

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

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DA FASE
 β -BaB₂O₄ A PARTIR DO SISTEMA TERNÁRIO BaO-B₂O₃-TiO₂”**

LAURO JUNE QUEIROZ MAIA

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

Orientador:

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos / São Paulo

2003

oc

USP/IFSC/SBI



8-2-001492

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da
Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Maia, Lauro June Queiroz

Síntese e caracterização de filmes finos da fase β -BaB₂O₄ a partir do sistema ternário BaO-B₂O₃-TiO₂". – São Carlos, 2003.

93 p.

Tese (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 2003.

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

1. Fase β -BaB₂O₄. 2. Sistema Ternário BaO-B₂O₃-TiO₂. 3. Filmes Finos. 4. Caracterização. I. Título.



**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777
www.if.sc.usp.br
wladerez@if.sc.usp.br

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE LAURO JUNE QUEIROZ MAIA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
26/03/2003.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (Orientador) – IFSC/USP

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro – UNESP

Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio – IFSC/USP

Dedico à minha mãe, Maria Joana ("In memorian"), por todos ensinamentos e exemplo de vida que me deu forças para alcançar meus objetivos, dedico também as minhas irmãs Maria Auxiliadora e Sylvania que muito contribuíram para a realização não só deste trabalho, mas de tudo que já pude fazer até hoje.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela amizade, confiança, oportunidade, incentivo e valiosa orientação. O meu muito obrigado.

Agradeço aos Profs. Dr. Edson R. Leite e Dr. Elson Longo por colocar a nossa disposição os equipamentos de microscopia eletrônica de varredura, o microscópio de força atômica, o difratômetro de raios-X, o reômetro e o espectrofotômetro.

Ao Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio por colocar a nossa disposição equipamentos do laboratório de óptica não-linear.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes por todos ensinamentos e amizade.

À Dra. Maria Inês Basso Bernardi pela colaboração na preparação das amostras, valiosas discussões, ensinamentos, incentivo e grande amizade.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li por colocar a nossa disposição o sistema de evaporação por feixe de elétrons.

Ao Prof. Carlos Alberto Carneiro Feitosa pelas discussões esclarecedoras, ajuda na montagem do sistema para medidas de geração de segundo harmônico, incentivo e amizade.

A Profª. Dorotéia de Fátima Bozano por todos ensinamentos, pela grande amizade, carinho e incentivo desde a graduação.

Ao Fábio Simões Vivente pelo auxílio durante a deposição dos filmes por evaporação por feixe de elétrons.

A Elaine e Tania pela ajuda nas medidas realizadas no LIEC e amizade.

Aos técnicos do GCCMC: Cássio, Geraldo, Luiz e Manuel.

Aos técnicos do LIEC: Francisco Rangel (Chiquinho), Rorivaldo e Sandra.

Aos técnicos do IFSC: Augusto, Geraldo e Nelson Gallo.

A todos os integrantes do GCCMC.

Aos professores, as bibliotecárias e demais funcionários do IFSC.

Aos meus amigos Ademir, Adriano, Anderson, Ariane, Cláudio, Cléia, Cristiane Nascimento, Cristiane Lenz, Daniela, Divania, Edvaldo, Emílio, Erika, Fábio, Jean Carlos, Luiz Carneiro, Luiz Cláudio, Marlene, Marli, Mirela, Mirian,

Pérsón, Presley, Rogério Domingos, Rogério Gonçalves, Rogério Silveira, Rommel, Rosiane, Suzicléia e Valter.

A toda minha família, especialmente minha mãe “In memorian” e minhas irmãs pelo apoio, amor e compreensão em todos os momentos.

A FAPESP, pelo financiamento deste projeto (processo nº 01/02649-7).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
DEDICATÓRIA.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
SUMÁRIO.....	v
I LISTA DE FIGURAS.....	viii
II LISTA DE TABELAS.....	xii
III RESUMO.....	xiii
V ABSTRACT.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – O sistema BaO-B ₂ O ₃	1
1.2 – Geração de Segundo Harmônico.....	3
1.3 – Filmes Finos.....	5
1.3.1 – Técnicas de deposição de filmes.....	6
1.4 – Revisão Bibliográfica.....	7
1.5 – O Sistema Ternário BaO-B ₂ O ₃ -TiO ₂	11
1.6 – Objetivos do presente trabalho.....	13
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	14
2.1 – Síntese das resinas pelo método dos precursores poliméricos.....	14
2.2 – Síntese e caracterização das amostras em forma de pó.....	16
2.2.1 – Análise térmica.....	16
2.2.2 – Difração de raios-X (DRX).....	17
2.2.3 – Espectroscopia Raman.....	17
2.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	18
2.3 – Síntese dos filmes.....	19

2.3.1 – Deposição de filmes por solução química.....	19
2.3.2 – Deposição de filmes por evaporação por feixe de elétrons.....	20
2.4 – Caracterização dos filmes.....	21
2.4.1 – Difractometria de raios-X (DRX).....	21
2.4.2 – Microscopia de força atômica (MFA).....	22
2.4.3 – Espectroscopia Raman.....	22
2.4.4 – Caracterização óptica.....	22
2.4.5 – Medidas de espessuras dos filmes.....	24
2.4.6 – Medidas de geração de segundo harmônico.....	24
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
3.1 – Caracterização das amostras na forma de pó.....	26
3.1.1 – Análise térmica.....	26
3.1.2 – Difractometria de raios-X.....	27
3.1.3 – Espectroscopia Raman.....	33
3.1.4 – Microscopia eletrônica de varredura.....	37
3.2 – Caracterização dos filmes finos obtidos por solução química.....	39
3.2.1 – Efeitos do tipo de substrato e do teor de TiO_2 no sistema $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	39
3.2.1.1 – Propriedades estruturais e microestruturais.....	39
3.2.1.2 – Propriedades ópticas.....	46
3.2.2 – Efeitos da temperatura de cristalização e do tipo substrato nos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2	49
3.2.2.1 – Propriedades estruturais e microestruturais.....	50
3.2.2.2 – Propriedades ópticas.....	61
3.2.3 – Efeitos da taxa de aquecimento nas propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2	66
3.3 – Caracterização dos filmes da composição contendo 4% de TiO_2 obtidos pelo método de evaporação por feixe de elétrons.....	69
3.3.1 – Propriedades estruturais e microestruturais.....	69
3.3.2 – Propriedades ópticas.....	77
3.4 – Geração de segundo harmônico.....	80
4 CONCLUSÕES.....	84

- Amostras na forma de pós.....	84
- Amostras na forma de filmes finos.....	84
SUGESTÕES PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO.....	87
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

Lista de Figuras

Figura 1 – Célula unitária da fase β -BBO mostrando o arranjo dos anéis $(B_3O_6)^{3-}$ [16].	2
Figura 2 – Fluxograma de preparação das resinas.....	16
Figura 3 – Fluxograma do processo de deposição e cristalização dos filmes.....	20
Figura 4 – Arranjo experimental utilizado para medir a geração de segundo harmônico.....	24
Figura 5 – Curvas de TGA e DTA das amostras contendo: a) 4%, b) 8%, c) 16% e d) 15% de TiO_2 (% em mol) calcinadas à 330°C/5h e 450°C/20h em atmosfera de O_2 ..	26
Figura 6 – Difratomogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO_2 (% em mol) queimadas à 550°C/2h em atmosfera de oxigênio.....	28
Figura 7 – Difratomogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO_2 (% em mol) queimadas à 600°C/2h em atmosfera de oxigênio.....	28
Figura 8 – Difratomogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO_2 (% em mol) queimadas à 650°C/2h em atmosfera de oxigênio.....	29
Figura 9 – Difratomogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO_2 (% em mol) queimadas à 700°C/2h em atmosfera de oxigênio.....	30
Figura 10 – Difratomogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO_2 (% em mol) queimadas à 750°C/2h em atmosfera de oxigênio.....	30
Figura 11– Concentração da fase β -BBO em função da concentração de TiO_2 das amostras tratadas à: (○) 700°C/2h e (▲) 750°C/2h em atmosfera de oxigênio.....	32
Figura 12– Tamanho de cristalito da fase β -BBO em função da concentração de TiO_2 das amostras tratadas à: (○) 700°C/2h e (▲) 750°C/2h em atmosfera de oxigênio...	33
Figura 13 – Espectros Raman das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO_2 (% em mol) tratadas à: a) 350°C/5h e c) 750°C/2h em atmosfera de oxigênio. b) Espectros de emissão dos pós tratados à 330°C/5h contendo diferentes concentrações de TiO_2	35
Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV dos pós contendo: a) 4%, b) 8%, c) 16% e d) 15% em mol de TiO_2 tratados à 750°C/2h em atmosfera de oxigênio.....	38

Figura 15 – Difratoogramas de raios-X dos filmes com 5 camadas cristalizados à 650°C depositados sobre quartzo amorfo mostrando o efeito da adição de TiO ₂	40
Figura 16 – Difratoogramas de raios-X dos filmes com 5 camadas cristalizados à 650°C depositados sobre Si(001) mostrando o efeito da adição de TiO ₂	40
Figura 17 – Espectros Raman dos filmes finos das composições contendo 4%, 8% e 16% de TiO ₂ depositados sobre Si(001) cristalizados à 650°C durante 2 horas.....	43
Figura 18 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre quartzo amorfo mostrando o efeito do TiO ₂ : a) 4%, b) 8% e c) 16% de TiO ₂	44
Figura 19 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre silício mostrando o efeito do TiO ₂ : a) 4%, b) 8% e c) 16% de TiO ₂	45
Figura 20 – Espectros de transmitância nas regiões do visível e ultravioleta dos filmes finos depositados sobre substratos de quartzo amorfo. Composições contendo (a) 4%, (b) 8% e (c) 16% de TiO ₂	47
Figura 21 – Coeficiente de absorção óptica dos filmes finos depositados sobre quartzo amorfo com diferentes concentrações de TiO ₂	47
Figura 22 – Difratoogramas de raios-X dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO ₂ , depositados sobre quartzo amorfo e cristalizados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.....	50
Figura 23 – Difratoogramas de raios-X dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO ₂ , depositados sobre quartzo(001) e cristalizados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.....	52
Figura 24 – Difratoogramas de raios-X dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO ₂ , depositados sobre safira(0001) e cristalizados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.....	53
Figura 25 – Espectros Raman dos filme finos depositados sobre: a) quartzo (001) e b) safira (0001).....	56
Figura 26 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre quartzo amorfo tratados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.....	58

Figura 27 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre quartzo(001) tratados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.....	59
Figura 28 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre safira(001) tratados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.....	60
Figura 29 – Espectros de transmitância nas regiões do visível e ultravioleta dos filmes finos depositados sobre substratos de: a) quartzo amorfo, b) quartzo (001) e c) safira (0001).....	62
Figura 30 – Coeficiente de absorção óptica dos filmes finos depositados sobre: a) quartzo amorfo, b) quartzo (001) e c) safira (0001).....	64
Figura 31 – Difratoograma de raios-X do filme com 5 camadas da composição contendo 4% de TiO ₂ cristalizado à 650°C/2h e taxa de aquecimento de 5°C/min....	67
Figura 32 – Imagem obtida por MFA do filme com 5 camadas da composição contendo 4% de TiO ₂ cristalizado à 650°C/2h e taxa de aquecimento de 5°C/min....	67
Figura 33 – Espectro de transmitância na região do UV-Vis do filme com 5 camadas da composição contendo 4% de TiO ₂ cristalizado à 650°C/2h e taxa de aquecimento de 5°C/min.....	68
Figura 34 – Coeficiente de absorção óptica do filme com 5 camadas da composição contendo 4% de TiO ₂ cristalizado à 650°C/2h e taxa de aquecimento de 5°C/min....	68
Figura 35 – Difratoogramas de raios-X dos filmes da composição contendo 4% de TiO ₂ depositados sob aquecimento à 300°C sobre substratos de quartzo(001), MgO(100) e safira(0001).....	70
Figura 36 – Imagens de MFA dos filmes depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e safira(0001) aquecidos à 300°C durante a deposição.....	71
Figura 37 – Difratoogramas de raios-X dos filmes obtidos à 300°C tratados “ex-situ” à 650°C/2h depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e c) safira(0001).....	72
Figura 38 – Difratoogramas de raios-X do filme obtido à 300°C tratado “ex-situ” à 750°C/2h depositado sobre safira(0001).....	72
Figura 39 – Imagens de MFA dos filmes aquecidos durante a deposição à 300°C depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e c) safira(0001) tratados “ex-situ” à 650°C e d) depositado sobre safira(0001) tratado “ex-situ” à 750°C durante 2 h....	73

- Figura 40 – Difractogramas de raios-X dos filmes obtidos à 650°C depositados sobre: a) quartzo (001), b) MgO (100) e c) safira (0001).....75
- Figura 41 – Imagens de MFA dos filmes aquecidos durante a deposição à 650°C depositados sobre: a) quartzo (001) e b) safira (0001).....76
- Figura 42 – Espectros de transmitância dos filmes aquecidos durante a deposição à 300°C depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e c) safira(0001) tratados “ex-situ” à 650°C e d) depositado sobre safira tratado “ex-situ” à 750°C por 2 h.....78
- Figura 43 – Coeficiente de absorção óptica dos filmes aquecidos durante a deposição à 300°C depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e c) safira(0001) tratados “ex-situ” à 650°C por 2 h.....79

Lista de Tabelas

Tabela I – Materiais utilizados na síntese.....	15
Tabela II – Concentrações das fases cristalinas em função da concentração de TiO ₂ nas amostras tratadas à 700°C/2h e à 750°C/2h.....	31
Tabela III – Tamanho de cristalito das fases cristalinas em função da concentração de TiO ₂ nas amostras tratadas à 700°C/2h e à 750°C/2h.....	31
Tabela IV – Comparação entre os modos vibracionais Raman do β-BBO da literatura [59] com os das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO ₂ cristalizadas à 750°C durante 2 horas.....	36
Tabela V – Tamanho médio dos grãos e rugosidade média dos filmes finos do sistema BaO-B ₂ O ₃ -TiO ₂ com 4%, 8% e 16% de TiO ₂ depositados sobre quartzo amorfo e Si(001).....	46
Tabela VI – Energia do “gap” óptico, comprimento de onda de corte e transmitância em função da quantidade de óxido de titânio nos filmes depositados sobre quartzo amorfo.....	48
Tabela VII – Grau de orientação preferencial e tamanho de cristalito do β-BBO em comparação com a temperatura de cristalização e tipo de substrato.....	54
Tabela VIII – Tamanho médio dos grãos e rugosidade média da superfície dos filmes finos em função da temperatura de tratamento térmico e do tipo de substrato.....	61
Tabela IX – Valores da energia do “gap” óptico, comprimento de onda de corte, transmitância dos filmes finos e sua comparação com a temperatura de tratamento térmico e tipo de substrato.....	65
Tabela X – Índice de refração e espessura dos filmes amorfos aquecidos à 300°C (amorfo) durante a deposição e cristalizados “ex-situ” à 650°C (cristalino). Comparação entre a espessura obtida pelo método do “envelope” e pelo Talystep.....	80
Tabela XI – Eficiência de geração de segundo harmônico (d_{eff}) dos filmes da composição contendo 4% de TiO ₂ depositados por evaporação por feixe de elétrons.....	81

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização de pós e filmes finos da fase β -BaB₂O₄ (β -BBO) a partir do sistema ternário BaO-B₂O₃-TiO₂. A preparação destas amostras foi baseada na utilização de dois métodos de síntese: o método dos precursores poliméricos e o método de deposição por evaporação utilizando um feixe de elétrons. O estudo das amostras na forma de pós mostrou que a adição de TiO₂ ao sistema BaO-B₂O₃ acelera o processo de decomposição térmica e reduz a temperatura de cristalização e de fusão da fase β -BBO. No que concerne a obtenção da fase β -BBO, a composição mais adequada é a que contém 4% de TiO₂ e cristalizada à 700°C durante 2 horas. As propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos filmes também foram influenciadas pela quantidade de TiO₂. Os filmes finos contendo 4% de TiO₂ e cristalizados à 650°C apresentam somente a fase β -BBO com um alto grau de orientação preferencial quando depositados sobre substratos de quartzo amorfo, silício e quartzo monocristalinos. Filmes finos cristalinos depositados pelo método de evaporação por feixe de elétrons contendo a fase β -BBO somente foram obtidos “in-situ” quando os substratos foram aquecidos à 650°C. Os filmes cristalinos obtidos por ambos os métodos apresentaram o efeito de geração de segundo harmônico (“SHG”).

Abstract

The main objective of this work was the synthesis and the characterization of the β -BaB₂O₄ (β -BBO) phase in a powder and thin film form from the BaO-B₂O₃-TiO₂ ternary system. The powder and thin film samples were obtained using two different methods, the polymeric precursor method and the electron beam evaporation method. The study of the powder samples showed that the addition of titanium oxide to the BaO-B₂O₃ system accelerate the decomposition process, reduces the crystallization temperature and the β -BBO melting point. The β -BBO phase was obtained as the main phase for the sample containing 4% of titanium and heat-treated at 700°C for 2h. Structural, microstructural and optical properties of the thin films were also influenced by addition of TiO₂. Thin films with 4% of TiO₂ and crystallized at 650°C shown only β -BBO phase with a higher degree of preferred orientation when coated on fused silica, silicon and quartz substrates. The microstructural and the optical properties of these thin films were affected by the type of the substrate and by crystallization temperature and by the heating rate. For the thin film deposited by electron beam evaporation the crystallization of β -BBO phase “in-situ” was only possible when the substrates was heated at 650°C during the deposition. Thin films prepared by both methods presents the effect of Second Harmonic Generation (SHG).

1 – Introdução

1.1 – O sistema BaO-B₂O₃

Em 1949, *Levin e McMurdie* estudaram a cinética de cristalização do sistema BaO-B₂O₃ e observaram que o composto BaO.B₂O₃ possuía três fases polimórficas de composição BaB₂O₄ que foi denominada de BBO [1,2]. Em temperaturas inferiores à 570°C, foi observada a formação da fase γ -BBO, entre 570°C e 925°C da fase β -BBO e acima de 925°C da fase α -BBO. Observaram também que a fusão da fase α -BBO ocorria em aproximadamente 1095°C.

Do ponto de vista estrutural, a fase γ foi reportada como tendo uma estrutura de cadeia aniônica similar aos compostos Li₂B₂O₄, CaB₂O₄ e SrB₂O₄ sendo que na sua estrutura não existem anéis do tipo (B₃O₆)³⁻ [3,4].

A fase alta-temperatura (α) é centro-simétrica com grupo espacial D_{3d} (R-3c) com dimensões da cela $a = b = 7,235 \text{ \AA}$, $c = 39,192 \text{ \AA}$ [5-7]; a fase baixa-temperatura (β) apresenta uma estrutura não centro-simétrica com grupo espacial C_{3v} (R3c) e parâmetros de cela $a = b = 12,519 \text{ \AA}$ e $c = 12,723 \text{ \AA}$ [7,8]. A transição entre estas duas fases é reversível mas cineticamente retardada ocorrendo em torno da temperatura de 925°C.

A estrutura cristalina da fase β -BBO (Figura 1) consiste de grupos de anéis aniônicos B₃O₆ praticamente planares e perpendiculares ao eixo *c*. Estes grupos aniônicos estão ligados ionicamente pelos íons bário. Há quatro grupos de anéis aniônicos em cada célula unitária, que estão distribuídos independentemente sobre duas posições simétricas. Dois grupos estão empilhados no topo e na base da célula unitária. Entre estes grupos existem outros dois grupos de anéis que estão arranjados

em pares; os dois anéis superiores formam um par e também estão orientados paralelamente entre si mas rotacionados com um ângulo de 180° , assim como o par logo abaixo. Estes anéis pertencentes a cada grupo estão ligeiramente rotacionados em torno do eixo polar de ordem 3 por ângulos de $\sim 9^\circ$ ou $\sim 20^\circ$, reduzindo seu alinhamento de alguns graus [9,10].

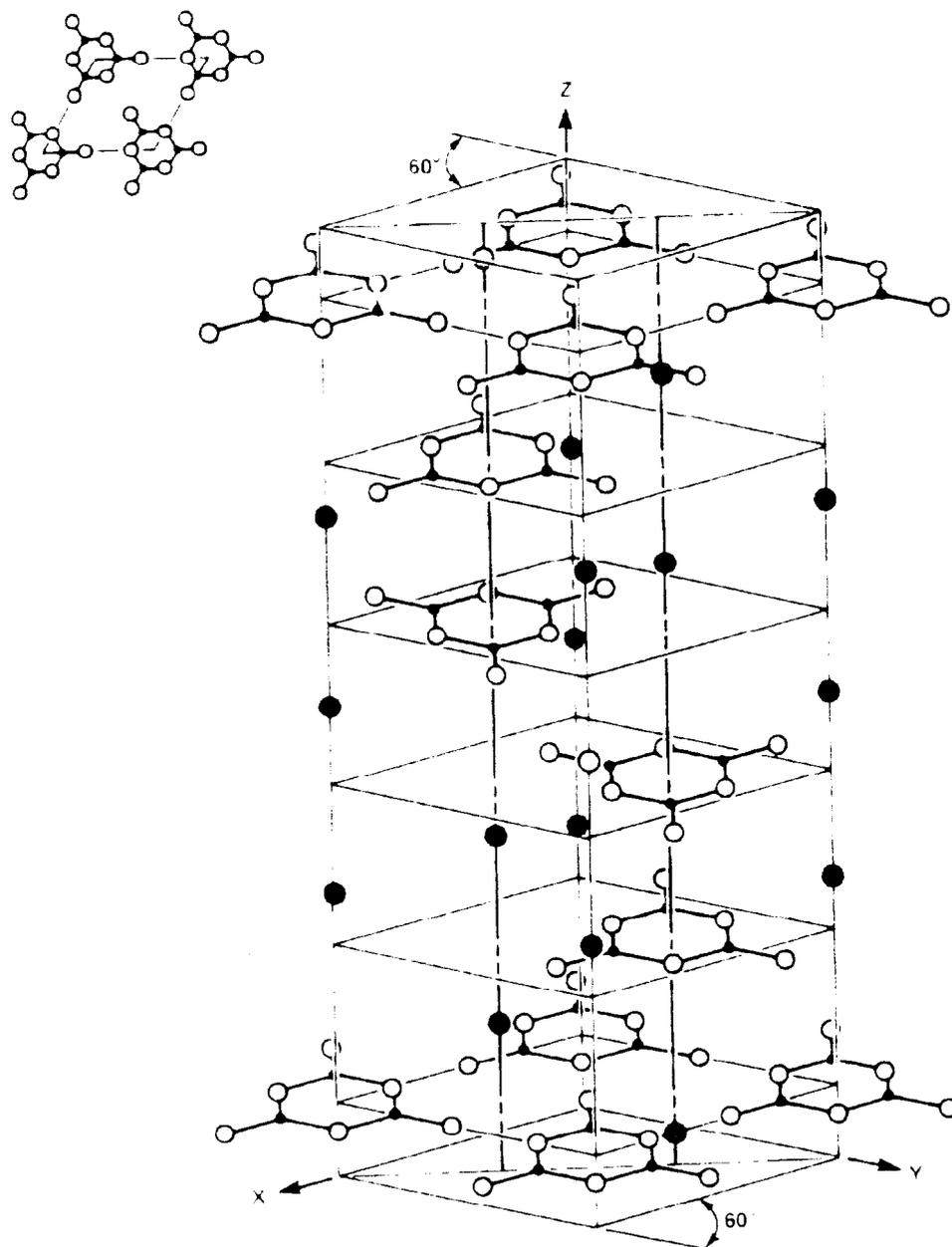


Figura 1 – Célula unitária da fase β -BBO mostrando o arranjo dos anéis $(B_3O_6)^{3-}$ [11].

A fase β -BBO é considerada importante em aplicações de óptica não-linear nas regiões do visível e ultravioleta [12-15]. Ela exibe um alto coeficiente de geração de segundo harmônico ($d_{\text{eff}} = 6 \times d_{\text{eff}}$ para KDP à 1,06 μm), é transparente numa ampla faixa de comprimentos de onda (190 à 3500 nm), apresenta uma baixa dispersão, larga birefringência, alta resistência ao dano óptico ($(13,5 \pm 2)$ GW/cm² por pulsos de 1 ns à 1064 nm e $(7,0 \pm 1)$ GW/cm² para pulsos de 250 ps à 532 nm), e alta homogeneidade óptica ($\Delta n \approx 10^{-6}$ / cm) [11].

A obtenção do primeiro monocristal de β -BBO e o estudo do efeito óptico não-linear de segunda ordem neste cristal foi realizado em 1979 por *Chen et al* [12,16]. Desde então, vários métodos foram utilizados com o objetivo de crescer cristais de β -BBO [12,17-19]. Na sua forma monocristalina, esta fase tem sido utilizada principalmente na geração de harmônicos (cristal dobrador de frequências) e como osciladores paramétricos em sistemas laser [20].

Recentemente, a preparação da fase β -BBO na forma de pós e filmes finos tem recebido grande atenção pela possibilidade de sua aplicação em dispositivos ópticos integrados [9,21].

1.2 – Geração de Segundo Harmônico

No processo de geração harmônica, um único harmônico (frequência dobrada, triplicada, etc.) de uma dada frequência fundamental, é gerado pela resposta não-linear do material. A polarização dielétrica \mathbf{P} induzida num material depende do campo elétrico \mathbf{E} aplicado ao material e pode ser expressa em uma série de potências de \mathbf{E} , conforme a equação 1, onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade dielétrica linear conhecida

da óptica linear e $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, etc. são as susceptibilidades dielétrica não-linear de segunda, terceira, etc. ordem, respectivamente.

$$P(E) = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} \cdot EE + \chi^{(3)} : EEE + \dots) \quad (1)$$

$\chi^{(1)}$ é um tensor com 9 componentes $\chi^{(1)}_{ij}$, o $\chi^{(2)}$ possui 27 componentes $\chi^{(2)}_{ijk}$ e $\chi^{(3)}$ tem 81 componentes $\chi^{(3)}_{ijkl}$. O coeficiente não linear de segunda ordem é definido como $d_{ijk} = \chi^{(2)}_{ijk}/2$.

O valor da susceptibilidade óptica não-linear ou a apresentação de harmônicos de segunda ou terceira ordem, está diretamente relacionada à característica estrutural de um dado material. Somente os materiais que apresentam uma estrutura não centro-simétrica possuem susceptibilidade não-linear de segunda ordem ($\chi^{(2)}$). Assim, para materiais com uma estrutura centro simétrica, o harmônico de terceira ordem $\chi^{(3)}$ é o de mais baixa ordem.

A geração do segundo harmônico é obtida pela soma de duas frequências fundamentais e a geração do terceiro harmônico é obtida pela soma de três frequências fundamentais. O processo de segunda ordem tem uma alta eficiência quando comparado ao processo de terceira ordem.

A respeito do efeito de geração de segundo harmônico para baixa eficiência (No caso dos filmes finos), podemos destacar que: a intensidade do sinal gerado possui uma dependência quadrática com a intensidade do feixe incidente; a intensidade da radiação gerada tem dependência quadrática com o caminho óptico (ou a espessura do monocristal) seguido pela onda incidente; o processo de geração de segundo harmônico é mais eficiente quando $\Delta k \rightarrow 0$ ($\Delta k = k_2 - 2k_1$, onde k_1 é igual a $n_1\omega_1/c$ e k_2 é igual a $n_2\omega_2/c$, n é o índice de refração e ω é a frequência da

onda. O subscrito 1 é utilizado para a onda fundamental incidente e o 2 para a onda gerada).

A eficiência na conversão de um feixe laser de frequência ω_1 para $2\omega_1$ depende dos coeficientes de susceptibilidade óptica do material e da condição de casamento de fase.

Cada átomo desenvolve um momento de dipolo oscilante devido a não linearidade na resposta atômica e o momento de dipolo oscilante contém uma componente de frequência $2\omega_1$. Um átomo isolado deveria irradiar nessa frequência na forma padrão de radiação de um dipolo. No entanto, qualquer amostra contém um enorme número de dipolos atômicos, cada um oscilando com uma fase que é determinada pelo campo elétrico incidente. Se os dipolos estão em fase, o campo irradiado por cada dipolo será adicionado construtivamente em uma certa direção. Quando uma certa condição, conhecida como condição de casamento de fase é satisfeita, o sistema atuará como um conjunto de dipolos em fase. Para o caso em que $\Delta k=0$, diz-se que a condição de casamento de fase “phase-matching” é perfeita. Nesta situação, a onda gerada mantém uma relação de fase fixa com respeito à polarização não linear e é capaz de extrair energia mais eficientemente do feixe fundamental [22].

1.3 – Filmes Finos

Por definição, um filme fino pode ser considerado um revestimento contínuo de um material sólido sobre um substrato no qual uma de suas dimensões é muito menor que as outras duas. Tipicamente, filmes com espessuras da ordem de 10 nm a 1 μm são considerados filmes finos. Para espessuras menores que 2 nm, utiliza-se o

termo filmes ultra-finos. Para espessuras superiores a alguns μm , são chamados de filmes espessos [23].

1.3.1 – Técnicas de deposição de filmes

Existem várias tecnologias para a fabricação de filmes finos as quais podem ser enquadradas em dois diferentes grupos: (I) métodos físicos e (II) métodos químicos [24].

Os principais requisitos na escolha de um método de preparação de filmes finos são:

- i) alta taxa de deposição;
- ii) recobrimento de grandes áreas do substrato com composição e espessuras uniformes;
- iii) filmes livres da presença de particulados (macro-partículas);
- iv) capacidade de produzir filmes estequiométricos.

A deposição nos métodos físicos ocorre em fase vapor físico ou em fase vapor químico. As técnicas de deposição de fase vapor físico são “sputtering” (rf, dc, feixe de íons) [25,26], deposição por laser pulsado (“PLD”) [26,27] e deposição por evaporação (feixe de elétrons, resistência) [28]. As técnicas de deposição de vapor químico são: deposição de vapor químico de organometálicos (“MOCVD”) [29], deposição de vapor químico melhorado por plasma (“PECVD”) e deposição de vapor químico em baixa pressão (“LPCVD”). A deposição por métodos químicos se dá em fase líquida, principalmente através do, método dos precursores poliméricos (Método Pechini) [28], método sol-gel [30-32] e da decomposição de organometálicos (“MOD”) [33].

As técnicas baseadas em processos físicos requerem vácuo para a obtenção de um fluxo de átomos ou íons capazes de se depositarem sobre o substrato, enquanto que as técnicas baseadas em processos químicos geralmente não exigem a utilização de vácuo. As vantagens de se utilizar os processos físicos advém do fato de que ao utilizarem o vácuo, ou seja o processamento ocorrer a seco, é possível obter filmes com um alto grau de pureza e limpeza. Além disso, existe a possibilidade de crescimento epitaxial do filme e de uma maior compatibilidade com a tecnologia do processamento de camadas intercaladas. Alguns métodos possuem algumas desvantagens tais como difícil controle estequiométrico, necessidade de pós-tratamento térmico dos filmes e custo elevado dos equipamentos.

Os métodos químicos também apresentam suas desvantagens como o custo e a toxicidade de alguns materiais precursores (sistema “MOD” por exemplo). Entretanto, é possível obter altas taxas de deposição, fácil controle estequiométrico, deposição em grandes áreas e o baixo investimento em equipamentos.

Apresentamos a seguir um resumo dos principais resultados na obtenção da fase β -BaB₂O₄ por diferentes métodos de preparação de filmes finos.

1.4 – Revisão Bibliográfica

Liao et al [25,26] avaliaram a influência da temperatura de deposição e do tipo de substrato sobre a formação da fase β -BBO utilizando substratos de Si(001), safira (0001), safira (1-102) e quartzo amorfo. Os filmes foram depositados pela técnica de “sputtering” modificada, conhecida como “opposed-targets magnetron sputtering” (“OTMS”). Estes autores observaram que a temperatura de formação da fase β -BBO e o grau de orientação preferencial ao eixo **c** são fortemente dependentes

do tipo de substrato. Os filmes depositados sobre substratos de Si(001) apresentam a melhor temperatura de obtenção da fase β -BBO com alto grau de orientação preferencial em relação ao eixo c à 600°C. Em temperaturas inferiores, os filmes finos apresentaram-se policristalinos e logo acima à 650°C ocorreu a formação da fase α -BBO [1,2]. Este fato pode ser devido a menor energia de ativação envolvida na transição de fase sólido-sólido durante o estágio inicial de formação do filme que em um monocristal. Os autores mediram o coeficiente d_{22} de geração de segundo harmônico e obtiveram 1,2 pm/V para o filme de β -BBO crescido sobre safira (0001), este valor corresponde à 54% do valor do “bulk” monocristalino ($d_{22} = 2,23$ pm/V) [34].

Utilizando a técnica de “PLD”, *Liao et al* e *Xiao et al* [26,27] reportaram a obtenção de filmes finos da fase β -BBO sobre substratos de Si(100) e safira (0001). Segundo estes autores, os filmes finos depositados sobre substrato de Si(100) e aquecidos em temperaturas entre 600°C e 700°C durante a deposição apresentaram-se policristalinos com orientação randômica, ao elevar a temperatura à 800°C obteve-se duas orientações preferenciais (104) e (106). O grau de orientação preferencial com relação ao plano (006) foi de aproximadamente 0,80. À 850°C observou-se a transformação da fase β -BBO para a fase α -BBO. O filme crescido sobre safira (0001) à 800°C exibiu um coeficiente de geração de segundo harmônico de $d_{\text{eff}} = 2,2$ pm/V. Segundo os autores este valor é comparável ao valor do coeficiente d_{eff} da fase β -BBO na sua forma monocristalina.

Neves [28] depositou filmes de β -BBO com espessuras em torno de 1,5 μm pela técnica de evaporação por feixe de elétrons, utilizando-se de diferentes fontes de evaporação contendo a fase β -BBO. Os filmes foram depositados à temperaturas de

450°C e 700°C sobre substratos de safira (0001), quartzo (001) e quartzo amorfo. O melhor resultado com relação a obtenção da fase β -BBO foi quando uma amostra da fase β -BBO obtida a partir do método Pechini foi utilizada como fonte evaporadora e o filme foi depositado sobre substrato de safira aquecido a 700°C e tratado “ex-situ” a 650°C. Foram obtidos somente filmes policristalinos.

Pela técnica “MOCVD”, *Studebaker et al* [29] prepararam filmes finos de β -BBO utilizando uma solução orgânica contendo “triisopropyl borate” ($B(O^iPr)_3$) e “Ba(thd)₂tetraglyme” a uma razão molar entre o bário e o boro de 1:2,5 que foi transportada para o reator a uma razão de 7 mmol/h. Estes autores verificaram que as deposições sobre os substratos de quartzo amorfo, safira (0001) e platina (111) aquecidos à 720°C, resultaram na formação de filmes finos de β -BBO epitaxiais com alto grau de orientação preferencial do plano (006) normal ao substrato (>0,99). Os filmes depositados sobre quartzo amorfo e safira (0001) exibem valores para o coeficiente de geração de segundo harmônico de 0,78 pm/V e 1,6 pm/V, respectivamente, que corresponde à 17% e 35% do valor reportado para a fase β -BBO monocristalina.

Hirano et al [30,31] obtiveram pós e filmes pelo método sol-gel usando alcóxidos metálicos. Foi preparada uma solução estável pela reação do bário metálico com “boron triethoxide” em etanol pela adição de “diethanolamine”. A cristalização da fase β -BBO na forma de pó iniciou à 550°C e apresentou-se totalmente cristalina à 700°C. Os filmes foram depositados sobre substratos de platina por “drip-coating” e “dip-coating” e cristalizados em diferentes temperaturas variando de 400°C à 900°C, observaram que a melhor temperatura para a obtenção da fase β -BBO com alto grau de orientação preferencial ao eixo *c* (0,94) foi à de 700°C.

Foram também depositados filmes sobre substratos de Pt(100), Pt(111)/vidro e LiTaO₃(001). Os filmes foram cristalizados à 550°C. Os filmes obtidos sobre Pt/vidro apresentaram o maior grau de orientação preferencial em relação ao eixo *c* (plano (006)) que os filmes depositados sobre os outros tipos de substratos. Segundo os autores, os filmes mostraram a geração de segundo harmônico pela intensa emissão de luz a 532 nm ao serem irradiados com luz a 1064 nm do laser Nd:YAG.

Kobayashi et al [32] realizaram um estudo sobre a influência do tipo de substrato (Si(100) e quartzo amorfo) e a quantidades de camadas sobre a microestrutura e orientação preferencial dos filmes finos de β-BBO. Obtiveram filmes finos de β-BBO pela técnica de deposição por solução química. Segundo os autores, o grau de orientação preferencial com relação ao eixo *c* aumenta com o número de camadas do filme, sendo que os filmes depositados sobre Si(100) com uma camada de óxido e quartzo amorfo com 5 e 10 camadas de β-BBO apresentaram os maiores graus de orientação preferencial em relação ao plano *c* (superiores a 0,95). Os autores observaram a geração de segundo harmônico nos filmes pela irradiação com luz laser Nd³⁺:YAG.

Yogo et al [21] sintetizaram com sucesso pós e filmes finos da fase β-BBO pelo método sol-gel usando compostos organometálicos. Os pós de β-BBO obtidos pelo sistema boroxane apresentaram-se cristalinos a 650°C e pelo sistema etóxido cristalizaram em apenas 550°C. Foram depositados filmes finos sobre substratos de Pt/vidro, pelo sistema boroxane a fase β-BBO foi obtida à 550°C e pelo sistema etóxido à 500°C, os filmes de ambos sistemas apresentaram forte orientação preferencial do plano (006) com relação ao substrato. Os filmes obtidos por ambos os sistemas depositados sobre Pt(111)/vidro geraram segundo harmônico da luz laser

com comprimento de onda 1064 nm. Porém, a eficiência de geração foi muito baixa quando comparada com a do material na sua forma monocristalina. Os autores atribuem esta diferença à espessura do filme que não satisfaz a condição de casamento de fase exigida para este tipo de material.

Neves [28] realizou um estudo sobre a síntese de pós e filmes finos da fase β -BBO pelo método Pechini. Em seu trabalho, Neves reporta que não foi possível obter a fase β -BBO pelo método Pechini partindo de uma composição estequiométrica do sistema BaO-B₂O₃. Dentre as diversas tentativas realizadas pelo pesquisador foi possível obter a fase β -BBO na forma de pó e filmes finos somente com uma composição rica em boro (16,3BaO-83,7B₂O₃ % em mol). Numa tentativa de estabilizar a fase β -BBO, Neves realizou uma modificação do método Pechini pela adição de poliálcool (como por exemplo manitol, sorbitol, glicerol e glucose) em substituição ao etilenoglicol que mostrou ser eficiente na estabilização da fase β -BBO na forma de pós. A partir da substituição parcial ou total do etilenoglicol pelo sorbitol foi possível obter uma solução homogênea, transparente e estável.

1.5 – O Sistema Ternário BaO-B₂O₃-TiO₂

O sistema ternário BaO-B₂O₃-TiO₂ tem sido pouco estudado. Encontramos na literatura alguns trabalhos os quais estudaram este sistema na forma vítrea e os mecanismos de cristalização [35-42]. Segundo estes trabalhos, a dificuldade em se obter a fase β -BaB₂O₄ a partir da composição estequiométrica BaO-B₂O₃ foi superada pela introdução do composto TiO₂. Apresentamos a seguir um resumo dos principais resultados obtidos no estudo deste sistema.

Pernice et al [35] reportam estudos de cristalização não-isotérmica de vidros de composições $(50-x/2)\text{BaO}-(50-x/2)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{TiO}_2$ com $x = 4, 8$ e 16 % em mol. Observaram que ao cristalizar os vidros contendo 4% e 8% de TiO_2 ocorre a cristalização de somente uma fase cristalina a β -BBO e em vidros contendo 16% de TiO_2 observaram a cristalização outras fases a β -BBO, a $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ e BaB_4O_7 sendo a β -BBO a fase cristalina principal. Nas composições estudadas o titânio atua como formador de vidro dando uma estrutura mais polimerizada aumentando a estabilidade do vidro com respeito a devitrificação.

Ding et al [36] estudaram a cristalização superficial de um vidro com composição $40\text{BaO}-15\text{TiO}_2-45\text{B}_2\text{O}_3$ (% em mol). A nucleação foi realizada por modificações na superfície do vidro por ultra-som com uma suspensão aquosa de partículas de β -BBO, resultando em um filme fino denso contendo somente a fase β -BBO sobre a superfície do vidro, foi também observado geração de segundo harmônico nestas amostras.

Segundo *Terashima et al* [37] foi possível medir a susceptibilidade $\chi^{(3)}$ óptica não-linear de terceira ordem em vidros do sistema $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ pela geração de terceiro harmônico. Os autores ainda reportaram que a adição de titânio em vidros de composição $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ aumenta o valor de $\chi^{(3)}$ e o valor do índice de refração e causando também uma redução abrupta no valor da energia do “gap” óptico em valores acima de 6 eV para valores entre 3,56 eV e 3,81 eV. Os autores atribuem a redução da energia de “gap” óptico à introdução de íons Ti^{4+} e a mudança na coordenação em torno do íon Ti^{4+} de 4 para 6 ao aumentar a quantidade de titânio.

1.6 – Objetivos do presente trabalho

Um dos grandes interesses na pesquisa de materiais é o de obter os materiais já existentes por métodos mais simples e de mais baixo custo que os métodos convencionais e/ou desenvolver materiais que apresentem propriedades superiores.

Este trabalho propõe a obtenção da fase cristalina β -BBO através de dois diferentes métodos de síntese de filmes finos: o método dos precursores poliméricos (método Pechini) incluindo as mudanças sugeridas por Neves [28] e o método de evaporação por feixe de elétrons. Além disso, a obtenção da fase β -BaB₂O₄ será feita a partir do sistema ternário BaO-B₂O₃-TiO₂. Não encontramos na literatura trabalhos de síntese da fase β -BBO utilizando estes dois métodos de preparação de filmes e principalmente, da obtenção desta fase na forma de filmes finos a partir do sistema ternário BaO-B₂O₃-TiO₂.

Com base em estudos sobre a cristalização da fase vítrea BaO-B₂O₃-TiO₂ [35,36], nos quais materiais vitrocerâmicos contendo a fase β -BaB₂O₄ foram obtidos, serão estudadas as composições 48BaO-48B₂O₃-4TiO₂, 46BaO-46B₂O₃-8TiO₂, 42BaO-42B₂O₃-16TiO₂ e 40BaO-45B₂O₃-15TiO₂ (% em mol).

2 – Procedimento experimental

2.1 – Síntese das resinas pelo método dos precursores poliméricos

Através do método dos precursores poliméricos (método Pechini modificado), foram obtidas resinas com as seguintes composições (% em mol):

- a) 48BaO-48B₂O₃-4TiO₂ (BBO:4%TiO₂)
- b) 46BaO-46B₂O₃-8TiO₂ (BBO:8%TiO₂)
- c) 42BaO-42B₂O₃-16TiO₂ (BBO:16%TiO₂)
- d) 40BaO-45B₂O₃-15TiO₂ (BBO:15%TiO₂)

O carbonato de bário, o ácido bórico e o isopropóxido de titânio foram utilizados como precursores para a solução citrato. Sorbitol e ácido cítrico foram utilizados como agentes de polimerização e complexação para o processo. O hidróxido de amônio foi utilizado para ajustar o pH e para prevenir a precipitação da solução. A razão molar do ácido cítrico/metal foi de 3:1 enquanto que a razão ácido cítrico/sorbitol foi fixada em 60:40 (razão em massa). O procedimento utilizado para a preparação dos compostos está ilustrado na Figura 2. Os materiais utilizados na síntese, sua procedência e pureza estão descritos na Tabela I.

Seguindo o diagrama de bloco da Figura 2, primeiro foi formado o citrato de bário pela dissolução do carbonato de bário em uma solução aquosa de ácido cítrico (70-80°C). Após a homogeneização da solução de citrato de Ba, uma quantidade de isopropóxido de titânio (de acordo com as quatro composições citadas anteriormente) foi adicionado à solução, ficando sob agitação e aquecimento por aproximadamente três horas. Algumas soluções dissolveram-se totalmente enquanto que em outras, para a obtenção de uma solução transparente, foi necessário à adição de NH₄OH para

ajustar o pH entre 2 e 3. A esta solução foi adicionada uma outra solução constituída de sorbitol e ácido bórico dissolvidos em água. O sorbitol foi adicionado para promover a polimerização do citrato pela reação de poliesterificação. Com aquecimento contínuo entre 80-90°C, a solução tornou-se mais viscosa sem apresentar qualquer separação visível de fase. Manteve-se sob agitação e aquecimento contínuo entre 110-120°C para a evaporação do excesso de água e ajuste da viscosidade. A resina assim obtida pode ser utilizada diretamente para a deposição dos filmes e também para a obtenção da amostra na forma de pó após tratamento térmico adequado para a decomposição e pirólise do polímero. Maiores detalhes sobre o método Pechini podem ser obtidos nas referências [43-46]. Como discutimos anteriormente, a modificação realizada neste trabalho com relação ao método Pechini original está relacionada ao fato de que, ao invés de primeiro obter um citrato de todos os metais e após adicionar o etilenoglicol, trocou-se o agente polimerizante etilenoglicol por sorbitol. Desta forma, preparou-se uma solução aquosa de sorbitol e ácido bórico para formar um complexo polimérico de forma a tornar mais eficaz a complexação do boro à rede polimérica. Somente após a formação deste complexo, adicionou-se a solução de citrato de bário + titânio para a polimerização.

Tabela I – Materiais utilizados na síntese

<i>Material</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Pureza</i>
Ácido Bórico	Carlo Erba Reagenti	99,8%
Ácido Cítrico	Mallinckrodt A.R.	99,9%
Carbonato de Bário	Mallinckrodt A.R.	99,7%
Isopropóxido de Titânio	Strem Chemicals	>98%
Sorbitol	J.T.Baker e Fluka	99,6% e >98%

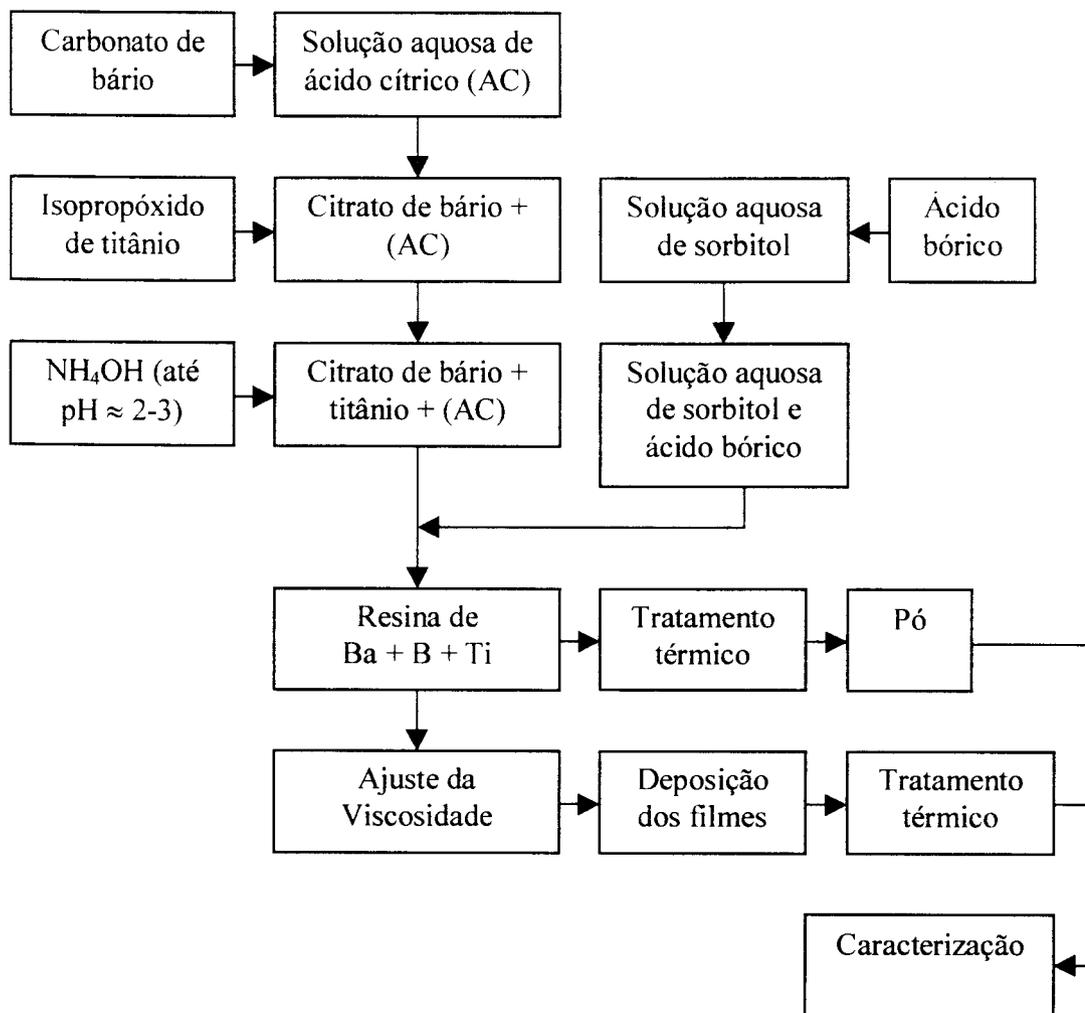


Figura 2 – Fluxograma de preparação das resinas.

2.2 – Síntese e caracterização das amostras em forma de pó

2.2.1 – Análise térmica

Após a secagem das resinas à 150°C, realizou-se duas calcinações à 330°C por 5 horas e à 450°C por 20 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min para a pirólise e decomposição do polímero e para eliminar a maior parte dos compostos orgânicos. Em seguida, as amostras foram moídas em almofariz de ágata. A partir dos pós calcinados e moídos, estudou-se as reações finais de decomposição,

formação das fases cristalinas e fusão das amostras. As medidas de TGA/DTA (STA 409, Netzsch, Alemanha) foram realizadas entre 25°C e 1000°C, em atmosfera de ar sintético (40 ml/min), taxa de aquecimento de 5°C/min, massa de aproximadamente 50 mg da amostra utilizando como referência alumina.

2.2.2 – Difração de raios-X (DRX)

Foram realizadas queimas dos pós anteriormente calcinados à 330°C/5h em várias temperaturas por 2 horas. As temperaturas de queima foram: 550°C, 600°C, 650°C, 700°C ou 750°C.

Após cada tratamento térmico, foram realizados ensaios de difratometria de raios-X (DRX) para determinar as fases cristalinas presentes. Utilizamos um difratômetro Rigaku Geigerflex com configuração θ -2 θ , filtro de níquel, tubo de cobre convencional utilizando a linha k_{α} do Cu em 1,5406 Å com intervalo de varredura (2 θ) de 10 a 70 graus, passo de 0,02° e tempo de varredura de 2 graus por minuto.

2.2.3 – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é baseada na medida do deslocamento de energia do feixe de fótons incidente que é espalhado de um dado material. Nesta técnica, a amostra é iluminada com uma luz monocromática gerada por um laser. Os fótons incidentes induzem transições no material, consequentemente, eles ganham ou perdem energia. O fenômeno envolvido nesse processo é a absorção de um fóton tal que a molécula é excitada à um estado “virtual” de energia, que possui um tempo de vida muito curto, promovendo a reemissão quase imediata do fóton. A conservação

da energia requer uma variação da energia vibracional da molécula. O espectro resultante é chamado espectro Raman. Este contém linhas com frequências diferentes daquelas da radiação incidente. As linhas possuindo menores frequências que a da radiação incidente são chamadas linhas *Stokes* e àquelas com frequências maiores são denominadas *Anti-Stokes*. O processo de espalhamento Raman é proveniente da polarização da nuvem eletrônica da molécula pela oscilação do vetor campo elétrico do quantum incidente. A propriedade molecular importante, ligada ao Raman é, portanto, a polarizabilidade, e a vibração dará origem a uma linha Raman somente se ela promover uma variação na polarizabilidade da molécula. O espectro Raman contém informações sobre os modos vibracionais no material. As principais aplicações da espectroscopia Raman incluem, por exemplo, análises da composição e fase cristalina.[47]

As frequências dos modos vibracionais presentes nos pós calcinados à 330°C/5h e tratados à 750°C/2h foram obtidas por micro-espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram medidos por retro-espalhamento a temperatura ambiente no intervalo entre 300 a 1800 cm^{-1} em um micro-espectrômetro Raman Renishaw R2000 usando a linha azul (488,0 nm) do laser de Ar^+ .

2.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) (DSM 960, Zeiss, Alemanha) foi analisada a influência da adição de TiO_2 sobre a morfologia das amostras calcinadas à 330°C/5h e tratadas à 750°C por 2 horas.

2.3 – Síntese dos filmes

Antes da deposição dos filmes, os substratos foram lavados com detergente neutro, enxaguados em água deionizada, imersos em solução sulfocrômica durante alguns minutos. Após este processo, eles foram novamente enxaguados abundantemente com água deionizada, enxaguados com álcool isopropílico e secados com jato de ar quente por alguns minutos para a eliminação do álcool.

2.3.1 – Deposição de filmes por solução química

A viscosidade das resinas obtidas anteriormente pelo método dos precursores poliméricos foram ajustadas pela evaporação do solvente ou adição de água e foram medidas em um reômetro de cilindros concêntricos (Brookfield, DV-III, com acessório para pequenas amostras) à 25°C.

Após o ajuste da viscosidade das resinas, os filmes foram depositados por “spin-coating” sobre substratos de silício (Si), quartzo (SiO₂), safira (Al₂O₃) monocristalinos e quartzo (SiO₂) amorfo. Foi aplicada uma velocidade de rotação em torno de 3000 rpm durante 60 segundos. Após a deposição, os substratos foram colocados sobre uma placa aquecida a aproximadamente 100°C por 20 minutos para a evaporação do solvente. Posteriormente, os filmes foram tratados termicamente à 400°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 1°C/min para a eliminação da maior parte do material orgânico. Em seguida, foram submetidos a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas (550°C, 650°C e 750°C) por 2 horas. A taxa de resfriamento foi de 5°C/min.

Devido à baixa espessura de cada camada, foram obtidos filmes finos com 5 camadas. Após a deposição de cada camada o filme foi submetido ao tratamento à 400°C por 2 h e em seguida cristalizado durante 2 horas antes da próxima deposição.

O fluxograma apresentado na Figura 3 apresenta o processo utilizado desde a deposição até a cristalização dos filmes.

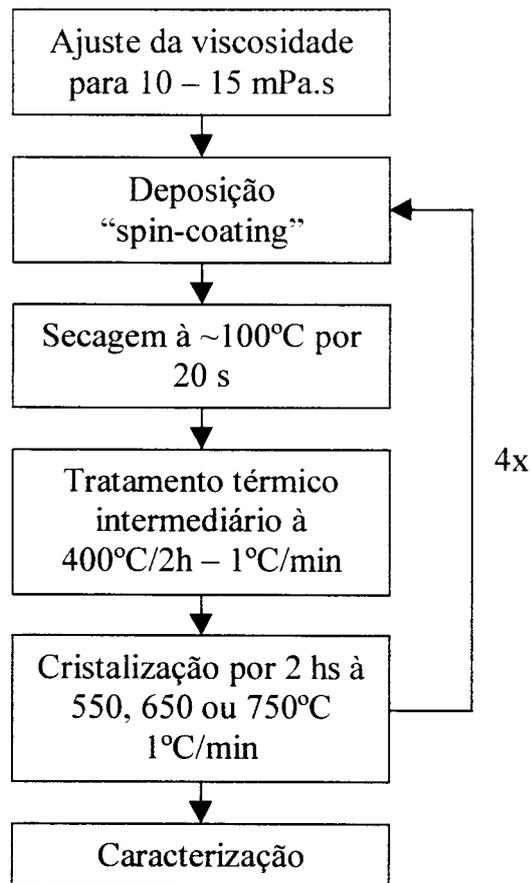


Figura 3 – Fluxograma do processo de deposição e cristalização dos filmes.

2.3.2 – Deposição de filmes por evaporação por feixe de elétrons

O método de deposição por evaporação por feixe de elétrons (“Electron Beam Evaporation”) é um dos métodos de fabricação de filmes finos e espessos que envolvem processos de deposição física de vapor. Neste caso, um feixe de elétrons é acelerado sobre a amostra utilizando uma grande diferença de potencial entre um filamento aquecido que emite os elétrons e um cátodo. O direcionamento e a focalização do feixe de elétrons sobre a amostra é feito através de um campo magnético fazendo com que os elétrons sejam emitidos do filamento de forma

convergente atingindo a amostra, causando o aquecimento e a vaporização. Uma das principais vantagens deste método é a obtenção de altas taxas de deposição e a facilidade em controlar essas taxas. Maiores detalhes sobre este método podem ser encontrados nas referências [48,49].

Neste trabalho foi utilizada como fonte de evaporação para a deposição dos filmes de β -BBO uma pastilha prensada contendo a fase β -BBO de composição $48\text{BaO}\cdot 48\text{B}_2\text{O}_3\cdot 4\text{TiO}_2$ (% em mol) obtida na forma de pó pelo método dos precursores poliméricos e cristalizada à 750°C por 2 horas.

Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram limpos como descrito no item 2.3. Os filmes foram depositados sobre substratos de safira ($\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$), quartzo ($\text{SiO}_2(001)$) e óxido de magnésio ($\text{MgO}(100)$). Durante a deposição, os substratos foram aquecidos a temperaturas de 300°C ou 650°C .

2.4 – Caracterização dos filmes

2.4.1 – Difractometria de raios-X (DRX)

A fim de estudar a estrutura cristalina dos filmes e orientação preferencial em relação ao plano do substrato, foram realizadas medidas de difração de raios-X em um difratômetro Rigaku Dmax 2500PC, configuração θ - 2θ , filtro de grafite, ânodo rotatório e tubo de cobre utilizando a linha K_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O intervalo de varredura 2θ foi de 20 à 60 graus, passo de $0,02^\circ$, tempo de varredura de 2 graus por minuto.

2.4.2 – Microscopia de força atômica (MFA)

A morfologia da superfície bem como a rugosidade dos filmes foram observadas por microscopia de força atômica (MFA) (Digital – NanoScope IIIa) no modo de contato (“tapping mode”). A grande vantagem da MFA é que a caracterização dispensa preparação e, sendo um ensaio não destrutivo, os filmes podem ser caracterizados e posteriormente utilizados para outros ensaios sem que ocorra alteração de suas propriedades.

2.4.3 – Espectroscopia Raman

A microestrutura dos filmes foi analisada por micro-espectroscopia Raman (Micro-espectrômetro Raman Renishaw R2000) usando a linha vermelha (632,8 nm) do laser He-Ne à temperatura ambiente (25°C). Os espectros foram medidos no intervalo entre 300 a 1800 cm^{-1} .

2.4.4 – Caracterização óptica

Os espectros de transmissão no visível e no ultra violeta (UV-Vis) foram obtidos através do Espectrofotômetro Cary – 5G a fim de se determinar a percentagem de transmitância no visível em 632,8 nm (comprimento de onda do laser He-Ne, normalmente utilizado em tabelas), do comprimento de onda de corte na região do UV e a energia do “gap” óptico.

- Cálculo da energia do “gap” óptico:

Considerando a região de alta absorção, a transmitância “T” e o coeficiente de absorção “ α ” possuem a seguinte relação [50,51]:

$$T = A \exp(-\alpha d), \quad (2)$$

onde A é aproximadamente igual à unidade na borda de absorção e d é a espessura dos filmes finos. A relação entre o coeficiente de absorção α e a energia do fóton incidente $h\nu$ para a transição permitida pode ser escrita como [52],

$$\alpha h\nu = A_1 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

onde A_1 é uma constante e E_g é a energia do “gap” direto. Ao plotar $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, observa-se um comportamento linear numa certa região do espectro de transmissão, suportando a interpretação da energia do “gap” direto (E_g) para os filmes. Portanto, a energia do “gap” (E_g) para filmes finos pode ser obtida pela extrapolação da relação (3).

Utilizando-se o método do “envelope” [53,54] foi possível obter o valor do índice de refração e a espessura dos filmes depositados por evaporação por feixe de elétrons.

- O índice de refração (n_f) do filme foi calculado utilizando-se a seguinte equação:

$$n_f = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (4)$$

onde

$$N = (1 + n_s^2)/2 + 2n_s(T_{\max} - T_{\min})/(T_{\max}T_{\min}) \quad (5)$$

sendo n_s o índice de refração do substrato, T_{\max} a transmitância máxima e T_{\min} a transmitância mínima para um dado comprimento de onda.

- A espessura (d) do filme pôde ser calculada usando a equação:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n_f(\lambda_1) \lambda_2 - n_f(\lambda_2) \lambda_1]} \quad (6)$$

onde λ_1 , $n_f(\lambda_1)$ e λ_2 , $n_f(\lambda_2)$ são os comprimentos de onda e índices de refração correspondentes.

2.4.5 – Medidas de espessuras dos filmes

As medidas de espessura dos filmes depositados por evaporação por feixe de elétrons foram realizadas num perfilômetro Talystep da Rank Taylor Hobson. No caso dos filmes obtidos por via química e depositados por “spin-coating”, as medidas de espessura foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (DSM 940, Zeiss, Alemanha).

2.4.6 – Medidas de geração de segundo harmônico

A caracterização óptica não linear de um filme fino pode ser feita de forma comparativa a um monocristal com propriedades ópticas conhecidas. A Figura 4 ilustra os detalhes do arranjo experimental utilizado para medir a geração de segundo harmônico nos filmes contendo a fase β -BBO.

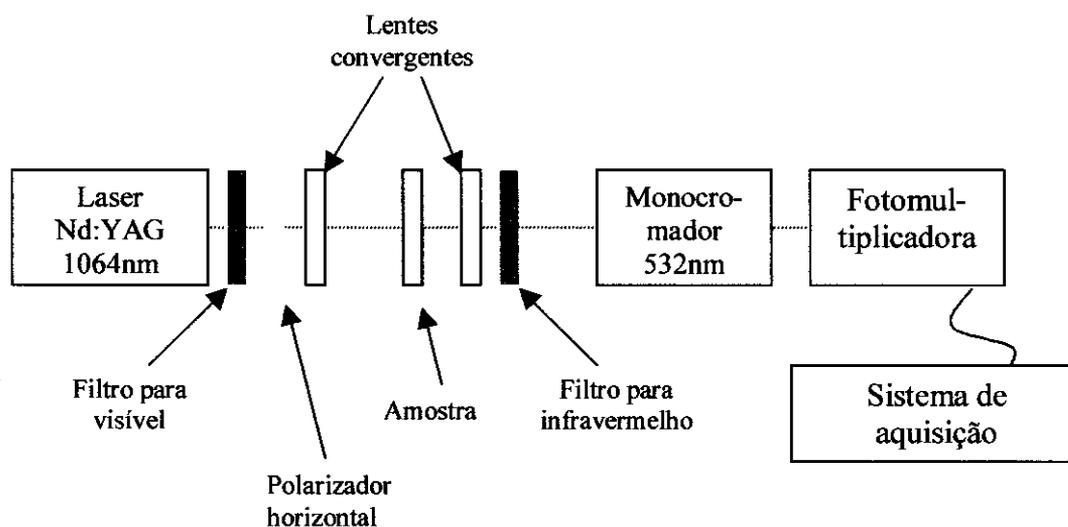


Figura 4 – Arranjo experimental utilizado para medir a geração de segundo harmônico.

Neste dispositivo, um feixe de luz de um laser pulsado de Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm, fundamental, ~ 200 mW de potência) passa inicialmente pelo filme/substrato. Posteriormente, o feixe fundamental é eliminado pela utilização de um filtro. A componente secundária (harmônico gerado) é analisada através de um monocromador e de uma fotomultiplicadora. Estas medidas permitem a classificação do material quanto a magnitude dos coeficientes de susceptibilidade não linear relativos à um padrão cristalino e a existência ou ausência de direções de “phase-matching” para a geração de segundo harmônico.

Segundo *Stefanovich et al* [55] o coeficiente de geração de segundo harmônico (d_{eff}) pode ser determinado com razoável precisão no caso onde a espessura do filme é menor que o comprimento de coerência (l_c) do material em sua forma monocristalina pela expressão:

$$d_{\text{eff}} = A d_{11(\alpha\text{-quartzo})} [(n+1)/(n_{\alpha\text{-quartzo}}+1)]^3 [I_{2\omega}/I_{2\omega(\alpha\text{-quartzo})}]^{1/2}, \quad (7)$$

onde n e $n_{\alpha\text{-quartzo}}$ são os índices de refração do material e da amostra de α -quartzo utilizada como referência; A é o coeficiente geométrico da ordem da unidade; e $d_{11(\alpha\text{-quartzo})} = (0,36 \pm 0,04)$ pm/V.

Utilizando o arranjo experimental ilustrado na Figura 4, foi medido o sinal de geração de segundo harmônico, $I_{2\omega}$, dos filmes obtidos neste trabalho e o sinal de geração de segundo harmônico, $I_{2\omega(\alpha\text{-quartzo})}$, de uma amostra de α -quartzo monocristalina cortada na direção Y. A máxima intensidade de geração de segundo harmônico para a amostra de quartzo foi obtida através da rotação do substrato no plano xz.

3 – Resultados e Discussões

3.1 – Caracterização das amostras na forma de pó

3.1.1 – Análise térmica

A Figura 5 ilustra as curvas obtidas pela análise termogravimétrica (TGA) e pela análise térmica diferencial (DTA) das resinas contendo 4%, 8%, 15% e 16% (% em mol) de TiO_2 respectivamente, calcinadas à $330^\circ\text{C}/5\text{h}$ e à $450^\circ\text{C}/20\text{h}$. O longo tempo de calcinação à 450°C (20 horas) foi necessário para eliminar a maior parte do material orgânico, tornando assim possível observar as reações finais de decomposição, oxidação, formação de fases cristalinas e fusão dos materiais.

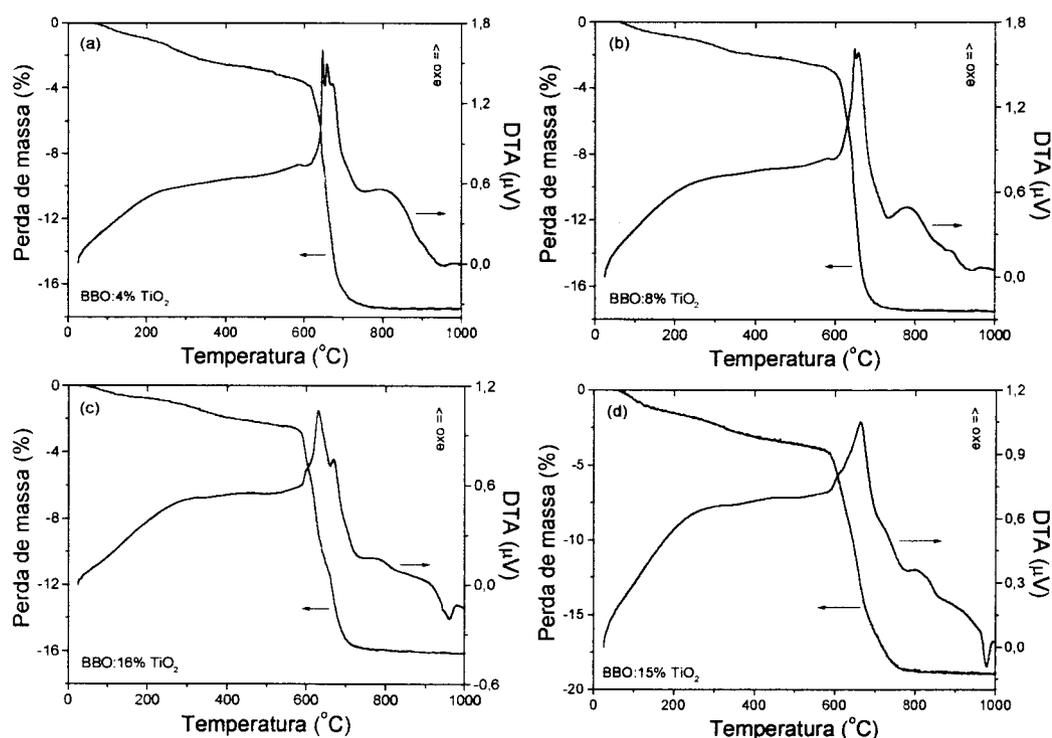


Figura 5 – Curvas de TGA e DTA das amostras contendo: a) 4%, b) 8%, c) 16% e d) 15% de TiO_2 (% em mol) calcinadas à $330^\circ\text{C}/5\text{h}$ e $450^\circ\text{C}/20\text{h}$ em atmosfera de O_2 .

Pode-se verificar pelas curvas da Figura 5 que entre 200°C e 500°C ocorre perda de massa de aproximadamente 3% devido as reações de decomposição não

completadas durante a calcinação e do início do processo de oxidação. De 500°C à 750°C observa-se à presença de múltiplos picos exotérmicos com acentuada perda de massa (14 – 15%), provavelmente relacionados à eliminação do CO₂ de uma composição intermediária. De 750°C à 850°C, observa-se a formação das fases cristalinas: β -BBO e/ou BaTi(BO₃)₂ e/ou BaTiO₃ por uma reação exotérmica sem qualquer perda de massa. Entre 900°C e 1000°C, observa-se reações endotérmicas sem perda de massa ocasionadas pela fusão do material.

Comparando à resina sem TiO₂, nota-se que as amostras contendo óxido de titânio completam seu processo de decomposição entre 700°C e 750°C, enquanto que, de acordo com Neves [28], para a amostra sem TiO₂, a perda de massa é completa à 965°C. Portanto, a presença do óxido de titânio acelera o processo de decomposição térmica, reduz a temperatura da completa cristalização e de fusão do material .

3.1.2 – Difratomia de raios-X

Os resultados da difratometria de raios-X dos pós contendo diferentes quantidades de TiO₂ calcinados à 330°C/5h e tratados termicamente à 550°C, 600°C, 650°C, 700°C ou 750°C durante 2 horas são apresentados nas Figuras 6 a 10.

Após a calcinação à 330°C/5h e um tratamento térmico à 550°C/2h ou à 600°C/2h (Figuras 6 e 7), as amostras apresentam-se no estado amorfo. Ao calcinar à 330°C/5h e tratar termicamente à 650°C/2h (Figura 8), observou-se a formação da fase β -BBO na amostra da composição contendo 4% de TiO₂. As outras três composições contendo 8%, 15% e 16% de TiO₂, o tratamento térmico nesta temperatura mostrou a presença de uma fase amorfa e alguns picos de difração que foram indexados como pertencentes à fase cristalina β -BBO. Deste modo, nesta

temperatura têm-se a impressão de que o aumento da concentração de óxido de titânio inibe a formação da fase β -BBO. Um comportamento similar foi observado por *Pernice et al* no estudo do sistema vítreo BaO-B₂O₃-TiO₂: observaram que o acréscimo da quantidade de óxido de titânio diminui a possibilidade de devitrificação do sistema [35].

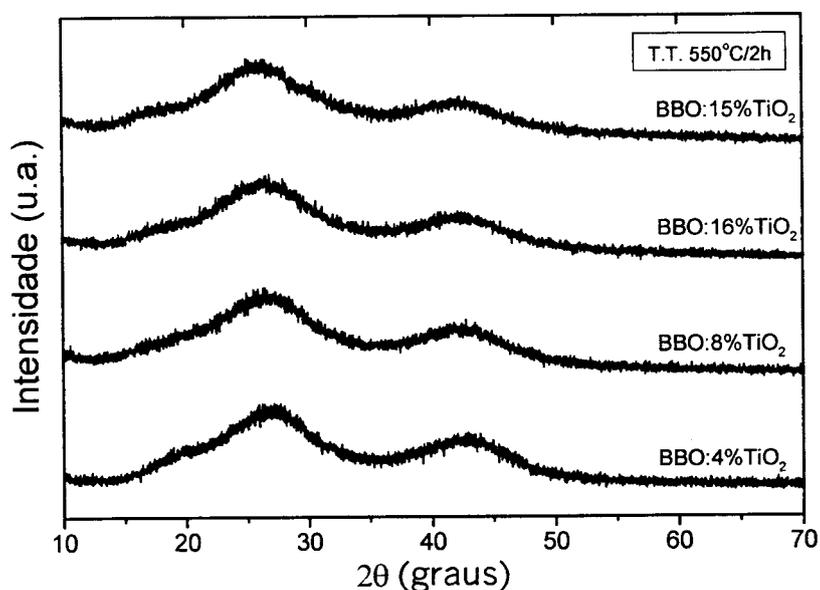


Figura 6 – Difratogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO₂ (% em mol) queimadas à 550°C/2h em atmosfera de oxigênio.

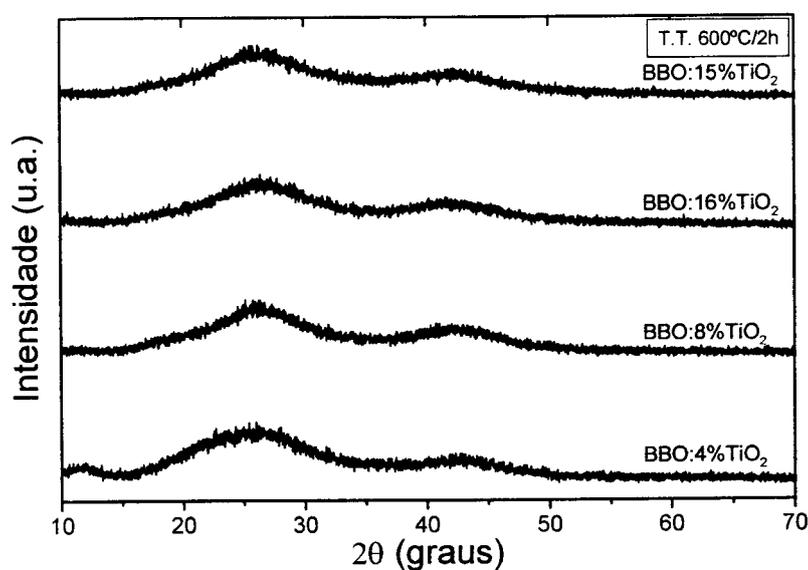


Figura 7 – Difratogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO₂ (% em mol) queimadas à 600°C/2h em atmosfera de oxigênio.

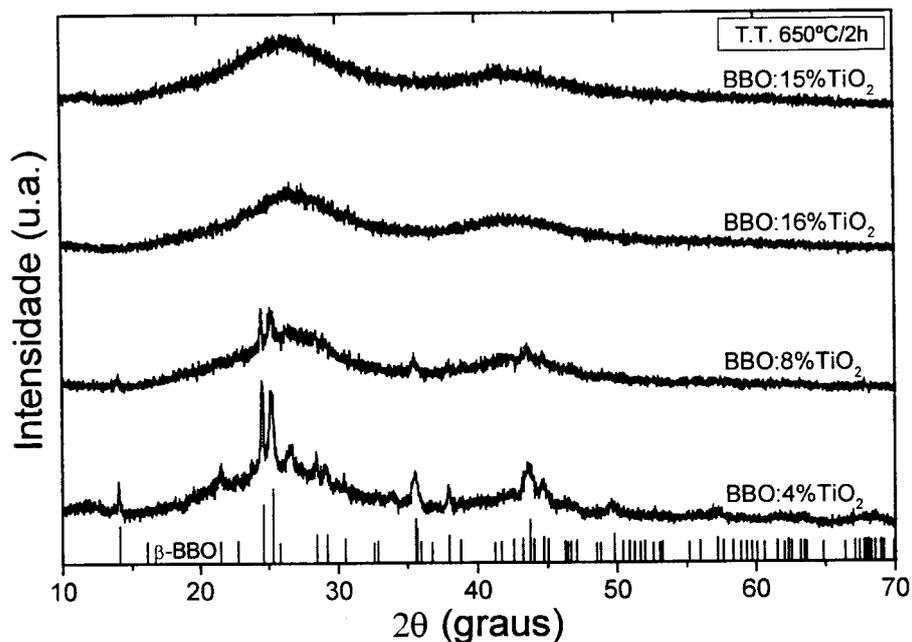


Figura 8 – Difratomogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO_2 (% em mol) queimadas à $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de oxigênio.

Para as amostras tratadas termicamente à 700°C e à 750°C durante 2 horas, observou-se uma cristalização completa. As fases cristalinas foram identificadas como $\beta\text{-BBO}$, BaTiO_3 e $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$, exceto para a amostra contendo 15% de TiO_2 e tratada termicamente à 700°C que apresentou-se amorfa. A amostra contendo 4% de óxido de titânio e tratada termicamente à 700°C durante 2 h contém 94% da fase $\beta\text{-BBO}$. O aumento da temperatura para 750°C (Figura 10) conduz à uma redução da quantidade da fase $\beta\text{-BBO}$ e consequentemente induz à formação da fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$. A porcentagem da fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ aumenta com o acréscimo da quantidade de TiO_2 (Tabela II).

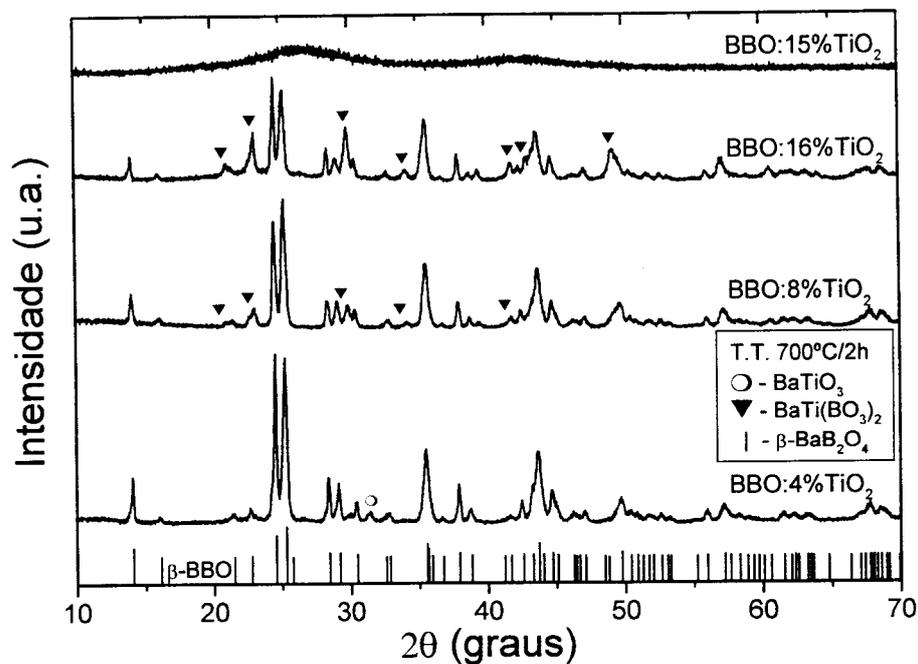


Figura 9 – Difratomogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO₂ (% em mol) queimadas à 700°C/2h em atmosfera de oxigênio.

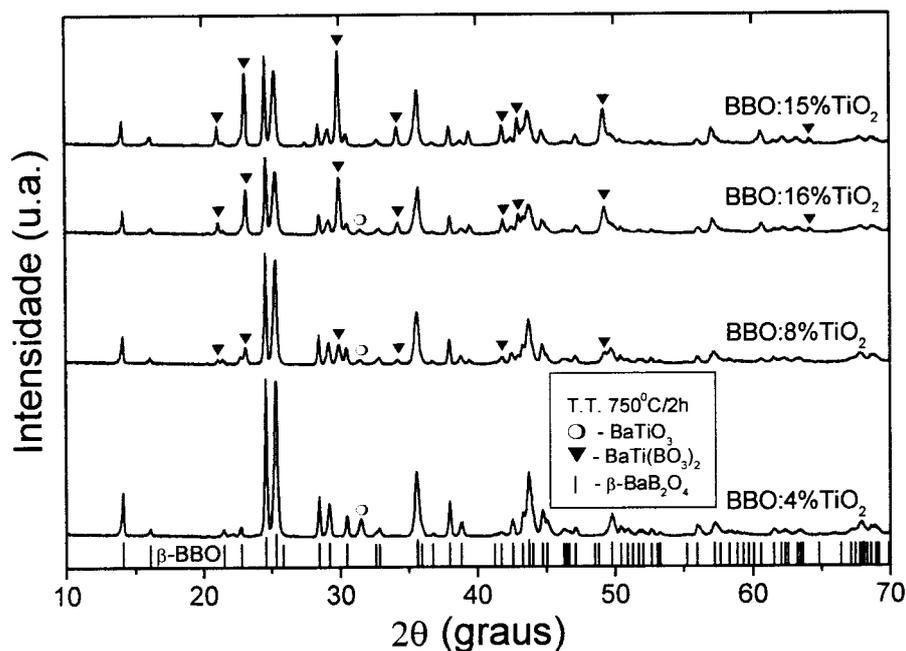


Figura 10 – Difratomogramas de raios-X das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO₂ (% em mol) queimadas à 750°C/2h em atmosfera de oxigênio.

As porcentagens das fases cristalinas presentes nas amostras foram calculadas pela razão percentual entre as áreas dos picos principais de difração de cada fase

presentes no espectro de difração apresentados nas Figuras 9 e 10. Para calcular a porcentagem da fase β -BBO, utilizou-se o pico de difração do plano (113), da fase BaTiO_3 o pico de difração do plano (111) e da fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ o pico de difração do plano (104) [56]. A porcentagem e o tamanho de cristalito da fase β -BBO obtidas a partir dos espectros de difração são respectivamente apresentados nas Tabelas II e III e nas Figuras 11 e 12 em função do tratamento térmico e da concentração de óxido de titânio.

Tabela II – Concentrações das fases cristalinas em função da concentração de TiO_2 nas amostras tratadas à $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ e à $750^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Conc. De TiO_2 (% mol)	Concentração (% em mol)					
	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$		$\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$		BaTiO_3	
4	94	86	0	0	6	14
8	83	78	17	18	0	4
15	–	54	–	46	–	0
16	61	59	39	37	0	4
Tratam. Térmico	$700^\circ\text{C}/2\text{h}$	$750^\circ\text{C}/2\text{h}$	$700^\circ\text{C}/2\text{h}$	$750^\circ\text{C}/2\text{h}$	$700^\circ\text{C}/2\text{h}$	$750^\circ\text{C}/2\text{h}$

Tabela III – Tamanho de cristalito das fases cristalinas em função da concentração de TiO_2 nas amostras tratadas à $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ e à $750^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Conc. De TiO_2 (% mol)	Tamanho de cristalito (nm)					
	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$		$\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$		BaTiO_3	
4	23	32	–	–	18	22
8	24	30	19	25	–	22
15	–	26	–	40	–	–
16	23	23	21	35	–	20
Tratam. Térmico	$700^\circ\text{C}/2\text{h}$	$750^\circ\text{C}/2\text{h}$	$700^\circ\text{C}/2\text{h}$	$750^\circ\text{C}/2\text{h}$	$700^\circ\text{C}/2\text{h}$	$750^\circ\text{C}/2\text{h}$

De acordo com a Figura 11, a evolução da fase β -BBO em função da quantidade de óxido de titânio, apresenta um comportamento linear e decresce com o aumento da quantidade de óxido de titânio. O tamanho de cristalito (Figura 12) das amostras contendo 4% e 8% de óxido de titânio obtido através da equação de Scherrer [56], aumenta ao tratar a amostra à 750°C/2h com relação ao tratamento realizado a 700°C/2h. Este aumento provavelmente é causado pelo fenômeno de coalescência dos grãos como mostram as micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 14. Entretanto, a amostra contendo 16% de óxido de titânio possui o mesmo tamanho de cristalito em ambas temperaturas. O não-aumento do tamanho de cristalito da fase β -BBO neste caso pode ser devido a presença da grande quantidade da fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$.

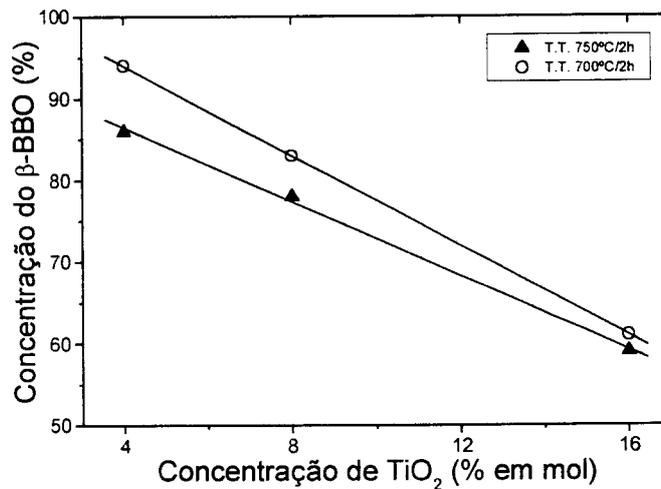


Figura 11 – Concentração da fase β -BBO em função da concentração de TiO_2 das amostras tratadas à: (○) 700°C/2h e (▲) 750°C/2h em atmosfera de oxigênio.

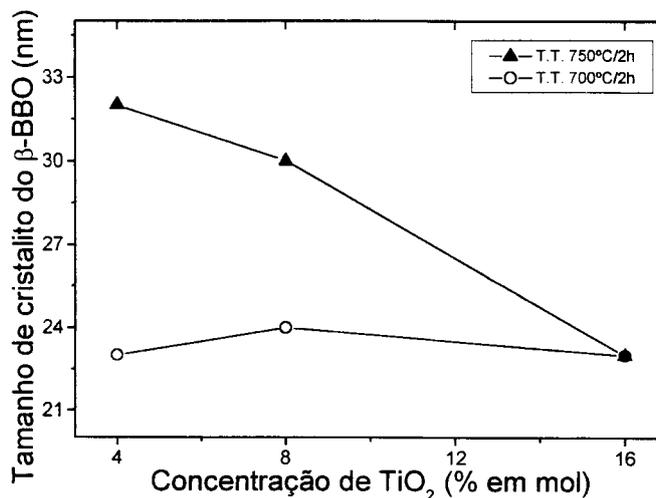


Figura 12 – Tamanho de cristalito da fase β -BBO em função da concentração de TiO_2 das amostras tratadas à: (○) $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ e (▲) $750^\circ\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de oxigênio.

Yogo et al [21] e *Hirano et al* [30] obtiveram amostras na forma de pó contendo a fase cristalina β -BBO pelo processo sol-gel após tratamento térmico durante 1 h à 650°C e 700°C respectivamente. Em nosso trabalho, utilizando o método Pechini modificado e com adição de 4% de óxido de titânio, foi possível obter a fase β -BBO na forma de pó como a fase principal após um tratamento por 2 h à 700°C . A maior vantagem do método Pechini modificado em comparação ao método sol-gel é a utilização de materiais precursores menos agressivos e menos custosos. Além disso, as soluções podem ser preparadas em meio aquoso sem atmosfera especial.

3.1.3 – Espectroscopia Raman

A Figura 13 ilustra os espectros Raman das amostras somente calcinadas à 330°C durante 5 h e das amostras calcinadas à 330°C durante 5 h seguidas por um

tratamento térmico à 750°C durante 2 h. A designação dos modos vibracionais Raman observados em nossas amostras foi feita baseada nos dados Raman obtidos por *Ney et al* [57] para uma amostra monocristalina de β -BBO. As designações das linhas Raman são apresentadas na Tabela IV. Segundo *Ney et al* [57], as linhas Raman à baixa frequência (0 – 300 cm^{-1}) estão relacionadas aos modos externos da fase β -BBO e a alta frequência (300 – 1600 cm^{-1}) aos modos vibracionais internos dos anéis do metaborato. Para comparar nossas medidas com as obtidas por *Ney et al* [57], os espectros Raman foram medidos de 300 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} .

Os espectros Raman apresentados na Figura 13a mostraram a presença de duas bandas largas centradas em torno de 1340 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} nas amostras calcinadas à 330°C/5h. A observação destas bandas indica a existência de uma fase amorfa nestas amostras. Estes resultados estão em bom acordo com os resultados de difração de raios-X (Figura 6). Estas bandas são características da luminescência de compostos orgânicos. A Figura 13b ilustra os espectros apresentados na Figura 13a mas com a escala em comprimentos de onda (o deslocamento Raman foi somado ao comprimento da onda de excitação (488,0 nm)). As duas bandas da luminescência dos compostos orgânicos ocorrem entre aproximadamente 9,3 μm e 6,5 μm , com máximos à 7,9 μm e 6,9 μm na região do infravermelho.

As frequências dos modos vibracionais para a amostra contendo 4% de TiO_2 e tratada termicamente à 750°C durante 2 h estão em bom acordo com os valores obtidos por *Ney et al* [57]. As análises dos espectros Raman das amostras com 8% e 16% de TiO_2 mostram a presença de três fases cristalinas, β -BBO, $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ e BaTiO_3 (Figura 13c).

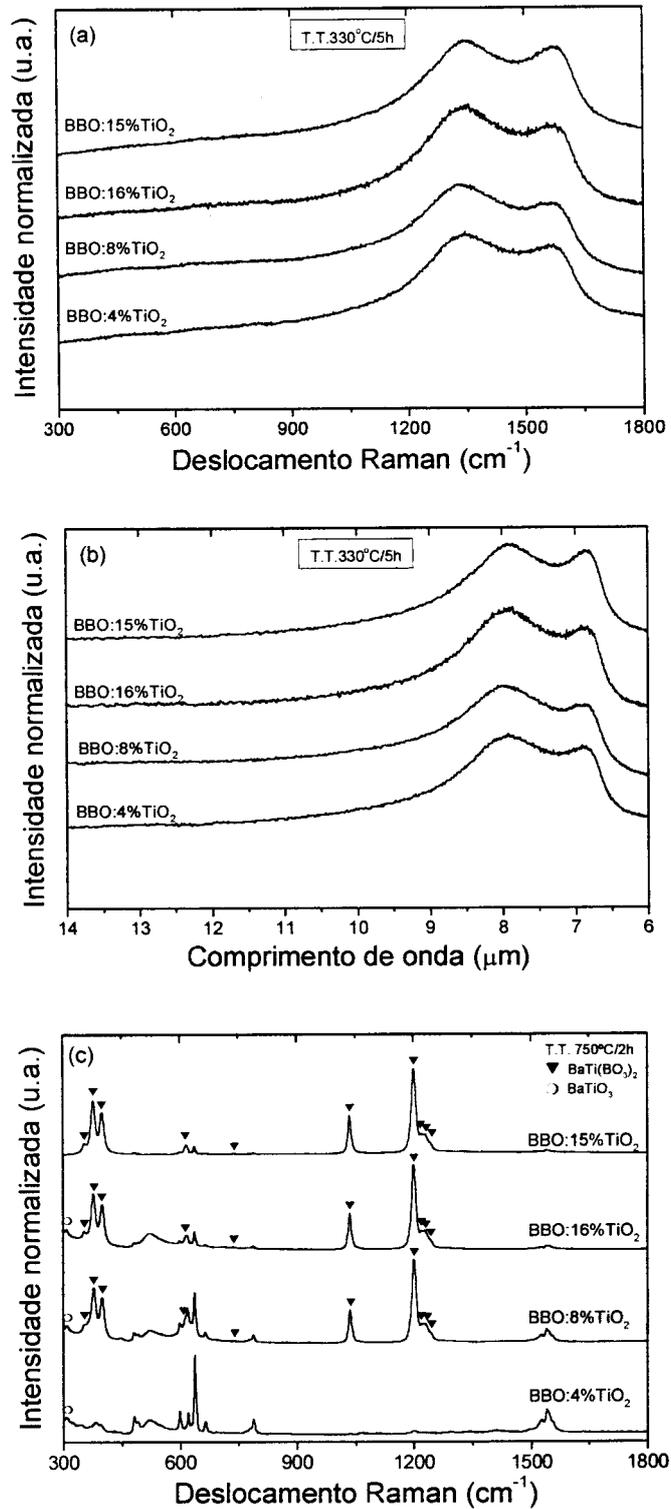


Figura 13 – Espectros Raman das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO₂ (% em mol) tratadas à: a) 350°C/5h e c) 750°C/2h em atmosfera de oxigênio. b) Espectros de emissão no infravermelho dos pós tratados à 330°C/5h contendo diferentes concentrações de TiO₂.

Tabela IV – Comparação entre os modos vibracionais Raman do β -BBO da literatura [57] com os das amostras contendo 4%, 8%, 16% e 15% de TiO_2 cristalizadas à 750°C durante 2 horas.

	Atribuição	Frequência (cm^{-1})				
		Resultados obtidos neste trabalho				Ney et al [57]
		4% TiO_2	8% TiO_2	16% TiO_2	15% TiO_2	
Linhas da simetria A_1	ν_1	1498	1498	1527	1525	1497
		1526	1526	1541	1541	1525
		1541	1540	1554	1555	1539
		1555	1554			1545
						1554
	ν_2	771	771	-	-	770
		778	777	781	780	787
		787	788	788	788	
	ν_3	599	599	599	599	599
620		620	617	616	620	
638		638	638	638	638	
Linhas da simetria E	ν_8	-	-	-	-	1405
						1417
						1437
						1514
	ν_9	-	1228	1229	1229	1214
						1227
	ν_{10}	-	-	-	-	969
	ν_{11}	482	481	481	482	479
491		490	492	491	481	
ν_{12}	383	-	-	-	488	
	394				491	
ν_{13}	664	664	664	666	382	
	693	694			391	
ν_{14}	180	180	181	179	395	
					663	
					695	
					180	

Confirmando os resultados dos difratogramas de raios-X, a linha Raman observada à 308 cm^{-1} nas amostras das composições contendo 4%, 8% e 16% de TiO_2 foi indexada como pertencente a fase BaTiO_3 tetragonal [58]. De acordo com

Hornebecq et al, os modos vibracionais pertencentes a fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ com frequências a 355, 378, 399, 613, 738, 1036, 1200, 1220, 1229 e 1243 cm^{-1} podem ser indexados como sendo devido as vibrações das unidades estruturais BO_3 [59]. Os sistemas boratos possuem as frequências dos modos externos (vibrações entre os íons) de 0 à 300 cm^{-1} e as frequências dos modos internos (grupos aniônicos B_2O_6) de 300 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} [57]. Inclui-se nesta faixa de frequências os modos vibracionais dos grupos BO_3 e outros grupos aniônicos dos sistemas boratos.

Em resumo, podemos concluir que os resultados Raman estão em bom acordo com os resultados de DRX: a quantidade da fase β -BBO decresce com o aumento da concentração de óxido de titânio. Cabe ressaltar que a adição de titânio ao sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ apesar de formar fases cristalinas secundárias, também atua como “catalizador”, ou seja, quando comparado ao sistema sem titânio, foi possível eliminar completamente os materiais orgânicos à 750°C em um tempo menor de tratamento térmico (2 horas) [60].

3.1.4 – Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras na forma de pó contendo 4%, 8%, 15% e 16% (em mol) de TiO_2 tratadas termicamente à 750°C por 2 horas estão ilustradas na Figura 14. Analisando as micrografias observou-se que a amostra contendo 4% de TiO_2 possui grãos com formato esférico e nesta composição observa-se o fenômeno de coalescência dos grãos. O tamanho médio dos grãos foi medido como sendo igual a 265 nm. Para as outras composições, o fenômeno de coalescência torna-se mais evidente com o aumento da concentração de TiO_2 . Apesar do processo de coalescência, visualmente tem-se a impressão de que o tamanho dos grãos diminui quando comparado aos grãos da amostra contendo 4% de TiO_2 . É possível observar

na micrografia da amostra contendo 16% de TiO_2 a presença de pequenos grãos sobre grãos maiores que sofreram o processo de coalescência. Estes grãos menores podem estar relacionados a segregação de uma segunda fase cristalina, possivelmente a fase $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$. Para afirmar tal fato será necessário a realização de uma análise mais detalhada pela técnica de “EDX – Energy Dispersive X-ray”.

Nas composições estudadas neste trabalho, o TiO_2 atua como inibidor do crescimento de cristalito da fase β -BBO e provavelmente reduz o tamanho dos grãos a medida que a concentração de óxido de titânio aumenta. Os grãos com diâmetro menor ficam mais reativos de tal modo que passam a promover o coalescimento entre grãos tornando mais evidente o fenômeno de coalescência.

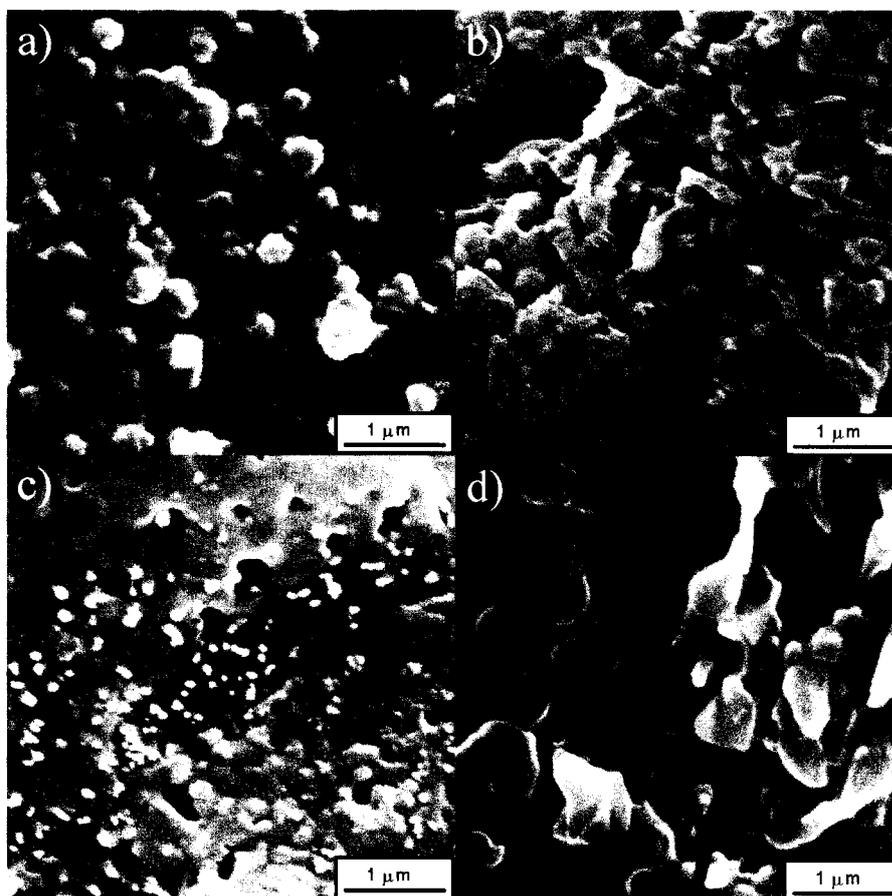


Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV dos pós contendo: a) 4%, b) 8%, c) 16% e d) 15% em mol de TiO_2 tratados à $750^\circ\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera de oxigênio.

3.2 – Caracterização dos filmes finos obtidos por solução química

3.2.1 – Efeitos do tipo de substrato e do teor de TiO_2 no sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$

Primeiramente, analisou-se os efeitos do teor de TiO_2 e a influência do tipo de substrato (quartzo amorfo e silício (001)) sobre as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos filmes finos do sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e espectroscopia de transmissão nas regiões do visível e ultravioleta.

3.2.1.1 – Propriedades estruturais e microestruturais

As Figuras 15 e 16 apresentam os difratogramas de raios-X dos filmes finos depositados por “spin-coating” sobre substratos de quartzo amorfo e Si(001) utilizando as soluções obtidas pelo método dos precursores poliméricos das composições contendo 4%, 8% e 16% de TiO_2 (% em mol). Foram depositadas 5 camadas sendo que cada camada foi cristalizada à 650°C durante 2 horas em atmosfera de O_2 .

Os picos de difração da fase de interesse ($\beta\text{-BBO}$) foram identificados pelos respectivos planos cristalográficos colocados entre parênteses.

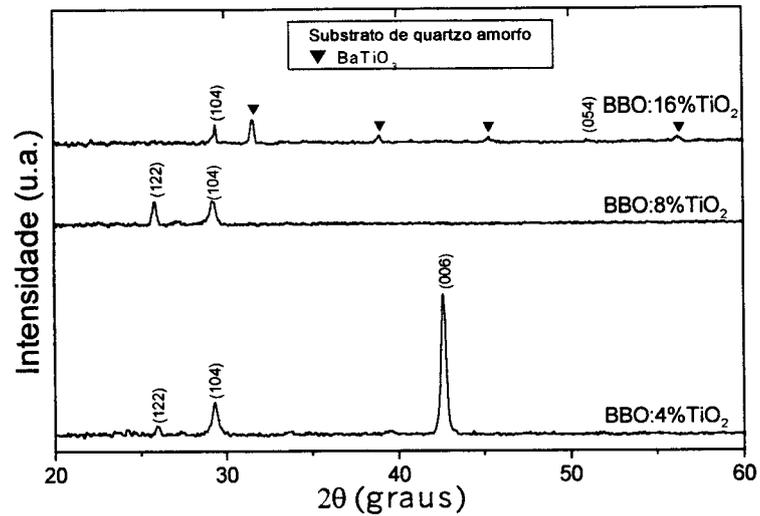


Figura 15 – Difratoogramas de raios-X dos filmes com 5 camadas cristalizados à 650°C depositados sobre quartzo amorfo mostrando o efeito da adição de TiO₂.

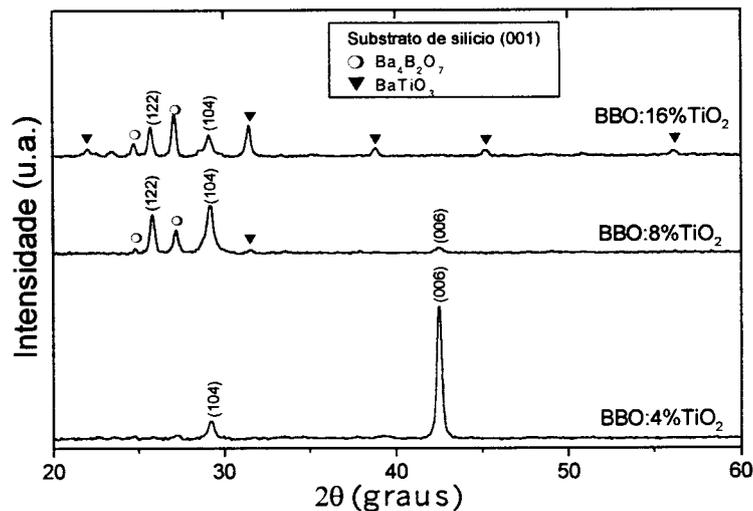


Figura 16 – Difratoogramas de raios-X dos filmes com 5 camadas cristalizados à 650°C depositados sobre Si(001) mostrando o efeito da adição de TiO₂.

O pico de difração de raios-X mais intenso do filme fino da amostra contendo 4% de TiO₂ depositado sobre quartzo amorfo foi atribuído à reflexão (006) da fase β-BBO enquanto que os outros dois picos menos intensos foram atribuídos às reflexões (122) e (104). O filme fino da composição contendo 8% de TiO₂ apresentou somente as reflexões dos planos (122) e (104) com intensidades praticamente iguais. A adição

de 16% de TiO_2 ao sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ favoreceu a formação da fase cristalina BaTiO_3 coexistindo com a fase cristalina $\beta\text{-BBO}$.

O filme fino da composição contendo 4% de TiO_2 depositado sobre $\text{Si}(001)$ possui dois picos de difração, um muito intenso atribuído à reflexão do plano (006) da fase $\beta\text{-BBO}$ e outro pico menos intenso atribuído à reflexão do plano (104) da mesma fase. Os filmes finos obtidos das composições contendo 8% e 16% de TiO_2 depositados sobre substratos de $\text{Si}(001)$ possuem difratogramas semelhantes: foram observados picos de difração das fases cristalinas $\beta\text{-BBO}$, BaTiO_3 e $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$.

Estes resultados indicam que os filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 possuem orientação preferencial na direção (00 l). Para esta composição, o grau de orientação preferencial na direção (00 l) foi calculado pelo método de *Lotgering* [61]. Neste método, o grau de orientação α_p é expresso pela seguinte equação:

$$\alpha_p = (P - P_o)/(1 - P_o), \quad P_o = I_{\alpha(006)}/\Sigma I_{\alpha(hkl)}, \quad P = I_{(006)}/\Sigma I_{(hkl)} \quad (8)$$

onde $I_{\alpha(006)}$ é a intensidade do pico de difração referente ao plano (006) obtida na ficha JCPDS nº 80-1489 e a $\Sigma I_{\alpha(hkl)}$ é a soma da intensidade de todos os picos de difração da fase $\beta\text{-BBO}$, incluindo o pico referente ao plano (006), obtida da ficha JCPDS nº 80-1489; $I_{(006)}$ é a intensidade do pico de difração referente ao plano (006), e $\Sigma I_{(hkl)}$ é a soma das intensidades de todos os picos de difração presentes nos difratogramas de raios-X dos filmes contendo a fase $\beta\text{-BBO}$. O grau de orientação preferencial para o filme fino depositado sobre quartzo amorfo é 0,79 e aumenta para os filmes depositados sobre $\text{Si}(001)$ para 0,89.

O fato dos filmes da composição contendo 4% de TiO_2 depositados sobre substratos de $\text{Si}(001)$ e quartzo amorfo apresentarem uma orientação preferencial na direção (00 l), mostra que a orientação preferencial não é derivada da concordância

entre os parâmetros de rede do filme e do substrato. De acordo com a literatura, os planos atômicos com menor energia interfacial tendem a crescer preferencialmente [62]. A energia interfacial diminui com o aumento na densidade do plano atômico na interface entre o filme e o substrato [62]. Conseqüentemente, o plano cristalográfico com maior densidade atômica tende a crescer preferencialmente. Estes fatos foram observados em filmes de materiais anisotrópicos tais como o óxido de zinco [63] e titanato de bismuto [64]. A estrutura da fase β -BBO é composta de anéis planares $(B_3O_6)^{3-}$ perpendiculares ao eixo polar e conectados aos íons Ba^{2+} [5]. A densidade atômica do plano $(00l)$ é maior que todos os outros planos cristalográficos [32]. Por outro lado, a interação entre os anéis e os íons Ba^{2+} é considerada forte na direção do plano (104) [65]. Portanto, além da família de planos $(00l)$, o plano (104) pode ser também facilmente observado durante o processo de cristalização preferencial. Devido a este arranjo molecular especial, os filmes contendo a fase β -BBO podem ser crescidos com o eixo c em outras direções diferentes da direção normal à superfície do filme. Por exemplo, nas aplicações dos filmes como guias de onda, para se obter as condições de casamento de fase na geração de harmônicos, faz-se necessário a obtenção de filmes com o eixo c paralelo a superfície [5].

A Figura 17 mostra os espectros Raman das amostras na forma de filmes finos depositados sobre silício. Como pode ser observado, comparado aos espectros Raman das amostras na forma de pó, somente uma banda Raman foi observada em todos os filmes para as diferentes quantidades de TiO_2 . Além disso, a posição da linha está deslocada para um valor de frequência superior a das amostras na forma de pó. De acordo com o trabalho de *Ney et al* [57], a linha Raman localizada em aproximadamente 670 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo vibracional ν_{13} da vibração dos átomos de boro e oxigênio fora do plano dos anéis $(B_3O_6)^{3-}$ da fase cristalina β -

BBO. A baixa intensidade das linhas Raman pode estar relacionada à espessura dos filmes finos com 5 camadas (em torno de 335 nm para 4% de TiO_2 , 229 nm para 8% de TiO_2 e 235 nm para 16% de TiO_2) e a existência de uma relativa orientação cristalográfica nas direções (006), (104) e (122). Não foram observadas linhas Raman das outras fases cristalinas observadas nos difratogramas de raios-X (Figura 16).

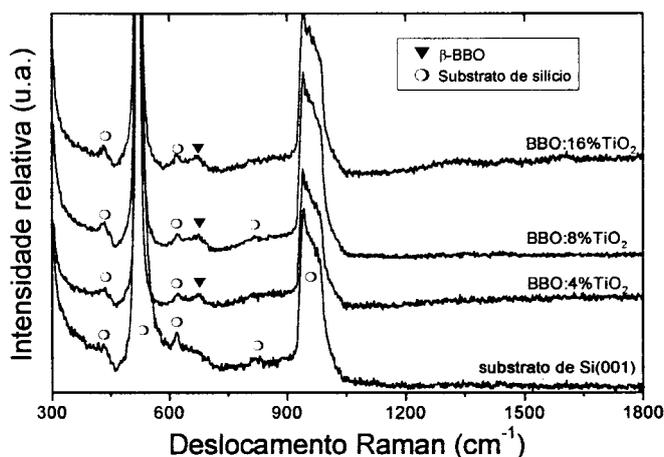


Figura 17 – Espectros Raman dos filmes finos das composições contendo 4%, 8% e 16% de TiO_2 depositados sobre Si(001) cristalizados à 650°C durante 2 horas.

As Figuras 18 e 19 ilustram as imagens obtidas por MFA das superfícies dos filmes finos das composições contendo 4%, 8% e 16% de TiO_2 depositados sobre quartzo amorfo e Si(001) e cristalizados à 650°C por 2 horas. A rugosidade média dos filmes finos e o tamanho médio dos grãos obtidos a partir das imagens de MFA estão listados na Tabela V.

Analisando as imagens de MFA, observa-se que a microestrutura dos filmes finos foi fortemente influenciada pelo tipo de substrato e concentração de TiO_2 . De um modo geral, a deposição sobre o substrato de quartzo amorfo induziu ao aumento

do tamanho dos grãos quando comparado aos filmes depositados sobre substratos de Si(001).

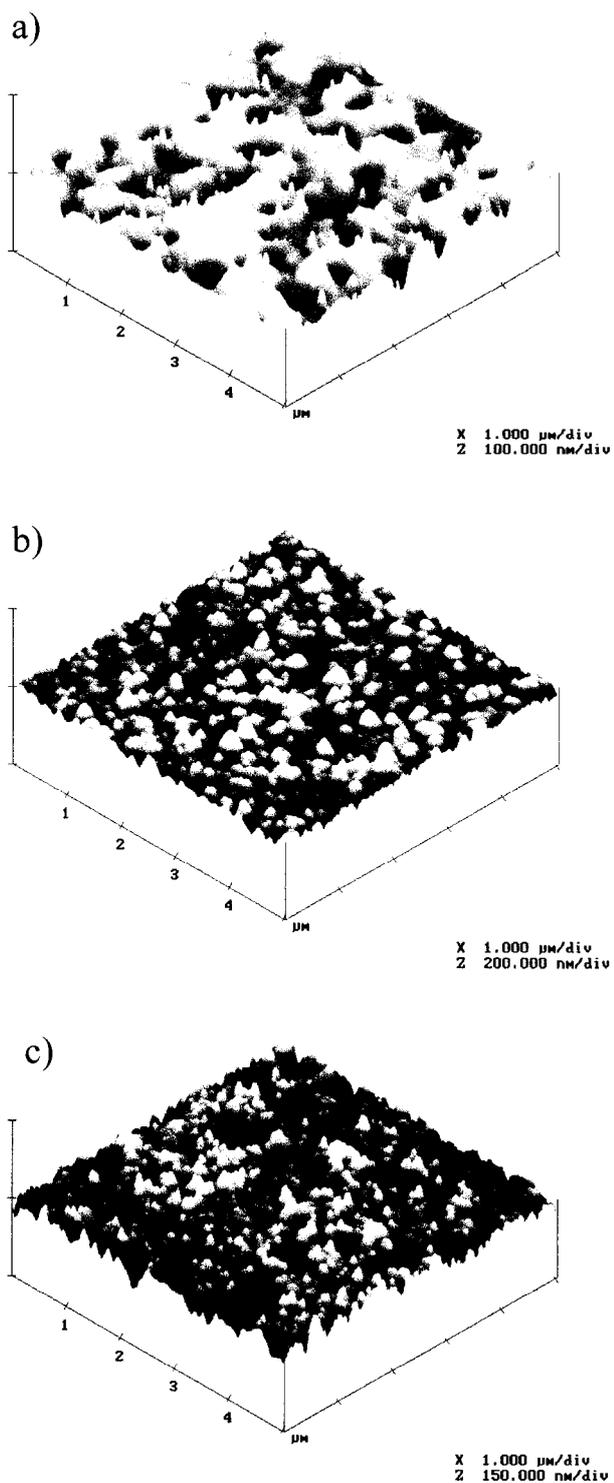


Figura 18 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre quartzo amorfo mostrando o efeito do TiO_2 : a) 4%, b) 8% e c) 16% de TiO_2 .

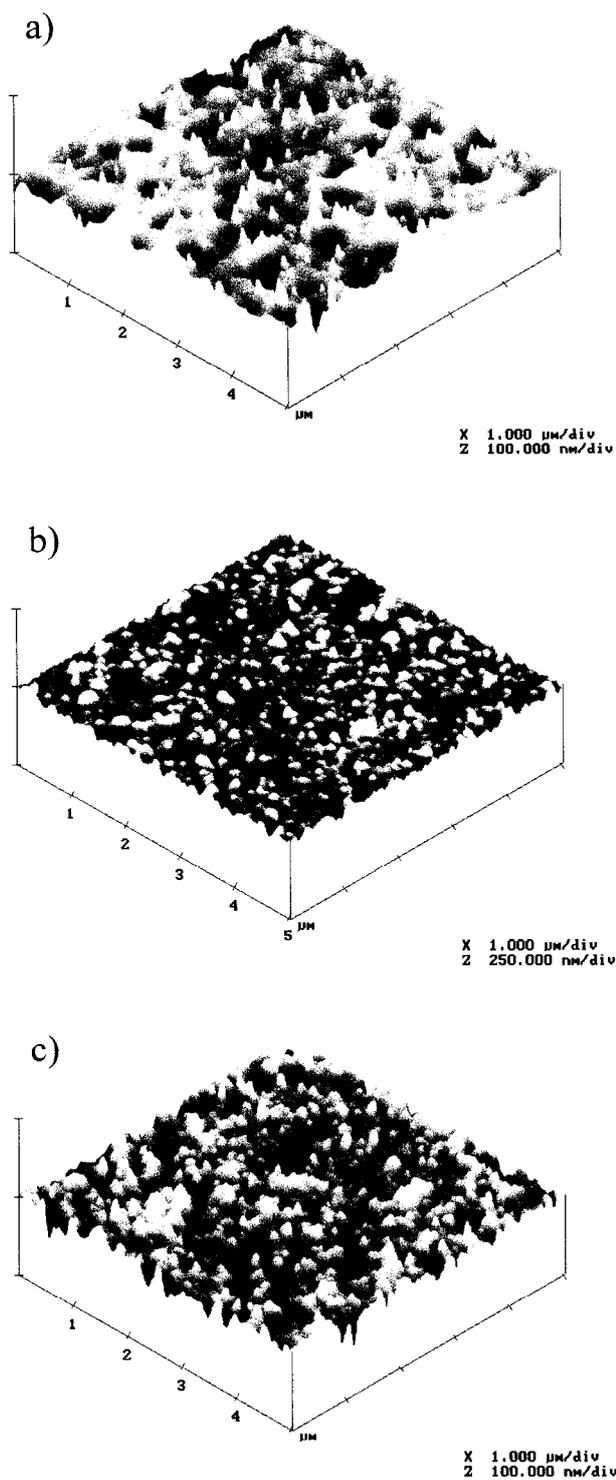


Figura 19 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre silício (001) mostrando o efeito do TiO_2 : a) 4%, b) 8% e c) 16% de TiO_2 .

O aumento da concentração de óxido de titânio causa uma redução no tamanho dos grãos. Como discutido anteriormente, acreditamos que isto ocorre devido à formação de outras fases cristalinas secundárias, independente do tipo de substrato. A rugosidade média varia de 5 nm à 9 nm nos filmes depositados sobre Si(001) e de 9 nm à 11 nm nos filmes depositados sobre quartzo amorfo.

Tabela V – Tamanho médio dos grãos e rugosidade média dos filmes finos do sistema BaO-B₂O₃-TiO₂ com 4%, 8% e 16% de TiO₂ depositados sobre quartzo amorfo e Si(001).

<i>Concentração de TiO₂ (%)</i>	<i>Tamanho médio de grãos (nm)</i>		<i>Rugosidade média (nm)</i>	
	<i>Quartzo amorfo</i>	<i>Si(001)</i>	<i>Quartzo amorfo</i>	<i>Si(001)</i>
4	135 ± 6	100 ± 7	11	5
8	93 ± 5	92 ± 5	9	8
16	82 ± 5	83 ± 5	9	9

3.2.1.2 – Propriedades ópticas

Nas medidas de transmitância, a intensidade detectada corresponde à intensidade do feixe que passou através do filme depositado sobre o substrato tendo como referência o ar. A incidência do feixe foi perpendicular à superfície da amostra. A Figura 20 mostra os espectros de transmitância para filmes com 5 camadas das três composições descritas anteriormente e cristalizadas à 650°C/2h.

O valor da transmitância utilizado como referência é uma medida direta utilizando o comprimento de onda do laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm). Outras propriedades ópticas como a energia do “gap” óptico e o comprimento de onda de corte foram obtidas indiretamente.

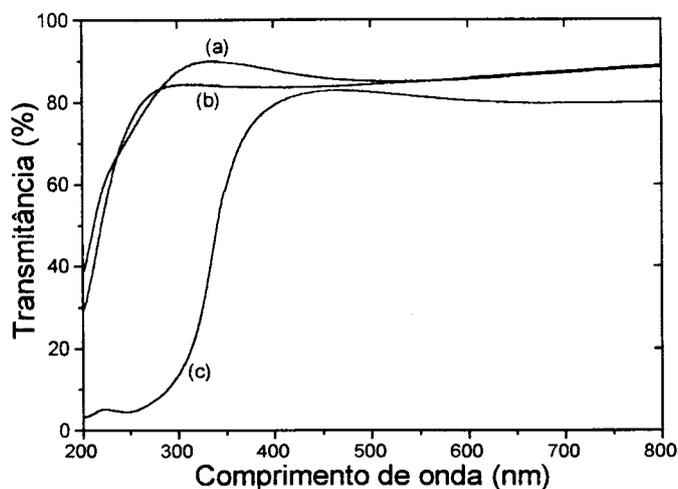


Figura 20 – Espectros de transmitância nas regiões do visível e ultravioleta dos filmes finos depositados sobre substratos de quartzo amorfo. Composições contendo (a) 4%, (b) 8% e (c) 16% de TiO_2 .

As transmitâncias dos filmes em 632,8 nm estão entre 80% e 87%. O aumento da quantidade de TiO_2 leva a uma pequena redução na transmitância. Por outro lado, o comprimento de onda de corte aumenta de 244 nm para 368 nm e a energia do “gap” óptico diminui de 5,57 eV para 3,85 eV (Figura 21).

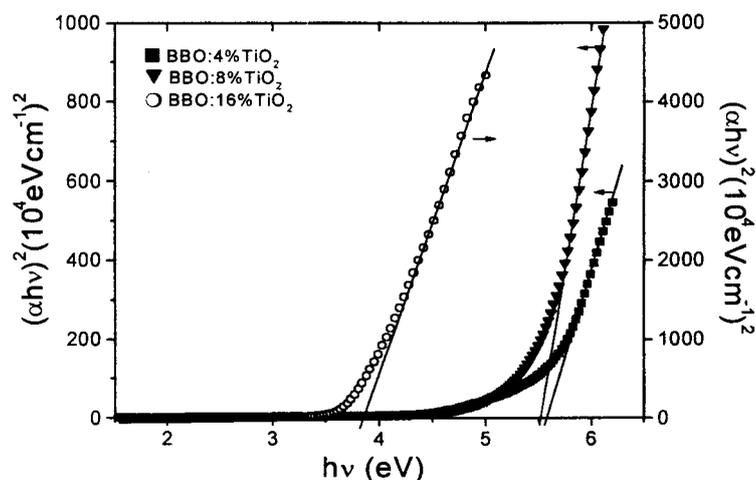


Figura 21 – Coeficiente de absorção óptica dos filmes finos depositados sobre quartzo amorfo com diferentes concentrações de TiO_2 .

Provavelmente, a formação de outras fases cristalinas à medida que a concentração de óxido de titânio aumenta seja a principal causadora das diferenças encontradas nas propriedades ópticas. Efeito similar foi observado por *Terashima et al* [37] no estudo da estrutura e propriedades ópticas de vidros do sistema BaO-B₂O₃-TiO₂.

A Tabela VI lista o comprimento de onda de corte na região do UV-Vis, a transmitância em 632,8 nm e a energia do “gap” óptico dos filmes finos depositados sobre quartzo amorfo.

Tabela VI – Energia do “gap” óptico, comprimento de onda de corte e transmitância em função da quantidade de óxido de titânio nos filmes depositados sobre quartzo amorfo.

<i>TiO₂</i> (%)	<i>Energia do “gap” óptico (eV)</i>	<i>Comprimento de onda de corte (nm)</i>	<i>Transmitância à 632,8 nm (%)</i>
4	5,57	244	87
8	5,52	251	87
16	3,85	368	80

Observou-se que a energia do “gap” óptico dos filmes finos decresce de 5,57 eV para 3,85 eV ao adicionar o TiO₂. O aumento da concentração de TiO₂ reduz a energia do “gap” óptico aumentando portanto o caráter condutor dos filmes, devido a cristalização majoritária da fase BaTiO₃ no filme contendo 16% de TiO₂. A fase BaTiO₃ na forma de filmes finos possui energia do “gap” óptico entre 3,53 eV e 3,68 eV e comprimento de onda de corte no intervalo de 330 nm à 350 nm [66]. As diferenças nas transmitâncias em 632,8 nm podem estar relacionadas à rugosidade dos filmes, a absorção da luz pelas outras fases cristalinas observadas e a diferenças

nas espessuras dos filmes finos. As propriedades ópticas do filme fino da composição contendo 4% de TiO_2 obtido pelo método dos precursores poliméricos não diferem muito das propriedades ópticas do cristal de β -BBO puro: a fase β -BBO na forma de um monocristal possui comprimento de onda de corte de 190 nm, transmitância em torno de 80% e energia do “gap” óptico de 6,2 eV [34].

Resumindo, o método dos precursores poliméricos proporcionou a obtenção da fase cristalina β -BBO à 650°C com alto grau de orientação preferencial com relação ao eixo c (plano (006)) em filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 depositados sobre silício monocristalino e quartzo amorfo. A adição de TiO_2 ao sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ induziu a mudanças nas propriedades ópticas e microestruturais dos filmes.

3.2.2 – Efeitos da temperatura de cristalização e do tipo substrato nos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2

Com base nos resultados apresentados anteriormente, realizou-se um estudo mais detalhado da composição contendo 4% de TiO_2 no que concerne a obtenção da fase cristalina β -BBO. O estudo consiste em verificar os efeitos da temperatura de cristalização variando de 550°C à 750°C por 2 horas e o tipo de substrato (quartzo amorfo, quartzo(001) e safira(0001)).

Foram obtidos filmes finos com 5 camadas, cada camada foi cristalizada (à 550°C, 650°C ou 750°C por 2 horas) antes da deposição da próxima camada.

Primeiramente, apresentaremos os resultados e discussões sobre as propriedades estruturais e microestruturais bem como a morfologia da superfície e em seguida os resultados das propriedades ópticas.

3.2.2.1 – Propriedades estruturais e microestruturais

As Figuras 22 a 24 mostram os difratogramas de raios-X (configuração θ - 2θ) dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 cristalizados à 550°C, 650°C ou 750°C por duas horas e depositados sobre quartzo amorfo, quartzo e safira monocristalinos. O modo de deposição e as rampas de aquecimento destes filmes foram os mesmos utilizados para os filmes apresentados no item anterior (3.2.1) de modo a fazer uma comparação entre ambos. Os valores do tamanho de cristalito e do grau de orientação preferencial da fase β -BBO dos filmes finos estão listados na Tabela VII.

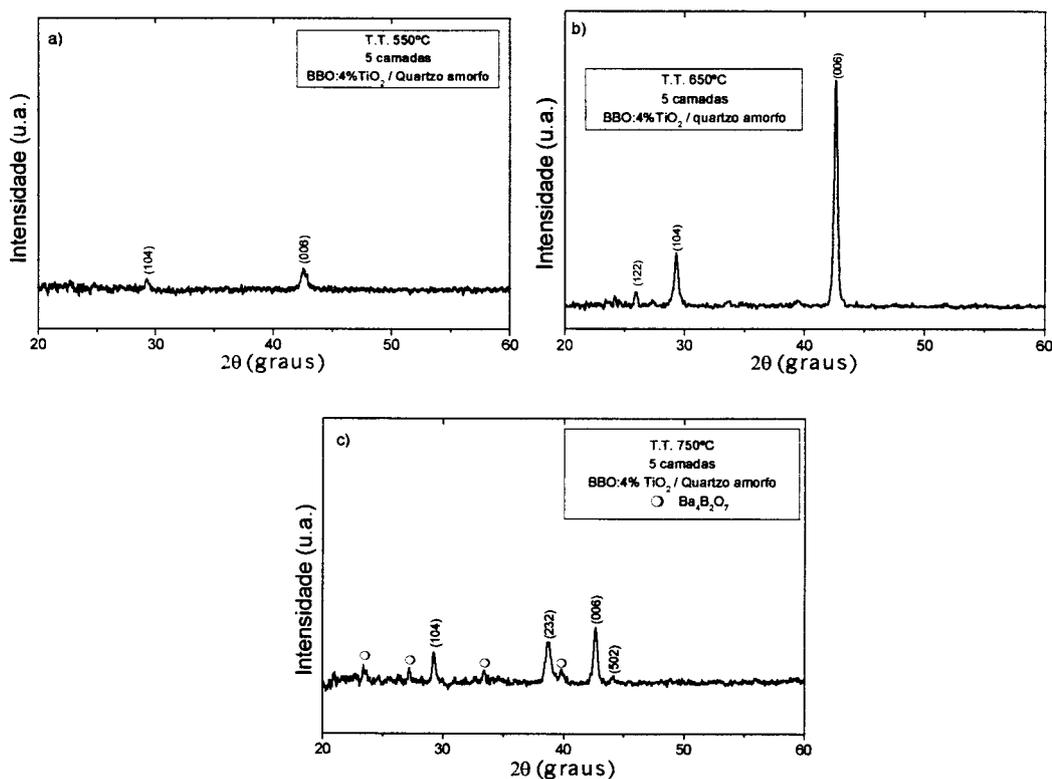


Figura 22 – Difratogramas de raios-X dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 depositados sobre quartzo amorfo e cristalizados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.

Analisando os difratogramas de raios-X dos filmes depositados sobre quartzo amorfo (Figura 22), observou-se que à 550°C os filmes apresentam um certo grau de cristalinidade, onde os dois picos de difração de baixa intensidade foram indexados como sendo dos planos (104) e (006) da fase cristalina β -BBO. O tamanho de cristalito foi calculado como sendo em torno de 12 nm e grau de orientação preferencial na direção do plano (006) de 0,65. O aumento da temperatura de cristalização para 650°C levou a um aumento do grau de orientação preferencial do plano (006) para 0,79 (sendo considerável a intensidade dos picos de difração do filme obtido à 650°C com relação ao obtido à 550°C) e um aumento do tamanho de cristalito para 28 nm. Observou-se também à 650°C o aparecimento de mais um pico de difração referente ao plano (122) da fase β -BBO. A cristalização à 750°C promoveu a formação de outra fase cristalina secundária rica em bário, a fase $Ba_4B_2O_7$. Provavelmente, o aparecimento desta fase rica em bário tenha ocorrido devido à perda do boro nesta temperatura.

Considerando somente os picos de difração da fase cristalina β -BBO observados no espectro da Figura 22, calculou-se o tamanho de cristalito e o grau de orientação preferencial. Observou-se que à formação da fase cristalina $Ba_4B_2O_7$ causa uma certa desordem no sistema de forma que ocorre uma redução no tamanho do cristalito para 22 nm e do grau de orientação preferencial do plano (006) para 0,41.

Ao fazer a mesma análise para os filmes depositados sobre quartzo monocristalino (Figura 23), observou-se um comportamento similar aos dos filmes depositados sobre quartzo amorfo. À 550°C os cristalitos são da ordem de 5 nm e grau de orientação preferencial do plano (006) de 0,54. Quando o filme foi

cristalizado à 650°C o grau de orientação preferencial do plano (006) aumenta para 0,76 e o tamanho de cristalito aumenta para 19 nm. À 750°C ocorre a cristalização das fases cristalinas $Ba_4B_2O_7$ e $BaTiO_3$ além da fase β -BBO. Nesta temperatura de cristalização, o tamanho de cristalito obtido foi de 22 nm e o grau de orientação preferencial diminuiu para 0,46.

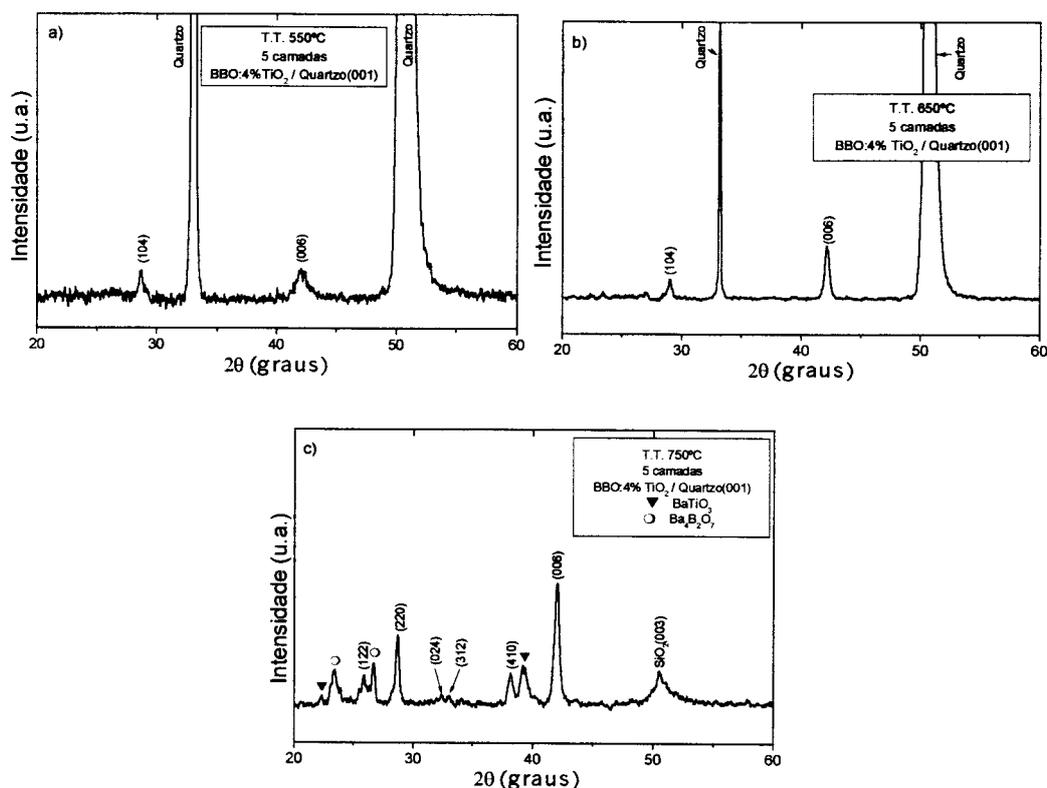


Figura 23 – Difratomogramas de raios-X dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 depositados sobre quartzo(001) e cristalizados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.

Quando o filme foi depositado sobre um substrato de safira (0001) (Figura 24), observou-se que à 550°C além do pico de difração do plano (104), o aparecimento de um pico de difração identificado como sendo do plano (202). Neste caso, não foi possível observar a presença do pico de difração do plano (006) pela intensa difração do plano (006) do substrato de safira sobrepor a possível existência

do pico de difração do plano (006) da fase β -BBO. O tamanho de cristalito calculado para a amostra nesta temperatura foi de 11 nm.

Quando o filme foi cristalizado à 650°C, observou-se uma diminuição no grau de orientação preferencial do plano (006) (0,59) quando comparado ao valor obtido para os filmes depositados sobre silício (001) e quartzo amorfo. Observou-se nesta temperatura (650°C) a presença da fase cristalina $Ba_4B_2O_7$.

O tratamento térmico à 750°C leva a uma diminuição na orientação preferencial na direção do plano (006) e uma orientação preferencial na direção do plano (220) com um grau de orientação de 0,84. Provavelmente este efeito esteja relacionado à formação das fases cristalinas $Ba_4B_2O_7$ e $BaTiO_3$.

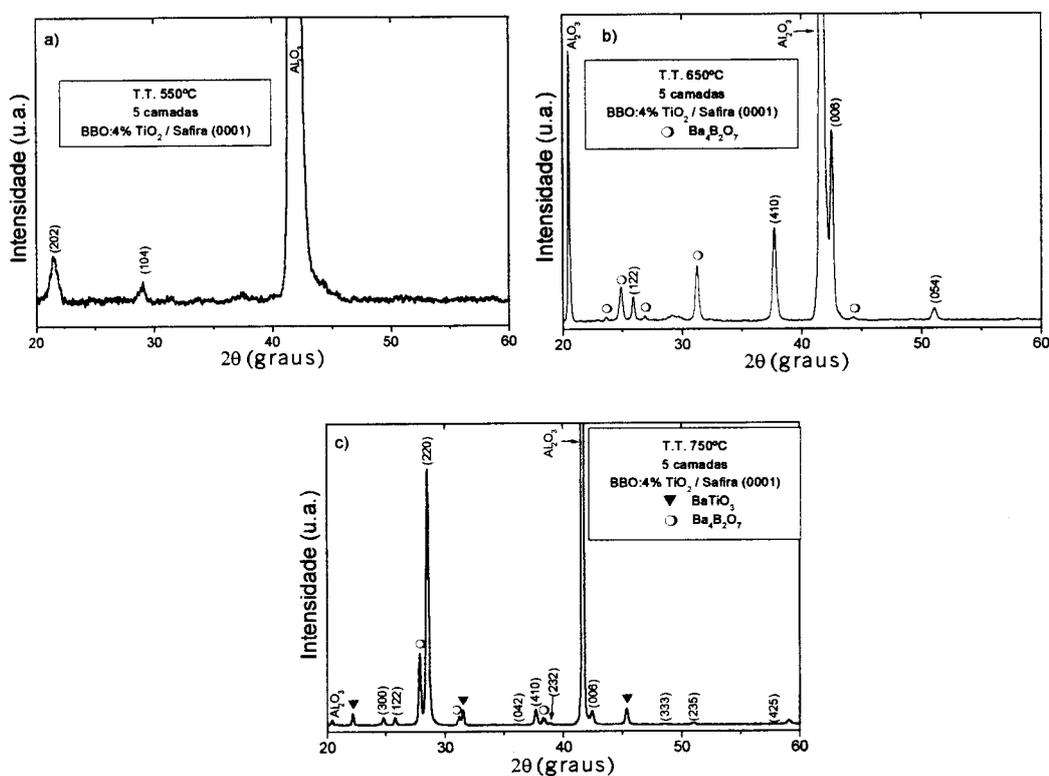


Figura 24 – Difrátogramas de raios-X dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 , depositados sobre safira(0001) e cristalizados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.

Tabela VII – Grau de orientação preferencial e tamanho de cristalito da fase β -BBO em comparação com a temperatura de cristalização e tipo de substrato.

<i>Substrato</i>	<i>Temperatura de tratamento térmico (°C)</i>	<i>Tamanho de cristalito (nm)</i>	<i>Grau de orientação preferencial do plano (006)</i>	<i>Grau de orientação preferencial do plano (220)</i>
Quartzo amorfo	550	12	0,65	-
	650	28	0,79	-
	750	22	0,41	-
Quartzo (001)	550	5	0,54	-
	650	19	0,75	-
	750	22	0,46	-
Safira (0001)	550	11	-	-
	650	26	0,59	-
	750	36	0,04	0,84

Os resultados dos tratamentos térmicos à 550°C e 650°C reforçam a hipótese sugerida na literatura [25-27,32] de que o crescimento de filmes finos de β -BBO com alto grau de orientação não depende da concordância entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, mas sim da energia de interface entre o filme fino e o substrato.

De acordo com a literatura [5,67], a fase β -BBO possui uma estrutura consistindo de camadas de Ba^{2+} e anéis aniônicos $(B_3O_6)^{3-}$ normais ao eixo c . Baseado nos difratogramas de raios-X para os vários filmes crescidos sobre diferentes tipos de substratos, acreditamos que a temperatura de tratamento térmico (650°C) seja suficiente para que os anéis $(B_3O_6)^{3-}$ sejam capazes de se ajustar e encontrar-se paralelos com a superfície do substrato. Quando a amostra foi tratada termicamente a baixa temperatura (550°C), os anéis de $(B_3O_6)^{3-}$ formam um alinhamento randômico e uma estrutura com multi-domínios. Com o aumento de temperatura (650°C), ocorre um alinhamento dos anéis com relação ao eixo c na direção perpendicular a superfície do substrato. Esta suposição é suportada pelos

resultados apresentados nas Figuras 22(a) e (b). Quando o filme é tratado a 550°C, ainda com a presença de compostos orgânicos nos filmes, os anéis $(B_3O_6)^{3-}$ formados possuem mobilidade para começar a se alinharem sobre o substrato. O tratamento térmico em uma temperatura superior (650°C) faz com que os anéis $(B_3O_6)^{3-}$ ganhem mobilidade molecular suficiente para que a maioria possa se alinhar sobre o substrato. Estas suposições estão de acordo com o trabalho publicado por *Liao et al* [26]. Entretanto, com o aumento da temperatura (750°C), a formação de outras fases cristalinas como $Ba_4B_2O_7$ e $BaTiO_3$ dificulta o processo de alinhamento dos anéis.

A Figura 25 ilustra os espectros Raman dos filmes finos depositados sobre quartzo e safira monocristalinos e tratados à 550°C, 650°C e 750°C.

Os espectros Raman dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 tratados à 550°C apresentam duas bandas muito largas centradas à 1342 cm^{-1} e à 1593 cm^{-1} no filme depositado sobre quartzo(001) e uma centrada à 1600 cm^{-1} no filme sobre safira. Essas bandas são as mesmas observadas nos espectros dos pós calcinados à $330^\circ\text{C}/5\text{h}$ (Figura 13(a)) e atribuídas como sendo devido à luminescência dos compostos orgânicos residuais ainda presentes nos filmes. Apesar dos difratogramas de raios-X indicarem a formação de núcleos cristalinos da fase β -BBO e estes núcleos possuírem direções preferenciais de cristalização sobre os substratos, não se observou a presença de frequências Raman da fase cristalina β -BBO.

No filme depositado sobre substrato de quartzo (001), o aumento da temperatura para 650°C leva o aparecimento de algumas linhas Raman da fase β -BBO pouco intensas a 858 cm^{-1} (modo vibracional ν_2), 1610 cm^{-1} e a 1621 cm^{-1} (modo vibracional ν_1). Não foi observada mudanças significativas nas linhas Raman do filme depositado sobre quartzo (001) e tratado termicamente a 750°C.

No filme depositado sobre safira tratado à 650°C, observou-se a presença de linhas Raman da fase β -BBO a 380 cm^{-1} e a 386 cm^{-1} , do modo vibracional ν_{12} e linhas do modo vibracional ν_1 a 1648 cm^{-1} e a 1680 cm^{-1} . Observa-se também uma banda Raman à 1784 cm^{-1} provavelmente devido a algum dos modos vibracionais da fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$.

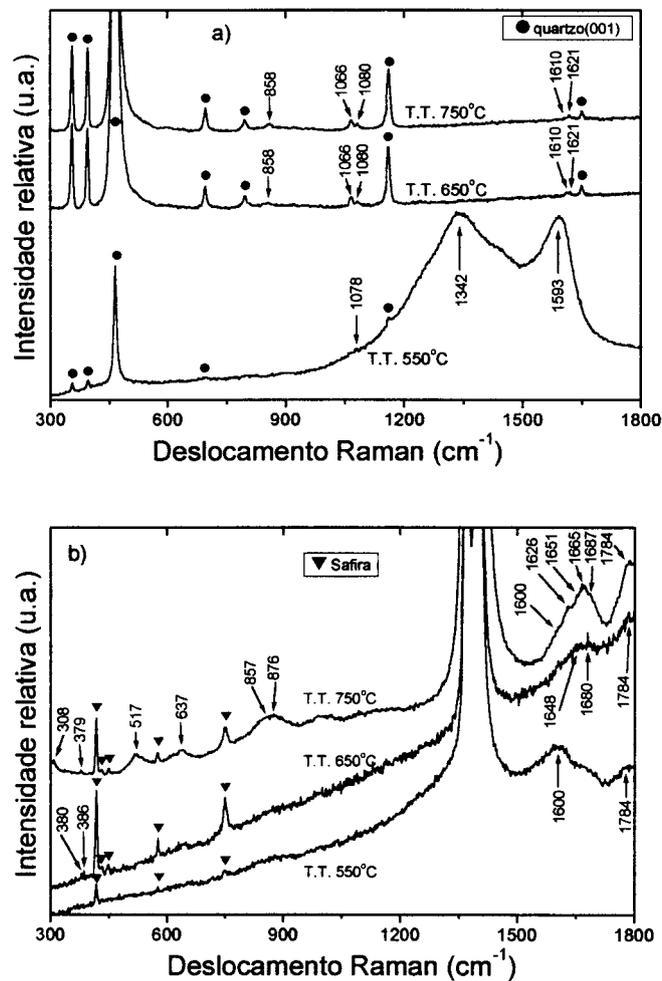


Figura 25 – Espectros Raman dos filme finos depositados sobre: a) quartzo (001) e b) safira (0001).

Após o tratamento à 750°C, observou-se no espectro Raman do filme depositado sobre safira a presença de várias linhas Raman (Figura 25b). Da fase β -BBO observa-se a presença das linhas a 379 cm^{-1} (ν_{12}), 517 cm^{-1} (ν_{11}), a 857 cm^{-1} e a

876 cm^{-1} (ν_2) e do modo ν_1 em 1600 cm^{-1} , 1626 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} e 1687 cm^{-1} . A linha centrada em 1784 cm^{-1} provavelmente pertence a fase $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$. De acordo com *Lee et al* [58], a linha observada a 308 cm^{-1} pertence a fase cristalina BaTiO_3 tetragonal. A observação de poucas linhas Raman e o deslocamento para frequências maiores das linhas Raman da fase β -BBO pode ter ocorrido devido à orientação preferencial dos filmes com relação ao substrato e a existência de outras fases cristalinas. A baixa intensidade das linhas Raman está associada à espessura dos filmes (entre 221 nm e 335 nm).

As Figuras 26 a 28 mostram as imagens da microestrutura da superfície dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 depositados sobre vários tipos de substratos e em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os valores do tamanho médio dos grãos e da rugosidade média dos filmes são listados na Tabela VIII.

A microestrutura dos filmes finos também foi influenciada pela temperatura de tratamento térmico e pelo tipo de substrato. De um modo geral, o tamanho médio dos grãos decresce ao aumentar a temperatura de síntese de 550°C para 650°C.

Examinando a morfologia da superfície dos filmes obtidos à 550°C, nota-se que o tamanho médio dos grãos varia de 257 nm à 279 nm e a rugosidade média de 6 nm à 8 nm. O aumento da temperatura para 650°C reduz o tamanho médio dos grãos dos filmes sobre os diferentes substratos para valores entre 164 nm e 93 nm com rugosidade variando de 6 nm à 12 nm. Com o aumento da temperatura para 750°C, o tamanho médio dos grãos varia entre 168 nm e 85 nm e a rugosidade média entre 5 nm e 14 nm. No caso do filme depositado sobre o substrato de quartzo (001), o tamanho de grãos a 650°C é superior aos outros dois substratos.

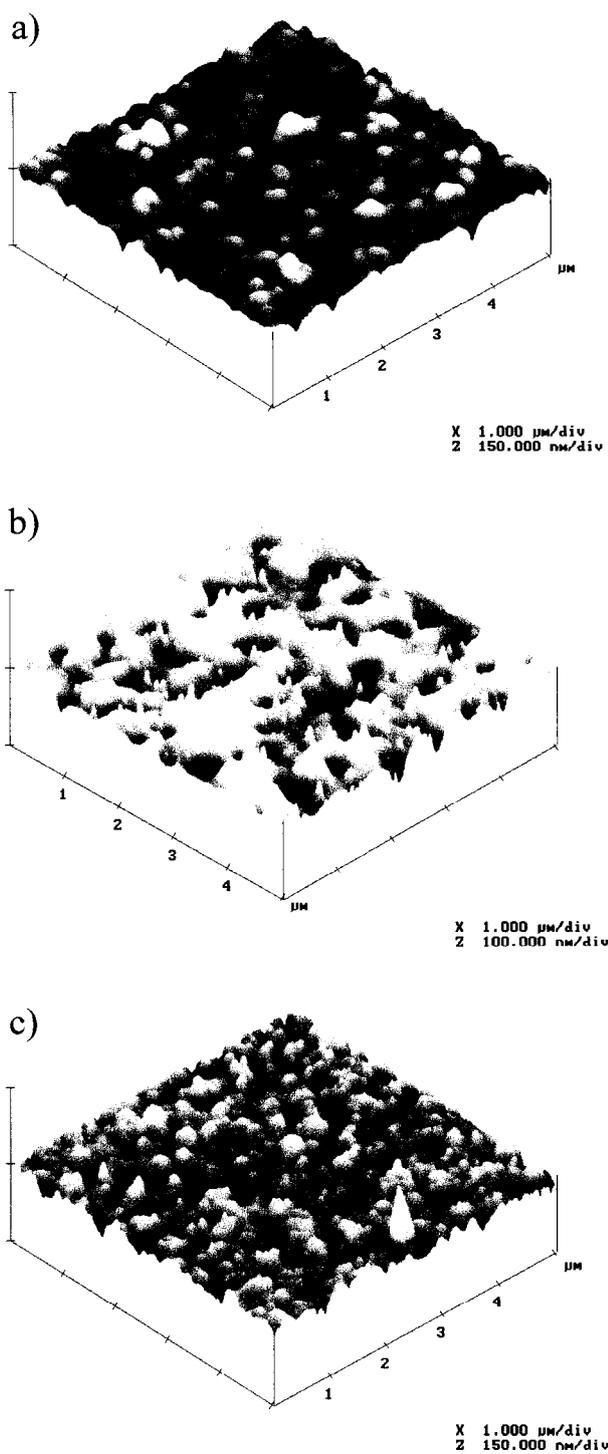


Figura 26 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre quartzo amorfo tratados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.

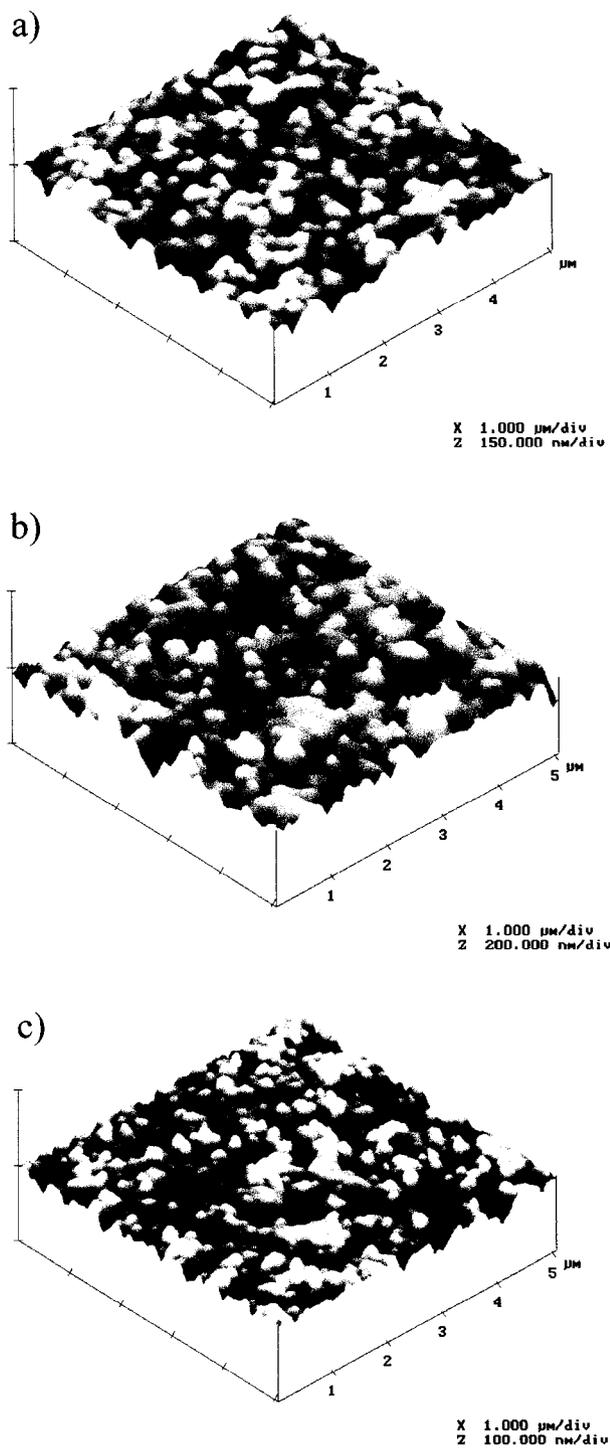


Figura 27 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre quartzo(001) tratados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.

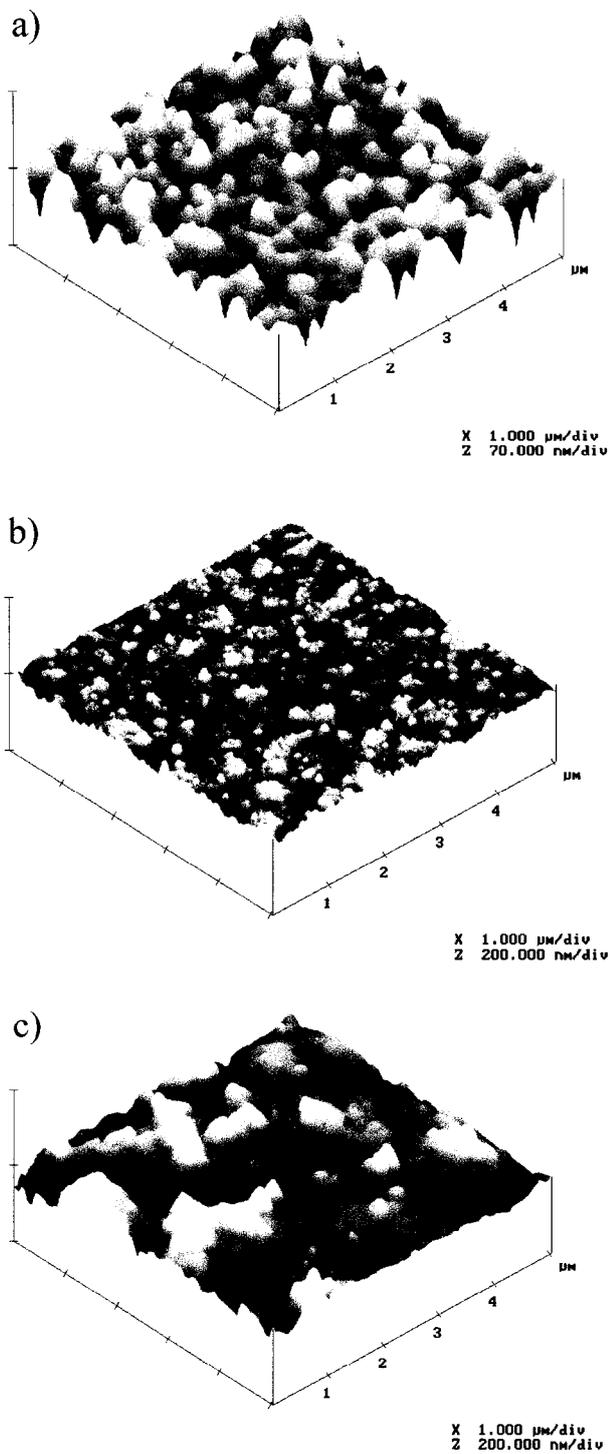


Figura 28 – Imagens obtidas por MFA dos filmes finos depositados sobre safira(0001) tratados à: a) 550°C, b) 650°C e c) 750°C durante 2 horas.

Tabela VIII – Tamanho médio dos grãos e rugosidade média da superfície dos filmes finos em função da temperatura de tratamento térmico e do tipo de substrato.

<i>Substrato</i>	<i>Temperatura de tratamento térmico (°C)</i>	<i>Tamanho médio dos grãos (nm)</i>	<i>Rugosidade média (nm)</i>
Quartzo amorfo	550	279 ± 18	7
	650	135 ± 6	11
	750	103 ± 8	9
Quartzo (001)	550	275 ± 13	8
	650	164 ± 9	12
	750	168 ± 8	5
Safira (0001)	550	257 ± 16	6
	650	93 ± 15	6
	750	85 ± 12	14

3.2.2.2 – Propriedades ópticas

A Figura 29 mostra os espectros de transmissão na região do UV-Vis dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO₂ depositados sobre quartzo amorfo, quartzo (001) e safira (0001) tratados a diferentes temperaturas (550°C, 650°C ou 750°C) durante duas horas.

As curvas de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ dos filmes finos da composição contendo 4% de TiO₂ depositados sobre diferentes tipos de substratos e tratados à diferentes temperaturas são apresentadas na Figura 30. Utilizou-se o mesmo procedimento empregado no item 3.2.1.2 para a obtenção dos valores das propriedades ópticas como a energia do “gap” óptico, o comprimento de onda de corte e a transmitância em 632,8 nm. Os valores destas propriedades ópticas estão listados na Tabela IX em comparação com a temperatura de tratamento térmico e tipo de substrato.

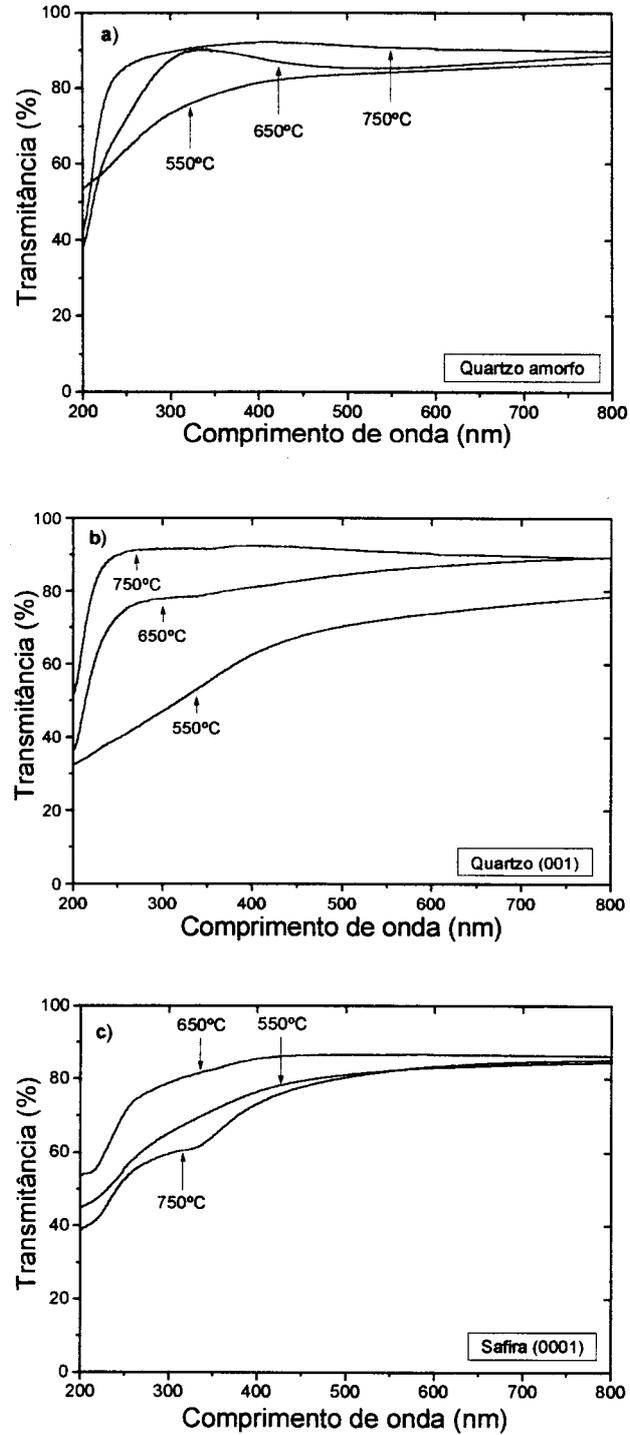


Figura 29 – Espectros de transmitância nas regiões do visível e ultravioleta dos filmes finos depositados sobre substratos de: a) quartzo amorfo, b) quartzo (001) e c) safira (0001).

À 550°C observa-se uma menor energia do “gap” óptico com valores entre 4,3 eV e 4,4 eV, transmitância entre 75% e 85% e comprimento de onda de corte próximo à região do visível em torno de 350 nm. Elevando a temperatura de síntese para 650°C, observa-se uma elevação da energia do “gap” óptico para valores entre 4,8 eV e 5,6 eV, um aumento da porcentagem de transmitância para valores próximos de 87% e valores do comprimento de onda de corte entre 237 nm e 282 nm. À cristalização à 750°C favoreceu a obtenção de filmes finos mais transparentes (em torno de 90%) numa faixa maior de comprimentos de onda (no caso do substrato de quartzo (001) se estendeu até 229 nm). Nesta temperatura (750°C), observa-se também um leve aumento da energia do “gap” óptico com relação ao tratamento à 650°C. Os valores obtidos dos filmes depositados sobre quartzo (001) e quartzo amorfo, estão próximos ao valor tabelado de 6,2 eV da fase β -BBO na forma de um monocristal.

Provavelmente, o aumento da energia do “gap” óptico está relacionada ao aumento no grau de cristalinidade dos filmes e a completa eliminação dos compostos orgânicos à 650°C. A presença de cristalitos muito pequenos da ordem de 5 nm à 12 nm também podem se comportar como uma fase amorfa e assim contribuir com o espectro de absorção [64]. Absorvendo mais na região do visível e à medida que o tamanho do cristalito aumenta, o comportamento do espectro de transmissão torna-se mais semelhante ao espectro do material cristalino, aumentando portanto a energia do “gap” óptico.

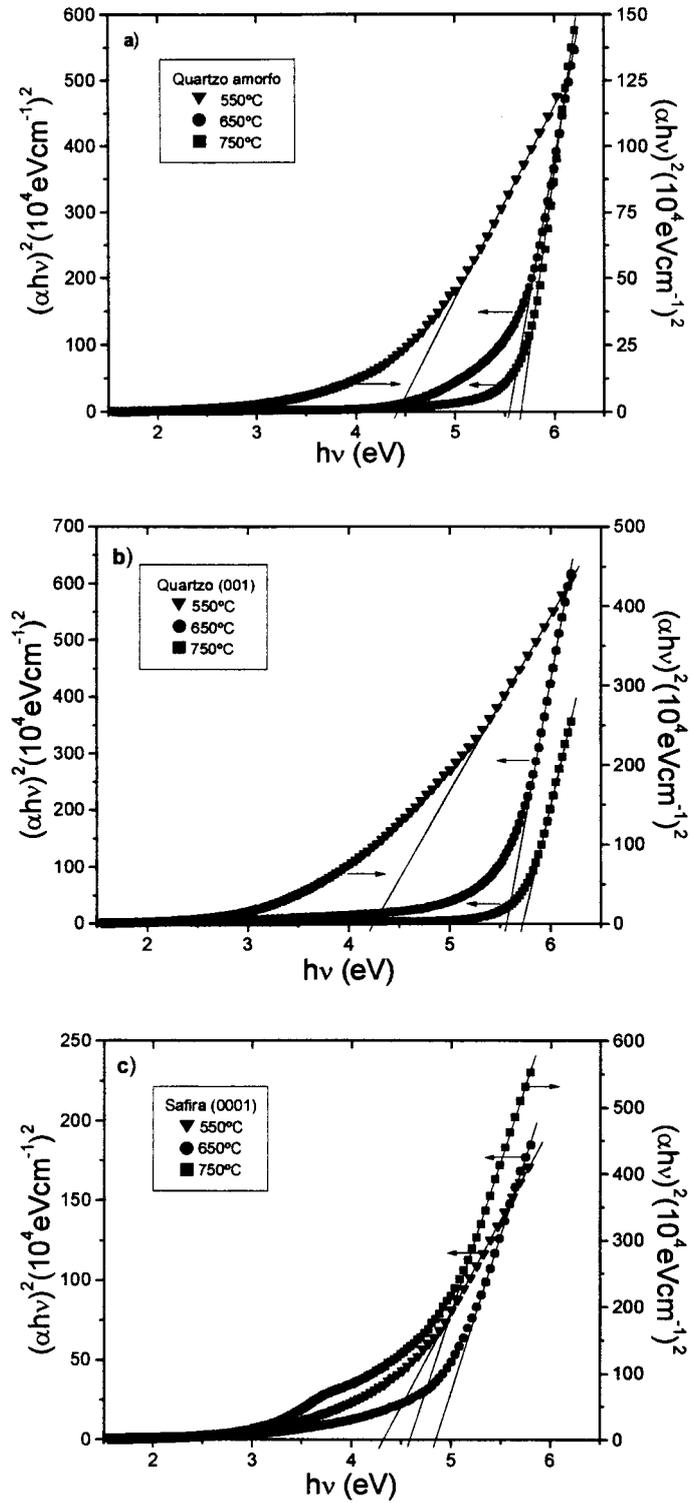


Figura 30 – Coeficiente de absorção óptica dos filmes finos depositados sobre: a) quartzo amorfo, b) quartzo (001) e c) safira (0001).

No caso do filme depositado sobre safira, o valor da energia do “gap” encontrado foi de 4,6 eV. Este valor é relativamente baixo quando comparado aos valores dos filmes da mesma composição e mesma temperatura de tratamento térmico. Provavelmente, esta diferença seja devido à presença da fase $Ba_4B_2O_7$ que absorve mais que a fase β -BBO na região do ultravioleta. A cristalização da fase $Ba_4B_2O_7$ foi observada em uma temperatura menor que a dos filmes depositados sobre outros tipos de substrato podendo então esta fase estar em maior quantidade neste filme. Pela análise do espectro de transmissão do filme depositado sobre safira, constata-se que o filme cristalizado à 750°C possui uma porcentagem de transmitância menor que a dos filmes tratados à 550°C e 650°C. Essa redução também está associada à absorção de luz nos contornos de grãos e a alta rugosidade deste filme, reduzindo assim a intensidade da transmitância.

Tabela IX – Valores da energia do “gap” óptico, comprimento de onda de corte, transmitância dos filmes finos e sua comparação com a temperatura de tratamento térmico e tipo de substrato.

<i>Substrato</i>	<i>Temperatura de tratamento térmico (°C)</i>	<i>Energia do “gap” óptico (eV)</i>	<i>Comprimento de onda de corte (nm)</i>	<i>Transmitância em 632,8 nm (%)</i>
Quartzo amorfo	550	4,4	336	85
	650	5,5	244	86
	750	5,7	232	90
Quartzo (001)	550	4,3	450	75
	650	5,6	237	87
	750	5,7	229	90
Safira (0001)	550	4,3	357	83
	650	4,8	282	87
	750	4,6	336	84

Em resumo, as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos filmes de β -BBO da composição contendo 4% de TiO_2 obtidos por solução química podem ser controladas pela substituição do tipo de substrato utilizado para a deposição e pela escolha da temperatura de cristalização adequada. Os melhores resultados obtidos neste item em relação a obtenção da fase β -BBO foram à 650°C utilizando os substratos de quartzo monocristalino e quartzo amorfo.

3.2.3 – Efeitos da taxa de aquecimento nas propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos filmes finos da composição contendo 4% TiO_2

Com o objetivo de verificar a influência da taxa de aquecimento sobre as propriedades ópticas, microestruturais e estruturais do filme da composição contendo 4% de TiO_2 , um filme contendo 5 camadas depositado sobre quartzo amorfo foi cristalizado em atmosfera de O_2 à 650°C durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Todos os tratamentos térmicos anteriormente realizados foram feitos com uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

A Figura 31 mostra o difratograma de raios-X do filme onde uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ foi utilizada. O filme fino cristalizou em uma única fase (β -BBO) sendo possível observar picos de difração relativos aos planos (122), (220), (104) e (006), com baixo grau de orientação preferencial em relação ao plano (006) da fase β -BBO. O valor de α_p deste filme foi baixo quando comparado ao filme cristalizado à $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Assim, podemos verificar que o filme tratado com uma taxa de aquecimento mais lenta, promove um aumento no grau de orientação preferencial concordando com a suposição de que os anéis

$(B_3O_6)^{3-}$ necessitam de energia e tempo para que possam se alinhar na superfície do substrato.

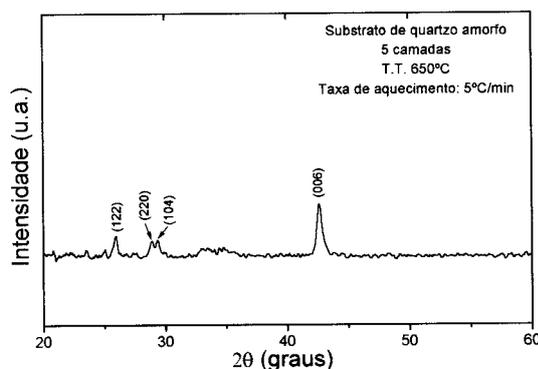


Figura 31 – Difratoograma de raios-X do filme com 5 camadas da composição contendo 4% de TiO_2 cristalizado à 650°C/2h e taxa de aquecimento de 5°C/min.

A imagem de MFA (Figura 32) mostra que o tamanho dos grãos estão em torno de 158 nm e rugosidade por volta de 7 nm. A taxa de aquecimento mais rápida (5°C/min) promoveu um aumento do tamanho dos grãos com relação ao tamanho dos grãos obtidos pelo aquecimento lento (1°C/min).

A porcentagem de transmitância deste filme (89%) é aproximadamente igual quando comparada à do filme cristalizado pelo aquecimento lento (86%).

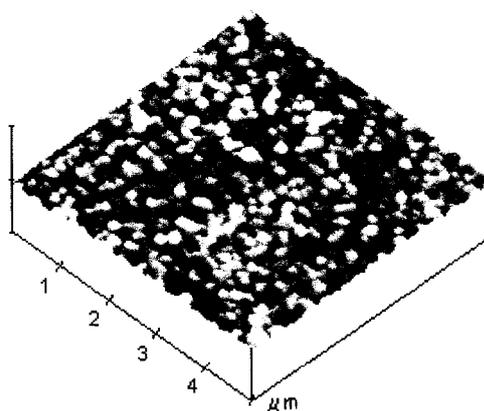


Figura 32 – Imagem obtida por MFA do filme com 5 camadas da composição contendo 4% de TiO_2 cristalizado à 650°C/2h e taxa de aquecimento de 5°C/min.

O espectro de transmitância na região do UV-Vis ilustrado na Figura 33, mostra que o sistema filme/substrato (quartzo amorfo) é transparente (89% em 632,8 nm) em toda região do visível, com comprimento de onda de corte a aproximadamente 236 nm e energia do “gap” óptico de 5,6 eV (Figura 33).

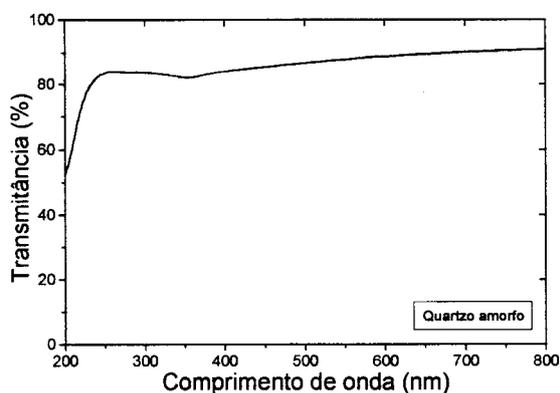


Figura 33 – Espectro de transmitância na região do UV-Vis do filme com 5 camadas da composição contendo 4% de TiO_2 cristalizado à $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ e taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

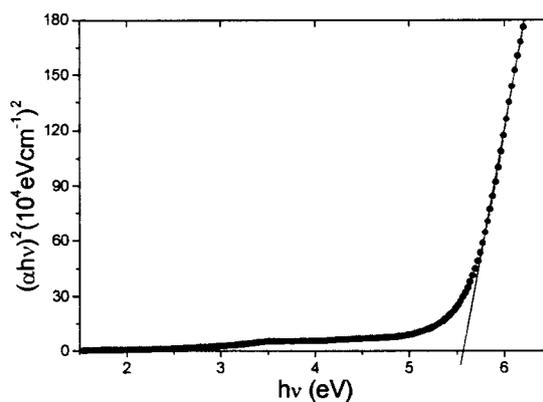


Figura 34 – Coeficiente de absorção óptica do filme com 5 camadas da composição contendo 4% de TiO_2 cristalizado à $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ e taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os resultados apresentados anteriormente mostram o quanto é significativo à taxa de aquecimento sobre as propriedades estruturais e microestruturais do filme. Entretanto, as propriedades ópticas não foram significativamente afetadas.

3.3 – Caracterização dos filmes da composição contendo 4% de TiO₂ obtidos pelo método de evaporação por feixe de elétrons

Na deposição por evaporação por feixe de elétrons, utilizou-se como fonte de evaporação uma amostra na forma de pastilha do pó contendo a fase β -BBO obtida pelo método dos precursores poliméricos da composição contendo 4% de TiO₂. Foram utilizados três tipos de substratos na deposição: quartzo (001), MgO (100) e safira (0001) monocristalinos. Os substratos foram mantidos aquecidos durante a deposição à 300°C ou à 650°C durante todo o processo de deposição. Após o término da deposição, os filmes/substratos foram mantidos aquecidos dentro da câmara de deposição por aproximadamente 30 minutos.

Apresentamos a seguir os resultados das caracterizações estruturais, microestruturais e ópticas.

3.3.1 – Propriedades estruturais e microestruturais

Os filmes depositados à 300°C apresentaram uma espessura entre 1,26 μm e 1,44 μm após a deposição. Filmes com estas espessuras são considerados espessos, pois o domínio dos filmes finos estende-se de 10 nm à 1 μm .

A Figura 35 mostra os difratogramas de raios-X dos filmes após a deposição a 300°C sobre substratos de quartzo, MgO e safira. Os difratogramas mostraram que

nesta temperatura de deposição não foi possível cristalizar os filmes “in-situ”, sendo necessário um tratamento “ex-situ” para obter filmes cristalinos.

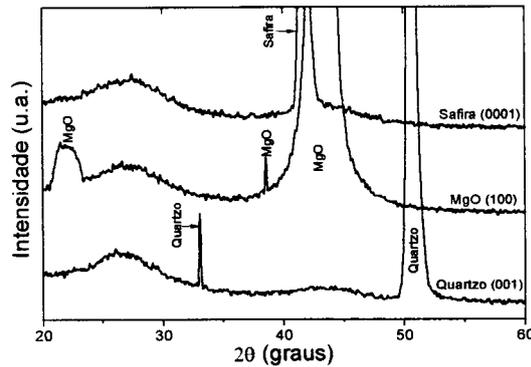


Figura 35 – Difratoogramas de raios-X dos filmes da composição contendo 4% de TiO_2 depositados sob aquecimento à 300°C sobre substratos de quartzo(001), $\text{MgO}(100)$ e safira(0001).

As imagens das superfícies destes filmes obtidas por MFA ilustradas na Figura 36 mostram uma baixa rugosidade (de 0,8 nm a 1,6 nm) e um tamanho médio dos grãos em torno de 80 nm.

Os filmes como depositados foram submetidos a um tratamento térmico “ex-situ” durante 2 horas à 650°C utilizando atmosfera de O_2 e taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. A Figura 37 ilustra os difratogramas de raios-X destes filmes. Observou-se que os filmes cristalizaram numa estrutura randômica obtendo portanto filmes policristalinos. Cabe destacar que o substrato de MgO induziu a orientação preferencial dos planos (104) e (006) paralelamente ao substrato e o substrato de safira favoreceu o crescimento preferencial dos cristalitos na direção do plano (113). Nos filmes depositados sobre os três tipos de substratos, alguns picos de difração pouco intensos em relação aos picos de difração da fase $\beta\text{-BBO}$ foram indexados como pertencentes a fase cristalina $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$.

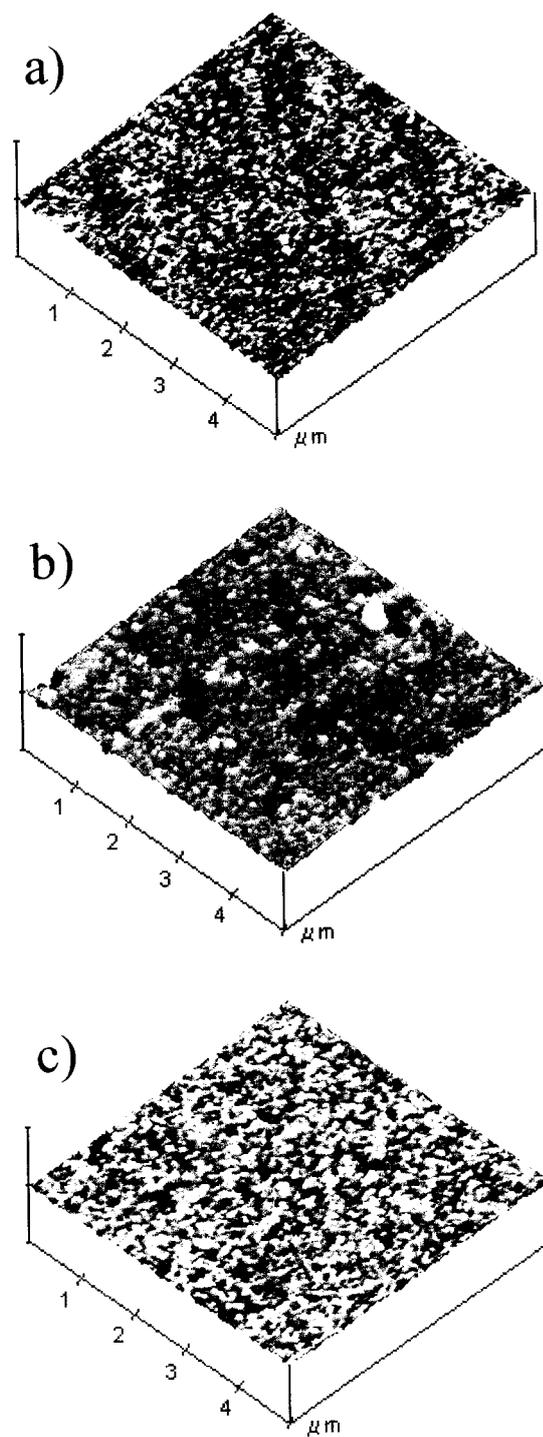


Figura 36 – Imagens de MFA dos filmes depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e safira(0001) aquecidos à 300°C durante a deposição.

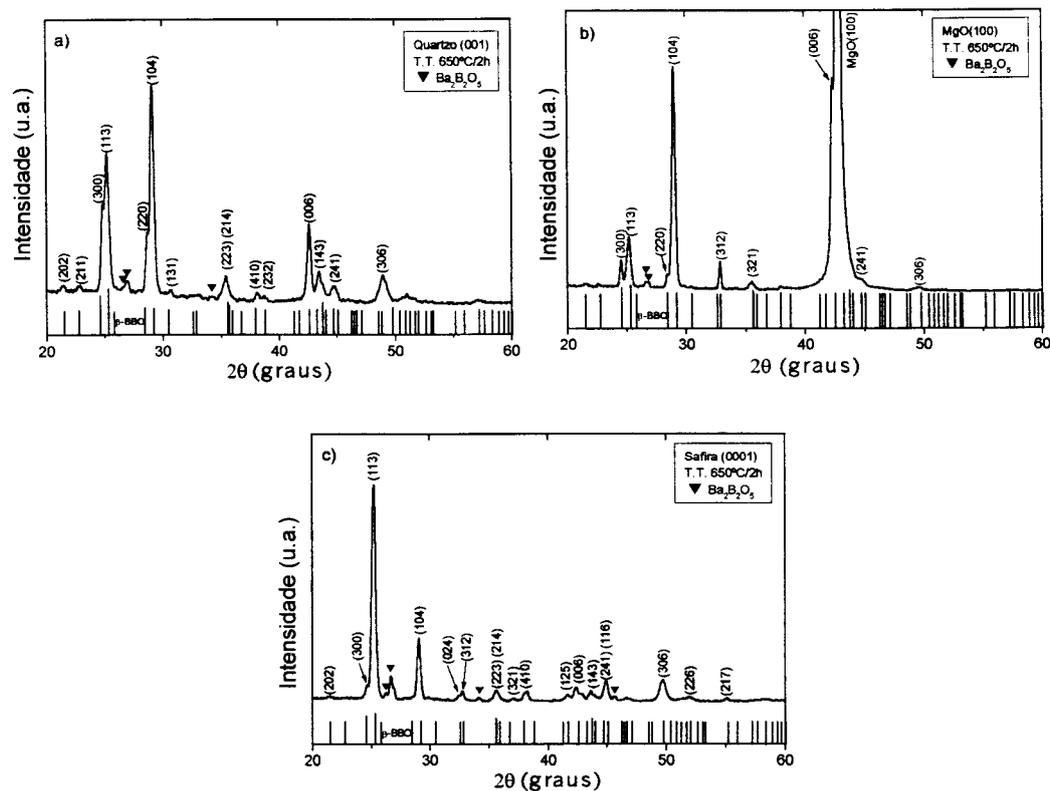


Figura 37 – Difratomogramas de raios-X dos filmes obtidos à 300°C tratados “ex-situ” à 650°C/2h depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e c) safira(0001).

Realizou-se também a deposição de um filme sobre safira com temperatura “in-situ” de 300°C e tratamento posterior “ex-situ” à 750°C. O difratograma de raios -X deste filme é apresentado na Figura 38.

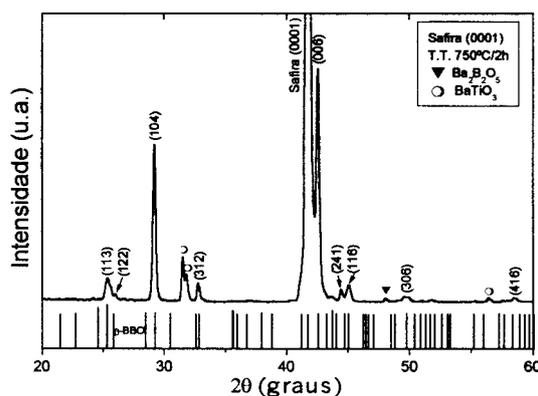


Figura 38 – Difratomogramas de raios-X do filme obtido à 300°C tratado “ex-situ” à 750°C/2h depositado sobre safira(0001).

Comparando com os difratogramas apresentados nas Figuras 38 e 37c, observa-se que o aumento da temperatura de cristalização de 650°C para 750°C causa mudanças de forma que o filme ainda possui uma estrutura randômica com multidomínios mas com orientação preferencial dos planos (006) e (104). O valor de α_p do plano (006) e do plano (104) foram calculados como sendo iguais a 0,46 e 0,36 respectivamente. Apesar do filme cristalizado à 750°C apresentar um valor de α_p do plano (006) maior que dos filmes cristalizados à 650°C, à 750°C ele possui uma baixa transmitância (inferior a 40%) na região do UV-Vis.

A microestrutura destes filmes tratados “ex-situ” à 650°C ou à 750°C é muito diversificada como mostram as imagens obtidas por MFA apresentadas na Figura 39.

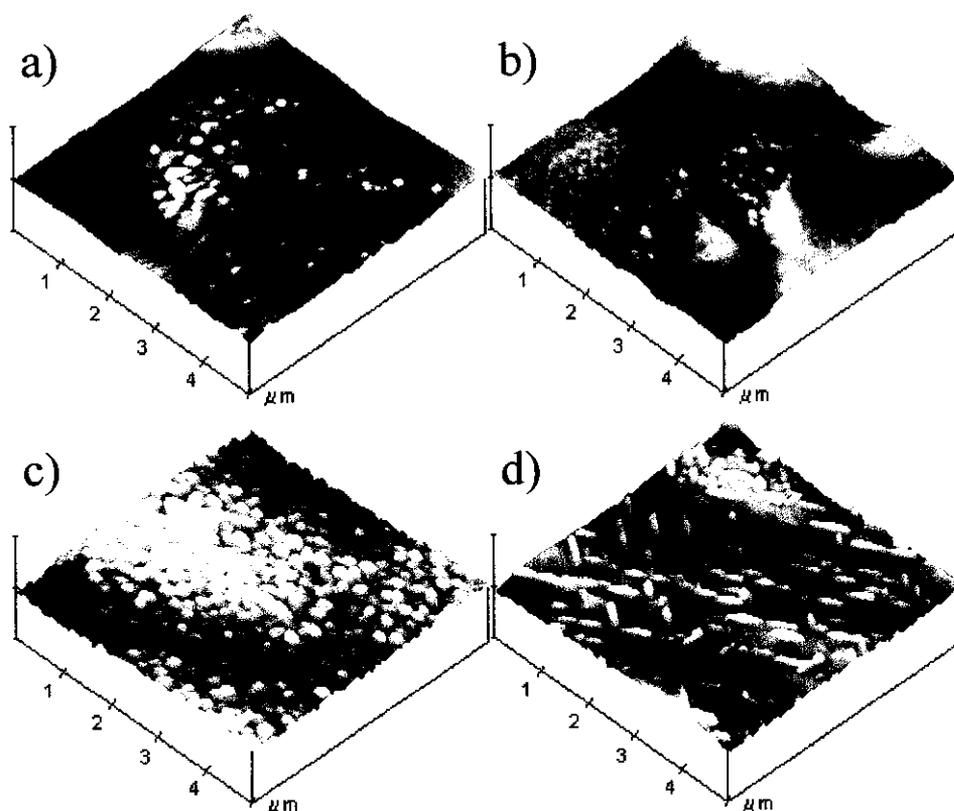


Figura 39 – Imagens de MFA dos filmes aquecidos durante a deposição à 300°C depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e c) safira(0001) tratados “ex-situ” à 650°C e d) depositado sobre safira (0001) tratado “ex-situ” à 750°C durante 2 h.

À 650°C o tamanho médio dos grãos varia de 134 nm à 228 nm. Ao sofrer o processo de cristalização, a rugosidade média dos filmes aumenta (entre 8 nm e 17 nm) em comparação com a superfície dos filmes amorfos. À cristalização “ex-situ” à 750°C do filme sobre safira conduziu a formação de grãos em forma de bastonetes com comprimento médio de 540 nm e largura de aproximadamente 215 nm. Uma explicação para tal fato seria o do crescimento preferencial dos grãos na direção dos planos (006) e (104), fato este não foi observado nos filmes obtidos por solução química.

Na tentativa de se cristalizar os filmes durante a deposição, realizou-se uma deposição mantendo os substratos aquecidos à 650°C. Após o término da deposição, os filmes foram mantidos aquecidos à 650°C durante 30 minutos. Os difratogramas de raios-X são apresentados na Figura 40 e as imagens da superfície dos filmes são ilustradas na Figura 41.

As espessuras dos filmes foram medidas como sendo iguais a 1,90 μm , 1,50 μm , e 1,65 μm sobre substratos de quartzo, MgO e safira, respectivamente.

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 40a mostra que o substrato de quartzo monocristalino favoreceu o crescimento preferencial do plano (104), o grau de orientação preferencial ao plano (104) foi calculado como igual a 0,40. No filme crescido sobre MgO (Figura 40b), obteve a orientação preferencial do plano (006), o grau de orientação do plano (006) foi calculado como sendo aproximadamente igual a 0,88. O filme crescido sobre safira (Figura 40c) possui um difratograma de raios-X semelhante ao do pó, sendo o pico de difração do plano (113) o mais intenso.

Em todos os filmes depositados à 650°C observou-se somente picos de difração da fase cristalina β -BBO. Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 40 mostram que a orientação preferencial dos filmes da composição contendo 4% de TiO_2 quando depositados à 650°C por evaporação por feixe de elétrons também depende do tipo de substrato.

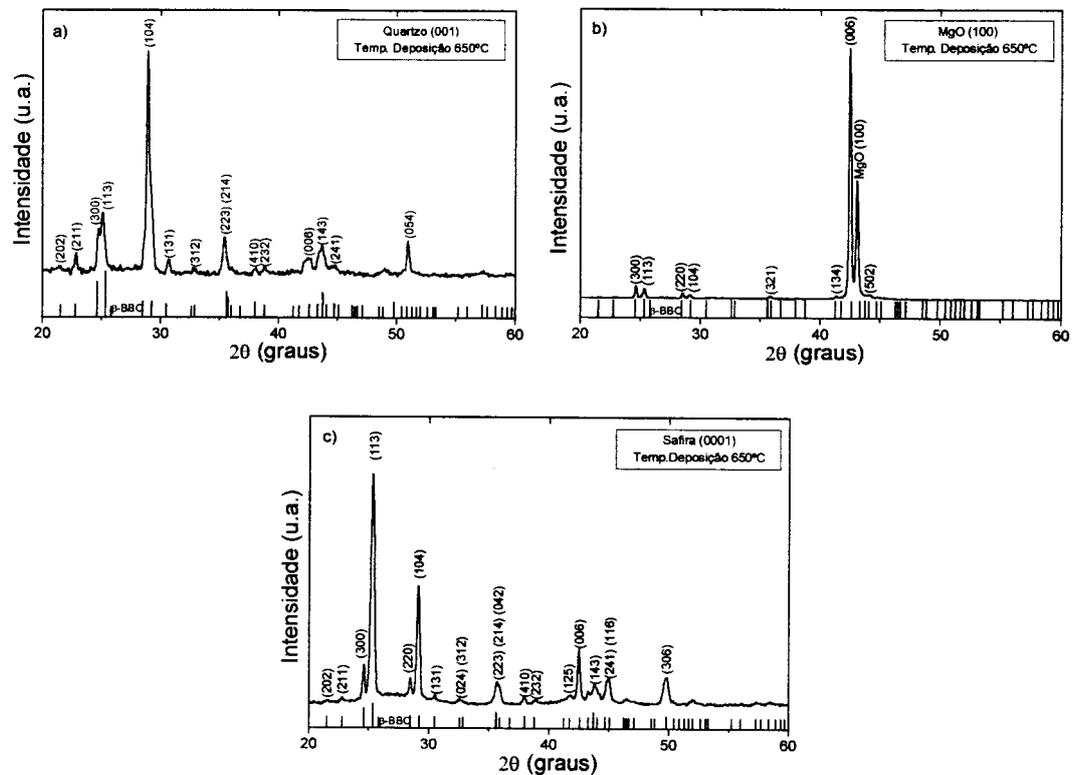


Figura 40 – Difratogramas de raios-X dos filmes obtidos à 650°C depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e c) safira(0001).

Analisando a microestrutura da superfície dos filmes (Figura 41), a rugosidade dos filmes crescidos sobre quartzo e safira foram medidas como sendo em torno de 1 nm e sobre o substrato de MgO de aproximadamente 5 nm. Os grãos dos filmes sobre quartzo e safira possuem formato esférico com diâmetro médio de 41 nm e 33 nm, respectivamente.

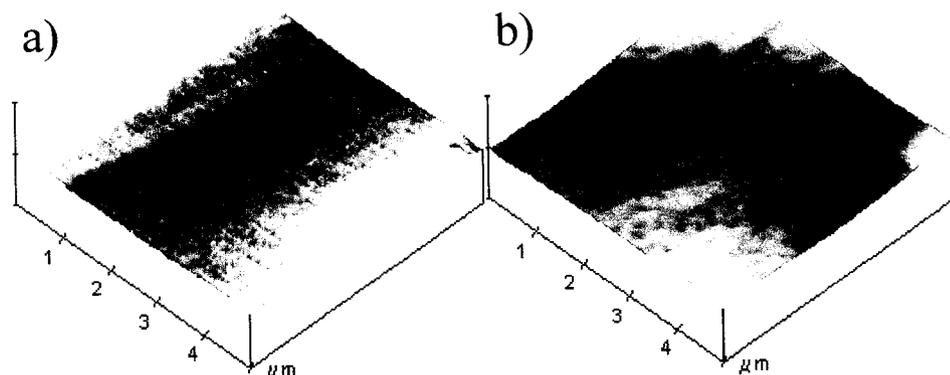


Figura 41 – Imagens de MFA dos filmes aquecidos durante a deposição à 650°C depositados sobre: a) quartzo(001) e b) safira(0001).

Dos resultados apresentados anteriormente, concluiu-se que ao utilizar uma fonte de evaporação na forma de pastilha contendo a fase β -BBO obtida da composição contendo 4% de TiO_2 , foi possível obter filmes da fase β -BBO quando o substrato foi mantido sob aquecimento contínuo durante a deposição à 650°C. O filme depositado sobre um substrato de MgO apresentou um alto grau de orientação preferencial com relação ao plano (006), comparável aos filmes depositados por “spin-coating”. A deposição nesta condição levou também a formação de uma microestrutura formada por grãos menores e superfícies menos rugosas quando comparados aos filmes obtidos por solução química.

O grau de orientação preferencial em relação ao plano (006) dos filmes obtidos são comparáveis aos encontrados na literatura para os filmes contendo a fase β -BBO obtidos por outros métodos deposição [25-27,29-32].

3.3.2 – Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos filmes depositados pelo método de evaporação por feixe de elétrons foram obtidas do mesmo modo empregado no item 3.2.1.2. Os espectros de transmitância ilustrados na Figura 42 foram medidos após a deposição dos filmes mantidos 300°C “in-situ” e também foram medidos após a cristalização “ex-situ” à 650°C ou à 750°C. A partir dos espectros de transmitância da Figura 42 obteve-se os coeficientes de absorção óptica apresentados e a energia do “gap” (conforme descrito no item 2.4.4).

Os filmes amorfos possuem transmitância em 632,8 nm acima de 86% sendo superior a transmitância dos filmes cristalizados à 650°C (entre 81% e 85%). Ambos possuem praticamente a mesma espessura. Ao cristalizar os filmes amorfos, o comprimento de onda de corte muda de 214 nm, 227 nm e 212 nm para 258 nm, 233 nm e 294 nm nos filmes sobre quartzo, MgO e safira, respectivamente. A cristalização dos filmes sobre quartzo(001) e safira promoveu uma redução do valor da energia do “gap” óptico de 6,1 eV e 6,0 eV para 5,1 eV e 5,5 eV, respectivamente. O valor da energia do “gap” óptico do filme sobre substrato de MgO(100) não varia ao cristalizar.

De acordo com estes resultados, podemos constatar que os filmes amorfos apresentam propriedades comparáveis aos valores medidos em um monocristal da fase β -BBO que possui comprimento de onda de corte de 190 nm e energia do “gap” óptico de 6,2 eV [34]. Os filmes cristalinos também possuem propriedades ópticas comparáveis às de um monocristal de β -BBO, mas não tão próximas quanto às dos filmes amorfos.

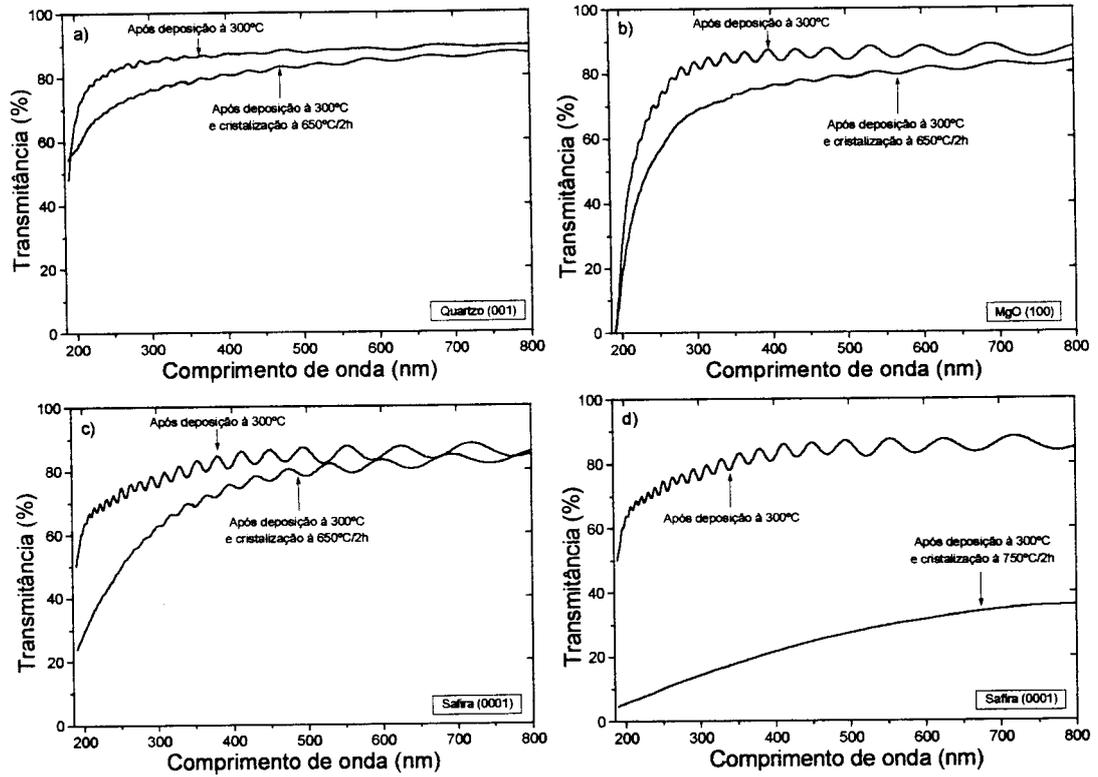


Figura 42 – Espectros de transmitância dos filmes aquecidos durante a deposição à 300°C depositados sobre: a) quartzo (001), b) MgO(100) e c) safira(0001) tratados “ex-situ” à 650°C e d) depositado sobre safira tratado “ex-situ” à 750°C por 2 h.

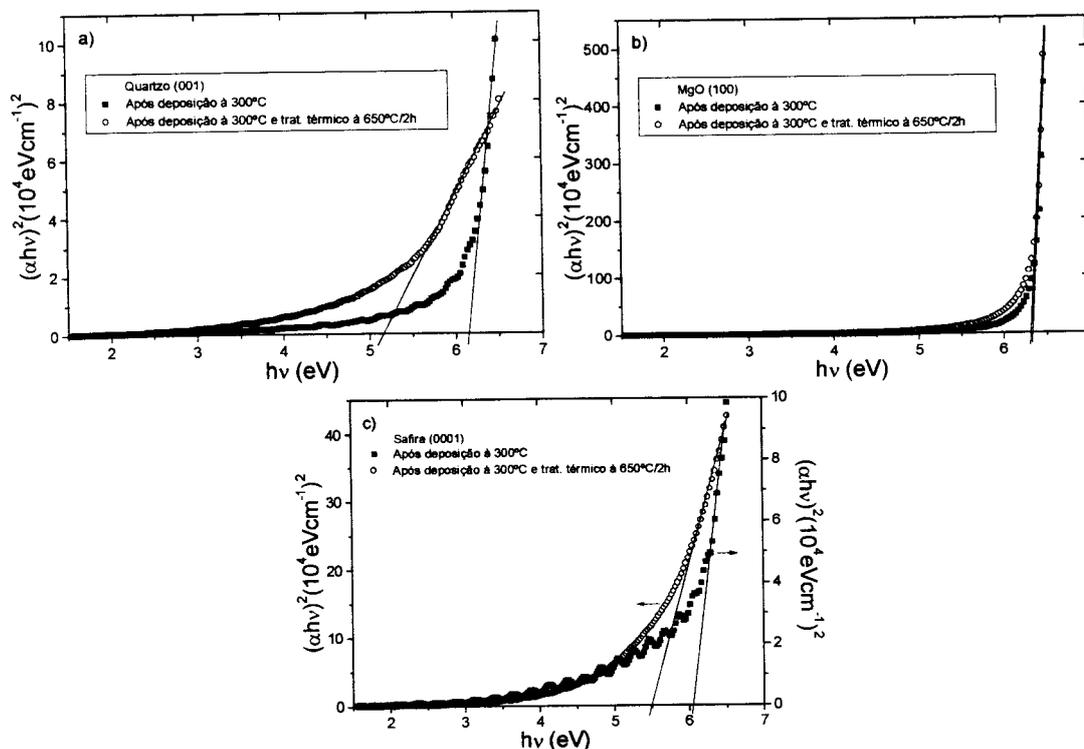


Figura 43 – Coeficiente de absorção óptica dos filmes aquecidos durante a deposição à 300°C depositados sobre: a) quartzo(001), b) MgO(100) e c) safira(0001) e tratados “ex-situ” à 650°C.

Os valores do índice de refração e da espessura dos filmes amorfos e cristalizados “ex-situ” à 650°C/2h obtidos pelo método do “envelope” foram listados na Tabela X.

O valor do índice de refração dos filmes amorfos e cristalizados “ex-situ” depositados sobre MgO e safira são superiores ao valor da fase β -BBO monocristalina. Entretanto, o filme depositado sobre quartzo amorfo apresentou um valor abaixo do valor tabelado para o monocristal de β -BBO ($n = 1,6715$ à 632,8 nm). Segundo *Moharram* [68], a precisão na determinação das constantes ópticas são fortemente afetadas pela amplitude de oscilação da transmitância. As espessuras obtidas pelo método do “envelope” estão na mesma ordem de grandeza

das espessuras obtidas pelo Talystep. Pelas medidas das espessuras realizadas pelo Talystep, observou-se uma pequena redução da espessura entre os filmes amorfos e os filmes cristalizados à 650°C, provavelmente causada pela densificação dos filmes.

Tabela X – Índice de refração e espessura dos filmes amorfos aquecidos à 300°C (Amorfo) durante a deposição e cristalizados “ex-situ” à 650°C (Cristalino). Comparação entre a espessura obtida pelo método do “envelope” e pelo Talystep.

Substrato	Índice de refração		Espessura (μm)			
	Amorfo	Cristalino	Amorfo		Cristalino	
			“envelope”	Talystep	“envelope”	Talystep
Quartzo (001)	1,606	1,612	1,23	1,41	1,49	1,35
MgO (100)	1,871	1,808	1,26	1,26	1,26	1,25
Safira (0001)	1,930	1,909	1,22	1,44	1,16	1,40

3.4 – Geração de segundo harmônico

O efeito de geração de segundo harmônico nos filmes foi analisado utilizando o aparato descrito no item 2.4.6. A montagem experimental esquematizada na Figura 4 consiste de um laser Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\sim 200 \text{ mW}$ de potência), filtros, polarizador, lentes, monocromador, fotomultiplicadora e sistema para aquisição de dados.

O coeficiente de geração de segundo harmônico (d_{eff}) dos filmes obtidos neste trabalho foi calculado através da equação (7) utilizando os valores experimentais da intensidade de geração de segundo harmônico dos filmes e do quartzo monocristalino cortado na direção Y com espessura de aproximadamente 0,55 mm utilizado como referência.

Os filmes finos depositados por “spin-coating” a partir da solução obtida pelo método dos precursores poliméricos apresentaram baixo valor de d_{eff} (entre 0,10 pm/V e 0,13 pm/V) correspondente a valores entre 4% e 6% do coeficiente de geração de segundo harmônico da fase β -BBO na sua forma monocristalina. Esta baixa eficiência está relacionada a espessura dos filmes finos (entre 200 nm e 350 nm), que não satisfaz a condição de casamento de fase e são muito menores quando comparadas ao comprimento de coerência do β -BBO monocristalino ($l_c = 15 \mu\text{m}$) [21] (Em incidência normal, o comprimento de coerência é calculado por $l_c = \lambda / 4 |n_{\omega} - n_{2\omega}|$ [69]). Acredita-se que a deposição de mais camadas (num total de 10 – 15 camadas) aumentando a espessura para valores acima de 800 nm, possa levar a um aumento considerável da eficiência de geração de segundo harmônico e também no grau de orientação preferencial do plano (006) [32]

A Tabela XI lista os valores do coeficiente de geração de segundo harmônico (d_{eff}) dos filmes finos obtidos por evaporação por feixe de elétrons.

Tabela XI – Coeficiente de geração de segundo harmônico (d_{eff}) dos filmes da composição contendo 4% de TiO_2 depositados por evaporação por feixe de elétrons.

Tipo de substrato	Coeficiente de geração de segundo harmônico (d_{eff}) (pm/V)		
	Deposição à 300°C e T.T. “ex-situ” à 650°C/2hs	Deposição à 300°C e T.T. “ex-situ” à 750°C/2hs	Deposição à 650°C “in-situ”
Quartzo(001)	0,42	-	0,43
MgO(100)	0,40	-	0,42
Safira(0001)	0,36	0,40	0,40

Os filmes obtidos por evaporação por feixe de elétrons possuem coeficiente de geração de segundo harmônico (d_{eff}) equivalente à do quartzo monocristalino, ou seja os filmes da fase β -BBO com espessura menor que 2 μm obtidos neste trabalho possuem praticamente a mesma eficiência de geração de segundo harmônico do quartzo monocristalino com espessura de 0,55 mm.

A melhor eficiência de geração dos filmes (obtidos pelo método de deposição por evaporação por feixe elétrons) com espessura superior à 1 μm em relação aos filmes finos com espessura entre 200 nm e 350 nm (obtidos pelo método dos precursores poliméricos) resulta da mais longa distância de interação entre o filme e a luz [21].

O valor do coeficiente de geração de segundo harmônico (d_{eff}) dos filmes correspondem à valores entre 16% e 19% do coeficiente da fase β -BBO na forma monocristalina que possui valor máximo de aproximadamente 2,3 pm/V [34].

Não foi observada uma diferença significativa entre os coeficientes de geração de segundo harmônico dos filmes que possuem orientação preferencial ao eixo c em relação aos que possuem orientação aleatória. Isto pode estar ocorrendo devido ao fato de nossas medidas terem sido realizadas pela incidência normal do feixe de luz com relação ao plano do filme. Para se observar uma diferença mais significativa devido a orientação preferencial dos filmes, seria necessário realizar medidas das franjas de *Maker* [69] e dos diagramas de polo [26]. As franjas de *Maker* são medidas da intensidade do sinal de geração de segundo harmônico em função do ângulo entre o plano do filme/substrato e o feixe de luz incidente. Os diagramas de polo são medidas da intensidade de geração de segundo harmônico em função do ângulo de rotação do plano do filme/substrato em torno do eixo de incidência da luz.

O maior valor do d_{eff} para os filmes depositados sobre substratos de quartzo monocristalino é devido a geração de segundo harmônico pelo substrato. Dentre os outros substratos utilizados para suportar os filmes da fase β -BBO (quartzo, MgO e safira), somente o substrato de quartzo gerou o segundo harmônico da luz à 1064 nm do laser de Nd:YAG pela emissão da luz verde à 532 nm. Isto foi realizado para garantir que o sinal observado dos filmes depositados sobre MgO e safira foram gerados somente pelos filmes.

Os valores encontrados na literatura do coeficiente de geração de segundo harmônico variam muito. *Liao et al* [25,26] obtiveram filmes por “sputtering” que apresentaram 54% do coeficiente d_{22} da fase β -BBO; *Studebaker et al* [29] obtiveram valores entre 17% e 35% para filmes obtidos por MOCVD e *Xiao et al* [27,28] reportaram que a eficiência dos filmes obtidos por “PLD” é comparável a da fase β -BBO na forma monocristalina.

De um modo geral, os filmes obtidos através dos dois métodos de deposição, solução química (Método dos precursores poliméricos) e deposição física de vapor (Evaporação por feixe de elétrons), apresentaram o fenômeno de geração de segundo harmônico pela emissão de luz verde a 532 nm da luz 1064 nm do laser de Nd:YAG.

4 – Conclusões

- Amostras na forma de pós

Concluiu-se que a adição de TiO_2 ao sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ acelera o processo de decomposição térmica e reduz a temperatura de cristalização e fusão da fase β - BaB_2O_4 (β -BBO). A melhor composição no que concerne a obtenção da fase β -BBO é a que contém 4% de TiO_2 cristalizada à 700°C durante 2 horas. Para as amostras contendo 8% e 15% e 16% foram observadas outras duas fases cristalinas, BaTiO_3 e $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$, principalmente nas amostras contendo 15% e 16% de óxido de titânio. A quantidade e o tamanho de cristalito da fase β -BBO decresce ao se acrescentar TiO_2 ao sistema.

A maior vantagem do método dos precursores poliméricos (método Pechini modificado) em comparação com o tradicional método sol-gel é a utilização de materiais precursores menos agressivos e menos custosos. Além disso, as soluções podem ser preparadas em solução aquosa sem a necessidade de atmosfera especial.

- Amostras na forma de filmes finos

A deposição de filmes finos pelo método dos precursores poliméricos proporcionou a obtenção da fase cristalina β -BBO à 650°C altamente orientada em relação ao eixo c (plano (006)) em filmes finos da composição contendo 4% de TiO_2 depositados sobre quartzo amorfo, silício e quartzo monocristalino. A adição de TiO_2 ao sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ causa mudanças no sistema $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ aumentando o caráter condutor dos filmes finos bem como a formação de outras fases cristalinas nos filmes de composições contendo 8% e 16% em mol de TiO_2 .

O crescimento de filmes finos de β -BBO com alto grau de orientação preferencial não depende da concordância entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, mas sim da energia interfacial entre o filme e o substrato.

As propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos filmes finos foram influenciadas pelo tipo de substrato, temperatura de tratamento térmico e taxa de aquecimento. Estas propriedades podem ser controladas de tal modo que os filmes possam ser utilizados em dispositivos ópticos integrados.

Os filmes da composição contendo 4% de TiO_2 depositados pelo método de evaporação por feixe de elétrons com o substrato aquecido “in-situ” à 300°C apresentaram-se no estado amorfo com boas propriedades ópticas. Foi necessário um tratamento “ex-situ” à $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ para a completa cristalização dos filmes. Após tratamento térmico “ex-situ” obteve-se filmes da fase β -BBO policristalinos com propriedades ópticas semelhantes da fase β -BBO em sua forma monocristalina.

As propriedades estruturais e microestruturais dos filmes depositados sobre substratos aquecidos à 650°C foram influenciadas pelo tipo de substrato. Os filmes sobre substratos de quartzo e safira apresentaram-se com aspecto policristalino. Entretanto, nos filmes depositados sobre o substrato de MgO , foi possível crescer um filme da fase cristalina β -BBO com o eixo c normal ao plano do substrato com alto grau de orientação preferencial do plano (006).

O grau de orientação preferencial em relação ao plano (006) dos filmes obtidos neste trabalho são comparáveis aos encontrados na literatura para filmes de β -BBO obtidos por outros métodos deposição.

Os filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos apresentaram baixo coeficiente de geração de segundo harmônico (entre $0,10 \text{ pm/V}$ e $0,13 \text{ pm/V}$)

em comparação a fase β -BBO na forma monocristalina devido a baixa espessura dos filmes (200 nm a 350 nm). O coeficiente de geração de segundo harmônico dos filmes obtidos por evaporação por feixe de elétrons apresentaram valores comparáveis ao do quartzo, correspondendo a valores entre 16% e 19% do reportado para a fase β -BBO em sua forma monocristalina. A maior eficiência dos filmes obtidos por evaporação por feixe de elétrons foi atribuída à maior espessura dos filmes (entre 1 μm e 2 μm).

Ambos os métodos de deposição de filmes finos empregados neste trabalho proporcionaram a obtenção de filmes finos e espessos contendo a fase cristalina β -BBO, com um alto grau de orientação preferencial e apresentando propriedades de geração de segundo harmônico comparáveis aos resultados da literatura.

Sugestões para continuação do trabalho

- Sugerimos estudar o sistema BaO-B₂O₃-TiO₂ contendo quantidades menores que 4% em mol de TiO₂ pelo método dos precursores poliméricos e por evaporação por feixe de elétrons, afim de se observar o efeito do TiO₂ em baixas concentrações sobre a formação da fase β-BBO na forma de pós e filmes finos.

- Sugerimos também um estudo sobre as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas de filmes da composição contendo 4% de TiO₂ com uma menor variação entre as temperaturas de cristalização e aumento da espessura dos filmes pela deposição de camadas adicionais.

- Fazer um estudo mais aprofundado sobre a geração de segundo harmônico nos filmes da composição contendo 4% de TiO₂ obtidos pelo método de deposição física de vapor (evaporação por feixe de elétrons). Medir a eficiência de geração de segundo harmônico ao rotacionar o plano do filme em torno do eixo de incidência da luz (para obtenção dos diagramas pólo) e medir a intensidade de geração de segundo harmônico dos filmes em função da variação angular entre o plano do substrato e o feixe incidente de forma a obter as franjas de *Maker*.

- Realizar um estudo detalhado sobre a obtenção e as propriedades estruturais e ópticas da fase cristalina BaTi(BO₃)₂ em vista da falta de informações sobre esta composição na literatura e pelo fato da fase BaTi(BO₃)₂ possuir a mesma estrutura da fase BaZr(BO₃)₂ já estudada por *Hornebecq et al* que é não centro-simétrica e também apresenta a propriedade de geração de segundo harmônico.

5 – Referências Bibliográficas

- [1] E.M. Levin e H.F. McMurdie, “*The System BaO-B₂O₃*”, J. Res. National Bureau of Standards 42 (2) 131-138 (1949).
- [2] E.M. Levin e H.F. McMurdie, “*The System BaO- B₂O₃*”, J. of Am. Ceram. Soc. 32 (3) 99-105 (1949).
- [3] O. Yamaguchi, K. Tominaga e K. Shimizu, Ceramurgia Intl. 6, 103 (1980).
- [4] JCPDS Cards, nº 35-0181.
- [5] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham e A. Zalkin, “*Optical, Mechanical, and Thermal Properties of Barium Borate*”, J. Appl. Phys. 62 (5) 1968-1983 (1987).
- [6] A.D. Mighell, A. Perloff e S. Block, “*Crystal Structure of the High Temperature Form of Barium Borate BaO-B₂O₃*”, Acta Crystallographica. 20, 819 (1966).
- [7] J. Liebertz e S. Stähr, “*The Low-Temperature Phase of BaB₂O₄*”, Z. Kristallogr. 165 (1-4) 91-93 (1983).
- [8] L.K. Cheng, W. Bosenberg e C.L. Tang, “*Growth and Characterization of Low-Temperature Phase Barium Metaborate Crystals*”, J. of Crystal Growth 89 (4) 553-559 (1988).
- [9] P. Becker, “*Borate Materials in Nonlinear Optics*”, Advanced Materials 10 (13) 979-992 (1998).
- [10] G.N. Ramachandran, S. Ramaseshan, “*Handbuch der Physik*”, Vol. 15/1 (Ed: S. Flugge), Springer, Berlin 1961, p.1.
- [11] R.S. Feigelson, R.J. Raymakers e R.K. Route, “*Solution Growth of Barium Metaborate Crystals by Top Seeding*”, J. of Crystal Growth 97 (2) 352-366 (1989).
- [12] C.T. Chen, B.C. Wu, A.D. Jiang e G.M. You, “*A New-Type Ultraviolet SHG Crystal-Beta-BaB₂O₄*”, Scientia Sinica B 28 (3) 235-243 (1985).
- [13] K. Kato, “*2nd-Harmonic Generation to 2048 Å in Beta-BaB₂O₄*”, IEEE J. Quantum Electron. 22 (7) 1013-1014 (1986).
- [14] K. Miyazaki, H. Sakai e T. Sato, “*Efficient Deep-Ultraviolet Generation by Frequency Doubling in Beta-BaB₂O₄ Crystals*”, Optics Letters 11 (12) 797-799 (1986).
- [15] Y.X. Fan, R.C. Eckardt, R.L. Byer, C.T. Chen e A.D. Jiang, “*Barium Borate Optical Parametric Oscillator*”, IEEE J. of Quantum Electron. 25 (6) 1196-1199 (1989).

- [16] Q. Huang e J. Liang, *Acta Phys. Sinica* 30, 559 (1981).
- [17] Q. Huang, G. Wang e J. Liang, *Acta Phys. Sinica* 33, 76 (1984).
- [18] Q. Huang e G. Wang, *Acta Phys. Sinica* 34, 562 (1985).
- [19] A. Jiang, F. Cheng, Q. Lin, Z. Cheng e Y. Zheng, “*Flux Growth of Large Single-Crystals of Low-Temperature Phase Barium Metaborate*”, *J. of Crystal Growth* 79 (1-3) 963-969 (1986).
- [20] “*BBO: Basic Properties, Advantages and some major Applications*”, catálogo da Fujian Castech Crystals, Inc. (1987).
- [21] T. Yogo, K. Kikuta, K. Niwa, M. Ichida, A. Nakamura e S.I. Hirano, “*Processing of Beta-BaB₂O₄ Thin Films Through Metal Organics*”, *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.* 9 (2) 201-209 (1997).
- [22] R.W. Boyd, “*Nonlinear Optics*”, Academic Press Inc., San Diego/USA, (1992).
- [23] A. Perrin, “*Síntese e Caracterização de Filmes Finos*”, Apostila de mini-curso, UFSCar – DQ – LIEC, São Carlos (1997).
- [24] K.L. Chopra e I. Kaur, “*Thin Film Device Applications*”, Plenum Press, New York, 13-42 (1983).
- [25] H.B. Liao, R.F. Xiao, P. Yu, G.K.L. Wong e J.Q. Zheng, “*Preparation of Crystalline Beta Barium Borate (β -BaB₂O₄) Thin Films by Opposed-Targets Magnetron Sputtering*”, *J. Vac. Sci. and Technol. A* 14 (4) 2651-2654 (1996).
- [26] H.B. Liao, R.F. Xiao, P. Yu e G.K.L. Wong, “*Growth of Beta Barium Borate (β -BaB₂O₄) Thin Films for Nonlinear Optical Applications*”, *J. of Crystal Growth* 174 (1-4) 434-439 (1997).
- [27] R.F. Xiao, L.C. Ng, P. Yu e G.K.L. Wong, “*Preparation of Crystalline Beta Barium Borate (β -BaB₂O₄) Thin Films by Pulsed-Laser Deposition*”, *Appl. Phys. Lett.* 67 (3) 305-307 (1995).
- [28] P.P. Neves, “*Síntese e Caracterização de Filmes Finos da Fase Beta-BaB₂O₄*”, Dissertação de Mestrado, Depto. de Física e Ciência dos Mat. – IFSC – USP (2001).
- [29] D.B. Studebaker, G.T. Stauf, T.H. Baum, T.J. Marks, H. Zhou, G.K. Wong, “*Second Harmonic Generation from Beta Barium Borate (β -BaB₂O₄) Thin Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition*”, *Appl. Phys. Lett.* 70 (5) 565-567 (1997).

- [30] S.I. Hirano, T. Yogo, K.I. Kikuta e K. Yamagiwa, "*Preparation of β -BaB₂O₄ Powders and Thin Films by Sol-Gel Method*", J. Am. Ceram. Soc. 75 (9) 2590-2592 (1992).
- [31] S.I. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, K. Yamagiwa e K. Niwa, "*Processing of β -BaB₂O₄ Powders and Thin Films Through Metal Alkoxide*", J. of Non-Crystalline Solids 178, 293-301 (1994).
- [32] T. Kobayashi, R. Ogawa, K.I. Miyazawa e M. Kuwabara, "*Fabrication of β -BaB₂O₄ Thin Films with (00l) Preferred Orientation Through the Chemical Solution Deposition Technique*", J. Mater. Res. 17 (4) 844-851 (2002).
- [33] B.A. Tuttle e R.W. Schwartz, "*Solution Deposition of Ferroelectric Thin Films*", MRS Bulletin 21 (6) 49-54 (1996).
- [34] D.N. Nikogosyan, "*Properties of Optical and Laser-Related Materials: A Handbook*", John Wiley and Sons, England, p.81 (1997).
- [35] P. Pernice, S. Esposito e A. Aronne, "*Structure and Nonisothermal Crystallisation of Glasses in the BaO-B₂O₃-TiO₂ System*", Phys. and Chem. Glasses 39 (4) 222-227 (1998).
- [36] Y. Ding, A. Osaka e Y. Miura, "*Enhanced Surface Crystallization of beta-Barium Borate on Glass Due to Ultrasonic Treatment*", J. Am. Ceram. Soc. 77 (3) 749-752 (1994).
- [37] K. Terashima, T. Uchino, T. Hashimoto e T. Yoko, "*Structure and Nonlinear Optical Properties of BaO-TiO₂-B₂O₃ Glasses*", J. of the Ceram. Soc. of Japan 105 (4) 309-315 (1997).
- [38] A. Bhargava, R.L. Snyder e R.A. Condrate, Sr., "*The Raman and Infrared Spectra of the Glasses in the System BaO-TiO₂-B₂O₃*", Mat. Res. Bull. 22 (12) 1603-1611 (1987).
- [39] A. Bhargava, J.E. Shelby e T.L. Snyder, "*Crystallization of Glasses in the System BaO-TiO₂-B₂O₃*", J. of Non-Crystalline Solids 102 (1-3) 136-142 (1988).
- [40] A. Aronne, S. Esposito e P. Pernice, "*FTIR and DTA Study of Structural Transformations and Crystallisation in BaO-B₂O₃-TiO₂ Glasses*", Phys. Chem. Glasses 40 (2) 63-68 (1999).
- [41] N.J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne e P. Pernice, "*Solid State ¹¹B NMR Study of Glasses Near the Barium Metaborate Stoichiometry*", J. of Non-Crystalline Solids 249 (2-3) 99-105 (1999).

- [42] M. Cerchez, L. Boroica e D. Hulsenberg, “*Glasses and Crystallised Glasses in the BaO-B₂O₃-TiO₂ System*”, Phys. Chem Glasses 41 (5) 233-235 (2000).
- [43] M.P. Pechini, “*Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*”, U.S. Patent nº 3,330.697 (1967).
- [44] M. Kakihana e M. Yoshimura, “*Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymeric Complex Method*”, Bull. Chem. Soc. Jpn. 72 (7) 1427-1443 (1999).
- [45] S.M. Zanetti, “*Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de SrBi₂Nb₂O₉ e SrBi₂Ta₂O₉ Obtidos por Método Químico*”, Tese de Doutorado, Depto. de Química – UFSCar (2001).
- [46] P.A. Lessing, “*Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors*”, Ceramic Bulletin 68 (5) 1002 (1989).
- [47] B.G. Yacobi, D.B. Holt e L.L. Kazmerski, “*Microanalysis of Solids*”, Plenum Press, 1994, New York, USA.
- [48] E.A.A. Rubo, “*Filmes Policristalinos de (KCl + TiCl) e (KCl + YbCl₃ + KCN): Produção e Caracterização*”, Tese de doutorado, EESC / IFSC / IQSC – USP (2000).
- [49] M. Ohring, “*The Materials Science of Thin Films*”, Academic Press Inc., San Diego-USA, p.79 (1992).
- [50] U. Pal, D. Samanta, S. Ghorai e A.K. Chaudhuri, “*Optical Constants of Vacuum Evaporated Polycrystalline Cadmium Selenide Thin Films*”, J. Appl. Phys. 74 (10) 6368 (1993).
- [51] F. Cerdeira, I. Torriani, P. Motisuke, V. Lemos e F. Decker, “*Optical and Structural Properties of Polycrystalline CdSe Deposited on Titanium Substrates*”, Appl. Phys. A 46 (2) 107 (1988).
- [52] U. Pal, S. Saha, A.K. Chaudhuri, V.V. Rao e H.D. Banerjee, “*Some Optical Properties of Evaporated Zinc Telluride Films*”, J. Phys. D 22 (7) 965 (1989).
- [53] J.C. Manifacier, J. Gasiot e J.P. Fillard, “*A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film*”, J. of Physics E 9, 1002 (1976).

- [54] C.H. Peng and S.B. Desu, “*Modified Envelope Method for Obtaining Optical Properties of Weakly Absorbing Thin Films and Its Application to Thin Films of Pb(Zr,Ti)O₃ Solid Solutions*”, J. Am. Ceram. Soc. 77 (4) 929 (1994).
- [55] S.Y. Stefanovich and V.N. Sigaev, “*Application of the Optical Second Harmonic Generation Method in the Study of the Crystallization of Noncentrosymmetric Phases in Glasses*”, Glass Physics and Chemistry 21 (4) 253-262 (1995).
- [56] H.P. Klug and L.E. Alexander, “*X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*”, John Wiley & Sons, USA, p. 410 (1954).
- [57] P. Ney, M.D. Fontana, A. Maillard, and K. Polgár, “*Assignment of the Raman Lines in Single Crystal Barium Metaborate (β -BaB₂O₄)*”, J. Phys.: Condens. Matter 10, 673 (1998).
- [58] S.K. Lee, G.J. Choi, U.Y. Hwang, K.K. Koo e T.J. Park, “*Effect of Molar of KOH to Ti-isopropoxide on the Formation of BaTiO₃ powders by hydrothermal Method*”, Materials Letters 4135, 1 (2002).
- [59] V. Hornebecq, P. Gravereau, J. P. Chaminade, and E. Lebraud, “*BaZr(BO₃)₂: a Non-Centrosymmetric Dolomite-Type Superstructure*”, Materials Research Bulletin 37, 2165 (2002).
- [60] P.P. Neves, L.J.Q. Maia, M.I.B. Bernardi, A.R. Zanatta, V.R. Mastelaro, S.M. Zanetti e E.R. Leite, “*Synthesis and Characterization of the β -BaB₂O₄ Phase Obtained by Polymeric Precursor Method*”, à ser submetido.
- [61] F.K. Lotgering, “*Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures*”, J. Inorg. & Nucl. Chem. 9 (2) 113 (1959).
- [62] Y. Li, W.V. Youdelis, B.S. Chao, and H. Yamauchi, “*Effect of Substrate Texture on Orientations of RF-Sputtered Ba₂Si₂TiO₈ Thin films*”, J. Am. Ceram. Soc. 76 (12) 2985 (1993).
- [63] M. Ohyama, H. Kozuka e T. Yoko, “*Sol-Gel Preparation of Transparent and Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Films With Highly Preferential Crystal Orientation*”, J. Am. Ceram. Soc. 81 (6) 1622 (1998).
- [64] H.S. Gu, D.H. Bao, S.M. Wang, D.F. Gao, A.X. Kuang and X.J. Li, “*Synthesis and Optical Properties of Highly c-axis Oriented Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films by Sol-Gel Processing*”, Thin Solid Films 283, 81-83 (1996).
- [65] S. Lu, M. Ho, and J. Jiang, Acta. Phys. Sinica. 31, 948 (1982).

- [66] X.M. Lu, J.S. Zhu, W.Y. Zhang, G.Q. Ma and Y.N. Wang, "The Energy Gap of r.f.-Sputtered BaTiO₃ Thin Films with Different Grain Size", *Thin Solid Films* 274, 165-168 (1996).
- [67] D.N. Nikogosyan, "Beta Barium Borate (BBO): A Review of Its Properties and Applications", *Appl. Phys. A* 52, 359 (1991).
- [68] A.H. Moharram, "*Optical Characterization of Vapour-Deposited Amorphous As₂₅S₆₅Ag₁₀ Films*", *App. Surf. Sci.* 143, 39-44 (1999).
- [69] J. Jerphagnon and S.K. Kurtz, "*Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals*", *J. of Applied Physics* 41 (4) 1667-1681 (1970).