

Síntese de Filmes de LiNbO_3 Utilizando Oxalato Amoniacal de Nióbio

Synthesis of LiNbO_3 thin films by using niobium oxalate

Cícero Rafael Cena¹, Guilherme Botega Torsoni²,
Gustavo Quereza de Freitas³

¹ UFMS – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Av. Costa e Silva – s/n, CEP: 79070-900, Campo Grande, MS, e-mail: cicero.cena@ufms.br

² UEMS – Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, ³IFGoiano – Instituto Federal Goiano, Rio Verde-GO.

e-mail: gbtorsoni@yahoo.com.br; gustavoquereza@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho, investigamos o processo de preparação de filmes finos de niobato de lítio (LiNbO_3), utilizando como fonte de Nióbio (Nb) o Oxalato Amoniacal de Nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), na síntese da resina precursora pelo método dos precursores poliméricos (Pechini). A cinética de formação de fase foi investigada com base nos padrões de difração de raios x (DRX) das amostras, revelando uma forte influência da estequiometria da resina e do tratamento térmico sobre a formação da fase desejada LiNbO_3 . Uma análise comparativa com estudos já realizados na literatura e dados experimentais observados para o pó, revelam que esta forte influência sobre a formação de fase dos filmes possivelmente esta relacionada ao emprego do precursor Oxalato como material de partida. A morfologia dos filmes foi investigada com base em imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM), revelando uma microestrutura heterogênea e não contínua. Uma análise qualitativa dos elementos presentes no filme foi realizada com base em medidas de energia dispersiva de raios x (SEM-EDS), revelando a presença residual do elemento químico carbono nas amostras finais, embora as fases contendo íons de carbono não tenham sido evidenciadas nos estudos de DRX.

Palavras-chave: Filmes finos, efeitos de processamentos, Oxalato de nióbio, propriedades microestruturais.

ABSTRACT

In this study we investigated the preparation of thin films of lithium niobate (LiNbO_3), by using ammonium niobium oxalate - ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) - in the synthesis of the precursor resin, by the polymeric precursor method (Pechini). The crystalline phase formation was investigated by XRD analysis, revealing a strong influence of the stoichiometry of the resin and thermal treatment on the formation of LiNbO_3 phase. A comparative analysis with previous studies in the literature and experimental data observed for powder reveals that this strong influence on the phase formation of the films is probably related to the use of oxalate precursor as starting material. The morphology of the films was investigated by scanning electron microscopy with field emission gun (FEG-SEM); it revealed a porous structure, a qualitative analysis of elements present in the film was based on the EDS spectra analysis (SEM-EDS), revealing the presence of residual carbon in the final samples.

Keywords: Thin films, processing effects, Nb-Oxalate, microstructural properties.

1. INTRODUÇÃO

O alto potencial tecnológico aliado a novas fenomenologias e propriedades associadas a materiais na nano e micro escala fez com que o número de pesquisas em filmes finos aumentasse substancialmente ao longo dos últimos anos. A literatura apresenta vários trabalhos dedicados a obtenção de filmes finos por diferentes técnicas [1-4], dentre os materiais estudados na forma de filmes finos destacamos o niobato de lítio (LiNbO_3), material ferroelétrico do tipo perovskita, com uma estrutura cristalina do tipo ABO_3 e grupo de simetria $3m$ [5], que apresenta excelentes propriedades piezoelétricas, eletro-ópticas, eletroacústica, piroelétrica e propri-

idades fotorefrativa, o que o torna um ótimo candidato a várias aplicações tecnológicas [6-8].

Apesar do grande interesse na produção do LiNbO_3 na forma de filmes finos, o processamento dos mesmos ainda não se tornou algo totalmente estabelecido. A variedade de técnicas, materiais precursores e a consequente dificuldade no controle dos mecanismos de formação de fase são constantes temas de pesquisa, visando a melhoria das propriedades finais dos filmes, com boa reprodutibilidade e baixo custo. O processamento de filmes em baixa temperatura e um bom controle da estequiometria é altamente desejável para obtenção de propriedades reprodutíveis, uma vez que o índice de refração e a temperatura de transição ferroelétrica são muito sensíveis a pequenas variações composicionais [9,10].

Este trabalho aborda a preparação e a caracterização estrutural de filmes finos de Niobato de Lítio sintetizados pelo método de precursores poliméricos, similar ao método de Pechini, utilizando como um dos precursores o oxalato amoniacal de nióbio. Este reagente tem grande importância para síntese via rota química de materiais cerâmicos que possuam Nióbio em sua composição, pois o oxalato de nióbio é facilmente dissolvido em água deionizada. Dentre os inúmeros materiais que podem ser preparados pela rota apresentada neste trabalho, poucos são obtidos na literatura na forma de filmes, possivelmente dada a dificuldade de controlar a formação de fase ou mesmo dificuldades no controle e preparação da resina. Neste estudo, escolhemos um sistema relativamente simples de se preparar, o Niobato de Lítio, no intuito de demonstrar a dificuldade que existe na formação da fase cristalina desejada e debater como esta pode estar associada ao precursor Oxalato. Assim, diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico foram empregadas, para a cristalização da fase ferroelétrica desejada (LiNbO_3), e as propriedades finais dos filmes foram discutidas.

Este estudo mostra ainda que a fase desejada (LiNbO_3) pode ser obtida a baixa temperatura de cristalização, introduzindo na resina precursora lítio em excesso para compensar perdas durante o processo de síntese dos filmes ou eventuais desvios composicionais presentes no Oxalato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese da resina precursora

A rota utilizada na síntese da resina precursora foi similar ao método proposto por Pechini [10,11]. Neste método, íons metálicos dispersos em solução foram inicialmente “ancorados” a uma molécula de ácido carboxílico, que, após reação de esterificação com um grupo glicol, forma uma cadeia polimérica. Como resultado final deste processo, obteve-se uma resina polimérica na qual se encontram dispersos os íons metálicos que, após tratamento térmico adequado, formarão a rede cristalina da cerâmica desejada.

A resina polimérica foi produzida utilizando-se como reagentes precursores o Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), empregado como agente quelante, e o Etileno Glicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) fornecidos pela Dinâmica Química Ltda. Os precursores da fase cerâmica foram; o Oxalato Amoniacal de Nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4).3\text{H}_2\text{O}$), cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), como fonte de Nióbio e o Carbonato de Lítio (Li_2CO_3) produzido pela Sigma-Aldrich.

A resina contendo os íons metálicos foi preparada por etapas, cada etapa envolveu a formação de uma resina preliminar com apenas um tipo de íon metálico presente. Este procedimento foi adotado para evitar a competição de íons diferentes por ácidos carboxílicos, garantindo assim uma maior reatividade do sistema que ao final reflete em uma maior estabilidade da resina polimérica com ausência de precipitados e/ou agregados. O Oxalato de Nb foi inicialmente dissolvido em H_2O deionizada em temperatura de aproximadamente 50°C , enquanto que o carbonato de Li foi completamente dissolvido após a adição de HCl a solução, atingindo um $\text{pH} \sim 1,0$. O Ácido Cítrico (AC) foi então adicionado a cada solução, mantendo-se o sistema sob agitação constante por 30 minutos, em temperatura de 50°C , para completa homogeneização. A temperatura foi então elevada para aproximadamente 90°C . Nesta etapa, inicia-se a formação dos quelatos, ou seja, o ancoramento dos íons metálicos na molécula de ácido cítrico. Transcorridos 30 minutos de reação, foi adicionado ao sistema o Etileno Glicol (EG). Nesta etapa, inicia-se a formação da cadeia polimérica pela reação do etileno glicol com o ácido cítrico. Após 30 minutos de reação o aquecimento foi desligado, permitindo que o sistema atinja o equilíbrio térmico com o ambiente sob agitação constante.

O preparo da resina foi realizado mantendo a razão AC/íon metálico (3:1) e razão AC/EG (1:1) em mol%. Finalmente, as 2 resinas distintas são vertidas em mesmo conjunto e mantidas sob agitação constante por 2 horas em temperatura média de 50°C para sua completa homogeneização. O volume foi controlado de modo que a concentração de íons metálicos em solução atingisse 60 g/L ao final.

2.2 Deposição dos filmes

A deposição dos filmes foi realizada sobre substratos de silício (100) previamente tratados, utilizando o método de limpeza RCA [12], por intermédio da conhecida técnica de *spin-coating*. Esta técnica consiste na dispersão de uma solução líquida viscosa sobre um substrato sólido por meio da alta rotação do mesmo. A espessura final desta camada (filme) e sua uniformidade estão intimamente relacionada às condições de deposição, tais como: viscosidade, velocidade de rotação e tempo. Adotamos, como condições padrão de deposição, resinas com concentração de 10g/L (massa total/volume final) e velocidade de rotação em dois estágios: (1) de 1000 rpm por 18s – para dispersão da resina sobre substrato; (2) de 6000 rpm por 60s – para a formação do filme fino polimérico.

Após a deposição, o filme polimérico formado foi submetido a um processo de secagem para remoção da água presente na resina, seguido pela decomposição e remoção da parte orgânica, conforme descrito na tabela abaixo. A deposição foi repetida 6 vezes para aumentar a espessura da camada de filme depositado. A cristalização do filme foi realizada ao final de todo o processo de deposições e remoção de orgânico em forno tipo mufla convencional, partindo da temperatura de remoção de orgânico até a temperatura de cristalização, com taxa de aquecimento de 5°C/min. A Tabela 1 sumariza os processos envolvidos após a deposição dos filmes.

Tabela 1: Súmula dos processos ao qual o filme é submetido após a deposição.

TEMPERATURA	TEMPO	PROCESSO
150°C	10 min	remove H ₂ O
400°C	4h	remove parte orgânica
500 à 800°C	1h	Cristalização

2.3 Caracterização dos filmes

A cinética de formação de fase e a identificação das fases cristalinas formadas foram estudadas com base nos difratogramas de raios x obtidos para as amostras, acompanhando a evolução na intensidade dos picos de difração associados às fases presentes nos filmes e comparando os difratogramas obtidos com aqueles apresentados na literatura e disponíveis na base de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Estas medidas foram realizadas utilizando-se um difratômetro com geometria Bragg-Brentano e radiação CuK α de comprimento de onda de 1,542Å, tensão no tubo de 40kV e corrente de 20mA, as medidas foram realizadas em modo 2 θ / θ com varredura em modo contínuo de exposição e passo de 0,02°. O tamanho de cristalito, foi determinado considerando sua contribuição para a largura de pico aplicando a equação de Scherrer[13].

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde o parâmetro D representa o diâmetro médio das partículas, K é a constante que depende da forma geométrica das partículas (neste caso para uma consideração de formato esférico $K = 0,94$); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (raios x), β é a largura na meia altura do pico de difração (dada em radianos), e θ é ângulo de difração.

A morfologia dos filmes foi investigada com base nas imagens obtidas por detector de elétrons secundários (SE) em um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), Philips XL-30 com tensão de aceleração de elétrons de 25kV e magnificação de 50 mil vezes, em amostras previamente recobertas com Au, utilizando sistema de deposição sputtering.

Uma análise química qualitativa dos elementos constituintes dos filmes foi realizada em amostras sem recobrimento prévio, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, ZEISS modelo MEV-EVO LS15 com detector de raios x EDS (Inca) acoplado. As medidas foram realizadas sob tensão de aceleração de 20kV e distância de trabalho de 10mm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inúmeros trabalhos na literatura demonstram a possibilidade de obtenção de filmes finos monofásicos de LiNbO₃ [1,4,7], utilizando-se diferentes tipos de precursores e rotas de obtenção, tal como seu potencial para aplicações tecnológicas. Para a obtenção de materiais cerâmicos monofásicos, usualmente observa-se a necessidade de adição de excesso de um dado componente para compensar eventuais desvios estequiométricos

dos mesmos durante o processamento ou tratamento térmico. Isto ocorre principalmente para alguns materiais cerâmicos tratados em alta temperatura, onde a volatilização dos íons constituintes do material é comum [9].

Para o LiNbO_3 , que possui temperatura de cristalização relativamente baixa em torno de 600°C [14], desvios estequiométricos atribuídos a perdas por volatilização são mais difíceis, embora eventuais desvios estequiométricos na rota de tratamento térmico do filme possa ocorrer, como sugere alguns trabalhos na literatura, devido reação entre o lítio e o silício na interface filme/substrato [10] ou ainda não homogeneidade da resina precursora. Em nossos estudos, os primeiros testes realizados indicam que apenas filmes polifásicos foram obtidos para resinas estequiométricas, havendo a coexistência de fases LiNbO_3 e LiNb_3O_8 , sendo a primeira a fase predominante no sistema. A Figura 1(a), ilustra o resultado de DRX obtido para um filme produzido sobre substrato de Si, tratado em $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

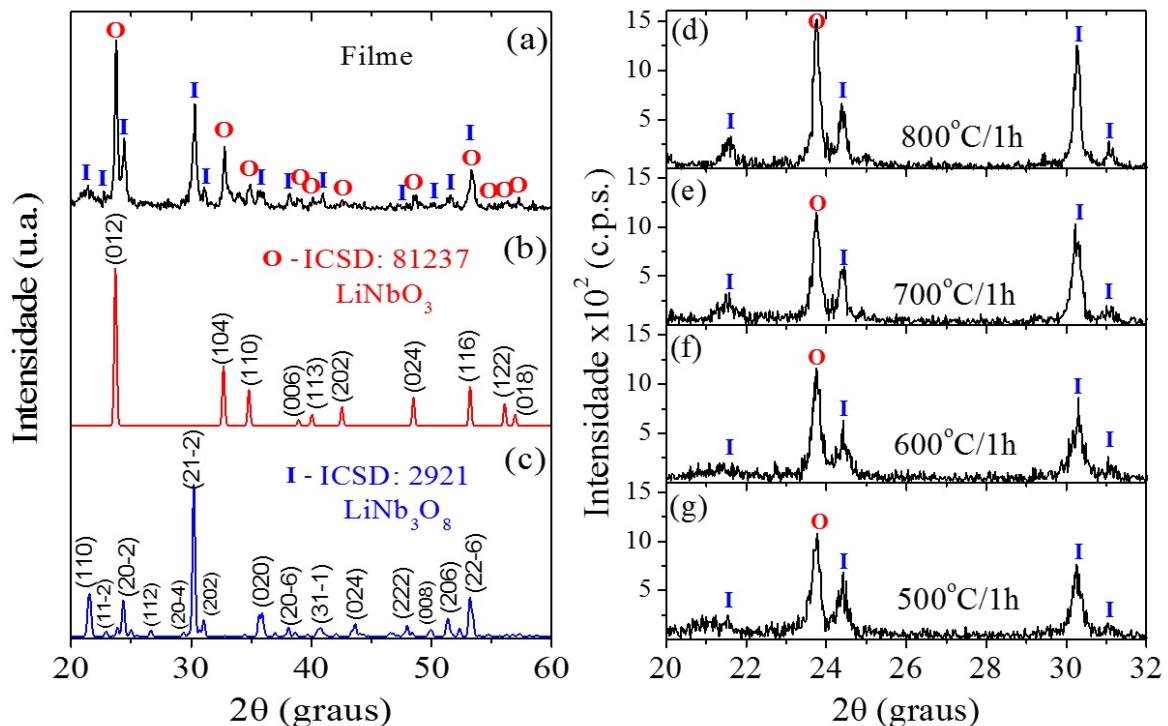


Figura 1: Padrão de difração para filme de Niobato de Lítio estequiométrico. (a) filme tratado termicamente à $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. As fases presentes no filme foram indexadas com base nos padrões de difração obtido da literatura, na base de dados cristalográficos do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*): (b) Símbolo (●) em vermelho, referente à fase LiNbO_3 (ref. pdf: 01-086-0539) [15], e (c) Símbolo (■) em azul, referente à fase LiNb_3O_8 (ref. pdf: 01-070-1566)[16]. Estudo da cinética de cristalização dos filmes obtidos de resina precursora estequiométrica. Padrões de difração de raios x dos filmes, evidenciados no intervalo 2θ (20° à 32°) no qual os picos mais intensos das fases coexistentes estão presentes, filmes tratados em diferentes temperaturas: (d) $800^\circ\text{C}/1\text{h}$; (e) $700^\circ\text{C}/1\text{h}$; (f) $600^\circ\text{C}/1\text{h}$ e (g) $500^\circ\text{C}/1\text{h}$

Com base nos dados observados, um estudo sobre a cinética de formação de fase foi realizado em função da temperatura de tratamento térmico e estequiometria da resina. Os resultados mostraram que a fase desejada LiNbO_3 iniciou sua formação a partir de 500°C , permanecendo até 800°C , coexistindo com a fase LiNb_3O_8 para a maioria das estequiometrias investigadas durante todo o intervalo de temperatura estudado. Os padrões de DRX, Figura 1(d-g), dos filmes preparados com resina estequiométrica e tratados termicamente em diferentes temperaturas revelaram o típico pico de difração (hkl) (012) da fase LiNbO_3 , em $23,7^\circ$. Entretanto, também foram observados os picos: (110) em $21,5^\circ$; (20-2) em $24,4^\circ$, (21-2) em $30,2^\circ$ e (202) em $31,02^\circ$, pertencentes à fase secundária LiNb_3O_8 . O pico (012) permaneceu como o pico mais intenso durante todo o intervalo analisado, sugerindo predominância da fase LiNbO_3 nestes filmes.

A Figura 2(a), ilustra os resultados obtidos para filmes de Niobato de Lítio, obtidos de resinas com diferentes concentrações de lítio em excesso. A presença da fase secundária LiNb_3O_8 é marcada pelo pico (20-2) em $24,4^\circ$.

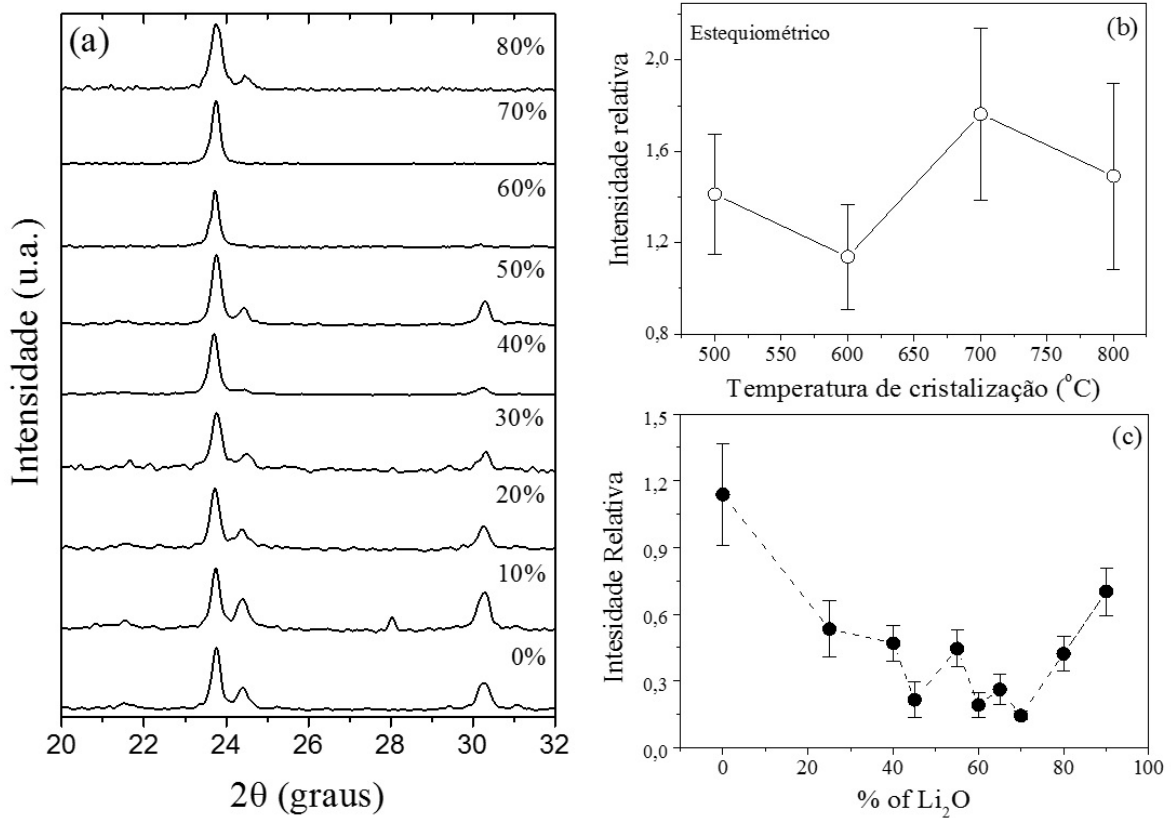


Figura 2: Estudo da cinética de cristalização dos filmes obtidos de resina precursora com diferentes concentrações de lítio tratados em 700°C/1h. (a) Padrões de difração de raios x dos filmes, evidenciados no intervalo 2θ (20° à 32°) no qual os picos mais intensos das fases coexistentes estão presentes, filmes tratados em 700°C/1h. A Intensidade relativa entre o pico de difração (hkl) mais intenso da fase LiNbO₃ (012) e dos picos [(110)+(20-2)+(21-2)] da fase LiNb₃O₈ dado pela equação (2), em (b) função da temperatura de tratamento térmico para resina precursora estequiométrica, e (c) o inverso da Intensidade relativa descrita pela equação 2 (I/I_{rel}) em função do excesso de lítio adicionado à resina precursora.

A análise da intensidade relativa entre os picos de difração (hkl) foi realizada levando em consideração a soma das intensidades dos picos [(110)+(20-2)+(21-2)] e o pico (012), das fases LiNb₃O₈ e LiNbO₃, respectivamente, conforme mostra a equação 2, pois verificou-se uma modificação na intensidade relativa entre os picos da fase LiNb₃O₈. Assim, a soma das intensidades destes picos foi utilizada afim de melhor representar a presença da fase nos filmes. O estudo em função da temperatura de cristalização, revelou que, em torno de 700°C, a fase LiNbO₃ apresentou-se predominante, Figura 2(d). Com o aumento da temperatura, a reação entre o Li contido no filme e o substrato de Si [10] pode ser favorecida. Isto explicaria o decréscimo na razão entre as intensidades de pico em 800°C. Assim, as demais amostras estudadas neste trabalho foram cristalizadas em 700°C/1h.

$$I_{rel} = \frac{I_{(012)}}{(I_{(110)} + I_{(20-2)} + I_{(21-2)})} \quad (2)$$

Partindo dos seguintes pressupostos: (i) reação entre o íons de Li e o Si no substrato ($3\text{LiNbO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{LiNb}_3\text{O}_8 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$) [10]; (ii) A quantidade de Nióbio indicada pelo fornecedor (27,6% de Nb₂O₅ em massa) poderia não estar correto; foi realizado um estudo em função da adição de excesso de Lítio na resina precursora para compensar eventuais perdas ou desvios estequiométricos dos reagentes. Assim, uma análise da intensidade relativa dos picos de difração (hkl) dos filmes preparados de resinas contendo lítio em excesso mostraram um constante decréscimo da quantidade de fase secundária LiNb₃O₈, com um mínimo observado em torno de 70% em massa de Li₂O adicionado a resina, Figura 2(c).

A Figura 3 ilustra resultados comparativos dos padrões de difração de raios x (DRX) e imagens obti-

das por microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo (MEV-FEG), para filmes obtidos de uma resina estequiométrica e com adição de 70% em massa de Li_2O em excesso. Os filmes preparados com 70% em massa de Li_2O em excesso, tratados em $700^\circ\text{C}/1\text{h}$, não exibiram presença de fases secundárias, conforme evidenciado na Figura 3(a), enquanto que filmes estequiométricos exibem a coexistência de duas fases LiNb_3O_8 e LiNbO_3 , Figura 3(b), sendo esta última predominante. O tamanho de cristalito, para o filme com 70% de excesso de Li_2O tratado em $700^\circ\text{C}/1\text{h}$, foi estimado pela equação de Scherrer [13], equação (1), onde tomamos a largura 2θ a meia altura (FWHM) do pico de difração mais intenso. Isto nos fornece o parâmetro β da equação 1 em graus, este valor foi convertido em radianos para realização dos cálculos. O parâmetro λ é o comprimento de onda da radiação incidentes (raios x) que é fornecido pelo fabricante do equipamento utilizado ($1,542\text{\AA}$). O ângulo θ utilizado na fórmula refere-se ao ângulo de incidência da radiação, devido a geometria de trabalho do aparelho (difratômetro de raio x) que a cada ângulo de incidência, o detector se desloca 2θ , fornecendo o padrão de difração em função deste valor. Devemos utilizar a posição (2θ) do pico em que foi calculado o parâmetro β , dividida por dois. Por fim, utilizando a constante $K=0,94$, normalmente empregada na literatura para este material, encontramos para o tamanho de cristalito dos filmes LiNbO_3 obtidos um valor de aproximadamente 350\AA .

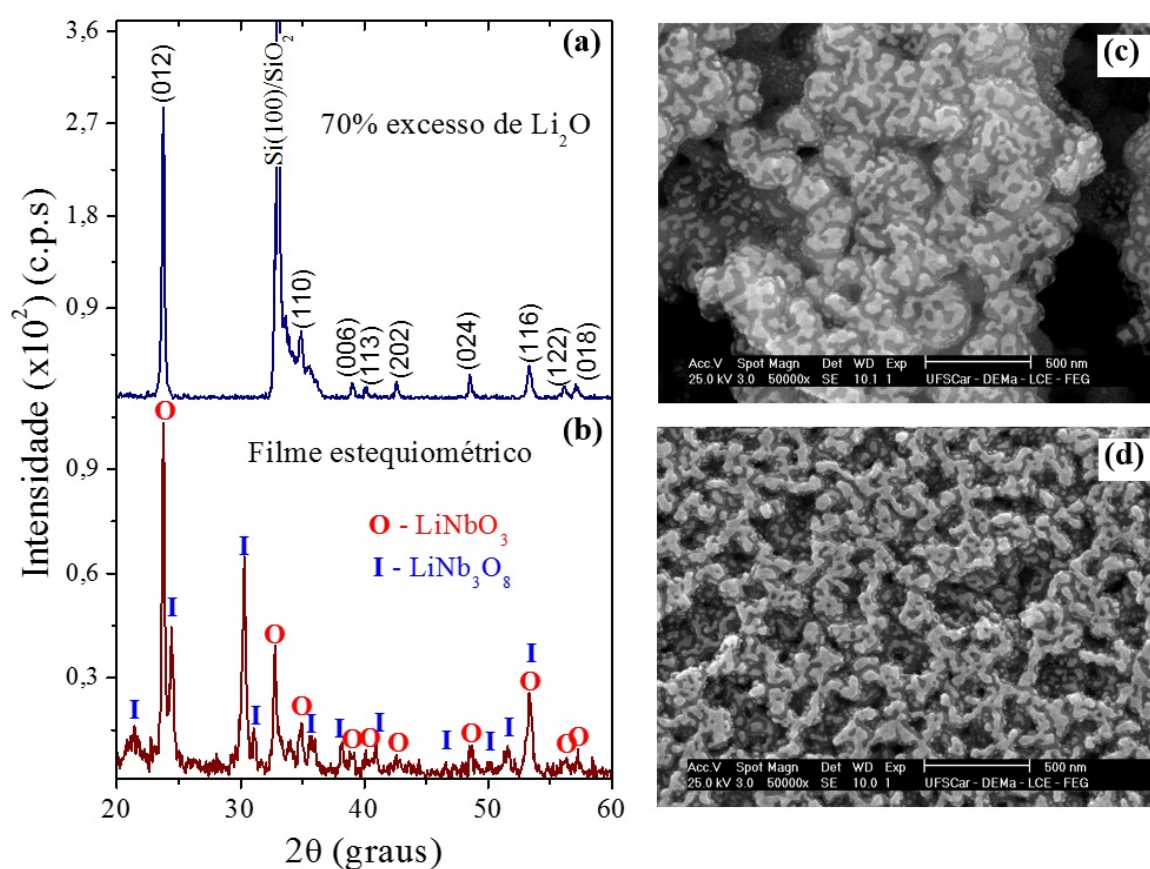


Figura 3: Estudo comparativo das propriedades estruturais e morfológicas dos filmes produzidos em $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ com resina precursora estequiométrica e com excesso de lítio. Padrões de difração de raios x de filmes (a) produzido com excesso de 70% em massa de Li_2O , e (b) Estequiométrico. Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV) da superfície dos filmes (c) produzido com excesso de 70% em massa de Li_2O , e (d) Estequiométrico.

As imagens de MEV-FEG revelaram uma estrutura densa em ambos os filmes, entretanto um grande número de defeitos em sua morfologia também pode ser evidenciado. Filmes obtidos com excesso de lítio, Figura 3(c), exibindo um caráter monofásico LiNbO_3 , possuem uma textura superficial do tipo porosa mas com formações densas, lisas e homogêneas isoladas (“*island-like*”), comumente reportada na literatura para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas [17]. Por outro lado, filmes estequiométricos, Figura 3(d), exibiram uma microestrutura heterogênea e não contínua sugerindo uma superfície altamente rugosa e porosa,

constituída de “ilhas” menores e similares àquelas observadas para filmes monofásicos.

A Figura 4 ilustra os resultados obtidos da análise de MEV-EDS, a região analisada e respectivo espectro de energia dispersiva de raios x obtido, para os filmes produzidos com resina estequiométrica, Figura 4(a), e para a resina com adição de 70% de Li_2O em excesso, Figura 4(b). Embora este estudo tenha sido realizado em um equipamento devidamente calibrado, por um técnico treinado e a área analisada seja igual, os resultados apresentados não oferecem cuidados experimentais ou análise estatística suficiente para um estudo quantitativo dos elementos químicos presentes. Sendo assim, restringiremos nossa discussão a um caráter qualitativo, baseada nos espectros observados.

Os resultados indicaram que não ocorreu diferença significativa no conteúdo de nióbio entre os filmes obtidos de diferentes resinas. Como os filmes depositados possuem o mesmo número de camadas, e recebem a mesma rota de tratamento/preparação, podemos supor que há uma homogênea distribuição de nióbio no oxalato. Assim, eventuais desvios estequiométricos observados para formação da fase desejada devem estar associados a uma variação na quantidade de Li presente na amostra.

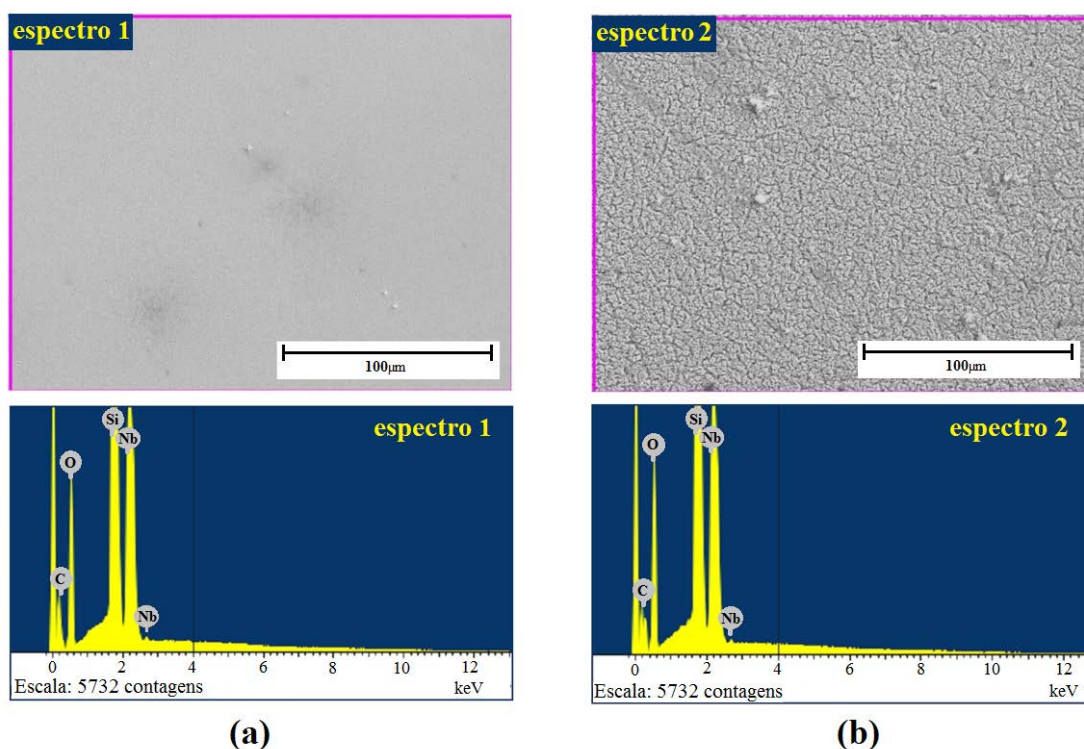


Figura 4: Identificação qualitativa dos elementos químicos presentes nos filmes produzidos, estudo realizado pela análise do espectro obtido por Energia Dispersiva de Raios x (EDS – MEV). Imagem da região analisada e respectivo espectro, (a) Filmes estequiométrico, e (b) Filme com 70% em excesso de Li_2O em massa.

Elementos de baixo número atômico (Z) como o lítio possuem emissão muito fraca e não podem ser detectados pelo sensor do equipamento [10]. Um fato curioso observado é a presença de carbono nos filmes finais. Este fato sugere que, para filmes estequiométricos, há uma possível reação entre o Li e o Si na interface filme/substrato, levando a formação de fases secundárias, bem como a formação de carbonato de lítio durante o tratamento térmico da amostra. Este carbonato se mantém estável até altas temperaturas, contribuindo para a formação de fases secundárias nos filmes, e não seria detectado nos difratogramas de raios x por estar presente em pequenas quantidades. Acreditamos que a grande quantidade de carbono disponível na síntese dos filmes, proveniente do método dos precursores poliméricos e no oxalato amoniacal, facilita a formação deste carbonato e prejudica a formação das fases desejadas. Fato este ainda não evidente pela literatura, pois os autores que trabalharam com este método para a obtenção de filmes de niobato de lítio partem de um composto derivado do oxalato [6,14] o $\text{Nb}(\text{OH})_5$, ou outros compostos comerciais, tais como óxido de nióbio [4,9], que eleva o custo do processamento dos filmes.

As reações entre íons de lítio, silício e carbono durante o processo de fabricação dos filmes podem justificar a necessidade de uma adição tão elevada de excesso de Li na resina, de modo a compensar os des-

vios estequiométricos e obter a fase desejada LiNbO_3 .

4. CONCLUSÕES

Filmes finos de LiNbO_3 foram obtidos com sucesso, sintetizados pelo método de precursores poliméricos e depositados pela técnica de spin-coating, utilizando-se o oxalato de nióbio como precursor. Existe aparentemente uma complexa cinética de formação de fase que deve ser melhor entendida em estudos mais aprofundados por meio de fontes de radiação mais intensa para melhor compreender e evidenciar a formação de fase.

Entretanto, em contraste com o que se observa na literatura para obtenção de filmes de LiNbO_3 , utilizando-se outras fontes de nióbio e métodos de síntese, verificamos que o emprego do Oxalato Amoniaco de Nióbio como precursor e o método de Pechini requerem ajustes na estequiometria da resina, exigindo a adição de grande quantidade de lítio em excesso. O processo de cristalização dos filmes não foi afetado, onde a formação de fase LiNbO_3 inicia-se em temperaturas relativamente baixas. Os filmes, depositados sobre Si (100), tratados em 700°C não exibem orientação preferencial. Embora o recobrimento do substrato seja praticamente homogêneo, sua morfologia aparenta ser consideravelmente rugosa, com a presença e inúmeros defeitos porosos. A formação de fases pobres em lítio LiNb_3O_8 , resultado de variações estequiométricas, pode também estar associada a uma possível interação entre o filme e o substrato e à presença de carbono na resina, levando a formação de carbonatos de lítio que se mantêm presentes nos filmes, mesmo a temperaturas mais elevadas.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] HAIYAN, H. "Processing dependences of microstructure of ferroelectric thin films", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.12, n.2, pp.19-25, Apr. 2008.
- [2] BARTASYTE, A., PLAUSINAITIENE, V., ABRUTIS, A., *et al.*, "Identification of LiNbO_3 , LiNb_3O_8 and Li_3NbO_4 phases in thin films synthesized with different deposition techniques by means of XRD and Raman spectroscopy", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.25, n.20, pp.01-08, May.2013.
- [3] GRAÇA, M.P.F., PREZAS, P.R., COSTA, M.M., *et al.*, "Structural and dielectric characterization of LiNbO_3 nano-size powders obtained by Pechini method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.64, n.1, pp.78-85, Jul.2012.
- [4] BORNAND, V., HUET, I., BARDEAU, J.F., *et al.*, "An alternative route for the synthesis of oriented LiNbO_3 thin films", *Integrated Ferroelectrics*, v.43, n.2, pp.51-64, Jan. 2002.
- [5] JOSHI, V., ROY, R., MECARTNEY, M.L., "Low temperature synthesis and properties of lithium niobate thin films", *Applied Physics Letters*, v.63, n.10, pp.1331-1333, Jun. 1993.
- [6] HUANG, C.H. "Hybrid integrated optical-devices utilizing thin-films of lithium niobate". *Integrated Ferroelect*, v. 6, n.2, pp.355–362, Apr. 1995.
- [7] BOUQUET, V., LEITE, E.R., LONGO, E., *et al.*, "Multi-layered LiNbO_3 films prepared by a polymeric precursor method", *Journal of the European Ceramic Society*, v.21, n.10-11, pp.1521-1524, Dec. 2001.
- [8] WOOTEN, E.I., KISSA, K.M., YI-YAN, A., *et al.* "A review of lithium niobate modulators for fiber optic communication systems", *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron*, v.6, n.1, pp. 69–82, Jan. 2000.
- [9] RAO, A.V.P., PAIK, D.S., KOMARNENI, S., "Sol-gel synthesis of lithium niobate powder and thin films using lithium 2,4-pentanedionate as lithium source", *Journal of Electroceramics*, v.2, n.3, pp.157-162, Nov. 1998.
- [10] BOUQUET, V., LONGO, E., LEITE, E.R., *et al.*, "Influence of heat treatment on LiNbO_3 thin films prepared on Si(111) by the polymeric precursor method", *Journal of Materials Research*, v.14, n.07, pp.3115- 3121, Jan. 1999.
- [11] SIMOES, A.Z., ZAGHETE, M.A., STOJANOVIC, B.D., *et al.*, " LiNbO_3 thin films prepared through polymeric precursor method", *Materials Letters*, v.57, n.15, pp. 2333-2339, Apr. 2003.
- [12] KERN, W. "Purifying Si and SiO_2 surfaces with hydrogen peroxide", *International Semiconductors*, v., n., pp.94-99, Abr. 1984.
- [13] GONCALVES, N.S., CARVALHO, J.A., LIMA, Z.M., *et al.*, "Size-strain study of NiO nanoparticles by x-ray powder diffraction line broadening", *Materials Letters*, v.72, n.1, pp.36-38, Dec. 2012.
- [14] BOUQUET, V., LEITE, E.R., LONGO, E., *et al.*, "Structural and surface morphology characterizations of oriented LiNbO_3 thin films grown by polymeric precursor method", *Journal of the European Ceramic Society*, v.19, n.6-7, pp.1447-1451, Jun. 1999.

- [15] BOYSEN, H., ALTORFER, F. “A neutron powder investigation of high-temperature structure and phase transition in LiNbO₃”, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, v. 50, n.4, pp. 405-414, Ago. 1994.
- [16] GATEHOUSE, B.N., LEVERETT, P., “Lithium triniobate (V) LiNb₃O₈”, *Crystal Structure Communications*, v.1, n. 1, pp. 83-86, Jan.1972.
- [17] BOUQUET, V., BERNARDI, M.I.B., ZANETTI, S.M., *et al.*, “Epitaxially grown LiNbO₃ thin films by polymeric precursor method”, *Journal of Materials Research*, v.15, n.11, pp.2446-2453, Jan. 2000.
- [18] VASCONCELOS, N.S.L.S., VASCONCELOS, J.S., BOUQUET, V., *et al.*, “Sinterização de filmes finos de LiNbO₃ em forno micro-ondas – estudo da influência da direção de fluxo de calor”, *Cerâmica*, v.50, n.314, pp.128-133, Apr. 2004.