex sobre a superfície do filme e observa se o material é removido;
- ii) teste com fita adesiva: um pedaço de fita adesiva tipo Scotch é colocada sobre a superfície do vidro e puxada e verifica se o material é removido;
- iii) teste com ponta de latão: desliza-se uma ponta de latão sobre a superfície do filme e observa-se, por meio de microscopia óptica, se o filme é removido;
- iv) teste com ultra-som: o filme é colocado em banho ultra-sônico e observa se ocorre seu desprendimento.

III.8.8 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias dos filmes foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo Jeol, JSM-6340F. As amostras foram dispostas em fita de carbono sobre porta-amostras de latão, com uma camada de carbono e/ou ouro superficial

depositadas por um equipamento Bal-Tec MED 020. As imagens foram obtidas em modo normal (elétrons secundários, *SEI*). Alguns filmes foram fraturados e dispostos em porta-amostras chanfrados, para observação da seção de corte transversal. A composição dos filmes foi determinada por espectrometria de dispersão de raios-X em um equipamento Noran (mod. Series II), com microsonda Tracor Northen e acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Jeol, mod. JSM T-300.

III.8.9 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

As imagens de microscopia de força atômica (*AFM*) foram obtidas em um equipamento Topometrix SPM, Scanner Probe Microscope mod. Discovery, em modo de não-contato. Utilizou-se uma sonda com a ponta de $7\ \mu\text{m}$, com velocidade de varredura de $5\ \mu\text{m s}^{-1}$. Os filmes foram suportados sobre os porta-amostras com fita adesiva. O tratamento das imagens foi realizado por um programa de rotina (Image Pro Plus 3.0).

III.8.10 – MEDIDAS DE ESPESSURA

As medidas de espessura para os filmes foram realizadas utilizando um equipamento Alpha Step 200 (Tencor Instruments).

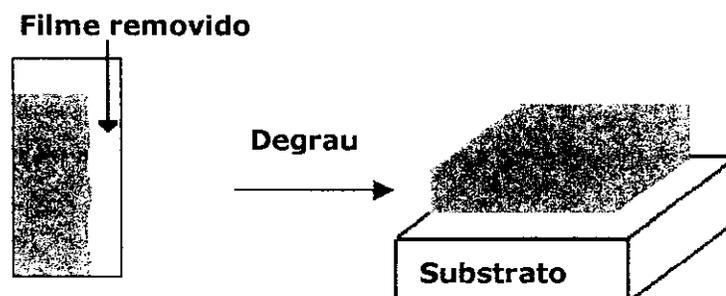


Figura III.2: Degrau utilizado para as medidas de espessura por perfilometria.

A medida consiste em tocar e varrer a amostra com uma ponta metálica. Os degraus sobre a superfície dos filmes, para a medida de espessura, foram feitos do seguinte modo: i) recobrendo-se uma região transversal das amostras com verniz, em seguida, colocando-as sobre uma chapa de aquecimento a 50°C , para a secagem do mesmo. Após esta etapa, os filmes de Cd_2SnO_4 foram submersos em ácido clorídrico concentrado por dez segundos, e os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ em ácido fluorídrico. Finalmente, o verniz foi removido com

acetona, deixando intacto o filme que havia sido recoberto, como mostra o esquema representado na Figura III.2.

III.8.11 – MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

As medidas de resistência elétrica foram realizadas em três regiões distintas dos filmes através de um dispositivo constituído por dez micro-agulhas (Contact Products Inc.), como está representado na Figura III.3.

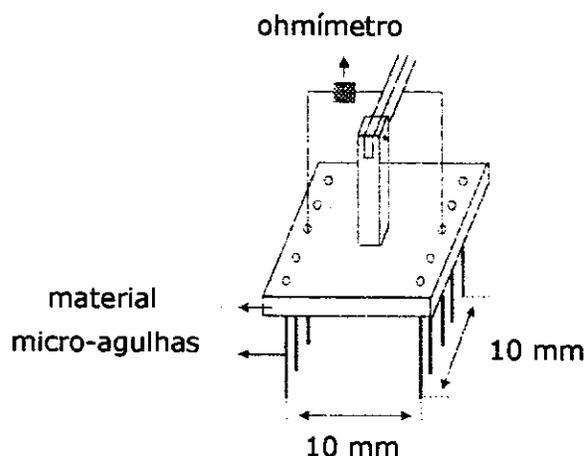


Figura III.3: Esquema do dispositivo usado para as medidas de resistência elétrica nos filmes [179].

Cinco das dez agulhas estão alinhadas em 10 mm de cada lado, distantes também 10 mm uma fileira da outra. As agulhas são revestidas com ouro para evitar oxidação e facilitar o contato elétrico, e possuem micro-molas internas que possibilitam boa eficiência de contato mesmo para superfícies irregulares. A leitura da resistência elétrica (R) foi feita em um multímetro (Keythley Mod. 171), à temperatura ambiente [180].

III.8.12 – MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA-VOLTAGEM

Estas medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Eugene A. Irene (Universidade da Carolina do Norte, Chapel Hill).

Os capacitores MOS (metal-óxido-semicondutor) foram preparados depositando-se alumínio sobre os filmes de $Cd_2Nb_2O_7$ suportados sobre silício tipo p . O eletrodo de alumínio foi depositado sobre as amostras por evaporação a vácuo, utilizando-se uma máscara para formar um contato circular com área de $4,9 \times 10^{-8} \text{ m}^2$. As medidas de capacitância-voltagem

foram realizadas em um equipamento EG & G Princeton Appl. Res. 410, com frequência de 1 MHz.

III.8.13 – MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA

Estas medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Eugene A. Irene (Universidade da Carolina do Norte, Chapel Hill).

Esta técnica foi utilizada para determinar o índice de refração e a espessura dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre silício, bem como para a determinação da espessura da camada de SiO_2 formada na região interfacial entre o substrato de silício e o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. As medidas foram realizadas em um elipsômetro espectroscópico com analisador rotatório de 250 a 850 nm e ângulo de incidência de 70° .

O elipsômetro com analisador rotatório utilizado neste trabalho está representado na Figura III.4.

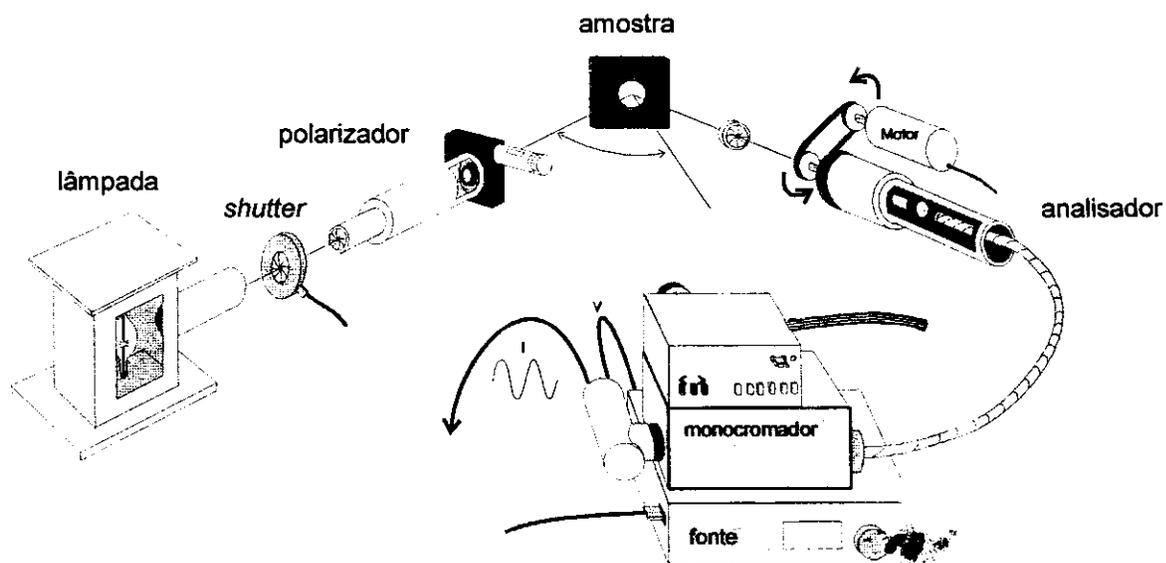


Figura III. 4: Representação esquemática de um elipsômetro com analisador rotatório [180].

Conforme o esquema, o elipsômetro consiste de uma fonte de luz com um monocromador, um polarizador fixo, um analisador rotatório e um detetor. A luz linearmente polarizada incide sobre a amostra e reflete em um estado de polarização elíptico. Em seguida, atravessa o analisador e emerge como um feixe com intensidade variável periodicamente e, finalmente, é detectada em função do tempo, em uma célula fotomultiplicadora. A parte mecânica consiste de dois braços ópticos que podem ser girados

ao longo do plano de incidência da luz. Isso permite uma variação do ângulo de incidência de 45 a 90°. A fonte de luz, uma lâmpada de xenônio posicionada no braço esquerdo do elipsômetro, é colimada por uma lente antes de atingir o polarizador. Um *shutter* elétrico é responsável pela subtração do sinal luminoso externo. O polarizador e o analisador consistem de dois prismas de calcita mecanicamente acoplados. O analisador é girado em uma frequência ω por meio de um motor. O primeiro elemento do esquema de detecção é uma fibra óptica com limite de detecção de 210 a 2200 nm e que leva o sinal luminoso ao monocromador sem a interferência de sinal externo. Uma célula fotomultiplicadora, montada diretamente no monocromador, é utilizada para detectar a luz na saída do monocromador [180].

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES METALORGÂNICOS DE CÁDMIO, ESTANHO, NIÓBIO E ANTIMÔNIO

IV.1.1 – ANÁLISE QUÍMICA E ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Como mencionado anteriormente (seção I.4.4.1), os precursores adequados para o processo *MOD* devem apresentar algumas características, como alto teor de metal, alta solubilidade em solventes orgânicos, facilidade de obtenção, estabilidade e compatibilidade química entre os precursores e, ainda, decompor-se diretamente sem evaporar, fundir ou deixar resíduos de carbono e gerar produtos de decomposição que não sejam tóxicos [43, 48 e 55]. Os precursores mais empregados nesse método são derivados do ácido 2-etilhexanóico ou do ácido neodecanóico. Deste modo, as sínteses dos novos precursores de Cd, Nb e Sb procuraram satisfazer os requisitos mencionados. No caso do precursor de nióbio, a substituição de dois grupos etóxidos foi suficiente para manter o compromisso entre o elevado teor de metal e a elevada solubilidade em solventes orgânicos.

A caracterização dos precursores utilizados nesta Tese teve como objetivo determinar os fatores mais relevantes para a obtenção de filmes por *MOD*, como a solubilidade, o teor de metal, de carbono, a formação do ânion carboxilato e o comportamento térmico. Na Tabela IV.1, são apresentados os resultados das análises químicas realizadas para os precursores sintetizados, bem como os valores teóricos esperados. As porcentagens dos metais foram determinadas por gravimetria.

Tabela IV.1: Análise química dos precursores metalorgânicos.

Precusores	Teor Calculado/%				Teor Experimental/%			
	metal	C	H	O	metal	C	H	O
Cd(hex) ₂	28,00	48,19	7,58	16,05	29,0	46,9	7,3	16,8
Sb(hex) ₃	22,09	52,27	8,23	17,41	21,4	49,0	7,7	21,9
Nb(OEt) ₃ (hex) ₂	18,06	51,35	8,82	21,77	16,8	45,0	7,0	31,2

O principal critério para a escolha de um solvente foi a solubilidade e a compatibilidade dos precursores em tal solvente. Os precursores metalorgânicos mostraram-se solúveis em solventes de baixa polaridade como o hexano, xileno e tolueno. A princípio, qualquer um desses solventes poderia ser utilizado, todavia, foi selecionado o xileno devido à excelente molhabilidade dos substratos.

Na Figura IV.1, são mostrados os espectros infravermelhos para ácido 2-etilhexanóico e seus derivados. Na Tabela IV.2, estão listados os números de onda (cm^{-1}), as intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros infravermelhos.

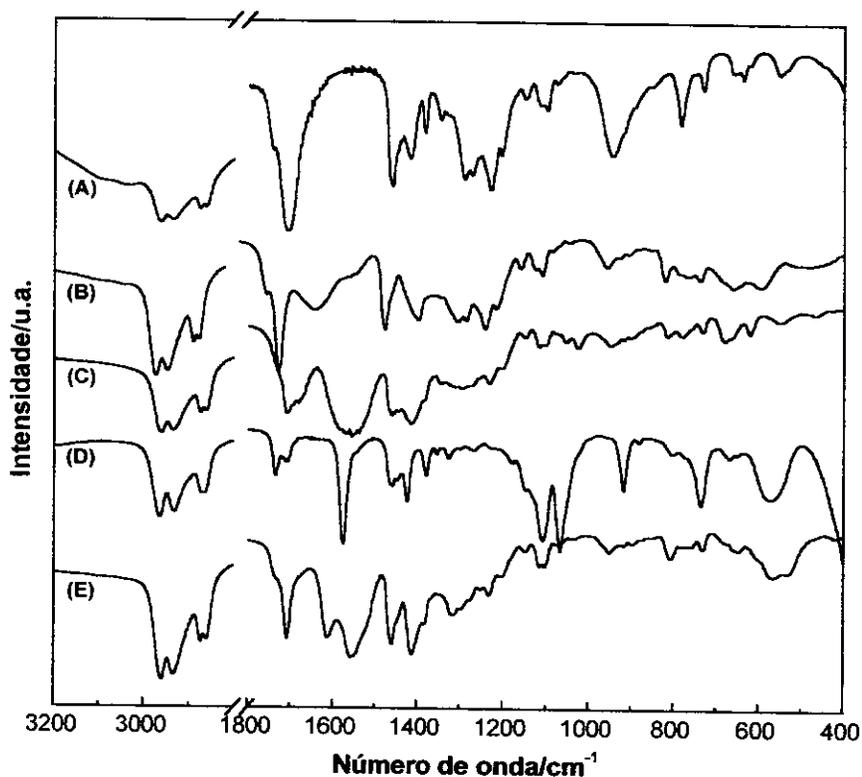


Figura IV.1: Espectros infravermelhos: (A) H(hex); (B) Sb(hex)₃; (C) Cd(hex)₂; (D) Nb(OEt)₃(hex)₂ e (E) Sn(hex)₂.

Tabela IV.2: Números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros infravermelhos para o ácido 2-etilhexanóico e seus derivados.

	Número de onda/ cm^{-1}					Atribuição-tentativa
	H(hex)	Sb(hex) ₃	Cd(hex) ₂	Nb(OEt) ₃ (hex) ₂	Sn(hex) ₂	
3300-2500 (mF)	–	–	–	–	–	ν (O-H)
2966 (mF)	2960 (mF)	2960 (mF)	2964 (mF)	2962 (mF)		ν_{ass} (CH ₃)
2929 (mF)	2930 (mF)	2933 (mF)	2930 (mF)	2931 (mF)		ν_{ass} (CH ₂)
2871 (F)	2871 (F)	2873 (F)	2870 (F)	2874 (F)		ν_s (CH ₃)
2857 (F)	2856 (F)	2860 (F)	2863 (F)	2859 (F)		ν_s (CH ₂)
–	–	–	1735 (m)	–		
1705 (mF)	1705 (mF)	1706 (F)	1708 (m)	1707 (F)		ν_{ass} (OH) dímero
–	1623 (m)	1683 (f)	1577 (mF)	1610 (F)		ν_{ass} (COO ⁻)
	1527 (o)	1562 (mF)	1558 (o)	1553 (mF)		ν_s (COO ⁻)
1462 (F)	1462 (F)	1462 (m)	1458 (m)	1458 (F)		δ_s (CH ₂), δ_{ass} (CH ₃)
1414 (m)	1388 (F)	1414 (F)	1423 (F)	1414 (F)		δ (O-H)
943 (F)	946 (f)	948 (f)	918 (m)	–		δ (O-H)
	461 (f)	543 (f)	573 (F)	569 (m)		ν (MO)

Intensidade: mF = muito forte, F = forte, m = média, fraca = f, ombro = o.

ν = estiramento, δ = deformação, s = simétrico, ass = assimétrico.

As absorções fortes observadas na região espectral de 1650-1550 cm^{-1} correspondem aos estiramentos assimétricos dos ânions carboxilatos e as absorções fracas, em aproximadamente 1400 cm^{-1} , aos estiramentos simétricos destes ânions [181-183]. Tais absorções são identificadas nos espectros em: Sb(hex)₃ (ν_{ass} (COO⁻) = 1623 cm^{-1} e ν_s (COO⁻) = 1527 cm^{-1}); Cd(hex)₂ (ν_{ass} (COO⁻) = 1683 cm^{-1} e ν_s (COO⁻) = 1562 cm^{-1}) e Nb(OEt)₃(hex)₂ (ν_{ass} (COO⁻) = 1577 cm^{-1} e ν_s (COO⁻) = 1558 cm^{-1}) e Sn(hex)₂ (ν_{ass} (COO⁻) = 1610 cm^{-1} e ν_s (COO⁻) = 1553 cm^{-1}). Nota-se, ainda, que tanto o ácido 2-etilhexanóico como os seus derivados mostram bandas, em aproximadamente 1706 cm^{-1} , referentes às carbonilas. Tal resultado indica a presença de carbonilas não coordenadas.

IV.1.2 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS PRECURSORES

Uma etapa fundamental na obtenção de filmes pelo processo *MOD* é o conhecimento do comportamento térmico dos precursores metalorgânicos e de suas soluções. Em muitos materiais preparados pelo processo *MOD*, observou-se que a microestrutura dos filmes foi desenvolvida durante a etapa de evaporação do solvente ou na etapa de pirólise [55, 74, 184-186]. A termogravimetria (TG) auxilia na obtenção dos parâmetros de tratamento térmico dos filmes como, por exemplo, taxa de aquecimento, temperatura de evaporação do solvente, temperatura de pirólise e temperatura de cristalização. Na Figura IV.2, estão agrupadas as curvas termogravimétricas dos precursores metalorgânicos. Na Tabela IV.3, estão listados os valores de perda de massa, em porcentagem, observados nas curvas TG, os valores esperados e as temperaturas finais de decomposição.

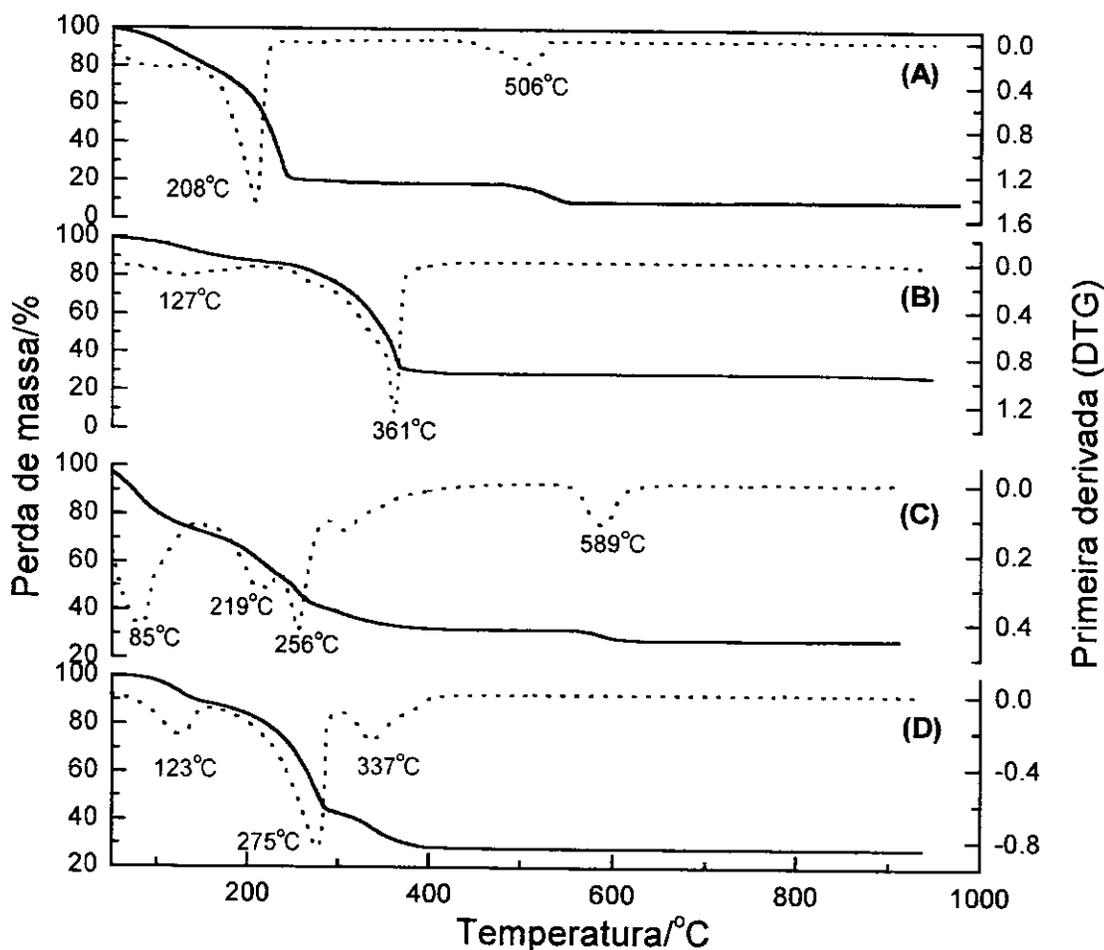


Figura IV.2: Curvas TG e DTG dos precursores: (A) $\text{Sb}(\text{hex})_3$; (B) $\text{Cd}(\text{hex})_2$; (C) $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ e (D) $\text{Sn}(\text{hex})_2$.

Com exceção do precursor de nióbio, as porcentagens de perda de massa para os demais precursores estão muito próximas dos valores esperados, indicando que não são deixados resíduos de carbono, Tabela IV.3. A diferença de 10% para o precursor de nióbio sugere a utilização de uma taxa de aquecimento menor do que $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, na preparação dos filmes.

Tabela IV.3: Porcentagens de perda de massa observadas e esperadas nas curvas termogravimétricas e temperaturas finais de decomposição dos precursores metalorgânicos.

Precursores	Perda de massa observada/%	Perda de massa esperada/%	Temperatura final de decomposição/ $^{\circ}\text{C}$
$\text{Sb}(\text{hex})_3$	80	78	550
$\text{Cd}(\text{hex})_2$	72	72	420
$\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$	72	82	642
$\text{Sn}(\text{hex})_2$	72	71	400

Os gases resultantes da decomposição do $\text{Sn}(\text{hex})_2$ foram identificados pelo acoplamento das técnicas de termogravimetria com a espectrometria de massas (TG-MS). Nas Figuras IV.3 (A) e IV.3 (B), são apresentados os resultados e na Tabela IV.4, estão listadas as atribuições-tentativas para as massas observadas durante a decomposição.

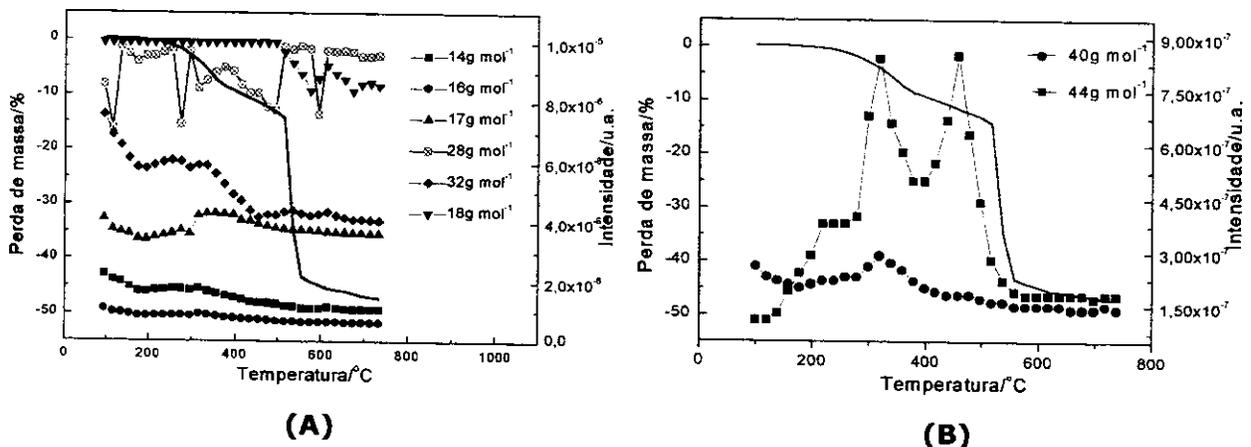


Figura IV.3: Curvas termogravimétricas e produtos da decomposição do $\text{Sn}(\text{hex})_2$. Fluxo de hélio ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e porta-amostra de alumina.

Tabela IV.4: Atribuições-tentativas para as massas molares observadas durante a decomposição do Sn(hex)₂.

Massa/g mol ⁻¹	Atribuição-tentativa [181]
14	N ou CH ₂
16	O ou CH ₄
17	HO
18	H ₂ O
28	N ₂ , C ₂ H ₄ ou CO
32	O ₂ ou CH ₃ OH
40	C ₂ O ou C ₃ H ₄
44	CO ₂ , CH ₃ COH ou C ₃ H ₈

Cabe ressaltar que essa análise foi feita sob fluxo de hélio, ou seja, a atmosfera não reagiu com os produtos de decomposição que estavam sendo liberados. Outro aspecto: a medida de TG foi realizada sob fluxo de nitrogênio; possivelmente, a massa de 14 g mol⁻¹ foi devido à presença de nitrogênio. O valor de 28 g mol⁻¹ foi associado à liberação de CO, uma vez que se verificou uma oscilação na intensidade.

Os resultados de *TG-MS* mostraram que os fragmentos resultantes da decomposição eram de cadeia curta, indicando que o precursor não sofreu evaporação.

IV.1.3 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS FORMULAÇÕES DOS PRECURSORES EM SOLUÇÃO

O estudo do comportamento térmico foi estendido para as formulações dos precursores em solução, para determinar as temperaturas em que os processos de decomposição se completaram, Figura IV.4. Os resultados obtidos serão utilizados como parâmetros de tratamento térmico dos filmes. Na Tabela IV.5, estão listadas as temperaturas finais de decomposição das soluções, as porcentagens de resíduos formados bem como os valores esperados.

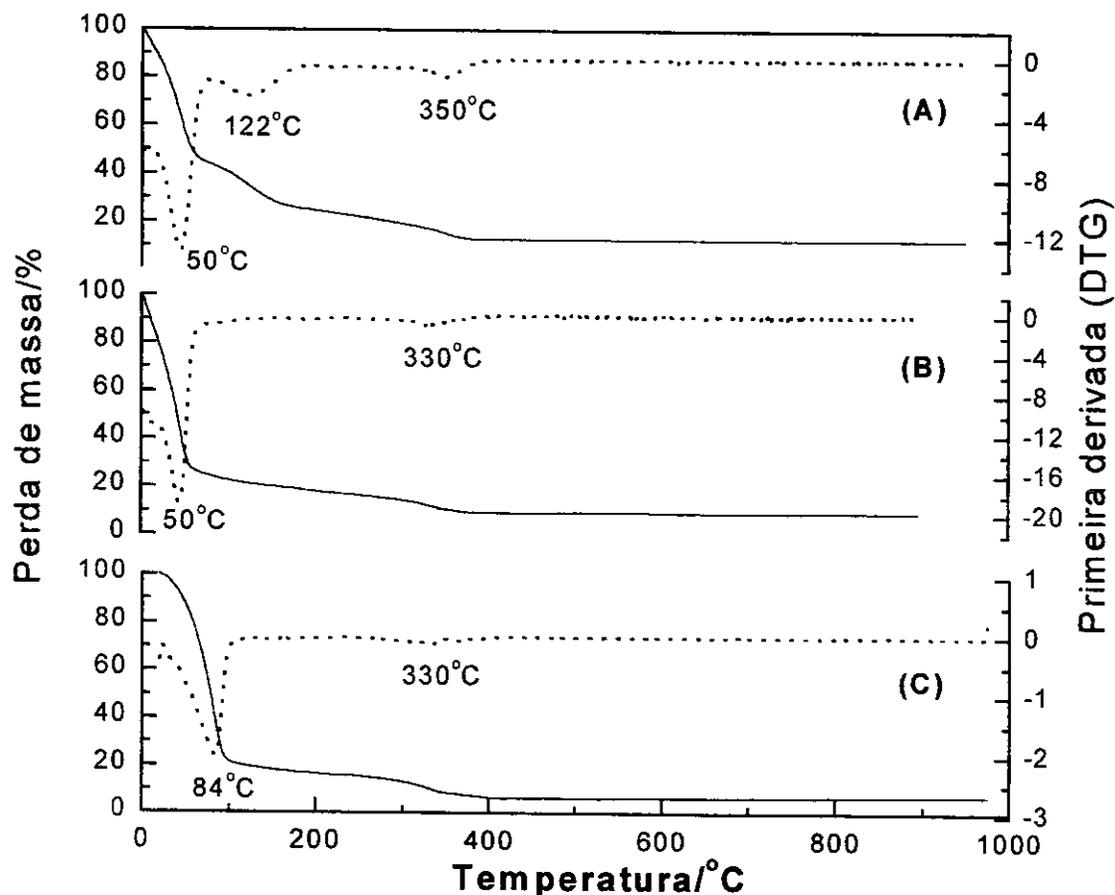


Figura IV.4: Curvas TG e DTG das formulações dos precursores em xileno: (A) $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e de $\text{Sb}(\text{hex})_3$; (B) $0,23 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ e (C) $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Sn}(\text{hex})_2$.

Na Figura IV.4, as perdas de massa em temperaturas inferiores a 100°C são referentes ao xileno. Tais temperaturas são inferiores à temperatura de evaporação deste solvente (140°C); possivelmente, o fluxo de ar de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ influencia a eliminação do xileno em temperaturas inferiores. Nota-se que a temperatura final de decomposição das soluções de antimônio e cádmio e nióbio e cádmio, respectivamente, são significativamente menores com relação aos precursores individuais. Vest sugere que este comportamento é causado por uma reação em cadeia [43]. O mecanismo de pirólise de carboxilatos envolve tanto a geração de radicais livres pela termólise, como a fragmentação dos radicais em uma reação oxidativa em cadeia. Neste caso, quanto maior a quantidade de matéria orgânica presente, menor será a temperatura final de decomposição. Este mecanismo pode explicar a diminuição na temperatura de decomposição das soluções dos precursores de antimônio e cádmio e nióbio e cádmio, com relação aos precursores individuais.

Tabela IV. 5: Temperaturas de decomposição das soluções e resíduos formados.

Solução	Resíduo formado/%	Resíduo esperado/%	Temperatura de decomposição/°C
0,25 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e 0,14 mol dm ⁻³ de Sn(hex) ₂ .	6,0	5,0	414
0,40 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e de Sb(hex) ₃	10,0	7,0	404
0,23 mol dm ⁻³ de Cd(hex) ₂ e 0,24 mol dm ⁻³ de Nb(OEt) ₃ (hex) ₂	8,0	6,0	408

As quantidades dos produtos gerados após a decomposição das soluções foram maiores que as esperadas, Tabela IV.5. Possivelmente esteja ocorrendo a formação de resíduos de carbono, o que sugere a utilização de taxas de aquecimento menores na preparação dos filmes. Os resultados das análises termogravimétricas das soluções serviram para estabelecer as condições de tratamento térmico dos pós e filmes dos materiais investigados.

IV.1.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA DECOMPOSIÇÃO DOS PRECURSORES

Os produtos da decomposição dos precursores metalorgânicos foram caracterizados por difração de raios-X, Figura IV.5.

A decomposição do Sb(hex)₃ a 600°C leva à formação do Sb₂O₄ com a fase cervanite (G.E. Pna2₁). O antimônio apresenta várias combinações com o oxigênio: Sb₂O₅, Sb₆O₁₃ (Sb₂O₅ e 2Sb₂O₄), Sb₂O₄ e Sb₂O₃. Tais compostos são formados a partir do Sb₂O₅ nas temperaturas de 430°C, 700°C e 910°C, respectivamente. A existência desses materiais está relacionada com a pressão de oxigênio em equilíbrio com seus óxidos [187].

O aquecimento de Cd(hex)₂ a 500°C leva à formação do CdO com elevada cristalinidade (G.E. Fm3m).

A fase formada após a decomposição do Nb(OEt)₃(hex)₂ foi identificada com auxílio da técnica de espectroscopia Raman, Figura IV.6.

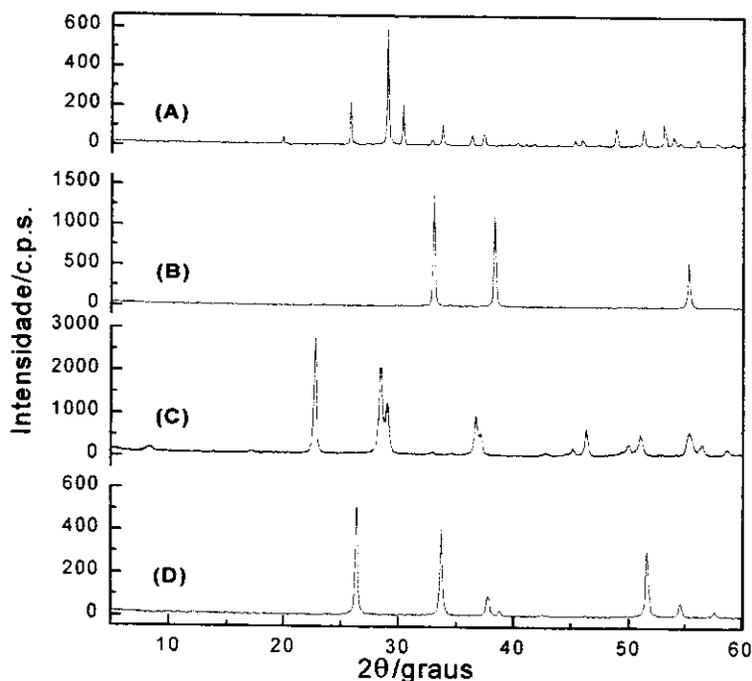


Figura IV.5: Difratomogramas de raios-X dos produtos de decomposição dos precursores metalorgânicos: (A) Sb_2O_4 ($600^\circ\text{C}/4\text{h}$); (B) CdO ($500^\circ\text{C}/4\text{h}$); Nb_2O_5 ($675^\circ\text{C}/8\text{h}$); SnO_2 ($900^\circ\text{C}/8\text{h}$).

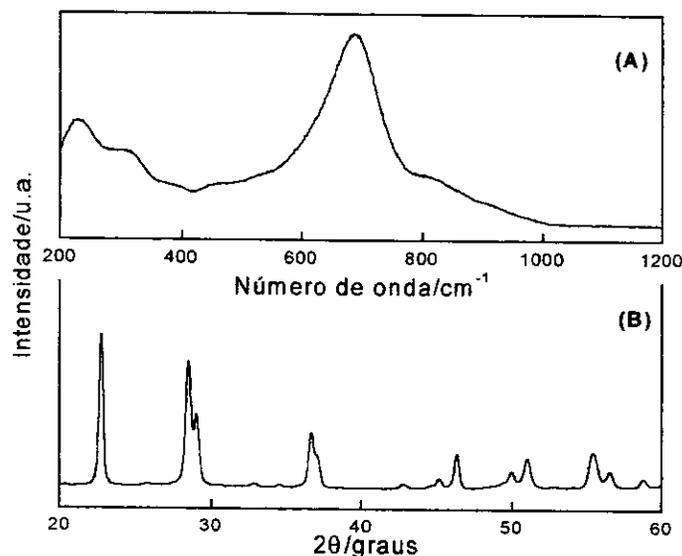


Figura IV.6: Espectro Raman (A) e difratograma de raios-X (B) obtidos para o produto da decomposição do $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ aquecido a 675°C durante 8 horas.

Os resultados das técnicas de XRD e espectroscopia Raman permitiram concluir que a decomposição do precursor de nióbio leva à formação da fase γ (T) Nb_2O_5 . Tal composto é

obtido pelo tratamento térmico do Nb_2O_5 amorfo em temperaturas entre 700 e 800°C [188, 189]. No espectro Raman, essa fase apresenta uma banda larga centrada em 690 cm^{-1} que é atribuída aos modos de estiramento simétrico dos poliedros de nióbio.

A decomposição de $\text{Sn}(\text{hex})_2$ a 900°C leva à oxidação do Sn^{2+} a Sn^{4+} com a formação do SnO_2 rutilo, que é a fase mais estável desse polimorfo.

Considerando-se os resultados apresentados, concluímos que os precursores sintetizados satisfazem os requisitos necessários para serem utilizados na preparação de filmes, tais como: i) facilidade de síntese; ii) composição definida; iii) formação de solução verdadeira com solventes orgânicos; iv) estabilidade às condições ambientes; v) decomposição sem evaporação; vi) temperatura de decomposição relativamente baixa, e vii) formação de óxidos com pureza de fases.

IV.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA DECOMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES DOS PRECURSORES EM SOLUÇÃO

Primeiramente, os óxidos de Cd_2SnO_4 , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ foram preparados e caracterizados na forma de sólidos policristalinos. Tal procedimento teve como objetivo principal a investigação das variações da ordem à curta e longa distância com a temperatura, avaliação da morfologia e, posteriormente, a comparação com os filmes.

IV.2.1 – Cd_2SnO_4 POLICRISTALINO

IV.2.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A formação de óxidos mistos pelo processo *MOD* consiste na combinação dos metais nas razões desejadas, seguida da decomposição térmica. O uso dos precursores em solução implica que as distâncias de interdifusão necessárias para se atingir o equilíbrio são curtas e pode-se chegar às fases de equilíbrio mais rapidamente, se comparado com outras técnicas. Deste modo, a formação de óxidos mistos deve ocorrer de maneira direta ou, ainda, pela formação dos óxidos simples e posterior reação para formar a fase desejada.

Na Figura IV.7, estão reunidos os difratogramas de raios-X obtidos para os produtos de decomposição dos precursores de cádmio e estanho bem como os difratogramas dos produtos de decomposição da formulação dos precursores em solução aquecidos em diferentes temperaturas.

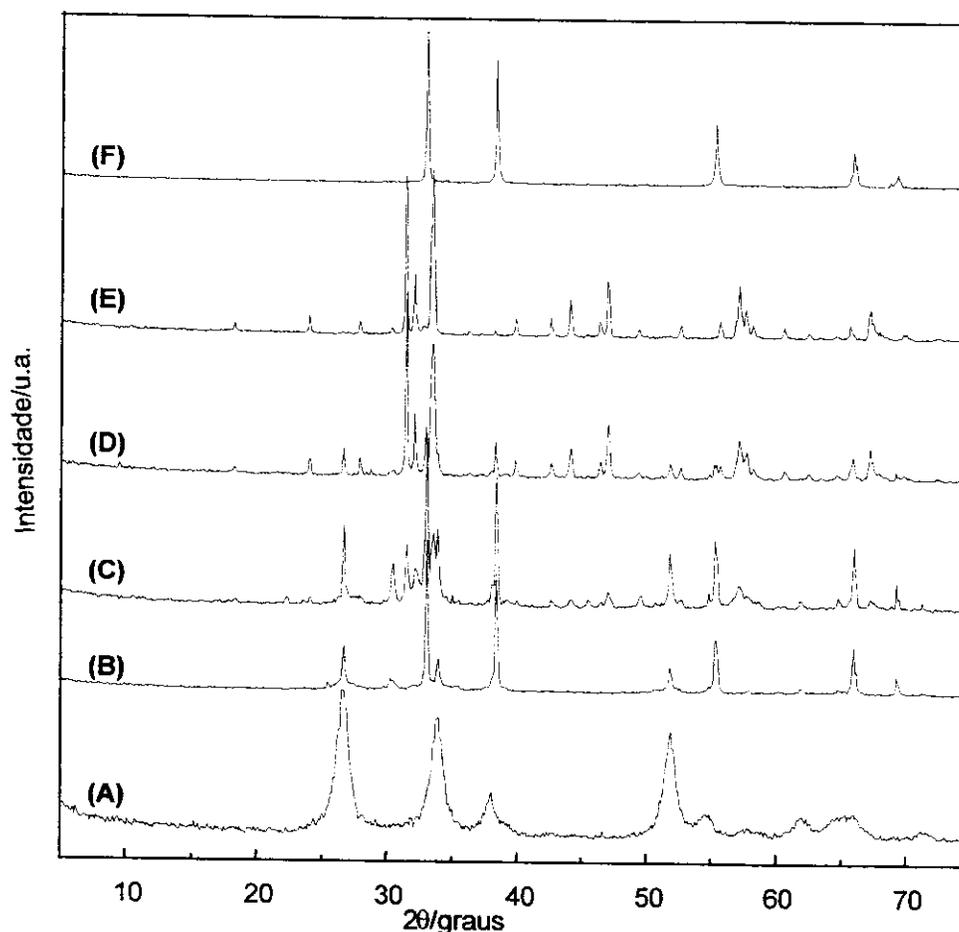


Figura IV.7: Difratogramas de raios-X dos produtos de decomposição dos precursores $\text{Sn}(\text{hex})_2$ $\text{Cd}(\text{hex})_2$ a 500°C durante 4h: (A) SnO_2 e (F) CdO . Difratogramas de raios-X dos produtos de decomposição da solução $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Sn}(\text{hex})_2$ em xileno: (B) 600°C ; (C) 750°C e (D) 900 e (F) 1000°C durante 4 horas.

A decomposição da solução dos precursores a $600^\circ\text{C}/4\text{h}$ leva à formação do SnO_2 e do CdO , Figura IV.7 (B). Aumentando-se a temperatura para 750 e $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ verifica-se uma mistura de fases de CdO , SnO_2 e Cd_2SnO_4 , Figura IV.7 (C) e (D). A 1000°C , forma-se o Cd_2SnO_4 com estrutura ortorrômbica (G.E. Pbam) e uma pequena quantidade de CdO . Por conseguinte, a decomposição da mistura dos precursores em xileno leva aos óxidos de cádmio e de estanho, que reagem para formar o Cd_2SnO_4 . As etapas de formação desse material pelo processo MOD estão ilustradas na Tabela IV.6.

Tabela IV.6: Etapas propostas para a formação do Cd_2SnO_4 a partir da decomposição da solução $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $\text{Sn}(\text{hex})_2$ em xileno, durante 4 h.

Temperatura de tratamento térmico/°C	Reações Químicas	Fases observadas no XRD
500	$\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{produtos}$	SnO_2 (rutilo)
500	$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 \rightarrow \text{CdO} + \text{produtos}$	CdO (cúbico)
600	$2\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 + \text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 \rightarrow 2\text{CdO} + \text{SnO}_2 + \text{produtos}$	SnO_2 e 2CdO
750	$2\text{CdO} + \text{SnO}_2 \rightarrow \text{CdO} + \frac{1}{2}\text{SnO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	SnO_2 , CdO e Cd_2SnO_4
900	$\text{CdO} + \frac{1}{2}\text{SnO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cd}_2\text{SnO}_4 \rightarrow \text{CdO} + \frac{1}{2}\text{SnO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	SnO_2 , CdO e Cd_2SnO_4
1000	$4\text{CdO} + \frac{3}{2}\text{SnO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cd}_2\text{SnO}_4 \rightarrow \text{CdO} + 2\text{Cd}_2\text{SnO}_4$	Cd_2SnO_4 e CdO

Os difratogramas de raios-X mostram, para o material aquecido a 1000°C, a existência de uma reflexão de baixa intensidade localizada a 33° em 2θ referente à fase do CdO. Como mencionando na Introdução, o principal método de obtenção do Cd_2SnO_4 ortorrômbico é por reação sólido-sólido. Em muitos trabalhos existentes na literatura, o Cd_2SnO_4 é preparado misturando-se proporções estequiométricas de CdO e SnO_2 e aquecendo-se o material a 1050°C durante 6 h, em atmosfera de ar sintético [105, 190, 191]. Pelo método sol-gel, Jayachandran e col. obtiveram o Cd_2SnO_4 com uma quantidade significativa de SnO_2 a 900°C, com 3 h de tratamento térmico [117]. Neste último trabalho, verificaram-se que, mesmo aumentando a temperatura para 1000°C, o SnO_2 permanecia, além de formar uma terceira fase de CdSnO_3 .

Comparando os resultados obtidos nesta Tese, com os métodos de preparação do Cd_2SnO_4 existentes na literatura, verificou-se que com relação à reação sólido-sólido, o método MOD permitiu a obtenção do Cd_2SnO_4 em temperaturas e tempos de tratamento térmico menores, sem a utilização de fluxo de ar sintético. Com relação ao método sol-gel, o método MOD levou à segregação de uma pequena quantidade de CdO, enquanto o método

sol-gel levou a uma mistura de fases: Cd_2SnO_4 , SnO_2 e CdSnO_3 . Todavia, o mecanismo pelo qual gerou o Cd_2SnO_4 não configura a situação ideal de obtenção de óxidos mistos pelo processo *MOD*, uma vez que a decomposição dos precursores não formou diretamente o material, o que ocorreu somente por meio do aquecimento em temperaturas elevadas.

IV.2.1.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman com resolução espacial foi utilizada com a finalidade de obter uma compreensão mais aprofundada a respeito da formação e evolução da estrutura deste sistema. Tal técnica é de extrema importância na caracterização de materiais, pois fornece informações sobre o ordenamento à curta distância e sobre a natureza das ligações químicas presentes.

A interpretação de espectros vibracionais de sólidos envolve o grupo espacial e pode ser efetuada por análise de fator grupo, que considera as operações de simetria do grupo espacial ao qual o cristal pertence, ou ainda, pelo método de correlação, que utiliza essencialmente as tabelas de correlação entre os diferentes grupos [182, 192, 193].

Os óxidos mistos com estequiometria A_2BO_4 são conhecidos por apresentarem estrutura ortorrômbica do tipo Sr_2PbO_4 , com grupo espacial Pbam e $Z = 2$. Nesse tipo de estrutura, o edifício cristalino é construído ao longo do eixo c através dos octaedros BO_6 , que, por sua vez, são mantidos juntos pelos poliedros AO_7 [115].

No caso do Cd_2SnO_4 , são esperados fortes acoplamentos vibracionais entre os diferentes poliedros de coordenação. Entretanto, as ligações Sn-O são mais fortes que as ligações Cd-O (comprimentos das ligações Sn-O e Cd-O são 2,087 e 2,336 Å, respectivamente) [105]. Tal fato possibilita identificar algumas bandas relacionadas com os modos vibracionais das cadeias octaédricas. Para realizar essa análise foi utilizada a aproximação de sítio de simetria, correlacionado-se a simetria O_h do grupo SnO_6 "livre" com a simetria do seu sítio cristalográfico, C_{2h} . Nessas condições, são esperados seis modos de vibração ativos no Raman ($4\text{A}_g + 2\text{B}_g$) e nove modos de vibração ativos no infravermelho ($3\text{A}_u + 6\text{B}_u$).

Na Figura IV.8, são mostrados os espectros Raman para o Cd_2SnO_4 aquecido em diferentes temperaturas. A 1000°C observa-se o espectro característico para o Cd_2SnO_4 com estrutura ortorrômbica.

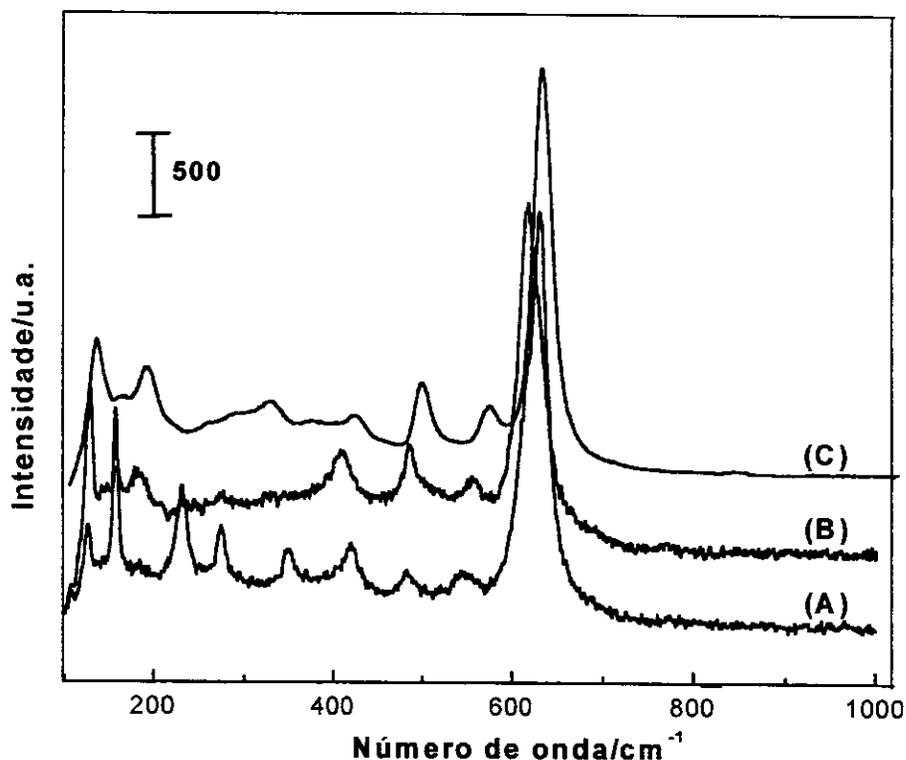


Figura IV.8: Espectros Raman obtidos para o Cd₂SnO₄ aquecido durante 4h nas temperaturas de: (A) 750°C; (B) 900°C e (C) 1000°C.

Na Tabela IV.7, estão listados os números de onda, as intensidades das bandas observadas, bem como as atribuições-tentativas dos modos vibracionais observados nos espectros da Figura IV.8.

Nota-se que o espectro obtido para a amostra aquecida a 750°C é bastante distinto daqueles obtidos a 900 e 1000°C. Cabe salientar que os resultados de difração de raios-X mostram a existência de uma mistura de fases: SnO₂, CdO e Cd₂SnO₄, para a amostra aquecida a 750°C. A diferença entre os espectros pode estar relacionada, portanto, com a baixa homogeneidade do sólido.

Tabela IV.7: Números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman do Cd_2SnO_4 , tratado termicamente em diferentes temperaturas.

750°C	900°C	1000°C	Atribuição-tentativa
128 (m)	128 (f)	133 (f)	Modo de rede
159 (f)	160 (f)	162 (f)	Modo de rede
–	181 (m)	184 (m)	Modo de rede
230 (f)	–	–	?
274 (m)	274 (f)	–	?
349 (m)	–	320 (f)	Modos misturados (?)
420 (m)	409 (m)	413 (f)	Modos misturados (?)
480 (f)	484 (m)	488 (m)	ν_s (Sn-O)
546 (f)	554 (f)	561 (m)	ν_{ass} (Sn-O)
630 (mF)	616 (mF)	617 (mF)	ν_s (Sn-O)

Intensidade: mF = muito forte, F = forte, m = média, f = fraca.

ν = estiramento s = simétrico, ass = assimétrico.

Comparando-se os espectros obtidos a 900°C e 1000°C, verifica-se que são bastante semelhantes, com exceção da região compreendida entre 230 a 380 cm^{-1} . Todavia, o espectro obtido a 900°C apresenta um deslocamento para valores de números de onda menores. É interessante notar que existe um deslocamento do estiramento simétrico Sn - O de 630 cm^{-1} para 617 cm^{-1} com o aumento da temperatura. Tal resultado indica que está ocorrendo uma mudança na natureza da ligação química Sn - O, como por exemplo, uma diminuição da sobreposição dos orbitais do estanho com o oxigênio, tornando a ligação, eventualmente, mais fraca.

IV.2.1.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias apresentadas nas Figuras IV.9 (A) e IV.9 (B) são representativas da morfologia do Cd_2SnO_4 na forma de sólido policristalino, sintetizado pelo processo de Decomposição de Precursores Metalorgânicos e submetido ao tratamento térmico a 1000°C durante 4 horas.

As micrografias mostram que o Cd_2SnO_4 apresenta textura porosa, com pequenas partículas brancas aglomeradas. A formação dos poros sobre a superfície das partículas pode

estar associada com alguns fatores. Dentre eles, citamos: i) eliminação do solvente, no caso o xileno, durante a etapa de evaporação; ii) eliminação de gases durante a etapa de pirólise; iii) separação de fase na solução ou iv) característica intrínseca do material.

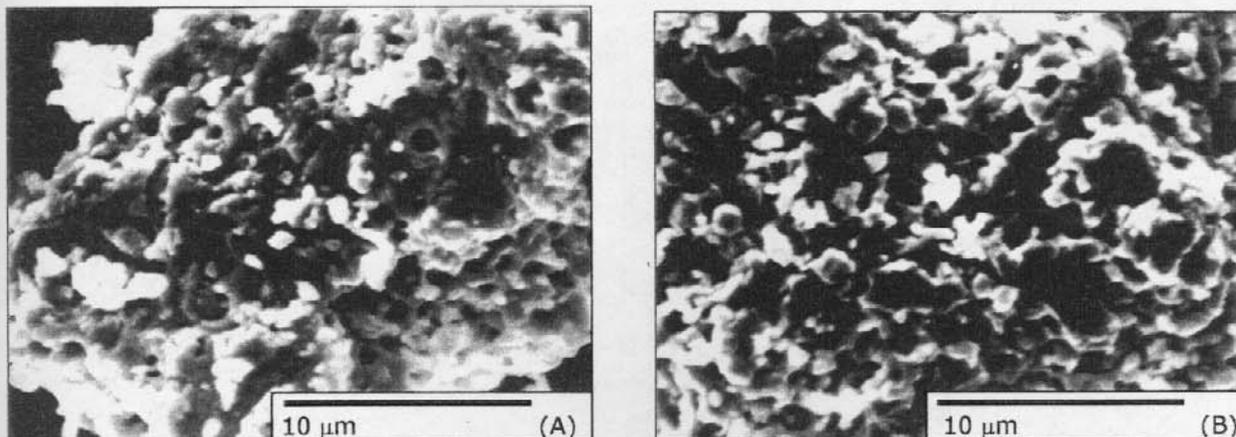


Figura IV.9: Micrografias eletrônicas de varredura representativas da morfologia do Cd_2SnO_4 policristalino, tratado termicamente a 1000°C durante 4h.

A hipótese iv pode ser descartada uma vez que tal material preparado pelo método sol-gel apresentou morfologia completamente distinta da observada para o Cd_2SnO_4 preparado pelo processo *MOD* [117].

A hipótese iii estaria relacionada com a não-formação de uma solução verdadeira entre os precursores, o que é um dos alicerces do processo *MOD*. Para verificar se estaria ocorrendo uma separação de fases entre os precursores em solução investigou-se a mesma por meio de microscopia óptica com contraste de fases. Entretanto, não se observou nenhum contraste de fase, até o limite de detecção do microscópio óptico (400 vezes), o que caracterizaria a separação de fases. Por conseguinte, tal evidência descarta a ocorrência de separação de fases entre os precursores em solução.

As hipóteses i e ii podem ser mantidas e serão discutidas na seção IV.3.1.

IV.2.2 – $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ POLICRISTALINO

IV.2.2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Diferentemente do Cd_2SnO_4 , o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ formou-se diretamente a 500°C com estrutura cúbica tipo pirocloro (G.E. $Fd3m$), sem a presença dos óxidos intermediários, Figura IV.10. No entanto, as distâncias interplanares, listadas na Tabela IV.8, correspondem

à estrutura pirocloro cúbica com defeitos, $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ [JCPDS, 42-0300]. Esse composto apresenta vacâncias de oxigênio em sua estrutura, como discutido na Introdução (seção I.6.2.1).

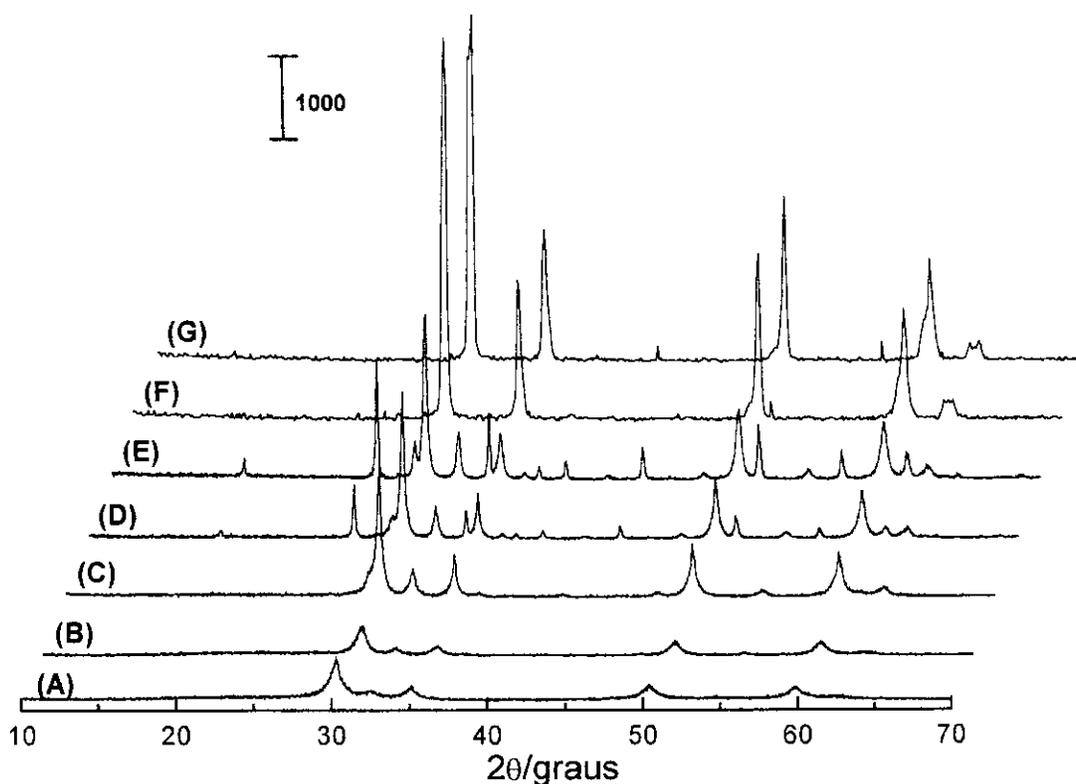


Figura IV.10: Difratogramas de raios-X dos produtos de decomposição da solução $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e de $\text{Sb}(\text{hex})_3$ em xileno, aquecidos durante 4 h nas temperaturas: (A) 500°C ; (B) 600°C ; (C) 700°C ; (D) 800°C ; (E) 900°C ; (F) 1000°C e (G) 1100°C , durante 4 h.

Na Figura IV.10, verifica-se que o aumento da temperatura leva a um aumento na intensidade dos picos de difração e uma diminuição na largura a meia altura, indicando um aumento no grau de cristalinidade do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ policristalino. Nota-se, ainda, que os difratogramas das amostras aquecidas a 800 e 900°C (Fig. IV.10 (D) e (E)), respectivamente, apresentam picos adicionais que desaparecem a 1000°C (Fig. IV.10 (F)). Tais picos foram atribuídos a uma nova fase, CdSb_2O_6 (G.E. P31m) [136, 194]. Portanto, o material aquecido a 800 e 900°C converte-se em uma mistura de dois compostos: $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ e CdSb_2O_6 , ambos com estrutura pirocloro.

Tabela IV.8: Comparação entre as distâncias interplanares ($d/\text{Å}$) calculadas a partir do difratograma da Figura IV.8 (A) com os valores obtidos pelas fichas JCPDS 42-0300 para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$.

$d/\text{Å}$	2,97	2,94	2,74	2,56	-	-	1,81	1,54	-	1,47
(produto a 500°C)										
$d/\text{Å}$ ($\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$)	2,97	2,95	-	2,57	2,54	1,83	1,81	1,54	1,49	1,48

Zarbim e Alves obtiveram resultado semelhante para a síntese do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ [136]. Tal composto foi preparado a partir da troca iônica entre o ácido antimônico, $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e íons cádmio, Cd^{2+} . A troca entre o H^+ do ácido antimônico e os íons cádmio não foi total, assim, os hidrogênios não trocados abandonaram o sistema entre 300 e 600°C. Durante esse processo, ocorreu uma redução proporcional de antimônio, que passou a ocupar os sítios que ficaram vazios com a saída de H^+ , ou seja, aqueles que não estavam ocupados por íons Cd^{2+} . A redução do antimônio foi observada por XRD, quando o sistema ácido antimônico/ Cd^{2+} foi aquecido acima de 400°C. Aquecendo-se o sistema a 900 e 1000°C verificaram-se a formação de uma mistura de fases CdSb_2O_6 e $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. A 1100°C, somente a estrutura pirocloro cúbica foi detectada, revelando a formação do composto $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 0,3$).

A síntese do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$, via de regra, é realizada por reação sólido-sólido entre CdO e Sb_2O_3 em diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico. Por exemplo, Vanderborre e Husson prepararam o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ aquecendo-se uma mistura de CdO e Sb_2O_3 a 650°C durante 5 dias [132]. Hitch e Honeybourne obtiveram o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ em duas etapas: primeiro aquecendo-se uma mistura de CdO e Sb_2O_5 a 800°C durante 5 horas e, em seguida, sinterizando o produto a 1200°C durante 5 horas. A estrutura pirocloro cúbica só foi confirmada após o processo de sinterização [142]. Em muitos trabalhos existentes na literatura, o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ foi obtido em temperaturas superiores a 1200°C [139, 143].

Recentemente, a literatura relata a obtenção do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ pelo método de coprecipitação química, baseado no método proposto por Zarbim e Alves [136]. O composto foi preparado reagindo-se SbCl_3 com H_2O_2 e, posteriormente, adicionando-se CdSO_4 ou $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O precipitado foi pré-aquecido a 400°C e, em seguida, tratado termicamente entre 700 e 900°C por várias horas [138, 143].

IV.2.2.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Como mencionado, o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ pertence à família dos compostos pirocloros [132, 133, 195-197]. A estrutura pirocloro pertence ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ com oito unidades-fórmula por cela unitária ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$). Neste tipo de estrutura, o edifício cristalino é construído por meio de octaedros BO_6 ligados pelos cantos, formando um hexágono, cujo centro contém o cátion A^{2+} (Figura I.9). Todas as ligações B-O são equivalentes (aproximadamente 2,0 Å de comprimento) e cada átomo A está ligado a dois tipos de oxigênio: seis átomos de oxigênio pertencem ao octaedro BO_6 (as ligações A-O têm comprimentos de aproximadamente 2,6 Å) e dois átomos de oxigênio independentes O' (o comprimento da ligação A-O' é de aproximadamente 2,3 Å).

Varderborre e col. determinaram o número de modos vibracionais totais para os compostos com estrutura cúbica tipo pirocloro [132-134]. Os autores correlacionaram a simetria O_h do SbO_6 "livre", com a simetria do seu sítio cristalográfico, D_{3d} . O número total de modos vibracionais determinados foi:

$$\Gamma_{\text{total}} = \begin{array}{cccccccc} \text{A}_{1g} + & \text{E}_g + & 2\text{F}_{1g} + & 4\text{F}_{2g} + & 3\text{A}_{2u} + & 3\text{E}_u + & 7\text{F}_{1u} + & \text{F}_{2u} \\ (\text{R}) & (\text{R}) & (\text{i}) & (\text{R}) & (\text{i}) & (\text{i}) & (\text{IV}) & (\text{i}) \end{array}$$

onde (R) = modo ativo no espectro Raman; (IV) = modo ativo no espectro infravermelho e (i) = modo inativo.

Por conseguinte, seriam esperados seis modos de vibração ativos no espectro Raman (A_{1g} , E_g , e 4F_{2g}) e sete modos de vibração ativos no espectro infravermelho (7F_{1u}).

Para todos os compostos com estrutura cúbica tipo pirocloro de fórmula geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, os espectros Raman são muito semelhantes, com uma diferença: alguns modos referentes às vibrações B-O, presentes na região entre 600 e 500 cm^{-1} , não apresentam bandas definidas, mas sim, uma banda larga que compreende toda esta região. Tal comportamento foi atribuído a uma deformação do octaedro BO_6 [133].

Com base em alguns espectros Raman de compostos com estrutura cúbica tipo pirocloro de estannatos e titanatos de terras-raras, serão feitas algumas atribuições-tentativas dos modos de vibração observados no espectro do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ (obtido a 1100°C/4h), uma vez que ainda não foram reportados, na literatura, dados de espectros Raman para tal composto.

A teoria de grupo prevê seis modos de vibração (A_{1g} , E_g , e 4F_{2g}) no espectro Raman para os compostos com estrutura cúbica tipo pirocloro de fórmula geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Para o

monocristal de $Y_2Ti_2O_7$, a banda intensa observada em 527 cm^{-1} foi atribuída ao modo A_{1g} . Os autores realizaram um experimento de espectroscopia Raman com luz polarizada e verificaram uma intensificação desta banda. A intensificação de bandas, quando se utiliza radiação polarizada, ocorre para vibrações totalmente simétricas [198]. A segunda banda intensa observada em 318 cm^{-1} foi atribuída ao modo F_{2g} . As demais bandas referentes ao modo F_{2g} estavam localizadas em: 586 , 531 e 225 cm^{-1} . Finalmente, a banda referente ao modo E_g foi atribuída em 333 cm^{-1} . Cabe salientar que a atribuição das bandas observadas no espectro Raman para o referido composto, na forma de monocristal, foi realizada por meio de experimentos de espectroscopia Raman com luz polarizada e, também, com o auxílio de cálculos teóricos. Portanto, conheciam-se previamente as posições em que se encontrariam os modos normais de vibração no espectro Raman.

O cálculo de energia potencial mostrou que os modos de estiramento Ti-O são puros somente em altos números de onda no espectro Raman. Em baixos números de onda, existe um acoplamento dos modos de estiramento Ti-O com os modos de deformação O-Ti-O.

Na Figura IV.11, são apresentados os espectros Raman para o $Cd_2Sb_2O_{7-x}$ ($x = 0,2$) obtidos em diferentes temperaturas. Na Tabela IV.9, estão listados, para o $Cd_2Sb_2O_{6,8}$ os números de onda, as intensidades das bandas observadas bem como as atribuições-tentativas dos modos vibracionais observados nos espectros da Fig. IV.11.

Nota-se, na Figura IV.11, que os espectros Raman para o material tratado termicamente a 700 e 900°C são bastante distintos daqueles obtidos a 1000 e 1100°C . Tal diferença advém do fato de que a 700°C e a 900°C existe uma mistura de fases: $Cd_2Sb_2O_{6,8}$ e $CdSb_2O_6$. A espectroscopia Raman com resolução espacial mostrou que o material tratado termicamente a 1000 e 1100°C está totalmente homogêneo, pois os experimentos em várias regiões do sólido forneceram o mesmo espectro.

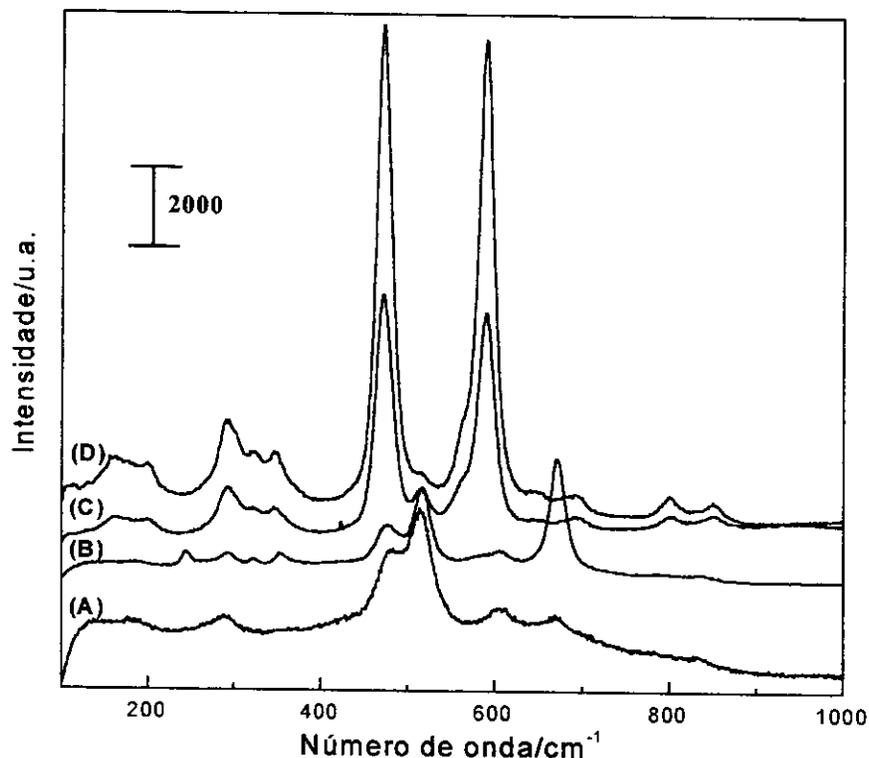


Figura IV.11: Espectros Raman obtidos para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ aquecido durante 4h nas temperaturas de: (A) 700°C; (B) 900°C; (C) 1000°C e (D) 1100°C.

Tabela IV.9: Números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$, tratado termicamente em diferentes temperaturas.

1000°C	1100°C	Atribuição-tentativa
171 (F)	162 (f)	Modo de rede
296 (m)	296 (m)	Modo de rede
321 (m)	322 (m)	δ (O-Sb-O) (F_{2g})
347 (m)	349 (m)	δ (O-Sb-O) (F_{2g})
474 (mF)	472 (mF)	δ (O-Sb-O) (F_{2g})
517 (f)	514 (f)	?
591 (mF)	590 (mF)	ν (Sb-O) (A_{1g})
650 (f)	650 (f)	δ (O-Sb-O) (F_{2g})
694 (f)	694 (f)	?
804 (f)	802 (f)	?
853 (f)	847 (f)	?

Intensidade: mF = muito forte, F = forte, m = média, f = fraca.

Verificou-se a presença de onze modos de vibração nos espectros dos materiais aquecidos a 1000 e 1100°C. No entanto, a teoria de grupo prevê a existência de seis modos de vibração, o que sugere um abaixamento de simetria para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. As bandas mais intensas estão localizadas em 590 e 472 cm^{-1} e podem ser atribuídas aos modos A_{1g} e F_{2g} , respectivamente. Tais bandas foram atribuídas considerando-se os resultados discutidos para o $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Para esse composto, as bandas mais intensas estavam localizadas em 527 e 318 cm^{-1} e foram relacionadas aos modos A_{1g} e F_{2g} . As demais bandas referentes aos modos F_{2g} poderiam ser as bandas: 650, 349 e 322 cm^{-1} . Não foi possível atribuir o modo E_g .

Vanderborre e Husson calcularam as constantes de força para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [132]. Os valores encontram-se listados na Tabela IV.10. Esses cálculos forneceram algumas informações sobre as ligações químicas presentes no material $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [132]. Por exemplo, o retículo Sb-O é mais rígido do que o Cd-O, visto que a constante de força é significativamente maior. As ligações Sb-O mantêm os octaedros unidos, portanto, são as maiores responsáveis pela coesão do cristal. Tais ligações apresentam um caráter covalente maior do que as ligações Cd-O e Cd-O'.

Tabela IV.10: Valores das constantes de força para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [132].

Constantes de Força (N/cm)				Comprimentos de Ligação/Å			Massa/g mol ⁻¹		Eletronegatividade	
Sb-O	O-Sb-O	Cd-O	Cd-O'	Sb-O	Cd-O	Cd-O'	Cd	Sb	Cd	Sb
2,5	0,80	0,14	0,35	1,94	2,62	2,22	112,41	121,41	1,7	1,9

Segundo Vanderborre e Husson, quando a rede é perturbada, por exemplo, com a presença de defeitos, os cátions Cd^{2+} e os átomos de oxigênio deslocam-se de sua posição ideal, gerando uma grande distribuição das ligações A-O com diferentes comprimentos. Tal fato poderia explicar a existência dos modos extras observados para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ (Figura IV.11).

IV.2.2.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura IV.12 (A), está ilustrada a micrografia representativa da morfologia do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$, sintetizado pelo processo de Decomposição de Precursores Metalorgânicos e submetido ao tratamento térmico a 1000°C durante 4 horas. Nas Figuras IV.12 (B) e (C),

estão representados os mapeamentos de antimônio e cádmio referentes ao aglomerado de partículas mostrado na Figura IV.12 (A).

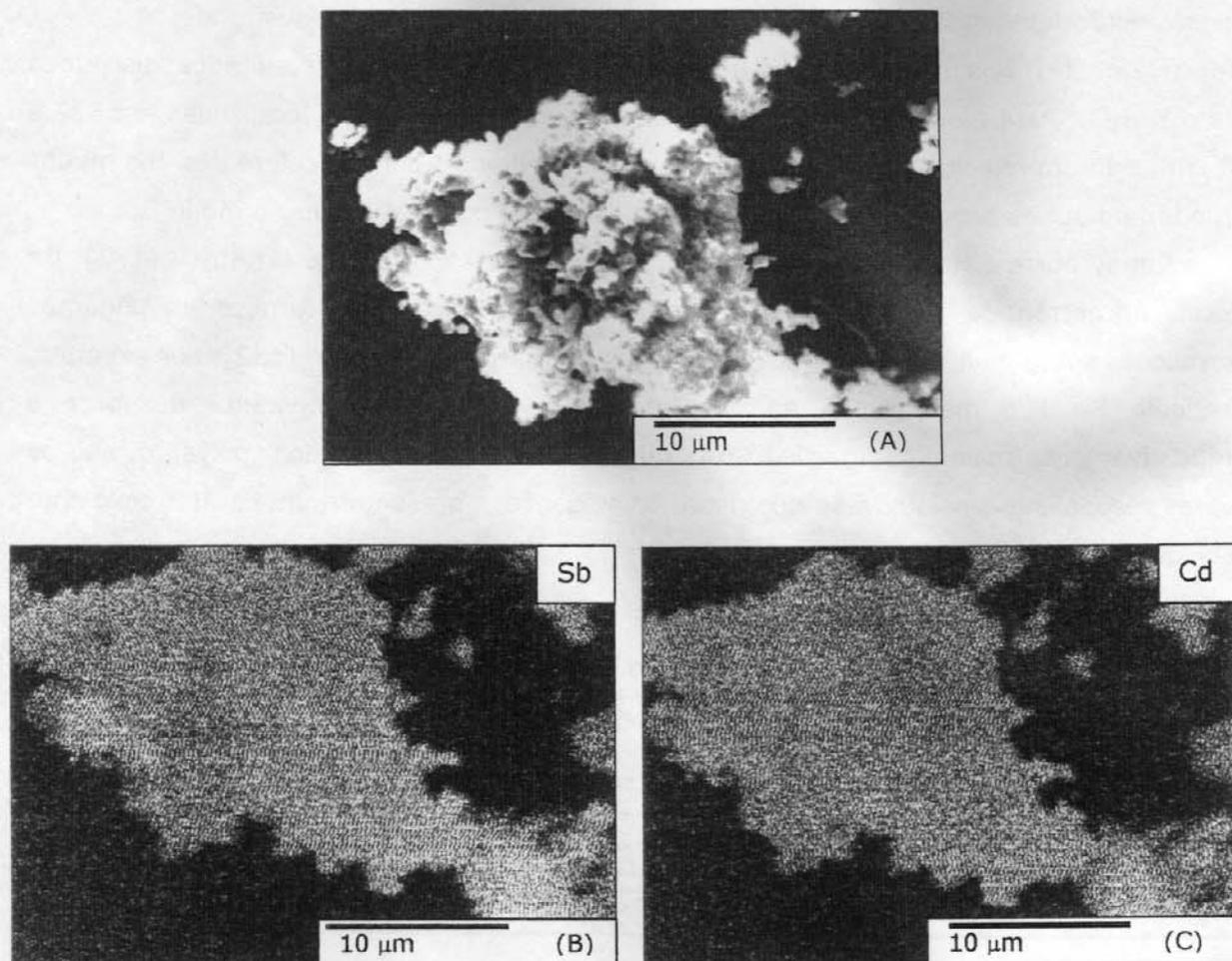


Figura IV.12: Micrografia eletrônica de varredura representativa da morfologia do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ obtido a 1000°C durante 4 horas (A). Mapeamento de antimônio (B) e cádmio (C).

A morfologia do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ é composta por aglomerados com textura porosa os quais contêm partículas com formas esféricas. O mesmo composto, obtido pela reação de troca iônica entre o próton do ácido antimônico e o íon cádmio, preparado no Laboratório de Química de Estado Sólido, apresentou morfologia distinta. O composto tratado termicamente a 1000°C revelou duas fases: a espécie CdSb_2O_6 em forma de "bastonetes", embebidos em uma fase de aglomerados porosos, atribuída à fase $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. A 1100°C o composto apresentou morfologia porosa com pequenos fragmentos do composto CdSb_2O_6 , que não haviam sido detectados por *XRD*.

IV.2.3 – $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ POLICRISTALINO

IV.2.3.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura IV.13 mostra que a formação da fase cúbica tipo pirocloro (G.E. $\text{Fd}3\text{m}$) do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ocorre a 500°C . Os difratogramas apresentam um pico de mais alta intensidade localizado em 30° em 2θ ($d = 2,98 \text{ \AA}$) referente ao plano (222) do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [JCPDS, 34-0404]. As amostras aquecidas a 500°C e 600°C também apresentam reflexões adicionais que desaparecem quando aquecidas a 800°C , como observado para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. As reflexões detectadas foram atribuídas à fase CdNb_2O_6 (G.E. Pcn).

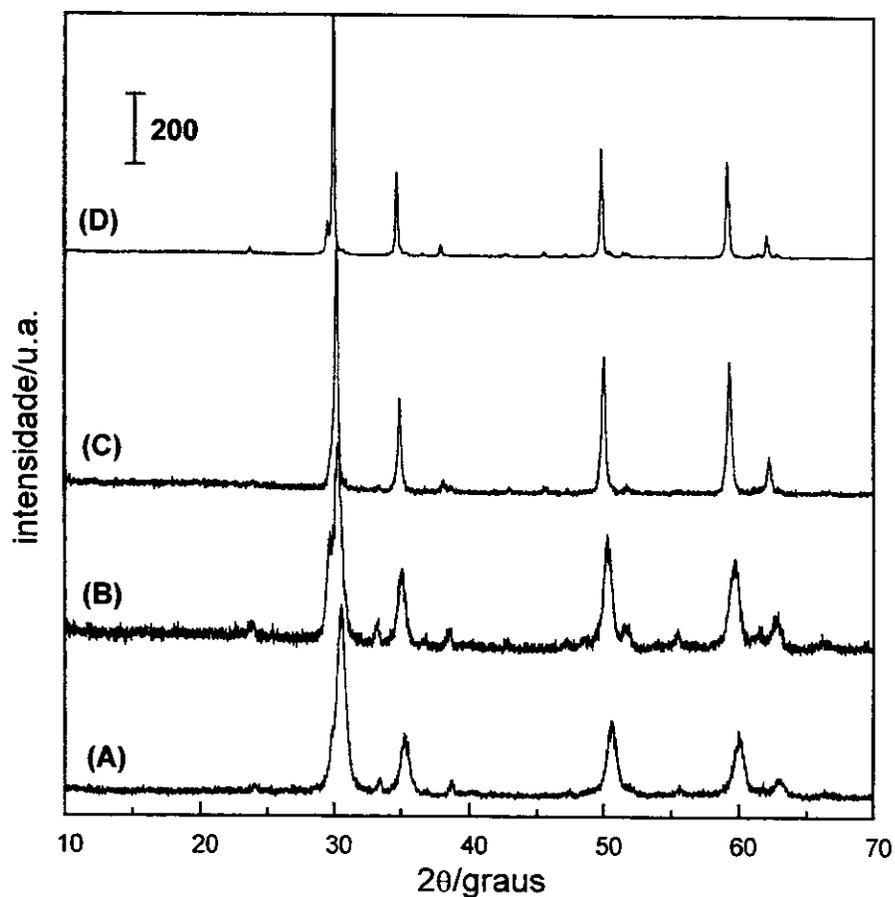


Figura IV.13: Difratogramas de raios-X dos produtos de decomposição da solução $0,23 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,24 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ em xileno, aquecidos durante 4 h nas temperaturas: (A) 500°C ; (B) 600°C ; (C) 700°C ; (D) 800°C .

Até o presente momento, a literatura relata a síntese do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pelo método de reação sólido-sólido entre o CdO e o Nb_2O_5 em temperaturas acima de 1100°C [132, 133, 148, 151] ou o crescimento de seu monocristal [149, 150, 152].

Comparando-se os resultados de *XRD* para os compostos pirocloros obtidos pelo processo *MOD* neste trabalho, nota-se que a evolução da estrutura frente ao tratamento térmico é semelhante. Os óxidos mistos formam-se a 500°C , com baixa cristalinidade, e com o aumento da temperatura, surge uma fase intermediária para os dois compostos, a qual desaparece com a continuação do aquecimento. A formação desses compostos intermediários também foi observada para os filmes e será discutida mais adiante com maior detalhe.

O processo de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (*MOD*) constitui-se, portanto, em uma nova rota de síntese para tais pós-cerâmicos não-estequiométricos, em temperaturas inferiores àquelas obtidas pelos métodos de reação sólido-sólido, coprecipitação química e troca iônica entre o ácido antimônico e os íons cádmio.

IV.2.3.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura IV.14, estão representados os espectros Raman obtidos para as amostras de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecidas em diferentes temperaturas. Na Tabela IV.11, estão listados os números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas no espectro Raman. Tais valores são comparados com os dados existentes na literatura [133].

O $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ pertencem à família dos compostos com estrutura cúbica tipo pirocloro. Deste modo, são esperados seis modos de vibração ativos no espectro Raman (A_{1g} , E_g , e $4F_{2g}$) e sete modos de vibração ativos no espectro infravermelho ($7F_{1u}$).

Verificou-se a presença de dez bandas no espectro Raman para o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ preparado pelo processo *MOD*, enquanto o espectro do mesmo material reportado na literatura apresentou o número de bandas esperadas, Figura IV.14. Tal fato pode estar relacionado com dois fatores: i) abaixamento de simetria ou ii) o material apresenta uma pequena quantidade da fase CdNb_2O_6 , que não foi detectada por *XRD*. Neste caso, a espectroscopia Raman mostra-se como uma técnica complementar na caracterização de materiais.

Nota-se uma banda larga que compreende a região de 700 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . Tal comportamento não foi observado para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$, cujo espectro apresenta bandas bem definidas. Alguns autores atribuem este alargamento de banda a uma grande distribuição no tamanho das ligações Nb-O no octaedro BO_6 , ao contrário do espectro do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$, que é

bem resolvido [132]. Esses resultados sugerem que a estrutura piroclore do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ é mais regular do que a estrutura do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, quando da utilização deste tipo de rota de síntese.

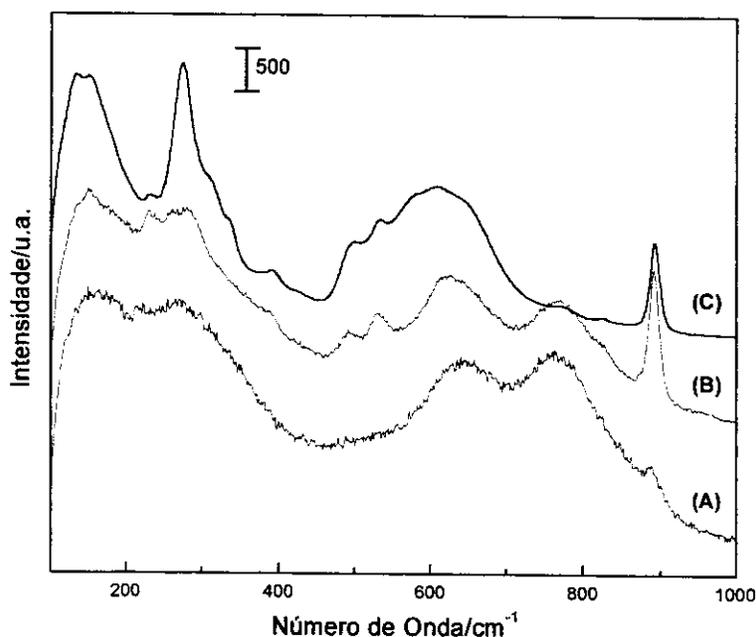


Figura IV.14: Espectros Raman para o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecido durante 4h nas temperaturas de: (A) 500°C; (B) 600°C e (C) 700°C.

Tabela IV.11: Números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, tratado termicamente a 700°C/4h.

700°C	Literatura [132]	Atribuição-tentativa
135 (mF)	-	?
152 (mF)	153	δ (O-Nb-O) (F_{2g})
278 (mF)	285	δ (O-Nb-O) (F_{2g})
308 (o)	-	?
336 (o)	335	ν (O-Nb-O) (E_g)
393 (f)	-	?
506 (o)	510	δ (O-Nb-O) (F_{2g})
539 (o)	-	?
580 (F)	580	δ (O-Nb-O) (F_{2g})
893 (F)	900	ν (Nb=O)

Intensidade: mF= muito forte, F= forte, m= média, f = fraca; o = ombro.

A atribuição do modo A_{1g} foi dificultada devido ao alargamento da banda na região de 500-700 cm^{-1} .

Vanderborre e Husson calcularam as constantes de força para o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Tais resultados forneceram informações a respeito da natureza das ligações químicas presentes nesta estrutura. Na Tabela IV.12, estão listados os valores [132].

Comparando-se os sistemas $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, o valor da constante de força de estiramento da ligação Sb-O é maior do que para a ligação Nb-O.

Tabela IV.12: Constantes de força para o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, [132].

Constantes de Força/ N cm^{-1}				Comprimentos de Ligação/ Å			Massa/ g mol^{-1}		Eletronegatividade	
Nb-O	O-Nb-O	Cd-O	Cd-O'	Nb-O	Cd-O	Cd-O'	Cd	Nb	Cd	Nb
1,45	1,00	0,11	0,35	1,96	2,65	2,25	112,41	92,91	1,7	1,6

As ligações Cd-O e Cd-O' apresentaram valores próximos para os compostos pirocloros. As ligações Cd-O' não são as responsáveis pela coesão da estrutura, visto que a ligação B-O é muito mais forte. Deste modo, as ligações B-O são mais covalentes e rígidas que as ligações Cd-O'.

IV.2.3.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nas Figuras IV.15 (A) e IV.15 (B), estão ilustradas as micrografias representativas da morfologia do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ preparado pelo processo MOD e submetido ao tratamento térmico a 700°C durante 10 horas.

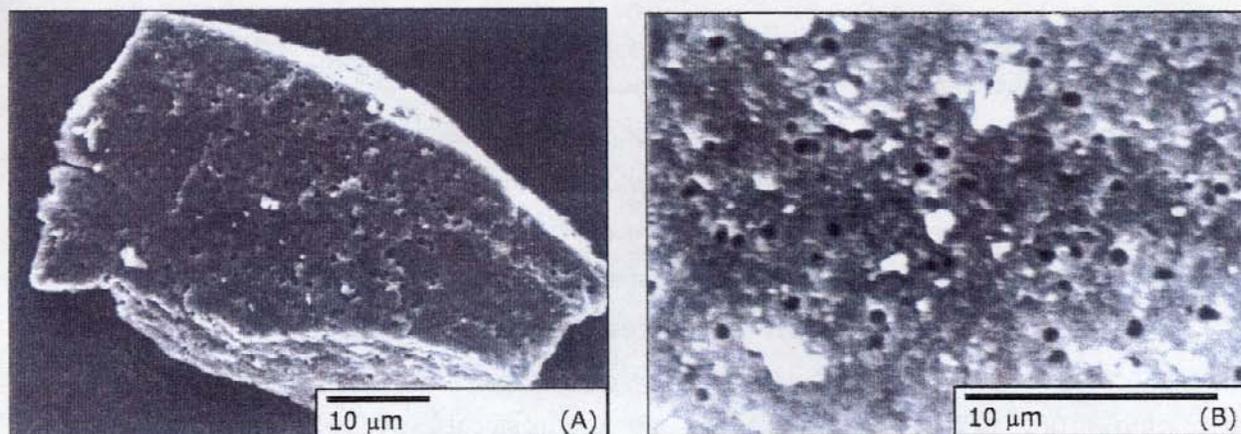


Figura IV.15: Micrografias eletrônicas de varredura representativas da morfologia do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ obtido a 1000°C durante 4 horas.

A superfície das partículas, obtida pelo método *MOD*, é totalmente porosa. Em contraste com os demais compostos, não foram encontrados, no $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, aglomerados de partículas.

IV.3 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE Cd_2SnO_4 , $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ E $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

IV.3.1 – FILMES DE Cd_2SnO_4

Devido ao grande número de experimentos realizados no estudo deste sistema, sugerimos o acompanhamento dos resultados com auxílio das Tabelas III.2 e III.3. Os filmes de Cd_2SnO_4 depositados sobre vidro borossilicato de sódio são, por inspeção visual, amarelos, contínuos e transparentes, como está ilustrado na Figura IV.16.

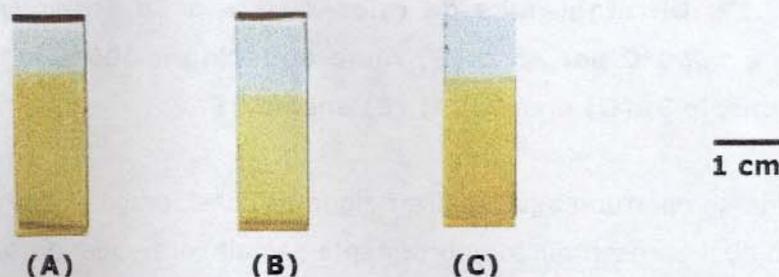


Figura IV.16: Fotografias dos filmes de Cd_2SnO_4 : (A) ensaio 9; (B) ensaio 11 e (C) ensaio (14).

Dentre os testes de adesão: lenço de papel, fita adesiva e ponta de latão; os filmes desprenderam-se apenas com o uso da ponta de latão.

Os resultados de XRD revelam que todos os filmes de Cd_2SnO_4 , preparados pelo planejamento fatorial 2^4 e depositados sobre vidro borossilicato de sódio, cristalizam com a fase espinélio cúbica inversa (G.E. Fd3m) e metaestável; enquanto o pó cristaliza-se com a fase ortorrômbica (G.E. Pbam), como está mostrado na Figura IV.17.

A literatura descreve a obtenção da fase cúbica do Cd_2SnO_4 na forma de filmes depositados por técnicas como *sputtering* [109, 119-121, 123-125], *spray pyrolysis* [126] e *dip coating* [108, 127, 128, 130] sobre vidro borossilicato de bário, silício e quartzo. Geralmente, os alvos utilizados na preparação de filmes por *sputtering* são ligas de Cd-Sn ou Cd_2SnO_4 sinterizado. Wu e col. utilizaram como alvo de *sputtering* uma pastilha de Cd_2SnO_4 com a fase ortorrômbica e obtiveram filmes com a fase cúbica [123]. Tal fato permite supor que a formação dessa fase não está diretamente relacionada com o método de preparação.

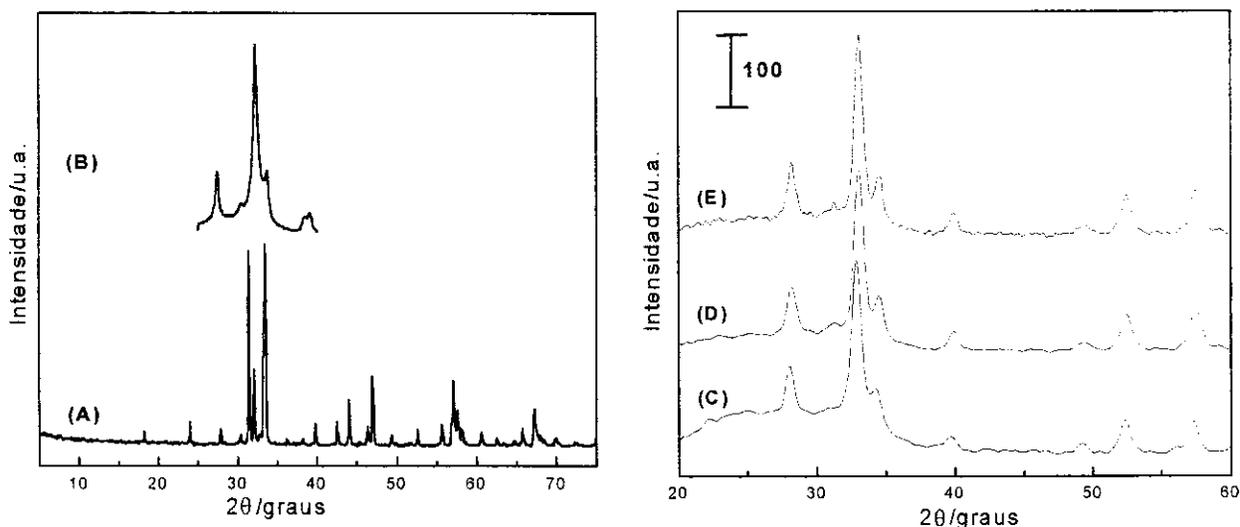


Figura IV.17: Difratomogramas de raios-X para o Cd_2SnO_4 : (A) sólido policristalino aquecido a 1000°C por 4h e (B) filme aquecido a $600^\circ\text{C}/11\text{h}$ e $620^\circ\text{C}/5\text{h}$ (ensaio 16); (C) ensaio 9; (D) ensaio 11; (E) ensaio 15.

Julga-se oportuno aqui, realizar algumas considerações sobre um sistema investigado no LQES o qual apresentou comportamento semelhante. Quando preparados filmes finos de Bi_2O_3 sobre substrato de vidro borossilicato, verificou-se que tais filmes correspondiam à fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, tetragonal e metaestável. Por outro lado, o sólido policristalino obtido pela decomposição do precursor 2-etilhexanoato de bismuto (III) correspondia à fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, que é a fase mais estável dos polimorfos. Este comportamento foi atribuído a uma interação

entre o bismuto e o substrato de vidro, de maneira a formar um composto diferente na interface. A presença desse composto na interface poderia ser a responsável pela formação da estrutura metaestável de modo semelhante ao que acontece com o crescimento epitaxial. No entanto, não foi observado, por *XRD*, nenhuma fase na região interfacial, de modo que, se ocorreu a formação desse composto, não foi detectada pela técnica de *XRD* [16]. Todavia, a tendência do óxido de bismuto reagir com vidro foi confirmada em outro trabalho desenvolvido no LQES [17]. O $\text{Bi}(\text{hex})_3$ foi inserido no interior do vidro poroso Vycor e, após aquecimento a 600°C , observou-se a formação da fase Bi_2SiO_5 . Por conseguinte, considerando-se os resultados obtidos para o sistema Bi_2O_3 e adicionando-se a isto informações de trabalhos na literatura, os quais descrevem a obtenção, por diversas técnicas, de filmes de Cd_2SnO_4 com a fase cúbica sobre substratos contendo silício [108, 109, 119-121, 123-125, 128, 130], é possível que esteja ocorrendo uma interação entre o Cd_2SnO_4 e os grupos silanóis do substrato, capaz de estabilizar o crescimento dos filmes somente com a fase cúbica.

A análise da composição dos filmes, feita por espectrometria de raios-X por dispersão de energia (*EDS*), revelou que a razão média entre cádmio e estanho foi de $1,4 \pm 0,2$. O valor esperado seria de 1,9, indicando que os filmes preparados por *MOD* podem apresentar deficiência de íons cádmio.

Um aspecto relevante na caracterização de filmes é a morfologia desenvolvida, Figura IV.18.

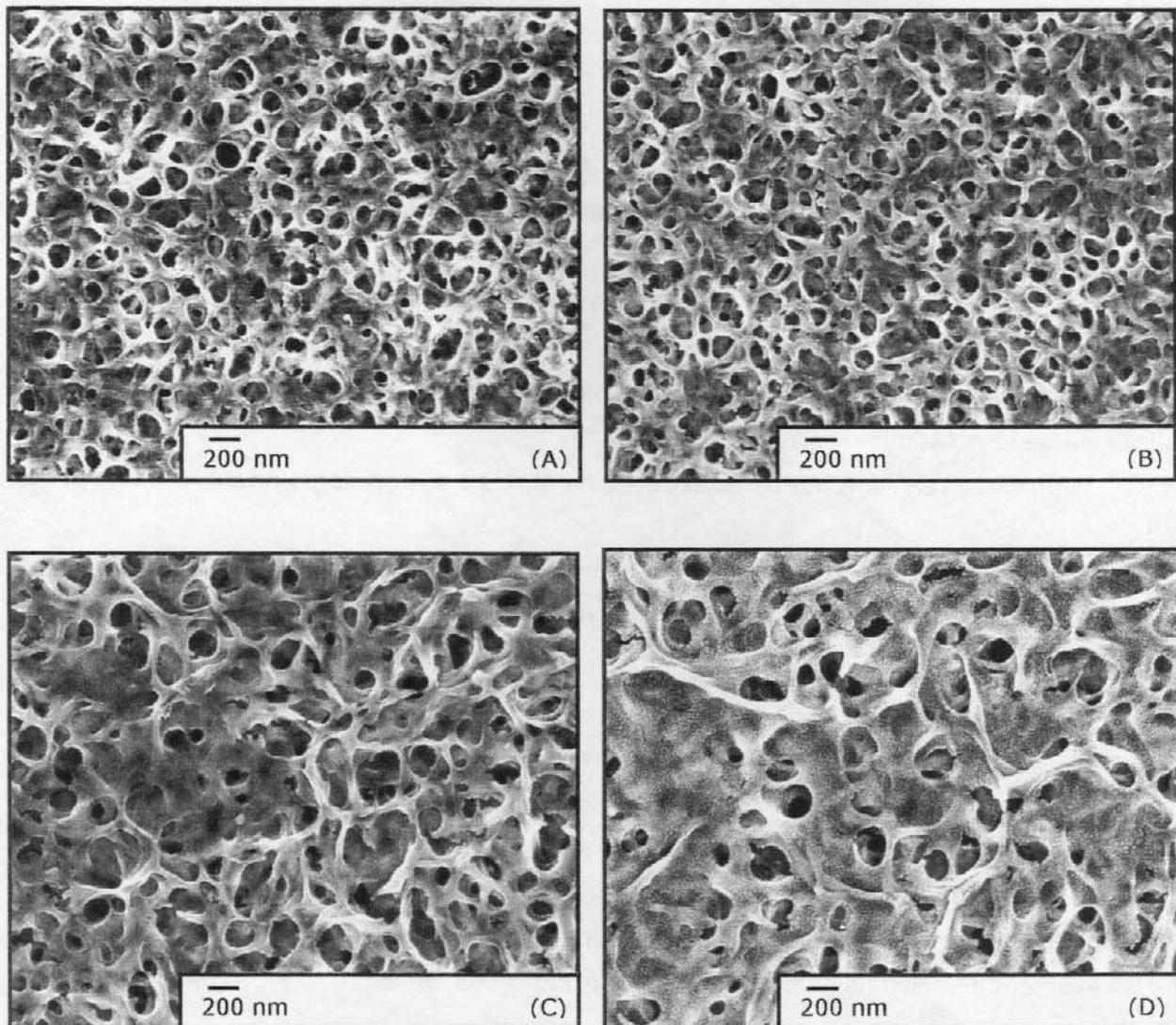
Todos os filmes de Cd_2SnO_4 , independentes das variáveis de preparação, apresentam textura porosa. Com relação à forma e distribuição dos poros, pode-se fazer algumas considerações qualitativas:

- i) a velocidade de puxamento maior favorece a formação de filmes com poros maiores, mais profundos e irregulares;
- ii) o aumento da concentração dos precursores em solução leva à formação de filmes com regiões mais lisas, por outro lado, os poros são maiores;
- iii) a taxa de aquecimento e a temperatura de pirólise, nos níveis investigados, não exercem influência significativa sobre a textura dos filmes.

Não foi possível estabelecer uma relação entre as interações das variáveis, pois, para inferir informações precisas sobre tal efeito, seria necessário analisar os dados de maneira quantitativa. Para realizar esse estudo, poderia ser utilizada a distribuição de tamanho de poros como resposta quantitativa. Todavia, a superfície dos filmes é muito irregular,

impossibilitando a utilização de um programa para efetuar o cálculo da distribuição de tamanho de poros. Por conseguinte, a análise do efeito das variáveis de preparação restringiu-se à observação qualitativa dos efeitos das variáveis principais.

Como mencionado anteriormente, a morfologia porosa para o Cd_2SnO_4 policristalino poderia estar relacionada com dois fatores: i) eliminação do solvente, no caso o xileno, durante a etapa de evaporação e ii) eliminação de gases durante a etapa de pirólise. Tais hipóteses foram investigadas para os filmes.



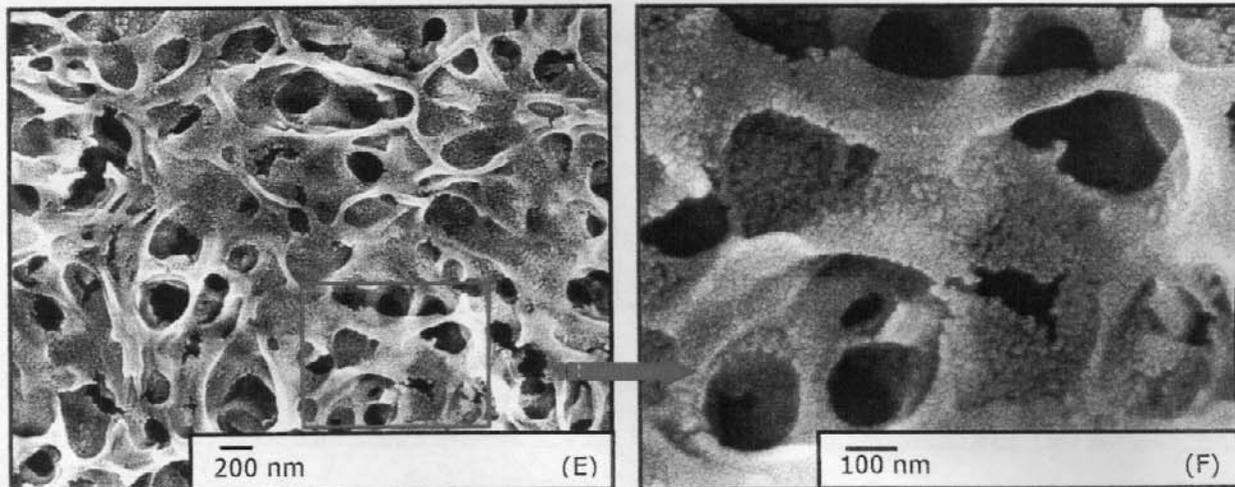


Figura IV.18: Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo representativas da morfologia dos filmes de Cd_2SnO_4 : (A) ensaio 2; (B) ensaio 4; (C) ensaio 7; (D) ensaio 9; (E) ensaio 14 e (F) ensaio 14.

Na Figura IV.19, são apresentadas as micrografias do substrato de vidro borossilicato recoberto com apenas uma única camada da solução dos precursores $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $\text{Sn}(\text{hex})_2$, seguida da evaporação do solvente a 150°C . Verifica-se que os precursores formam estruturas dendríticas, que se mantêm mesmo após a pirólise a 400°C , Figura 19 (C). O nome dendrítico tem origem grega, *dendron* significa árvore. Uma forma dendrítica é aquela caracterizada por duas regiões distintas: i) a região sem ramificação (próxima à ponta) e ii) a região ramificada (distante da ponta) [199].

O hábito dendrítico ocorre quando o crescimento torna-se limitado por um de seus processos de transporte. Neste caso, existe uma mudança de crescimento controlado por nucleação para um crescimento controlado por difusão (dendrítico). Tal mudança é suscetível a muitas variações, como por exemplo: natureza do solvente, temperatura de cristalização, concentração, entre outras variáveis [200].

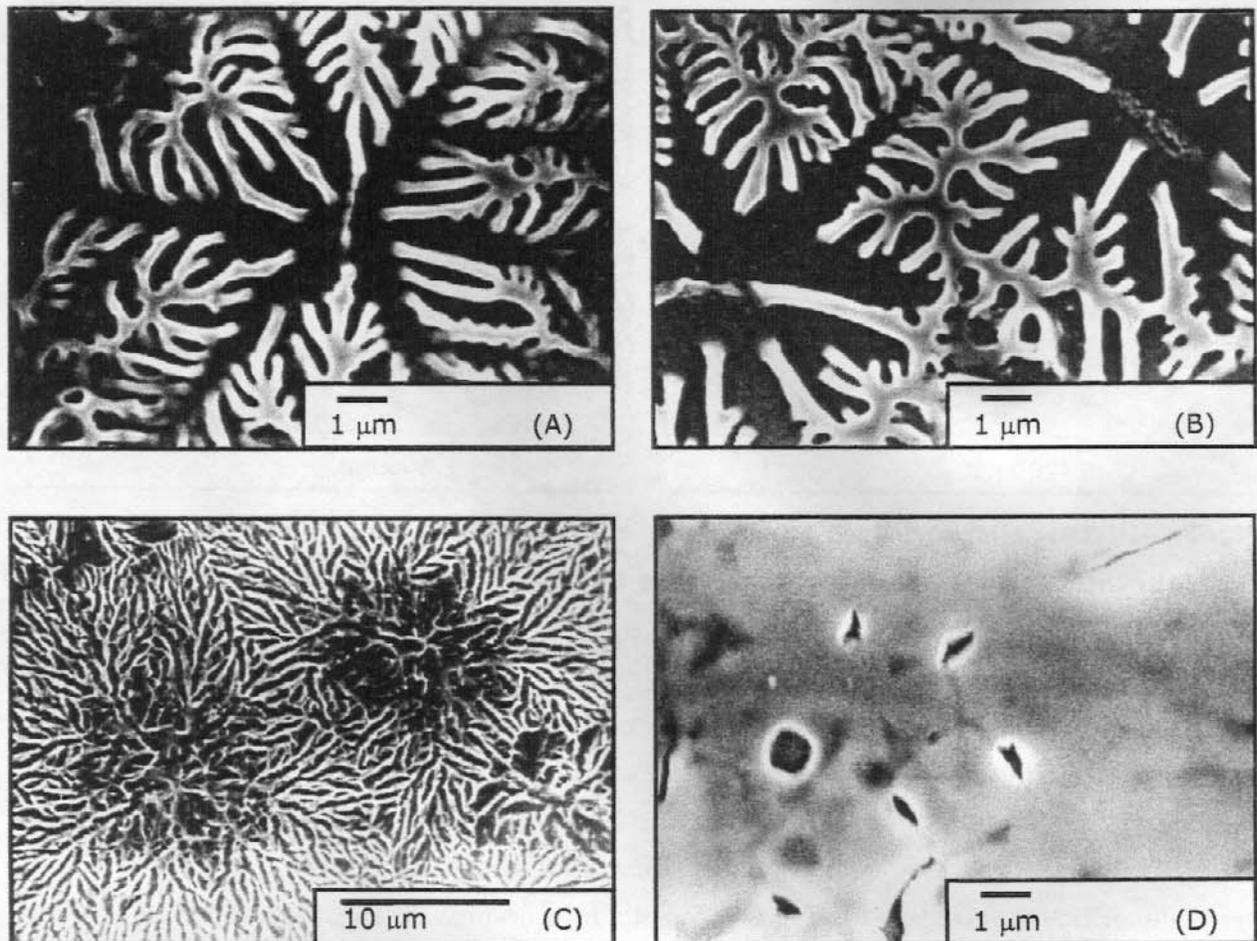


Figura IV.19: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do vidro borossilicato recoberta com uma única camada dos precursores $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $\text{Sn}(\text{hex})_2$, após a eliminação do xileno: (A) e (B) 150°C ; (C) 400°C e após eliminação do ácido 2-etilhexanóico a 150°C (D).

A literatura mostra que grande parte dos filmes finos de sistemas multicomponentes preparados pelo processo *MOD* apresenta morfologia porosa. Tal porosidade pode ser amenizada quando são utilizados outros solventes, como hexano ou o próprio ácido 2-etilhexanóico. Para averiguar o efeito do solvente sobre a morfologia dos filmes, foi preparada uma solução com a mesma concentração dos precursores, no entanto, substituindo-se o xileno pelo ácido 2-etilhexanóico como solvente. Essa solução recobre totalmente a superfície do substrato, no entanto, possivelmente devido à elevada quantidade de matéria orgânica, o filme contém trincas, Figura 19 (D).

Comparando-se a morfologia dos filmes preparados a partir de uma solução dos precursores em xileno, com aquela cujos precursores foram dissolvidos em ácido 2-etilhexanóico, pode-se sugerir que as estruturas dendríticas são as precursoras dos poros

nos filmes. Provavelmente, as ramificações dendríticas se sobrepõem à medida que as demais camadas são depositadas. Finalmente, o tratamento térmico, na temperatura de cristalização, tem o papel de promover a difusão das espécies e definir a forma dos poros observada na Figura IV.18 [186].

IV.3.1.1 – MEDIDAS DE ESPESSURA E RESISTÊNCIA ELÉTRICA

A determinação da espessura dos filmes é um parâmetro fundamental na sua investigação. Existem várias técnicas para tal finalidade; neste trabalho empregou-se a perfilometria. Tal técnica consiste em “tocar” a amostra com uma agulha e arrastá-la sobre a sua superfície com velocidade controlada. Dependendo da topografia do material, a agulha deflete para cima ou para baixo.

Os filmes preparados pela técnica de *dip coating* apresentam o chamado “efeito de borda” [54]. Esse efeito consiste em um aumento de espessura a partir da região na qual o filme é depositado (borda superior), até a região que é removida por último (borda inferior). Portanto, para se obter um valor confiável de espessura, as medidas devem ser feitas nas várias regiões entre a borda superior e inferior. As espessuras foram determinadas para os filmes de Cd_2SnO_4 em quatro regiões distintas: borda superior, duas regiões centrais e borda inferior. Os valores médios de espessura obtidos para os 16 filmes, bem como os desvios padrão estão representados na Figura IV.20.

A resistência é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos elétrons quando passam de um ponto a outro em um material [201]. A resistência é definida pela diferença de potencial (V) aplicada a dois pontos quaisquer de um material e, como resposta, tem-se uma corrente (i) ($R = V/i$). Quando o interesse é o comportamento elétrico intrínseco de um determinado material, utiliza-se a grandeza resistividade, ρ , que é obtida considerando-se as dimensões do material, conforme a equação (IV.1):

$$\rho = w t R/l \quad (\text{IV.1})$$

w é a largura, t a altura e l o comprimento. O dispositivo utilizado para a medida de resistência nos filmes (vide seção III.8.11) apresenta uma área de contato com a amostra de 1 cm^2 , deste modo, para se obter o valor de resistividade, basta multiplicar a resistência pela espessura dos filmes de Cd_2SnO_4 . Frequentemente, utiliza-se a condutividade, σ , ao invés de resistividade. Contudo, essas duas grandezas são recíprocas e relacionadas pela equação (IV.2) [201]:

$$\sigma = 1/\rho \quad (IV.2)$$

No Sistema Internacional, a unidade de resistência, R , é o ohm (Ω), a da resistividade, ρ , é ohm m ($\Omega \text{ m}$) e a da condutividade, σ , é o Siemens por metro (S m^{-1}). Na Figura IV.21, estão representados os valores de condutividade determinados para os 16 ensaios.

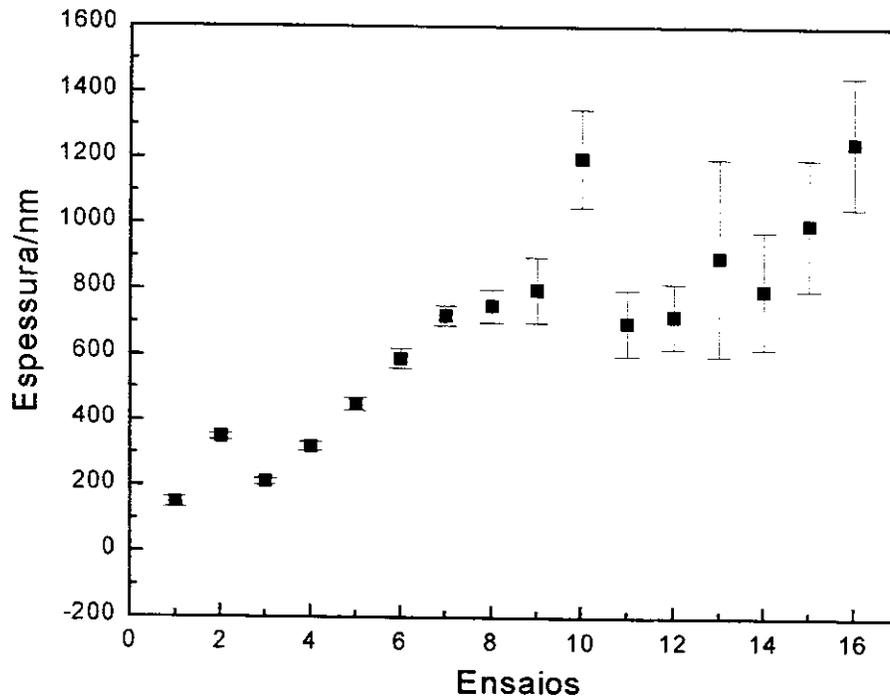


Figura IV.20: Valores de espessura determinados para os filmes de Cd_2SnO_4 (vide Tabela III.3).

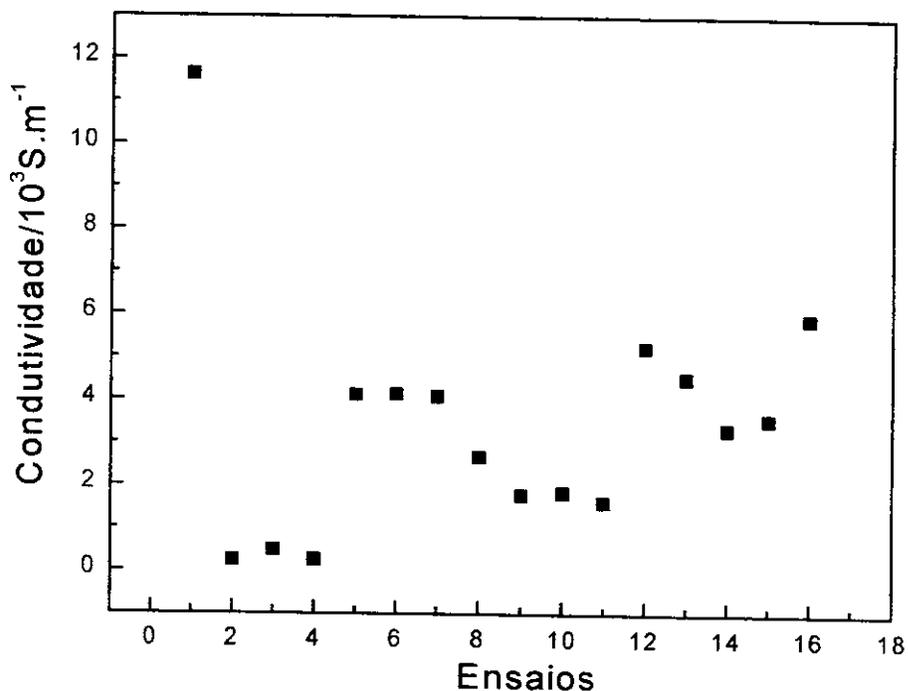


Figura IV.21: Valores de condutividade para os filmes de Cd₂SnO₄ (vide Tabela III.3).

As medidas de espessura e resistência são referentes aos filmes preparados pelo planejamento fatorial 2⁴. Cabe salientar que um planejamento fatorial consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer a informação desejada. Neste trabalho, o objetivo principal foi otimizar o sistema, ou seja, elucidar quais são as variáveis de preparação (fatores) que influenciam a espessura e a condutividade dos filmes de Cd₂SnO₄. A espessura, a condutividade ou outra propriedade qualquer, são chamadas de resposta e a função que descreve esta influência é a superfície de resposta [178].

O tratamento dos dados permite verificar quais variáveis influenciam as respostas, a interação entre estas variáveis, bem como a sua extensão. Primeiramente, serão apresentados os cálculos para os efeitos das variáveis de preparação sobre a espessura dos filmes, Tabela IV.13.

Tabela IV.13: Efeitos calculados sobre a espessura para o planejamento fatorial 2⁴.

Média dos efeitos		682,0	
Efeitos principais:			
Taxa de aquecimento dos filmes (A)		131,0	
Temperatura de pirólise (B)		54,0	
Velocidade de puxamento do substrato (C)		251,0	
Concentração dos precursores na solução (D)		478,5	
Interação de dois fatores:			
AB	-29,0	BC	191,0
AC	-51,0	BD	-61,5
AD	11,5	CD	-118,5
Interação de três fatores:			
ABC	89,0	ACD	-16,5
ABD	21,5	BCD	91,5
Interação de quatro fatores:			
ABCD	93,5		

O valor de cada um dos efeitos listados na Tabela IV.13 foram obtidos por um programa de rotina. Tal programa consiste em efetuar o cálculo dos efeitos por meio de uma equação matricial [178].

Em um planejamento fatorial 2⁴, os experimentos não são repetidos, deste modo, o erro experimental é calculado de forma diferenciada. À medida que o número de variáveis aumenta, o modelo matemático ajustado aos dados inclui um número maior de termos. Com quatro fatores, o modelo completo teria de prosseguir até a interação de todos os quatro fatores, como em uma expansão de uma função em uma série de potências.

Admitindo-se que os fatores principais e as interações de duas variáveis são suficientes para descrever a superfície de resposta, os demais efeitos são utilizados para obter uma estimativa do erro experimental nos valores dos efeitos, de acordo com a equação (IV.3). Os valores determinados para **ABC**, **ABD**, **ACD**, **BCD** e **ABCD** na Tabela IV.14, são atribuídos às flutuações aleatórias.

$$s = [(1/N)(\sum_{i=1}^N x^2)]^{1/2} \quad (IV.3)$$

Na equação (IV.3), x é o valor de cada um dos efeitos calculados para as interações entre três e quatro fatores e N é o número destas interações (**ABC**, **ABD**, **ACD**, **BCD** e **ABCD**).

O erro padrão estimado foi $s \cong 71,8$. Esta hipótese revela que são significativas somente as variáveis principais **A**, **C** e **D** e as interações **BC** e **CD**. Todavia, as interações **ABC**, **BCD** e **ABCD** apresentam valores superiores ao erro padrão estimado. O grau de ajuste deste modelo pode ser averiguado pelos gráficos normais uma vez que um modelo bem ajustado deve ser capaz de representar toda a informação sistemática contida nos dados, deixando para os resíduos somente a parte aleatória, ou seja, o ruído contido nas medidas.

A análise por meio dos gráficos normais considera uma variável aleatória com distribuição normal. Traçando-se um gráfico da probabilidade cumulativa numa distribuição normal, obtém-se uma signóide tendendo para zero à esquerda e para 1 à direita. Uma curva signóide pode ser transformada em uma reta, modificando-se a escala do eixo das ordenadas. Essa modificação consiste em expandir simetricamente a escala em torno do ponto 0,5 (50% da probabilidade cumulativa), como é feito em um papel logarítmico. Do mesmo modo, se a variável tem uma distribuição normal, o gráfico de suas probabilidades acumuladas será uma signóide em um papel comum, mas será uma reta se for utilizado o *papel de probabilidade normal* [176]. Cada um dos efeitos ($N = 15$) contidos na Tabela IV.13 é associado a um valor de probabilidade acumulada. Existem tabelas que localizam as probabilidades acumuladas em um papel de probabilidade normal em amostras com 15 elementos [202].

Construindo-se o gráfico dos efeitos *versus* probabilidade normal, Figura IV.22, verifica-se que os pontos que não se ajustam à reta são os que correspondem aos efeitos **A** (131,0), **C** (251,0), **D** (478,5), **BC** (191,0) e **CD** (-118,50) (vide Tabela IV.13). Os demais são provenientes de uma população normal de média zero, ou seja, não possuem significados físicos. Comparando-se com a hipótese anterior, as variáveis **ABC** (89,0), **BCD** (91,50) e **ABCD** (93,50) foram excluídas.

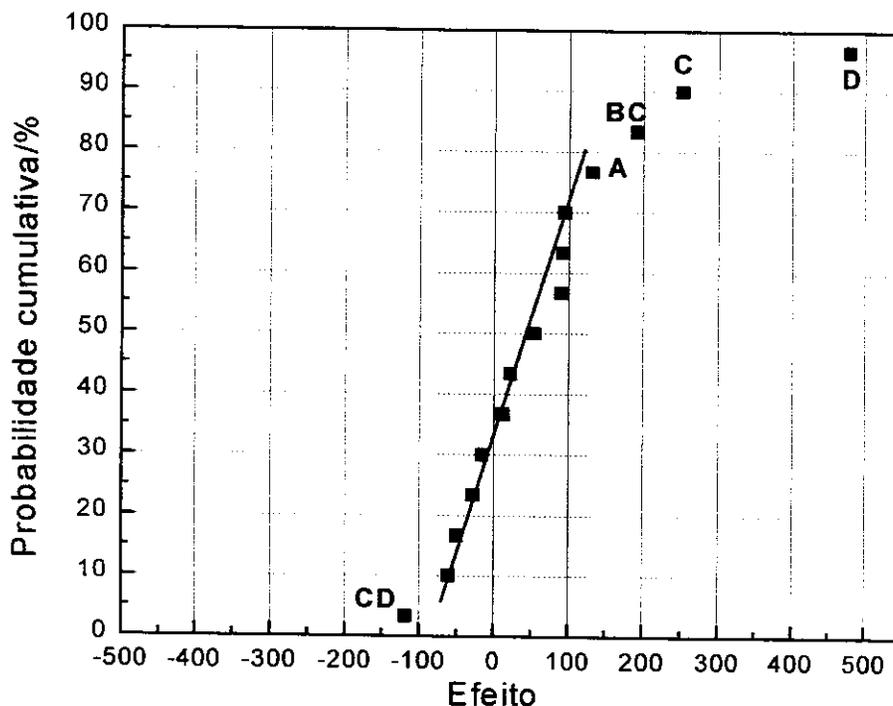


Figura IV.22: Gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis sobre a espessura dos filmes de Cd₂SnO₄ (vide Tabela III.3).

Os pontos mais afastados da reta dizem respeito aos efeitos significativos e, quanto mais afastados estiverem da região central, mais significativo será o efeito. Via de regra, a análise por meio de gráficos normais é um método mais consistente, porquanto permite visualizar os efeitos das variáveis de preparação dos filmes sobre a resposta.

Os resultados permitem inferir os seguintes comentários:

- i) o aumento da taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ levou a um aumento na espessura dos filmes;
- ii) a velocidade de puxamento de 5 cm min^{-1} favorece, também, a formação de filmes mais espessos, como era esperado;
- iii) a concentração dos precursores na solução, no nível superior, foi a variável que apresentou a maior contribuição para o aumento da espessura dos filmes;
- iv) a interação temperatura de pirólise e velocidade de puxamento (**BC**), nos níveis superiores, formaram filmes mais espessos. É interessante notar que, variando-se apenas a temperatura de pirólise, não houve um aumento expressivo da espessura. Todavia, quando as duas variáveis são alteradas simultaneamente, o efeito passa a ser significativo;

- v) a interação entre a velocidade de puxamento e a concentração dos precursores (**CD**) é o efeito mais complexo de ser analisado. Ambas as variáveis, separadamente, são as que apresentam a maior contribuição para o aumento da espessura dos filmes. Por outro lado, a interação entre estas variáveis no nível superior é negativa, isto significa que as espessuras dos filmes diminuem quando são utilizadas velocidade de puxamento de 5 cm min^{-1} e a maior concentração dos precursores.

Pode-se interpretar o resultado do item v, considerando-se a uniformidade dos filmes. Como a espessura foi determinada em várias regiões do filme, constatou-se que aqueles obtidos com velocidade de puxamento de 5 cm min^{-1} e a maior concentração dos precursores apresentaram grandes variações de espessura ao longo de um mesmo filme, como mostram os desvios padrões das medidas. Para efetuar os cálculos dos efeitos, são utilizados os valores médios que, por sua vez, expressam uma diminuição da espessura. Portanto, podemos concluir que os filmes preparados nestas condições são de qualidade inferior aos demais, visto que não apresentam homogeneidade de espessura.

Tabela IV.14: Efeitos calculados sobre a condutividade para o planejamento fatorial 2^4 .

Média dos efeitos		3,4652	
Efeitos principais:			
Taxa de aquecimento dos filmes (A)		-1,0216	
Temperatura de pirólise (B)		-0,9729	
Velocidade de puxamento do substrato (C)		1,1549	
Concentração dos precursores na solução (D)		0,0254	
Interação de dois fatores:			
AB	2,1031	BC	1,0061
AC	0,9604	BD	2,1856
AD	2,2299	CD	0,5609
Interação de três fatores:			
ABC	-1,5764	ACD	-1,5931
ABD	-0,3269	BCD	-1,4024
Interação de quatro fatores:			
ABCD	1,5706		

O mesmo tratamento estatístico pode ser aplicado para estabelecer quais variáveis exerceram influência sobre a condutividade dos filmes. Na Tabela IV.14, estão agrupados os cálculos dos efeitos das variáveis principais e das interações sobre a condutividade.

Eliminando-se o efeito das interações de três e quatro variáveis, o erro experimental estimado de acordo com a equação (IV.3) foi $s \cong 1,38$. O gráfico dos efeitos em papel de probabilidade normal é apresentado na Figura IV.23.

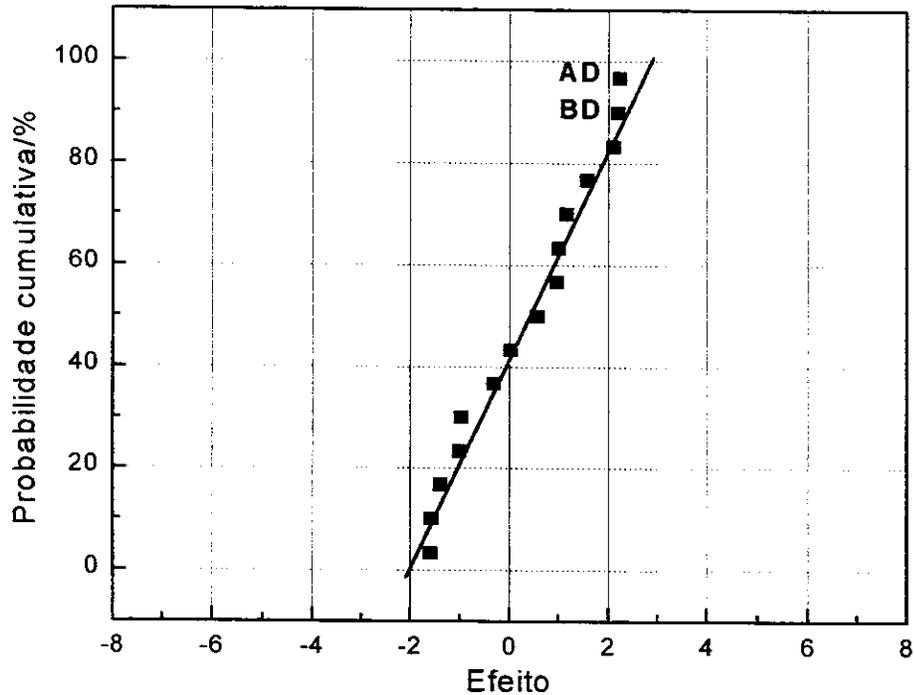


Figura IV.23: Gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis sobre a condutividade dos filmes de Cd_2SnO_4 (vide Tabela III.3).

O gráfico IV.23 revela que, apesar de estarem muito próximos à reta, apenas os pontos **AD** (2,2299) e **BD** (2,1856) não se ajustam. Tal resultado implica que as variáveis principais, bem como a interação de duas variáveis nos níveis investigados, praticamente não exerceram influência sobre a condutividade dos filmes.

Os valores de condutividade encontrados na literatura para os filmes de Cd_2SnO_4 , preparados por *sputtering*, variam de $10 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ ($1,0 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$) a $83 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ ($1,20 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$), dependendo das condições de preparação [103, 110, 112, 119, 123, 203, 204]. Neste trabalho, o valor médio foi de 3463 S m^{-1} ($2,88 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$), portanto, duas ordens de grandeza menor que aqueles descritos na literatura. Provavelmente, a microestrutura porosa dos filmes é a responsável pelo valor menor de condutividade.

IV.3.1.2 – PROPRIEDADES ÓPTICAS

Na Figura IV.24 (A), é mostrado o espectro de absorção do filme de Cd_2SnO_4 (ensaio 2), na região de 200-2000 nm. Os resultados mostraram que o filme que apresentou a melhor resposta, ou seja, a maior transmitância, foi preparado de acordo com as variáveis: taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$; temperatura de pirólise de 400°C ; velocidade de puxamento de 2 cm min^{-1} e com concentração dos precursores de $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Cd}(\text{hex})_2$ e $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Sn}(\text{hex})_2$.

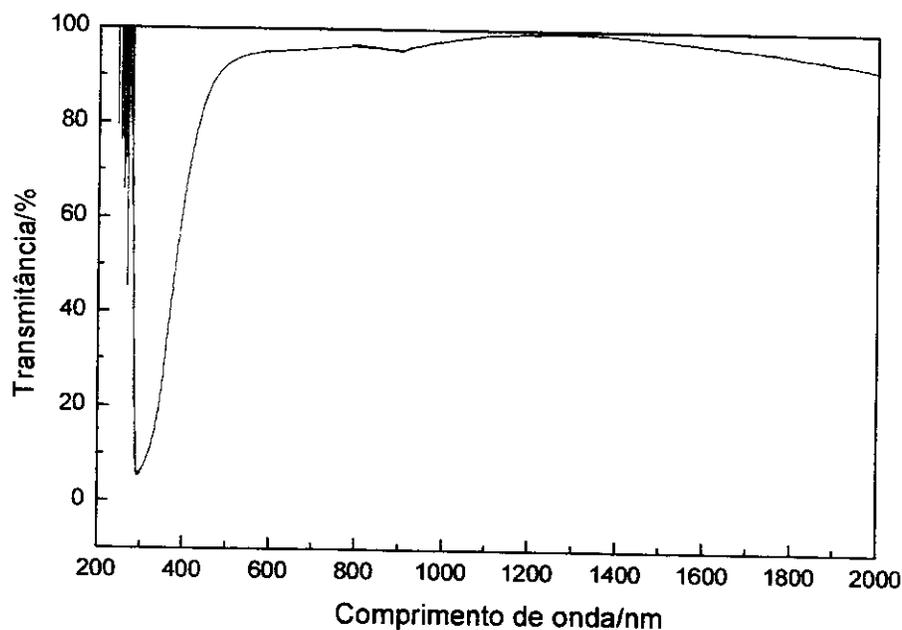


Figura IV.24 (A): Espectro de absorção para o filme de Cd_2SnO_4 (ensaio 2).

A transmitância deste filme variou de 92-100% na região de 500 a 2000nm, evidenciando uma janela óptica muito interessante para a aplicação deste material. A partir de 500 nm a transmitância diminui e o mínimo está em 297 nm. Tal absorção se refere à transição de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ [115].

As energias da banda proibida (E_g) para os filmes de Cd_2SnO_4 com espessuras diferentes podem ser calculadas a partir dos gráficos de transmitância, como está ilustrado na Figura IV.24 (B) [205, 206].

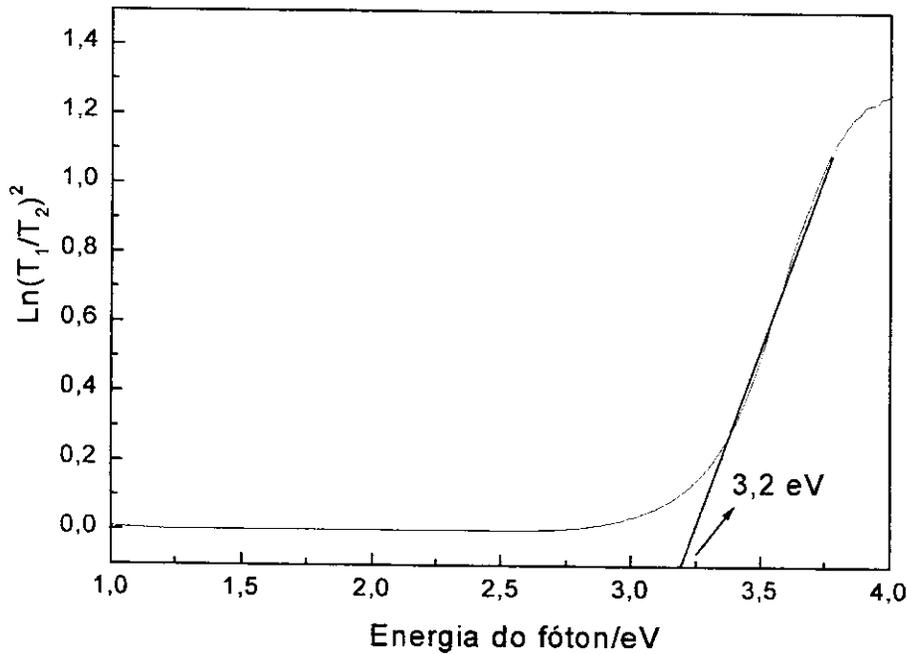


Figura IV.24 (B): Razão entre as transmitâncias de dois filmes com diferentes espessuras em função da energia do fóton.

A razão entre as transmitâncias de dois filmes com espessuras diferentes, T_1/T_2 , fornece o coeficiente de absorção (α), como mostra a equação (IV.4):

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \alpha \Delta t \quad (\text{IV.4})$$

Δt é a diferença de espessura entre os filmes. A energia da banda proibida pode ser calculada pela relação:

$$\left(\ln \frac{T_1}{T_2} \right)^2 = (\alpha \Delta t)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{IV.5})$$

$h\nu$ é a energia do fóton e E_g é a energia da banda proibida, em uma transição direta de um elétron do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução. A interseção da fração linear do gráfico de $(\ln T_1/T_2)^2$ ou $(\alpha \Delta t)^2$ em função da energia do fóton, $h\nu$, fornece a energia da banda proibida, E_g , Figura IV.24. O valor encontrado foi $E_g = 3,2$ eV.

Verifica-se um deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda menores, dependendo das variáveis de preparação. A energia da banda proibida varia entre

3,0 e 3,4 eV. Os valores encontrados na literatura para este material são diversos, o menor de 2,1 eV e o maior de 3,7 eV [102, 103].

As variações das energias da banda proibida (*band gap*) podem ser atribuídas ao deslocamento de Moss-Burnstein [207, 208]. Este efeito está relacionado com um deslocamento do nível de Fermi com relação ao mínimo da banda de condução. A equação (IV.6) representa o deslocamento de Moss-Burstein [207, 208]:

$$\Delta E_{\text{MB}} = \frac{n^{2/3}}{m^*} \quad (\text{IV.6})$$

A equação (IV.6) mostra que o deslocamento de Moss-Burstein depende da densidade dos portadores de carga (n) e da massa efetiva do elétron na banda de condução [207, 208]. Por conseguinte, o deslocamento de Fermi, com relação ao mínimo da banda de condução, está associado ou com o aumento da densidade dos portadores de carga, ou com a diminuição da massa efetiva do elétron na banda de condução.

IV.3.2 – FILMES DE $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$

Sugerimos novamente o acompanhamento desta discussão com auxílio das Tabelas III.4 e III.5, as quais contêm as condições experimentais utilizadas na obtenção de cada uma das amostras. Os filmes depositados sobre vidro borossilicato de sódio e sobre quartzo fundido são, por inspeção visual, contínuos e transparentes. De acordo com os testes de adesão realizados, apresentam boa adesão nos dois substratos. A exceção ocorre com os ensaios 6, 8, 14 e 16. Verifica-se, ainda, que os filmes são riscados pela ponta de latão.

Nas Figuras IV.25 e IV.26, são mostradas as fotografias dos filmes preparados a partir do planejamento fatorial 2^4 e depositados sobre quartzo e sobre vidro borossilicato. Inicialmente, serão feitas algumas considerações qualitativas com relação aos diferentes filmes:

- i) os filmes obtidos com maior velocidade de puxamento (5 cm min^{-1}) e maior número de camadas (15) devem ser os mais espessos e apresentam coloração amarela-esverdeada (11, 12, 15 e 16). Os filmes obtidos com velocidade de puxamento de 3 cm min^{-1} e com 10 camadas são amarelo - esverdeados claros (1, 2, 5 e 6);
- ii) os filmes preparados com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ apresentam boa adesão aos substratos de vidro e quartzo. Os filmes 6, 8, 14 e 16 preparados pelo aquecimento rápido apresentam baixa adesão ao substrato de quartzo, uma vez que o material depositado pode ser removido no teste com o lenço de papel.

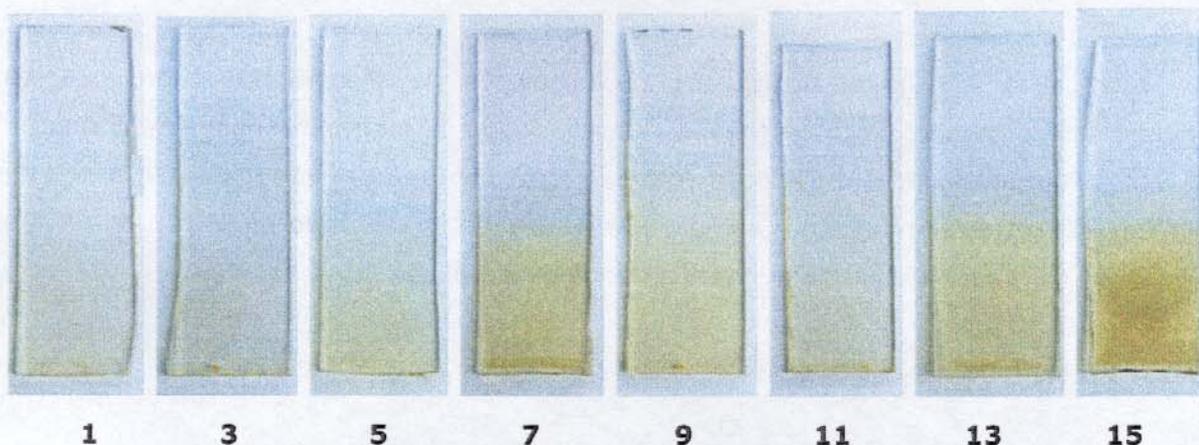


Figura IV.25: Fotografias dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ depositados sobre vidro borossilicato de sódio (vide Tabelas III.4 e III.5).

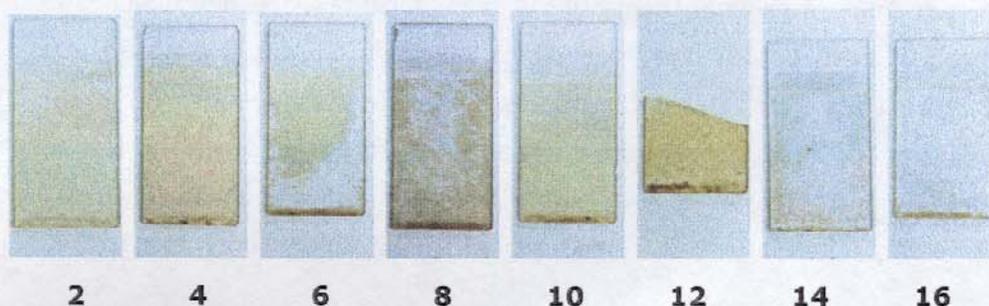


Figura IV.26: Fotografias dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ depositados sobre quartzo (vide Tabelas III.4 e III.5).

Tais observações iniciais permitem concluir que os filmes depositados sobre substrato de quartzo e submetidos ao tratamento térmico rápido são de baixa qualidade. Contudo, aqueles depositados sobre vidro (ensaios 5, 7, 13 e 15) e submetidos ao tratamento térmico rápido, como também aqueles depositados sobre quartzo e submetidos ao tratamento

térmico convencional (ensaios 2, 4, 10 e 12), não apresentam problemas de adesão. Deste modo, verifica-se um efeito de interação entre as variáveis substrato e tratamento térmico nos níveis superiores. Ambas as variáveis, separadamente, não contribuem para a baixa adesão dos filmes, mas quando as duas variáveis passam para o nível superior, a adesão dos filmes fica comprometida. As amostras 6, 8, 14 e 16, portanto, serão descartadas e algumas das amostras restantes serão investigadas em detalhe.

IV.3.2.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nas Figuras IV.27 e IV.28, são apresentados os difratogramas de raios-X para os filmes de $Cd_2Sb_2O_7$, preparados a partir de um planejamento fatorial 2^4 .

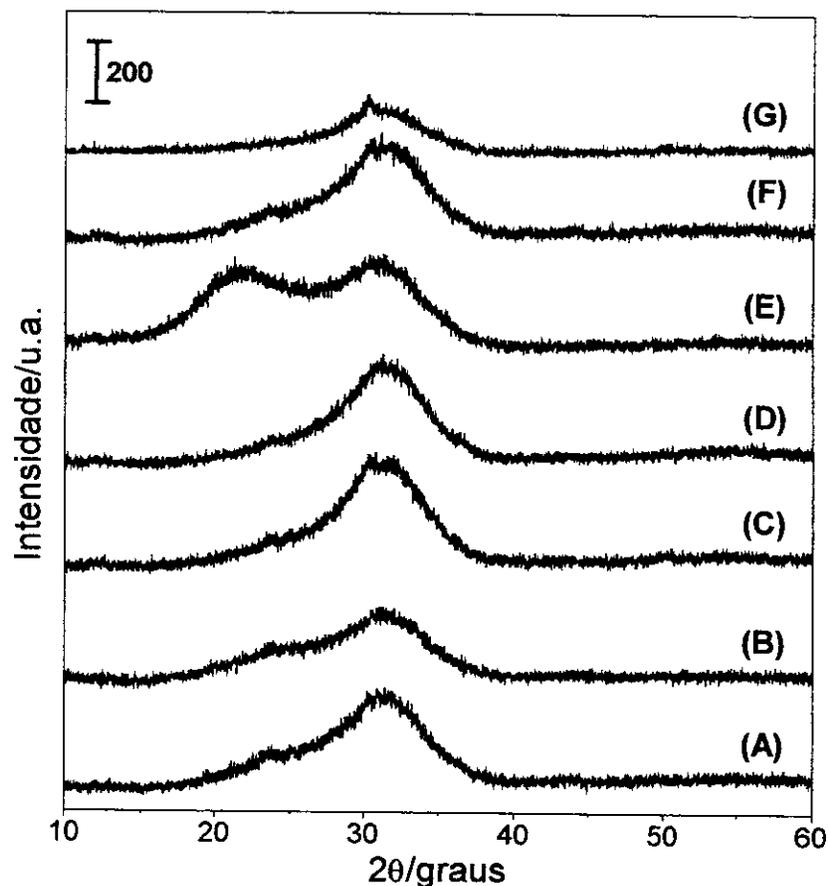


Figura IV.27: Difratogramas de raios-X para os filmes de $Cd_2Sb_2O_7$, aquecidos a $600^\circ C$ durante 2 horas: (A) ensaio 1; (B) ensaio 3; (C) ensaio 5; (D) ensaio 9; (E) ensaio 10; (F) ensaio 11; (G) ensaio 12 (vide Tabelas III.4 e III.5).

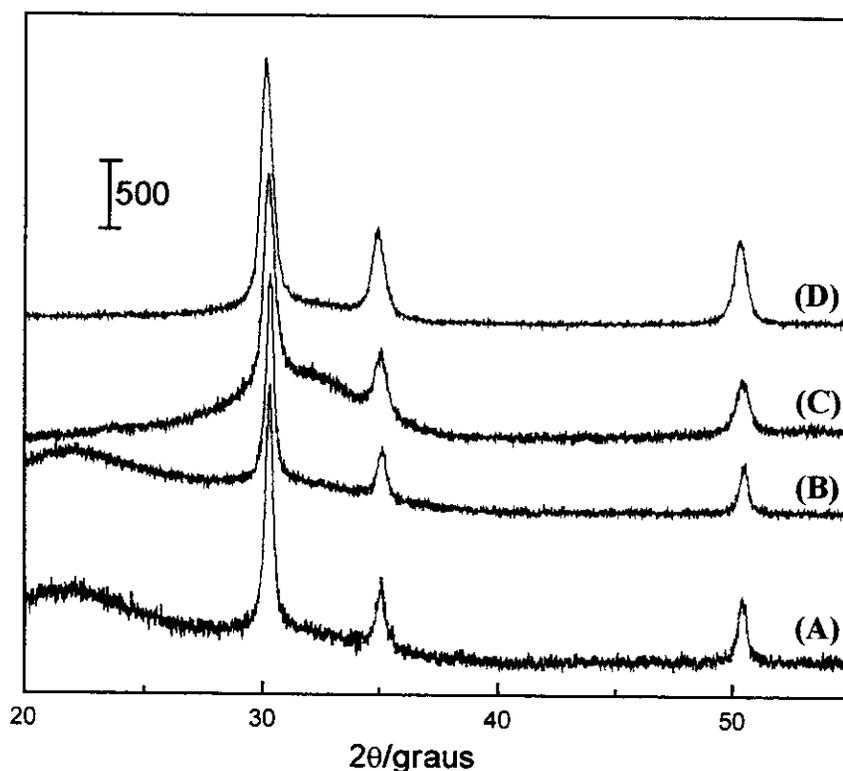


Figura IV.28: Difratogramas de raios-X para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ aquecidos a 600°C durante 2 horas: (A) ensaio 2; (B) ensaio 4; (C) ensaio 7; (D) ensaio 15 (vide Tabelas III.4 e III.5).

Os difratogramas da Figura IV.27 indicam que os filmes são não-cristalinos. Nos difratogramas da Figura IV.28, verifica-se a formação da fase cúbica pirocloro (pirocloro com defeitos) para os filmes 4, 7, 12 e 15 (G.E. Fd3m) a 600°C [JCPDS, 42-0300]. Os difratogramas apresentam picos de mais alta intensidade localizados a $30,3^\circ$ e em 2θ ($2,95 \text{ \AA}$), referente ao plano (222) do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$.

Comparando-se os resultados das Figuras IV.27 e IV.28, nota-se que a variação da cristalinidade nos filmes está relacionada apenas com as variáveis de preparação empregadas no planejamento fatorial 2^4 , e não com a temperatura, visto que todos foram tratados nas mesmas condições de temperatura (600°C por 2 horas). A formação de filmes não-cristalinos foi, em princípio, um resultado inesperado, uma vez que o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ na forma de sólido policristalino foi obtido a 550°C com estrutura cúbica tipo pirocloro.

Analisando-se as variáveis de preparação dos filmes 4, 7, e 15 (cristalinos), constata-se que essas amostras apresentam, em comum, a velocidade de puxamento no nível superior (5 cm min^{-1}). A cristalinidade, no entanto, não pode ser atribuída ao efeito desta variável, pois o filme 2 foi preparado com velocidade de puxamento de 3 cm min^{-1} e os filmes 3 e 11 (amorfo) com 5 cm min^{-1} . Provavelmente, esse resultado está vinculado à

interação entre duas ou mais variáveis. Contudo, não é possível elucidar qual o tipo de interação é responsável pela cristalinidade nos filmes 2, 4, 7, e 15, uma vez que seria necessária uma resposta numérica para construir uma função que descrevesse esta influência (superfície de resposta) [178]. Neste caso, o planejamento fatorial revelou, apenas, o nível em que as variáveis devem ser utilizadas para serem produzidos filmes cristalinos.

IV.3.2.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Esta técnica foi empregada com o intuito de compreender a formação e a evolução da ordem à curta distância nos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. A espectroscopia Raman com resolução espacial foi utilizada nos estudos da região entre 1000 e 200 cm^{-1} , onde podem ser observados os modos de vibração do retículo cristalino (modos de rede) e das ligações metal-oxigênio.

Na Figura IV.29, são mostrados os espectros Raman obtidos para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. Como já mencionado, os compostos cúbicos com estrutura tipo pirocloro pertencem ao grupo espacial $Fd3m$, com oito unidades $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{O}'$ por cela unitária [132-134]. De acordo com MacCauley, o sítio de simetria para os íons Cd^{2+} e Sb^{5+} é D_{3d} , para os íons O é C_{2v} e T_d , para os íons O' [209]. Correlacionando-se a simetria O_h do SbO_6 "livre" com a simetria do seu sítio cristalográfico, D_{3d} , os modos de vibração ativos esperados no espectro Raman são seis: $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$.

Nota-se, na Figura IV.29, que os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ apresentam todos o mesmo perfil, portanto, as variáveis de preparação não exercem influência sobre a organização à curta distância do composto, como observado nos resultados de *XRD*. Os espectros apresentam uma banda larga em aproximadamente 687 cm^{-1} e duas bandas com baixa intensidade em 486 e 260 cm^{-1} . A presença de bandas largas é típica da existência de populações de moléculas com diferentes energias de vibração, ou seja, existem pequenas variações nos comprimentos das ligações químicas e ângulos e/ou desordem estrutural associadas com a baixa cristalinidade do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$.

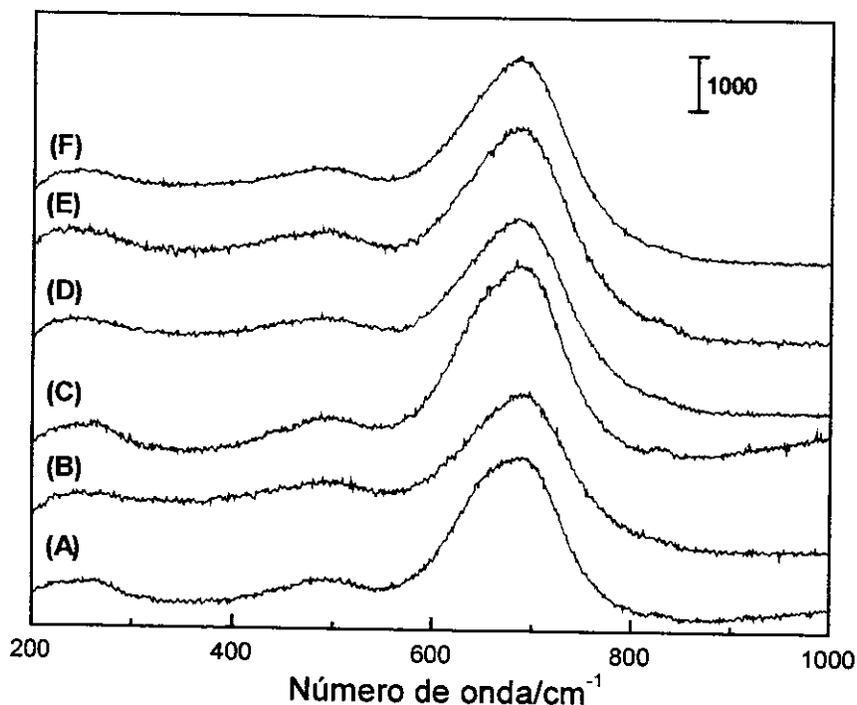


Figura IV.29: Espectros Raman para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$: (A) ensaio 1; (B) ensaio 2 (C) ensaio 3; (D) ensaio 4; (E) ensaio 10; (F) ensaio 15. ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$).

Para comparação, na Figura IV.30 estão reunidos os espectros do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ na forma de pó aquecido em diferentes temperaturas, bem como o espectro do ensaio 4. Verificou-se para a amostra policristalina (pó) um aumento da organização das ligações químicas com o aumento da temperatura, tal organização é caracterizada tanto pela diminuição da largura das bandas quanto pelo aumento de suas intensidades, Figura IV.30 (B), (C), (D) e (E).

Observa-se, ainda, no espectro do composto aquecido a 700°C (Fig. IV.30 (B)), que a banda mais intensa, centrada em 530 cm^{-1} , diminui consideravelmente de intensidade à medida que a temperatura aumenta, enquanto que a banda em 482 cm^{-1} aumenta de intensidade e desloca-se para números de onda menores, sendo que a 1100°C , está centrada em 472 cm^{-1} (Fig. IV.30 (E)). A 900°C , ocorre o surgimento de duas bandas, uma intensa em, 670 cm^{-1} , e outra mais fraca, em 243 cm^{-1} , que desaparecem a 1000°C (Fig. IV.30 (C) e (D)).

Como discutido na seção IV.2.2.1, os difratogramas de raios-X para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ policristalino apresentaram desdobramentos dos picos principais e o surgimento de novos picos a partir de 700°C , sendo que a 900°C os picos "estranhos" intensificaram-se e, finalmente, praticamente desapareceram a 1000°C . A fase intermediária foi identificada

como pertencente ao CdSb_2O_6 (G. E. P31m). Esta estrutura é isomórfica ao PbSb_2O_6 e é constituída por octaédros SbO_6 ligados pelas arestas, formando infinitas camadas de composição $(\text{Sb}_2\text{O}_6)_n$ ao longo do eixo z e paralelas ao plano xy. A separação entre cada duas destas camadas é feita por átomos de Cd sobrepostos [134, 194].

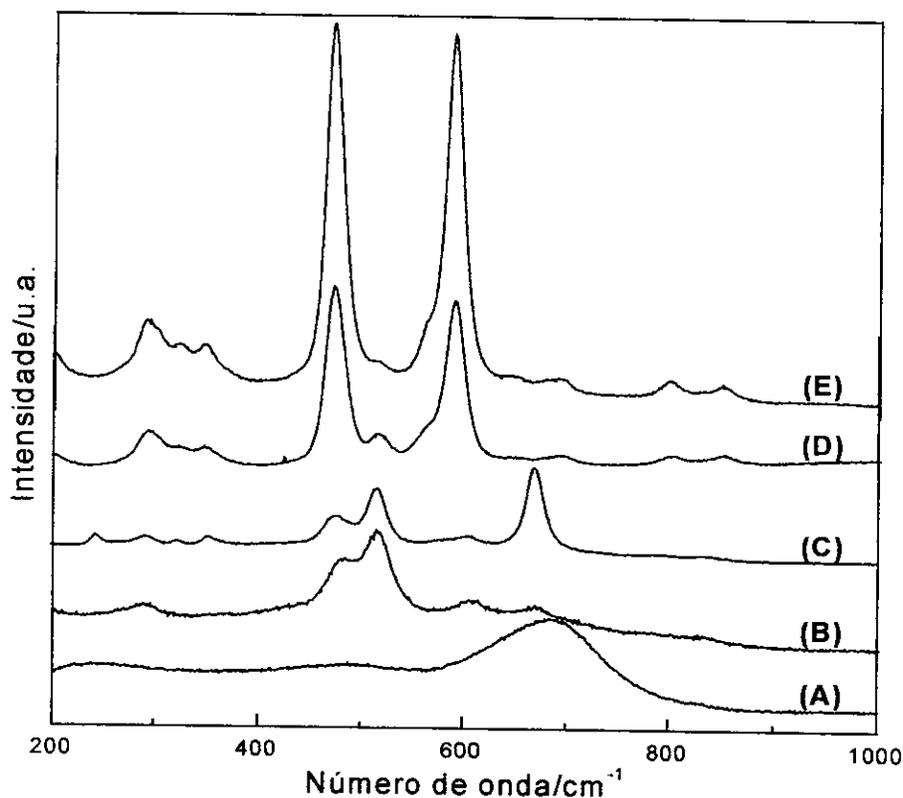


Figura IV.30: Espectros Raman obtidos para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ (A) ensaio 4 (filme) e sólido policristalino aquecido durante 4 h nas temperaturas: (B) 700°C; (C) 900°C; (D) 1000°C e (E) 1100°C.

Portanto, as bandas em 243 cm^{-1} , 530 cm^{-1} e 670 cm^{-1} observadas nos espectros Raman, para o sólido policristalino tratado termicamente a 700 e 900°C, são pertencentes ao CdSb_2O_6 (Fig. IV.30 (B) e (C)). A teoria de grupo prevê para esse composto seis bandas ativas no espectro Raman: $2A_{1g} + 4E_g$. Vanderborre e col., por meio de análise das coordenadas normais, realizaram a atribuição de bandas para uma série de compostos isomórficos ao PbSb_2O_6 , dentre estes o CdSb_2O_6 [134]. Na Tabela IV.16, estão listados os números de onda (cm^{-1}), as intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas no espectro Raman para o CdSb_2O_6 .

As bandas, centradas em aproximadamente 607, 477 e 292 cm^{-1} (900°C) foram atribuídas a modos específicos referentes ao $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. Tais bandas aumentam de intensidade quando o material é aquecido a 1000 e 1100°C (Fig. IV.30 (D) e (E)).

Tabela IV.15: Números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman para sólido policristalino aquecido a 700 e 900°C.

700°C	900°C	Atribuição-tentativa	Literatura [134]
670 (mf)	670 (F)	ν_s (Sb-O)	684 (F)
608 (mf)	607 (mf)	-	
514 (F)	517 (F)	ν (O-Sb-O)	510 (m)
480 (F)	477 (m)	-	
-	353 (mf)	ν (O-Sb-O)	330 (m)
290 (f)	292 (f)	-	
-	242 (f)	ν (O-Sb-O)	250 (m)

Intensidade: mF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca; mf = muito fraca.

ν = estiramento.

Retornando aos espectros dos filmes, Figura IV.29, e considerando-se os espectros do sólido policristalino, concluímos que a banda larga em aproximadamente 687 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação Sb-O do octaedro do composto CdSb_2O_6 e, as duas bandas com baixa intensidade em 486 e 260 cm^{-1} como pertencentes ao $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. Tais resultados revelam que, apesar dos difratogramas de raios-X mostrarem que alguns filmes apresentam organização à longa distância (Figura IV.28), a organização à curta distância é baixa, com grandes variações nos comprimentos das ligações químicas Sb-O, sendo que algumas dessas ligações pertencem aos octaedros do composto CdSb_2O_6 e outras ao $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$.

IV.3.2.3 – PROPRIEDADES ÓPTICAS

As espessuras e os índices de refração dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ foram calculados a partir dos espectros de absorção medidos em modo transmitância. Isto se deve ao fato de que a luz transmitida através de um filme dielétrico com faces paralelas dá origem a franjas de interferência, que podem ser utilizadas na determinação de alguns parâmetros ópticos, bem como a variação destes parâmetros em função do comprimento de onda da radiação

incidente. A obtenção das franjas de interferência é característica de filmes com espessura uniforme, baixo espalhamento de luz e baixa rugosidade [210-214].

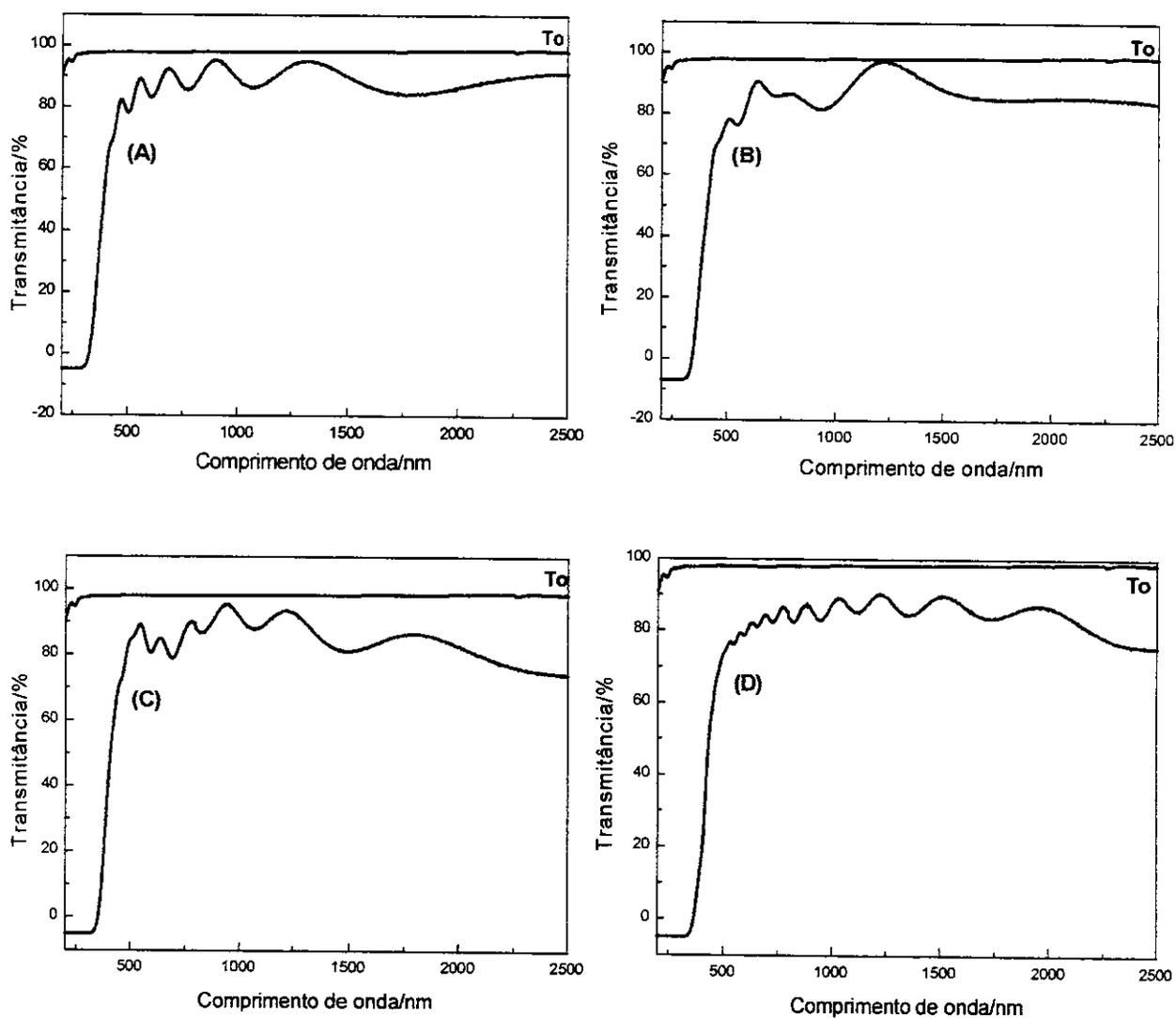


Figura IV.31: Espectros de absorção dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$: (A) ensaio 2; (B) ensaio 4; (C) ensaio 10 e (D) ensaio 12. T_0 corresponde à transmitância da lâmina de quartzo.

Para o cálculo, selecionou-se os ensaios 2, 4, 10 e 12, Figura IV.31. Esses filmes foram depositados sobre quartzo e apresentam como variáveis de preparação a velocidade de puxamento e o número de camadas. Tais variáveis podem ter influência sobre as espessuras dos filmes, neste caso, espera-se que o filme 12 apresente a maior espessura, pois foram depositadas quinze camadas com uma velocidade de 5 cm min^{-1} .

As franjas de interferência em filmes finos sobre um substrato transparente, permitem obter a espessura do filme, as partes real e imaginária do índice de refração, bem como suas variações em função do comprimento de onda da radiação incidente [210-214]. A parte real está associada à componente elástica, ou seja, a reflexão da luz, enquanto a parte imaginária, à absorção da luz pela amostra. Essas duas grandezas são relacionadas por meio de um número complexo, como representado pela equação (IV.7):

$$\eta = n - ik \quad (\text{IV.7})$$

na qual n é o índice de refração, i o número imaginário e k é o coeficiente de extinção, o qual pode ser expresso em termos do coeficiente de absorção, α , de acordo com a equação IV.8) [210]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (\text{IV.8})$$

O espectro pode ser dividido em quatro regiões: a região transparente, na qual o coeficiente de absorção (α) é igual a zero, neste caso, a transmitância observada no espectro é função apenas dos índices de refração do filme e do substrato; a região na qual a absorção é fraca, mas suficiente para diminuir a transmitância; as regiões de absorção média e forte, nas quais a diminuição da transmitância é devida ao coeficiente de absorção.

Para determinar a espessura dos filmes e os parâmetros ópticos, utiliza-se a região de fraca absorção [210-215]. Primeiramente, obtém-se o índice de refração do substrato (n_s) em função do comprimento de onda da radiação (λ) [215]:

$$n_s^2 = 2,978645 + \frac{0,008777808}{\lambda^2 - 0,010609} - \frac{84,06224}{96,00000 - \lambda^2} \quad (\text{IV.9})$$

Na Figura IV.32, está representada a variação do índice de refração do quartzo fundido (Heraeus) em função do comprimento de onda da radiação. O quartzo fundido apresenta índices de refração que podem variar de 1,429 ($\lambda = 2,500 \mu\text{m}$) a 1,477 ($\lambda = 0,346 \mu\text{m}$), de acordo com a literatura [215].

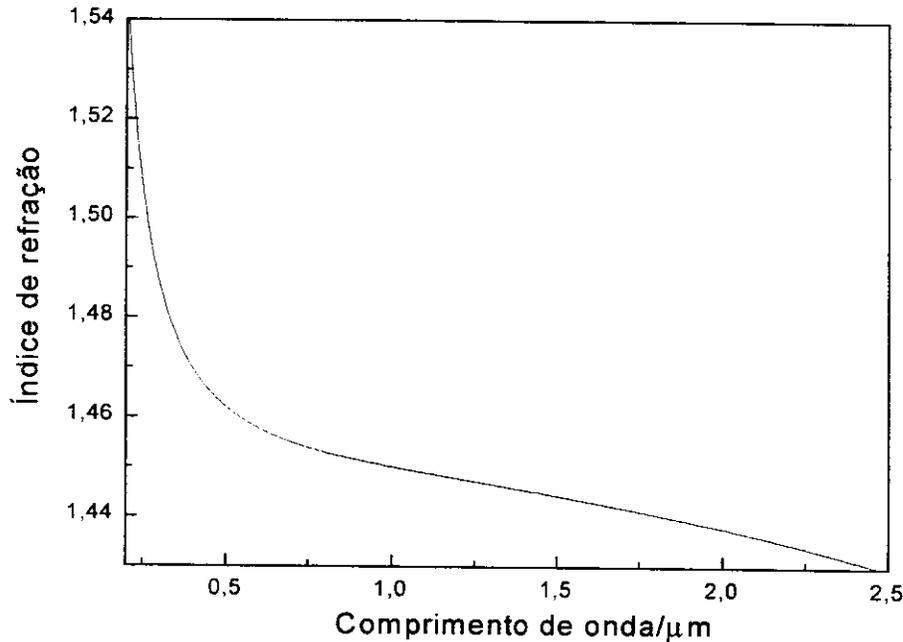


Figura IV.32: Variação do índice refração do quartzo fundido em função do comprimento de onda da radiação incidente (λ).

Em seguida, são traçadas, experimentalmente, curvas envelopes pelos máximos e mínimos das franjas de interferência, como ilustrado na Figura IV.33. As curvas denominadas T_o , T_{\max} e T_{\min} correspondem à transmitância da lâmina de quartzo e às transmitâncias máximas e mínimas das franjas, respectivamente [210-214]. A região de baixa absorção é aquela na qual as curvas T_o e T_{\max} são próximas.

A variação do índice de refração em função do comprimento de onda (λ) é expressa pela equação (IV.10):

$$n_{(\lambda)} = 1/2^{1/2} \left\{ \left[8n_s C_{(\lambda)} + (n_s + 1)^2 \right]^{1/2} + \left[8n_s C_{(\lambda)} + (n_s - 1)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{IV.10})$$

n_s é o índice de refração do substrato e $C_{(\lambda)}$ é uma função de dispersão calculada por:

$$C_{(\lambda)} = \frac{T_{\max(\lambda)} + T_{\min(\lambda)}}{2T_{\max(\lambda)} \cdot T_{\min(\lambda)}} \quad (\text{IV.11})$$

T_{\max} e T_{\min} são as transmitâncias máximas e mínimas das franjas de interferência. A espessura é determinada pela equação:

$$d = \left\{ 4 \left[\frac{n(\lambda_i)}{\lambda_i} - \frac{n(\lambda_{i+1})}{\lambda_{i+1}} \right] \right\}^{-1} \quad (\text{IV.12})$$

$n(\lambda_i)$ e $n(\lambda_{i+1})$ são os índices de refração entre dois extremos sucessivos das franjas de interferência.

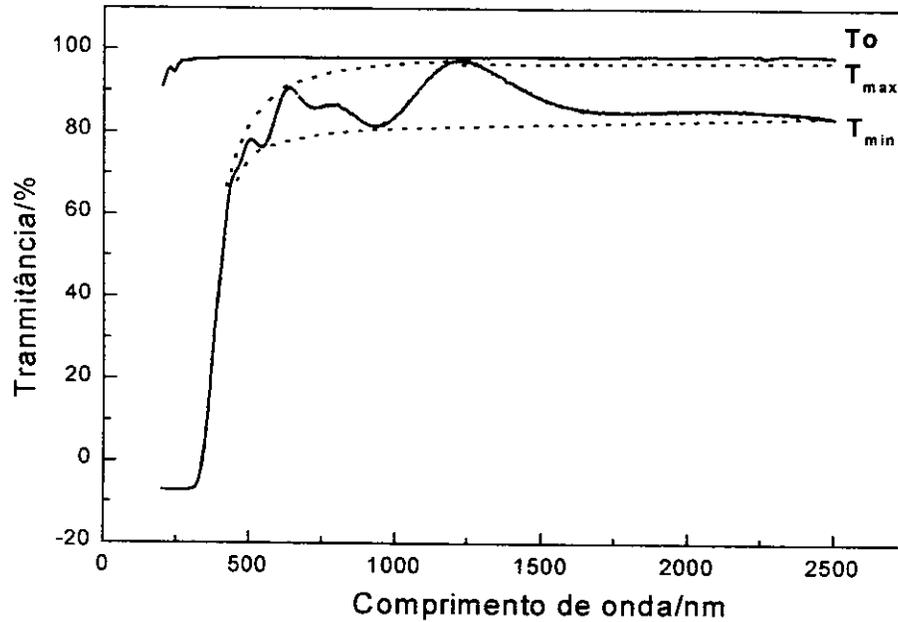


Figura IV.33: Espectro de absorção de um filme de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ (ensaio 4). T_0 corresponde à transmitância da lâmina de quartzo, T_{\max} e T_{\min} às transmitâncias máximas e mínimas das franjas de interferência.

Na Figura IV.34, estão representadas as variações dos índices de refração, em função do comprimento de onda da luz incidente, calculadas para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$.

Os índices de refração para os ensaios 2, 4, 10 e 12 são 1,80, 1,90, 1,74 e 1,58 ($\lambda = 645 \text{ nm}$), respectivamente. A literatura não reporta os valores dos índices de refração para este material, o que não permitiu uma eventual comparação.

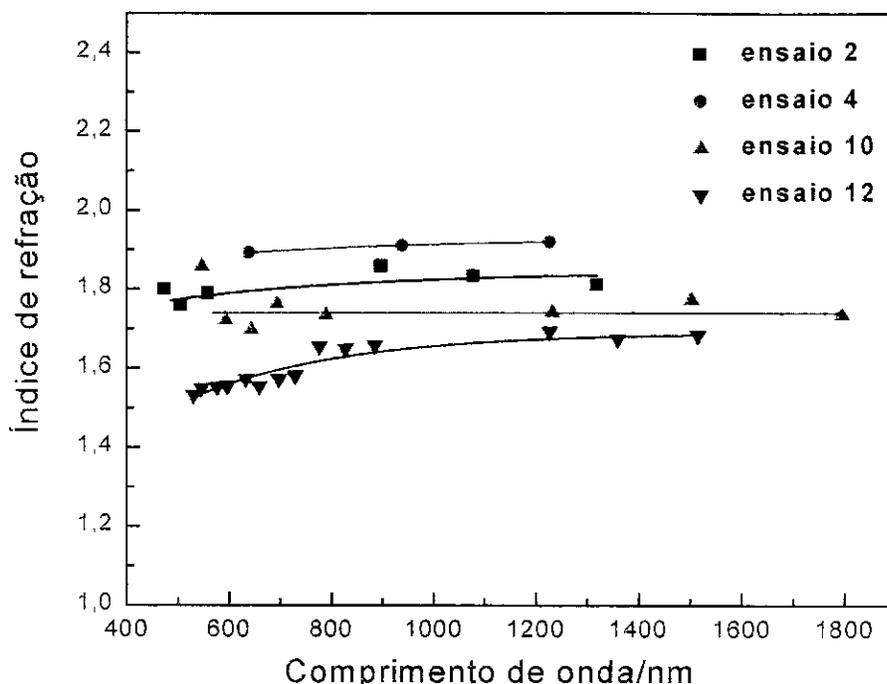


Figura IV.34: Curvas de dispersão do índice de refração dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ depositados sobre quartzo.

O ensaio 4 apresentou o maior índice de refração. A variação do índice de refração está associada com a polarizabilidade eletrônica e a densidade (número de átomos, íons ou moléculas presentes em um composto). No caso da polarizabilidade, a luz é tratada como um campo elétrico alternado. Quando esse campo incide sobre um composto induzirá íons, elétrons ou dipolos a alinharem-se com o campo. A resposta dos elétrons a um campo elétrico alternado é chamada de polarizabilidade eletrônica. O índice de refração de um material é reflexo de sua polarizabilidade eletrônica. Ligações fortes, em geral, têm baixa polarizabilidade, logo, um baixo índice de refração. Por outro lado, ligações fracas são altamente polarizáveis, como consequência, leva a altos índices de refração [216].

A densidade de um composto também contribui para o índice de refração. Os compostos com baixa densidade, como os gases, exibem baixo índice de refração, próximo de 1; enquanto que arranjos com empacotamentos observados em líquidos ou sólidos apresentam altos índices de refração [216].

Levando-se em conta a relação entre índice de refração e polarizabilidade e/ou densidade, pode-se associar os elevados índices de refração dos ensaios 2 e 4 com a densidade do composto. Como mostrado nos difratogramas de raios-X (Figura IV.28), esses filmes apresentaram-se cristalinos, ao passo que os filmes 10 e 12 eram amorfos (Figura IV.27) aos raios-X. A densidade dos filmes amorfos de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ deve ser menor que a

densidade dos filmes cristalinos, que contêm arranjos de átomos empacotados em uma estrutura cúbica.

A polarizabilidade também deve contribuir para as variações dos índices de refração observadas, para um mesmo comprimento de onda, uma vez que os espectros Raman mostraram que a ordem à curta distância é baixa, com grandes variações nos comprimentos das ligações Sb-O. Tal fato contribui para que os elétrons das ligações tenham diferentes respostas ao campo elétrico aplicado.

Nota-se, ainda, na Figura IV.34, uma tendência à diminuição do índice de refração com diminuição do comprimento de onda da luz, principalmente para o ensaio 12. O índice de refração, em geral, aumenta com a diminuição do comprimento de onda da luz, no entanto, não é possível afirmar, categoricamente, que o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ apresenta um comportamento distinto, visto que não foi observada a região de dispersão anômala. Os gráficos de dispersão, via de regra, exibem duas regiões: i) a dispersão normal, na qual a variação do índice de refração com o comprimento de onda é gradual, e ii) a dispersão anômala, na qual ocorre uma mudança abrupta na curva de dispersão [216]. Nessa última, existe uma transferência permanente de energia para a molécula, resultando na absorção do feixe de luz. No caso de semicondutores, essa transferência está associada com as transições na banda proibida [213]. O cálculo do índice de refração para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ na região de forte absorção não foi efetuado, pois as franjas de interferência terminam exatamente nesta região, exceto para o ensaio 12, Figura IV.31 (D).

Os valores médios de espessura calculados pela equação (IV.12), na região de dispersão normal, estão listados na Tabela IV.16.

Tabela IV.16: Espessuras dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ calculadas a partir dos espectros de absorção.

Ensaio	Espessuras (nm)
2	855 ± 82
4	627 ± 143
10	1055 ± 154
12	1939 ± 202

A espessura calculada para o ensaio 12 concorda com o resultado esperado. Como mencionado esse filme seria mais espesso, uma vez que foi preparado com uma velocidade de puxamento maior (5 cm min^{-1}) e 15 deposições. Este resultado fornece um suporte para a validade do método utilizado para o cálculo da espessura e do índice de refração dos

filmes. Os resultados da Tabela IV.16 mostram que o número de camadas tem uma maior contribuição sobre a espessura dos filmes do que a velocidade de puxamento. Um método alternativo para a determinação da espessura de filmes é fazendo uso da microscopia eletrônica de varredura de amostras fraturadas. Na Figura IV.35, está ilustrada a micrografia de uma amostra fraturada (ensaio 4).

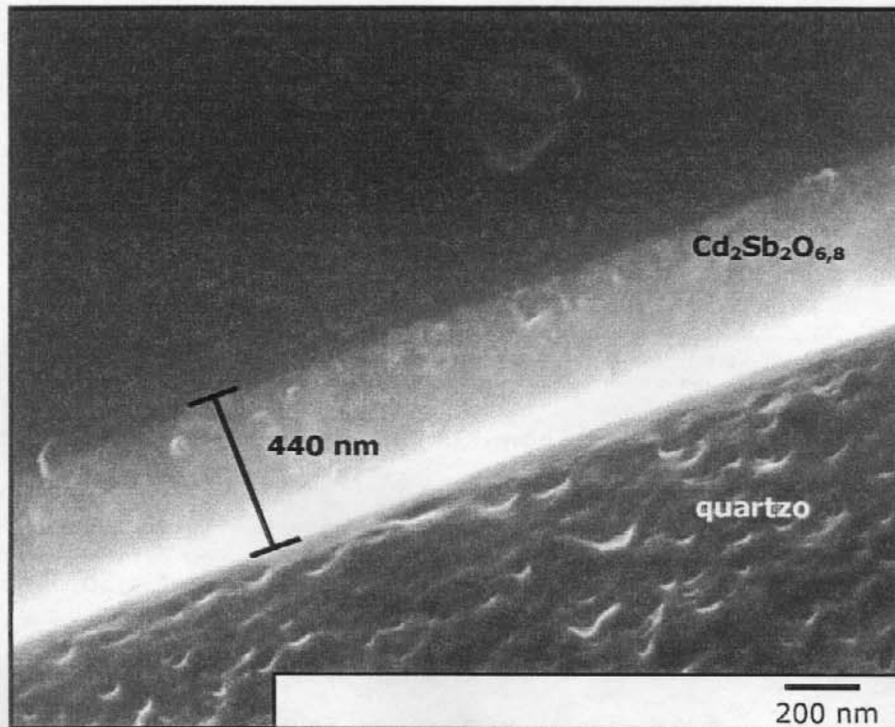


Figura IV.35: Micrografia eletrônica de varredura por emissão de campo de uma amostra de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ fraturada (ensaio 4).

Evidenciam-se duas regiões: substrato (SiO_2), e filme, Figura IV.35. A micrografia mostra que a espessura do filme é de 440 nm ao passo que o valor médio calculado pelas franjas de interferência foi de $627 \text{ nm} \pm 143 \text{ nm}$, logo, os valores estão em boa concordância, considerando-se o desvio padrão do cálculo. Tal fato, corrobora a validade do tratamento realizado a partir dos espectros de absorção.

Conhecendo-se as espessuras dos filmes, as energias da banda proibida (E_g , *band gap* óptico) podem ser calculadas a partir dos gráficos de transmitância, como efetuado para os filmes de Cd_2SnO_4 [205, 206]. Na Figura IV.36, encontra-se o valor da banda proibida obtida pela interseção da fração linear do gráfico de $(\ln T_1/T_2)^2$ ou $(\alpha \Delta t)^2$ em função da energia do fóton, $h\nu$.

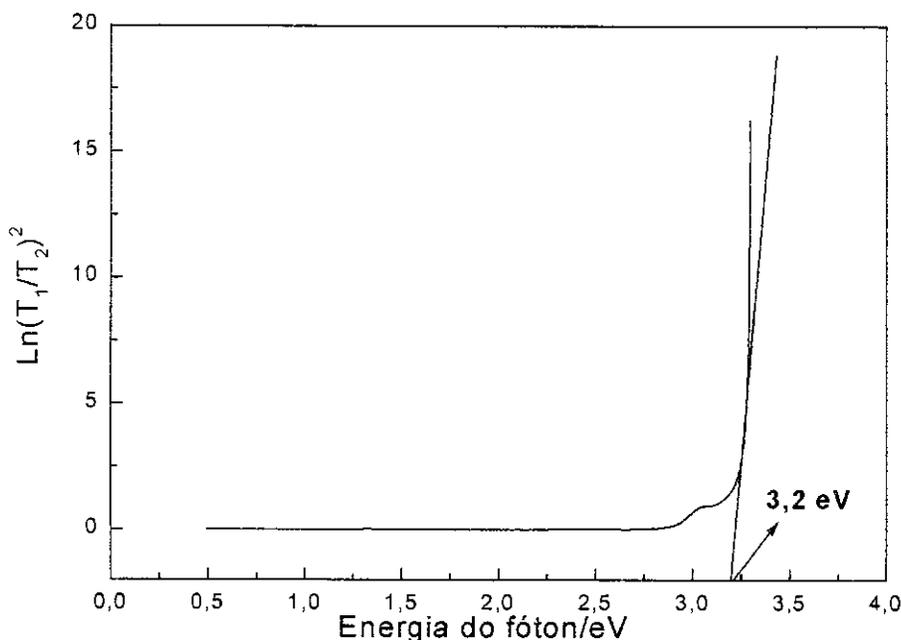


Figura IV.36: Razão entre as transmitâncias de dois filmes com espessuras diferentes em função da energia do fóton.

O valor médio da energia da banda proibida para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ é igual a $3,3 \pm 0,1$ eV. Yanagawa e col. reportaram um valor de 3,5 eV para o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sinterizado a 900°C por 72 horas [144].

O valor médio da banda proibida de 3,3 eV para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ revela que a borda de absorção está em aproximadamente 375 nm, que corresponde à região do ultravioleta próximo. Os semicondutores que absorvem nesta região são incolores, no entanto, as fotografias (Figura IV.25 e IV.26) revelam que a coloração varia de incolor a amarela-esverdeada, sendo esta última a cor complementar do violeta (400 nm). Deste modo, deve haver um deslocamento da borda de absorção em direção ao visível para justificar a coloração observada. Tal deslocamento deve estar relacionado com o tipo de ligação química existente no composto, uma vez que os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Raman mostraram que muitos deles não apresentaram ordem à curta e longa distância. Certamente, os intervalos de energia entre as bandas de valência e bandas de condução dos filmes preparados são diferentes.

IV.3.2.4 – MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

Os cálculos da resistividade e da condutividade dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ foram realizados pelo mesmo procedimento empregado para os filmes de Cd_2SnO_4 . Na Tabela IV.17, estão listados os valores de resistência, resistividade e condutividade dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$. Juntamente com os estes valores estão os de espessura, calculados a partir dos espectros de absorção.

Tabela IV.17: Valores de espessura, resistência, resistividade e condutividade dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ preparados por um planejamento fatorial 2^4 .

Ensaio	Espessura/ nm	Resistência/ k Ω	Resistividade/ $10^{-3} \Omega \text{ m}$	Condutividade/ S m^{-1}
2	855 ± 82	2,71	2,32	432,00
4	627 ± 143	1,70	1,07	938,00
10	1055 ± 154	37,60	39,7	25,21
12	1939 ± 202	50,30	97,5	10,25

Utilizando-se a espessura determinada por microscopia eletrônica de varredura (440 nm), a resistividade e a condutividade do ensaio 4 são iguais a $0,75 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ m}$ e 1337 S m^{-1} , respectivamente. Os valores de condutividade a 300 K encontrados na literatura, para o material na forma de pastilha sinterizada foi de $0,67 \text{ S m}^{-1}$ [144]. Portanto, o valor obtido para o ensaio 4 é quatro ordens de grandeza maior. É importante inferir que os diferentes valores de condutividade para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ estão relacionados não somente ao método de preparação, mas também, às variáveis empregadas no processo.

IV.3.2.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO

As microestruturas dos ensaios 2 e 4 foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, Figura IV.37. Verifica-se que os filmes são uniformes, extremamente lisos e sem trincas. A superfície do filme 4 é constituída por partículas menores que 50 nm (Figura IV.37 (B), (C) e (D)). As partículas sobre a superfície do filme 2 não foram visualizadas com o aumento de 50.000 vezes, sendo que aumentos maiores levaram a uma perda da resolução da imagem.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura permitem concluir que as boas propriedades ópticas e a elevada condutividade dos filmes 2 e 4 estão relacionadas à microestrutura uniforme e a baixa rugosidade dos filmes.

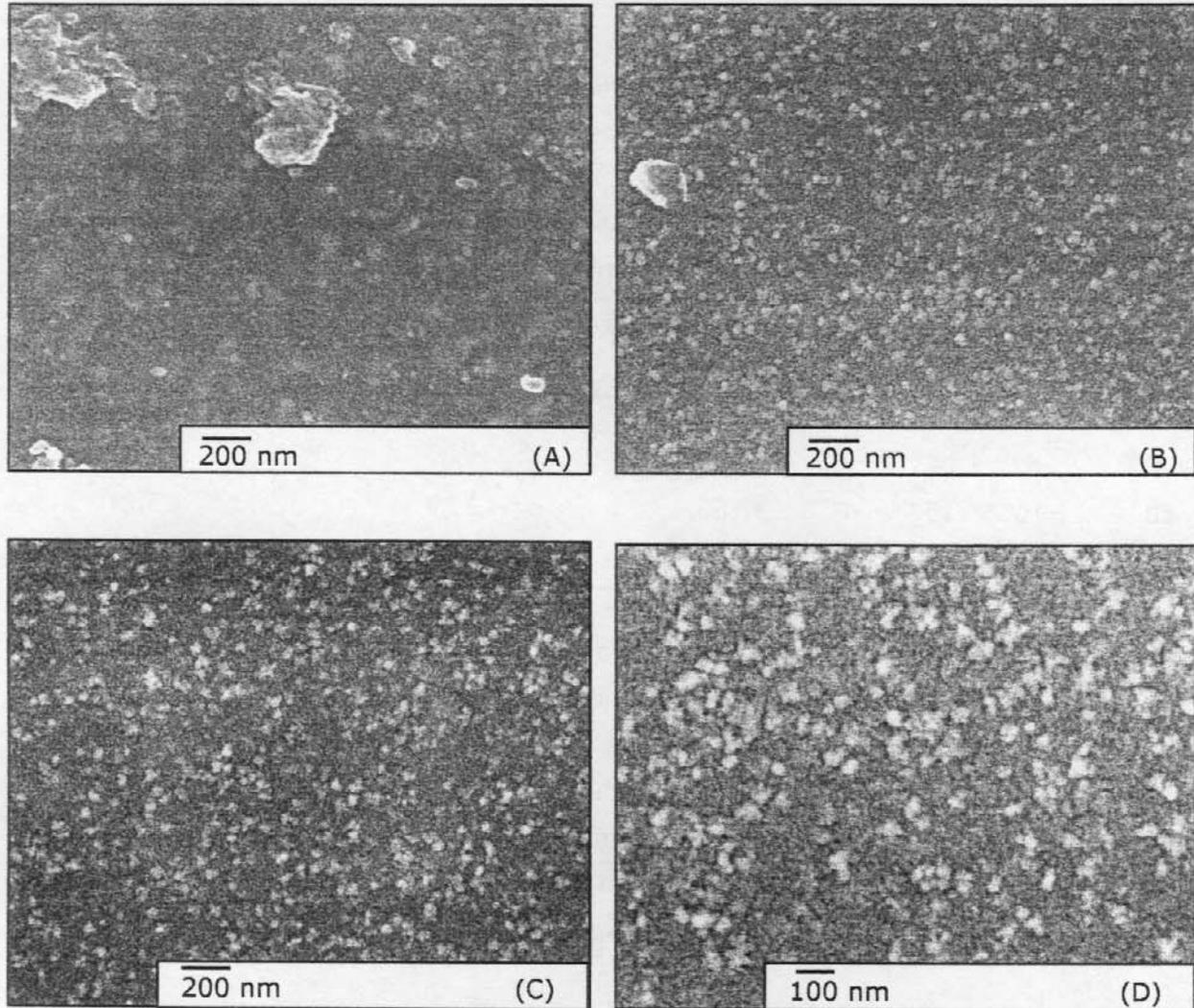


Figura IV.37: Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo representativas da superfície de filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$: (A) ensaio 2; (B) (C) e (D) ensaio 4.

Considerando-se os resultados apresentados, podemos selecionar as variáveis utilizadas na preparação do ensaio 4: velocidade de puxamento 5 cm min^{-1} ; número de camadas 10, taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e substrato quartzo, como sendo aquelas que levaram às melhores propriedades. Tal filme apresentou-se cristalino aos raios-X,

transmitância óptica superior a 80% , na região entre 580 e 2500 nm, condutividade de 1337 S m^{-1} e baixa rugosidade.

IV.3.3 – FILMES DE $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

IV.3.3.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A preparação de filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ não é descrita na literatura. Os difratogramas dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre quartzo e aquecidos em diferentes temperaturas evidenciam a formação da fase cúbica pirocloro (G.E. Fd3m) a 500°C , com o pico de mais alta intensidade localizado a 29° em 2θ ($d = 3,08 \text{ \AA}$), referente ao plano (222) do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, Figura IV.38.

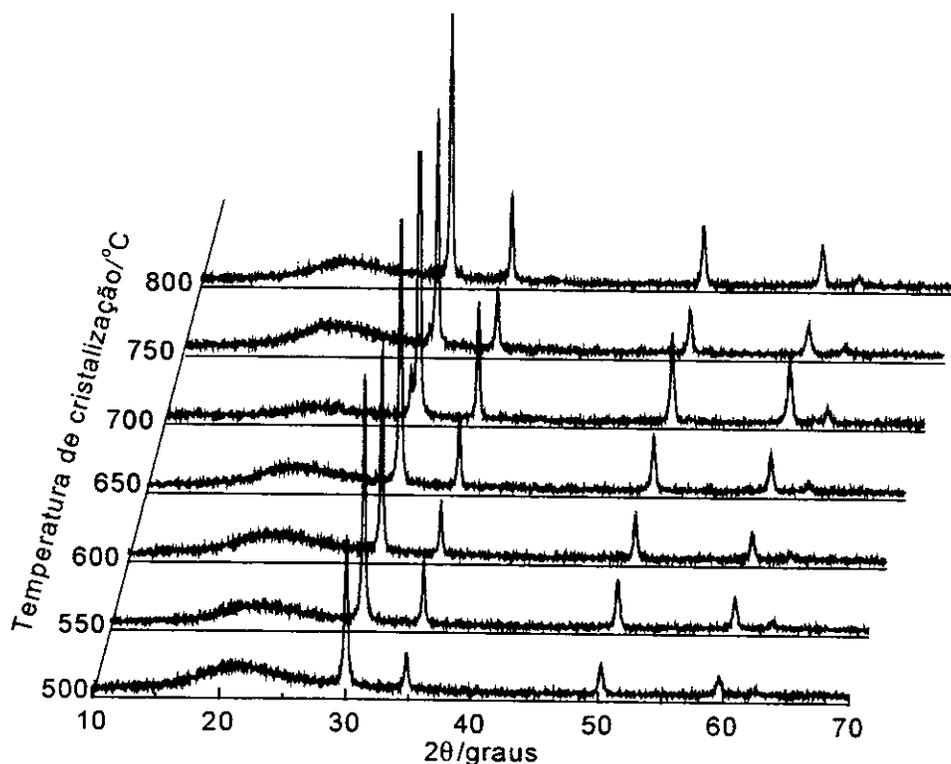


Figura IV.38: Difratogramas de raios-X referentes aos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre quartzo e aquecidos em diferentes temperaturas durante 2 horas.

Quando os filmes são aquecidos a 700°C e 750°C , ocorre um desdobramento nos picos de difração mais intensos, como pode ser melhor visualizado na Figura IV.39. Adicionalmente, surgem alguns picos com intensidade baixa que desaparecem a 800°C . O

desdobramento do pico mais intenso e o surgimento de picos estranhos à fase do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ também foram observados para o sólido policristalino, quando aquecido a 600 e 700°C, respectivamente, Figura IV.13. Os picos detectados tanto para o sólido policristalino, como para os filmes, podem ser indexados à fase ortorrômbica do CdNb_2O_6 (G.E. Pcan) [JCPDS 38-1428]. A formação deste composto intermediário não pode ser totalmente esclarecida somente com os dados de difração de raios-X. Mais adiante discutiremos a formação desta estrutura com o auxílio da espectroscopia Raman.

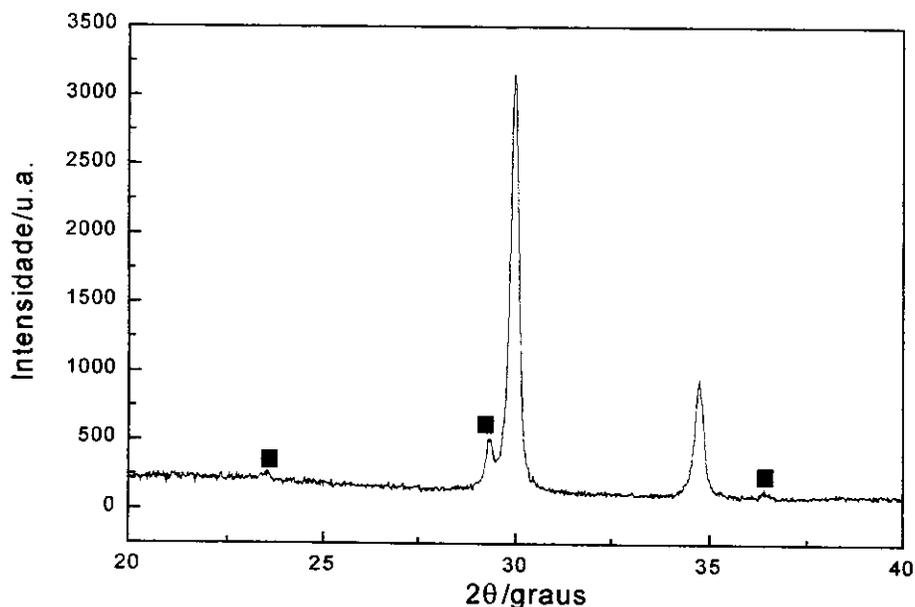


Figura IV.39: Difratoograma de raios-X referente ao filme de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecido a 700°C durante 2 horas: (■) CdNb_2O_6 .

O tamanho dos cristalitos dos filmes aquecidos em diferentes temperaturas pode ser obtido utilizando o pico mais intenso do difratograma, neste caso, referente ao plano (222). Os valores foram estimados pela equação de Scherrer [217]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.13})$$

nesta equação, K é uma constante empírica denominada fator de forma, e seu valor é igual a 0,9; λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$); β é a largura a meia altura do pico mais intenso, e θ é o ângulo de difração em radianos. Para corrigir o alargamento dos picos devido ao equipamento, empregou-se a equação de Warren [218]:

$$\beta = (\beta^2_{\text{amostra}} - \beta^2_{\text{padrão}})^{1/2} \quad (\text{IV.13})$$

β_{amostra} é a largura a meia altura relativa à amostra e $\beta_{\text{padrão}}$ do padrão externo (silício). Na Tabela IV.18, estão agrupados os valores para o tamanho dos cristalitos referentes aos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Tabela IV.18: Tamanhos dos cristalitos referentes ao plano (222) para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

	Temperatura de cristalização/°C						
	500	550	600	650	700	750	800
Tamanho de cristalito (nm)	37,6	49,5	64,1	56,6	64,1	55,23	65,72

Nota-se um aumento no tamanho dos cristalitos com o incremento da temperatura de cristalização. Os filmes aquecidos a 650 e 750°C não seguem o mesmo padrão de comportamento. Tal resultado pode ser melhor visualizado traçando-se o gráfico do tamanho dos cristalitos em função da temperatura de cristalização, Figura IV.40.

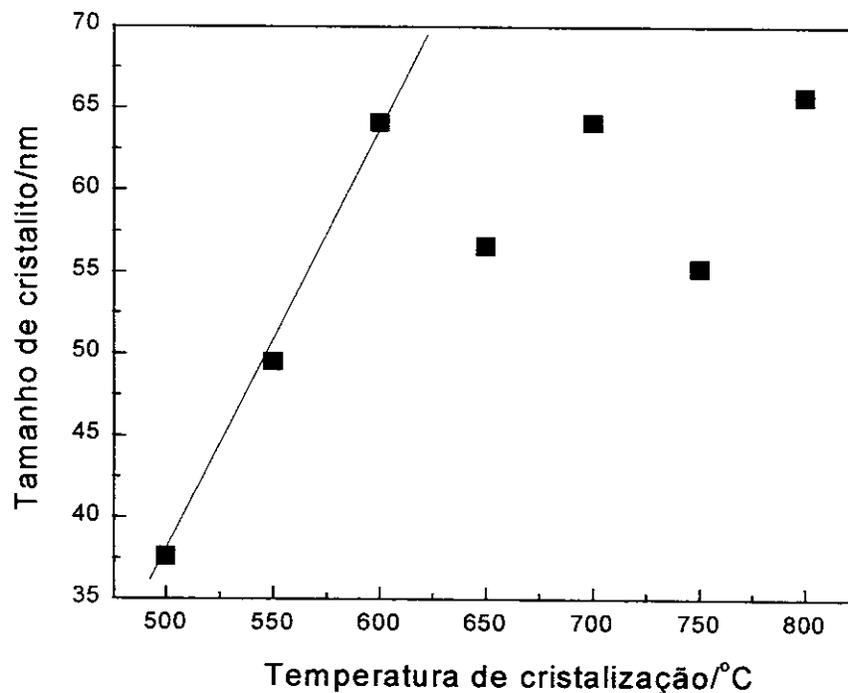


Figura IV.40: Variação no tamanho dos cristalitos em filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ em função da temperatura de cristalização.

Observa-se que o crescimento dos cristalitos é linear de 500°C até 600°C. Acima de 650°C, o comportamento é totalmente aleatório, o que fornece um indicativo de que a energia fornecida pelo aquecimento não está sendo utilizada somente para o crescimento.

Em vista dos resultados de *XRD*, pode-se considerar o crescimento desordenado dos cristalitos, acima de 650°C, como devidos à formação de uma segunda fase.

IV.3.3.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura IV.41, são mostrados os espectros Raman obtidos para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecidos em diferentes temperaturas.

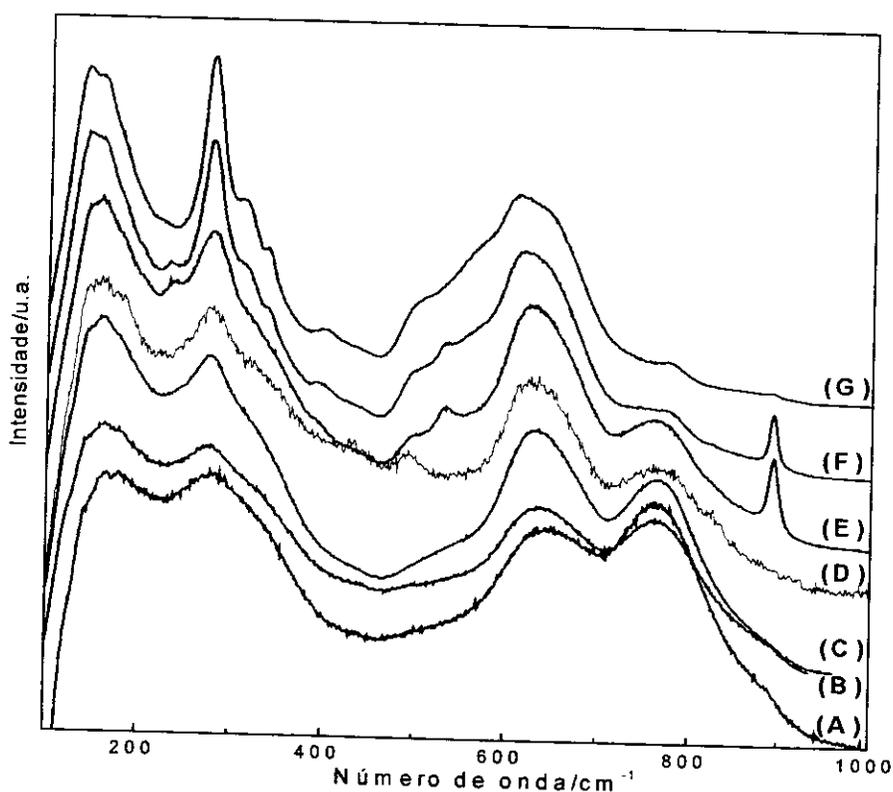


Figura IV.41: Espectros Raman para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre quartzo: (A) 500°C; (B) 550°C; (C) 600°C; (D) 650°C; (E) 700°C; (F) 750°C e (G) 800°C. ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$).

O número de vibrações ativas no espectro Raman para o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ é igual ao do $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, pois apresentam o mesmo grupo espacial e a mesma simetria local para os íons, portanto, o número de modos de vibração ativos no espectro Raman são seis: $A_{1g} + E_g +$

$4F_{2g}$ [132-134]. Na Tabela IV.19, estão listados os números de onda (cm^{-1}), as intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman.

Tabela IV.19: Números de onda (cm^{-1}), intensidades e atribuições-tentativas das bandas observadas nos espectros Raman dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, aquecidos em diferentes temperaturas.

500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	Atribuição-tentativa
179 (mF)	163 (mF)	157 (mF)	159 (mF)	157 (mF)	157 (mF)	155 (mF)	Modos externos
-	-	-	-	233 (mF)	231 (mF)	-	?
277 (mF)	278 (mF)	274 (mF)	277 (mF)	277 (mF)	275 (mF)	276 (mF)	$\delta(\text{O-Nb-O}) (F_{2g})$
-	-	-	-	-	312 (o)	313 (o)	?
-	-	-	-	-	338 (o)	338 (o)	$\nu (\text{Nb-O}) (E_g)$
-	-	-	428 (f)	-	392 (mf)	401 (mf)	?
-	-	-	491 (f)	492 (o)	494 (o)	506 (o)	$\delta(\text{O-Nb-O}) (F_{2g})$
-	-	-	-	534 (o)	530 (o)	-	?
648 (mF)	635 (mF)	634 (mF)	620 (mF)	630 (mF)	616 (mF)	610 (mF)	$\delta(\text{O-Nb-O}) (F_{2g})$
759 (mF)	763 (mF)	763 (mF)	784 (m)	763 (m)	774 (f)	775 (mf)	$\nu (\text{Nb-O})$
-	-	-	-	893 (F)	892 (F)	-	$\nu (\text{Nb=O})$

Intensidade: mF = muito forte; F = forte; m = média; f = fraca; mf = muito fraca; o = ombro; δ = deformação; ν = estiramento

A espectroscopia Raman é muito sensível à estrutura e à ordem de ligação em óxidos metálicos, especialmente nas regiões de estiramento metal-oxigênio. Quando a ordem de ligação metal-oxigênio é elevada, significa que o comprimento da ligação é pequeno, como consequência, surgem bandas em regiões de números de onda maiores [189]. A maioria dos compostos que contêm octaedros NbO_6 , entre os quais se incluem o CdNb_2O_6 e o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, apresentam diferentes graus de distorções em sua estrutura [133, 189]. Jehng e Wachs propõem que as distorções em octaedros NbO_6 estão relacionadas com o tamanho do íon Nb^{5+} (69 pm). Como este íon é muito pequeno, a regra de valência eletrostática de Pauling não é obedecida [219]. Via de regra, as bandas presentes em números de onda elevados podem ser atribuídas: i) em aproximadamente 740 cm^{-1} , modos de estiramentos Nb-O com distâncias de ligações médias e ii) região de 850 a 1000 cm^{-1} , modos de estiramento de duplas ligações Nb=O, que correspondem a distâncias de ligações curtas [189, 220].

Considerando-se as informações mencionadas acima, pode-se propor que o aumento na temperatura de cristalização causa variações nos comprimentos das ligações químicas Nb-O nos octaedros NbO_6 . Uma possível explicação para esses resultados é que, nas temperaturas de 700 e 750°C, formam-se duplas ligações que conferem uma elevada distorção aos octaedros, levando a uma diminuição na simetria O_h , como ilustrado nas Figuras IV.42 (A) e (B).

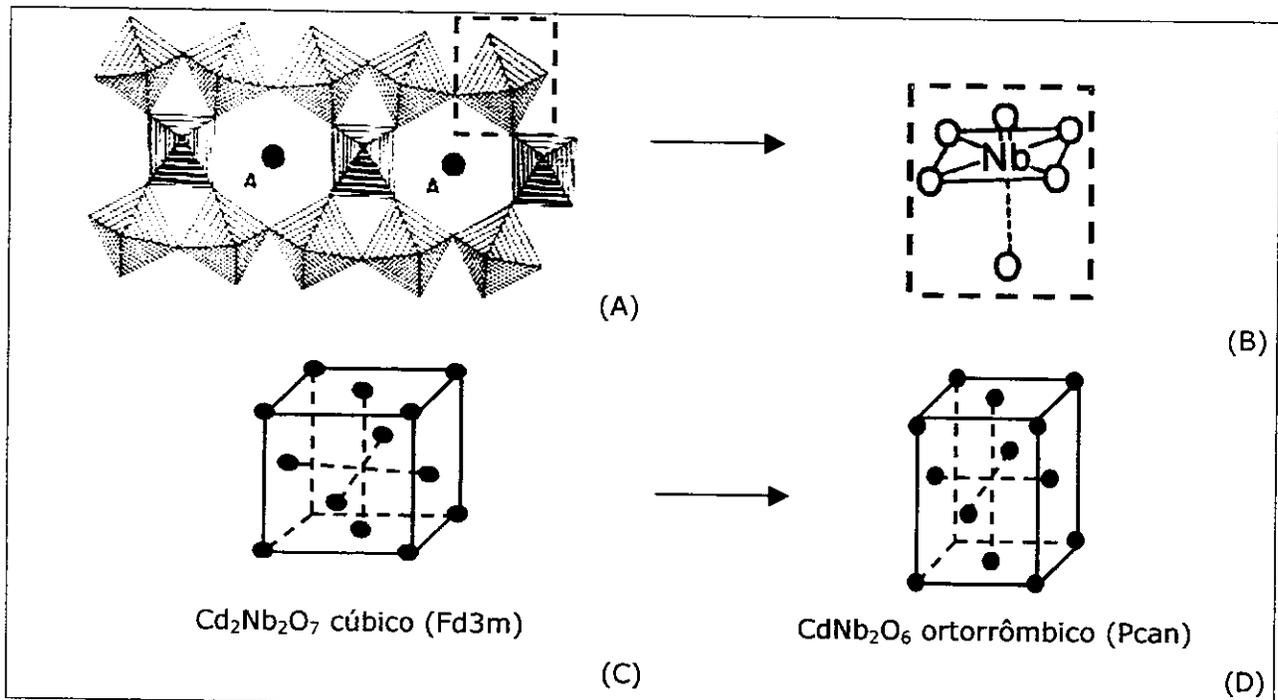


Figura IV.42: Esquema ilustrativo da formação do composto intermediário de CdNb_2O_6 na matriz do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: (A) representação tridimensional da estrutura pirocloro cúbica do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; (B) duplas ligações em octaedros NbO_6 ; (C) cela unitária pirocloro cúbica; (D) cela unitária ortorrômbica.

Assim, a estrutura cúbica do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ não é capaz de acomodar estas novas unidades, e uma pequena parte do material sofre uma transformação de fase com simetria menor, a ortorrômbica (CdNb_2O_6), Figura IV.42 (C) e (D). Todavia, esta fase é metaestável e, elevando-se a temperatura para 800°C, as ligações médias e curtas níbio-oxigênio (760 e 893 cm^{-1}) desaparecem, dando lugar aos octaedros que se arranjam novamente dentro da estrutura cúbica, Figura IV.42.

IV.3.3.3 – PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os espectros dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ com as respectivas franjas de interferência estão ilustrados nas Figuras IV.43 (A), (B) e (C). As franjas de interferência surgem, como já colocado, em espectro de absorção, quando o filme apresenta espessura uniforme e baixo espalhamento de luz. Caso o filme não tenha estas características, os efeitos de interferência são destrutivos e a curva de transmitância é lisa [206].

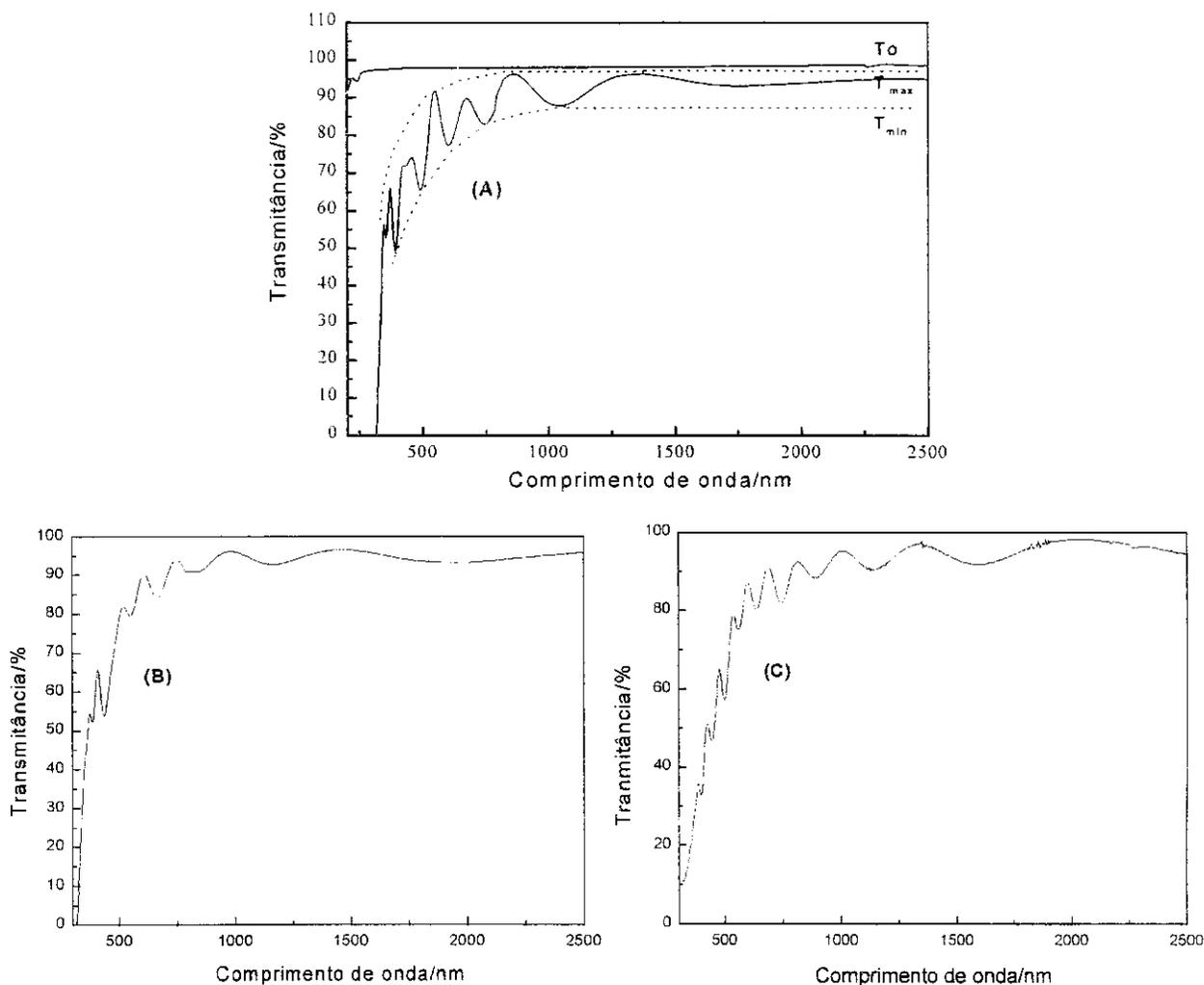


Figura IV.43: Espectros de absorção para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, aquecidos durante 2h nas temperaturas: (A) 500°C; (B) 600°C e (C) 650°C. T_0 corresponde à transmitância da lâmina de quartzo, T_{\max} e T_{\min} às transmitâncias máximas e mínimas das franjas de interferência.

As espessuras e os índices de refração dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ foram calculados pelo mesmo procedimento utilizado para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ (vide seção IV.3.2.3). Na Figura IV.44, estão agrupadas as curvas de dispersão dos índices de refração em função do comprimento de onda da radiação incidente. Não foi possível efetuar os cálculos para os filmes aquecidos a 750°C e 800°C , visto que as franjas formadas não apresentaram boa definição.

Os índices de refração dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecidos a 500 , 550 , 600 , 650 e 700°C , para $\lambda = 1000$ nm, são de $1,75$, $1,61$, $1,62$, $1,68$ e $1,65$, respectivamente. Não foram encontrados, na literatura, os valores dos índices de refração para este material, para comparação. De modo geral, os índices de refração aumentam rapidamente quando $\lambda < 800$ nm. A forma da curva $n(\lambda)$, para comprimentos de onda menores, está associada com as transições na banda proibida [214].

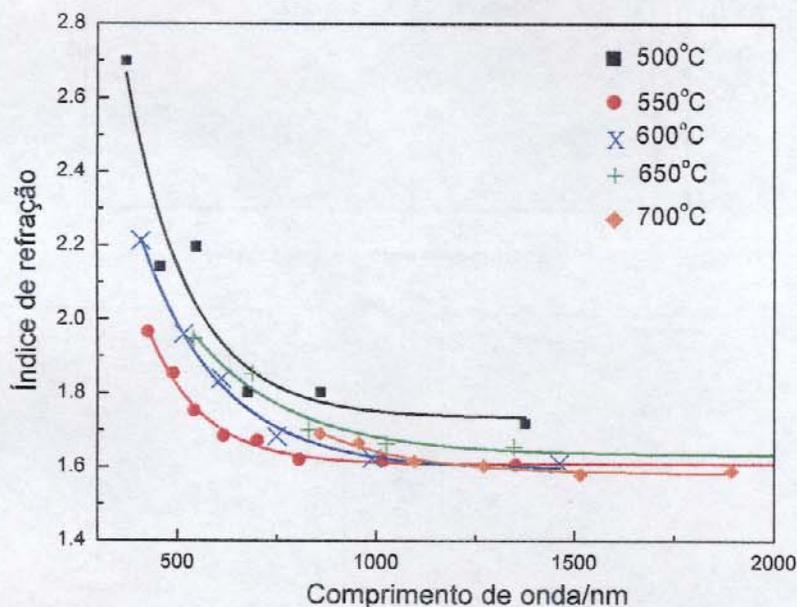


Figura IV.44: Curvas de dispersão do índice de refração dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, aquecidos em diferentes temperaturas durante 2 horas.

Os valores de espessura médios, na região de baixa absorção dos espectros são: $717 \text{ nm} \pm 50$ (500°C); $1074 \text{ nm} \pm 28$ (550°C); $773 \text{ nm} \pm 193$ (600°C); $1048 \text{ nm} \pm 183$ (650°C); $2049 \text{ nm} \pm 393$ (700°C). Considerando-se os erros padrões dos cálculos e excetuando-se o filme tratado termicamente a 800°C , cuja dispersão é elevada, o aumento da temperatura não causa grandes mudanças nas espessuras dos filmes. Os valores de espessura calculados

a partir dos espectros de absorção estão em boa concordância com os valores determinados por perfilometria.

Uma vez conhecidas as espessuras dos filmes, as energias da banda proibida podem ser calculadas pelas equações (IV.4) e (IV.5), Figura IV.45.

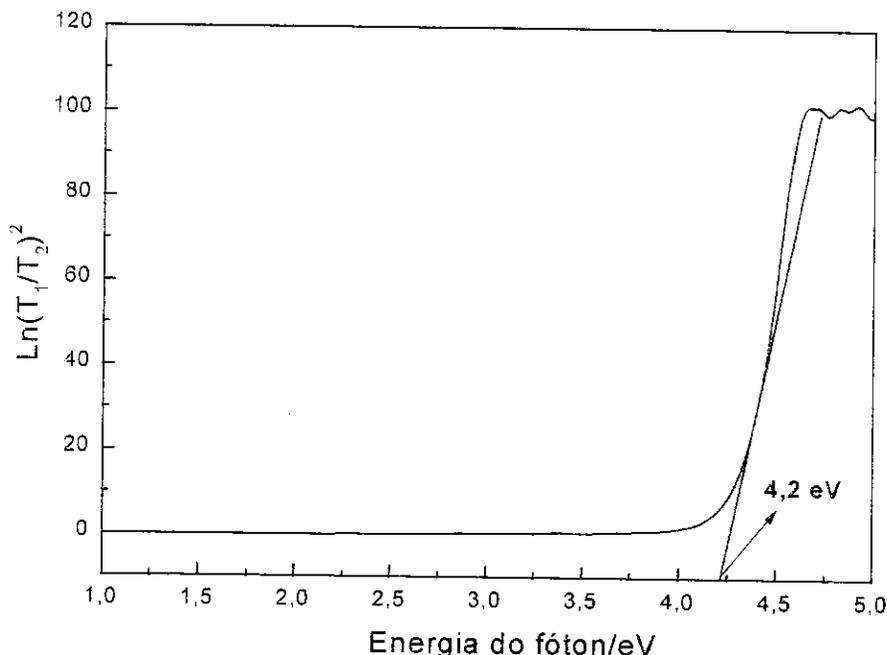


Figura IV.45: Razão entre as transmitâncias de dois filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ com diferentes espessuras em função da energia do fóton.

O valor médio da energia da banda proibida (E_g), calculado a partir da razão entre as transmitâncias de dois filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ com espessuras diferentes, foi de $4,2 \pm 0,1$ eV. O valor reportado na literatura é de 3,3 eV para o monocristal [163].

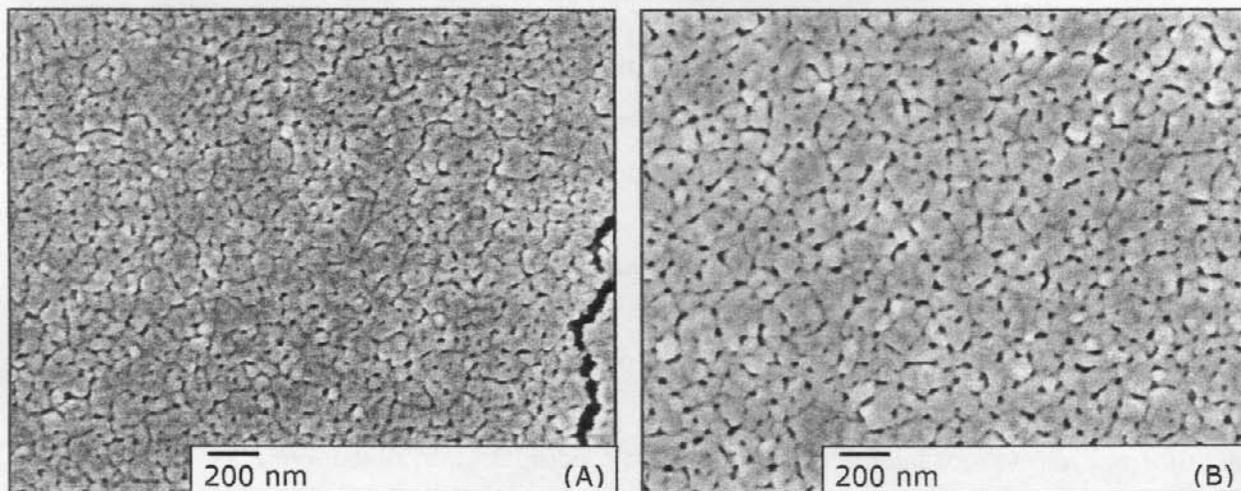
A resistência elétrica dos filmes depositados sobre quartzo foi maior do que 9 M Ω e, desta forma, não foi possível determiná-la com o equipamento disponível.

IV.3.3.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A superfície dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, Figura IV.46.

Nota-se que os filmes são densos e as partículas apresentam formas esféricas. O aumento da temperatura de cristalização dos filmes resulta no crescimento das partículas. A 800°C, as partículas estão interconectadas formando "pescoços", o que caracteriza um grau

de sinterização. Com aumentos menores, observa-se a presença de trincas na superfície dos filmes, Figura IV.46 (E). Em geral, as trincas estão relacionadas com as diferenças nos coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato. A formação de trincas ocorrerá se a expansão do substrato for maior que a do filme depositado. Na Figura IV.46 (F), é mostrada uma micrografia de uma região onde houve o desprendimento do filme de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ durante a preparação da amostra para a microscopia. É possível observar que o substrato abaixo do filme (região escura) está trincado do mesmo modo que o filme, revelando que as trincas sobre a superfície dos filmes são geradas devido às diferenças nos coeficientes de dilatação entre o filme e o substrato. A largura das trincas é inferior a 50 nm o que não comprometeu a qualidade óptica dos filmes, com exceção daqueles filmes aquecidos a 750 e 800°C, cujas franjas de interferência observadas nos espectros UV-Vis-NIR não apresentaram boa definição. Como mencionado, as franjas de interferência são observadas em filmes com baixa rugosidade e baixo espalhamento de luz. Todavia, é provável que as trincas sejam as responsáveis pela elevada resistência elétrica destes filmes.



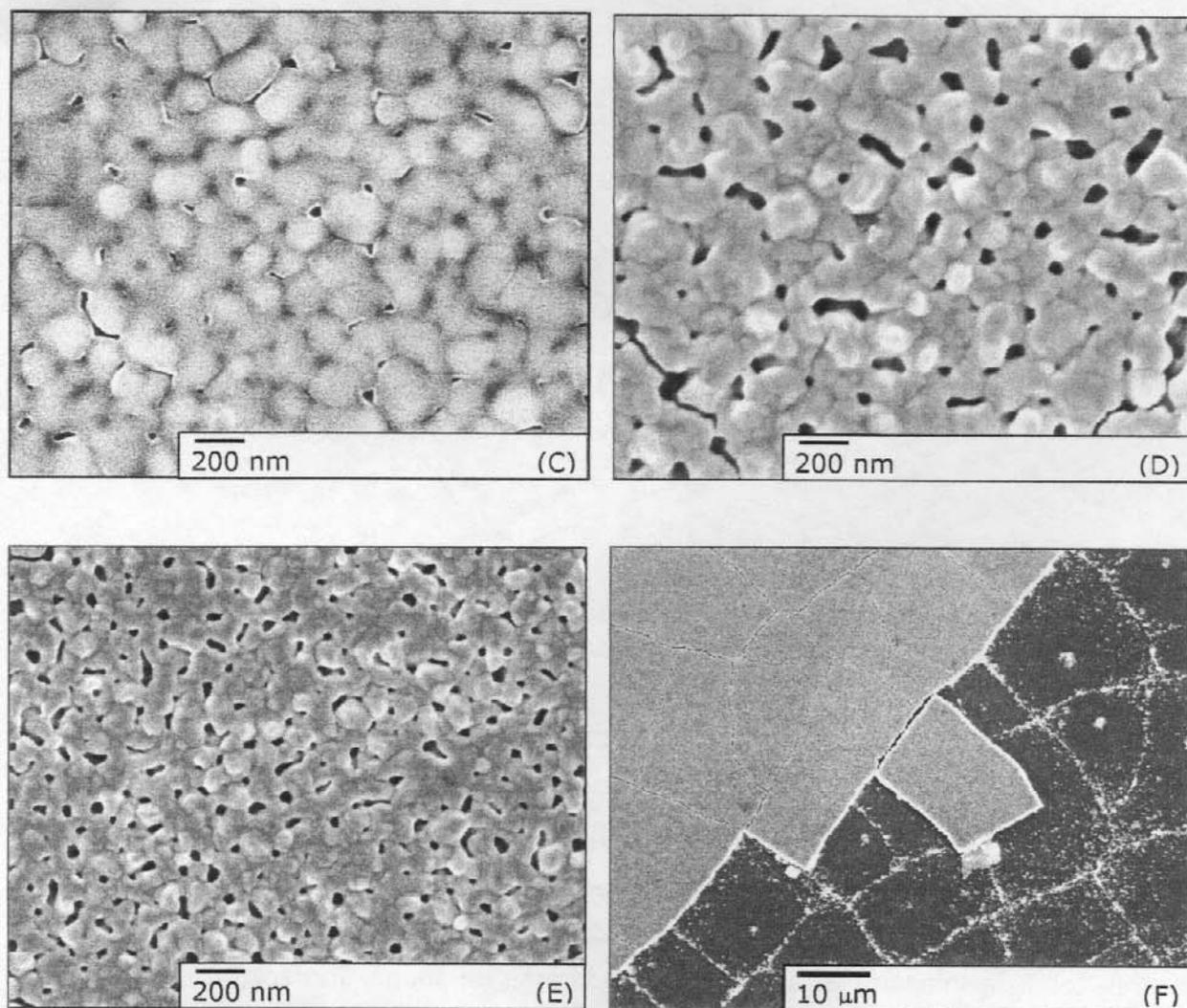


Figura IV.46: Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo de filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecidos durante 2 h nas temperaturas: (A) 600°C; (B) 650°C; (C) 750°C; (D) e (E) 800°C e (F) 700°C.

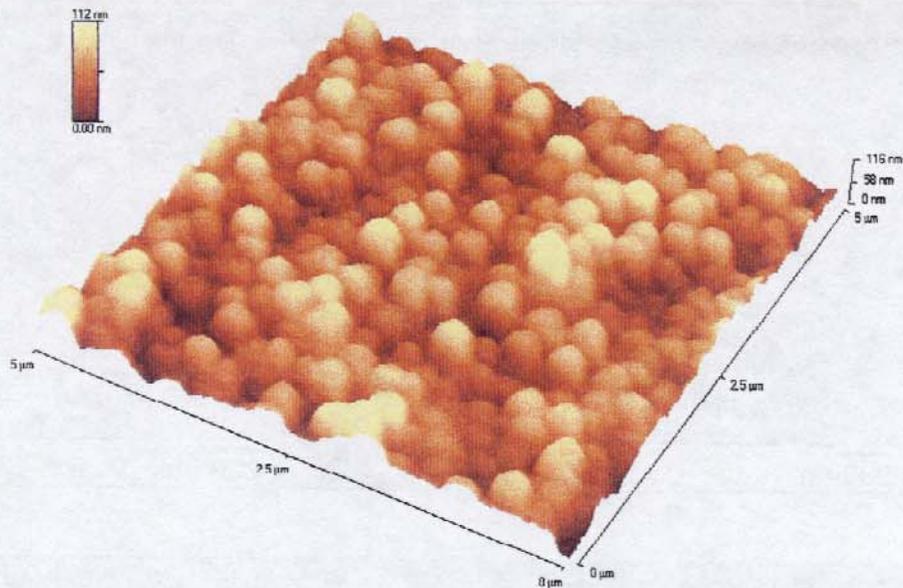


Figura IV.47: Microscopia de força atômica de um filme de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecido a 800°C durante 2 horas.

A topografia do filme de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aquecido a 800°C foi analisada por microscopia de força atômica em modo de não-contato, Figura IV.47. As regiões claras nas imagens correspondem aos relevos, e as regiões escuras, às depressões. O ponto mais claro na imagem corresponde ao ponto mais alto na região analisada. As imagens de MFA mostram claramente o formato esférico dos grãos que compõem a superfície dos filmes. A integração da área total da imagem, através de um programa de rotina, forneceu uma rugosidade média de 17 nm.

IV.3.4 - AVALIAÇÃO DAS POTENCIALIDADES DO $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ COMO MATERIAL ALTERNATIVO PARA SUBSTITUIR O SiO_2 , PARA ATUAR COMO CAMADA ISOLANTE EM MOSFET (TRANSISTOR POR EFEITO DE CAMPO METAL-ÓXIDO-SEMICONDUCTOR)

Este estudo foi conduzido paralelamente ao trabalho da Tese, em colaboração com o Prof. Eugene A. Irene e Dr.^a Natalya Suvorova da Universidade da Carolina do Norte, Chapel Hill e Prof.^a Dr.^a Débora Gonçalves do IFSC-USP.

Os resultados incluem a caracterização dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, depositados sobre silício tipo *p*, por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. A espessura e o índice de refração dos filmes foram determinados por elipsometria espectroscópica e a constante dielétrica do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, por medidas de capacitância-voltagem. Ressalta-se que são resultados preliminares, contudo, suficientes

para mostrar as potencialidades do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como possível substituto do SiO_2 como material isolante para aplicações em transistor por efeito de campo metal-óxido-semicondutor (*MOSFET*). Todavia, para que este material seja considerado, efetivamente, um substituto do SiO_2 , necessita-se de um estudo mais aprofundado.

Recentemente, em um número especial da revista *Materials Research Society Bulletin* foi publicada uma série de trabalhos que tratam dos diferentes aspectos dos candidatos a substituir o SiO_2 em *MOSFET* [164, 171, 221-225]. Estes materiais devem apresentar algumas características específicas, dentre elas: i) boa performance, o que está relacionada com o valor da constante dielétrica, como discutido no final da seção I.6.2.2; ii) estabilidade termodinâmica com o Si, ou seja, não formar compostos intermediários na interface, o que levaria a uma mudança na constante dielétrica do material e iii) estabilidade do material com o eletrodo porta. Tais características são avaliadas por: i) medidas de corrente-voltagem, em estudos de performance e ii) técnicas de caracterização de interface como microscopia eletrônica de transmissão, juntamente com espectroscopia de perda de energia de elétrons (*MET-EELS*), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (*XPS*), entre outras [171, 221, 224].

Deste modo, os resultados que serão apresentados têm por finalidade mostrar o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ como um substituto do SiO_2 , considerando as propriedades deste material dentro da perspectiva de aplicação em dispositivo tipo *MOSFET*.

IV.3.4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ SOBRE SUBSTRATOS DE Si TIPO *p*

Na Figura IV.48, estão representados os difratogramas dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre Si oxidado termicamente (10 deposições) e sobre quartzo, bem como o difratograma da lâmina de Si.

Os difratogramas dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ depositados sobre Si e aquecidos a 800°C durante 2h revelaram a formação da fase cúbica pirocloro, como observado para os filmes depositados sobre quartzo.

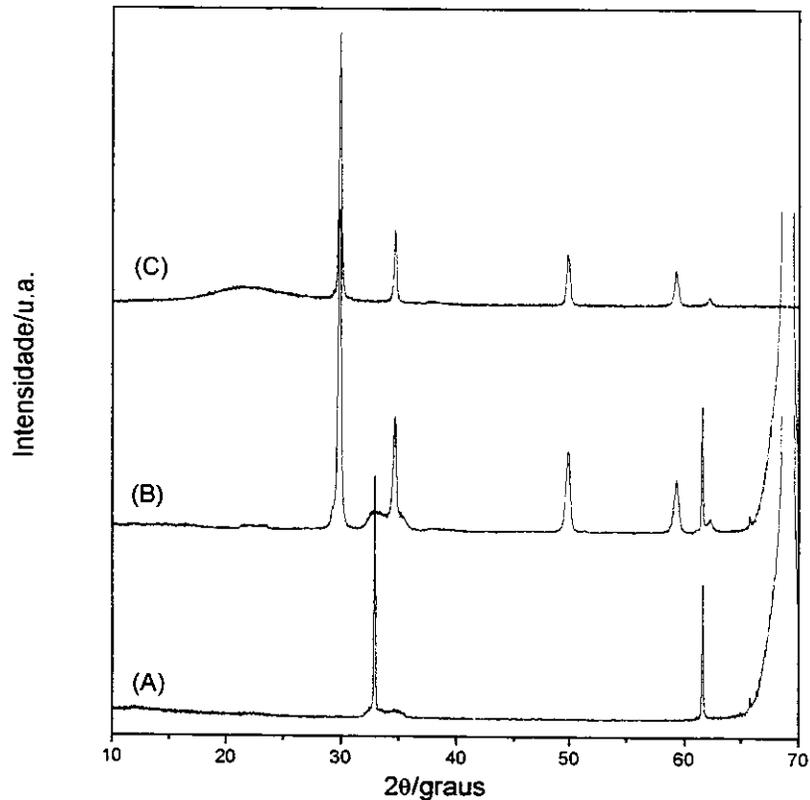


Figura IV.48: Difratoogramas de raios-X: (A) lâmina de Si oxidada termicamente na presença de oxigênio a 800°C durante 30 min; (B) Cd₂Nb₂O₇ depositado sobre Si e (C) Cd₂Nb₂O₇ depositado sobre quartzo aquecido a 800°C durante 2 h.

Na Figura IV.49, estão representadas as micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de Cd₂Nb₂O₇ depositados sobre silício. Verifica-se que os filmes de Cd₂Nb₂O₇ apresentam morfologia semelhante à dos filmes depositados sobre quartzo (Figura IV.46), no entanto, não existem trincas sobre os filmes depositados sobre Si. A superfície é composta por partículas com formas esféricas menores do que 100 nm. A espessura determinada por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra fraturada e preparada com a velocidade de puxamento de 1 cm min⁻¹ e duas deposições da solução precursora foi de 96 nm, Figura IV.49 (B).

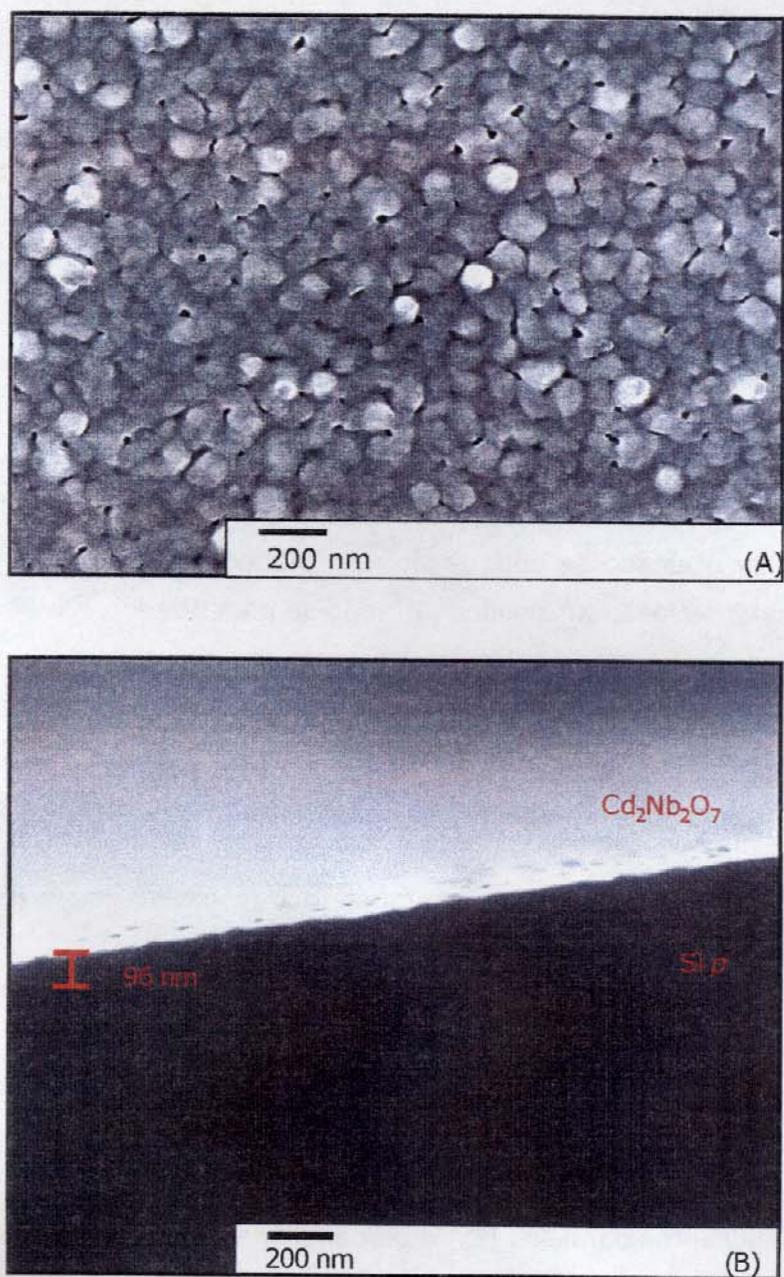


Figura IV.49: Micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo de filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: (A) superfície e (B) região transversal.

A espessura e o índice de refração foram determinados pela técnica de elipsometria espectroscópica. Esta técnica é não-destrutiva e mede a mudança no estado de polarização da luz após reflexão por uma amostra [180].

Neste momento, serão colocados alguns conceitos básicos para uma melhor compreensão de como é possível se obter alguns parâmetros ópticos a partir da técnica de elipsometria espectroscópica.

A luz é uma onda eletromagnética representada por dois vetores perpendiculares à direção de propagação: \mathbf{E} , a amplitude do campo elétrico e \mathbf{B} , a amplitude do vetor magnético. O vetor \mathbf{E} é a resultante de dois vetores componentes, E_x e E_y , nas direções x e y perpendiculares à direção de propagação da luz. Cada um dos vetores componentes possui suas constantes de fase e sua amplitude.

A variação com o tempo da orientação do vetor \mathbf{E} ao longo de uma direção de propagação é chamada polarização. Qualquer fonte de luz é não polarizada, porque \mathbf{E} oscila aleatoriamente em uma plano perpendicular à direção de propagação. Um polarizador é uma placa que possui uma direção característica da polarização. A placa transmite apenas os vetores elétricos E_x ou E_y que vibram paralelamente a essa direção e absorve aqueles cujos vetores elétricos vibram perpendicularmente a essa direção.

Para avaliar o estado de polarização, um segundo polarizador é posicionado após o primeiro, sendo denominado analisador. Girando-se o analisador, haverá duas posições nas quais a intensidade da luz transmitida praticamente se anula.

A luz pode ser polarizada linearmente e circularmente. No caso da luz polarizada linearmente, a diferença de fase entre as componentes E_x e E_y deve ser de 180° e a luz vibra em um único plano. Quando a luz é polarizada circularmente, as amplitudes de E_x e E_y são iguais e a diferença de fase entre estes vetores é de 90° . No caso da luz polarizada elípticamente, a intensidade do vetor campo elétrico resultante muda do mesmo modo que os vetores traçados em uma elipse.

A luz polarizada elípticamente pode ser obtida pela reflexão da luz a partir de uma superfície plana ou utilizando-se polarizadores e compensadores. Na Figura IV.50, está representado como um feixe de luz polarizado linearmente (i) reflete a partir de um substrato e de um filme depositado sobre a superfície do substrato. O plano de incidência (POI) está no plano do papel e inclui o feixe de incidência e a superfície do filme. Após a reflexão, as componentes paralelas (E_p) e perpendiculares (E_s) ao plano de incidência estão fora de fase. Tanto a fase, como a amplitude da luz refletida dependem das propriedades ópticas do filme.

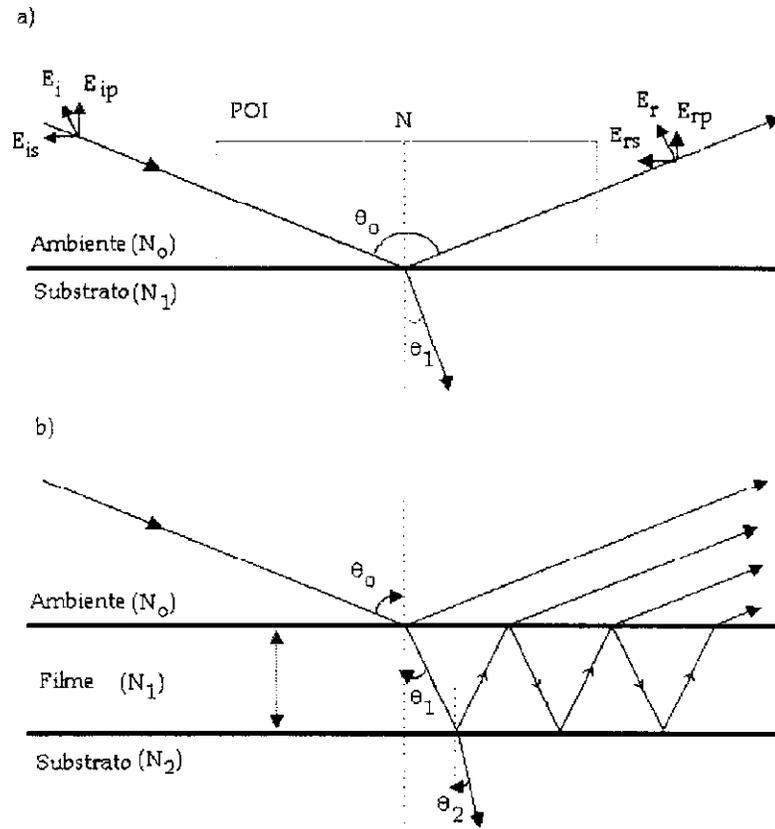


Figura IV.50: Reflexão da luz polarizada: (a) superfície plana (b) superfície recoberta por um filme [180].

A medida de elipsometria permite quantificar a diferença de fase entre E_p e E_s , Δ , e a mudança da razão entre suas amplitudes, dado por $\tan \psi$:

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad \tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (\text{IV.14})$$

nas equações acima, Δ é diferença de fase entre E_p e E_s ; $\tan \Psi$ é a mudança na razão das amplitudes entre E_p e E_s e r_p e r_s são os coeficientes de Fresnel para as componentes p e s da luz.

A aquisição dos dados feita pelo equipamento utilizado neste trabalho, utiliza um programa de controle e automação chamado de *SPELL* (*Spectroscopic Ellipsometry*). Neste programa são obtidos os valores α e β (coeficientes de Fourier), que descrevem a fase e a

amplitude da luz transmitida a partir do analisador. Estes coeficientes podem ser relacionados com Δ (diferença de fase entre E_p e E_s) e com $\tan \Psi$ (mudança na razão das amplitudes entre E_p e E_s) de acordo com as equações:

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad \tan \psi = \left| \tan P \right| \frac{\sqrt{1 + \alpha}}{\sqrt{1 - \alpha}} \quad (\text{IV.15})$$

sendo P , o grau de polarização, determinado pela medida da intensidade máxima e mínima da luz elíptica após atravessar o analisador rotatório:

$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (\text{IV.16})$$

A mudança na polarização após a reflexão sobre uma superfície pode ser obtida através do coeficiente de reflexão complexo, ρ . Este coeficiente pode ser relacionado com Δ e $\tan \psi$ pela equação:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (\text{IV.17})$$

Um modelo que considera ambiente/filme/substrato, o coeficiente de reflexão complexo é função do índice de refração do ambiente (N_0), do filmes (N_1), do substrato (N_2), do comprimento de onda (λ) e do ângulo de incidência (θ) da radiação e da espessura do filme (L):

$$\rho = f(N_0, N_1, N_2, \lambda, \theta, L) \quad (\text{IV.18})$$

Normalmente, N_0 , N_2 , λ , θ são conhecidos e N_1 e L podem ser obtidos.

Para materiais transparentes, como no caso dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, utiliza-se a equação de Cauchy para obter a variação do índice de refração com o comprimento de onda [216]:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (\text{IV.19})$$

onde os parâmetros A, B e C são parâmetros determinados empiricamente. O procedimento realizado para obter a variação do índice de refração com o comprimento de onda da luz é gerar uma base de dados para modelar os resultados de mudança de fase e de amplitude da luz refletida. Na Figura IV.51, estão representadas as curvas de dispersão do índice de refração obtidas experimentalmente e pelo modelo de Cauchy. Como pode ser observado, existe um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

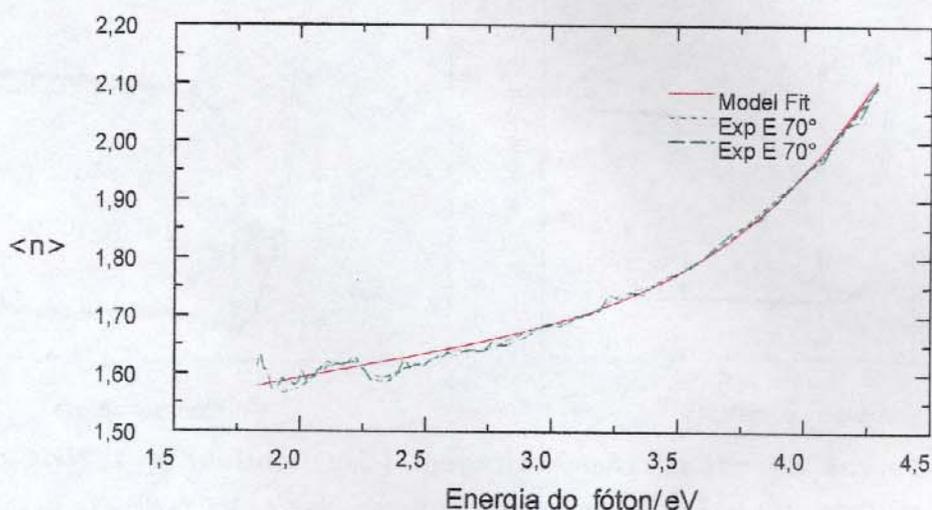


Figura IV.51: Curvas de dispersão do índice de refração obtidas experimentalmente (curvas verdes) e pelo modelo de Cauchy (curva vermelha).

O índice de refração para o sistema $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2/\text{Si}$ obtido pela técnica de elipsometria foi 1,6 ($\lambda = 2,0$ eV). Os índices de refração obtidos a partir das curvas de absorção para os filmes depositados sobre quartzo e aquecidos a 500, 600 e 800 foram 1,6, 1,64 e 1,56 eV, respectivamente ($\lambda = 2,0$ eV). Por conseguinte, os resultados estão em muito boa concordância.

As espessuras foram obtidas para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e de SiO_2 formado na região interfacial. Os valores determinados pela técnica de elipsometria foram 88 nm para o filme de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ preparado com velocidade de 1 cm min^{-1} e duas deposições da solução precursora e 12 nm para o filme de SiO_2 formado por oxidação térmica. A espessura deste mesmo filme determinada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura foi de 96 nm ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$), Figura IV.49. O filme de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ preparado com velocidade de puxamento de 1 cm min^{-1} e quatro deposições apresentou a espessura de 157 nm e o filme de SiO_2 formado na interface de 15 nm.

As constantes dielétricas para os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ com espessuras conhecidas foram determinadas a partir das curvas de capacitância-voltagem, como mostra a Figura IV.52 (A) e (B).

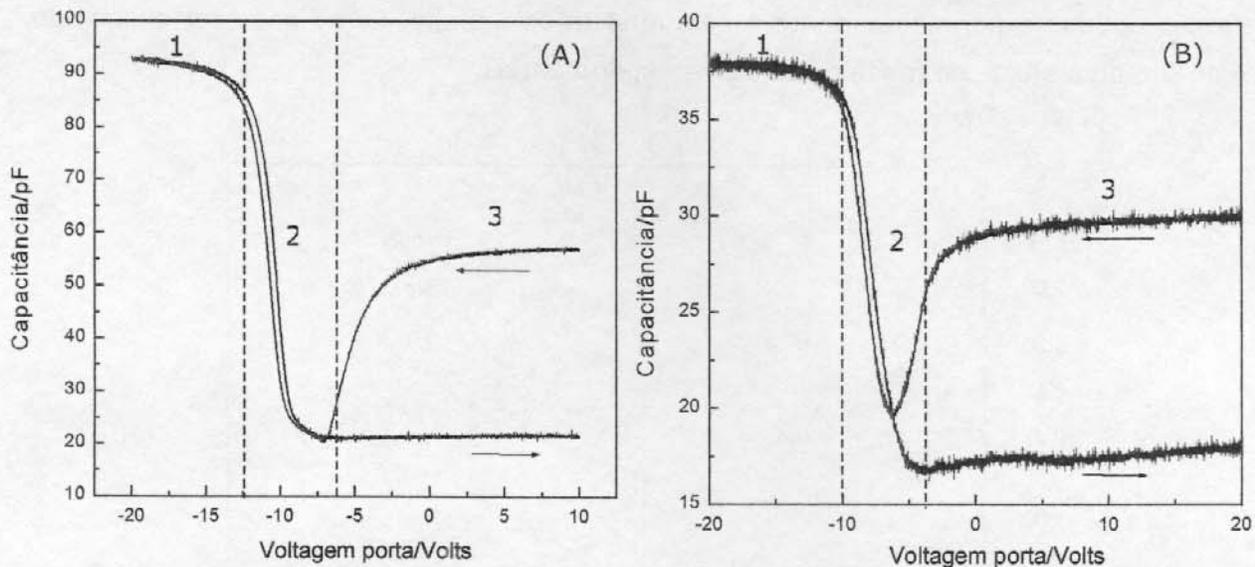


Figura IV.52: Curvas de capacitância-voltagem (C-V) obtidas a 1 MHz para o sistema $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2/\text{Si } p$ com diferentes espessuras: (A) $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 = 88 \text{ nm}$ e $\text{SiO}_2 = 12 \text{ nm}$; (B) $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 = 157 \text{ nm}$ e $\text{SiO}_2 = 15 \text{ nm}$.

Antes de iniciar a interpretação das curvas de capacitância-voltagem, é interessante mostrar a estrutura física do capacitor que deu origem às curvas da Figura IV.52 (A) e (B). Na Figura IV.53, está representada uma ilustração esquemática das várias regiões “empilhadas” que compõem o capacitor.

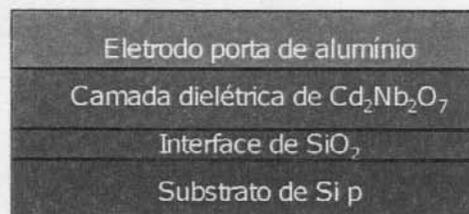


Figura IV.53: Ilustração esquemática do capacitor $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2/\text{Si } p$.

Cada contato representado na Figura IV.53 apresenta uma região de interface, que é particularmente importante para a performance do dispositivo. Estas regiões interfaciais podem alterar a capacitância total do sistema, principalmente quando a sua espessura é próxima à espessura da camada dielétrica, no caso, o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. O efeito final será uma

redução da capacitância, uma vez que a capacitância de n dielétricos em série é dada pela equação [164]:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \sum_n \frac{1}{C_n} \quad (IV.20)$$

Por outro lado, as regiões interfaciais podem ser exploradas para se obter as propriedades desejadas como, por exemplo, uma barreira que impeça a difusão do dopante do substrato (no caso boro) para a camada dielétrica [13, 164]. Foi com esta finalidade, portanto, que o SiO_2 foi formado por oxidação térmica em condições bem estabelecidas. O Si oxida naturalmente quando exposto ao ar, no entanto, é possível controlar a quantidade de defeitos presentes neste material, bem como a sua espessura, quando é realizada a oxidação térmica do monocristal de Si, devidamente limpo, nas temperaturas de 800 a 1000°C (vide seção III.7) [226, 227]. Conhecendo-se, portanto, não somente a existência das regiões interfaciais, mas também de suas espessuras, é possível determinar a capacitância de cada uma destas regiões.

Frente às curvas C-V, nota-se a presença de três regiões distintas, que estão enumeradas na Fig. IV.52 (A) e (B)). Na região número (1), na qual é aplicada uma voltagem negativa, a capacitância é elevada devido ao acúmulo de portadores de carga positiva. Neste caso, o metal (eletrodo porta de Al, Figura IV.53) torna-se negativamente carregado, atraindo os portadores majoritários de carga positiva (buracos) do Si para a região de interface com o SiO_2 . À medida que a voltagem negativa aplicada diminui (região 2 da Figura IV.52), forma-se uma região de depleção, na qual age como se fosse um dielétrico em série com os materiais isolantes ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$) e o resultado final é uma diminuição na capacitância total. A camada de depleção é formada, pois o metal torna-se menos negativo, repelindo os portadores de carga positiva do substrato e, deixando uma região de cargas negativas fixas (depleção). Para voltagens mais positivas, a capacitância passa por um valor mínimo (região 2). Na última região, poderia ocorrer o seguinte caso, a capacitância aumentaria novamente, até que uma camada de inversão de elétrons fosse induzida na superfície do Si. Tal camada de elétrons (portadores minoritários) na superfície do silício tipo p é conhecida como camada de inversão e a voltagem necessária para formá-la é chamada de voltagem limite (do inglês *threshold*). É a partir desta voltagem que, em um *MOSFET*, seria induzido um canal que levaria a um fluxo de elétrons da fonte para o dreno (vide seção I.6.2.2). No entanto, verifica-se que para o sistema $\text{Al}/\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2/\text{Si}$, a capacitância permanece constante na ciclagem de inversão da voltagem (região 3 da

Figura IV.52). O aumento da capacitância, para voltagens positivas, depende da capacidade dos elétrons acompanhar o sinal *ac* aplicado. Isto ocorre somente em baixas frequências (10 a 100 Hz), onde a velocidade de recombinação/formação dos portadores minoritários (elétrons) mantêm-se ao nível da variação do sinal *ac*, levando à formação da camada de inversão. Contrariamente, quando o sinal *ac* é elevado, como o aplicado ao capacitor Al/Cd₂Nb₂O₇/SiO₂/Si (1 MHz), não ocorre a formação da camada de inversão [166].

A constante dielétrica total (K_{tot}) dos dielétricos Cd₂Nb₂O₇ e SiO₂ pode ser calculada a partir da capacitância total (C_{tot}) na região de acumulação (região 1 das curvas C-V), conforme a equação [13, 228]:

$$C_{tot} = \frac{K_{tot} \epsilon_0 A}{L} \quad (IV.21)$$

nesta equação, K é a constante dielétrica das camadas dielétricas (Cd₂Nb₂O₇ e SiO₂), ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), A é a área de contato do eletrodo porta ($A = 4,9 \times 10^{-8} \text{ m}^2$) e L é a espessura dos dielétricos ($L = L_{Cd_2Nb_2O_7} + L_{SiO_2}$). Para efetuar esses cálculos serão utilizadas as espessuras determinadas pela técnica de elipsometria.

Os valores das constantes dielétricas totais foram de 21 e 15, para as curvas C-V (A) e (B), respectivamente.

A capacitância total de dielétricos em série é calculada pela equação [164, 228]:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{Cd_2Nb_2O_7}} + \frac{1}{C_{SiO_2}} \quad (IV.22)$$

A equação (IV.22) pode ser resolvida visto que são conhecidos os valores de C_{tot} , a constante dielétrica do SiO₂ ($K = 3,9$) e as espessuras dos filmes de Cd₂Nb₂O₇ e SiO₂. Deste modo, a constante dielétrica do Cd₂Nb₂O₇ é calculada pela equação:

$$K_{Cd_2Nb_2O_7} = \frac{L_{Cd_2Nb_2O_7} K_{SiO_2}}{\frac{\epsilon_0 A}{C_{tot}} K_{SiO_2} - L_{SiO_2}} \quad (IV.23)$$

Os valores das constantes dielétricas do Cd₂Nb₂O₇ foram 53 e 21, para os filmes com espessura de 88 e 157 nm, respectivamente.

Na Tabela IV.20, são mostrados os valores das constantes dielétricas de alguns materiais candidatos a substituir o SiO_2 como camada isolante para o eletrodo porta em um *MOSFET* [13].

Tabela IV.20: Constantes dielétricas de alguns materiais candidatos a substituir o SiO_2 em *MOSFET*.

Material	Constante dielétrica (K)	Estrutura cristalina
SiO_2	3,9	Amorfo
Al_2O_3	9	Amorfo
Y_2O_3	15	Cúbico
La_2O_3	30	Hexagonal, cúbico
TiO_2	80	Rutilo, anatásio (tetragonal)
HfO_2	25	Monoclínico, tetragonal, cúbico
ZrO_2	25	Monoclínico, tetragonal, cúbico

Entre os compostos da Tabela IV.20, o Al_2O_3 é o mais promissor, não somente pelo valor da constante dielétrica, mas também pela sua estabilidade termodinâmica com o Si em temperaturas elevadas. Os óxidos La_2O_3 e Y_2O_3 também estão sendo bastante investigados, no entanto, estes compostos apresentam uma elevada densidade de defeitos na região interfacial. Tais defeitos podem aprisionar cargas positivas ou negativas comprometendo a performance do *MOSFET* [13]. Os compostos TiO_2 , HfO_2 e ZrO_2 são sistemas promissores devido aos seus elevados valores de constantes dielétricas. O TiO_2 apresenta um dos maiores valores de K, variando de 80 a 110, dependendo das condições de preparação e da espessura dos filmes. Contudo, esse material também apresenta restrições de uso devido a problemas de estabilidade na presença de Si, bem como à redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} , que leva à formação de vacâncias de oxigênio, que aprisionam portadores de carga. Com relação aos compostos HfO_2 e ZrO_2 , ainda não foi demonstrada a estabilidade termodinâmica destes óxidos com o Si em temperaturas elevadas.

Deste modo, como mencionado no início desta seção, para que o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ venha a ser considerado um substituo do SiO_2 , deve ser realizada uma investigação mais aprofundada. Por outro lado, os valores elevados de constante dielétrica (53 e 21) revelam um material promissor. Possivelmente, constantes dielétricas mais elevadas podem ser obtidas, utilizando-se filmes mais finos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Serão apresentadas algumas conclusões gerais sobre o trabalho e, posteriormente, algumas conclusões específicas. Dentre as gerais, podemos destacar:

- i) os precursores $\text{Cd}(\text{hex})_2$, $\text{Sb}(\text{hex})_3$, $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ e $\text{Sn}(\text{hex})_2$ mostraram-se adequados para aplicação no processo *MOD*. As características que viabilizaram a utilização de tais precursores foram: a) facilidade de síntese; b) composição definida; c) formação de solução verdadeira; d) estabilidade às condições ambientes; e) compatibilidade química entre as misturas dos precursores em solução e, f) temperaturas de decomposição relativamente baixas;
- ii) o processo *MOD* mostrou-se eficiente na obtenção de pós e filmes semicondutores de banda larga (*wide band gap*) em temperaturas inferiores àquelas reportadas na literatura. Os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ foram descritos pela primeira vez;
- iii) o processo *MOD* pode ser aplicado à síntese de diversos sistemas multicomponentes, aos quais o método ainda não foi cogitado, abrindo um vasto campo para a pesquisa básica e aplicada. Neste sentido, é fundamental a síntese de novos precursores.

Dentre as específicas:

► Filmes de Cd_2SnO_4 :

- i) os filmes de Cd_2SnO_4 formaram-se com a estrutura espinélio cúbica inversa e metaestável.

- ii) os filmes apresentaram morfologia porosa, que originou na etapa de evaporação do solvente (xileno). A morfologia e a espessura dos filmes foram controladas pelas variáveis de processo. O processo *MOD* permitiu a obtenção de filmes de Cd_2SnO_4 em temperaturas menores e com transmissão óptica maior do que aqueles preparados por *sputtering*;
- iii) o filme com espessura de 350 nm apresentou transmissão óptica maior que 90%, na região de 500 a 2000 nm, *band gap* óptico de 3,0 eV e condutividade de 2500 S m^{-1} ($4,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$). O valor médio da condutividade dos 16 ensaios foi de 3463 S m^{-1} .
- iv) o método *MOD* levou à formação de filmes de Cd_2SnO_4 com propriedades ópticas melhores que aqueles preparados por outras técnicas.

► Filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$:

- i) o planejamento fatorial mostrou-se importante no estudo da adesão e da estrutura dos filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$. Algumas variáveis de preparação levaram à formação de filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ com a estrutura cúbica pirocloro com defeitos (vacâncias de oxigênio).
- ii) os filmes apresentaram transmissão óptica maior que 80% na região de 500 a 2500 nm, índice de refração entre 1,58 e 1,9 ($\lambda = 645 \text{ nm}$) e *band gap* óptico de 3,3 eV.
- iii) as variações do índice de refração apresentaram relação com a estrutura cristalina dos filmes.
- iv) a condutividade do filme, o qual teve suas variáveis de preparação otimizadas, foi de 1337 S m^{-1} ($7,5 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$), portanto, 4 ordens de grandeza maior que aquelas reportadas na literatura para o composto preparado por reação sólido-sólido. As boas propriedades ópticas e a elevada condutividade foram atribuídas à morfologia uniforme;

► Filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$:

- v) os filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ preparados pelo *MOD* formaram-se com estrutura cúbica pirocloro a 500°C .
- vi) as transmissividades ópticas dos filmes, com espessuras de aproximadamente 1000 nm, foram maiores que 90% entre 750 e 2500 nm e *band gap* óptico igual a 4,2 eV. Os índices de refração mostraram dependência com a temperatura de tratamento térmico e variaram de 1,61 a 1,74 ($\lambda = 1000 \text{ nm}$). As boas propriedades ópticas

foram relacionadas com a baixa rugosidade (17 nm) e com a morfologia uniforme, caracterizada por partículas esféricas coalescidas. A resistividade dos filmes foi extremamente elevada e não pôde ser determinada à temperatura ambiente;

- vii) medidas de capacitância-voltagem revelaram que este material apresenta constante dielétrica de 53 e 21, dependendo da espessura dos filmes. Esses valores tornam o $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ um material promissor para substituir o SiO_2 como camada isolante em transistores por efeito de campo metal-óxido-semicondutor.

Finalmente, os resultados mostraram que os filmes de Cd_2SnO_4 e o $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ preparados pelo processo *MOD*, mostram-se interessantes materiais condutores e transparentes podendo, portanto, substituir o *ITO* nas mais diversas aplicações. Algumas das principais vantagens dos materiais desenvolvidos neste trabalho com relação ao *ITO*:

- i) os filmes de Cd_2SnO_4 apresentam janela óptica e transparências maiores;
- ii) contrariamente ao *ITO*, os filmes de $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ são insolúveis em HCl.

CAPÍTULO VI

TRABALHOS FUTUROS

- caracterização da variação da composição química dos filmes com a espessura pela técnica de retroespalhamento de Rutherford (*RBS*).

- formação de heteroestruturas planares com polímeros condutores.

- preparação dos filmes Cd_2SnO_4 e $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{7-x}$ em superfícies maiores, para serem utilizados como eletrodos transparentes em células fotovoltaicas.

- avaliação de outros substratos transparentes para a deposição de filmes de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, uma vez que os filmes formados sobre silício não apresentaram trincas.

- aprofundar os estudos sobre o sistema $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2/\text{Si}$, como por exemplo:
 - i) verificar o efeito da espessura sobre a constante dielétrica;
 - ii) avaliar a estabilidade termodinâmica do $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sobre o silício, por técnicas de caracterização de interface como *TEM-EELS*, *XPS* e elipsometria.

CAPÍTULO VII**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Thompson, C. V. and Lloyd, J. R. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **1993**, 17, 19.
- [2] Smith, N. *J. Appl. Phys.*, **2001**, 90, 5768.
- [3] Leclerc, S.; Antaki, R.; Currie, J. F. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1998**, 16, 876.
- [4] Park, H.; Szpunar, J. A. *Corrosion Sci.*, **1998**, 40, 525.
- [5] Constantin, R.; Miremad, B. *Surf. Coat. Technol.*, **1999**, 120-121, 728.
- [6] De Oliveira S. C.; Torresi R. M.; De Torresi S. I. C. *Quim. Nova*, **2000**, 23, 79.
- [7] Ristov, M.; Sinadinovski, G.; Mitreski, M.; Ristova, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, 69, 17.
- [8] Zhang, H. X.; Kam, C. H.; Zhou, Y.; Han, X. Q.; Xiang, Q.; Buddhudu, S.; Lam, Y. L.; Chan, Y. C. *J. Alloy Compd.*, **2000**, 308, 134.
- [9] Safonova, O. V.; Romyantseva, M. N.; Kozlov, R. I.; Labeau, M.; Delabouglise, G.; Ryabova, L. I.; Gaskov, A. M. *Mater. Sci. Eng. B*, **2000**, 77, 159.
- [10] Ehrlich, G. M.; Schleich, D. M. *Sens. Actuators, A*, **1995**, 51, 17.
- [11] Wu, X.; Asher, S.; Levi, D. H.; King, D. E.; Yan, Y.; Gessert, T. A. Sheldon, P. *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 4564.
- [12] Zhu, B. *Solid State Ionics*, **1999**, 119, 305.
- [13] Wilk, G. D.; Wallace, R. M.; Anthony, J. M. *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 5243.
- [14] Stannard, W. B.; Johnston, P. N.; Scott, J. F.; Bubb, I. F.; Walker, S. R.; Cohen, D. D.; Dytlewski, N.; Martin, J. W. *Microelectronic Engineering*, **1995**, 29, 193.
- [15] Shaw, T. M.; Trolier-McKinstry, S.; McIntyre, P. C. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **2000**, 30, 263.
- [16] Galembeck, A. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 1998.
- [17] Mohallem, O. M. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp. Campinas, 2000.
- [18] Mazali, I. O. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp. Campinas, 2001.
- [19] Minassian-Saraga, L. T. *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1667.

- [20] Maissel, L. *Application of Sputtering to Deposition of Films, Handbook of Thin Film Technology*; Maissel L.; Glang R. Eds. McGraw Hill Book Co; New York, 1970; p. 4.
- [21] Pulker, H. K. *Coatings on Glass*; Elsevier Sci. Pub. Amsterdam, 1984, p. 92.
- [22] Parsons, R. *Sputter Deposition Process*, em Vossem, J. L. e Kern, W. (eds.) *Thin Film Processes II*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [23] Spencer, J. T.; *Chemical Vapor Deposition of Metal-Containing Thin-Film Materials from Organometallic Compounds*, em Karlin, K.D. (ed.) *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, vol. 41, 145, 1994.
- [24] Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J. *New Directions in Solid State Chemistry: Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design*, Cambridge University Press, Cambridge, 1^a ed., 1989.
- [25] Coffey, J. L.; Johnson, M. A.; Zhang, L.; Wells, R. L.; Janik, J. F. *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2671.
- [26] Hoffman, D. M. *Polyhedron*, **1994**, 13, 1169.
- [27] Dubois, L. H. *Polyhedron*, **1994**, 13, 1329.
- [28] Bondos, J. C.; Drummer, N. E.; Gewirth, A. A.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2498.
- [29] Chen, S. L.; Liehr, M.; Kasi, S. *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 50.
- [30] Chen, S. L.; Liehr, M.; Kasi, S. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1585, 1992.
- [31] Girolami, G. S.; Jeffries, P. M.; Dubois, L. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1015.
- [32] Cowley, A. H.; Jones, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1989**, 28, 1208.
- [33] Zarbin, A. J. G.; Alves, O. L.; Vargas, M. *Quim. Nova*, **1995**, 18, 274.
- [34] Klein, L. C. (ed.) *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Noyes Pub., New Jersey, 1988.
- [35] Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.
- [36] Ulrich, D. R. *J. Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 174.
- [37] Kakihama, M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1996**, 6, 7.
- [38] Pechini, P. M. *US Pat.*, **1967**, 3, 697.
- [39] Ronconi, C. M.; Pereira, E. C. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, 319.
- [40] Terezo, A. J.; Pereira, E. C. *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 4507.
- [41] Pontes, F. M.; Rangel, J. H. G.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A.; Araújo, E. B.; Eiras, J. A. *Thin Solid Films*, **2000**, 366, 232.
- [42] Kuo, C. Y. *Solid State Technol.*, **1974**, 17, 49.
- [43] Vest, R. W. *Ferroelectrics*, **1990**, 102, 53.
- [44] Krupanidhi, S. B.; Peng, C. J. *Thin Solid Films*, **1997**, 305, 144.

- [45] Zhang, Z. G.; Wang, Y. N.; Zhu, J. S.; Yan, F.; Lu, X. M.; Shen, H. M.; Liu, J. S. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 3674.
- [46] Hu, G. D.; Wilson, I. H.; Xu, J. B.; Cheung, W. Y.; Wong, S. P.; Wong, H. K. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, 1221.
- [47] Zhang, Z. G.; Liu, J. S.; Wang, Y. N.; Zhu, J. S.; Yan, F.; Chen, X. B.; Shen, H. M. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 788.
- [48] Vest, G. M.; Singaram, S. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1986**, *60*, 35.
- [49] Manifacier, J. C.; Fillard, J. F.; Bird, J. M. *Thin Solid Films*, **1981**, *77*, 67.
- [50] MOVPE '96, *J Cryst. Growth*, **1997**, *170*.
- [51] Galembeck, A.; Alves, O. L. *Thin Solid Films*, **2000**, *365*, 90.
- [52] Barreca, D.; Depero, L. E.; Noto, V. D.; Rizzi, G. A.; Sangaletti, L.; Tondello, E. *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 255.
- [53] Paz-Pujalt, G. R.; Nie, W.; Lurin, C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1992**, *271*, 193.
- [54] Brinker, C. J.; Frye, G. C.; Hurd, A. J.; Ashley, C. S. *Thin Solid Films*, **1991**, *201*, 97.
- [55] Alves, O. L.; Ronconi, C. M.; Galembeck, A. *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 69.
- [56] Klee, M.; Mackens, U. *Integrated Ferroelectrics*, **1996**, *12*, 11.
- [57] Hu, Y. *J. Mater. Sci.*, **1996**, *31*, 4255.
- [58] Li, A. D.; Ge, C. Z.; Lü, P.; Wu, D.; Xiong, S.; Ming, N. B.; *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*, 1616.
- [59] Wu, D.; Li, A. D.; Liu, Z.; Ling, H.; Ge, C. Z.; Liu, X.; Wang, H.; Wang, M.; Lü, P.; Ming, N. B.; *Thin Solid Films*, **1998**, *336*, 172.
- [60] Zhu, W.; Liu, Z. Q.; Tse, M. S.; Tan, H. S. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **1995**, *6*, 369.
- [61] Zhu, W. R.; Vest, W.; Tse, M. S.; Rao, M. K.; Liu, Z. Q. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **1994**, *5*, 173.
- [62] Nieto, E.; Fernandez, J. F.; Moure, C.; Duran, P. *J. Mater. Sci.*, **1995**, *30*, 6243.
- [63] Vest, R. W.; Xu, J. *Ferroelectrics*, **1989**, *93*, 21.
- [64] Hayashi, T.; Takahashi, H.; Hara, T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, 4952.
- [65] Zhang, Z. G.; Liu, J. S.; Wang, Y. N.; Zhu, J. L.; Su, D.; Shen, H. M. *J. Appl. Phys.*, **1999**, *85*, 1746.
- [66] Ogata, N.; Nagata, M.; Ishihara, K.; Urashima, H.; Okutoh, A.; Yamazaki, S.; Mitarai, S.; Kudo, J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, *37*, 3481.
- [67] Hanrahan, J. R.; Sanchez, E.; Santiago, J. J.; Berry, D. H.; Jiang, Q. *Thin Solid Films*, **1991**, *202*, 235.
- [68] Shaikh, A. S.; Vest, R. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, *69*, 689.

- [69] Catalan, A. B.; Mantese, J. V.; Micheli, A. L.; Schubring N. W.; Poisson, R. J. *J. Appl. Phys.*, **1994**, 76, 2541.
- [70] Mohamed, M. S.; Auner, G. W.; Naik, R.; Mantese, J. V.; Schubring, N. W.; Micheli, A. L.; Catalan, A. B.; *J. Appl. Phys.*, **1998**, 84, 3322.
- [71] Okamura, S.; Yagi, Y.; Mori, K.; Fujihashi, G.; Ando, S.; Tsukamoto, T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, 5889.
- [72] Haertling, G. H.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1991**, 9, 414.
- [73] Sawada, Y.; Omika, K.; Ito, Y.; Muta, F.; Momota, M. *J. Therm. Anal.*, **1993**, 40, 1145.
- [74] Xu, J. J.; Shaikh, S. A.; Vest, R. W. *Thin Solid Films*, **1988**, 161, 273.
- [75] Maruyama, T.; Kitamura, K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1989**, 28, L312.
- [76] Fang, S. C.; Huang, C. H.; Chen, I. C.; Liaw, C. F.; Hurng, W. M. *J. Mater. Sci.*, **1994**, 29, 99.
- [77] Golden, S. J.; Bloomer, T. E.; Lange, F. F.; Segadaes, A. M.; Vaidya, K. J.; Cheetham, A. K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 123.
- [78] Klee, M.; Marbach, G.; Stotz, S.; de Vries, J. W. C. *J. Less Common Metals*, **1989**, 151, 393.
- [79] Lui, Y.; Xu, C. N.; Matsui, H.; Imamura, T.; Watanabe, T. *J. Lumin.*, **2000**, 87, 1297.
- [80] Meng, X. J.; Cheng J. G.; Sun, H. J.; Ye, H. J.; Guo, S. L.; Chu, J. H. *J. Crystal Growth*, **2000**, 220, 100.
- [81] Wu, R. C. R.; Vest, R. W. *Ceram. Trans.*, **1990**, 11, 319.
- [82] Medeiros, M. E.; *Tese de Doutorado*; Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1995.
- [83] Galembeck, A.; Alves, O. L. *J. Mater. Sci.*, **2002**, 37, 1923.
- [84] Galembeck, A.; Alves, O. L. *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1238.
- [85] Fukuda, H.; Miura, M.; Sakuma, S.; Nomura, S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, 37, 4158.
- [86] Galembeck, A.; Alves, O. L. *Synth. Met.*, **1997**, 84, 151.
- [87] Mantese, J. V.; Catalan, A. B.; Hamdi, A. H.; Micheli, A. L. *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, 52, 1741.
- [88] Hung, L. S.; Zheng, L. R. *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 2210.
- [89] Norton, J. L.; Mansour, S. A.; Lield, G. L.; Bemet, A. L. J.; Slamovich, E. B.; Venkatraman, C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 380, 99.
- [90] Xue, S.; Ousi-Benomar, W.; Lessard, R. A. *Opt. Eng.*, **1994**, 33, 2442.
- [91] Chen, K. C.; Zheng, H.; Mackenzie, J. D. *US Pat.*, 5,072,035.
- [92] Zhang, Z. F.; Kennish, R. A.; Blohowiak, K. A. Y.; Hoppe, M. L.; Laine, R. M. *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 1777.
- [93] Chen, K. C.; Mazdiyasi, K. S. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1990**, 169, 1213.

- [94] Ginley, D. S.; Bright C. (Editores) *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2000**, 25, 15.
- [95] Lewis, B. G.; Paine D. C. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2000**, 25, 22.
- [96] Minami, T. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2000**, 25, 38.
- [97] Freeman, A. J.; Poepelmeir, K. R.; Mason, T. O.; Chang R. P. H.; Marks, T. J. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2000**, 25, 45.
- [98] Gordon, R. G. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2000**, 25, 52.
- [99] Lampert, C. M. in *Proceeding of International Symposium on Optical Materials, Engineering and Instrumentation*, **2001**, 4458, 11.
- [100] Coutts, T. J.; Young, D. L.; Li, X.; Mulligan, W. P.; Wu, X. J. *Vac. Sci. Technol.*, **2000**, 18, 2646.
- [101] Brown, R. D., <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/index.html#myb>, 16/01/02 15:17h.
- [102] Chopra, K. L.; Major, S.; Pandya, D. K. *Thin Solid Films*, **1983**, 102, 1.
- [103] Wu, X.; Coutts, T. J.; Mulligan, W. P. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1997**, 15, 1057.
- [104] Smith, A. J. *Acta Crystallogr.*, **1960**, 13, 749.
- [105] Bowden, M. E.; Cardile, C. M. *Powder Diffract.*, **1990**, 5, 36.
- [106] Nozik, A. J. *Phys. Rev. B*, **1972**, 6, 453.
- [107] Shackelford, J. F. *Introduction to Materials Science for Engineers*, 4th ed., 1996, Prentice Hall, Inc, New Jersey, p. 76.
- [108] Cardile, C. M.; Koplick, A. J.; Mcpherson, R.; West, B. O. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1989**, 8, 370.
- [109] Leja, E. Stapinski, T.; Marszalek, K. *Thin Solid Films*, **1985**, 125, 119.
- [110] Kammler, D. R.; Mason, T. O.; Poepelmeier, K. R. *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1954.
- [111] Haacke, G.; Mealmaker, W. E.; Siegel, L. A. *Thin Solid Films*, **1978**, 55, 67.
- [112] Coutts, T. J.; Wu, X.; Mulligan, W. P.; Webb, J. M. *J. Electron. Mater.*, **1996**, 25, 935.
- [113] Tianshu, Z.; Yusheng, S.; Qiang, D.; Huajun; F. J. *Mater. Sci. Lett.*, **1994**, 13, 1647.
- [114] Mackenzie, K. J. D.; Gerrard, W. A.; Golestani-Fard, F. J. *Mater. Sci.*, **1979**, 14, 2509.
- [115] Pis Diez, R.; Baran, E. J.; Lavat, A. E.; Grasselli, M. C. *J. Phys. Chem. Solids*, **1995**, 56, 135.
- [116] Siegel, L. A. *J. Appl. Crystallogr.*, **1978**, 11, 284.
- [117] Jayachandran, M.; Subramanian, B.; Chockalingam M. J.; Lakshmanan, A. S. *Bull. Mater. Sci.*, **1994**, 17, 989.
- [118] Bowden, M. E. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1990**, 9, 735.
- [119] Blackmore, J. M.; Cattell, A. F. *Thin Solid Films*, **1990**, 185, 97.
- [120] Pisarkiewicz, T.; Zakrzewska, K.; Leja, E. *Thin Solid Films*, **1987**, 153, 479.

- [121] Leja, E.; Budzynska, K.; Pisarkiewicz, T.; Stapinski, T. *Thin Solid Films*, **1983**, *100*, 203.
- [122] Lloyd, P. *Thin Solid Films*, **1977**, *41*, 113.
- [123] Wu, X.; Mulligan, W. P.; Coutts, T. J. *Thin Solid Films*, **1996**, *286*, 274.
- [124] Enoki, H.; Satoh, T.; Echigoya, J. *Phys. Status Solidi A*, **1991**, *126*, 163.
- [125] Schiller, S.; Beister, G.; Buedke, E.; Becker, H. -J.; Schicht, H. *Thin Solids Films*, **1982**, *96*, 113.
- [126] Haacke, G.; Ando, H.; Mealmaker, W. E. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. Technol.*, **1977**, *124*, 1923.
- [127] Koplick, A. J. *Int. Pat. Appl.* N° PCT /AU87/00324, Victorian Solar Energy Council.
- [128] Valincius, G.; Reipa, V.; Vilker, V.; Woodward, J.; Vaudin, M. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, E341.
- [129] Cardile, C. M.; Bowden M. E.; Koplick, A. J.; Buckley, R. G. *Thin Solid Films*, **1990**, *186*, L-11.
- [130] Tahar, R. B. H.; Ban, T.; Takahashi, Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**, *84*, 85.
- [131] Subramanian, M. A.; Aravamudan, G.; Subba Rao, G. V. *Prog. Solid State Chem.*, **1983**, *15*, 55.
- [132] Vanderborre, M. T.; Husson, E., *J. Solid State Chem.*, **1983**, *50*, 362.
- [133] Vanderborre, M. T.; Husson, E.; Fourquet, J. L. *Spectrochim. Acta*, **1982**, *38 A*, 997.
- [134] Vanderborre, M. T.; Husson, E. *J. Solid State Chem.*, **1984**, *53*, 253.
- [135] Poulsen, F. W.; Glerup, M.; Holtappels, P. *Solid State Ionics*, **2000**, *135*, 595.
- [136] Zarbim, A. J. G.; Alves, O. L. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1994**, *13*, 607.
- [137] Zarbim, A. J. G.; Alves, O. L. *J. Mater. Chem.*, **1994**, *4*, 389.
- [138] Liu, Y.; Liu, X.; Shen, Y. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **1999**, *55*, 9.
- [139] Biao-Rong, L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**, *71*, C-78.
- [140] Honeybourne, C. L. *J. Chem. Educ.*, **2000**, *77*, 338.
- [141] Li, B. R.; Zhang, J. L. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1990**, *9*, 109.
- [142] Hitch T. J. A. R.; Honeybourne, C. L. *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 285.
- [143] Liu, Y.; Liu, X.; Yu, J. *Sens. Actuators, B*, **1999**, *61*, 208.
- [144] Yanagawa, K.; Ohki, Y.; Ueda, N.; Omata, T.; Hashimoto, T.; Kawazoe, H. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *63*, 3335.
- [145] Lukaszewicz, K.; Pietraszko, A.; Stepien-Damm, J. *Mater. Res. Bull.*, **1994**, *29*, 987.
- [146] Cooke, W. R.; Jaffe, H. *Phys. Rev.*, **1952**, *88*, 1426.
- [147] Cooke, W. R.; Jaffe, H. *Phys. Rev.*, **1953**, *89*, 1297.
- [148] Shirane, G.; Pepinsky, R. *Phys. Rev.*, **1953**, *92*, 504.

- [149] Jona, E.; Shirane, G.; Pepinsky, R. *Phys. Rev.*, **1955**, 98, 903.
- [150] Kolpakova, N. N.; Polomska, M.; Wolak, J. *Ferroelectrics*, **1992**, 126, 151.
- [151] Sleight, A. W.; Bierlein, J. D. *Solid State Commun.*, **1976**, 18, 163.
- [152] Kolpakova, N. N.; Margraf, R.; Polomska, M. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1994**, 6, 2787.
- [153] Sleight, A. W. *Mater. Res. Bull.*, **1974**, 9, 1437.
- [154] Smolensky, G. A.; Kolpakova, N. N.; Kizhaev, S. A.; Siny, I. G. *Ferroelectrics Lett.*, **1982**, 44, 129.
- [155] Smolensky, G. A.; Kolpakova, N. N.; Kizhaev, S. A.; Sher, E. S. *Ferroelectrics*, **1987**, 73, 161.
- [156] Margraf, R.; Kolpakova, N. N.; Sher, E. S. *Ferroelectrics*, **1988**, 81, 77.
- [157] Kolpakova, N. N.; Bobrowicz, L.; Pawlowski, A.; Nawrocik, W. *Solid State Commun.*, **1990**, 75, 461.
- [158] Kolpakova, N. N.; Polomska, M.; Margraf, R.; Sher, E. S. *Ferroelectrics*, **1990**, 106, 93.
- [159] Kolpakova, N. N.; Sher, E. S. *Ferroelectrics*, **1990**, 111, 257.
- [160] Waplak, S.; Kolpakova, N. N. *Phys. State Solid*, **1990**, 117, 461.
- [161] Kolpakova, N. N.; Pietraszko, A.; Waplak, S.; Szczepanska, L. *Solid State Commun.*, **1991**, 79, 707.
- [162] Ye, Z. G.; Kolpakova, N. N.; Rivera, J.-K.; Schmid, H. *Ferroelectrics*, **1991**, 124, 275.
- [163] Kolpakova, N. N.; Ye, Z. G.; Rivera, J.-P.; Schmid, H.; Verentchikiva, R. G. *Ferroelectrics*, **1993**, 143, 171.
- [164] Wallace, R. M.; Wilk, G. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2002**, 27, 192.
- [165] <http://bmerc.berkeley.edu/courseware/IC<fg92/> 27/06/02, 18:16h.
- [166] Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*, 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [167] <http://www.nobel.se/physics/educational/transistor/function/mosfet.html> 18/09/02, 13:13h.
- [168] Berger, L. I. *Semiconductor Materials*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [169] Miller, L. S.; Mullin, J. B. (editores) *Electronic Materials: From Silicon to Organics*, Plenum Press, New York, 1991.
- [170] Bachmann, K. J. *The Materials Science of Microelectronics*, VCH Publishers, New York, 1995.
- [171] Bush, B. W.; Pluchery, O.; Chabal, Y. J.; Muller, D. A.; Opila, R. L.; Kwo, J. R.; Garfunkel, E. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2002**, 27, 206.

- [172] Horowitz, G. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 365.
- [173] Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 99.
- [174] Alves, O. L. *Quim. Nova*, **1986**, *9*, 276.
- [175] Assumpção, R. M. V.; Morita, T. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*; Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1968.
- [176] Barros N. B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*; Editora da Unicamp; Campinas, 2001; p. 83.
- [177] Najafi, S. I. (ed.) *Introduction to Glass Integrated Optics*, Artech House, Boston, 1992.
- [178] Kern, W.; Puotinen, D. A. *RCA Rev.*, **1970**, *31*, 187.
- [179] Lourenço, A. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Unicamp, Campinas, 1993.
- [180] Gonçalves, D.; Irene, E. A. *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 794.
- [181] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [182] Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1970.
- [183] Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, *33*, 227.
- [184] Li, A. D.; Ge, C. Z.; Wu, D.; Lü, P.; Zuo, Y. Q.; Yang, S. Z.; Ming, N. B. *Thin Solid Films*, **1997**, *298*, 165.
- [185] Braunstein, G.; Paz-Pujalt, G. R.; Blanton, T. N. *Thin Solid Films*, **1995**, *264*, 4.
- [186] Ronconi, C.; Alves, O. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, *374*, 275.
- [187] Pascal, P. *Nouveau Traité de Chimie Minerale*, Tome XI, Masson éditeure, 1966, p.495.
- [188] Reisman, A.; Holtzberg, F. *Nb₂O₅ and Ta₂O₅ Structures and Physical Properties In: Alper, A. M. High Temperature Oxides. Part II: Oxides of Rare Erths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobum na Tantatlum*. New York, Academic Press, 1970. In: *Refractory Materials* p A series of Monographs.
- [189] Jehng, J. -M, Wachs, I. E. *Chem. Mater.*, **1991**, *3*, 100.
- [190] Setty, M. S.; Sinha, P. B. *Thin Solid Films*, **1986**, *144*, 7.
- [191] Dou, Y.; Egdell, R. G. *Surface Sci.*, **1997**, *372*, 289.
- [192] Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora da USP, São Paulo, 205, 1996.
- [193] Gans, P. *Vibrating Molecules an Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*, William Clowes & Sons Limited, Londres, 130, 1971.
- [194] Castro, A.; Rasines, I.; Sánchez-Martos, M. C. *Powder Diffr.*, **1988**, *3*, 219.

- [195] Vanderborre, M. T.; Husson, E.; Chatry, J. P. Michel, D. *J. Raman Spectrosc.*, **1983**, *14*, 63.
- [196] Saine, M. C.; Husson, E.; Brusset, H. *Spectrochim. Acta*, **1982**, *38 A*, 19.
- [197] Vanderborre, N. T.; Hussom, E.; Brussete, H. *Spectrochim. Acta*, **1981**, *37 A*, 113.
- [198] Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 161, 1978.
- [199] Bisang, V.; Bilgram, J. H. *J. Cryst. Growth.*, **1996**, *166*, 207.
- [200] Basset, D. C. *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
- [201] Giroto, E.; Santos, I. A. *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 639.
- [202] Box, G. E.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. *Statistics for Experiments. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*, New York, Wiley & Sons, 1978.
- [203] Young, D. L.; Coutts, T. J.; Kaydanov, V. I. *Rev. Sci. Instrum.*, **2000**, *71*, 462.
- [204] Brewer, L. N.; Kammler, D. R.; Mason, T. O.; Dravid, V. P. *J. Appl. Phys.*, **2001**, *89*, 951.
- [205] Hamberg, I.; Granqvist, C. G. *J. Appl. Phys.*, **1986**, *60*, R123.
- [206] Misho, R. H.; Murad, W. A.; Slamin, Z. A. R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1991**, *21*, 347.
- [207] Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc. A*, **1954**, *382*, 775.
- [208] Burstein, E. *Phys. Rev.*, **1954**, *93*, 632.
- [209] McCauley, R. A. *J. Appl. Phys.*, **1980**, *51*, 290.
- [210] Swanepoel, R. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **1983**, *16*, 1214.
- [211] Demiryont, H.; Sites, J. R.; Geib, K. *Appl. Optics*, **1985**, *25*, 490.
- [212] Demiryont, H.; Thompson, L. R.; Collins, G. *J. Appl. Optics*, **1986**, *25*, 1311.
- [213] Demiryont, H.; Nietering, K. E.; Surowie, R.; Brown, F. I.; Platts, D. R. *Appl. Optics*, **1987**, *26*, 3803.
- [214] Ozer, N.; Demiryont, H.; Simmons, J. H. *Appl. Optics*, **1991**, *30*, 3661.
- [215] Rodney, W. S.; Spindler, R. J. *J. Opt. Soc. Am.*, **1954**, *44*, 677.
- [216] Tilley, R. J. D. *Colour and Optical Properties of Materials*, John Wiley ; Sons, Chichester, 1999, p. 25-43.
- [217] Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub, Massachusetts, 3^a ed., 1967.
- [218] Dujricic, B.; Pickering, S.; Mccarry, D.; Glaude, P.; Tambuyser, P.; Schuster, K. *Ceramics Int.*, **1995**, *21*, 195.
- [219] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Oxford Univ. Press, New York, 1952.

- [220] Jazouli, A. E.; Parent, C.; Dance, J. M.; Flem, G. L. Hagenmuller, P. & Viala, J. C. *J. Solid State Chem.*, **1988**, 74, 377.
- [221] Scholom, D.; Haeni, J. H. *Mater. Res. Soc. Bull*, **2002**, 27, 198.
- [222] Misra, V.; Lucovsky, G.; Parsons, G. *Mater. Res. Soc. Bull*, **2002**, 27, 212.
- [223] Robertson, J. *Mater. Res. Soc. Bull*, **2002**, 27, 217.
- [224] Degraeve, R.; Cartier, E.; Kauerauf, T.; Carter, R.; Pantisano, L.; Kerber, A.; Groeseneken, G. *Mater. Res. Soc. Bull*, **2002**, 27, 222.
- [225] Guha, S.; Gusev, E.; Copel, M.; Ragnarsson, L-Å., Buchanan, A. *Mater. Res. Soc. Bull*, **2002**, 27, 226.
- [226] Irene, E. A. *Solid-State Electron.*, **2001**, 45, 1207.
- [227] Lai, L.; Irene, E. A. *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 1159.
- [228] Mueller, A. H.; Suvorova, N. A.; Irene, E. A. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3596.