

# Sinterização de filmes finos de $\text{LiNbO}_3$ em forno microondas - estudo da influência da direção do fluxo de calor

## *(Sintering of $\text{LiNbO}_3$ thin films in microwave furnace - study of the influence of the heat flow direction)*

N. S. L. S. Vasconcelos<sup>1,2</sup>, J. S. Vasconcelos<sup>1,2</sup>, V. Bouquet<sup>3</sup>, S. M. Zanetti<sup>1</sup>, E. R. Leite<sup>4</sup>, E. Longo<sup>4</sup>, M. I. Bernardi<sup>5</sup>, A. Perrin<sup>3</sup>, M. Guilloux-Viry<sup>3</sup>, J. A. Varela<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, CMDMC, LIEC, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brasil, 14801-907

<sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, São Luis, MA, Brasil, 65025-001

<sup>3</sup>Institut de Chimie de Rennes, LCSIM, Université de Rennes 1, 35 042 Rennes Cedex, France

<sup>4</sup>Departamento de Química, CMDMC, LIEC, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, SP, Brasil, 13565-905

<sup>5</sup>Instituto de Física, CMDMC, GCCMC, Universidade de S. Paulo, S. Carlos, SP, Brasil. sales06@uol.com.br

### Resumo

Filmes finos de  $\text{LiNbO}_3$  foram preparados pelo método dos precursores poliméricos e depositados por “*spin coating*” sobre substratos de safira (0001). Os filmes foram tratados em forno microondas doméstico a 400 °C por 15 e 20 min. Um material com alta perda dielétrica (susceptor de SiC) foi usado para absorver energia das microondas e transformá-la em calor. Este calor foi transferido para o filme a fim de promover a sua cristalização. O susceptor foi posicionado acima do filme ou embaixo do substrato. Desta forma, a influência da direção do fluxo de calor na cristalização das amostras foi verificada. Os filmes foram caracterizados por difração de raios X, microscopia de força atômica e espectrofotometria (transmitância) na região UV-visível e o índice de refração foi determinado por elipsometria. O crescimento epitaxial foi observado para o filme com susceptor posicionado embaixo do substrato. Verificou-se que os grãos apresentaram crescimento aleatório quando o susceptor foi posicionado acima do filme. Os filmes apresentaram-se relativamente densos, homogêneos e lisos, com boas propriedades ópticas.

**Palavras-chave:** filmes finos,  $\text{LiNbO}_3$ , microondas, SiC, epitaxia.

### Abstract

*LiNbO<sub>3</sub> thin films were prepared using a polymeric precursor solution deposited by spin coating on (0001) sapphire substrate. Heat treatment of the films was carried out in a microwave oven at 400 °C for 15 and 20 min. A SiC susceptor (material with high dielectric loss) was used to absorb microwave energy and transfer the heat to the film in order to promote crystallization. The susceptor was placed above the film or below the substrate. Thus, the influence of the heat flux direction on the sample crystallization was verified. The films were characterized by X-ray diffraction, atomic force microscopy and spectrophotometry (transmittance) in the UV-Visible region and the refractive index was determined with an ellipsometer. The epitaxial growth was observed for the film with the susceptor placed below the substrate. Random growth was verified when the susceptor was placed above the film. The films were relatively dense, homogeneous and smooth with good optical properties.*

**Keywords:** thin films,  $\text{LiNbO}_3$ , microwave, SiC, epitaxy.

## INTRODUÇÃO

O niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ) é um importante material ferroelétrico com excelentes propriedades piezoelétricas, eletro-ópticas, eletroacústicas e fotorefractivas [1], o qual é

usado para aplicações como guias de ondas, moduladores, chaves ópticas e dobradores de frequência [2-4]. Na forma de filmes finos, este material tem sido estudado com objetivo de se obter filme epitaxial de alta qualidade com propriedades similares aos monocristais [5, 6]. Desta forma, diferentes

métodos de processamento têm sido usados para preparar filmes finos epitaxiais de  $\text{LiNbO}_3$ , incluindo epitaxia por feixe molecular [2], deposição por laser pulsado [6], epitaxia por fase líquida [7], sputtering [4, 5], deposição química de vapor metal-orgânico [8] e processos sol-gel [9]. Uma variação do processo sol-gel, o método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini [10] tem sido utilizado para preparar filmes de  $\text{LiNbO}_3$  [11-13]. Este método oferece vantagens, tais como controle estequiométrico, uso de solução aquosa, alta pureza, baixa temperatura de processamento e baixo custo [11, 14].

O substrato de safira ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tem sido utilizado preferencialmente para deposição do  $\text{LiNbO}_3$  para aplicações ópticas devido os seus baixos índices de refração e o fato destes materiais terem a mesma estrutura cristalina [8], apesar de possuírem coeficientes de expansão diferentes e um desacordo de rede em torno de 8%. A Tabela I ilustra as constantes de rede, índices de refração e coeficientes de expansão para o  $\text{LiNbO}_3$  e safira ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) à temperatura ambiente [15, 16].

A fonte de energia na frequência das microondas (energia microondas) tem sido utilizada como uma nova forma de processamento de materiais e já é utilizada para processar cerâmicas desde a década de 60. O processamento por microondas tem diversas vantagens sobre os métodos convencionais, tais como, aquecimento rápido e uniforme, temperaturas mais baixas de sinterização e redução de custos em termos de energia e tempo [17, 18]. Para processamento de filmes, tem sido utilizada principalmente síntese hidrotérmica, que utiliza baixa temperatura e curto tempo de tratamento, o que significa uma melhora da qualidade, baixo custo e processamento ambiental amigável. Entretanto, com este processo não se obtém ainda filmes com boa homogeneidade [19].

Filmes de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) processados a 550 °C por 10 min em forno microondas doméstico foram já obtidos [20]. Para

tal, foi utilizado um aparato no qual um susceptor de  $\text{SiC}$  (material com alta perda dielétrica) era posicionado embaixo do substrato. Este susceptor absorvia a energia das microondas e se aquecia, em seguida transferia o calor para o filme. Os filmes apresentaram grãos finos, esféricos e baixa rugosidade e uma boa aderência entre o filme e o substrato. As medidas elétricas revelaram uma constante dielétrica e o fator de dissipação de 77 e 0,04, respectivamente, para frequência de 100 kHz. A polarização remanescente ( $2P_r$ ) e o campo coercitivo ( $E_c$ ) foram de 1,04  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e 33 kV/cm. Os resultados mostraram que é possível obter filmes finos de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , utilizando processamento à baixa temperatura com forno microondas.

Foi também demonstrado [21] que filmes de  $\text{LiNbO}_3$  poderiam ser crescidos epitaxialmente utilizando um forno microondas. Os filmes foram depositados sobre substratos de safira (0001) e tratados em temperatura de 550 °C por 10 min. Os filmes epitaxiais apresentaram qualidade óptica e estrutural comparáveis aos obtidos em forno convencional. A influência da direção do fluxo de calor na cristalização de filmes finos de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (SBN) tratados em forno microondas foi mostrada em [22]. Os autores posicionaram o susceptor de  $\text{SiC}$  acima do filme e embaixo do substrato, obtendo filmes policristalinos e com orientação preferencial na direção 00l, respectivamente.

Neste trabalho, os filmes finos de  $\text{LiNbO}_3$  foram preparados pelo método dos precursores poliméricos e depositados por “*spin coating*” sobre substratos de safira (0001). Os filmes foram tratados à baixa temperatura durante 15 e 20 min em forno microondas doméstico e a influência da direção do fluxo de calor para promover a cristalização e orientação destes filmes foi estudada.

Caracterizações estruturais foram feitas por difração de raios X e microscopia de força atômica. As propriedades ópticas foram obtidas com medidas de transmitância na região do UV-visível e com elipsometria (índice de refração).

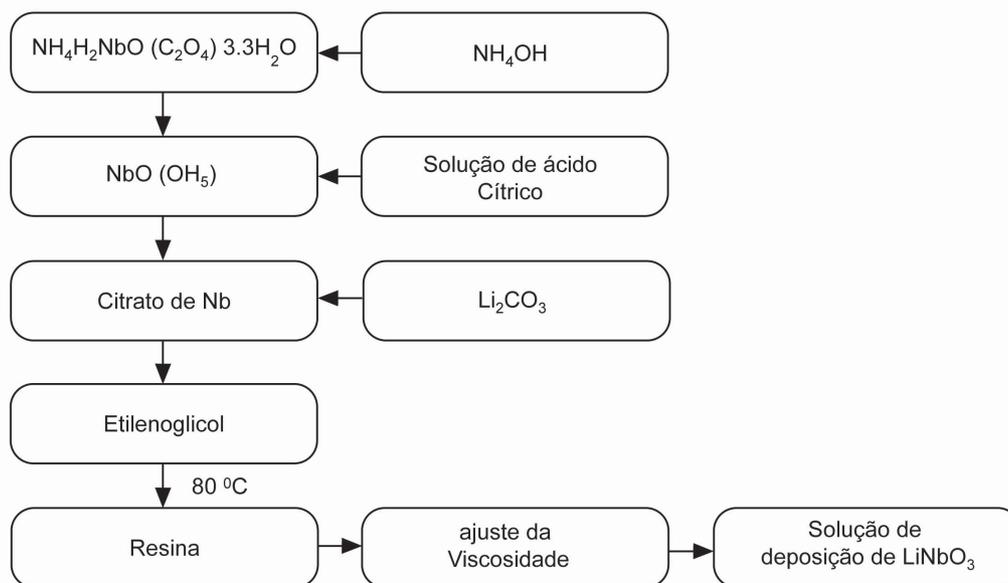


Figura 1: Fluxograma de preparação de citrato de nióbio e solução de deposição de  $\text{LiNbO}_3$ .  
[Figure 1: Flow chart of the niobium citrate and  $\text{LiNbO}_3$  coating solution.]

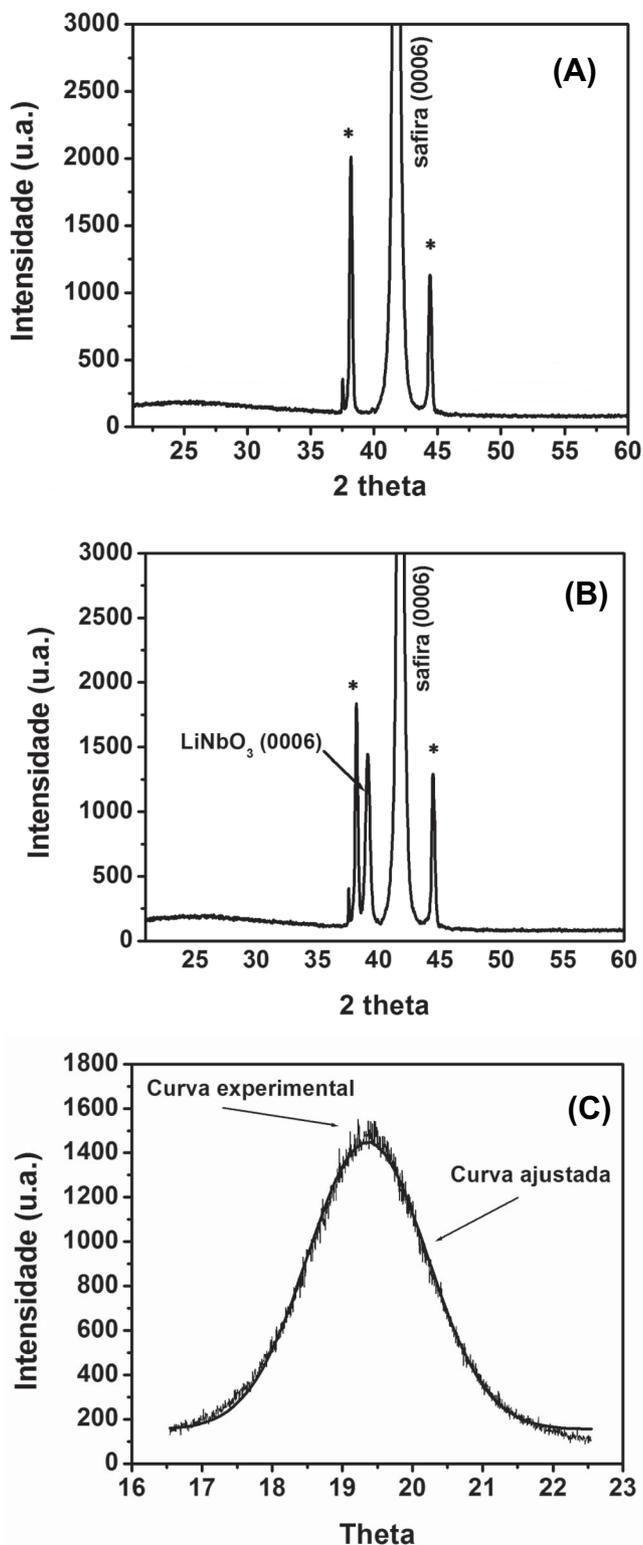


Figura 2: Difratoogramas de raios X para filmes finos de  $\text{LiNbO}_3$  tratados em forno microondas a  $400^\circ\text{C}$  a) com SiC acima do filme; b) com SiC por baixo do substrato (\* : picos do porta-amostra); c) Rocking curve em torno do pico (006) do  $\text{LiNbO}_3$  para o filme tratado com SiC por baixo do substrato.

[Figure 2: XRD patterns of the  $\text{LiNbO}_3$  thin films heat-treated in a microwave oven at  $400^\circ\text{C}$  a) SiC placed above the film; b) SiC placed below the substrate (\* : peak of the sample holder); c) rocking curve around the (006)  $\text{LiNbO}_3$  peak of the film heat-treated with the SiC placed below the substrate.]

## MATERIAIS E MÉTODOS

O método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini, foi utilizado para preparar as soluções de deposição dos filmes. Este método consiste na polimerização de citratos metálicos com o uso de um glicol, como o etilenoglicol. Um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico, é usado para complexar os cátions (Nb e Li) em solução aquosa. A adição do etilenoglicol leva à formação de um éster orgânico.

A Fig. 1 resume a preparação da solução precursora de  $\text{LiNbO}_3$ . Uma solução de citrato de nióbio foi preparada com a dissolução de  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  em uma solução aquosa de ácido cítrico. O  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  foi previamente precipitado a partir do complexo amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Ao citrato de nióbio foi adicionado  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  em proporção molar 1:1 entre lítio e nióbio. A relação molar entre ácido cítrico e os metais (Li, Nb) foi fixada em 3:1. O citrato de Li e Nb foi mantido sob agitação a  $80^\circ\text{C}$  e em seguida adicionado o etilenoglicol. A razão em massa entre o etilenoglicol e o ácido cítrico foi fixada em 60/40. A mistura foi mantida sob agitação a  $90^\circ\text{C}$  para obter uma resina polimérica.

A viscosidade da solução de deposição foi ajustada em 20 mPa.s adicionando-se quantidade controlada de água. Os filmes foram depositados sobre substratos de safira (0001) por “*spin coating*” com velocidade de 6000 rpm por 30 s. Uma camada foi depositada em cada substrato e tratada em forno microondas doméstico (M-301, CCE, frequência de 2,45 GHz e 900 W de potência) a  $400^\circ\text{C}$ , com susceptor de SiC posicionado embaixo do substrato por 15 min ou posicionado acima do filme por 20 min.

A caracterização estrutural dos filmes foi investigada por difração de raios X (DRX) usando um difratômetro de textura 4 círculos (Bruker AXS D8 Discovery) e radiação  $\text{CuK}_\alpha$ . Difratoogramas theta-2theta foram obtidos para verificar a cristalização dos filmes e a natureza do crescimento (aleatório ou orientado). No caso de um filme orientado, “*rocking curve*”

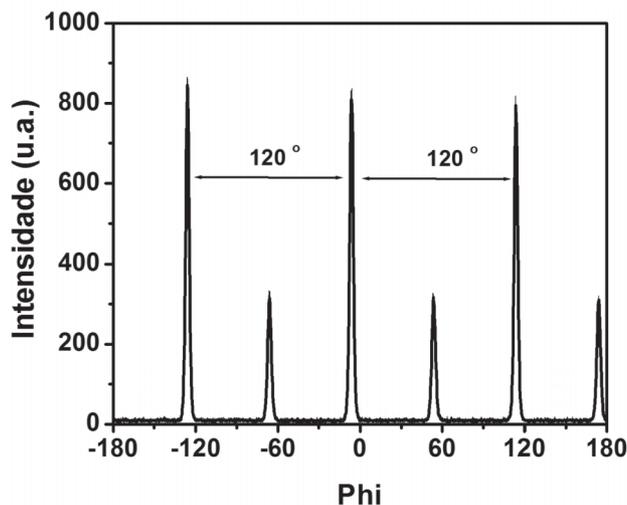


Figura 3: Difratoograma phi-scan do filme de  $\text{LiNbO}_3$  tratado a  $400^\circ\text{C}$  por 15 min, com SiC por baixo do substrato.

[Figure 3: X-ray phi-scan of the  $\text{LiNbO}_3$  film heat-treated at  $400^\circ\text{C}$  for 15 min. with SiC placed below the substrate.]

e “phi-scan” foram feitos para determinar a qualidade da orientação e a natureza da orientação no plano do filme, respectivamente.

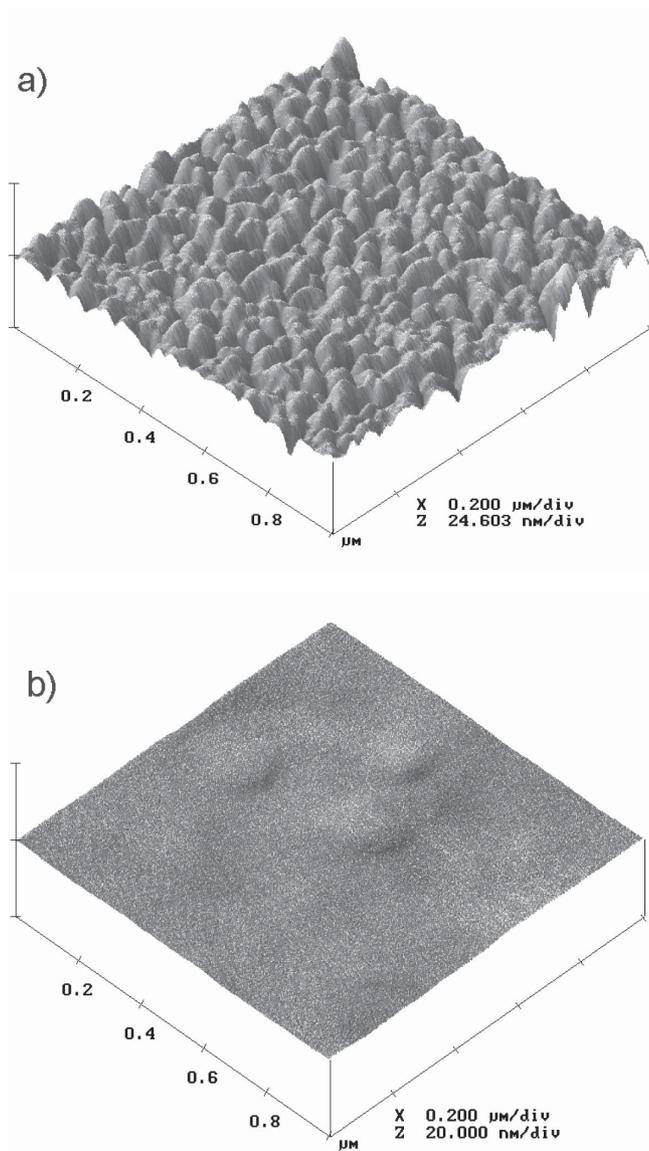


Figura 4: Micrografias de AFM para filmes de  $\text{LiNbO}_3$  tratados em forno microondas a  $400^\circ\text{C}$  a) com SiC por baixo do substrato e b) com SiC acima do filme.

[Figure 4: AFM images of the  $\text{LiNbO}_3$  films heat-treated in a microwave oven at  $400^\circ\text{C}$  a) SiC placed below the substrate and b) SiC placed above the film.]

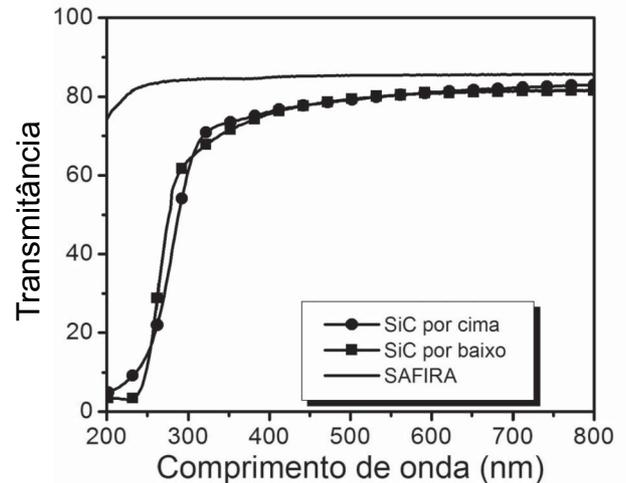


Figura 5: Espectro de transmitância na região do UV-Visível para o substrato de safira e para os filmes de  $\text{LiNbO}_3$  tratados a  $400^\circ\text{C}$  em forno microondas, com SiC por baixo do substrato e acima do filme. [Figure 5: UV-Visible transmittance spectra for a sapphire substrate and for  $\text{LiNbO}_3$  films heat-treated at  $400^\circ\text{C}$  in a microwave oven, with SiC placed below the substrate and above the film.]

A morfologia da superfície dos filmes foi feita por microscopia de força atômica (AFM) com um Digital NanoScope 3A. Medidas de transmitância óptica foram feitas na região de comprimento de onda 200-800 nm usando um espectrofotômetro Cary 5 G e índices de refração foram determinados com um elipsômetro (Jobin Yvon) usando um feixe de laser de He-Ne ( $\lambda = 632,8$  nm) com um ângulo de incidência de  $70^\circ$  com relação à normal da amostra.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados de difração de raios X são apresentados na Fig. 2. Os difratogramas mostram que o filme tratado com o susceptor posicionado acima do filme não apresenta picos característicos do  $\text{LiNbO}_3$  (Fig. 2a), enquanto o filme tratado com o susceptor posicionado embaixo do substrato apresenta um crescimento orientado: o pico observado em  $2\theta = 39^\circ$  é característico do pico (006) do  $\text{LiNbO}_3$  (Fig. 2b). O valor da largura à meia altura (FWHM) do “rocking curve” obtido em torno deste pico é  $1,70^\circ$  (Fig. 2c). Este resultado é concordante com os valores de FWHM reportados na literatura [3, 11].

A Fig. 3 ilustra o “phi-scan” realizado sobre o pico (012) do  $\text{LiNbO}_3$  para o filme tratado com susceptor por baixo do substrato. O difratograma revela que este filme é epitaxial.

Tabela I - Constantes de rede, índices de refração e coeficientes de expansão térmica do  $\text{LiNbO}_3$  e safira.

[Table I - Lattice parameters, refractive indices and thermal expansion coefficients of  $\text{LiNbO}_3$  and sapphire.]

	Estrutura cristalina	Constante de rede (Å)		Índice de refração a $\lambda = 632,8$ nm		Coeficiente de expansão térmica a 298 K ( $\text{K}^{-1}$ )	
$\text{LiNbO}_3$	Hexagonal	a = 5,150	c = 13,867	$n_o = 2,288$	$n_e = 2,202$	$\alpha_{11} = 15 \times 10^{-6}$	$\alpha_{33} = 7,5 \times 10^{-6}$
Safira	Hexagonal	a = 4,763	c = 13,003	$n_o = 1,758$	$n_e = 1,76$	$\alpha_{11} = 8,3 \times 10^{-6}$	$\alpha_{33} = 9,0 \times 10^{-6}$

Tabela II - Índice de refração (a  $\lambda = 632,8$  nm) e espessura dos filmes de  $\text{LiNbO}_3$  processados em forno microondas e valores da literatura.

[Table II - Refractive index (at  $\lambda = 632.8$  nm) and thickness of the  $\text{LiNbO}_3$  films processed in microwave oven and the values from the literature.]

Referência	Índice de refração	Espessura (nm)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Método
Este trabalho	2,03	108	400	15	Pechini / forno microondas
Este trabalho	2,06	110	400	20	Pechini / forno microondas
[3]	2,24	90	700	30	Sol-gel
[16]	2,30	157	500	-	rf sputtering
[23]	2,03	52	400	480	Pechini / forno convencional
[24]	2,03	410	500	180	Pechini / forno convencional
[25]	2,09	500	500	120	Solução precursora metalorgânica

Devido o  $\text{LiNbO}_3$  ter uma simetria de cristal  $3m$  (grupo espacial R3c), um filme epitaxial (com características de monocristal) deve apresentar 3 picos de simetria no phi-scan. No difratograma  $\varphi$ -scan podem ser observados dois conjuntos de 3 picos, revelando o crescimento epitaxial deste filme com duas famílias de grãos fazendo um ângulo de  $60^\circ$  entre si.

Em filmes de  $\text{LiNbO}_3$  preparados por método sol-gel [9] também foram observadas duas famílias de grãos para filmes tratados a  $600\text{-}800$  °C. De acordo com os autores, um desacordo de rede entre o filme de  $\text{LiNbO}_3$  e o substrato de safira (8%) é responsável pela diferença nas orientações.

O estudo microestrutural por AFM revela a influência da direção do fluxo de calor no processo de tratamento térmico por microondas. Observa-se que o filme tratado por 15 min, utilizando-se o suscepter embaixo do substrato, apresenta-se homogêneo e com baixa rugosidade ( $R_{\text{RMS}}$ ) de 1,9 nm (Fig. 4a). Ao contrário, o filme tratado por 20 min, posicionando-se o suscepter por cima do filme, não apresenta crescimento de grãos (Fig. 4b). Os resultados de AFM e de difração de raios X sugerem que o filme tratado com suscepter posicionado por cima do filme pode estar amorfo ou pouco cristalizado.

A Fig. 5 mostra os espectros de transmitância na região do UV-Visível, obtidos para o substrato de safira e para os filmes. A transmitância dos filmes começa a aumentar a partir de  $\lambda = 250$  nm e alcança 70% a  $\lambda = 300$  nm. A transmitância é maior que 70% na região espectral de  $400\text{-}800$  nm, confirmando que estes filmes são relativamente densos e homogêneos. Resultados semelhantes foram observados para filmes de  $\text{LiNbO}_3$  com multicamadas [12, 21].

A Tabela II resume os resultados obtidos experimentalmente

por elipsometria para as amostras estudadas e valores obtidos na literatura. Os filmes apresentaram índices concordantes aos reportados na literatura.

Nota-se que as propriedades ópticas obtidas (curvas de transmitância e índices de refração) não permitem evidenciar a presença de regiões amorfas para o filme tratado com o suscepter posicionado acima do filme.

## CONCLUSÕES

Filmes finos de  $\text{LiNbO}_3$  foram obtidos sobre substratos de safira usando um processo de cristalização em forno microondas doméstico. Os filmes apresentaram crescimento epitaxial quando o suscepter foi posicionado por baixo do substrato. A temperatura de cristalização de  $400$  °C por 15 min foi suficiente para obter filme epitaxial com qualidade óptica e estrutural semelhantes aos obtidos em forno convencional. Por outro lado, quando o suscepter foi posicionado acima do filme, este se apresentou pouco cristalizado. O uso de energia das microondas se mostra muito promissor para a obtenção de filmes altamente orientados, pois requer baixas temperaturas de cristalização, menor tempo de tratamento e redução de custos em termos de energia.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento à pesquisa FAPESP, CNPq/PRONEX, CAPES, GEPLAN/FAPEMA pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. S. Weis, T. K. Gaylord, *Appl. Phys. A* **37** (1985) 191.
- [2] K. Matsubara, S. Niki, M. Watanabe, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, *Appl. Phys. A* **69**, suppl. 1 (1999) S679.
- [3] K. Nashimoto, H. Moriyama, E. Osakabe, *Jap. J. Appl. Phys.* **35**, 1 (1996) 4936.
- [4] S. Tan, T. Gilbert, C-Y Hung, T. E. Schlesinger, M. Migliuolo, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 3548.
- [5] T. A. Rost, H. Lin, T. A. Rabson, R. C. Baumann, D. L. Callahan, *J. Appl. Phys.* **72**, 9 (1992) 4336.
- [6] P. Aubert, G. Garry, R. Bisaro, J. G. Lopez, *Appl. Surf. Sci.* **86** (1995) 144.
- [7] H. Tamada, A. Yamada, M. Saitoh, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 2536.
- [8] S. Y. Lee, R. S. Feigelson, *J. Cryst. Growth* **186** (1998) 594.
- [9] T. A. Derouin, C. D. E. Lakeman, X. H. Wu, J. S. Speck, F. Lange, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 1391.
- [10] M. P. Pechini, U.S. Patent n. 3.330. 697 (11 July 1967).
- [11] V. Bouquet, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1447.
- [12] V. Bouquet, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, M. Guilloux Viry, A. Perrin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1521.
- [13] C. D. Pinheiro, V. Bouquet, F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, *Cerâmica* **49**, 309 (2003) 36.
- [14] F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, *Adv. Mater. Opt. Electr.* **10**, 2 (2000) 81.
- [15] N. H. Hur, Y. K. Park, D. H. Won, K. No, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 980.
- [16] S. Schwyn, H. R. Lehmann, R. Widmer, *J. Appl. Phys.* **72**, 3 (1992) 1154.
- [17] D. E. Clark, D. C. Folz, J. K. West, *Mater. Sci. Eng. A* **287** (2000) 153
- [18] A. C. Metaxas, T. W. Chou, "Foundations of Electroheat. A Unified Approach", John Wiley & Sons, New York (1995) 500.
- [19] E. Vigil, L. Saadoun, J. A. Ayllon, X. Domenech, I. Zumeta, R. Rodriguez-Clemente, *Thin Solid Films* **365** (2000) 12.
- [20] J. S. Vasconcelos, N. S. L. S. Vasconcelos, S. M. Zanetti, J. W. Gomes, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, *Cerâmica* **49**, 309 (2003) 61.
- [21] N. S. L. S. Vasconcelos, J. S. Vasconcelos, V. Bouquet, S. M. Zanetti, E. R. Leite, E. Longo, L. E. B. Soledade, F. M. Pontes, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, M. I. B. Bernardi, J. A. Varela, *Thin Solid Films* **436**, 2 (2003) 213.
- [22] S. M. Zanetti, J. S. Vasconcelos, N. S. L. S. Vasconcelos, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 6 (2004) 1597-1602.
- [23] V. Bouquet, M. I. B. Bernardi, S. M. Zanetti, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, M. G. Viry, A. Perrin, *J. Mater. Res.* **15** (2000) 2446.
- [24] A. Z. Simões, A. H. M. Gonzalez, M. Cilense, M. A. Zaghete, F. Moura, A. Ries, J. A. Varela, *Proc. 105<sup>th</sup> Am. Ceram. Soc. Meeting, Nashville, USA* (2003).
- [25] S. Hirano, T. Yogo, W. Sakamoto, Y. Takeichi, S. Ono, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 2 (2004) 435-440.  
(*Rec. 08/09/03, Ac. 10/10/03*)