

4 Filmes promissores

4.1.Introdução

As configurações propostas no capítulo 3 para a realização do transformador de impedância planar banda larga se baseiam na existência de um filme de elevada constante dielétrica. Este filme dielétrico deve possuir, na faixa de frequências de microondas e à temperatura ambiente, as seguintes características: elevada constante dielétrica, baixas perdas, boa compatibilidade química com metais (Ni, Cr e Au) e com o substrato de alumina e baixa susceptibilidade às variações de temperatura.

Como mostra a literatura, filmes de elevada constante dielétrica, em particular os filmes de materiais ferroelétricos, vêm sendo amplamente investigados para serem empregados na realização de diversos dispositivos de microondas, tais como: capacitores de *by-pass* em MMIC, controladores de fase de conjunto de antenas (*phased array antennas*), memórias DRAM e NVRAM (*Dynamic and Non-Volatile Random Access Memories*); filtros e ressoadores para uso em sistemas de comunicações móveis, de satélites e muitas outras aplicações (Gevorgian & Kolberg, 2001). Isto porque uma das formas de tornar os circuitos mais compactos é utilizar materiais com elevada constante dielétrica. Tal como visto no capítulo 2, nesses materiais, o comprimento de onda numa dada frequência é significativamente reduzido quando comparado com materiais que possuem constante dielétrica baixa.

Apesar dos excelentes resultados obtidos com capacitores, antenas e filtros, a utilização de filmes de elevada constante dielétrica ainda não havia sido explorada, até o momento, em transformadores de impedância banda larga. Foi feita, então, uma pesquisa bibliográfica sobre os filmes de elevada constante dielétrica, a fim de encontrar o mais adequado para ser empregado em transformadores de impedância. Esta pesquisa mostrou que, de fato, existem alguns filmes dielétricos com as características desejadas na faixa de frequências

de microondas, o que viabiliza a realização prática das configurações propostas no capítulo 3.

Na primeira parte deste capítulo é apresentada uma compilação das principais características dos filmes disponíveis de alta constante dielétrica na literatura. Na segunda parte, são descritos os filmes efetivamente utilizados neste trabalho.

4.2. Características dos materiais de alta constante dielétrica

Os materiais mais promissores que possuem elevada constante dielétrica são os seguintes materiais ferroelétricos: titanato de estrôncio (SrTiO_3), titanato de bário (BaTiO_3), titanato de bário-estrôncio ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) e titanato de potássio (KTaO_3). Esses materiais são encontrados na forma de estrutura cristalina (*bulk* ou filme epitaxial) ou cerâmicas (*bulk* ou filme) e podem ser associados a eletrodos de metais ou de supercondutores para fabricar dispositivos (Gevorgian & Kolberg, 2001).

De acordo com a literatura, existem várias técnicas para a fabricação de filmes finos (espessura inferior a 1 μm) de elevada constante dielétrica, tais como: *sol-gel* (Lahiry et al., 2000; Sharma et al., 1995), *spin-coating* (Pontes et al., 2001a, 2001b), laser *ablation* (Van Keuls et al., 1999), *RF-magnetron sputtering* (Nishitsuji et al., 1993; Akedo et al., 1999), *chemical vapor deposition* (CVD) (Shaw et al., 1999), *pulsed laser deposition* (Kain et al., 1993; Findikoglu et al., 1999a; Carroll et al., 1993); e espessos (espessura entre 1 a 100 μm) com as técnicas de: fabricação de uma pasta sinterizada (Stojanovic et al., 2001) e *screen-printing* (Weil et al., 2001a).

Resultados experimentais de caracterização dos filmes mostraram que as características elétricas dos filmes dielétricos diferem das propriedades dos materiais *bulk* correspondentes (Gevorgian et al., 1997; Rupprecht et al., 1962; Saifi et al., 1970). A constante dielétrica do SrTiO_3 *bulk*, por exemplo, aumenta monotonicamente abaixo de 4 K, enquanto que a constante dielétrica do filme apresenta um pico entre 30 e 100 K. Independentemente do método de fabricação e do tipo de substrato, os filmes finos apresentam uma constante dielétrica menor do que a do *bulk* e a tangente de perdas em microondas ($f > 10$ GHz) da ordem de 0.01 à temperatura ambiente (Gevorgian & Kolberg, 2001). Apesar de possuir uma constante dielétrica menor e perdas elevadas, o valor da constante dielétrica dos filmes finos varia menos com a temperatura do que a do *bulk* (Su et al., 2001; Shaw et al., 1999; Findikoglu et al., 1999a; Kain et al., 1993), tornando o dispositivo com filmes finos menos susceptíveis às variações de temperatura.

As propriedades dos filmes finos também são diferentes das dos filmes espessos. Quanto mais fina a camada, maiores as perdas. De acordo com

Stojanovic (2001), o filme espesso possui características semelhantes às do *bulk* e requer uma boa compatibilidade entre o seu coeficiente térmico e dos substrato e eletrodos, de modo a não gerar tensionamentos. Estas tensões causam defeitos no filme e degradam suas propriedades dielétricas. Apesar dos filmes finos apresentarem mais perdas do que os filmes espessos, à medida que a espessura aumenta a qualidade do filme tende a degradar (Van Keuls et al., 1999).

O desenvolvimento de dispositivos de microondas baseados em materiais ferroelétricos ainda está um pouco limitado pelas perdas elevadas destes materiais nas frequências de microondas, especialmente em filmes finos. Os mecanismos de perdas dos materiais ferroelétricos, tanto em filmes quanto em estruturas cristalinas *bulk*, ainda não são bem compreendidos. No artigo de Vendik (2000) é apresentado um modelo matemático para descrever a dependência da constante dielétrica com os seguintes parâmetros: temperatura, espessura dos filmes finos ferroelétricos e campo elétrico aplicado. É muito difícil prever teoricamente o comportamento da tangente de perdas, pois diversos fatores devem ser considerados, tais como: defeitos na estrutura cristalina, propriedades da interface entre materiais ferroelétricos e os eletrodos, e efeitos do tamanho dos grãos dos filmes. O mecanismo de perda fundamental, espalhamento de quatro fônons, prevê que a tangente de perdas seja proporcional à frequência, vale para SrTiO₃ *bulk* mas não descreve o comportamento observado para filmes finos (Galt et al., 1998). Portanto, outros mecanismos de perdas devem ser levados em consideração. A maioria dos materiais ferroelétricos na fase ferroelétrica (ou fase polar) são também piezoelétricos, e as transformações piezoelétricas causam grandes perdas na faixa de frequências de microondas (tipicamente menor do que 10 GHz) (Gevorgian & Kolberg, 2001).

De acordo com o artigo de Gibbons (2001), as características estruturais dos filmes, como orientação das moléculas, tamanho dos grãos, estequiometria, tensionamento (*stress/strain*), podem contribuir para as perdas nos filmes. Pelo menos em tese, a otimização desses fatores traz melhoria nas propriedades dielétricas dos filmes. Por isso, é fundamental compreender a influência das condições de deposição, dos métodos de deposição e da escolha do substrato na qualidade e no desempenho dos filmes (Gibbons et al., 2001). No trabalho de Weil (2001b), é mostrado que a constante dielétrica do filme de BaSrTiO₃ pode ser alterada através dos seguintes mecanismos: dopagem, alteração da porosidade

do filme cerâmico e alteração do tamanho dos grãos. Como mostra o trabalho de Van Keuls (1999), é possível remover imperfeições de filmes de BaSrTiO_3 realizando o recozimento (*annealing*) do material.

Weil analisou o efeito da dopagem nas propriedades dielétricas de filmes de 5 μm de espessura de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, com $x=0.6$ e 0.65 , sobre alumina. Sobre o filme dielétrico, foi depositada uma camada de 3 μm de ouro e por fotolitografia estruturas CPW foram confeccionadas e utilizadas para caracterizar os filmes. À temperatura ambiente e em 24 GHz para o filme sem dopagem, foi medida uma constante dielétrica de 328 e uma tangente de perdas de 0.1. Ao introduzir a dopagem de $\text{Fe}_{0.01}+1\%$ de TiO_2 , os valores foram para 275 e 0.065, respectivamente, indicando uma diminuição tanto da constante dielétrica quanto das perdas.

Outro aspecto que deve ser considerado é a propriedade intrínseca dos materiais ferroelétricos da variação da constante dielétrica com a temperatura e com o campo elétrico dc aplicado (Gevorgian et al., 1997).

A capacidade de variar a constante dielétrica com a aplicação de um campo elétrico (que altera a polarização interna do material), denominado efeito de sintonia da constante dielétrica, vem sendo bastante explorada, pois permite a fabricação de diversos dispositivos de microondas sintonizáveis, tais como: misturadores, linhas de retardo, filtros e *phase shifters* eletronicamente sintonizáveis.

Por outro lado, a variação da constante dielétrica dos materiais ferroelétricos com a temperatura não é muito vantajosa para a fabricação de dispositivos. Em geral, a constante dielétrica apresenta um valor máximo, e a perda um valor mínimo, na temperatura crítica (T_c). Portanto, é interessante trabalhar em torno desta temperatura, que é determinada pela composição do material, de modo a otimizar o desempenho das propriedades dielétricas. Variando a concentração de bário no $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, por exemplo, é possível obter o valor de T_c de 20 K a 395 K, e escolhendo a composição correta (para $x=0.6$, $T_c = 290$ K) é possível operar satisfatoriamente à temperatura ambiente (300 K). Aumentando a concentração de bário, para aumentar a temperatura de operação, tanto o efeito da sintonia quanto as perdas também aumentam (Vendik et al., ?; Weil et al., 2001a).

Diferentemente, no SrTiO_3 , a temperatura crítica ocorre em temperaturas criogênicas (Powell et al., 1996). Os materiais *bulk* de SrTiO_3 apresentam elevada

constante dielétrica, baixa perda e grande efeito de sintonia da constante dielétrica, principalmente em baixas temperaturas (temperaturas criogênicas) (Gibbons et al., 2001; Kain et al., 1993). Quando um material *bulk* de SrTiO₃ é resfriado desde 300 K até 4 K, ele passa por várias transições de fase. Acima de 110 K a rede cristalina é do tipo cúbica, entre 110 K e 65 K a estrutura é tetragonal e abaixo de 65 K é ortorrômbica. A constante dielétrica do material depende diretamente da rede cristalina. Quando se deseja controlar a constante dielétrica pela aplicação de um campo elétrico é conveniente trabalhar com esse material em temperaturas inferiores de 65 K. Nos filmes de SrTiO₃ a dependência da constante dielétrica com a temperatura é bem menos intensa do que no *bulk* (Kain et al., 1993).

É interessante comentar que, devido ao desempenho dos filmes com T_c baixa, por exemplo, de SrTiO₃, ser ótimo em temperaturas criogênicas, uma série de dispositivos que associam filmes ferroelétricos aos materiais HTS (*High Temperature Superconducting*) vêm sendo pesquisados (Gupta et al., 1996). Nesses dispositivos, os materiais supercondutores de alta temperatura (HTS), por exemplo o YBa₂Cu₃O_{7-x}, substituem os eletrodos metálicos convencionais (Au, Pt, Cu), e há necessidade de resfriar o dispositivos a temperaturas tão baixas quanto 77 K, ou até mesmo 4 K. O sucesso inicial da aplicação dos HTS em microondas originou um novo ramo da eletrônica de microondas, a eletrônica de microondas à temperatura no nitrogênio líquido (Vendik et al., 1995). A associação de material ferroelétrico com HTS permite confeccionar dispositivos sintonizáveis extremamente compactos, aproveitando tanto as propriedades supercondutoras dos supercondutores (baixa resistência superficial) quanto as propriedades dielétricas (elevada constante dielétrica e sua dependência com o campo elétrico de aplicado) dos materiais ferroelétricos. Operando em baixas temperaturas, a perda intrínseca dos materiais ferroelétricos, na faixa de microondas, fica bastante reduzida. Apesar da necessidade de resfriamento, a combinação entre HTS e ferroelétricos parece ser bastante promissora para a realização de componentes de microondas sintonizáveis, tais como: *phase shifter* e linhas de retardo, e uma série de trabalhos já foram publicados a respeito. As estruturas mais investigadas atualmente são YBa₂Cu₃O_{7-x}/SrTiO₃ (YBCO/STO) e YBa₂Cu₃O_{7-x}/Ba_xSr_{1-x}TiO₃ (YBCO/BSTO).

Devido ao grande apelo dos HTS, grande parte dos trabalhos disponíveis na literatura caracteriza os filmes ferroelétricos em baixas temperaturas. Entretanto, tais resultados não são de interesse para o presente trabalho. Aqui, pretende-se operar à temperatura ambiente e utilizar eletrodos metálicos convencionais (Au).

Dentre as medidas realizadas à temperatura ambiente, pouca informação encontra-se disponível na faixa de microondas. Grande parte dos trabalhos apresenta valores medidos da constante dielétrica na faixa de frequências de áudio e de rádio (Dalberth et al., 1998). Em geral, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência. Em baixa frequência e em baixa temperatura (da ordem de 4 K) a constante dielétrica do titanato de estrôncio (SrTiO_3), por exemplo, pode alcançar valores tão altos quanto 20.000.

No trabalho de Gevorgian & Kolberg (2001), encontra-se uma tabela que reúne os resultados obtidos para diversos filmes de BTO e BSTO caracterizados na faixa de frequências de microondas em diferentes temperaturas. Apenas metade dos filmes desta lista foi caracterizada a temperatura ambiente. Para estes filmes, o valor da tangente de perdas na maioria dos casos ficou em torno de 0.05. Em alguns casos, o valor da tangente de perdas foi tão bom quanto 0.006 e em um caso foi tão ruim quanto 0.2.

Um grupo de Araraquara demonstrou no artigo de Pontes et al. (2001b) ser possível fabricar multicamadas de $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ de boa qualidade (livre de rachaduras) por *spin-coating*. Entretanto, este filme depositado na estrutura composta pelas seguintes camadas: Au, filme dielétrico e substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si, ainda não foi caracterizado na faixa de frequências de microondas. Em 1 kHz, por exemplo, a constante dielétrica deste filme é de 527 e a tangente de perdas da ordem de 0.05. Segundo os mesmos autores, (Pontes et al., 2001a), para frequências superiores a 3 MHz, a constante dielétrica tende a diminuir e a perda tende a aumentar. Eles também fabricaram por *spin-coating* filmes finos de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com as seguintes características: $x=0.4$ com 0.4 μm de espessura (material na fase paraelétrica); e $x=0.6$ com 0.6 μm de espessura (material na fase ferroelétrica). Para estes filmes, encontraram na faixa de kHz, constante dielétrica da ordem de 700 e tangente de perdas da ordem de 0.01.

Este grupo de pesquisa foi contatado para que, através de uma interação, os filmes dielétricos fabricados por eles pudessem ser caracterizados na faixa de frequências de microondas, através da técnica apresentada no capítulo 5.

Infelizmente, os testes preliminares de deposição do filme dielétrico por *spin-coating* sobre substrato de alumina metalizado com ouro, não foram bem sucedidos. Durante a deposição do filme dielétrico a camada de ouro é danificada. Outros testes estão em andamento. Recentemente, no trabalho de Music et al. (2003), foi demonstrada a viabilidade de realização de um circuito de microondas CPW sintonizável depositando-se uma camada de 0.3 μm de espessura de SrTiO_3 sobre a platina ao invés de ouro. Apesar da platina apresentar uma condutividade pior do que a do ouro, ela resiste bem ao processo de deposição do filme.

Em 2001, o trabalho de Stojanovic et al. (2001) apresentou uma técnica para fabricação de filmes espessos de BaTiO_3 , com espessura variando de 25 a 75 μm dependendo do número de camadas, que utiliza uma pasta de uma mistura de pó fino de BaTiO_3 . Para este filme a temperatura crítica encontrada foi de 120°C, independente do número de camadas. O filme foi depositado sobre substrato de alumina apresentando boa compatibilidade química entre o filme de BaTiO_3 , pois a interdifusão foi mínima, e a aderência foi satisfatória. O valor da constante dielétrica medido em 100 kHz e à temperatura ambiente foi de 300, para um filme de 25 μm , e 2000, para o de 75 μm , e a tangente de perdas medida foi de 0.025 para o mais fino e de 0.01 para o filme mais espesso.

As características dos filmes dielétricos dependem de diversos fatores, tais como: do processo de fabricação, da qualidade e da espessura do filme, do substrato e dos eletrodos (metais ou HTS) e das condições da caracterização (frequência, temperatura e aplicação de campo elétrico dc). Devido a esta grande diversidade de parâmetros, é de fundamental importância realizar a caracterização do filme com o qual se pretende trabalhar, de modo a realizar um projeto que considere as características reais do filme em questão, o que motivou o desenvolvimento da técnica de caracterização apresentada no capítulo 5.

4.3. Descrição dos filmes candidatos mais promissores

4.3.1. Titanato de estrôncio

Apesar da maioria dos trabalhos indicar que o titanato de estrôncio opera melhor em baixas temperaturas, pois sua temperatura crítica é inferior a 80 K, o artigo de Tanabe et al. (2000) mostrou resultados bastante promissores à

temperatura ambiente. Neste trabalho, conforme descrito na seção 2.2.2, foi apresentada uma estrutura CPW na qual um filme de titanato de estrôncio de 1 μm de espessura é depositado, por *RF sputtering* (Nishitsuji et al., 1993), entre o substrato de GaAs e a metalização (Ti/Au 2 μm). Foi medido para este filme de titanato de estrôncio uma constante dielétrica relativa em microondas (até 3 GHz) da ordem de 150 e baixa perda, valor também encontrado no trabalho (Akedo et al., 1999). A deposição deste filme proporcionou uma melhora do sinal transmitido, indicando baixíssima perda. De acordo com Nishitsuji et al. (1993) um capacitor construído com esse filme, de Metal (Ti/Au/WsiN)/Filme (SrTiO_3)/Metal (Pt/GaAs), apresentou perda de inserção em 1 GHz de 0.05 dB, e segundo os autores, tendendo a diminuir com o aumento da frequência.

No trabalho de Ang et al. (2001), a constante dielétrica e a tangente de perdas de um filme de SrTiO_3 foi medida em 10 kHz para diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura de 12 K a 300 K, a constante dielétrica diminuiu de 950 para 200 e a tangente de perdas diminuiu de 0.01 para 0.005, confirmando em baixa frequência os resultados obtidos em alta frequência no trabalho de Tanabe et al. (2000).

Apesar dos resultados promissores, parece não ser tão simples fabricar filmes, finos ou espessos, de titanato de estrôncio de boa qualidade, que tenham boa aderência sobre alumina e que suportem ataques químicos durante o processo de fotolitografia. O grupo do Prof Younes Messsadeq da UNESP iniciou um trabalho nessa área, de deposição de filmes de titanato de estrôncio utilizando a técnica de sol-gel, mas sem resultados promissores.

Primeiramente tentou-se depositar uma solução de titanato de estrôncio adquirida da empresa EPOTEK, sem sucesso. Apesar de terem sido seguidos os procedimentos sugeridos pela própria empresa não se conseguiu nem boa aderência ao substrato, nem boa qualidade. Posteriormente, este grupo tentou desenvolver o filme desde o início. O filme desenvolvido foi caracterizado do ponto de vista físico-químico e pareceu ser adequado. Entretanto, seu desempenho nas frequências de microondas ficou muito a desejar, pois apresentou baixíssima constante dielétrica, com valor comparável ao valor do substrato de alumina.

4.3.2. Titanato de bário (BTO) e CCTO

Em colaboração com o Professor Sérgio Sombra da Universidade Federal do Ceará (UFC), diversos filmes de BaTiO_3 (BTO) e da composição BaTiO_3 (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) foram fabricados. A constante dielétrica destes filmes foi caracterizada à temperatura ambiente, tanto em baixa frequência (1 kHz) quanto na faixa de frequências de microondas. O valor em baixa frequência foi obtido através da medida de um capacitor de placas paralelas que utilizou como material dielétrico o filme a ser caracterizado. Já em alta frequência, este procedimento não se aplica, e o valor da constante dielétrica foi obtido utilizando-se uma técnica desenvolvida neste trabalho especialmente para caracterizar estes filmes dielétricos e que será apresentada no capítulo 5.

O titanato de bário (BTO) é um material ferroelétrico bem conhecido, que possui elevadíssima constante dielétrica relativa em baixa frequência, da ordem de 6.000 quando são utilizados grãos de dimensão igual a $1 \mu\text{m}$ (Kinoshita et al., 1976), e entre 1.500 e 2.000 para grãos maiores (Buessem et al., 1966). A constante dielétrica relativa do BTO apresenta um pico na temperatura de 120°C , que é a temperatura de Curie, e pode atingir valores tão elevados quanto 10.000. Fora dessa temperatura a constante dielétrica tende a diminuir. Aditivos químicos são usualmente introduzidos com duas finalidades: deslocar a temperatura de Curie para próximo da temperatura ambiente, e suavizar o pico para reduzir a dependência da constante dielétrica com a temperatura. As propriedades dielétricas da cerâmica e do pó de BTO dependem fortemente dos seguintes parâmetros: tamanho dos grãos, fase do material e dopagem.

O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) é um material menos explorado até o momento, e apresenta constante dielétrica de 10.000 em 1 kHz, tão elevada quanto a do BTO (Subramanian et al., 2000, 2002). Uma grande vantagem do CCTO, segundo a literatura, é que o valor da sua constante dielétrica é praticamente constante desde a temperatura ambiente até 300°C , o que o torna um excelente candidato para aplicações em dispositivos. Entretanto, como será visto mais adiante o valor da constante dielétrica dos filmes de CCTO em microondas é muito baixo.

4.3.2.1. Método de fabricação e análise dos filmes dielétricos

Foram fabricados diversos filmes espessos de BTO, CCTO e BTO(x):CCTO(1-x) com diferentes características: porosidades, tamanhos de grãos e concentrações de ligantes. Para o composto BTO(x):CCTO(1-x), x, que corresponde a fração do peso, assumiu os seguintes valores: 1 (no caso do BTO puro), 0.8, 0.5, 0.2 e 0 (no caso do CCTO puro).

Os filmes de BTO, CCTO e BTO(x):CCTO(1-x) estudados nesta tese, foram fabricados por *screen printing*. As pastas utilizadas no processo de *screen printing* foram preparadas a partir da adição de BTO, CCTO e BTO(x):CCTO(1-x) ao material orgânico em suspensão (resina, solvente orgânico e alguns aditivos para melhorar a qualidade da pasta).

A pasta de BTO foi obtida a partir da mistura e trituração do pó comercial de BTO (BaTiO₃-Aldrich). A pasta de CCTO foi preparada a partir da mistura dos seguintes óxidos comerciais: Ca(OH)₂ (Vetec, 97 % com 3 % de CaCO₃), dióxido de titânio (TiO₂) (Aldrich, 99 %) e CuO (Aldrich, 99 %). Estes óxidos foram misturados e triturados, na proporção de Ca(OH)₂:3 CuO:4 TiO₂, utilizando uma *Fritsch Pulverisette 6 planetary mill*, durante uma hora, até completar a reação química capaz de gerar a liga desejada de CaCu₃Ti₄O₁₂ e H₂O. A pasta do composto de BTO:CCTO foi obtida através da combinação dos dois processos descritos acima.

Após a obtenção da pasta desejada, a mesma é depositada em uma ou duas camadas sobre o substrato de interesse e recebe os sucessivos tratamentos térmicos de 100 °C, 400 °C e 900 °C, cada um com uma hora de duração. Com esta técnica, é possível fabricar filmes espessos de 60 a 400 µm de espessura. Para as medidas em baixa frequência, foram fabricados filmes com espessura da ordem de 140 µm. Para as medidas em alta frequência, a espessura dos filmes variou de 60 a 120 µm.

De acordo com as previsões teóricas, em particular do ponto de vista de dispersão, o filme dielétrico a ser aplicado na confecção do TLT nas configurações propostas deveria possuir uma espessura inferior a 20 µm. Infelizmente, a técnica utilizada não permitiu realizar tais espessuras. Além disto, devido às inúmeras falhas (rachaduras e buracos) existentes nos filmes dielétricos fabricados, foi necessário aumentar a espessura do filme para viabilizar a

realização das medidas em baixa frequência. Isto para permitir o isolamento elétrico entre os dois eletrodos de prata do capacitor utilizado na medida.

A qualidade das amostras produzidas foi avaliada pelo Prof. Sérgio Sombra, através das seguintes medidas: SEM (*Scanning Electron Microscopy* - microscopia por varredura eletrônica), raio-X, EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho. Além disto, medidas da constante dielétrica e da tangente de perdas em baixa frequência também foram realizadas. A descrição detalhada de todas essas medidas pode ser encontrada no artigo de Sombra et al. (a ser publicado).

A figura 60 mostra os resultados da medida de SEM realizada com o microscópio de varredura eletrônica Phillips XL-30, operando com um grupo de elétrons primários na faixa de 12 a 20 keV, em amostras retangulares liofilizadas cobertas com uma camada de 30 nm de espessura de carbono. Investigando a morfologia da partícula de filme BTO, observa-se uma morfologia esférica para as partículas sintetizadas de BTO nestes filmes. Além disso, comparando-se as dimensões dos grãos do BTO com o do CCTO, observa-se que os grãos do CCTO são maiores do que os grãos de BTO. É possível observar ainda que, o aumento da concentração de CCTO aumentou o número de micro-fissuras.

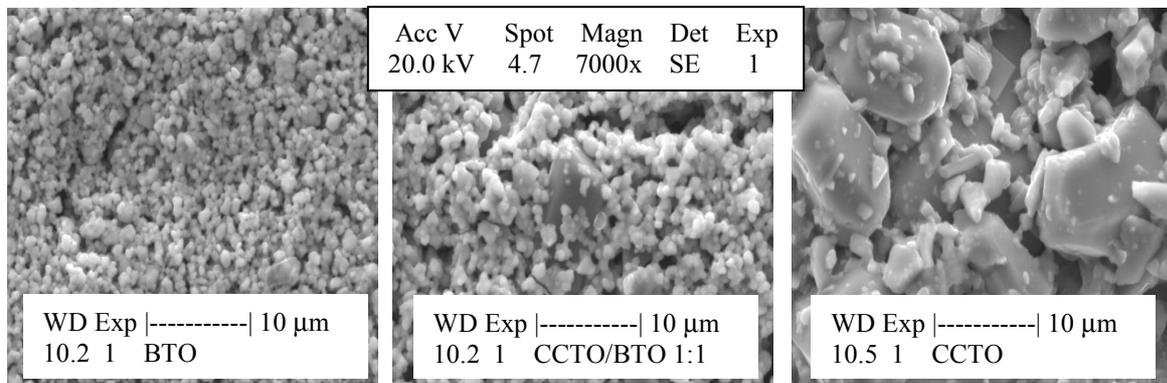


Figura 60 - Resultados de Microscopia por varredura eletrônica (SEM) com amplificação de 7000 vezes para os seguintes filmes: BTO, BTO(0.5):CCTO(0.5) e CCTO.

A figura 61 mostra os resultados das medidas de difração por raio-X e de EDS. A medida de difração por raio-X foi feita a temperatura ambiente, de acordo com a descrição do artigo Sombra et.al. (a ser publicado). Como pode ser observado, todos os picos associados ao BTO podem facilmente ser vistos. Picos

extras associados ao material utilizado para melhorar a aderência entre o substrato e a pasta não foram detectados. Da mesma forma, o pico de CCTO é bem claro na amostra de CCTO.

Como mostram as curvas de EDS do lado direito da figura 61, os principais elementos do filme de BTO são: carbono, oxigênio, bário e titânio; e do filme de CCTO são: cobre, titânio, oxigênio e cálcio. No composto BTO(0.5):CCTO(0.5), podem ser encontrados todos os elementos mencionados. A razão em massa Ba/Ti obtida de 1.27 para o filme de BTO é aproximadamente igual à metade do valor nominal esperado para um filme de BTO. Isto, talvez, possa ser explicado por um excesso de Ti na estrutura proveniente do TiO_2 na preparação do BTO. No filme de BTO(0.5):CCTO(0.5) esta razão é ainda menor, provavelmente devido ao CCTO. Já no filme de CCTO a razão Ca/Cu de 0.19 corresponde ao valor esperado.

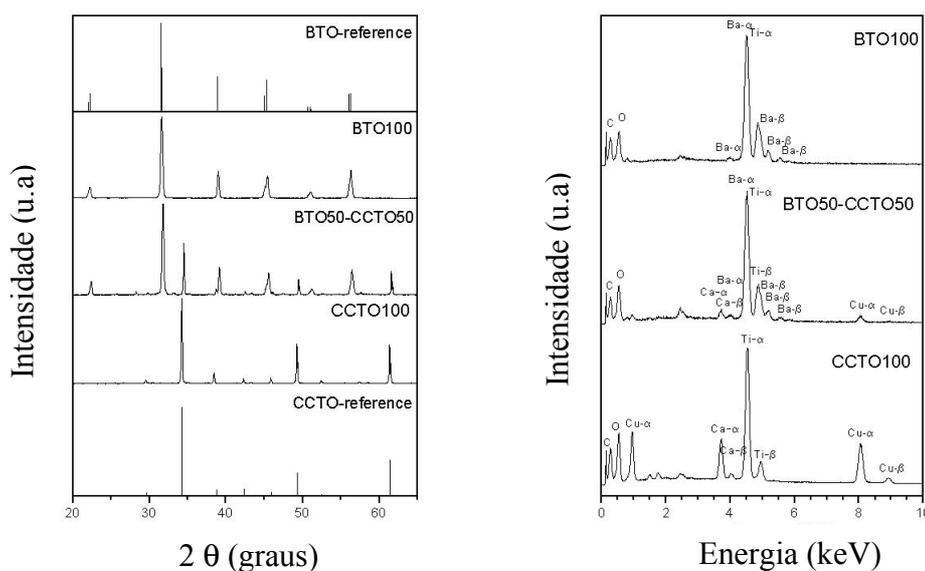


Figura 61 - Resultados de raio-X e EDS para os seguintes filmes: BTO, BTO(0.5):CCTO(0.5) e CCTO.

A figura 62 mostra os resultados de espectroscopia no infravermelho e Raman. Como pode ser observado, as curvas do filme de BTO acompanham bem as respectivas curvas do filme de BTO de referência, denominado na figura de BTOC. Do mesmo modo, as curvas do filme de CCTO acompanham as curvas do CCTOCS de referência.

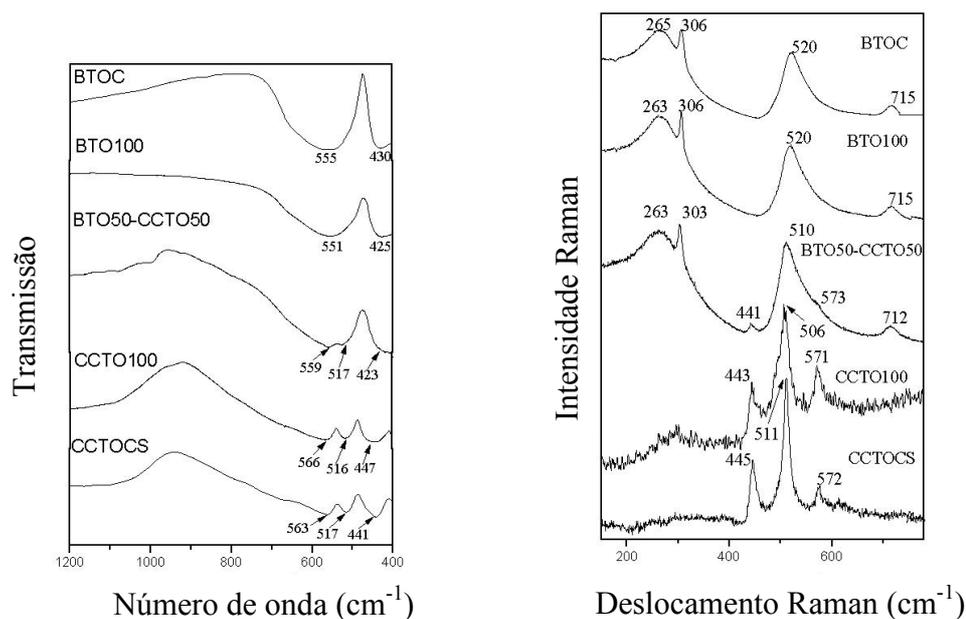


Figura 62 - Resultados de espectroscopia no infravermelho e Raman para os seguintes filmes: BTO, BTO(0.5):CCTO(0.5) e CCTO.

4.3.2.2. Medida da constante dielétrica e das perdas em baixa frequência

A constante dielétrica e as perdas dos filmes à temperatura ambiente foram medidas na faixa de 100 a 1 MHz com o Analisador de Impedâncias HP 4291A através de um capacitor de placas paralelas, cuja seção transversal está ilustrada na figura 63 (Sombra et al., a ser submetido). Os eletrodos de prata são circulares, foram depositados por *screen printing* (Joint Metal-PC200) e aquecidos a 850 °C durante uma hora. O eletrodo inferior é depositado diretamente sobre o substrato de alumina e, sobre o mesmo, o filme dielétrico de BTO(x):CCTO(1-x) a ser caracterizado é depositado seguindo o procedimento descrito anteriormente. Por fim, o eletrodo superior de prata é depositado sobre o filme dielétrico.

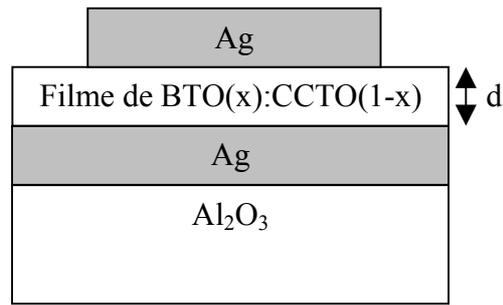


Figura 63 - Seção transversal da estrutura utilizada para a medida da constante dielétrica e das perdas em baixa frequência.

As figuras 64 e 65 mostram, respectivamente, a constante dielétrica e a tangente de perdas obtidas em baixa frequência. Como pode ser observado, o valor da constante dielétrica dos filmes espessos (espessura da ordem de 140 μm) de BTO e de CCTO em baixa frequência ficou em torno de 500, ambos diminuindo com o aumento da frequência (Sombra et al., a ser submetido). Surpreendentemente, a constante dielétrica do composto BTO(0.5):CCTO(0.5) apresentou, em baixa frequência, um valor igual a 1400, duas vezes superior aos valores do BTO e do CCTO. A tangente de perdas medida em 1 kHz, para os filmes de BTO, BTO(0.5):CCTO(0.5) e CCTO foi de: 0.01, 0.05 e 0.31, respectivamente. Neste caso, o valor obtido para o composto BTO(0.5):CCTO(0.5) foi intermediário aos valores do BTO e do CCTO.

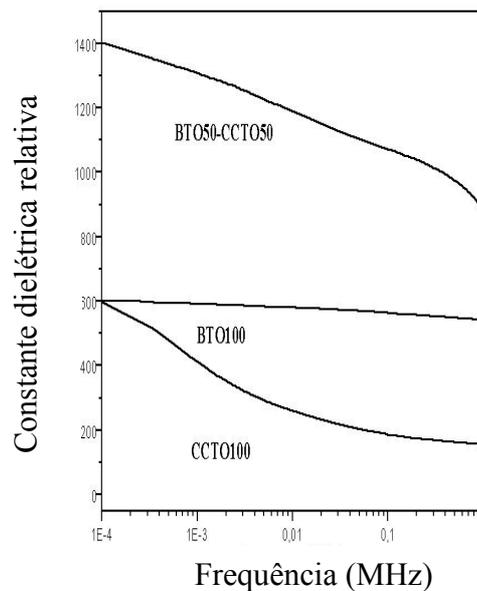


Figura 64 - Constante dielétrica relativa obtida em baixa frequência para os filmes de: BTO, BTO(0.5):CCTO(0.5) e CCTO.

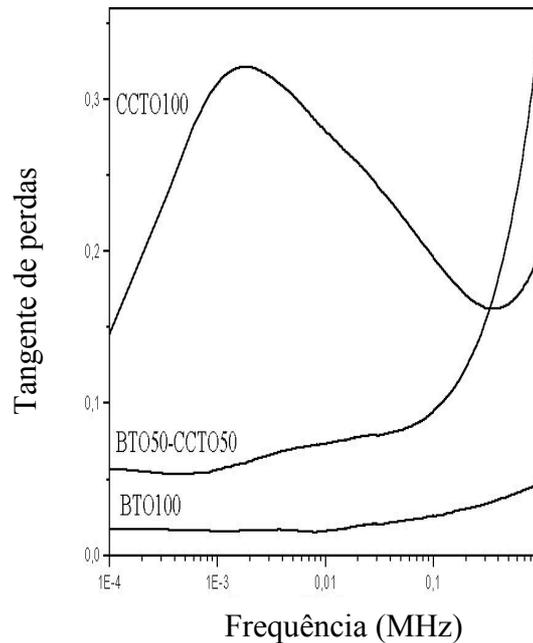


Figura 65 - Tangente de perdas obtida em baixa frequência para os filmes de: BTO, BTO(0.5):CCTO(0.5) e CCTO.

Conforme mostrado no capítulo 5, os valores e o comportamento da constante dielétrica e das perdas em alta frequência são bastante distintos dos respectivos valores apresentados aqui, para baixas frequências. Comprova-se assim que, não se pode inferir os resultados em alta frequência a partir dos de baixa frequência.

4.3.2.3. Tentativas e estratégias adotadas na busca do filme dielétrico adequado

Os valores das constantes dielétricas relativas e das tangentes de perdas, na faixa de microondas, dos filmes espessos de BTO e de CCTO analisados foram de aproximadamente 150 e 0.25, para o BTO, e 25 e 0.02, para o CCTO, respectivamente, conforme os resultados do capítulo 5.

Como o objetivo é o de obter um filme que possua constante dielétrica elevada, superior a 100, e que possua perdas reduzidas, nenhum dos dois filmes isoladamente atendeu aos requisitos. Por um lado, o filme de BTO possui o valor desejado para a constante dielétrica relativa, mas suas perdas são excessivas. Por

outro lado, o filme de CCTO apresenta perdas toleráveis, mas sua constante dielétrica relativa está completamente fora da faixa de interesse.

Foi investigado, então, o efeito da composição BTO:CCTO para diferentes concentrações de BTO e CCTO. Infelizmente, o composto de BTO:CCTO apresentou valores intermediários para a constante dielétrica relativa (entre os 150 do BTO e os 25 do CCTO), mas o valor da tangente de perdas foi ditado pelo filme de BTO.

Com o intuito de reduzir as perdas, recorreu-se à técnica de dopagem sugerida pelo trabalho de Weil et al. (2001). De acordo com este trabalho, ao introduzir uma dopagem de $\text{Fe}_{0.01}+1\%$ de TiO_2 em filmes de $5\ \mu\text{m}$ de espessura de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, com $x=0.6$ e 0.65 , foi possível reduzir a tangente de perdas de 0.1 para 0.065 . Seguindo esta sugestão, diferentes filmes de BTO foram dopados com as seguintes impurezas: Fe_2O_3 (segundo a sugestão do referido artigo), GeO_2 e Nb_2O_5 . Estes dois últimos dopantes foram escolhidos porque apresentaram resultados promissores de redução das perdas em baixa frequência. A concentração da dopagem foi de 1% em cada caso. Comparando-se os valores das perdas para os filmes de BTO não dopado e dopados, não foi observada nenhuma tendência significativa de redução da tangente de perdas com a introdução da impureza. Foi observada uma discreta tendência de elevação do valor da constante dielétrica dos filmes dopados, particularmente com a introdução de Fe_2O_3 .

Outro recurso empregado com o intuito de reduzir as perdas foi o recozimento (*annealing*) dos filmes. Como mostra o trabalho de Van Keuls et al. (1999), é possível remover imperfeições de filmes de BaSrTiO_3 realizando o recozimento (*annealing*) do material. Os filmes de $\text{BTO}(x):\text{CCTO}(1-x)$ foram, então, submetidos a um tratamento térmico adicional de $900\ ^\circ\text{C}$ por quatro horas (no tratamento térmico anterior os filmes foram aquecidos sucessivamente durante uma hora as temperaturas de: $100\ ^\circ\text{C}$, $400\ ^\circ\text{C}$ e $900\ ^\circ\text{C}$). Não foi observada nenhuma tendência de redução das perdas com este recozimento.

4.4. Conclusões

Na primeira parte deste capítulo foram apresentadas as principais características dos filmes de alta constante dielétrica existentes na literatura. Conforme visto, existem alguns filmes dielétricos que possuem as características necessárias para serem aplicados nas configurações OCPW e QCPW propostas na presente tese para realização do transformador de impedância em linha de transmissão. Tais filmes apresentam valores entre 100 e 200 para a constante dielétrica na faixa de frequências de microondas e tangente de perdas variando de 0.006 até 0.2. Foi mostrado também que as características destes filmes dependem de uma diversidade de fatores, tanto aqueles relacionados com o processo de fabricação quanto aqueles relacionados com as condições nas quais os mesmos foram caracterizados. As características destes filmes são fortemente dependentes dos seguintes parâmetros: frequência da caracterização, temperatura de fabricação e de caracterização, métodos de fabricação e espessura do filme. Por isso, surgiu a necessidade de se desenvolver um método de caracterização do filme com o qual se pretende trabalhar, apresentado no próximo capítulo.

Em seguida, foram apresentadas aqui duas linhas de trabalho, dentre as diversas tentativas realizadas, no sentido de se obter um filme dielétrico de constante dielétrica elevada e de baixas perdas que pudesse, de fato, ser aplicado nos TLTs a serem implementados nas configurações OCPW e QCPW propostas.

Os filmes de titanato de estrôncio e titanato de bário foram os candidatos mais promissores, e foram desenvolvidos em colaboração com especialistas na área de desenvolvimento de filmes, finos e espessos. As tentativas de desenvolvimento de filmes de titanato de estrôncio não foram bem sucedidas devido aos inúmeros problemas encontrados na aderência do filme aos substratos de alumina. Apenas os filmes de titanato de bário desenvolvidos em colaboração com o grupo de pesquisadores da UFC apresentaram resultados próximos daqueles desejados.

Neste capítulo foram apresentados o método utilizado na fabricação e os resultados das medidas de caracterização das propriedades físico-químicas dos filmes de titanato de bário (BTO) e de CCTO, desenvolvidos pela UFC, e que foram aplicados na tentativa de realização do TLT OCPW, como será mostrado no capítulo 6. As medidas de caracterização indicaram que, do ponto de vista físico-

químico, o material apresenta as especificações adequadas. Foi apresentada ainda, a técnica utilizada para a medida dos valores da constante dielétrica e das perdas em baixa frequência, bem como os respectivos resultados obtidos para os filmes de BTO, BTO(0.5):CCTO(0.5) e CCTO. Tais filmes foram caracterizados também em alta frequência, como mostrado no capítulo 5, o que indicou valores adequados para a constante dielétrica do filme de BTO, porém, valores muito elevados para as perdas.

Com o intuito de reduzir as perdas dos filmes de BTO na faixa de microondas, foram introduzidas algumas alterações no seu processo de fabricação. Os diversos filmes originados foram, então, caracterizados e avaliados. Inicialmente, foram fabricados e caracterizados filmes compostos de BTO(x):CCTO(1-x) com diferentes concentrações de x. A associação de CCTO ao filme de BTO não se mostrou vantajosa, como será visto no próximo capítulo. Por isso, foram desenvolvidos novos filmes de BTO, aos quais foram introduzidas impurezas de Fe_2O_3 , GeO_2 ou Nb_2O_5 . Novamente, não se conseguiu reduzir significativamente o valor das perdas no filme dielétrico. Foram feitas ainda as tentativas de aumentar 10% a concentração de ligante e de recozer o filme. O procedimento utilizado para a caracterização, bem como os resultados das medidas em alta frequência serão apresentados no capítulo seguinte.