

**João Nuno Alves  
Fernandes**

**Desenvolvimento de um dispositivo SAW à base  
de Niobato de Potássio**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Paula Maria Vilarinho, Professora associada da Universidade de Aveiro e Professora Doutora Maria Elisabete Costa, Professora auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.



UNIVERSIDADE DE AVEIRO  
2019

## O júri

Presidente

Professor Doutor Jorge Ribeiro Frade, Professor Catedrático,  
Universidade de Aveiro.

Professor Doutor Pedro Nicolau Faria da Fonseca, Professor Auxiliar,  
Universidade de Aveiro.

Professora Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho,  
Professora Associada, Universidade de Aveiro.



## Agradecimento

Agradeço a todos os envolvidos neste projeto, colegas, professores e amigos.

Agradeço também ao Professor Luís Pereira, Professor da Universidade Nova de Lisboa, pela colaboração e disponibilidade para realização de ensaios de deposição de IDTs .

Agradeço à Doutora Joana Mendes, investigador do IT/UA, por toda a colaboração e orientação sobre dispositivos SAW (Surface Accoustic Wave).

Agradeço à minha família pelo apoio incondicional e amor que me mostram todos os dias e que foi essencial para a concretização deste trabalho.

Agradeço à minha namorada, Verônica Alves aluna da Universidade de Aveiro pela revisão da ortografia do documento escrito e por todo o apoio e amor que me dá dia apos dia.



## Palavras-chave

Dispositivos SAW, IDT, Niobato de Potássio, Método Sol-gel, Filmes finos.

Um dispositivo de ondas acústicas de superfície (SAW) é constituído basicamente, por uma superfície piezoelétrica que converte energia elétrica numa deformação com forma de onda acústica, através de pares de transdutores interdigitados (IDT) que permitem a entrada e a saída do sinal elétrico no dispositivo.

Atualmente estes dispositivos são produzidos à base de materiais ricos em chumbo, niobato de lítio, quartzo entre outros materiais piezoelétricos, e a sua principal limitação é a operação a elevadas temperaturas, os métodos de comunicação entre o emissor-sensor e o sensor-recetor, devido às baixas frequências de emissão destes dispositivos.

Este trabalho tem em vista o fabrico de um dispositivo de ondas acústicas de superfície, no qual a superfície piezoelétrica será de Niobato de Potássio ( $\text{KNbO}_3$ ), para aplicação como sensor de temperatura. Estes dispositivos foram obtidos pela deposição de filmes finos de  $\text{KNbO}_3$  obtidos pelo método sol-gel, depositados por spin-coating e tratados por tratamentos térmicos convencionais e por rapid thermal annealing (RTA).

O tratamento térmico mais promissor consistiu na pirólise a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min, aplicado a camada após camada e seguido de um aquecimento a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min, com taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

As espessuras dos filmes, depositados em substratos de  $\text{PT}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  com  $1\text{ cm}^2$ , estão compreendidas entre os 200 e os 500 nm, os filmes obtidos foram caracterizados do ponto de vista estrutural, microestrutura e elétrico. Sobre alguns destes filmes foram depositados os IDT's por fotolitografia, na Universidade Nova de Lisboa.

Seguiu-se o passo de caracterização elétrica ao dispositivo para a determinação dos parâmetros  $S_{11}$  e  $S_{12}$ , que nos permite calcular o  $K^2$  e a velocidade de propagação de onda no dispositivo.

O projeto foi realizado no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMAC) da Universidade de Aveiro, em parceria com o Instituto de Telecomunicações também da Universidade de Aveiro (IT/UA).



UNIVERSIDADE DE AVEIRO  
2019



A SAW device basically consists on a piezoelectric surface that converts electrical energy into an acoustic waveform deformation through pairs of IDT's that allow the input and output of the electrical signal on the device.

Currently these devices are produced from materials rich in lead, lithium niobate, quartz and other piezoelectric materials, and their main limitation is working at high temperatures, the methods of communication between the emitter sensor and the sensor receiver, due to the low emission frequencies of these devices.

This work aims to manufacture a surface acoustic wave device, in which the piezoelectric surface will be Potassium Niobate ( $\text{KNbO}_3$ ), for application as a temperature sensor. These devices were obtained by the deposition of thin potassium niobate films prepared by spin-coating of sol-gel and treated by conventional heat treatment and rapid annealing (RTA).

The most promising heat treatment was pyrolysis at 300 °C for 15 min, layer after layer and then heating at 700 °C for 30 min, with a heating rate of 5 °C / min. The films were characterized to ensure a potassium niobate perovskite structure and a morphologically homogeneous surface with minimal roughness. The thicknesses of the obtained films deposited on 1 cm<sup>2</sup> Pt / TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / Si substrates are comprised between 200 and 500 nm. The obtained films were characterized from the structural, microstructural and electrical point of view. On the surface of some of the  $\text{KNbO}_3$  films the IDT's were deposited by photolithography at the Universidade Nova de Lisboa.

The next step was the electronic device tests for the determination of parameters S11 and S12, which allow us to calculate the K2 and the wave propagation velocity in the device. Ultimately these films will be aimed the manufacture of a surface acoustic wave device, in which the piezoelectric surface will be potassium niobate ( $\text{KNbO}_3$ ), for application as a pressure sensor.

The project was carried out in the Department of Materials and Ceramics Engineering (DEMAC) in partnership with the Institute of Telecommunications of the University of Aveiro (IT / UA).



## Índice

Índice de Figuras.....	i
Índice de tabelas.....	v
I. Motivação e objetivos .....	1
2. Conceitos e definições .....	4
3. Estado de arte .....	7
3.1. Contextualização histórica .....	7
3.2. Dispositivos SAW .....	9
3.2.1. Propagação das ondas em superfícies .....	10
3.2.2. IDT's .....	11
3.2.3. Aplicações gerais dos dispositivos SAW .....	13
3.2.4. Sensores SAW .....	16
3.2.5. Piezoelectricidade .....	20
3.2.6. Materiais usados no fabrico de sensores SAW .....	21
3.2.7. Filmes finos à base de niobatos alcalinos .....	22
3.2.8. Síntese de $\text{KNbO}_3$ .....	25
3.2.9. Propriedades dos filmes finos de $\text{KNbO}_3$ .....	31
3.3. Sensores a base de niobatos .....	33
4. Procedimento experimental e caracterização dos filmes de $\text{KNbO}_3$ .....	34
4.1. Fabrico de filmes finos sol-gel.....	34
4.1.1. Preparação da solução precursora de $\text{KNbO}_3$ .....	35
4.1.2. Deposição dos filmes de KN.....	37
4.1.3. Tratamentos térmicos.....	38
4.2. Caracterização dos filmes de $\text{KNbO}_3$ .....	40
4.2.1. ATD/TG.....	41
4.2.2. Difração de Raio-X.....	42
4.2.3. Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) .....	44
4.2.4. Microscópio eletrónico de Varrimento (MEV).....	44
4.2.5. Medidas Dielétricas.....	46
5. Resultados e Discussão .....	47
5.1 Pós de $\text{KNbO}_3$ .....	47
5.1.1. Análise Termo gravimétrica.....	49
5.1.2. DRX .....	50
5.1.3. FTIR.....	52



5.2	Filmes finos de $\text{KNbO}_3$ .....	56
5.2.1	Otimização das condições de deposição .....	56
5.2.2	Difração de raio-X, estudo e otimização da estrutura dos filmes finos.....	60
5.2.3	Medidas dielétricas .....	65
5.2.4	Dipositivos SAW .....	67
6	Conclusões .....	70
7	Trabalhos futuros .....	71
	Referências.....	72



UNIVERSIDADE DE AVEIRO  
2019



## Índice de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática de um dispositivo SAW com 2 pares de IDT's.....	9
Figura 2 - Representação gráfica do movimento de propagação de ondas acústicas.....	11
Figura 3- Representação esquemática de uns pares de transdutores Interdigitados (IDT's). .....	12
Figura 4- Fotografia de uma superfície piezoelétrica a sofrer deformação de mecânica em forma de onda superficial, induzida por um par de IDT's .....	12
Figura 5- Representação gráfica da relação entre a espessura normalizada dos filmes de KN e o coeficiente de acoplamento eletromecânico do material, segundo <i>Ranu Nayak et al.</i> .....	15
Figura 6- Representação esquemática de um sensor químico seletivo.....	18
Figura 7 – Representação esquemática do fenómeno piezoelétrico a) direto e b) inverso.....	20
Figura 8- Representação esquemática das diferentes estruturas possíveis com KN.....	23
Figura 9- Esquema da multifuncionalidade da estrutura de perovsquíte .....	24
Figura 10- Diagrama de fases de $\text{NaNbO}_3/\text{KNbO}_3$ .....	25
Figura 11- Esquema do procedimento experimental utilizado.....	35
Figura 12- Esquema de uma linha/configuração de Schlenk.....	36
Figura 13- Representação gráfica dos diferentes tratamentos térmicos .....	39
Figura 14 – a) Forno utilizado no tratamento térmico convencional b) forno de RTA.....	39
Figura 15- Esquema de um instrumento de difração de Raio-X.....	43



Figura 16- Microscópio eletrónico, SEM Hitachi SU-70, .....	45
Figura 17- Pós de $\text{KNbO}_3$ em diferentes estágios de tratamento térmico.....	47
Figura 18- Representação gráfica da análise termo gravimétrica, em % e em valor de derivada (TG/DTG), tratados entre 50 e 800 °C com velocidades de aquecimento de 5, 10 e 15 °C.....	48
Figura 19- Difratoograma de pós de $\text{KNbO}_3$ tratados termicamente a 0, 125, 350, 550, 600 e 700 °C.....	49
Figura 20- FTIR dos pós de $\text{KNbO}_3$ tratados termicamente a 0, 125, 350, 550, 600 e 700 °C .....	51
Figura 21- FTIR dos pós de $\text{KNbO}_3$ tratados termicamente a 0, 125, 350, 550, 600 e 700 °C, com identificação das respetivas bandas de absorção .....	52
Figura 22- Representação gráfica das espessuras de filmes com 2, 4 e 6 camadas e estudo da espessura de cada camada em filmes depositados a partir de soluções com concentrações de a) 0,2 e b) 0,4 M .....	58
Figura 23- Representação gráfica das rugosidade máxima e variação de rugosidade de filmes de $\text{KNbO}_3$ depositados a partir de soluções com concentrações de a) 0,2 e b)0,4 M .....	59
Figura 24- Difratoograma de filmes de $\text{KNbO}_3$ com 2, 4 e 6 camadas depositados através de uma solução precursora com 0,4 M de concentração e tratados termicamente por RTA.....	61
Figura 25- Estudo da influência da temperatura de pirólise na formação de uma estrutura perovesquite, através da comparação dos difratogramas de filmes de $\text{KNbO}_3$ pirolisados a 400 e 350 °C durante 15 min e tratados por Tratamento térmico convencional (TTC) a 750°C com velocidade de aquecimento de 5 °C/ min.....	62
Figura 26- Estudo da influência do tempo de patamar na formação da estrutura perovesquite de $\text{KNbO}_3$ , através da análise de difratogramas de filmes tratados a 750 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min durante 30, 60 e 90 min.....	63
Figura 27- Estudo da influência da taxa de aquecimento na formação de fases secundárias em filmes de $\text{KNbO}_3$ , através da comparação dos difratogramas obtidos das amostras de $\text{KN2\_TTC\_350}$ (90 min; 750°C; 5°C/min) e $\text{KN2\_TTC\_90}$ (90min; 750°C; 10°C/min).....	64



Figura 28- Difractograma do filme KN4_atmK, obtido através da deposição de 4 camadas de uma solução precursora com 0,2 M , pirolisada camada após camada a 350°C durante 30 min e tratada termicamente por TTC .....	65
Figura 29 – Medidas dielétricas ( $\epsilon_r$ e $\tan\delta$ ) de filmes de $\text{KNbO}_3$ .....	66
Figura 30 - Projeto dos transdutores interdigitados (IDT's)... ..	67
Figura 31 – Processo de deposição de IDT's por evaporação térmica.....	68
Figura 32- Fotografia do dispositivo resultante da deposição de IDTs por fotolitografia.....	69



UNIVERSIDADE DE AVEIRO  
2019



## Índice de tabelas

Tabela 1 –Figuras de mérito dos diferentes tipos de aplicação de piezoelétricos funcionais.....	14
Tabela 2- Propriedades de algumas estruturas de niobato de potássio .....	32
Tabela 3- Amostras de pós de $\text{KNbO}_3$ tratados termicamente a diferentes temperaturas.....	47
Tabela 4- Lista de reagentes e solventes.....	56
Tabela 5- Medições das espessuras de filmes de $\text{KNbO}_3$ com 2, 4 e 6 camada depositados a partir de uma solução de 0,2 M.....	57
Tabela 6- Medições das espessuras de filmes de $\text{KNbO}_3$ com 2, 4 e 6 camada depositados a partir de uma solução de 0,4 M.....	57
Tabela 7- Filmes finos de $\text{KNbO}_3$ e respectivas configurações de processamento.....	60



## I. Motivação e objetivos

A crescente necessidade de controlar e otimizar processos industriais ou quotidianos justifica a incontornável dependência de dispositivos eletrónicos capazes de assegurar uma automatização eficaz e idealmente *wireless*, apta a monitorizar variáveis como temperatura, pressão, deformação, massa, entre outras.

É neste contexto que os dispositivos de ondas acústicas de superfícies, aqui designados por SAW (acrónimo da expressão inglesa *Surface Acoustic Wave*), se apresentam com elevado potencial para uma implementação efetiva do controlo remoto de parâmetros físicos e químicos.

Um SAW é constituído por um substrato piezoelétrico sobre o qual é depositado um transdutor interdigital (IDT) na forma de eléctrodos metálicos interdigitados, que convertem sinais eléctricos em ondas acústicas e vice-versa. O princípio de funcionamento do SAW é o seguinte: um dos eléctrodos (eléctrodo recetor) capta um sinal eléctrico e converte-o numa onda acústica que viaja através da superfície do piezoelétrico até ao eléctrodo emissor onde é novamente convertida num sinal eléctrico (ver Figura 1).

Quando utilizado como sensor de uma grandeza física, o SAW tira partido da modificação das características de propagação da onda pela variável que se deseja medir.

Atualmente, o fabrico de dispositivos SAW à base de niobatos, utiliza na sua maioria filmes de niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ), o que segundo Rodel *et al.* apresenta uma das principais Figuras de mérito para sensores SAW, acompanhada pelo fator de qualidade mecânica do material ( $Q_m$ ).

Yamanouchi, *et al.* mostraram que o coeficiente de acoplamento eletromecânico ( $K^2$ ) do niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ) é de  $\sim 0.5\%$  e o de niobato de lítio de  $\sim 0.05\%$  para monocristais, o que representa valores 10 vezes superiores aos dos dispositivos utilizados atualmente.

Apesar dos sensores à base de niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ) atuais poderem ser comercializados individualmente, ainda não podem ser comercializados dispositivos eletrónicos com sensores de niobatos integrados devido à falta de legislação de regulação e controlo para esses mesmo dispositivos. [1] Espera-se que em breve a legislação seja alterada levando a uma expansão de mercado para este tipo de dispositivos, abrindo assim uma oportunidade de estudo rentável. Entre as diferentes técnicas de preparação de filmes, o método sol-gel merece destaque por possibilitar a deposição de filmes estequiométricos e homogéneos, a baixas temperaturas sob condições reprodutíveis. Porém deve salientar-se a escassa bibliografia sobre o processamento de filmes finos de niobato de potássio por este método.



O objetivo principal deste projeto é o desenvolvimento e estudo de uma nova geração de dispositivos de ondas acústicas de superfícies livres de chumbo à base de niobatos, com vista a obter um micro-sensor de temperatura.

Os filmes de  $\text{KNbO}_3$  (KN) serão processados pelo método sol-gel, depositados por spin-coating e tratados termicamente por rapid thermal annealing (RTA), para obter filmes monofásicos de KN, com espessuras compreendidas entre 100 e 500 nm.

Serão caracterizadas as soluções precursoras de KN, os pós e os filmes finos, depois do tratamento térmico serão caracterizados com o propósito de conhecer a composição, estrutura, microestrutura, morfologia, orientação preferencial, propriedades elétricas e otimizar as condições de preparação de filmes monofásicos.

Por último, serão também objetivo deste trabalho a determinação das condições para projetar e depositar os elétrodos/transdutores interdigitados (IDTs), de uma forma adequada. Será testada a implementação dos IDTs por fotolitografia num filme de características otimizadas, e o dispositivo resultante será testado quanto aos parâmetros de rede ( $S_{11}$  e  $S_{12}$ ) e à sua frequência de ressonância através de um NetWork Analyser,



UNIVERSIDADE DE AVEIRO  
2019



## 2. Conceitos e definições

No enquadramento deste trabalho e para cumprimento dos objetivos acima apresentados e propostos, recordam-se alguns conceitos e definições:

- **Filme fino** - Estrutura 2D com espessuras nano métricas compreendidas entre as dezenas e algumas centenas de nanómetros.
- **Materiais dielétricos** - Materiais isoladores, polarizáveis sob a ação de um campo elétrico com baixa densidade de elétrons livres, que permitem o armazenamento de energia em aplicações como condensadores, por exemplo. [1]
- **Materiais piezoelétricos** - Materiais que exibem uma polarização elétrica quando sujeitos a uma deformação mecânica, ou que exibem uma deformação quando sujeitos a uma diferença de potencial elétrico. [1]
- **Materiais Ferroelétricos** - Materiais com polarização espontânea reversível pela aplicação de um campo elétrico. [1]
- **Coefficiente piezoelétrico ( $d_{ij}$ )** – O coeficiente  $d_{ij}$  define a carga que é gerada por uma deformação mecânica (efeito direto), por outro lado pode traduzir a deformação mecânica experimentada pelo material piezoelétrico, quando submetido a um campo elétrico. O índice  $i$  é a direção de polarização e o índice  $j$  a direção de deformação do material. [1, 2]
- **Constante de voltagem piezoelétrica ( $g_{ij}$ )** - é um coeficiente adicional ao  $d_{ij}$  e avalia a habilidade de um cerâmico piezoelétrico para gerar uma diferença de potencial por unidade de deformação mecânica que lhe é aplicada. O índice  $i$  indica a direção do campo elétrico gerado e o índice  $j$  é a direção da deformação aplicada ao material. [1, 2]



- **Coefficiente de acoplamento eletromecânico ( $k^2$ )** - O coeficiente de acoplamento eletromecânico exprime o rendimento do material na conversão de potencial elétrico em deformação mecânica, ou vice-versa.[2]
- **Fator qualidade mecânica do material ( $Q_m$ )** - Na física e na engenharia, o fator de qualidade mecânica ou fator  $Q_m$  é um parâmetro adimensional que mede a seletividade de um circuito ressonante e que é definido como a relação entre a energia armazenada e a energia perdida por ciclo de oscilação. [2]
- **Velocidade de propagação ( $V_r$ )** - É a velocidade da onda que se propaga através da superfície do piezoelétrico. Alternativamente, num dispositivo SAW, pode ser calculada através da medição do tempo que a onda demora a percorrer o espaço entre os dois IDT's. [3 ,4]
- **Dispositivo SAW** - Do inglês Surface Acoustic Wave (SAW), um SAW é um dispositivo utilizado em diversas aplicações eletrónicas como filtro, linha de atraso, atuador ou sensor. [3 ,4]
- **IDTs** - Do inglês InterDigitated Transducer, o IDT é um componente fundamental de um dispositivo SAW e tem função de converter o sinal elétrico numa onda acústica e vice-versa [3,4]
- **Sensor** - Um sensor é um transdutor que transforma uma variação de quantidade física (como temperatura ou pressão (entre outras)) num valor passível de ser medido eletricamente (por exemplo uma tensão, corrente ou frequência). Após a calibração do sensor, este valor é convertido nas unidades da grandeza que se pretende medir. [5 ,6]



UNIVERSIDADE DE AVEIRO  
2019



### 3. Estado de arte

#### 3.1. Contextualização histórica

O termo perovesquíte foi introduzido em 1830 por um químico e mineralogista alemão, Gustav Rose, que descobriu o mineral  $\text{CaTiO}_3$ , descrevendo-o como uma estrutura atômica com determinado arranjo tridimensional, que devido à sua assimetria em relação ao eixo central promove determinadas propriedades eletromecânicas em diversos materiais. Em 1880, Pierre e Jaques Curie descreveram o efeito piezoelétrico, como o fenómeno de transformação de energia mecânica em campo elétrico, ou vice-versa, através de um material. [8]

Pouco tempo depois em 1885, Lord Rayleigh, descreve um modo de propagação de ondas mecânicas através de materiais sólidos, e nos anos seguintes foram feitos inúmeros estudos sobre a propagação de ondas em superfícies. Com esses estudos outros modos de propagação foram relatados, como o modo de propagação de ondas *Love* e o modo de propagação de ondas *shear*, tendo sido estes estudos publicados na sua maioria por geofísicos interessados em estudar fenómenos sismológicos. [9]

Anos mais tarde, os resultados destes estudos foram aplicados à eletrónica e à instrumentação o que originou o início do fabrico de sistemas eletrónicos à base de ondas acústicas, designadamente com o sistema de radar. Na II Guerra Mundial, foi desenvolvido e utilizado o sistema de radar, embora durante a guerra todos os estudos sobre o assunto tenham sido mantidos em segredo.[2, 3]

Com o fim da guerra, surgiram novos estudos de otimizações ao sistema de radar, neste contexto surgiu a necessidade de desenvolver um sistema de linhas de atraso, que permite a chegada em simultâneo de ondas com diferentes frequências de ressonância e comprimentos de onda, à saída do dispositivo emissor no sistema de radar. O que possibilitou sistemas de radar mais sensíveis, com maior alcance e mais precisos. Sendo que estes sistemas medem distâncias e mapeiam áreas com base no tempo entre a emissão e a receção de uma onda em determinado ambiente, a sincronização de todas as diferentes ondas no momento da saída do emissor é um aspeto muito relevante para estes dispositivos.



Na época, a criação de linhas de atraso em superfícies piezoelétricas era desconhecida, pelo que o tema atraiu a atenção de muitos grupos de investigação que se dedicaram a esse estudo.

Posteriormente, em 1965, White e Voltmer, apresentam pela primeira vez um dispositivo de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), com transdutores interdigitados (IDT's), com franjas de comprimento constante, capazes de converter um sinal elétrico em ondas acústicas de superfície e vice-versa. Em 1969, *Tancrell* mostrou pela primeira vez uma linha de atraso fabricada em niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ), operacional para 60 MHz, com largura de banda de 20 MHz e atrasos de 1 milissegundo.[3]

Estes desenvolvimentos continuaram a gerar interesse nas décadas seguintes e deram origem ao que conhecemos hoje como dispositivos de ondas acústicas de superfície (SAW). Entre 1970 e 1985 os estudos concentraram-se na compreensão da propagação das ondas e na caracterização dos materiais [3], com o objetivo de obter acoplamentos eletromecânicos eficientes, diminuir o efeito de difração e diminuir a dependência da velocidade das ondas na superfície com a temperatura.[3]-[6]

No início dos anos 90, os SAW começaram a ser utilizados frequentemente como filtros de compressão de impulso, filtros de passa-banda, filtros de RF, linhas de atrasos e *duplexers*, muito importantes na miniaturização dos telemóveis. Em meados dos anos 90 os dispositivos de ondas de superfície já eram fabricados em massa, na sua maioria para a indústria eletrónica e das telecomunicações, com destaque para os telemóveis.

No final da década de 90 surge o entusiasmo no estudo da aplicação de dispositivos SAW como sensores ou identificadores. [3-7]

Recentemente, os SAW voltaram a ser estudados para aplicações em ambientes agressivos, gasosos ou líquidos, para aplicações em dispositivos de identificação química e medição de grandezas físicas, como força, deslocamento, pressão, temperatura e humidade.



### 3.2. Dispositivos SAW

Como já referido, os dispositivos de ondas acústicas de superfície (SAW) são constituídos na sua forma mais simples, por um substrato piezoelétrico e dois pares de transdutores interdigitados (IDT's), colocados em lados opostos, sendo um deles o recetor e outro o emissor de um sinal elétrico tal como ilustrado na Figura 1.[3-7]

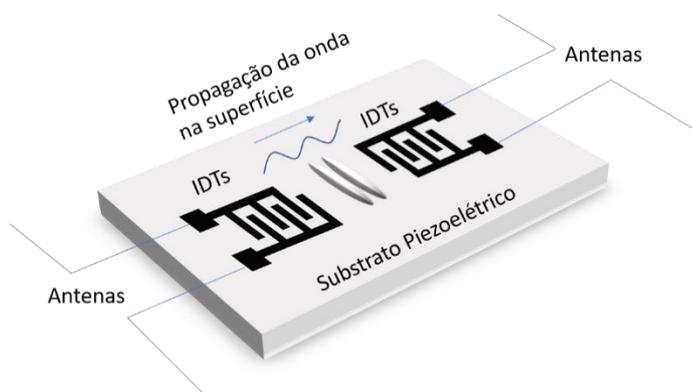


Figura 1- Representação esquemática de um dispositivo SAW com 2 pares de IDT's. Fonte própria.

O SAW representado na Figura 1 funciona como uma linha de atraso, onde um sinal elétrico sinusoidal é aplicado ao IDT recetor e é convertido em onda acústica que se propaga através da superfície piezoelétrica até ao IDT emissor, onde é convertida em sinal elétrico. O atraso entre os dois sinais é determinado, simplesmente, pelo quociente da distância entre os IDT's e a velocidade na onda acústica do material.

No caso de o SAW ser aplicado como sensor, os princípios de funcionamento são mecanicamente idênticos.

Por exemplo, o funcionamento um sensor SAW de temperatura, é o exemplo mais direto que se pode observar.

Sendo que o material é diretamente sensível à temperatura e uma vez que esta pode ser considerada energia em forma de calor, uma variação na temperatura do ambiente em redor do sensor vai provocar uma variação na propagação e na forma da onda acústica na superfície do dispositivo. [5-7]



Esta variação pode ser medida através da velocidade de propagação da onda, ou através do desvio da frequência de ressonância do dispositivo em relação a um padrão de comparação. Através do processo de calibração do sensor é possível estabelecer equações transformadas que nos permitem a conversão da variação de velocidade de propagação da onda ou de frequência de ressonância em função da variação de temperatura. Isto porque o material é sensível à temperatura por natureza. [7]

No caso do sensor de massa SAW, seriam precisos mais do que um dispositivo para conseguir dados exatos e fidedignos. Ou seja, estes sensores são constituídos por dois ou mais dispositivos SAW, onde um dos dispositivos funciona realmente como sensor de massa que entra em contacto com a amostra e, pelo menos, um segundo dispositivo que servirá como base de referência de temperatura e humidade, de modo obter apenas o sinal afetado pelo peso da amostra e isolar fatores de influência direta com o SAW. [5-7]

### 3.2.1. Propagação das ondas em superfícies

As ondas acústicas propagam-se através da superfície dos dispositivos SAW de através de diferentes modos de propagação, sendo o principal modo de propagação designado por *Rayleigh*. Este combina dois tipos de ondas com diferentes modos de propagação, as ondas de compressão, que se propagam através de compressões seguidas de estiramentos e ondas de *cisalhamento*. Esta combinação de movimentos provoca um deslocamento das moléculas da superfície, semelhante ao de uma boia no mar. As ondas podem ainda propagar-se sob a forma de ondas *Love*, que se deslocam de forma idêntica a uma cobra. [9]

Estes quatro modos de propagação de ondas estão esquematicamente representados na Figura 2. [3, 8]

Para além da forma de propagação das ondas também a sua velocidade de propagação é um fator importante no funcionamento destes dispositivos.

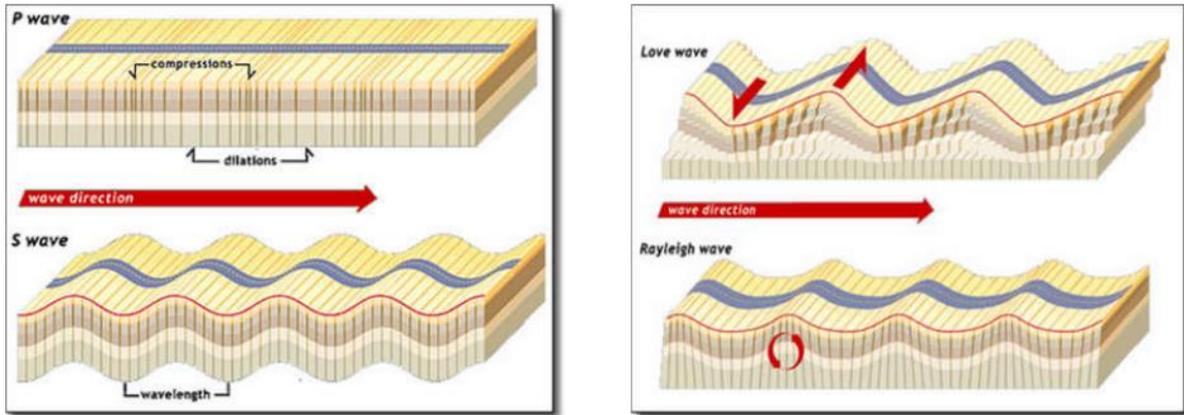


Figura 2-Representação gráfica do movimento de propagação de ondas acústicas.[10]

A velocidade de propagação através de superfícies (2D) depende fortemente do fator de qualidade mecânica do material e do seu coeficiente de acoplamento eletromecânico. A velocidade de propagação de ondas em superfícies planas, pode ser calculada através da equação 1.[9]

$$Vr = \frac{(0,862+1,14\nu)}{(1+\nu)} \quad (1)$$

onde o  $\nu$  é o coeficiente de *Poisson*, que traduz a deformação transversal (relativamente à direção longitudinal de aplicação da carga) sofrida por um material, quando lhe é aplicada uma tensão. [9]

### 3.2.2. IDT's

O IDT é o elemento fulcral de um dispositivo SAW. O IDT é responsável pela conversão de um sinal elétrico, com determinada frequência na onda de superfície que se vai propagar ao longo do filme piezoelétrico.[5-7]

A primeira referência aos transdutores interdigitados (IDT) é de White e Voltmer, data de uma publicação em 1965.[3] O sistema proposto consistia num conjunto de franjas metálicas intercaladas com geometria constante e ligadas a duas linhas de alimentação, que faziam o contacto entre o dispositivo e o ambiente externo.



Na Figura 5 está esquematicamente representado um par de IDT's. A espessura e o espaçamento entre as franjas é constante, e corresponde a um quarto do comprimento de onda da onda de superfície ( $\lambda/4$ ).[5-7,11,12]

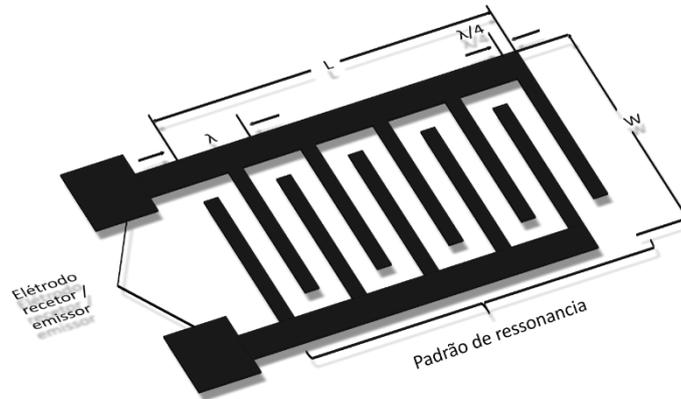


Figura 3- Representação esquemática de uns pares de transdutores Interdigitados (IDT's). Fonte própria.

Por outro lado, o comprimento de onda está relacionado com a velocidade de propagação  $v_r$  da mesma e com a frequência do sinal elétrico  $f$  por  $\lambda = \frac{v_r}{f}$ . Um sinal elétrico, de frequência  $f$ , aplicado a um dos IDT's, provoca uma deformação periódica de compressão ou expansão na superfície do material piezoelétrico e esta deformação propaga-se ao longo da superfície do material com velocidade  $v_r$  como uma onda acústica de comprimento de onda  $\lambda_{[30,31]}$ [5-7,11,12]

A Figura 4 mostra uma fotografia da frente de onda superficial gerada por um IDT.

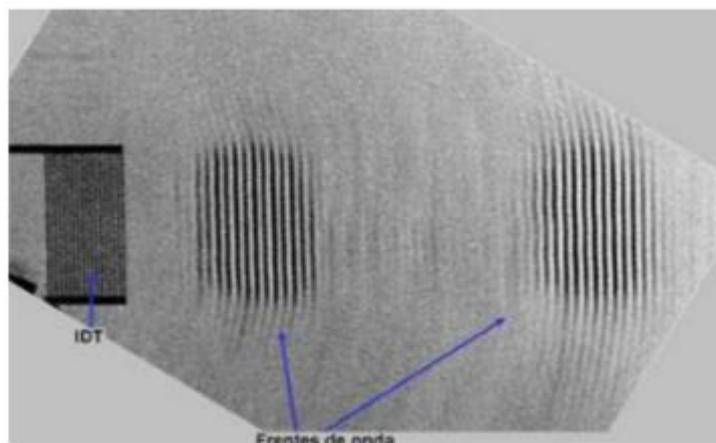


Figura 4- Fotografia de uma superfície piezoelétrica a sofrer deformação de mecânica em forma de onda superficial, induzida por um par de IDT's.[13]

Por outro lado, a amplitude das ondas depende da eficiência da conversão da energia elétrica e mecânica e vice-versa, esta eficiência é traduzida pelo coeficiente de acoplamento eletromecânico ( $K^2$ ).



### 3.2.3. Aplicações gerais dos dispositivos SAW

Atualmente os SAW são aplicados em várias áreas da eletrónica, instrumentação e computação. Os SAW são utilizados como filtros, para o processamento de sinal, como atuadores, linhas de atraso, etiquetas de radiofrequência e sensores. [5-7,11,12]

Com o aumento da procura por processos automáticos de alta precisão e controlo, os SAW têm sido cada vez mais utilizados pela indústria automóvel, aeronáutica, aeroespacial e de defesa. Os SAW são dispositivos passivos (isto é, não precisam de uma fonte externa pois respondem com uma fração da energia recebida) e podem ser interrogados sem fios, bastando para tal ligar uma antena aos terminais do IDT. Este facto abre um leque de outras aplicações para estes dispositivos, como por exemplo em ambiente de difícil acesso ou ambientes agressivos.

Com diversas aplicações em cada uma destas áreas, o fabrico de SAW requer, no entanto à partida, uma atenção especial para a aplicação final desejada. [11-14]

Para a melhor performance do dispositivo é necessário ter em consideração algumas propriedades dos materiais constituintes do mesmo, como por exemplo da superfície piezoelétrica.

Segundo Rodel *et al*, para cada tipo de aplicações, existem diferentes Figuras de Mérito (*Figure of Merit*, FOM) a ter em conta para que o material piezoelétrico tenha as propriedades desejadas (Tabela 1). [14]



Tabela 1- Rodel, Figuras de mérito dos diferentes tipos de aplicação de piezoelétricos funcionais, segundo Rodel et al [14].

Intervalo de temperatura	Ressonante ou não-ressonante	Aplicações	Figuras de Mérito (FOM)
T>500 °C	Ressonante	----	$k^2 \cdot Q_m$
	Não Ressonante	-----	<i>d.g</i>
T>2500 °C	Ressonante	Filtros, osciladores, giroscópios	$k^2 ; Q_m ; k^2 \cdot Q_m$
	Não Ressonante	Sensores de aceleração, sensores de shock HDD	<i>d.g</i>
T=40 até 80 °C	Ressonante	Sensor de impacto, sonar	$k^2 \cdot Q_m$
	Não Ressonante	Sensores de injeção de combustível	$S_{max}/E_{max}$ <i>d.g</i>
T=-20 até 80 °C	Ressonante	Sonar de pesca, medidor de caudal, instrumentação de diagnostico medico	$k^2 \cdot Q_m$
	Não Ressonante	Microfone	$S_{max}/E_{max}$ <i>d.g</i> <i>d</i> $Q_m$

Foi demonstrado que para aplicações sensoriais de dispositivos ressonantes, tipo de dispositivo em estudo neste projeto, as principais Figuras de Mérito são o coeficiente de acoplamento eletromecânico ( $K^2$ ), o fator de qualidade mecânica do material ( $Q_m$ ) e o produto entre a constante de carga e a constante de tensão piezoelétrica do filme.[6,11-14]

Na Tabela 1 apresentam-se Figuras de mérito para cada tipo de SAW consoante a aplicação. Sendo que nesta os autores dividiram a tabela em dois tipos de dispositivos SAW, os ressonantes e os não-ressonantes. Os dispositivos SAW ressonantes são aqueles que funcionam consoante a variação da frequência de ressonância, que depende maioritariamente do  $K^2$  e do fator  $Q_m$ . [8]



Enquanto que nos não-ressonantes a densidade de energia sob a aplicação do stress é proporcional ao coeficiente de deformação piezoelétrico ( $d_{ij}$ ) e coeficiente de voltagem ( $g_{ij}$ ), tendo como Figura de mérito principal o produto destes coeficientes piezoelétricos ( $d \cdot g$ ). O coeficiente de acoplamento eletromecânico exprime a fração de energia convertida a partir da deformação ou potencial elétrico aplicado na entrada ou vice-versa, e pode ser calculado através da equação 2.[1,8, 14]

$$k^2 = \frac{\text{Energia elétrica/mecânica convertida em energia mecânica/elétrica}}{\text{energia elétrica/mecânica aplicada}} \quad (2)$$

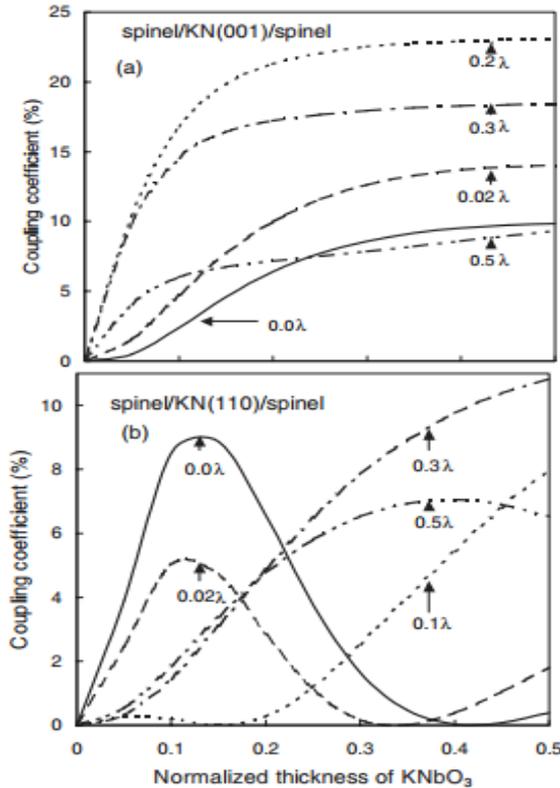


Figura 5- Representação gráfica da relação entre a espessura normalizada dos filmes de KN e o coeficiente de acoplamento eletromecânico do material, segundo Ranu Nayak et al. [15]

O  $K^2$  vai influenciar a amplitude da onda, e conseqüentemente a sensibilidade dos dispositivos. Quanto mais elevado o  $K^2$ , maior é a quantidade de energia elétrica convertida em mecânica e vice-versa, sendo de interesse obter valores de  $K^2$  elevados.

Ranu Nayak *et al* , (2003)[15] estudaram a influencia da espessura e do comprimento de onda de um SAW à base de KN, no seu  $K^2$ , mostrando que para uma espessura normalizada de  $0.2 \lambda$ , (onde  $\lambda=633$  nm é o comprimento da onda acústica que se propaga na superfície) obtém-se valores de

$K^2_{\max}$  de aproximadamente 23.0%.

Mostrando também os gráficos (Figura 5) que relacionam a espessura

normalizada com o comprimento de onda e o  $K^2$  de um dispositivo SAW com superfície piezoelétrica de  $\text{KNbO}_3$ . [11-15]

O  $K^2$  também pode ser calculado com a velocidade de propagação da onda na superfície, como mostram as equações seguintes:

$$K^2 = (v_f - v_m)/v_m \quad (3)$$

$$v_f = (L_2 - L_1)/(t_{BC} - t_{AB}) \quad (3.1)$$

$$v_m = L_3(L_3 / v_f + t_{CD} - t_{BC}) \quad (3.2)$$



onde  $v_f$  é a velocidade das ondas na superfície livre e  $v_m$  é a velocidade das ondas na superfície sobre tensão. Na prática, a superfície sobre tensão é obtida através da deposição de um filme metálico na mesma. [15]

O fator de qualidade ou fator  $Q_m$  é um parâmetro adimensional que mede a seletividade de um circuito ressonante e que é definido como a relação entre a energia armazenada e a energia perdida por ciclo de oscilação. Na prática, o valor de  $Q_m$  deverá ser tão elevado quanto possível. Um fator  $Q_m$  elevado indica uma menor taxa de perda de energia em relação à energia armazenada pelo material quando aplicado um sinal elétrico, assim as oscilações do material mantem-se constantes por mais tempo. Ou seja, materiais com fator  $Q_m$  elevado produzem baixo amortecimento, de modo a vibrarem por mais tempo, com amplitude e intensidade de onda superior. [2,14]

A orientação cristalográfica dos filmes depositados é, também um fator relevante para o melhor funcionamento do dispositivo, dado que influencia significativamente as propriedades elétricas do material piezoelétrico. Sabe-se que a orientação cristalográfica depende diretamente do método de deposição do filme utilizado. Assim, dependendo do método de deposição, os filmes vão adotar uma orientação preferencial que pode ser definida pela orientação do substrato, no entanto podem assumir orientações cristalográficas aleatórias.

Para além disso, a morfologia da superfície também depende fortemente do método de deposição utilizado.[24]

A orientação preferencial adotada pela microestrutura dos filmes vai influenciar o projeto dos IDT's, visto que estes serão projetados em função da orientação cristalográfica e geometricamente localizados de forma a definir o melhor comprimento de onda consoante as propriedades do material. [11,12,15]

#### 3.2.4. Sensores SAW

Sensores de ondas acústicas de superfície são dispositivos extremamente versáteis, que estão agora a dar os primeiros passos para a industrialização. Estes sensores permitem-nos traduzir grandezas físicas e químicas em sinais elétricos e assim medi-las.[3-7]

Devido à sensibilidade das ondas acústicas de superfície, a mais pequena perturbação afeta o comportamento das mesmas e estas diferenças comportamentais da onda podem ser detetadas e registadas. Grandezas físicas, como massa, tensão, temperatura, pressão entre outras, podem ser medidas através de sensores SAW.



Estes sensores são miniaturizados, robustos, altamente sensíveis e confiáveis, relativamente económicos e permitem obter respostas rápidas ou em tempo real.[2-7, 16-22]

Alguns sensores SAW utilizam, o efeito de carga da massa. Partindo do pressuposto que a camada superficial é fina e rígida, a onda superficial viaja a determinada velocidade de acordo com a carga exercida no dispositivo. A mudança induzida pela massa da amostra na velocidade do SAW pode ser descrita como:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -C_m f_0 \rho_s \quad (4)$$

onde  $C_m$  é chamada de fator de sensibilidade mássica e é dado por,

$$C_m = \frac{\pi v_0}{2} \left( \frac{v_{x0}^2}{\omega P} + \frac{v_{y0}^2}{\omega P} + \frac{v_{z0}^2}{\omega P} \right) \quad (4.1)$$

onde  $v_{x0}$ ,  $v_{y0}$  e  $v_{z0}$  são as velocidades de partícula na superfície do sensor e  $\rho_s$  é a densidade mássica da superfície. A razão entre a alteração da velocidade é dada por  $\frac{\Delta v}{v_0}$  e  $f_0$  é a frequência a que o sensor opera. [4]

Existem mais do que um modo de propagação das ondas acústicas, os sensores SAW utilizam geralmente o modo de propagação das ondas de Rayleigh ou das ondas de cisalhamento.

W.Welsch *et al.* (1997) [3], utilizaram a polarização horizontal de um SAW para efeitos de imuno-sensibilidade em líquidos. O dispositivo, consistia numa linha de atraso dupla, com uma superfície piezoelétrica de  $\text{LiTaO}_3$  e foi utilizado para detetar imunoglobulina do tipo G. O sensor opera a 345 MHz com sensibilidade de 112.5 KHz (nano grama por milímetro quadrado) e o limite de detenção do dispositivo é de 35 pg, a partir deste limite é possível observar uma variação quadrática da frequência do sinal do sensor, o que indica a presença de massa.

Dois anos mais tarde, Xiaojun Tong e De Zhang (1999)[3], estudaram as propriedades do modo de propagação do dispositivo SAW Quási-longitudinal (QLLSAW), mostrando a alta velocidade de fase e pequenas atenuações na propagação das ondas. Isto indica que este tipo de sensores pode operar a frequências ainda mais altas que sensores SAW normais.



Este dispositivo é constituído por três osciladores SAW, onde dois deles são compostos por duas portas ressonantes a 315 MHz e a 915 MHz e o terceiro é designado por duas portas de linha de atraso a 260 MHz. Assim foi possível demonstrar a aplicação destes sensores operando sem fios a 915 MHz. Com isto os autores concluíram ser necessárias melhorias a nível dos materiais e do software utilizados para otimizar a sensibilidade do sensor e diminuir o ruído da resposta. [3]

Por último, Fabio Cenni(2010) [3], desenhou uma interface microeletrónica para sensores SAW químicos utilizados na deteção de gás. Mostrou que quando os sensores interagem com o gás identificam a sua tensão de rotura e conseguem determinar a concentração do mesmo.

Estes sensores podem ser utilizados para concentrações de gás muito baixas, por isso são muitas vezes aplicados no controlo de processos industriais, monitoramento ambiental e controlo de caldeiras. As alterações de concentração dos gases são identificadas através da alteração da frequência de ressonância do sensor.

Sensores SAW são muito versáteis e vulgarmente chamados de sensores químicos quando têm por base a adsorção de moléculas através de um filme (parte “ativa” do sensor) que é anteriormente depositado no substrato piezoelétrico, como se pode verifica na Figura 6. Quando as moléculas são adsorvidas, tensões superficiais variam o que provoca uma mudança da velocidade de propagação das ondas na superfície. A quantidade de massa adsorvida pode ser medida indiretamente através do atraso dos ecos ou, mais frequentemente, através da variação da frequência de ressonância do dispositivo SAW, que é geralmente fabricado para se comportar como um oscilador. O tipo de moléculas ou elementos detetados dependem da composição e sensibilidade do filme ativo que é depositado no substrato piezoelétrico. [4,17,18]

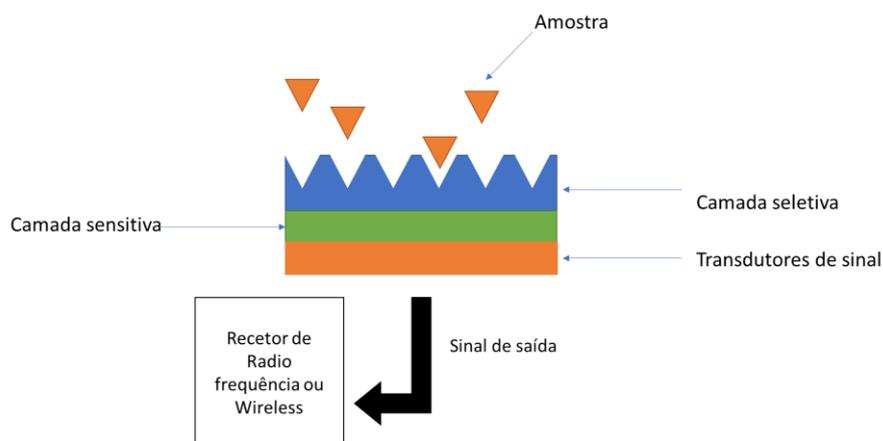


Figura 6- Representação esquemática de um sensor químico seletivo. Fonte própria.



O setor dos sensores é bastante promissor para a tecnologia SAW, numa época como a de hoje, em que a identificação, o controlo e deteção de certos gases ou compostos voláteis, assume uma grande importância em termos ambientais, económicos, energéticos ou mesmo de segurança.

A rápida resposta destes sensores (poucos segundos) possibilita a sua utilização no quotidiano de grandes cidades ou indústrias, como meio de detetar e prevenir elevadas concentrações de gases tóxicos, saturação de gases em ambientes fechados e possíveis ataques com armas químicas ou biológicas, devido à elevada sensibilidade este de sensores estes podem detetar baixíssimas quantidades de elementos químicos presentes em compostos voláteis, como o gás pimenta, ou explosivos derivados do azoto.[4,17-19]

Nos sensores físicos, o princípio de funcionamento destes dispositivos SAW como sensores (pressão, temperatura, deformação, tensão, etc.) é simples e tem por base a variação das características de propagação das ondas na superfície do substrato piezoelétrico em função da grandeza física a medir. A característica com variação mais significativa é a velocidade de propagação das ondas.[20,21]

Além do eletrodo recetor, o dispositivo tem mais um refletor, que tem função de reemitir uma cópia atenuada do sinal com que foi irradiado passado um certo período. A velocidade de propagação da onda varia em função da grandeza física aplicada, o que causa a variação do tempo de atraso da onda, a medição precisa deste tempo de atraso é uma medição indireta da grandeza física aplicada.[4,5,16-21]

Outros exemplos de aplicação destes dispositivos são:

- i) Sistemas de controlo de tração em veículos,
- ii) Medição do binário do motor dos veículos,
- iii) Humidade no ar,
- iv) Campos magnéticos podem ser medidos indiretamente utilizando este dispositivo.

Neste caso um dos portos está ligado a uma carga de impedância, o que provoca uma variação da refletividade de um dos transdutores interdigitados em função da grandeza a medir.

Os SAW são vistos como linhas de transmissão com um atraso associado, onde a alteração da velocidade de propagação das ondas, da amplitude e/ou da forma do sinal refletido, são parâmetros que indicam a alteração das grandezas físicas que atuam sobre o dispositivo, tornando possível a quantificação das mesmas. [16-22]



### 3.2.5. Piezoelectricidade

Jacques e Pierre Curie em 1880, descreveram o efeito piezoelétrico como a capacidade de um material gerar uma carga elétrica proporcional a uma força aplicada e vice-versa, tal como está representado na Figura 7. Este efeito é observado naturalmente em alguns materiais, como por exemplo os ferroelétricos, a piezoelectricidade pode ser adquirida pelo material aplicando-lhe campos elétricos elevados temporariamente com o material perto da sua temperatura de Curie.[1,8,15]

Mais ainda, existem materiais cristalinos que exibem o efeito piezoelétrico, devido às suas estruturas cristalinas não-simétricas, demonstrando este efeito ao longo de apenas um único eixo. Neste tipo de estruturas o efeito piezoelétrico dá-se pela variação da distância entre os átomos da molécula, ou seja, quando a rede cristalina está em repouso, todos os átomos se encontram à mesma distância do eixo central e não existe polarização.

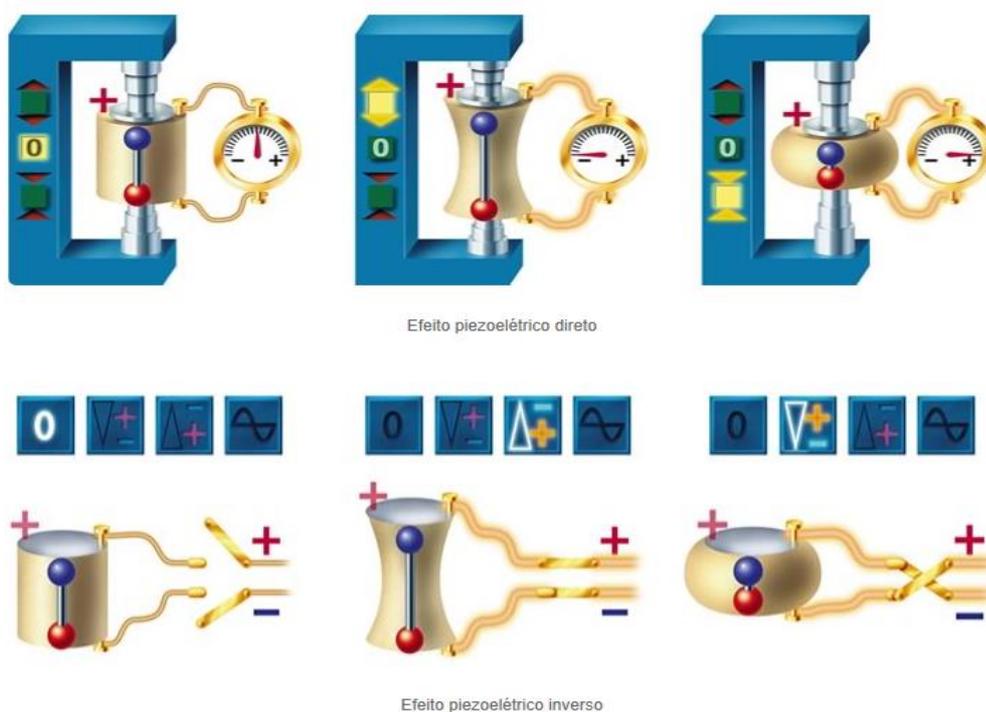


Figura 7- Representação esquemática do fenómeno piezoelétrico a) direto e b) inverso [23]

Quando é aplicada uma força de expansão ou compressão ao material, a estrutura molecular sofre uma deformação e as cargas atómicas deixam-se estar em equilíbrio e o material apresenta uma polarização.

O mesmo é verificado para o efeito piezoelétrico inverso, ou seja, quando é aplicada uma diferença de potencial ao material piezoelétrico este vai deformar-se com um comportamento de



expansão ou compressão, dependendo da diferença de potencial aplicado.[1,15]O comportamento piezoelétrico de um cristal não condutor quando sujeito a uma tensão elástica ou a uma diferença de potencial é dado pela equação 4:[1]

$$\chi_{ij} = s_{ijkl}X_{kl} + d_{mij}\varepsilon_m + M_{mnij}\varepsilon_m\varepsilon_n \quad (4)$$

onde  $\chi_{ij}$  são as constantes de força elástica,  $s_{ijkl}$  é a correspondente tensão elástica,  $X_{kl}$  são as componentes da força,  $d_{mij}$  são coeficientes piezoelétricos,  $M_{mnij}$  é a tensão electrostática,  $\varepsilon_m$  e  $\varepsilon_n$  são as componentes do campo elétrico. Se os efeitos de segunda ordem forem desprezados e assumindo que o material está em repouso, a força elástica é dada por:

$$\chi_{ij} = d_{mij}\varepsilon_n \quad (4.1)$$

Esta equação define o efeito piezoelétrico inverso, ou seja, quando é aplicada uma força num material piezoelétrico, esta vai ser diretamente proporcional ao campo elétrico gerado pelo material. O efeito piezoelétrico direto é dado pela equação 4.2:

$$P_m = d_{mij}X_{ij} \quad (4.2)$$

onde  $P_m$  é a polarização elétrica gerada pelo material. Esta equação mostra-nos a carga gerada pelo material em função da tensão mecânica aplicada.[1]

Como foi demonstrado, a superfície piezoelétrica tem a capacidade de transportar informação através de si mesma em forma de ondas superficiais. Com isto, sabe-se que ao serem acoplados IDT's na superfície piezoelétrica, estes vão gerar e receber ondas superficiais.

### 3.2.6. Materiais usados no fabrico de sensores SAW

Atualmente é vasta a gama de substratos piezoelétricos que podem ser adquiridos comercialmente. Os mais utilizados para aplicações eletrónicas são o PZT ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ), o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e o niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ). A diferença destes substratos, para além das propriedades elétricas é a Temperatura de Curie ( $T_c$ ), ou seja, a temperatura a qual a estrutura transita de tetragonal (ferroelétrica) para cúbica (paraelétrica).



Esta transição de fase é acompanhada pelo ganho de simetria, implicando uma transição ferroelétrica para paraelétrica. A consequência desta transição é a perda das propriedades ferroelétricas e do efeito piezoelétrico. A  $T_c$  para o  $\text{LiNbO}_3$  é de aproximadamente  $1150^\circ\text{C}$ , no quartzo de  $570^\circ\text{C}$  e no PZT de  $330^\circ\text{C}$ . Mais recentemente surgiram novos materiais piezoelétricos, promissores para aplicações em dispositivos eletrónicos sensoriais em ambientes agressivos, como a langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_4$ ), cuja sua  $T_c$  é a  $1400^\circ\text{C}$ , o orto fosfato de Gálio ( $\text{GaPO}_4$ ) com  $T_c$  a  $900^\circ\text{C}$  ou ainda materiais da família dos oxibrácteos, que apresentam  $T_c$  superiores a  $1400^\circ\text{C}$ . [3]-[7], [16]

No entanto, apesar das  $T_c$  dos materiais serem elevadas, normalmente, a temperatura máxima a que é assegurado o bom desempenho dos dispositivos não ultrapassa os  $450^\circ\text{C}$ . A causa do mau funcionamento dos dispositivos acima desta temperatura é a degradação do metal dos IDT's e por vezes a degradação do substrato onde está depositado o filme piezoelétrico.

Assim, acima desta gama de temperatura, a utilização de sensores SAW limita-se a um curto intervalo de tempo de medição, sob o risco de destruição do dispositivo ou a obtenção de dados erráticos. [16,22]

Neste projeto, o material utilizado como filme piezoelétrico é o Niobato de Potássio ( $\text{KNbO}_3$ ).

Yamanouchi *et al.* [12,25] comprovaram através de simulação, que monocristais de  $\text{KNbO}_3$ , apresentam coeficiente de acoplamento eletromecânico aproximadamente dez vezes superior ao  $\text{LiNbO}_3$ .

Este método para além de ter baixos custos associados, permite a deposição dos filmes à temperatura ambiente. [12, 25]

### 3.2.7. Filmes finos à base de niobatos alcalinos

Os niobatos de metais alcalinos, têm sido estudados devido às suas propriedades elétricas, elevados coeficientes piezoelétricos e  $T_c$ , o que permite diversas aplicações. Os niobatos de metais alcalinos são materiais funcionais, e cristalizam com estrutura do tipo perovesquíte ( $\text{ABO}_3$ ), que têm especial interesse quando se fala em aplicações eletrónicas.

Segundo Vilarinho *et al.*, o efeito piezoelétrico ocorre porque determinado material sofre uma transição de fase no arrefecimento de uma fase paraelétrica de alta temperatura, com estrutura cristalina simétrica, para uma fase ferroelétrica não simétrica. [1,8]



Os materiais com temperatura de transição paraelétrica/ferroelétrica elevada (superior a temperatura ambiente) exibem piezoelectricidade à temperatura ambiente.

Além das propriedades piezoelétricas destes materiais necessários para determinadas aplicações, há a possibilidade de fabricação de monocristais, monolíticos, monolíticos com orientação preferencial, filmes finos e espessos. [1,8,14]

A estrutura da perovesquite é cúbica com um grupo espacial  $Pm3m$ .

No caso dos óxidos de fórmula química  $ABO_3$  e com estrutura cristalina de perovesquite cúbica, a célula unitária pode ser vista como um cubo de corpo centrado (BCC) e de faces centradas (FCC). [8]

O centro do cubo é ocupado pelo ião  $B^{+3; +4; +5}$  e o centro de cada uma das faces por um ião oxigênio  $O^{-2}$  (os iões oxigênio, no seu conjunto, formam um octaedro) e cada um dos vértices por um ião  $A^{+1; +2; +3}$ . [8,26,27]

A Figura 8, ilustra a estrutura perovesquite do niobato de potássio.

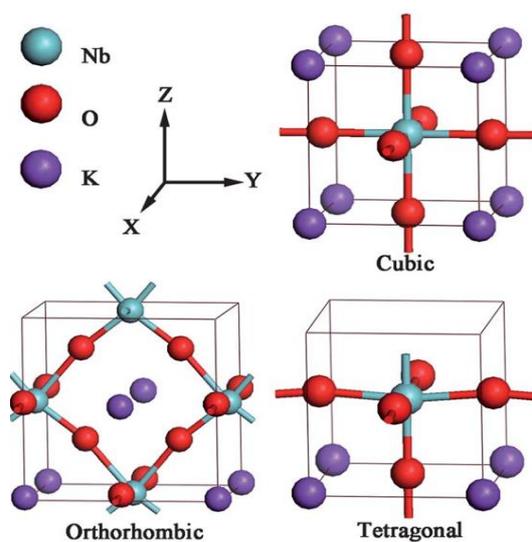


Figura 8- Representação esquemática das diferentes estruturas possíveis com  $KNbO_3$ [28]

Quando a estrutura permite que os iões B sejam deslocados dos seus centros de simetria em relação aos iões  $O^{-2}$  origina-se um estado polar e uma polarização espontânea da rede cristalina. Estes deslocamentos iónicos ocorrem concomitantemente com as transições de fases da estrutura perovesquite. O parâmetro de rede da perovesquite é próxima de  $4 \text{ \AA}$ , devido à rigidez dos octaedros de oxigênio da rede e aos raios iónico de oxigênio ser bem definido ( $1,35 \text{ \AA}$ ). [8]

Uma grande diversidade de catiões pode ser acomodada nos lugares A e B, o que possibilita o “desenho” de “estruturas multifuncionais”, com propriedades adequadas a determinadas funções



e

consequentemente com possibilidade de aplicação em variadas situações, como se ilustra na Figura 9. [27]

Para além da capacidade de projetar as propriedades físicas necessários para determinadas aplicações, os materiais com estrutura perovesquite possuem ainda outras características relevantes e que os tornam do ponto de vista de aplicação muito atrativos.

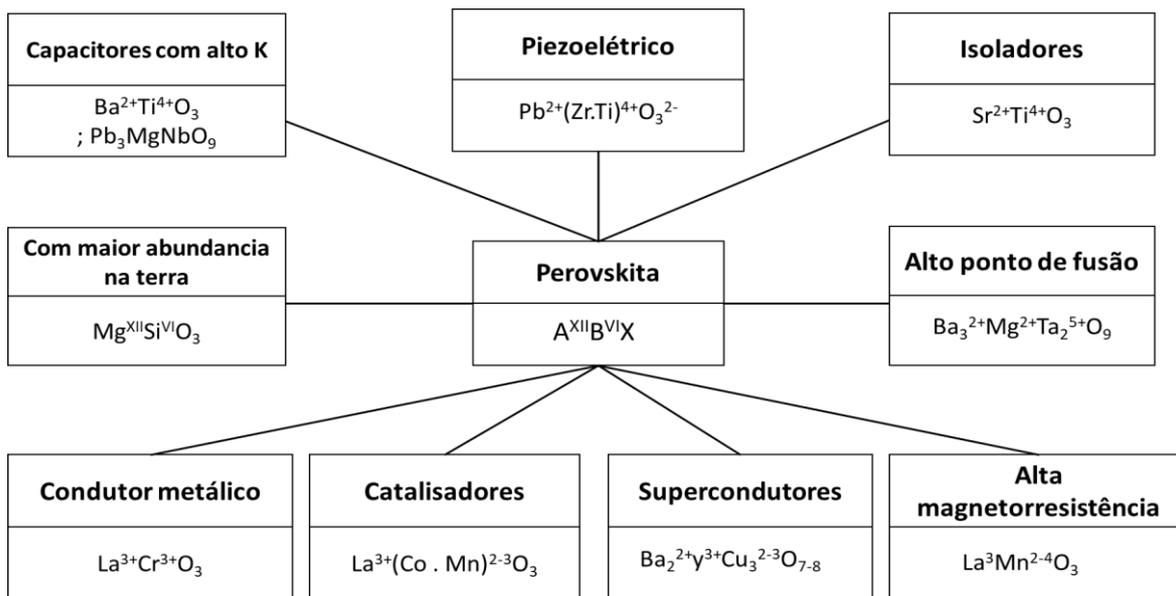


Figura 9- Esquema da multifuncionalidade da estrutura de perovesquite [15].

Nomeadamente a possibilidade de síntese de óxidos com mais do que um anião metálico de substituição e com diferentes estequiometrias entre eles. [8]

As propriedades ferroelétricas dos filmes finos de niobatos alcalinos são otimizadas na ausência de segundas fases, condição esta que se reflete diretamente nas propriedades elétricas dos filmes.

Para cumprir os objetivos propostos nesta tese, o material escolhido como superfície piezoelétrica dos sensores SAW foi o niobato de potássio (KNbO<sub>3</sub>), que adquire estrutura de perovesquite a aproximadamente 434°C, tal como se pode verificar pelo seu diagrama de fases representado na Figura 10.

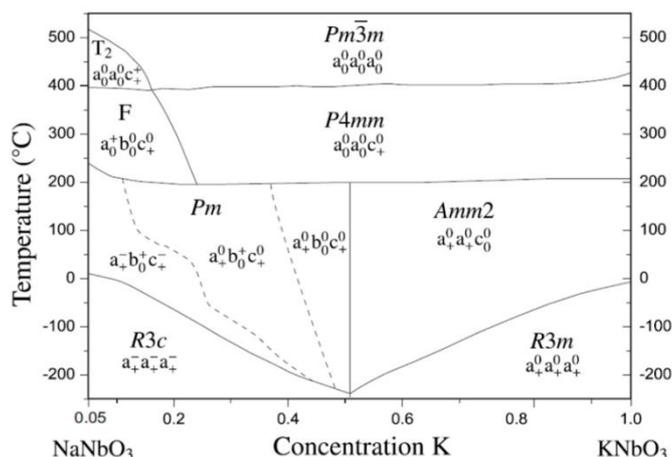


Figura 10- Diagrama de fase  $\text{NaNbO}_3 / \text{KNbO}_3$  [29]

### 3.2.8. Síntese de $\text{KNbO}_3$

A literatura reporta a síntese de KN por diferentes métodos, no entanto neste trabalho é dada especial atenção aos trabalhos que referem a síntese de KN pelo método sol-gel. A preparação de filmes de niobato de potássio pelo método sol-gel é um método de processamento de filmes bastante promissora devido à possibilidade de controlo da composição química dos filmes, da sua espessura e, em alguns casos, da sua orientação. No entanto, são poucos os autores que utilizam este método para sintetizar niobato de potássio e simultaneamente obtêm estruturas monofásicas. Existem diversas razões para estas observações, que podem estar relacionadas com os ciclos térmicos, hidrólise antecipada e indesejada da solução precursora ou possível alteração da estequiometria por evaporação de óxidos. Assim, este capítulo destina-se à apresentação da bibliografia sobre o processo de síntese e deposição de soluções de sol-gel precursoras de KN, bem como o posterior tratamento térmico até à obtenção de filmes cristalinos monofásicos.

*Komarneni et al.* (1992)[30] publicaram um dos primeiros trabalhos de síntese de óxidos mistos por micro-ondas. A utilização de micro-ondas para a síntese de óxidos leva a uma diminuição significativa da temperatura e do tempo de síntese. A síntese de KN foi realizada com sucesso sob condições hidrotermais por micro-ondas, e os reagentes utilizados foram pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e elevadas concentrações de hidróxido de potássio. O tratamento térmico foi realizado a aproximadamente 194 °C durante 2 h. [30]

Os autores concluíram ainda que, com o aumento da concentração dos óxidos precursores é possível diminuir a temperatura de cristalização de KN. O tamanho de partícula foi controlado através do tempo e temperatura de síntese e da concentração de KOH.



*Lu et al.* (1998) [31] utilizaram o método hidrotermal convencional para pós obter uma fase única de KN. Para isso, foram utilizados como reagentes, hidróxido de potássio (KOH) e pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). O KOH foi dissolvido em água destilada com uma concentração de  $8 \text{ mol. L}^{-1}$  e misturado com quantidades diferentes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A suspensão foi colocada num reator de teflon a 200 e 250 °C o tempo de reação variou entre 2 e 11 h. Com isto, foram observadas alterações na morfologia e, o tamanho das partículas depende da quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estas diferenças acarretam a formação de diferentes fases de  $\text{KNbO}_3$  com diferentes estequiometrias.[31]

*Goh et al.* (2002)[32] sintetizaram pós  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{NaNbO}_3$  como estruturas perovesquites pelo método hidrotermal convencional. Para o  $\text{KNbO}_3$  foram utilizadas várias razões estequiométricas como  $6,7 \text{ mol. L}^{-1} \text{ KOH} / 0,15 \text{ mol. L}^{-1} \text{ Nb}_2\text{O}_5$  (200 °C);  $6,7 \text{ mol. L}^{-1} \text{ KOH} / 0,25 \text{ mol. L}^{-1} \text{ Nb}_2\text{O}_5$  (150 °C) e  $9 \text{ mol. L}^{-1} \text{ KOH} / 0,38 \text{ mol. L}^{-1} \text{ Nb}_2\text{O}_5$  (200 °C). Foi observada formação de segundas fases antes da formação da fase de perovesquite, para concentrações mais baixas de KOH e menores temperaturas, contudo foram obtidas fases únicas de perovesquite para as restantes configurações. [32]

*Suchanek et al* (2003)[33] utilizaram o método hidrotermal convencional para produzir três tipos de filmes de niobatos de potássio com diferentes estruturas cristalinas, com as seguintes fórmulas químicas  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  e  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ . O  $\text{KNbO}_3$  foi obtido através de uma solução de pentóxido de nióbio  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 40 ml de KOH ( $4\text{-}6 \text{ mol. L}^{-1}$ ) . A suspensão foi colocada num reator de teflon, no autoclave, a uma temperatura de 120 °C, durante sete dias. Outras configurações foram utilizadas para a obtenção das restantes fases. Assim, foram obtidas as seguintes morfologias, nano barras ( $\text{KNbO}_3$ ), nanopartículas lamelares  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  e nano fibras ( $\text{KNb}_3\text{O}_8$ ), todas as fases foram obtidas a baixas temperaturas, no entanto os tempos de síntese são muito longos. [33]

*Hayashi et al.* (2004) [34] sintetizaram pós de  $\text{KNbO}_3$  pelo método hidrotérmico, no qual foram misturados  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e KOH. As temperaturas de síntese variaram entre os 200, 300 e 400 °C de 2 a 72 h. O cerâmico foi obtido com sucesso e a sua cristalinidade é responsável pela atividade fotocatalítica elevada para decomposição de água. [34]

*Birol et al.* (2005) [35] reportaram a síntese de KN pelo método convencional de síntese no estado sólido, o resultado obtido mostrou o aparecimento de segundas fases, provavelmente pela evaporação de  $\text{K}_2\text{O}$  a 800°C.

Ainda assim, foram processados cerâmicos caracterizados quanto às suas propriedades piezoelétricas e dielétricas. [35]



Weber *et al.* (2005)[36] obtiveram pós e filmes finos de  $\text{KNbO}_3$  através do método dos precursores poliméricos, que foram utilizados como reagentes para formar uma solução de citratos, com o carbonato de potássio e o oxalato de nióbio. O gel polimérico foi formado pela mistura da solução de citratos e etilenoglicol a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação contínua. O gel foi pirolisado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h para eliminar matéria orgânica e de seguida calcinado de  $500$  a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h para a obtenção de pós de KN.

Jà os filmes, foram depositados por spin-coating, em substratos de alumina com o mesmo tratamento térmico que os pós.[36]

Paula *et al* (2008) [38] utilizaram o método hidrotermal por micro-ondas para obter cerâmicos cristalinos e monofásico de KN. A suspensão foi preparada pela adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a uma solução de  $\text{KOH}$  ( $7,5\text{ mol.L}^{-1}$ ). De seguida a suspensão foi tratada termicamente em forno de micro-ondas. Este material foi então dissolvido em hexaniobato ( $\text{Nb}_6$ ) e a síntese ocorreu a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante vários períodos entre 1 e 12 h. Os autores concluíram que o aumento do tempo de síntese provoca alterações na simetria do material, ocorrendo a transformação da fase romboédrica para ortorrômbica. [38]

Wang *et al.* (2009)[39] sintetizaram nano barras de KN por síntese hidrotermal. Os reagentes de partida foram o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), hidróxido de potássio e dodecil sulfato de sódio (SDS). A mistura foi colocada num autoclave a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  por 48 h, o uso do SDS foi fundamental para a formação dos nanos bastões. [39]

Bo *et al* (2011) [40] sintetizaram KN pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, com o objetivo de estudar a transformação de fases em função da variação da concentração de  $\text{KOH}$ . Inicialmente foi adicionado  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a uma solução de  $\text{KOH}$  com diferentes concentrações, que variaram entre  $1\text{ mol. L}^{-1}$  a  $15\text{ mol. L}^{-1}$ . A reação aconteceu a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. Os autores observaram que o aumento da concentração de  $\text{KOH}$  favorece a formação da fase de KN.

Os cerâmicos foram caracterizados quanto às suas propriedades piezoelétricas e dielétricas. [40]

Chaiyo *et al.* (2011)[41] sintetizaram KN pelo método de reação no estado sólido modificado. Os reagentes utilizados foram o oxalato de potássio monoidratado ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) e pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Os precursores foram misturados estequiometricamente, de acordo com a seguinte reação apresentada pelos autores:





Esta reação aconteceu num moinho de bolas durante 18 h de mistura constante. De seguida, a mistura foi calcinada de 300 °C a 700 °C durante 4h, com o objetivo de estudar a influência da temperatura de calcinação na síntese de KN. [41]

T. Kinoshita *et al.* (2012) [42] estudaram a síntese por estado sólido e a melhor fonte de potássio para obter a fase única de KNbO<sub>3</sub>. Os reagentes utilizados como fontes de potássio foram KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub> e como fonte de nióbio Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As misturas obtidas foram calcinadas ao ar com uma variação de temperatura entre os 400 °C e os 800 °C durante 1h.

Os autores concluíram que os reagentes mais apropriados para a obtenção de KN monofásico são o KHCO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, devido à diminuição da higroscopia e consequente perda estequiométrica. [42]

S. Kim *et al.* (2012) [43] obtiveram nano fibras de KN por síntese hidrotermal e utilizam como reagente nióbio metálico (Nb) e o hidróxido de sódio (KOH) dissolvido em água, com uma concentração de 15 mol. L<sup>-1</sup>. A mistura foi colocada no autoclave a 150°C durante 12 h. Os nanos bastões apresentam uma fase única de KN e são estáveis a temperatura ambiente, a transformação para a fase ortorrômbica deu-se a aproximadamente a 450 °C. [43]

T. Ke *et al.* (2016)[44], obtiveram filmes de KN, através da deposição catódica por rádio frequência (*RF sputtering*) com valores máximos de  $d_{33}$  de 125 pC/N. Os autores consideraram também o problema da evaporação do óxido de potássio, por isso os filmes foram tratados termicamente em atmosfera com excesso de KO<sub>2</sub>. [44]

Nazeri-Eshghi *et al.* (1990) [45] utilizaram o método sol-gel para produzir KNbO<sub>3</sub>. As soluções precursoras são preparadas por dissolução de etóxido de potássio em metanol anidro. Foram misturadas quantidades estequiométricas das duas soluções durante 3 h, para assegurar a formação do complexo de duplo alcóxido (KNb[OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>x</sub>.[OCH<sub>3</sub>]<sub>y</sub>). A solução gelificou após 4 h e o gel seco é moído e peneirado, os pós são calcinados a 600 °C durante 2 h. Com as caracterizações termo gravimétricas e as análises termo diferenciais observa-se a formação de K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> a 510 °C, no entanto obtiveram-se cerâmicos cristalinos com fase única de perovesquíte, tal como foi proposto. [46]

Endo Hidehiro *et al* (1993) [47] utilizaram o método sol-gel para obter filmes finos de KNbO<sub>3</sub> monofásicas epitaxiais, para tal os filmes foram depositados em vários substratos como MgO (100), SrTiO<sub>3</sub>(100) e Si (111).

Foram utilizados como reagentes de partida etóxido de potássio e pentaétoóxido de nióbio, as soluções dos alcóxidos foram estequiometricamente misturadas durante 24h e de seguida destiladas em vácuo para obter uma solução de alcóxido de niobato de potássio com 0.5M.



A solução precursora resultante foi depositada em todos os substratos por *spin-coating* a 2000rpm durante 30 s a temperatura ambiente.

O tratamento térmico dos filmes consistiu no aquecimento de 500 a 800 °C durante 30 min, com uma mistura de atmosfera de vapor de água e oxigénio. De seguida os filmes foram tratados termicamente a 800 °C numa atmosfera de oxigénio entre 30 min a 10 h. Nos substratos de MgO e SrTiO<sub>3</sub> foram obtidos filmes hetero-epitaxiais de KNbO<sub>3</sub> com fase única, já em substratos de Si (111) foram obtidos filmes de KNbO<sub>3</sub> não monofásicos, com a presença de com múltiplas fases. [47]

Kiyotaka Tanaka *et al* (2007) [48] utilizaram a versatilidade do método sol-gel para produzir pós através de quatro processos diferentes, com o objetivo de estudar a estrutura e morfologia dos pós em função de diferentes condições de processamento. Os reagentes utilizados foram soluções de etóxido de potássio, pentaétoóxido de nióbio e como solventes foram utilizados o 2-metoxietanol e etanol absoluto.

Os processos utilizados distinguiram-se entre si pela ordem de adição os reagentes e tratamento de refluxo. O processamento seguinte foi idêntico todas as soluções obtidas têm uma concentração de 0,35 M e todos os processos foram realizados em atmosfera seca de azoto. As soluções precursoras foram secas ao ar e os géis foram tratado termicamente através do aquecimento desde a temperatura ambiente até 900 °C, com o patamar de temperatura a 900°C durante 1 min e com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Os resultados mostram que apenas os pós processados pelo processo D cristalizaram com fase única de perovesquite, os outros processos resultaram em pós com coexistência de duas fases. Os autores relacionaram o aparecimento da segunda fase ao efeito de hibridação do pentaétoóxido de nióbio no início da reação, o que faz alterar a estequiometria da solução precursora. [48]

Helena Bruncková *et al.*(2012) [24] utilizaram o método sol-gel para sintetizar filmes finos de KN, NaNbO<sub>3</sub> e KNaNbO<sub>3</sub>, com o objetivo de estudar a morfologia destes tipos de filme em diferentes substratos de Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt / SiO<sub>2</sub> / Si. Foi preparado um complexo polimérico de tartarato de nióbio através do método de Pechini, ou seja, cloreto de nióbio foi dissolvido em etanol e precipitado com NH<sub>3</sub> para formar pentóxido de nióbio hidratado (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 7H<sub>2</sub>O). O complexo polimérico de tartarato de nióbio foi obtido através da reação do pentóxido de nióbio com uma solução de ácido tartárico (2,3-di-hidroxibutanodióico) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A solução assim obtida foi seca a 80 °C e dissolvida em etano-1,2-diol (etilenoglicol, EG) (a razão molar de EG / TA foi 0,04 / 0,073). Os acetatos de potássio e sódio foram separadamente dissolvidos em ácido tartárico (100%), a 80 °C durante 1 h.



A solução de acetatos de potássio foi desidratada a 105 °C durante 2h e arrefecida a 80°C e misturada com a solução do complexo de nióbio durante 1 h, para se obter a solução precursora de KN.

Os filmes foram depositados nos diferentes substratos por *spin-coating* a 2000 rpm. Os filmes depositados, foram tratados termicamente a 650 °C durante 1 h ao ar, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, os filmes NN e KNN no substrato Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continham uma pequena quantidade de fase secundário Na<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>O<sub>21</sub> análogo ao K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> nos filmes KN em ambos os substratos. [24]

J.D.Barrier *et al.*(1994) [48] prepararam três soluções precursora de KN a partir de diferente reagentes, com vista a estudar a influência da química dos precursores na formação da fase cristalina dos filmes resultantes.

Duas soluções, etóxido de potássio e etóxido de nióbio, foram misturadas e dissolvidas em etanol para obter uma solução precursora com concentração de 0,9 M em K. A solução foi refluxada a 80 °C durante 24 h para promover a formação do duplo etóxido de niobato de potássio (KNb (OEt)), de seguida a solução foi diluída em etanol até se obter uma solução com concentração de 0.26 em K.

Paralelamente, duas soluções de Nb(OEt) e acetato de potássio anidro (KChO) foram misturadas e dissolvidas em etanol, de seguida a solução foi refluxada durante 24 h a 80 °C. A solução precursora resultante tinha uma concentração de 0,20 M em K.

Todas as soluções foram analisadas quanto à concentração de K e Nb por absorção atômica de chama. As soluções foram hidrolisadas pela adição de uma solução de 2,5 M de água desionizada e metanol numa proporção de 0,2 mol de água por mol de alcóxido. A hidrólise foi realizada à temperatura ambiente e num banho de gelo, resultando uma suspensão que será depositada por *spin-coating* a 3000 rpm durante 30 s. Os filmes foram calcinados durante 1h a 320 °C sob fluxo de oxigénio, o ciclo de deposição calcinação foi repetido três vezes até se obterem filmes com 2000 Å de espessura. Os filmes formam uma fase cristalina a 800 °C/ 4h sob fluxo de oxigénio. [48] No presente trabalho o método utilizado para o processamento da solução precursora foi o método sol-gel, pois permite a deposição de filmes à temperatura ambiente, é de baixo custo e permite um bom controlo da estequiometria da solução e da porosidade do filme.



### 3.2.9. Propriedades dos filmes finos de $\text{KNbO}_3$

Uma revisão da literatura sobre as propriedades de várias nano-estruturas constituídas por KN, quer na forma de filmes, monolíticos ou nano-fibras, permitiu fazer o levantamento das propriedades mais relevantes deste tipo de material para o presente estudo, tal como se apresenta na (Tabela 2). [51-53]

A Tabela 2, inclui algumas das publicações sobre niobato de potássio, métodos de processamento, dados sobre a estrutura e microestrutura dos materiais preparados, bem como dados sobre as propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas.

Da análise desta tabela constata-se a diversidade de substratos e métodos utilizados para depositar as estruturas de KN, bem como exemplos de dopantes usados como bismuto (Bi) e manganês (Mn). [51-53] Não obstante, os valores dos coeficientes piezoelétricos do material, são relativamente elevados em todos os trabalhos apresentados na Tabela 2. Já as perdas dielétricas variam consoante o tipo de macroestrutura, sendo que os monolíticos apresentam as menores perdas dielétricas. O mesmo acontece na observação das permitividades dielétricas, no campo coercivo e na polarização.

De notar ainda que a orientação preferencial das estruturas cristalinas é outra característica a ter em conta para a otimização das propriedades ferroelétricas dos filmes. Filmes orientados tendem a apresentar maiores polarizações à temperatura ambiente.[15, 54]

Como em muitos casos os filmes tendem a seguir a orientação cristalográfica do substrato e este influencia significativamente a morfologia dos mesmos, é de facto interessante o estudo da estrutura e microestrutura do substrato, bem como da sua orientação preferencial, para assegurar a otimização das propriedades elétricas e uma superfície morfologicamente homogénea. [15, 54]

Tabela 2- Propriedades de algumas estruturas de niobato de potássio

Referencia	Substrato	Formula química	Metodologia	Macroestrutura	$d_{33}$	$\tan\delta$	$\epsilon_r$	$E_c$ (kV/cm)	Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
[49]	-	$\text{KNb}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}$	Método convencional de reação em estado solido	Monolíticos	101 pC/N	-	-	~ 35	16
[50]	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	$\text{KNbO}_3$	Rf Sputtering	Filmes finos	125 (pC/N)	6.71 %	884 a 100 kHz	74	8.3
[51]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{KNbO}_3$	Solid-state reaction	Monolíticos	-	~1,5 %	~600 a 10 kHz	-	-
[52]	SrTiO <sub>3</sub>	$\text{KNbO}_3$	Template reactive grow	Nano-fibras	146 (pC/N)	-	-	-	-
[53]	(100) Si	$\text{KNbO}_3$	Sol-gel	Filmes finos	-	1.1%	158 a 1 MHz	63	11
[45]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{KNbO}_3$	Sol-gel	Monolíticos	-	0.6% - 1.5%	6200 a 1 KHz	-	-



### 3.3. Sensores a base de niobatos

Os niobatos alcalinos têm sido estudados como superfícies piezoelétricas bastante promissoras para aplicações sensoriais de dispositivos SAW, a elevada temperatura de degradação do material, bem como as suas propriedades elétricas são fatores de importância para outros estudos. [16]

O niobato de lítio é um dos materiais à base de niobatos mais utilizado para este fim devido à sua elevada temperatura de transição. De seguida, com estudos mais aprofundados dos niobatos alcalinos, foram encontrados outros substratos com especial interesse e com propriedade semelhantes ou superiores à do  $\text{LiNbO}_3$ , como por exemplo o niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ). Como já foi referido anteriormente, o  $\text{KNbO}_3$  apresenta coeficientes piezoelétricos e permitividade dielétrica comparáveis aos de  $\text{LiNbO}_3$  e baixas perdas dielétricas. [49-53]

No entanto, vários autores relatam coeficientes de acoplamento eletromecânico superior para o  $\text{KNbO}_3$  em monocristal e em filmes finos. Yamanouchi et al em 2001, calculam o fator de acoplamento eletromecânico de  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3$ , através de modelos de simulação computacional. O resultado da simulação mostra  $K^2 = 0,53$  para  $\text{KNbO}_3$  e quase dez vezes menor para o  $\text{LiNbO}_3$  ( $K^2 = 0,055$ ).

Segundo Ranu Nayak *et al* (2003)[10], que fizeram o estudo sobre a influência da espessura e comprimento de onda de um SAW à base de KN, no seu  $K^2$ , para uma espessura normalizada de  $0,2 \lambda$ , (onde  $\lambda = 633 \text{ nm}$  é o comprimento da onda acústica que se propaga na superfície) obtêm-se valores de  $K^2_{max}$  de aproximadamente 0,23. [11, 12]

Os autores observaram também que a velocidade de propagação de ondas na superfície diretamente influenciada pelo fator de acoplamento eletromecânico, ou seja, quanto maior o  $K^2$  maior será a velocidade de propagação de onda na superfície, tal como é mostrado anteriormente (equação 4). [11, 51] Este facto tem influência direta na sensibilidade do sensor, ou seja, quanto maior for a velocidade de propagação das ondas, menor são as perdas energéticas associadas. Assim a onda consegue transportar maior quantidade de informação com o mesmo potencial elétrico aplicado. Neste projeto o objetivo principal é a obtenção de um dispositivo SAW com substrato piezoelétrico de  $\text{KNbO}_3$  monofásico com uma estrutura cristalina de perovskite, para ser aplicado como sensores físicos.



## 4. Procedimento experimental e caracterização dos filmes de $\text{KNbO}_3$

### 4.1 Fabrico de filmes finos sol-gel

O método sol-gel surge, inicialmente, como uma metodologia alternativa ao método de preparação convencional de pós cerâmicos. No entanto, este método tem sido usado para o fabrico de filmes finos, devido à possibilidade de controlo da composição do material e de deposição à temperatura ambiente .[14] O fabrico de filmes por sol-gel envolve normalmente a deposição de uma solução precursora num substrato limpo. Após a deposição o filme necessita de tratamento térmico para que ocorrer a formação da fase cristalina desejada e que detém as propriedades funcionais requeridas.

Para que ocorra a transformação para a fase cristalina começa-se com tratamento térmico de pirolise do filme, onde se aumenta a temperatura, por curto período de tempo, para promover a decomposição de espécies orgânicas e a adesão do filme ao substrato. Este passo é repetido após a deposição de cada camada para evitar fissuras por ação da retração significativa do material depositado em relação ao substrato. A cristalização ocorre pelo aumento da temperatura durante o tratamento térmico do filme, como resultado de reações de decomposição dos precursores e síntese das novas fases, com processos de nucleação e crescimento das fases cristalinas.

Para cumprir os objetivos propostos nesta tese, este capítulo é dedicado à descrição de metodologias e estratégias utilizadas para o processamento e caracterização dos filmes finos de  $\text{KNbO}_3$  depositados em substratos de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Bem como, do processo de deposição dos IDT's e dos testes eletrónicos ao dispositivo SAW resultante. Por fim, será descrito o método de calibração do dispositivo como um sensor de temperatura, que poderá comunicar com um indicador de massa através de sinal elétrico ou por uma frequência de rádio a longas distâncias sem fios. A Figura 11 mostra um esquema do processo da obtenção do dispositivo SAW, iniciando-se pela descrição dos reagentes e procedimento experimental para a obtenção da solução precursora de  $\text{KNbO}_3$ , passando pela obtenção dos filmes e caracterização dos mesmo até à deposição dos IDT's e calibração do dispositivo SAW.

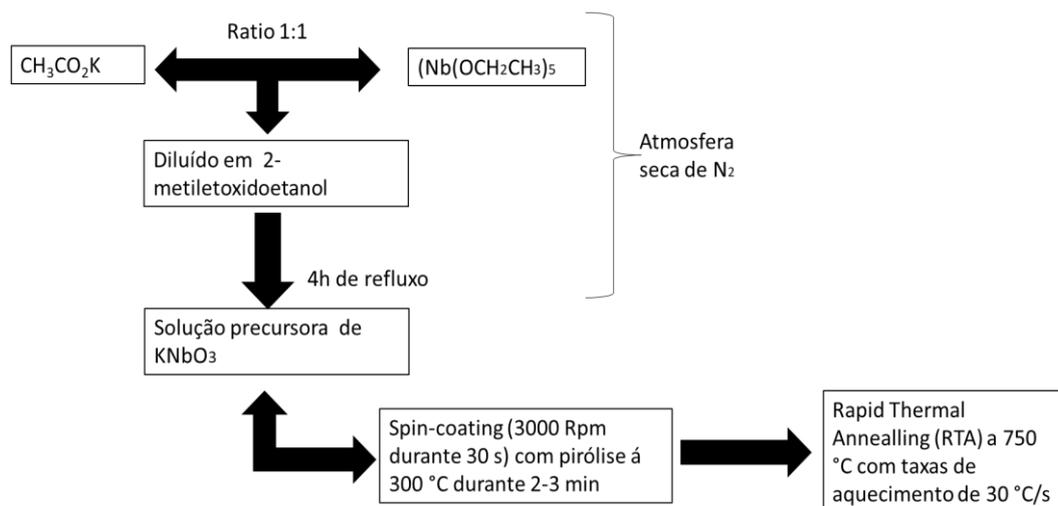


Figura 11– Esquema do procedimento experimental para a obtenção de filmes de KNbO<sub>3</sub>

#### 4.1.1 Preparação da solução precursora de KNbO<sub>3</sub>

Foram preparadas soluções precursoras de KNbO<sub>3</sub> com concentrações entre os 0,2 e os 0,4 mol. L<sup>-1</sup>, de modo a encontrar o melhor equilíbrio entre a viscosidade da solução precursora, espessura dos filmes obtidos, a velocidade de hidrólise e por consequência a formação de fissuras ou nucleação indesejadas. Para isto os reagentes utilizados foram: acetato de potássio KO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (≥99%, ChemPur, GmbH), Pentaetóxido de nióbio (Nb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> (≥99%, ChemPur, GmbH), 2-metoxietanol (2-mOH) como solvente.

Inicialmente foi preparada uma solução de etóxido de potássio através da dissolução de ~0,98g de KO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> em ~6 ml de 2-mOH, de seguida esta solução foi seca a 80 °C sobre vácuo. Como os etóxidos têm tendência a reagir com a humidade presente na atmosfera, toda a preparação da solução precursora foi feita sobre vácuo ou em atmosfera seca de Azoto (N<sub>2</sub>), para isso utilizou-se uma linha ou configuração de Schlenk. Esta permite criar uma atmosfera de vácuo e de seguida injetar N<sub>2</sub>, a Figura 12 mostra um esquema da linha de Schlenk.

O mesmo procedimento foi usado com o Nb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, para preparar uma solução de etóxido de nióbio, para a qual foram dissolvidos ~4 ml de Nb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> em 6 ml de 2-mOH.

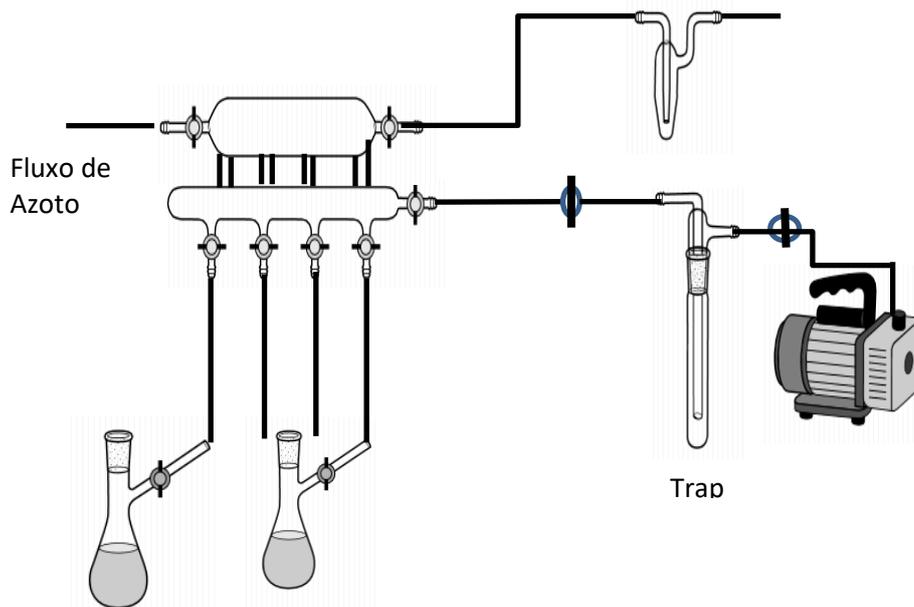


Figura 12- Esquema de uma linha/configuração de Schlenk.

As soluções obtidas são estequiometricamente misturadas sob um forte fluxo de  $N_2$ , em balões de fundo redondo com 3 cavidades de alimentação, o que permite a utilização de um adaptador para mangueira e assim a ligação a linha de Schlenk. De seguida as soluções foram aquecidas em banho de óleo a  $126^\circ C$  durante aproximadamente 4 h em atmosfera seca de  $N_2$ .

Depois de arrefecer a solução foi diluída em 2-mOH de forma a obter concentrações de 0,2 e  $0,4 \text{ mol/L}^{-1}$ .



#### 4.1.2 Deposição dos filmes de KN

A deposição dos filmes exige a preparação e limpeza rigorosa dos substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si antes da deposição. Os substratos foram cortados com 1 cm<sup>2</sup> utilizando uma caneta com ponta de diamante que risca as camadas inferiores de silício, depois é aplicada pressão moderada no sítio dos riscos, de modo a que o substrato quebre exatamente no local desejado. De seguida os substratos são colocados num banho de etanol e levados aos ultrassons (NaHita) durante 10 min. Repetiu-se o processo num banho de acetona e retiraram-se os substratos para uma caixa de Petri para que secarem, tendo sido depois colocados no UV-cleaner (NOVASCAN PSD series)).

Depois de devidamente limpos, os substratos são colocados num spin-coater e os filmes são depositados a 3000rpm durante 30 s ao ar. Devido à velocidade angular o excesso de solução vai ser expulsa dos substratos e a restante ficará agarrada aos filmes. Neste passo da deposição é importante ter em atenção o equilíbrio entre a concentração da solução e a velocidade de rotação do spin-coater, para garantir uma deposição homogénea por todo o substrato.

Após a deposição de cada camada o filme foi pirolisado a 350°C durante 10 min ao ar, para que se dê a decomposição e evaporação dos componentes orgânicos e para promover a adesão do filme ao substrato.



### 4.1.3 Tratamentos térmicos

Depois de depositadas, o número de camadas necessários para obter filmes com espessuras desejadas entre os 100 e 500 nm, estas foram termicamente tratadas por RTA ou tratamento térmico convencional.

Este processo tem como principais distinções as elevadas taxas de aquecimento e as altas temperaturas (1000°C) que se atingem em questão de alguns segundos. O forno de RTA (Jetfrist) está equipado com 18 lâmpadas de IR protegidas por uma janela de quartzo, são estas lâmpadas de IR que permitem atingir temperaturas tão elevadas em alguns segundos. Este tipo de equipamento possibilita taxas de aquecimento na ordem dos 150°C/s. Para além de mais, o forno permite o controlo da atmosfera, podendo ser utilizado sobre vácuo, atmosfera de azoto e /ou oxigénio e ar.

Neste projeto os filmes foram tratados a 650 e a 750°C durante 10 min. O processo de tratamento térmico consistiu em 3 passos, tal como está demonstrado na Figura 13. O aquecimento onde a temperatura aumentou a 30°C/s, o patamar de temperatura estável a 650 ou 750°C durante 10 min e o arrefecimento também durante 10 min. O arrefecimento deve ser lento para evitar a formação de fissuras e tensões nos filmes, devido ao choque térmico.

Foi também utilizado o tratamento térmico convencional de modo a perceber e a controlar o impacto térmico nos filmes, com vista a reduzir a formação de fissuras e defeitos bem como a evaporação excessiva de componentes importantes para a rede cristalina e estequiometria na etapa de formação de fase cristalina.

Por isso, foi também utilizado um tratamento térmico mais lento, o que diminui o choque térmico e criou o mínimo de tensões entre o filme e o substrato.

As condições utilizadas no tratamento térmico convencional foram 30 min a 700 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

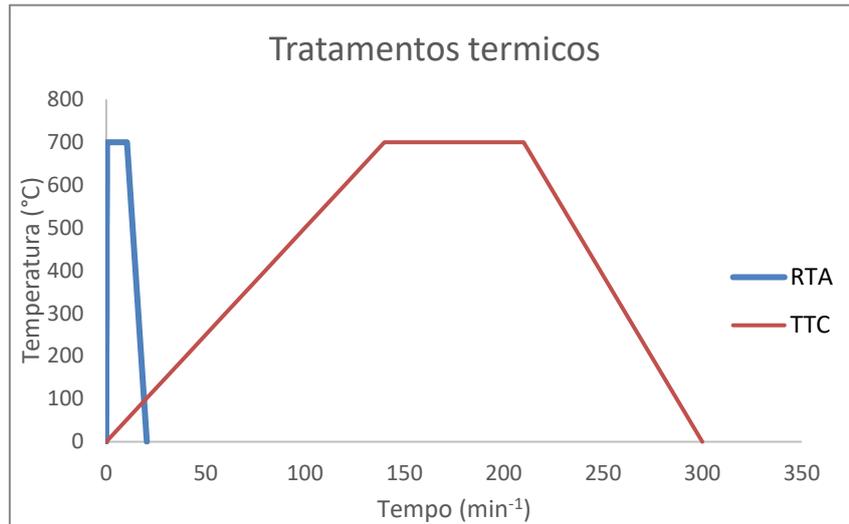


Figura 13- Representação gráfica dos diferentes tratamentos térmicos.

Para além do mais, foram feitos alguns testes com atmosfera rica em potássio com o objetivo de aumentar a pressão parcial do mesmo no interior do forno e, com isso evitar a evaporação do mesmo do filme e manter a estequiometria necessária para a formação de um filme monofásico com estrutura perovskite. Para isto foi utilizado aproximadamente 1 g de pós de óxido de potássio. A Figura 14 mostra os dois equipamentos utilizados para os respetivos tratamentos térmicos.



Figura 14- a) Forno utilizado no tratamento térmico convencional b) forno de RTA



## 4.2 Caracterização dos filmes de KNbO<sub>3</sub>

Foram utilizadas várias técnicas para caracterizar os filmes quanto à sua estrutura, microestrutura, morfologia e propriedades elétricas. Para isso foram realizadas análises termo gravimétricas (TG), a pós de KN, para conhecer a temperatura de formação de fase e a percentagem de massa perdida com o aumento da temperatura, respetivamente. Foram também realizadas análises de infravermelhos (FTIR) (Bruker Tensor 27), para estudar a composição dos pós de KN quanto à formação das ligações e grupos funcionais que constituem o KNbO<sub>3</sub>.

Os filmes foram submetidos a análises de DRX (MPD Philips X'Pert.), para a determinação da sua estrutura e orientação preferencial. O microscópio de varrimento eletrónico (SEM)(Hitachi, S-4100) foi usado tanto para a observação da sua microestrutura, como para a determinação da espessura dos filmes.

Foram ainda realizados ensaios de medidas dielétricas com o objetivo de medir a permitividade dielétrica e as respetivas perdas dielétricas do filme de KN.

Neste capítulo serão abordadas as técnicas de caracterização anteriormente referidas bem como as respetivas configurações utilizadas em cada uma delas.



#### 4.2.1 ATD/TG

As análises térmicas diferenciais (ATD) podem ser descritas tendo como base a análise de um ciclo térmico. Nesta técnica é utilizado um material de referência, para que seja medida a diferença de temperaturas da amostra e do material de referência através de dois sensores de temperatura, mas com a mesma fonte de calor.

Assim, as temperaturas dos dois materiais vão manter-se iguais até que haja alguma alteração química ou física na amostra. Caso o fenómeno ocorrido seja exotérmico, a amostra irá libertar energia em forma de calor. Em consequência a sua temperatura aumenta por um curto espaço de tempo em relação à temperatura do material de referência.

De forma análoga, se o fenómeno que ocorre na amostra é endotérmico, a temperatura da amostra será menor que a do material de referência por um curto período. As alterações ocorridas na amostra como a fusão, solidificação e formação de fases cristalinas, são registadas em forma de picos endo ou exotérmicos. Já a variação da capacidade calorífica da amostra é mostrada como um deslocamento da linha base. Este tipo de análise tem como principal utilidade a deteção da temperatura inicial de processos térmicos e a caracterização dos mesmos como endotérmicos ou exotérmicos, reversíveis ou irreversíveis.

Paralelamente ao ATD foram realizadas análises termo gravimétricas (TG) para avaliar as alterações de massa da amostra com o aumento controlado da temperatura controlado, normalmente são encontradas variações de massas da amostra à mesma temperatura que se formam os picos no ATD, quando acompanham uma transformação ou formação de fase ou acontece algum fenómeno endo ou exotérmico.

Neste projeto foram preparados pós, secos à temperatura e atmosfera ambientes durante 4h e triturados. Depois de obtidos os pós, foram retiradas três porções de aproximadamente 10 mg que foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento, entre os 50 e os 900°C. As taxas de aquecimento foram 5, 10 e os 20 °C/min.

O equipamento utilizado para estas análises foi o Setaram LabSys e como material de referência foi utilizada a alumina.



Devido a limitações do equipamento, as taxas de aquecimento possíveis de estudar são bastante inferiores às que são utilizadas neste projeto para tratar termicamente os filmes por RTA. No entanto, é possível identificar a temperaturas de formação e transformação de fases, bem como as alterações mássicas envolvidas no processo, ainda que de uma forma mais lenta.

#### 4.2.2 Difração de Raio-X

Em 1913, Henry e Lawrence Bragg desenvolvem uma equação simples para entender o fenómeno da difração de uma rede cristalina. Definem rede cristalina como uma distribuição tridimensional de átomos, devidamente dispostos em planos paralelos e separados uns dos outros por uma certa distância ( $d$ ). Afirmam também que esta distância varia com a natureza do material.

Então quando um feixe de raios-X monocromático com determinado ângulo  $\theta$  e comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide num material cristalino, é difratado se a distância percorrida pelos feixes refletidos pelos planos sucessivos da rede cristalina, diferir por um número completo ( $n$ ) de comprimentos de onda. Este processo é descrito pela Lei de Bragg. (equação 5)

$$k\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5)$$

onde  $d$  corresponde ao espaço entre planos e  $(hkl)$  são os índices de Miller. Para que a Lei de Bragg seja satisfeita é necessário fazer variar o ângulo ( $\theta$ ) para que se obtenham condições por diferentes espaçamentos ( $d$ ) em materiais policristalinos. Quando a Lei de Bragg é satisfeita pela variação de ( $\theta$ ),  $k$  torna-se um múltiplo inteiro de comprimento de onda.

Neste projeto, a análise da fase estrutural presente nos filmes de KN foi realizada por difração de raios-X utilizando o difratómetro Rigaku (série D / Max-C), utilizando uma fonte de raios-X de Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda definido ( $\lambda = 0,15064$  nm), equipado com software controlados de dados, MDI 3.2.

O instrumento foi operado a 40 kV e as configurações de varredura utilizadas foram 30 mA em  $\theta$ - $2\theta$ , para obter dados com feixes raios-X de Cu-K $\alpha$  com variação de 1°/min, com o passo de 0.002 entre 10-70°.

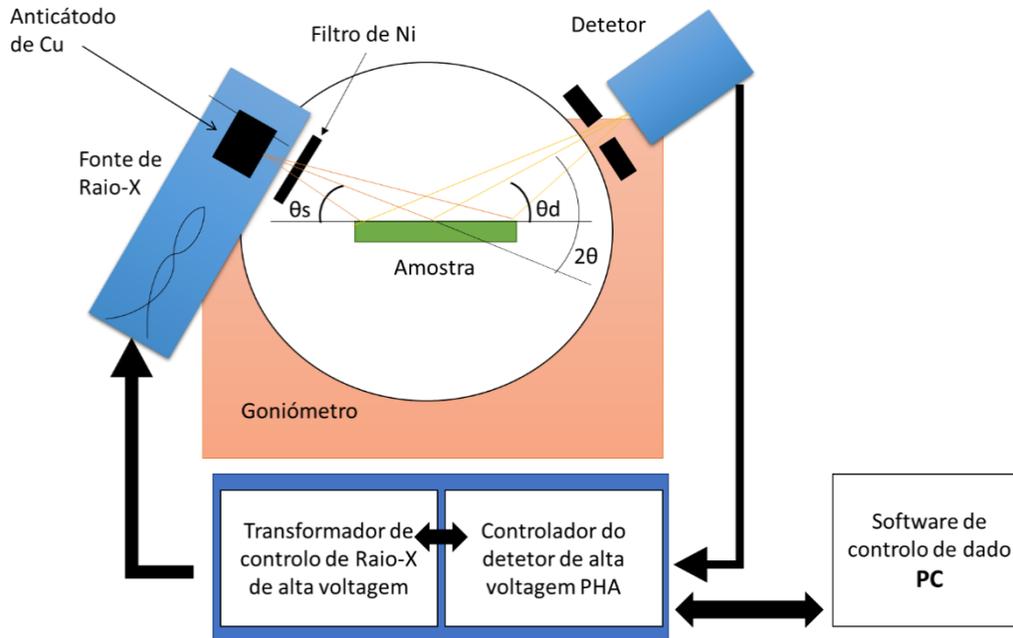


Figura 15- Esquema de um instrumento de difração de Raios-X.

Quando o feixe de raios-X intercecta o filme, penetra a uma certa profundida até ser difratado. Quando se trata de filmes com espessuras muito reduzidas, os raios-X podem ser difratados pela amostra ou parte deles podem ser difratados pelo substrato.

Por esta razão é utilizada a difração de raios-X com ângulo rasante ao plano do filme, ou seja, o ângulo de incidência entre o feixe de raio-X e o plano do filme é muito pequeno, tornando possível observar planos de difração paralelos à superfície do filme, minimizando a contribuição.

Este tipo de difração com ângulos quase planos tem duas características importantes:

- Como o ângulo de incidência é muito pequeno, a profundidade de penetração limite do feixe na superfície do filme é de aproximadamente 100nm e varia de acordo com o ângulo de incidência.
- Como o ângulo de incidência é quase plano é também possível medir feixes difratados que são dispersos, quase paralelos ao plano do filme; o que possibilita a medição dos parâmetros de rede de planos perpendiculares à superfície.



Nesta tese, as medidas de DRX com ângulo rasante dos diferentes filmes finos foram realizadas usando um difratômetro de raios X MPD Philips X'Pert, equipado com braço móvel e software controlador X'Pert Data Collector, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , para determinar os parâmetros de rede no plano. As configurações usadas na difração de raios-X foram entre  $10^\circ$  e  $60^\circ$  em  $\theta$ - $2\theta$  com um modo de passo de  $0.01^\circ / 10\text{s}$  e usando um ângulo de incidência rasante de  $2^\circ$ .

#### **4.2.3 Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR)**

O objetivo de qualquer espectroscopia de absorção é medir o quão bem a amostra absorve luz em cada comprimento de onda, a espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier não é diferente. No FTIR um feixe com diferentes comprimentos de onda incide sobre a amostra e lê-se a absorbância do material naqueles comprimentos de onda. O espectro resultante da compilação de todos estes dados identifica a presença de vibrações de grupos funcionais e é capaz de caracterizar / identificar ligações. Esta técnica é utilizada para obter espectros de absorção, emissão, fotocondutividade ou difração de infravermelhos de um sólido, líquido ou gás.

#### **4.2.4 Microscópio eletrônico de Varrimento (MEV)**

Esta técnica é geralmente utilizada para gerar imagens de alta ampliação da microestrutura das amostras, através do varrimento da superfície da amostra com um feixe de elétrons de alta energia. A interação do feixe com a amostra, produz elétrons e fótons que são coletados por detetores e convertidos num sinal elétrico e imagem. Quando o feixe de elétrons atinge uma amostra, este interage com o material de diferentes formas. Parte dos elétrons difundem-se, criando-se um volume de interação, no qual os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar imagens. Alguns elétrons são difundidos (elétrons retro difundidos), outros interagem com os átomos, que por sua vez emitem elétrons (elétrons secundários), ou ocorre geração de feixe de raios X ou luz. Os elétrons que saem do material são recolhidos para gerar imagens.



O microscópio eletrónico de varrimento é constituído por uma fonte de eletrões, um acelerador de eletrões de alta voltagem, lentes eletromagnéticas e uma coluna sob vácuo, onde estão localizados os detetores e as amostras, ambos condutores. As colunas onde estão dispostos os vários componentes do microscópio eletrónico estão sob vácuo para evitar a colisão dos eletrões envolvidos no processo de deteção com moléculas gasosas.

Neste trabalho o SEM foi utilizado para caracterizar as superfícies e a interação entre o substrato e o filme e para determinar a espessura dos filmes. A preparação de amostras para SEM exige que as mesmas sejam condutoras, assim depois de cortados os filmes são colados num porta-amostras com cola de carbono. Os filmes foram posicionados em diferentes planos, orientados na vertical e horizontal, consoante as análises pretendidas. Para determinar a espessura e analisar a interface filme/substrato, os filmes são orientados num plano a  $90^\circ$  da porta amostra, já para analisar a superfície os filmes são colocados no plano do porta-amostras. Para a realização destas análises foi utilizado um microscópio (Hitachi, SU-70), que operou a 25 kV.



Figura 16- Microscópio eletrónico, SEM Hitacj SU-70, do DEMAC/ U.A. Fonte U.A.



#### 4.2.5 Medidas Dielétricas

A constante dielétrica representa a razão entre a carga armazenada num material, traduzida por uma tensão e a carga armazenada por um conjunto de elétrodos separados por vácuo. É geralmente referida apenas como permitividade relativa e é  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m no vazio.

A permitividade relativa representa a capacidade de um material para armazenar energia e é descrita matematicamente por duas partes, uma real e outra imaginária. A parte real representa a quantidade de energia aplicada que é armazenada pelo material e a parte imaginária caracteriza a dissipação energética no material.

Materiais piezoelétricos podem ser modelados como resistores com resistência elétrica (R) condutância ((G)= 1/R) e capacitância (Cp) em paralelo.

Assim a corrente (I) que passa pelo material piezoelétrico é definida como:

$$\begin{aligned} I &= IC + IR = (j\omega Cp + G)V = j\omega C_0 \left[ \frac{Cp}{C_0} - j \frac{G}{\omega C_0} \right] V \\ &= j\omega C_0 (\varepsilon'_r - j\varepsilon''_r) V \end{aligned} \quad (6)$$

Aqui IC representa a corrente que passa no capacitor e IR a corrente que passa pelo resistor, j é o operador imaginário,  $\omega = 2\pi f$  representa o ângulo de frequência e o C0 é a capacitância em vácuo.

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{t} = \frac{C}{\varepsilon_r} \quad (6.1)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permitividade em vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m), A é a área dos elétrodos e t é a espessura da amostra. Assim a primitividade complexa é dada por:

$$\varepsilon_r = \varepsilon'_r - j\varepsilon''_r = \frac{Cp}{C_0} - j \frac{G}{\omega C_0} \quad (6.2)$$

onde a parte real é  $\varepsilon'_r$  e a parte imaginaria é representada por  $\varepsilon''_r$ .

As perdas dielétricas  $\tan\delta$  do material são definidas pela tangente do ângulo entre a parte real e a imaginária da primitividade e é dada por:



$$\tan\delta = \frac{\epsilon'_r}{\epsilon''_r} \quad (6.3)$$

Neste trabalho a permitividade e as perdas dielétricas foram medidas utilizando o equipamento Agilent (E4980A) a 21 frequências entre os 100 Hz e o 1MHz a temperatura ambiente. Os parâmetros de dupla impedância ( $Z$ - $\Psi$ ) foram medido sob tensão aplicada de 50mV. e recalculados para:

$$\epsilon'_r = \frac{t \sin(\psi)}{\omega Z \epsilon_0 A} \quad (7)$$

e

$$\tan\delta = \tan(90^\circ - \psi) \quad (8)$$

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Pós de KNbO<sub>3</sub>

Como foi referido anteriormente, para cumprir os objetivos deste trabalho, foram sintetizadas soluções precursoras de filmes e pós de KNbO<sub>3</sub>.

Os estudos conduzidos em pós de KN visaram o estudo do seu comportamento térmico, de modo a estudar a formação de fases e a sequência de reações no estado sólido entre os precursores conducente à formação da fase de perovskite e as transformações de fase estruturais.

Tabela 3- Amostras de pós de KN tratados termicamente a diferentes temperaturas

Amostras (Pós)	Concentração da solução Precursora (mol/L)	Tratamento térmico	Taxa de aquecimento
KN_0	0,4	-	-
KN_125	0,4	125 °C/ 30 min	10 °C/min
KN_350	0,4	350 °C/ 30 min	10 °C/min
KN_550	0,4	550 °C/ 30 min	10 °C/min
KN_600	0,4	600°C/ 30 min	10 °C/min
KN_700	0,4	700 °C/ 30 min	10 °C/min

Todas as amostras foram secas em atmosfera ambiente entre 12 a 24 h.



Para tal foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização como as análises térmicas, ATD/TG, DRX e FTIR.

Na tabela seguinte são apresentadas as condições de preparação das diferentes amostras de pós de  $\text{KNbO}_3$ .

Depois de secos, mas antes do tratamento térmico, os pós apresentam uma coloração laranja com brilho próprio de geles secos, após o tratamento térmico a  $125^\circ\text{C}$ , os pós perdem o brilho e ficam acastanhados, as amostra  $\text{KN}_{350}$ ,  $\text{KN}_{550}$  e  $\text{KN}_{600}$  têm cor preta, no entanto a amostra  $\text{KN}_{600}$  tem um tom mais claro, o que pode indicar o início do fim da queima da matéria orgânica. Os pós  $\text{KN}_{700}$  têm cor branca, característica dos pós de niobato. (Figura 17)



Figura 17- Pós de  $\text{KNbO}_3$  em diferentes estágios do tratamento térmico.

### 5.1.1 Análise Termo gravimétrica

Foram recolhidas três pequenas partes da amostra KN\_0 (~2mg) que foram caracterizadas por ATG/DTG com velocidades de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min. A Figura 18 mostra os dados obtidos das análises termo gravimétricas para as diferentes velocidades de aquecimento.

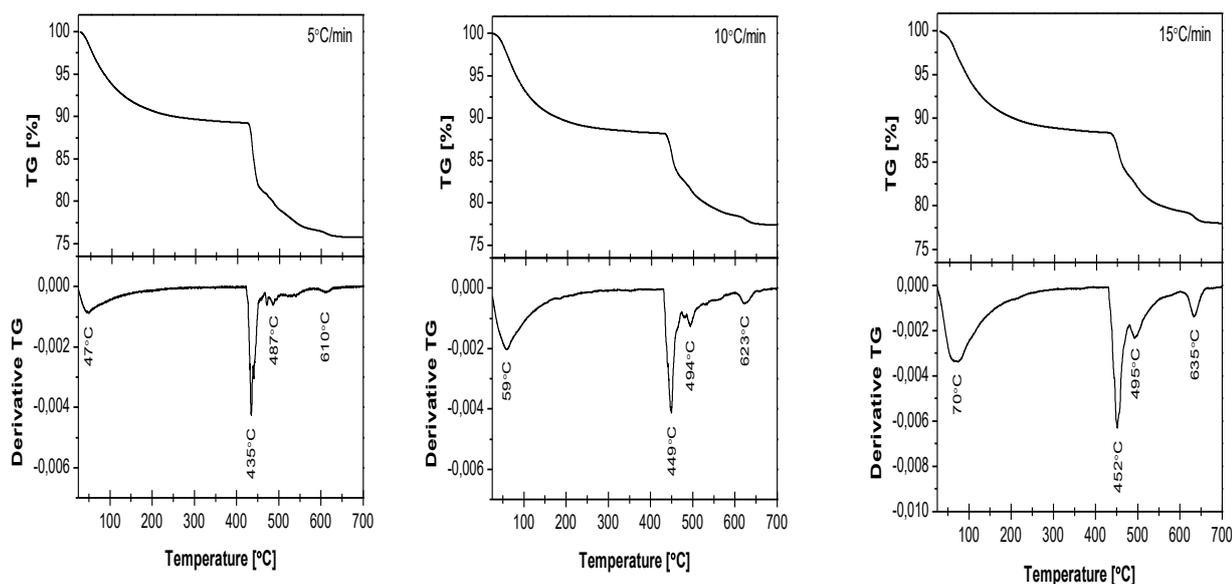


Figura 18- Representação gráfica da análise Termo gravimétrica, em % e em valor de derivada (TG/DTG), tratados entre 50 e 800 °C com velocidades de aquecimento de 5, 10 e 15 °C.

As análises de TG mostram uma perda de massa até cerca de 700 °C para todas as amostras e com um perfil térmico semelhante. No início há uma perda de massa acentuada até cerca de 250 °C e associada à perda de água por ação do aquecimento. Esta transformação é igualmente notada no ATD pela presença de picos endotérmicos, mais ou menos alargados até cerca de 150 °C.

Segue-se uma estabilização da perda de massa até cerca de 450 °C que foi associada à evaporação dos etóxidos presentes na solução e ao início da queima da fase orgânica.

A 450 °C há uma perda de massa novamente acentuada até aproximadamente cerca de 600 °C, estabilizando de seguida, e que está associada com a decomposição da fase orgânica e a concomitante formação da fase de perovesquíte, a aproximadamente



600 °C, corroborado pela análise de ATD. É precisamente na região entre 450 e 500 °C que se identificam dois picos endotérmicos bem definidos, característicos da decomposição dos precursores e um pico também endotérmico na região dos 600 °C e a associado à cristalização da fase perovésquite de KN.

Como seria de esperar, é de notar que com o aumento da taxa de aquecimento as temperaturas a que ocorrem os efeitos térmicos, associados às perdas de massa, decomposição e formação de novas fases, são ligeiramente mais elevadas.

### 5.1.2 DRX

Todas as amostras foram submetidas a DRX de pós, assim foram obtidos os difratogramas correspondentes a amostras tratadas a 0, 125, 350, 550, 600 e 700 °C, tal como mostra a Figura 19.

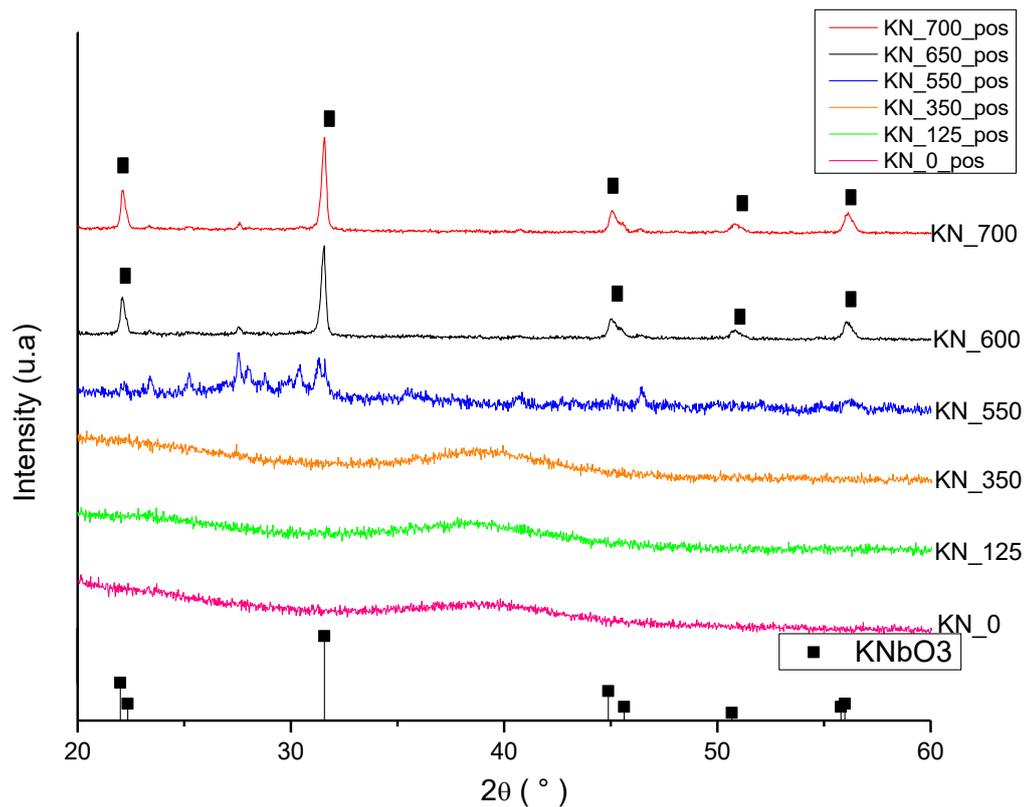


Figura 19- Difratograma de Raios X de pós de KNbO<sub>3</sub> tratados termicamente a 0, 125, 350, 550, 600 e 700 °C. Na base da figura estão representadas as riscas de difração e respetiva intensidade relativa para a fase de KNbO<sub>3</sub>, de acordo com a ficha de (JCPDS 04-013-6755)



Para as amostras KN\_0 a KN\_350 os difratogramas mostram uma estrutura amorfa, caracterizados por quase uma total ausência de picos, indicando que até 350 °C não há a formação de fases cristalinas. Estes resultados corroboram os resultados anteriormente apresentados das análises térmicas. Aumentando a temperatura do tratamento térmico para 550 °C é possível observar a formação de vários picos correspondentes à formação de várias fases cristalinas, fases que antecedem a formação da fase de perovesquite e já a própria fase de perovesquite de KN; os picos presentes são de relativa baixa intensidade e, alguns, mal definidos, o que é indicativo de um grau incipiente de cristalinidades destas fases, bem como um certo grau de amorfismo para os pós de KN tratados a 500 °C. Os picos, associados já à fase com a estrutura da perovesquite de KN (Ficha JCPDS 04-013-6755) associada com o grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ., intensificam a sua presença a partir dos 600 °C, como claramente visível na amostra KN\_700. De acordo com o a ficha de DRX, JCPDS 04-013-6755, estes picos correspondem à fase cristalina de  $KNbO_3$  de estrutura cúbica,  $Pm\bar{3}m$ , com os picos de difração localizados a 21.95°, 31.49°, 44.77°, 50.57°, 56.29° de  $2\theta$ . Confirma-se assim a presença da fase cristalina de KN nos pós em estudo. Estes resultados indicam que a síntese da solução precursora de  $KNbO_3$  foi eficaz e que o tratamento térmico deve ser feito a temperaturas entre os 600 e os 700 °C. Tal como confirmam a formação de fase aos 550°C, como mostra o diagrama de fase da Figura 20.



### 5.1.3 FTIR

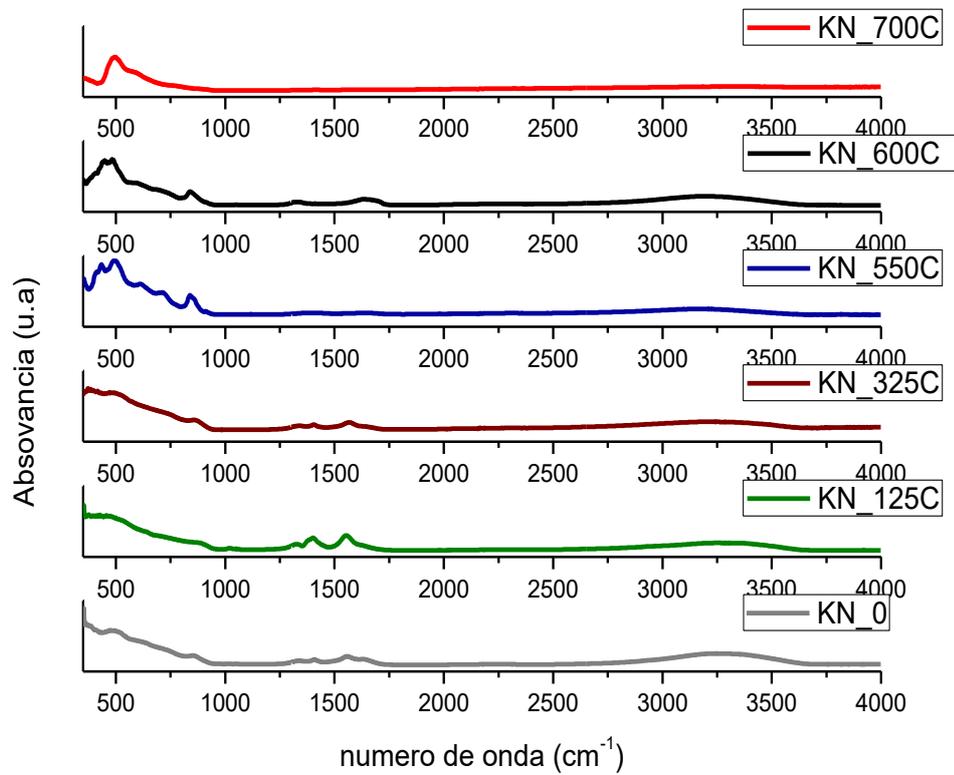


Figura 20- FTIR dos pós de  $\text{KNbO}_3$  tratados termicamente a 0, 125, 350, 550, 600 e 700 °C

Para estudar com mais detalhe a sequência de formação de fases nos pós de KN, todas as amostras em estudo foram analisadas por FTIR.

A Figura 21 mostra os espectros de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) de todas estas amostras.

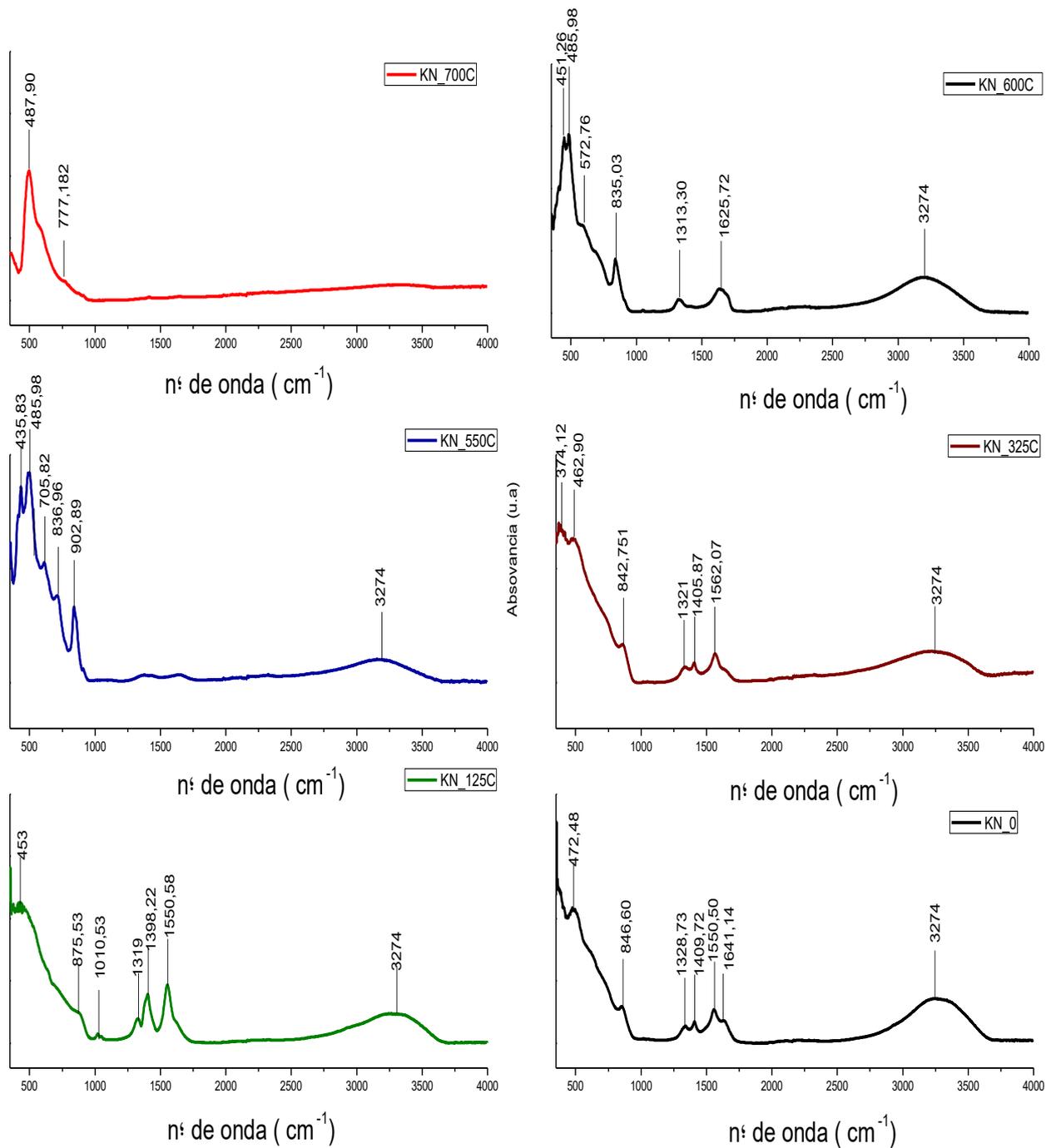


Figura 21- FTIR dos pós de KNO<sub>3</sub> tratados termicamente a 0, 125, 350, 550, 600 e 700 °C, com identificação das respetivas bandas de absorção

Os espectros da FTIR da Figura 21 são caracterizados por uma banda larga com início perto dos 3600 cm<sup>-1</sup> e fim a 2800 cm<sup>-1</sup>, correspondente à vibração de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) da ligação H-O da molécula da água (H<sub>2</sub>O) ou de outras moléculas que contenham o grupo -OH e é identificada em todos os espectros, com exceção da amostra KN\_700.



No caso de pós KN\_0 identificam-se bandas a 1641.14, 1550.50, 1409.72, 1328.73, 846.60 e 427.48  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas a 1641.14 e 1328.73  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a modos de flexão ( $\nu_2$ ) da água (HO-H), já o pico observado a 1550.50  $\text{cm}^{-1}$  indica a vibração de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) da ligação C=O do acetato de potássio. O pico a 1409.72  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração de estiramento de C-O do  $\text{KCO}_3$  por fim a 846.6 e 427.48  $\text{cm}^{-1}$ , respetivamente, as bandas correspondem à vibração de ampliação e estiramento da ligação Nb-O do hexóxido de nióbio ( $\text{NbO}_6$ ) octaédrico.

Na amostra KN\_125 são observados picos a 1550.50, 1398.22, 1319, 1010.53, 875.53, 453  $\text{cm}^{-1}$ . Para além das bandas já identificadas para KN\_0, em KN\_125 surge uma banda a 1010.53  $\text{cm}^{-1}$  que se supõe corresponder ao modo de vibração de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) das ligações C-C e C-O, da fase orgânica ainda presente nos pós tratados termicamente a esta temperatura, pico este que não é observado nas amostras seguintes tratadas a temperaturas mais elevadas, o que pode indicar o início de degradação da fase orgânica próximo dos 300 °C.

Já na amostra KN\_325 é possível observar um pico a 1405.87 que indica a decomposição parcial do oxalato num grupo carbonato intermédio devido ao aumento da temperatura. Ainda em KN\_325 podem identificar-se bandas a 1562.07, 1321, 842.75, 462.90 e 374.12  $\text{cm}^{-1}$ , para além da referida anteriormente a 1405.87  $\text{cm}^{-1}$ . E ainda picos a 374.12  $\text{cm}^{-1}$  e 462.90  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem a ligações de hibridação do complexo metálico hexóxido de nióbio.

Na amostra KN\_550 observa-se uma banda larga a 3274  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à ligação covalente H-O da molécula da água, que neste caso se julga surgir devido à higroscopicidade do niobato de potássio, que promove a absorção da humidade atmosférica. As bandas de 430 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico ou flexão do  $\text{NbO}_6$  octaédrico. O pico mais intenso centrado a aproximadamente 500  $\text{cm}^{-1}$  permite-nos identificar a ligação O-Nb-O que indica o início da formação da fase cristalina com estrutura de perovesquite.

De forma semelhante à amostra anterior, KN\_600 mostra uma banda larga a 3274  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à ligação covalente H-O da molécula de água, bem como 2 picos pouco intensos, a 1313 e 1625  $\text{cm}^{-1}$  que resultam da flexão assimétrica da molécula da água, que mais uma vez, surgem devido à higroscopicidade do niobato de potássio, que promove a absorção da humidade atmosférica.



Por fim o espectro de FTIR da amostra KN\_700, que foi previamente seca, mostra apenas um pico bastante intenso e afiado a  $487\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento assimétrico da molécula O-Nb-O, ainda é possível verificar um pico pouco intenso a  $777\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao  $\text{NbO}_6$  (octaédrico). Estes dois picos confirmam a presença de uma estrutura cristalina de perovesquite, sendo possível identificar as principais ligações do “nióbio octaédrico”.

Para além do mais, sabe-se que o potássio também está presente na amostra final, no entanto a sua energia de vibração é bastante inferior às do Nb e O, devido ao seu raio atómico menor e menor eletronegatividade, o que faz com que as bandas correspondentes às ligações do mesmo sejam neutralizadas pelo sinal das ligações Nb-O.



## 5.2 Filmes finos de $\text{KNbO}_3$

### 5.2.1 Otimização das condições de deposição

Tabela 4 – Lista de reagentes e solventes

Solução	Reagentes		Solvente	Concentração da solução	V total
	V(etóxido de potássio)	V(Pentaóxido de nióbio)	V(2-mOH)		
1	2,4 mL	1,1 mL	17,5 mL	0,2 mol/L	20 mL
2	3,6 mL	1,5 mL	14,9 mL	0,3 mol/L	20 mL
3	4,7 mL	2,2 mL	13 mL	0,4 mol/L	20 mL

Com base no estudo anteriormente efetuado, foram depositados filmes finos de KN por sol-gel / spin-coating com espessuras e tratamentos térmicos distintos, de modo a produzir filmes finos densos e monofásicos de KN. Foram assim utilizadas soluções precursoras com concentrações entre os 0,2 e os 0,4 mol/L de modo a estudar e controlar as relações entre concentração vs velocidade de rotação do spin-coater e posteriormente concentração vs espessura de camada.

Inicialmente a deposição das soluções foi feita a 3000 rpm para soluções de 0,2 mol/L, com base em dados retirados da literatura, o que foi perfeitamente reproduzível. No entanto, são necessárias aproximadamente 4 deposições para se obter a espessura desejada, o que causa um aumento do risco de contaminação e hidrólise da solução por exposições constantes à atmosfera, o que resulta em filmes finos com fases secundárias indesejadas, fissuras e defeitos.

Assim, visando diminuir o número de deposições atingindo-se a mesma espessura de filme, foi depositada uma solução com o dobro da concentração molar, o que reduz não só o risco de contaminação, mas também promove a densificação do filme depositado.

Ainda assim, a deposição de soluções precursoras com 0,4 mol/L exige uma maior velocidade de rotação durante a deposição (3500-4000 rpm) de forma a espalhar o mais



homogeneamente possível e a evitar a hidrólise precoce, por excesso de concentração de etóxidos na superfície do substrato.

Assim, neste trabalho foram depositadas soluções de niobato de potássio com 0,2 e 0,4 mol/L. Os filmes com 2, 4 e 6 camadas foram tratados com o mesmo tratamento térmico. As espessuras obtidas para os diferentes filmes estão inumeradas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5-Espessuras de filmes de  $\text{KNbO}_3$  com 2, 4 e 6 camada depositados a partir de uma solução de 0,2 M.

Amostras	KN2_RTA	KN4_RTA	KN6_RTA
Medição 1	231 nm	392nm	608 nm
Medição 2	228 nm	417 nm	584 nm
Medição 3	262 nm	407 nm	634 nm
Media	240 nm	405 nm	609 nm

Tabela 6- Espessuras de filmes de  $\text{KNbO}_3$  com 2, 4 e 6 camada depositados a partir de uma solução de 0,4 M.

Amostras	KN2_RTA	KN4_RTA	KN6_RTA
Medição 1	401 nm	540 nm	1000 nm
Medição 2	419 nm	514 nm	983 nm
Medição 3	387 nm	577 nm	1017 nm
Media	402 nm	544 nm	1000 nm

A espessura dos filmes preparados foi medida por SEM. Através das micrografias de SEM de secções verticais e horizontais dos filmes de KN e por recurso ao software ImageJ, calcularam-se as espessuras médias dos filmes. Os resultados obtidos estão representados nos gráficos seguintes (Figura 22). À medida que o número de camadas aumenta, como seria de esperar, a espessura do filme vai aumentar. Esta variação é aproximadamente linear, sendo o desvio da linearidade mais acentuado para os filmes preparados para a concentração do gel precursor mais elevada.

A espessura de cada camada de filme depositada a partir de soluções precursoras de  $\text{KNbO}_3$  com concentração de 0,2 mol/L é de aproximadamente 100 nm e para filmes depositados a partir de soluções precursoras com 0,4 mol/l na ordem de 150 nm. A espessura de filmes preparados a partir de soluções de concentração de 0,2 mol/L varia



entre os 60 e os 75% da espessura obtida dos filmes derivados da solução precursora mais concentrada (0,4 mol/L.)

O maior desvio à linearidade na relação entre espessura versus número de camadas, observada para os filmes preparadas através da solução precursora mais concentrada, pode estar relacionada com a maior dificuldade de espalhamento da solução sobre o substrato, que ocorre para as soluções mais concentradas e mais viscosas.

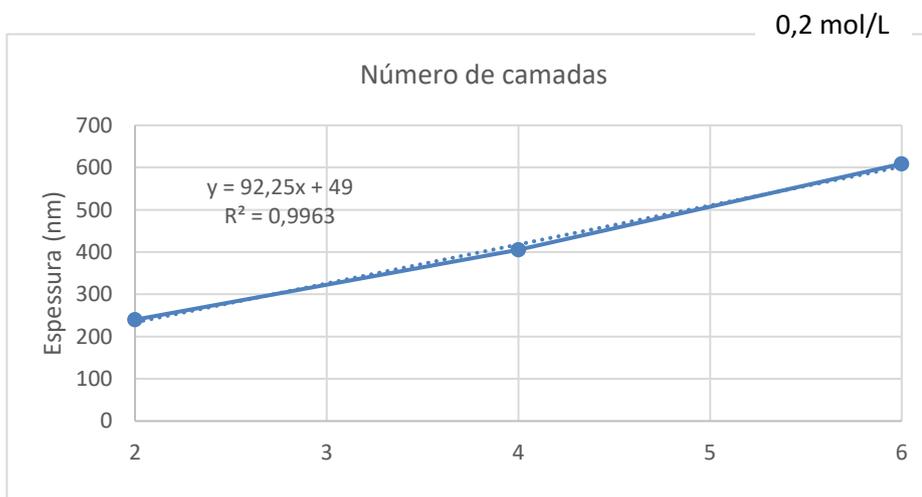
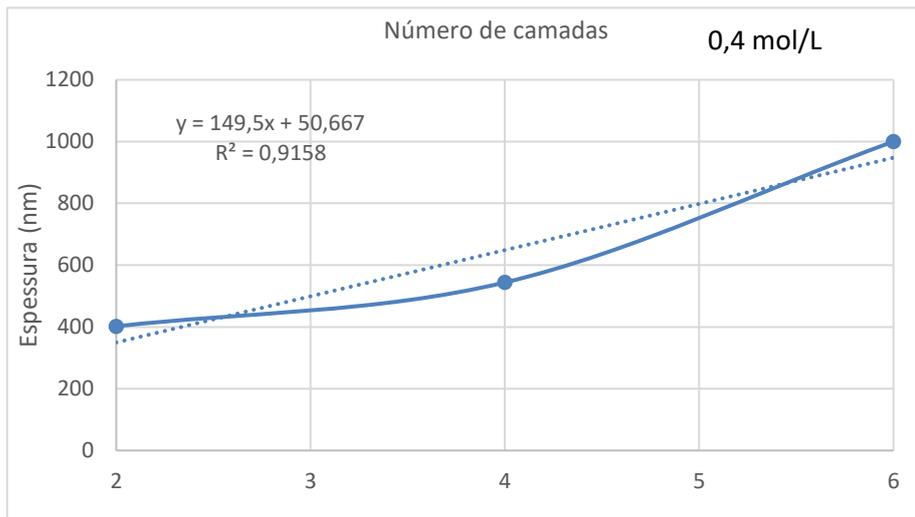


Figura 22- Representação gráfica das espessuras de filmes de  $\text{KNbO}_3$  com 2, 4 e 6 camadas em filmes depositados a partir de soluções com concentrações de a) 0,2 e b) 0,4 M



Outro fator importante para obter filmes ótimos que sejam aplicáveis como SAW é a homogeneidade da superfície que pode ser controlada através da velocidade de deposição dos filmes com as diferentes espessuras, que vai influenciar a rugosidade da superfície do filme desde a deposição da primeira camada, ou seja, quando a primeira camada é depositada e apresenta rugosidade alta, a tendência é que esta aumente com o número de camadas.

Assim mediu-se a variação de rugosidade e a rugosidade máxima do filme através de um rugosímetro.

Na Figura 23, estão representados graficamente os valores da variação da rugosidade e rugosidade máxima para amostras depositadas através de soluções precursoras com concentração  $\text{KNbO}_3$  de 0,2 e 0,4 mol/L e com 2, 4 e 6 camadas. Verifica-se o aumento da rugosidade máxima e da variação da mesma em filmes com maior número de camadas e que foram depositados através de soluções precursoras com concentração mais elevada. Para além do mais, a deposição de um maior número de camadas aumenta o risco de contaminação por pequenas impurezas dispersas no ambiente e o risco de falhas técnicas por parte do operador, o que resulta em superfícies com defeitos e mais rugosas.

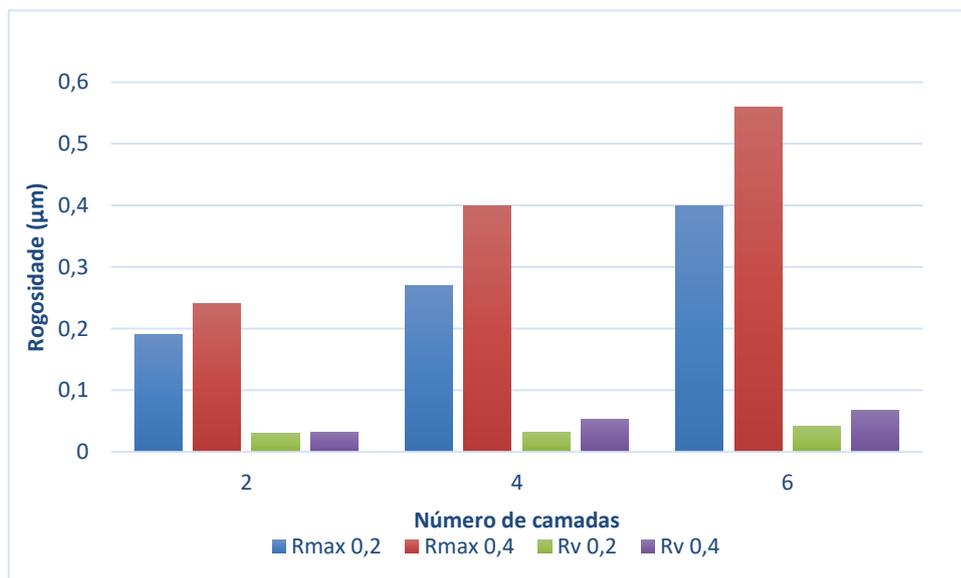


Figura 23- Representação gráfica da rugosidade máxima e variação de rugosidade de filmes de  $\text{KNbO}_3$  depositados a partir de soluções com concentrações de a) 0,2 e b) 0,4 M



### 5.2.2 Difração de raio-X, estudo e otimização da estrutura dos filmes finos.

De forma a garantir a existência da fase cristalina de perovskite nos filmes de KN, essencial à maximização da resposta piezoelétrica, foram conduzidos estudos de difração de raios-X, com ângulo rasante aos referidos filmes.

Inicialmente foram submetidos filmes com 2, 4 e 6 camadas, depositados através de uma solução precursora com 0,2 mol/L à difração de Raios-X, sendo que, apesar da concentração da solução precursora ser de 0,2 mol/L é preferível depositar menos camadas com maior concentração na presença de atmosfera de azoto e velocidades de rotação na deposição mais elevadas, o que vai reduzir o tempo de processo e aumentar a

Tabela 7- Filmes finos de KN e respetivas configurações de processamento

Amostra* (Filmes Finos)	Substrato	Concentração da solução precursora (mol/L)	Pirolise	Tratamento Térmico	Taxa de aquecimento	Nº de camadas	
KN2_RTA	Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	0,2	350 °C/ 10 min	700 °C/10 min (RTA)	30 °C/ s	2	
KN4_RTA		0,2	350 °C/ 10 min	700 °C/10 min (RTA)	30 °C/ s	4	
KN6_RTA		0,2	350 °C/ 10 min	700 °C/10 min (RTA)	30 °C/ s	6	
KN2_RTA_0,4		0,4	350 °C/ 10 min	700 °C/10 min (RTA)	30 °C/ s	2	
KN4_RTA_0,4		0,4	350 °C/ 10 min	700 °C/10 min (RTA)	30 °C/ s	4	
KN6_RTA_0,4		0,4	350 °C/ 10 min	700 °C/10 min (RTA)	30 °C/ s	6	
KN2_TTC_350		0,4	350 °C/ 45 min	700 °C/90 min (TTC)	5 °C/min	2	
KN2_TTC_450		0,4	400°C/ 30min	700 °C/90 min (TTC)	5°C/min	2	
KN2_TTC_30		0,4	350 °C/ 45 min	700 °C/30 min (TTC)	10°C/min	2	
KN2_TTC_60		0,4	350 °C/ 45 min	700 °C/60 min (TTC)	10 °C/min	2	
KN2_TTC_90		0,4	350 °C/ 45 min	700 °C/90 min (TTC)	10 °C/min	2	
KN2_TTC_3			0,4	110°C/5min+ 350°C/15min	700 °C/30 min (TTC)	5°C/min	2

densificação dos filmes. A Tabela 7 mostra todas os filmes sujeitos a DRX e respetivas condições de processamento.

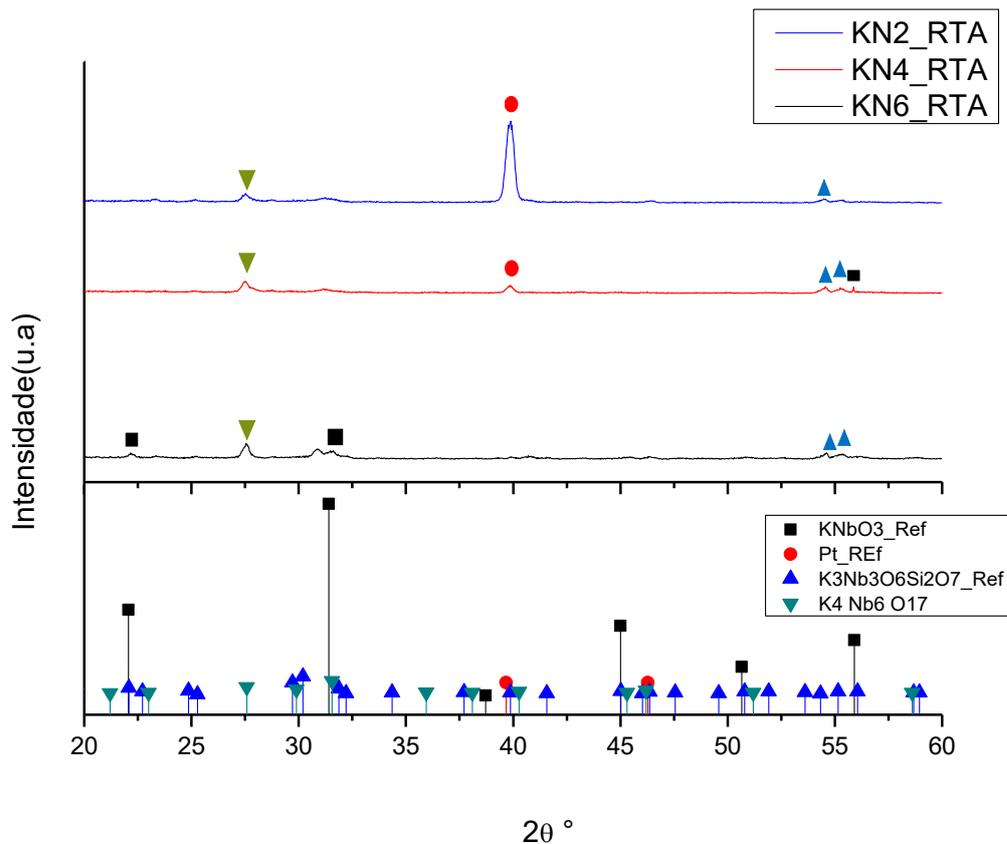


Figura 24- Difratoograma de filmes de  $\text{KNbO}_3$  com 2, 4 e 6 camadas, depositados através de uma solução precursora com 0,2 M de concentração e tratados termicamente por RTA

Pela análise do difratograma é possível verificar a formação de múltiplas fases e a baixa intensidade dos picos correspondentes à estrutura da perovésquita. A fase secundária coexistente nestes filmes revela-se rica em potássio. Contudo, com o número de picos e intensidades relativas de cada fase, não é possível afirmar com certeza qual a fase principal nestes filmes. Estas observações podem relacionadas com a presença do excesso (+2%) de potássio, que foi usada para compensar as possíveis volatilizações durante o tratamento térmico.

Perante estes resultados e a informação obtida dos estudos das análises térmicas, foi, assim, alterado o tratamento térmico de RTA para TTC, de modo a dar mais tempo para queima e formação da fase de perovésquite. Foram então depositadas amostras com pirólises e tratamentos térmicos mais demorados, foram obtidos os difratogramas que estão apresentados na Figura 25.

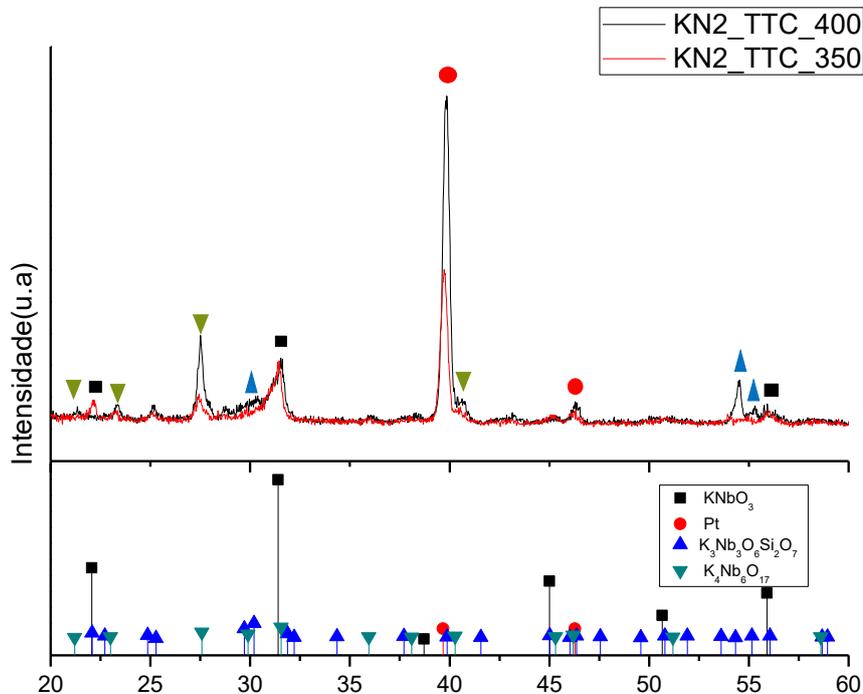


Figura 25- Estudo da influência da temperatura de pirólise na formação de uma estrutura perovésquite, através da comparação dos difratogramas de filmes de KN pirolisados a 400 e 350 °C durante 15 min e tratados por TTC a 750°C com velocidade de aquecimento de 5 °C/min

Os difratogramas mostram, claramente, que com um tratamento térmico mais demorado a estrutura da perovésquite é estabilizada, tornando-se maioritária.

Podemos verificar que para a amostra KN2\_TTC\_350 o difratograma revela picos bem marcados na região de 22°, 32° e 57° aproximadamente, picos estes que segundo a referência (JCPDS 04-013-6755) correspondem à estrutura perovésquite tetragonal Pm3m do KNbO<sub>3</sub>. No entanto é também possível verificar a presença de fase secundária, rica em potássio o que nos mostra que o excesso de 2 % em potássio na solução precursora não é favorável.

Foi também caracterizado um filme preparado nas mesmas condições de processamento exceto para a temperatura e tempo de pirólise, que foram aumentados para 400 °C durante 45 min.



Contudo as análises por DRX mostram que a presença de fase secundária é maior em amostras pirolisadas acima dos 350 °C, o que se pode dever à evaporação demasiado rápida da fase orgânica e ao excesso de potássio na solução precursora o que destabiliza a estequiometria da solução e provoca a formação de fases indesejadas.

Assim, com um tratamento térmico mais lento, resta estudar a relação entre o tempo do patamar de temperatura, e para isso foram tratadas 3 amostras com taxas de aquecimento iguais, 10°C/min e obtiveram-se os respetivos difratogramas apresentados na Figura 26.

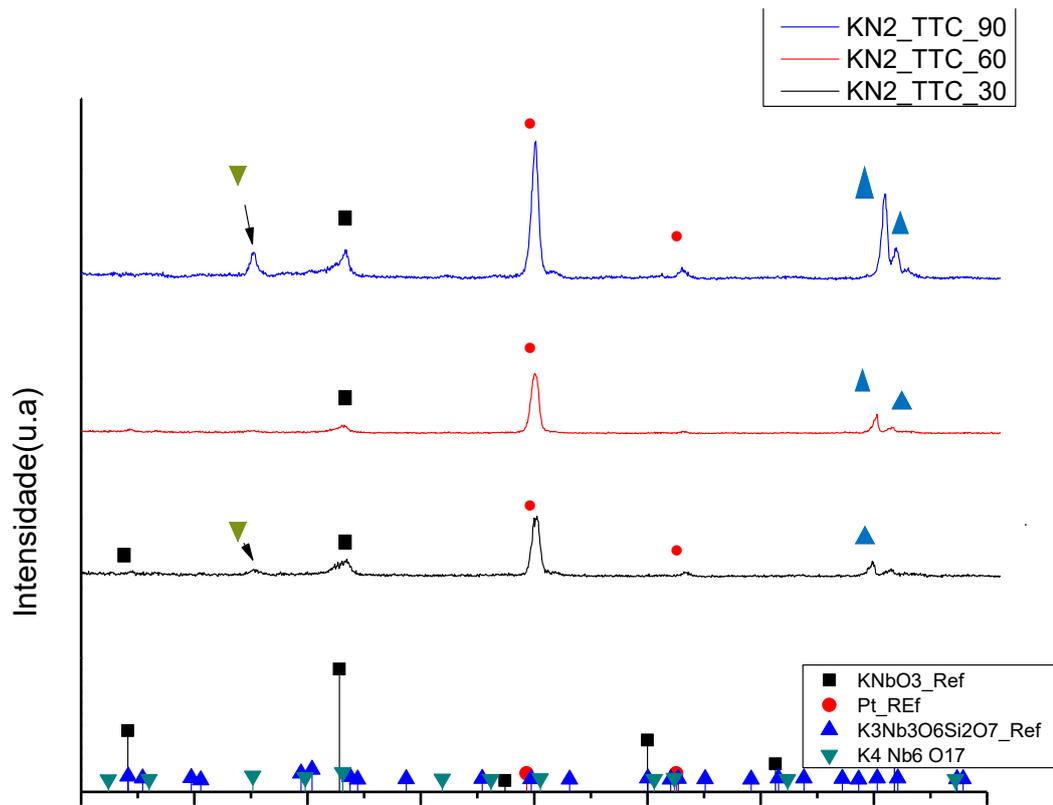


Figura 26- Estudo da influência do tempo de patamar na formação da estrutura da perovésquita de  $\text{KNbO}_3$ , através da análise de difratogramas de filmes tratados a 750 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min durante 30, 60 e 90 min.

Da análise dos respetivos difratogramas verifica-se que, apesar da baixa intensidade dos picos, 30 min de patamar de temperatura é suficiente para estabilizar a fase principal, e ajuda a conter a evaporação de potássio durante o tratamento térmico. Amostras tratadas com patamares superiores a 60 min, sofrem volatilização parcial de potássio, o que também altera a estequiometria do gel e promove a formação de uma fase pobre em potássio.



Contudo e, como já foi referido anteriormente, a intensidade dos picos dos difratogramas anteriores é inferior às intensidades dos mesmos na amostra KN2\_TTC\_350 e isso deve-se, mais uma vez a uma taxa de aquecimento rápida.

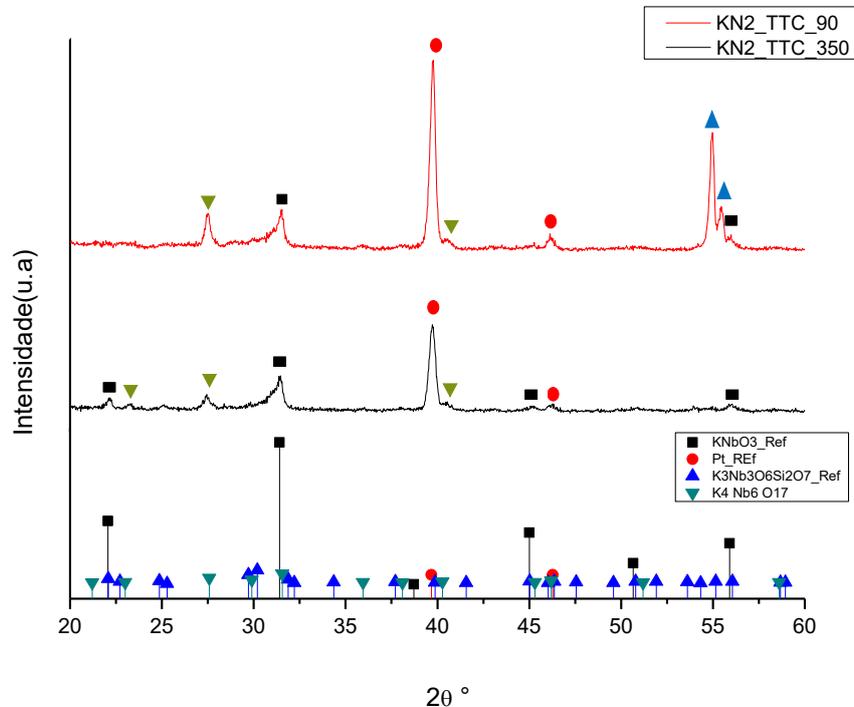


Figura 27- Estudo da influência da taxa de aquecimento na formação de fases secundárias em filmes de  $\text{KNbO}_3$ , através da comparação dos difratogramas obtidos através das amostras de KN2\_TTC\_350 ( 90 min ; 750°C; 5°C/min ) e KN2\_TTC\_90 (90min; 750°C; 10°C/min)

De forma a otimizar ainda a presença da fase de perovésquite, foram produzidos filmes com duas camadas através de uma solução precursora com concentração 0,4 mol/L, que foi sujeita a pirólise durante 30 min a 350 °C e tratamento térmico convencional com atmosfera rica em potássio e taxa de aquecimento de 5 °C/min. Apesar da persistência da presença da fase rica em potássio, como mostram as análises de DRX (Figura27), são identificados com clareza 3 picos principais da fase tetragonal e menos de 3% de fase secundária. Assim estes filmes mostram bastante promissores para a deposição de IDT'S e serão de seguida caracterizados eletricamente.

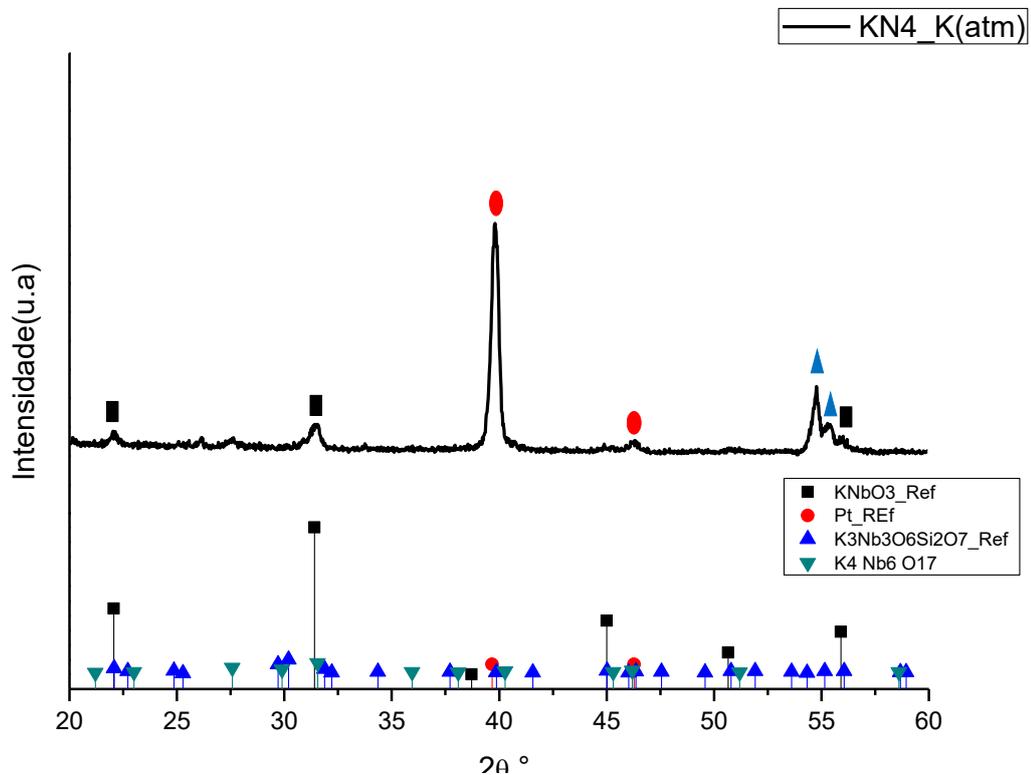


Figura 28- - Difractograma do filme KN4\_atmK, obtido através da deposição de 4 camadas de uma solução precursora com 0,2 M, pirolisada camada após camada a 350°C durante 30 min e tratada termicamente por TTC.

### 5.2.3 Medidas dielétricas

A Figura 29 mostra a variação da permissividade dielétrica e das perdas dielétricas em função da frequência, à temperatura ambiente, para filmes de KN onde foram depositados elétrodos redondos de Au com 6  $\mu\text{m}$ , através de deposição por plasma. submetidos a medidas dielétrica. Este filme replica as condições de processamento da amostra KN2\_TTC\_350, mas com espessuras de aproximadamente 550 nm (4 camadas)

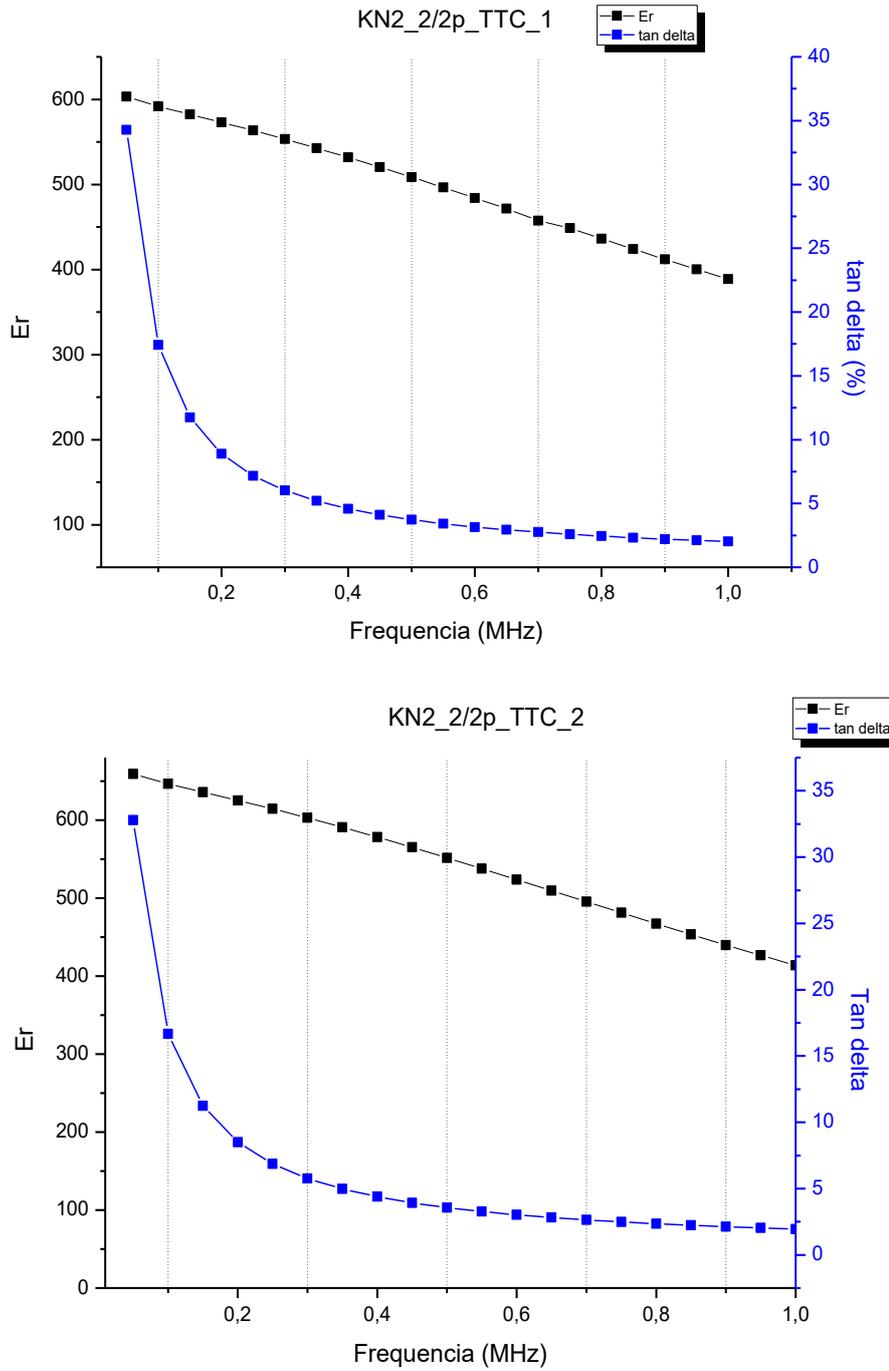


Figura 29- Medidas dielétricas ( $\text{Tan}\delta$ ;  $\epsilon_r$ ) de filmes de  $\text{KNbO}_3$  com elétrodos redondos de Au com 6  $\mu\text{m}$ .

Para filmes com espessuras de 550 nm a permitividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ) é de ~450 e a  $\text{Tan}\delta$  varia de 2 a 3 %, para ambos os filmes.



### 5.2.4 Dispositivos SAW

Para se desenvolver um dispositivo SAW, é necessário a deposição de IDT's, como já foi referido anteriormente. Para isso definiram-se os seguintes parâmetros: altura dos IDTs,  $p = 132\mu\text{m}$  e a espessura do IDT's é de  $d = 4\mu\text{m}$ , medidas estas relacionadas com a resolução do processo fotolitográfico. O número de pares de franjas é  $N = 30$  e a distância entre IDTs é  $D = 5\text{mm}$ .

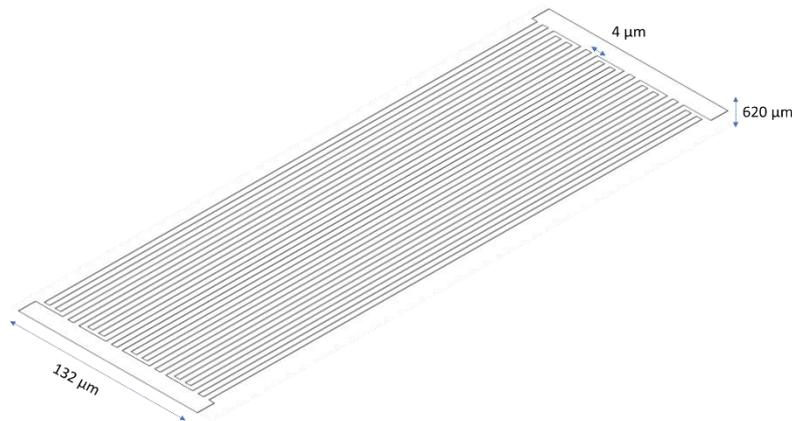


Figura 30- Projeto dos eletrodos interdigitados (IDT's).

Sabe-se também que  $d = \lambda/4$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda vertical. Sendo  $d = 4\mu\text{m}$ , resulta um  $\lambda = 16\mu\text{m}$ , ou seja, para que a frente de onda seja o mais uniforme possível e se promova a velocidade de propagação da onda, o filme deverá ter uma espessura superior a  $20\mu\text{m}$ .

Os IDT's foram projetados em colaboração com o Instituto de Telecomunicações da Universidade de Aveiro (IT/UA), através do software de desenho, AutoCAD. Os transdutores interdigitados foram projetados considerando que a velocidade de propagação das ondas no material é aproximadamente de  $3900\text{ m/s}$ .

Na Figura 30 mostra-se uma imagem do projeto dos IDT's com geometria bem definida e dimensões constantes.

Os transdutores interdigitados foram depositados por fotolitografia direta na Universidade Nova de Lisboa e o material a utilizar é o Au.

Devido à higroscopicidade do  $\text{KNbO}_3$ , todos os filmes devem ser cuidadosamente secos antes de iniciar qualquer procedimento. Será igualmente necessário garantir a menor rugosidade possível dos filmes.

O método usado consiste na deposição de uma camada espessa do material dos elétrodos (Au) através de evaporação térmica: um filamento, geralmente de um material metálico a depositar é excitado através de uma fonte AC, este por sua vez aquece, evapora-se e é depositado na amostra colocada acima do mesmo. Tudo isto acontece num evaporador térmico rotativo, que permite uma deposição homogénea do metal constituinte dos elétrodos (Au). De seguida é depositada, por spin-coating (45 s a 2000 rpm), uma camada de resina fotossensível (AZ1505), seguido de um leve desgaste numa placa de aquecimento (100 °C /1 min). Esta resina tem como função proteger o metal elétrodos contra os agentes reveladores. Com a camada de metal e a respetiva resina protetora depositadas, as amostras são perfeitamente alinhadas numa máscara metálica de onde é retirado o negativo do formato desejado para os IDT's. Assim, por ação da radiação UV vai degradar-se apenas a resina excedente, mantendo a geometria dos IDT's protegida. De seguida as amostras sofrem um desgaste bruto (115 °C/1 min) para promover a degradação da resina sensibilizada e a adesão do metal ao filme de  $\text{KNbO}_3$ . Por fim os IDT's são revelados por ação química de um agente revelador (AZ726), quando são mergulhados no mesmo de 30 s a 1 min.

Na Figura 31 está esquematicamente representado o processo de deposição de IDT's por fotolitografia.

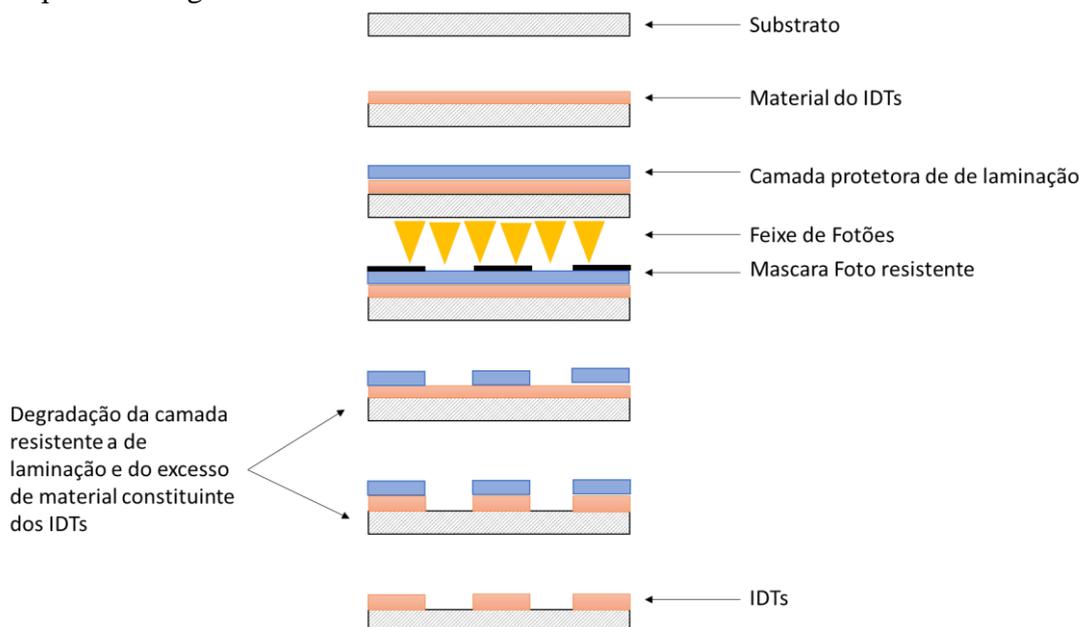


Figura 31- Processo de deposição de IDT's por evaporação térmica.

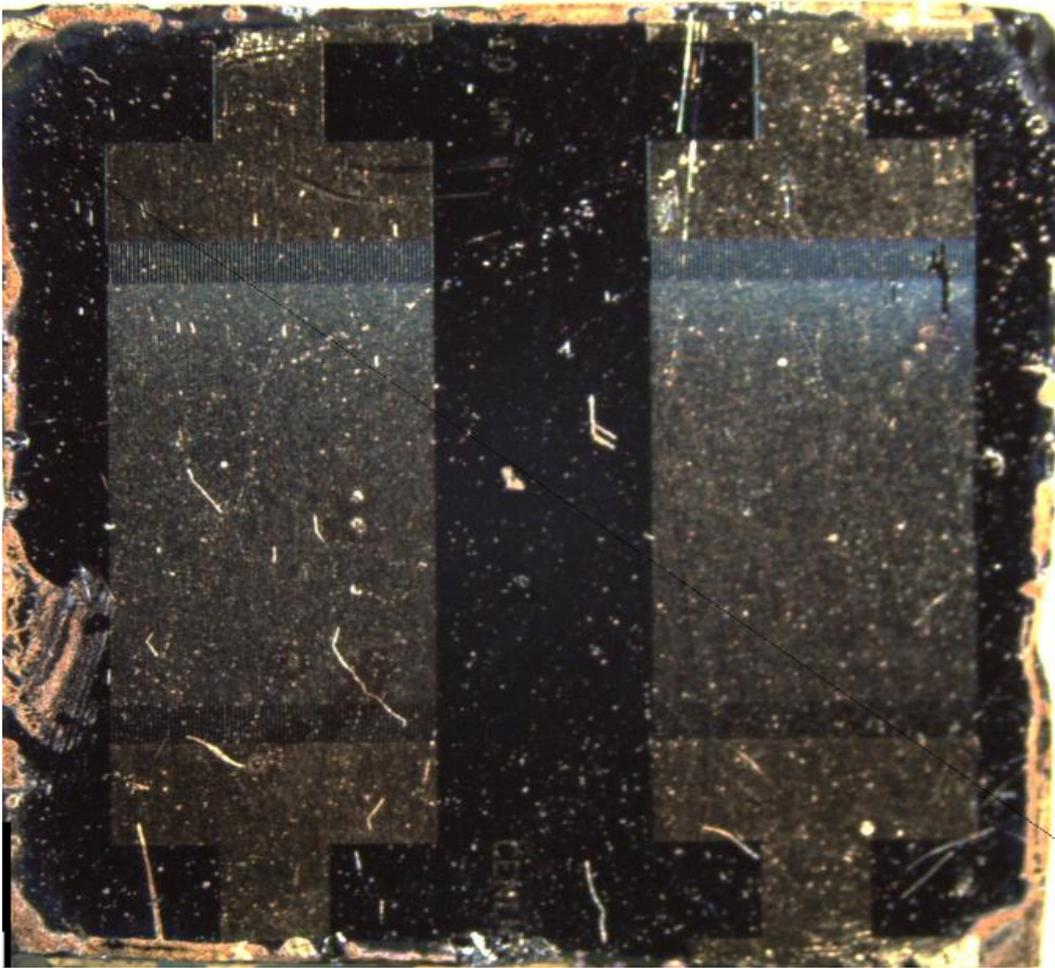


Figura 32- Fotografia do dispositivo resultante da tentativa de deposição de IDTs por fotolitografia.



## 6 Conclusões

Neste projeto foram desenvolvidos estudos com vista ao desenvolvimento de um dispositivo SAW, destinado à função de medidor de massa através da diferença entre a frequência de trabalho do sensor com e sem peso, baseado em filmes finos de niobato de potássio ( $\text{KNbO}_3$ ).

Para tal este trabalho dividiu-se em 3 grandes etapas, designadamente:

1. Estudos da cinética de formação de fases no sistema da perovesquite de KN, que envolveram os estudos do comportamento térmico de precursores de sol gel de KN, identificação das fases formadas e estabelecimento das sequências reacionais que antecedem a formação da perovesquite de KN
2. Preparação das soluções de sol gel para deposição de filmes finos de KN, otimização das condições de deposição e caracterização estrutural (DRX, FTIR), microestrutura (SEM) e elétrica dos filmes de KN preparados. Identificaram-se as condições de processamento mais benéficas que são a deposição de uma solução precursora com 0,4 mol/L a 3000 rpm durante 30s, pirólise durante 45 min a 350 °C e tratamento térmico a 700 °C 30 min com velocidade de aquecimento de 5 °C/min. Até à etapa da pirólise toda a preparação deverá ser feita sob atmosfera seca e inerte, por exemplo de Azoto. Os filmes produzidos com % de fase perovesquite superior a 95% e com espessuras de aproximadamente 550 nm e tratados termicamente a diferentes temperaturas, apresentaram permitividades dielétricas de 450 e perdas ( $\tan\delta$ ) entre os 2 e os 3 %, corroborando as propriedades dielétricas descritas na literatura.
3. Para os melhores filmes foi feita a deposição dos elétrodos interdigitados para filmes com espessuras compreendidas entre os 200 e 500 nm, como meio de prova da propagação de ondas em filmes finos de  $\text{KNbO}_3$ . Cálculos e medidas iniciais mostraram que para este tipo de sensores a espessura do filme deverá ser mais elevada.



## 7 Trabalhos futuros

1. Otimizar a deposição da solução precursora, através da deposição em ambiente controlado.
2. Caracterizar os filmes quanto às suas constantes piezoelétricas.
3. Otimizar as dimensões da máscara de deposição dos elétrodos, com vista a eliminar o contacto entre os mesmos.
4. Preparar filmes mais espessos ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) e caracterizar o dispositivo através de ensaios eletrónicos de frequência de ressonância e respetivos parâmetros de hibridação ( $S_{12}$ ,  $S_{21}$ ), para calcular o  $K^2$ .
5. Avaliar o  $K^2$  dos filmes de KN e comparar com o  $K^2$  de niobato de lítio.
6. Calibrar o sensor como um medidor de temperatura.



## 7 Referências

- [1] P. M. Vilarinho, "Functional materials: properties, processing and applications, *Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials*", edited by Paula Maria Vilarinho, Yossi Rosenwaks, Angus Kingon, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry, Kluwer Academic Publishers, 186, 3 – 33, **2005**, (ISBN: 1-4020-3017-7).
- [2] "<https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-theory/piezoelectric-constants.html>."
- [3] Priya, R., Venkatesan Thirumal, Pandiyarajan G. ,Pandya Haresh "SAW Devices – A *Comprehensive Review*", Journal of Environmental Nanotechnology, 106-115, 2014.
- [4] D. P. Morgan, "History of SAW devices," *1998 IEEE Int. Freq. Control Symp.*, 439–460, 1998.
- [5] L. Reindl, "Theory and application of passive saw radio transponders as sensors," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 45, 5, 1281–1292, 1998.
- [6] E. Benes, M. Groschl, F. Seifert, and A. Pohl, "Comparison between BAW and SAW sensor principles," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 45, no. 5, pp. 1314–1330, 1998.
- [7] B. Drafts, "Acoustic wave technology sensors," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 49, no. 4 II, pp. 795–802, 2001.
- [8] M. A. Ulla and E. A. Lombardo, "The Role of Rare Earths in Catalysis," *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, vol. 29, pp. 75–158, 2000.
- [9] S. Foti, "Chapter 3 Rayleigh Waves," *Multistation method Geotech. Charact. using Surf. waves*, no. Graff 1975, 1885.
- [10] "[https://www.sms-tsunami-warning.com/pages/seismic-waves#.Xh4\\_r252u00](https://www.sms-tsunami-warning.com/pages/seismic-waves#.Xh4_r252u00)"
- [11] R. Nayak, V. Gupta, and K. Sreenivas, "Influence of spinel substrate and overlayer for enhanced SAW and AO properties with KNbO<sub>3</sub> thin film," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 50, no. 6, pp. 577–584, 2003.
- [12] K. Yamanouchi, Y. Wagatsuma, H. Odagawa, and Y. Cho, "Single crystal growth of KNbO<sub>3</sub> and application to surface acoustic wave devices Successive values," vol. 21, pp. 2791–2795, 2001.



- [13] Richar White, F. Voltmer, “*Direct Piezoelectric Coupling to Surface Elastic Waves*”, Applied Physics Letters, vol.7, N°12, 1965
- [14] Rödel Jürgen, Webber, Kyle G. , Dittmer Robert , Jo Wook , Kimura Masahiko , Damjanovic Dragan, " *Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application* " Journal of the European Ceramic Society 35 1659–1681, 2015.
- [15] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., H. Jaffe, U. Bernard Jaffe ,William R.Cook, Hans Jaffe, "*Non- Metallic solids a series of monographs - Piezoelectric Ceramics*", vol. 3. 1971.
- [16] A. Pohl, Member, IEEE, “*A Review of Wireless SAW Sensors,*” iee transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol. 47, no. 2,317-332 march 2000.
- [17] Y. Dong, W. Cheng, S. Wang, Y. Li, and G. Feng, “*A multi-resolution passive SAW chemical sensor,*” Sensors Actuators, B Chem., vol. 76, no. 1–3, pp. 130–133, 2001.
- [18] T. Nakamoto, K. Aoki , T. Ogi, S.Akao , N. Nkaso“*Dispositivos SAW para sistemas sensoriais de odor.*”, Sensors and Actuators B.,no. 130, 386–390 ,2008.
- [19] X. Chen, M. Cao ,YiLi ,W. Hu, P. Wang, K. Ying and H. Pan ., “*A study of an electronic nose for detection of lung cancer based on a virtual SAW gas sensors array and imaging recognition method,*” Meas. Sci. Technol., vol. 16, no. 8, pp. 1535–1546, 2005.
- [20] L. Reindl, F. Seifert, A. Pohl, G. Scholl, T. Ostertag, and W. Pietsch, “*Radio signals for ID tags and sensors in strong elec- tromagnetic interference,*” Proc. IEEE Ultrason. Symp., 1994, pp. 195–198., “SAW-Based Radio Sensor Systems,” IEEE Sens. journal. vol1. n°1.
- [21] G. Qstermayer, A. Pohl, R. Steindl, and F. Seifert, “*SAW sensors AND CORRELATIVE SIGNAL - A METHOD PROVIDING MULTIPLE ACCESS CAPABILITY,*”, University of Technology, Applied Electronics Laboratory, A-1040 Vienna, Austria, 1998.
- [22] “*Smart Sensors and MEMS*” Edited by Y.Sergey and G. Teresa, Published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division, September 2003.
- [23] "<https://www.bjultrasonic.com/pt-pt/piezoelectricity-basics/>"
- [24] H. Bruncková, L. Medvecký, and P. Hvizdoš, “*Effect of substrate on phase formation and surface morphology of sol-gel lead-free KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>, and K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> thin films,*” Chem. Pap., vol. 66, no. 8, pp. 748–756, 2012.



- [25] K. Yamanouchi and H. Odagawa, “*Super high electromechanical coupling and zero temperature coefficient surface acoustic wave substrates in KNbO<sub>3</sub> single crystal*,” IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, vol. 46, no. 3, pp. 700–705, 1999.
- [26] P. K. Davies, H. Wu, A. Y. Borisevich, I. E. Molodetsky, and L. Farber, “*Crystal Chemistry of Complex Perovskites: New Cation-Ordered Dielectric Oxides*,” Annu. Rev. Mater. Res., vol. 38, no. 1, pp. 369–401, 2008.
- [27] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, “*The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology*,” Mater. Res. Innov., vol. 4, no. 1, pp. 3–26, 2000
- [28] Z. Tingting, Z. Kun, Y. Jianguo, J. Jian, Q. Yang, L. Huiquan, I. Gang, “*Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Generation on Cubic, Orthorhombic, and Tetragonal KNbO<sub>3</sub> Microcubes*”, Nanoscale Journal, vol. 5, 2013.
- [29] D. Alikin, A. Turygin, A. Kholkin, and V. Shur, “*Ferroelectric Domain Structure and Local Piezoelectric Properties of Lead-Free (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub>-Based Piezoelectric Ceramics*,” Materials (Basel), vol. 10, no. 1, p. 47, 2017.
- [30] S. Komarneni, R. Roy, and Q. H. Li, “*Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders*,” Mater. Res. Bull., vol. 27, no. 12, pp. 1393–1405, 1992.
- [31] C.-H. Lu, S.-Y. Lo, and H.-C. Lin, “*Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder*,” Mater. Lett., vol. 34, no. March, pp. 172–176, 1998.
- [32] G. K. L. Goh, F. F. Lange, and C. G. Levi, “*Hydrothermal synthesis of KNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> powders*,” J. Mater. Res., vol. 18, pp. 338–345, 2003.
- [33] W. L. Suchanek, “*Synthesis of Potassium Niobate (KNbO<sub>3</sub>) Thin Films by Low-Temperature Hydrothermal Epitaxy*,” Chem. Mater., vol. 16, no. 6, pp. 1083–1090, 2004.
- [34] B. Li, Y. Hakuta, and H. Hayashi, “*Hydrothermal synthesis of KNbO<sub>3</sub> powders in supercritical water and its nonlinear optical properties*,” J. Supercrit. Fluids, vol. 35, no. 3, pp. 254–259, 2005.
- [35] H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, “*Preparation and characterization of KNbO<sub>3</sub> ceramics*,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 88, no. 7, pp. 1754–1759, 2005.
- [36] I.T.Weber, M.Garel, V.Bouquet, A.Rousseau, M.Guilloux-Viry, E.Longo, A.Perrin, “*Preparation of KNbO<sub>3</sub> thin films onto alumina substrates by polymeric precursor method*,” Thin Solid Films, vol. 493, no. 1–2, pp. 139–145, 2005.



- [37] I. T. Weber, A. Rousseau, M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, and A. Perrin, “*Microstructure comparison between KNbO<sub>3</sub> thin films grown by polymeric precursors and PLD methods*,” *Solid State Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 1317–1323, 2005.
- [38] A. J. Paula, R. Parra, M. A. Zaghete, and J. A. Varela, “*Synthesis of KNbO<sub>3</sub> nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method*,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 17–18, pp. 2581–2584, 2008.
- [39] G. Wang, Y. Yu, T. Grande, and M.-A. Einarsrud, “*Synthesis of KNbO<sub>3</sub> Nanorods by Hydrothermal Method*,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 2, pp. 1465–1469, 2009.
- [40] B. QIN, G.-Q. TAN, H.-Y. MIAO, A. XIA, and L. CHENG, “*Study on Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis and the Properties of KNbO<sub>3</sub> powders*,” *J. Inorg. Mater.*, vol. 26, no. 8, pp. 892–896, 2011.
- [41] N. Chaiyo, A. Ruangphanit, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, and N. Vittayakorn, “*Synthesis of potassium niobate (KNbO<sub>3</sub>) nano-powder by a modified solid-state reaction*,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1585–1590, 2011.
- [42] T. Kinoshita, M. Senna, Y. Doshida, and H. Kishi, “*Synthesis of size controlled phase pure KNbO<sub>3</sub> fine particles via a solid-state route from a core-shell structured precursor*,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 1897–1904, 2012.
- [43] S. Kim, J. Lee, J. Lee, S. Kim, M. H. Kim, S. Park, Haegeun Chung, Y. Kim, W. Kim, “*Synthesis of Monoclinic Potassium Niobate Nanowires that are Stable at Room Temperature*,” *Journal of the American Chemical Society*, pp. 6–9, no. 135, 2013.
- [44] T. Ke, H. Chen, H. Sheu, J. Yeh, H. Lin, C. Lee, H. Chiu “*Sodium Niobate Nanowire and Its Piezoelectricity*,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 24, 8827–8831, 2008.
- [45] A. Nazeri-Eshghi, A. X. Kuang, J. D. Mackenzie “*Preparation and properties of KNbO<sub>3</sub> via the sol-gel method*,” *Journal of Materials Science* volume 25, 3333–3337, 1990.
- [46] H. Endo and M. L. Cima, “*Preparation and Characterization of Epitaxial KNbO<sub>3</sub> Thin Films by a Sol-Gel Method*”, *MRS Online Proceeding Library Archive*, vol. 310, pp. 325–330, 2011.
- [47] K. Tanaka, K. ichi Kakimoto, and H. Ohsato, “*Morphology and crystallinity of KNbO<sub>3</sub>-based nano powder fabricated by sol-gel process*,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3591–3595, 2007.



- [48] J. D. Barrie, K. A. Aitchison, P. M. Adams, and M. L. Mecartney, “*Microstructure/Process Relations in Sol-Gel-Prepared KNbO<sub>3</sub> Thin Films on (100) MgO*,” *Jornal of the America Ceramic Society* no. 100, pp. 820–828, 1993.
- [49] T. Yoshida, H. Nagata, and T. Takenaka, “*Processing and Electrical Properties of KNbO<sub>3</sub> Ferroelectric Dense Ceramics Added with Small Amount of BiO and MnCO*” *Key Eng. Mater.*, vol. 301, pp. 19–22, 2006.
- [50] Tae-Ho Lee, Dae-Hyeon Kim, Bo-Yun Kim, Hye-Yoon Choi, Joon-Hak Oh, Chong-Yun Kang, Sahn Nahm “*Structural and electrical properties of KNbO<sub>3</sub> thin film grown on a Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate using the RF magnetron sputtering method*,” *Acta Mater.*, vol. 112, pp. 53–58, 2016.
- [51] S. U. Sharath, R. K. Singh, Raghvendra, B. P. Singh, P. Kumar, and P. Singh, “*Influence of grain and grain-boundary resistances on dielectric properties of KNbO<sub>3</sub> under small DC bias field*,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, pp. 3127–3132, 2013.
- [52] Mi-Ri Joung, In-Tae Seo, Hai Bo Xu, Guifang Han, Min-Gyu Kang, Chong-Yun Kang, Seok-Jin Yoon, Sahn Nahm “*Structural dependence of the piezoelectric properties of KNbO<sub>3</sub> nanowires synthesized by the hydrothermal method*,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 10, pp. 3703–3708, 2013.
- [53] A. Z. Simões, A. Ries, C. S. Riccardi, A. H. Gonzalez, M. A. Zaghete, B. D. Stojanovic, M. Cilense, J. A. Varela., “*Potassium niobate thin films prepared through polymeric precursor method*,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 20, pp. 2537–2540, 2004.
- [54] M. M. Seabaugh, M. D. Vaudin, J. P. Cline, and G. L. Messing, “*Comparison of Texture Analysis Techniques for Highly Oriented  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 2049–2054, 2000.
- [55] M. Takahashi, K. Yamauchi, T. Yagi, A. Nishiwaki, and K. Wakita, “*Preparation and characterization of high-quality stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> thick films prepared by the sol – gel method*,” *Thin Solid Films*, vol. 458, pp. 108–113, 2004.