

UNESP  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LUCAS FABRICIO GONÇALVES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE Bi_3NbO_7
PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉTRICOS

Guaratinguetá
2014

LUCAS FABRICIO GONÇALVES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE Bi_3NbO_7
PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉTRICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

**Guaratinguetá
2014**

Gonçalves, Lucas Fabrício
G635o Obtenção e caracterização de filmes finos de Bi_3NbO_7 pelo método dos precursores poliméricos / Lucas Fabrício Gonçalves – Guaratinguetá : [s.n], 2014.
80 f : il.
Bibliografia: f. 77-80

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014.
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

1. Filmes finos 2. Dielétricos I. Título


CDU 539.23(043)

LUCAS FABRICIO GONÇALVES

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. MAURICIO ANTONIO ALGATTI
UNESP/FEG


Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI
UNESP/FEB

Fevereiro de 2014

DADOS CURRÍCULARES
LUCAS FABRICIO GONÇALVES

| | |
|------------|--|
| NASCIMENTO | 02/09/1986 - SÃO PAULO / SP |
| FILIAÇÃO | Valquíria Helena dos Santos José Gonçalves Junior |
| 2007/2011 | Curso de Graduação Engenharia de Materiais na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista. |
| 2012/2014 | Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista. |

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho as pessoas que lutam diariamente ao meu lado, transmitindo fé, amor, alegria, determinação, paciência, e coragem, tornando os meus dias mais felizes e bonitos. Aos meus pais, pela educação que me deram, pois esta foi a base perfeita para a construção do meu saber. À família e amigos. Sem vocês eu não seria nada!

AGRADECIMENTOS

À Deus, que está acima de todas as coisas deste mundo, que ouve e concede os nossos desejos, vontades e sonhos..

Aos meus pais, pela confiança, amor, educação, sabedoria e principalmente por acreditarem em mim.

Ao Professor Alexandre Zirpoli Simões pela amizade, confiança e oportunidade de iniciar minha carreira científica oferecendo um mundo de novas ideias e críticas construtivas.

Aos Professores que participaram da minha qualificação e ajudaram nas correções deste trabalho.

Aos técnicos de laboratórios por terem colaborado com conhecimentos e a oportunidade de utilização dos laboratórios para a caracterização dos filmes finos.

Aos Bibliotecários da FEG pelo carinho, amizade e dedicação no atendimento.

As Secretárias da Seção de Pós-Graduação pela dedicação no atendimento.

À CAPES, pela bolsa concedida.

O meu muito obrigado, sem todos vocês esta pesquisa não poderia ser concluída.

“A sabedoria não está em não falhar ou sofrer,
mas usar nossas falhas para amadurecer e
nosso sofrimento para compreender os outros.”

A. Cury

GONÇALVES, L. F. **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de Bi_3NbO_7 pelo Método dos Precursores Poliméricos**. 2014. 80f Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2014.

RESUMO

O objetivo central deste trabalho foi obter filmes finos de Bi_3NbO_7 com boas propriedades dielétricas em alta frequência, utilizando solução orgânica de citrato, sal metálico e etileno glicol como precursor e o processo spin-coating para deposição. A resina é obtida pelo método dos precursores poliméricos devido às facilidades do processo como baixo custo dos precursores, controle da estequiometria e baixa temperatura de síntese. Após obter a solução precursora, poliéster, com viscosidade controlada os filmes foram tratados termicamente e caracterizados por Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo, Microscópio de Força atômica, Microscópio Eletrônico de Transmissão, Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial. A morfologia dos filmes foi correlacionada com a viscosidade, excesso de bismuto e temperatura de tratamento térmico utilizados na calcinação. Para estabelecer a melhor condição de tratamento térmico para obtenção da fase cristalina, preparou-se filmes em três ciclos distintos os quais foram caracterizados por Difração de raios-X. O melhor ciclo de tratamento foi o do filme tratado a 700°C, 800°C e 850°C por 2 horas ou ciclo 3. Soluções com viscosidade em torno de 8,0 cPs foram utilizadas para depositar filmes em substratos de Si recoberto com Platina e LaNiO_3 sob alumina pelo método spin-coating. Um estudo comparativo foi desenvolvido sobre tratamento térmico no ciclo 3. Observam-se filmes com baixa porosidade e homogêneos com morfologias distintas. Observou-se a formação da fase Bi_3NbO_7 com crescimento no plano (111) para os filmes depositados sobre substratos de Si recoberto com platina. Os filmes depositados sobre substratos de alumina recoberta com LaNiO_3 apresentam orientação preferencial no eixo c. Filmes finos de Bi_3NbO_7 com uma boa homogeneidade e distribuição uniforme dos grãos foram obtidos. As melhores condições para formação da fase tetraédrica pretendida é utilizar tratamentos térmicos em elevadas temperaturas e 5% de excesso de bismuto no substrato recoberto com LaNiO_3 . Portanto as propriedades dielétricas são dependente ao eletrodo inferior. A constante dielétrica relativa, fator de dissipação, curvas C-V e I-V foram medidas através de eletrodo de ouro em um circuito LCR, na faixa de frequência de 1 MHz a 1 GHz, com o uso de um impedanciometro

Palavras-Chave: Bi_3NbO_7 , filmes finos, dielétrico de alta frequência, propriedades dielétricas.

GONÇALVES, L. F. **Synthesis and characterization of Bi_3NbO_7 Thin Films by the Polymeric Precursor Method.** 2014. 80f Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2014.

ABSTRACT

The central objective of this study was to obtain thin films of Bi_3NbO_7 with good dielectric properties at high frequency using organic citrate solution, metal salt and ethylene glycol as the precursor and the spin-coating deposition. The resin is obtained by the polymeric precursor method because of the facilities of the process as inexpensive precursors, control of stoichiometry and low-temperature synthesis. After obtaining the precursor, polyester solution with controlled viscosity films were heat treated and characterized by X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, Field Emission Microscope, Atomic Force, Transmission Electron Microscope, Thermogravimetric Analysis and Differential Thermal Analysis. The morphology of the films was correlated with viscosity, excess bismuth and annealing temperature used in calcination. To establish the best condition for heat treatment to obtain the crystalline phase, prepared in three different cycles films which were characterized by X-ray diffraction. The best course of treatment was the film treated at $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ and $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours or 3 cycle. Solutions with viscosity around 8.0 cps were used to deposit films on Si substrates coated with platinum and LaNiO_3 on alumina by spin-coating method. A comparative study was conducted on heat treated in cycle 3. Films are observed with low porosity and homogeneous with distinct morphologies. We observed the formation of Bi_3NbO_7 growth phase with the plane (111) for films deposited on Si substrates coated with platinum. For films deposited on substrates with LaNiO_3 coated alumina present in the c-axis preferred orientation. Bi_3NbO_7 thin films with good homogeneity and uniform grain distribution were obtained. The best conditions for the formation of the tetrahedral layer is desired to use heat treatments at high temperatures and 5% excess bismuth in the substrate coated with LaNiO_3 . Therefore the dielectric properties are dependent on the lower electrode. The relative dielectric constant, dissipation factor, CV and IV curves were measured using gold electrode in an LCR circuit in the frequency range of 1 MHz to 1 GHz, with the use of an impedancimetro.

Keywords: Bi_3NbO_7 , thin films, high frequency dielectric, electrical properties

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figure 1 - Esquema das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos | 28 |
| Figure 2 - Obtenção de Filmes pela técnica “dip coating” | 29 |
| Figure 3 - Obtenção de filmes pela técnica “spin coating” | 29 |
| Figure 4 - Modelos básicos de crescimento de filmes..... | 30 |
| Figure 5 - Ilustração esquemática de estruturas heteroepitaxiais: (a) emparelhamento de rede; (b) rede deformada; (c) rede relaxada. Homoepitaxia é estruturalmente muito similar a heteroepitaxia de emparelhamento de rede. | 33 |
| Figure 6 - Ilustração da fase tetragonal | 34 |
| Figure 7 - Vista superior (a), (b) frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating” | 37 |
| Figure 8 - Curva de Análise Térmica Diferencial para resina de BNO função da temperatura a) sem excesso, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto..... | 47 |
| Figure 9 - Gráficos Tensão de Cisalhamento X Taxa de Cisalhamento para soluções de BNO contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto..... | 48 |
| Figure 10 - Gráfico de Rietveld obtido para o BNO usando a função de assimetria Riello-Canto-Fagherazzi..... | 50 |
| Figure 11 - Difratoogramas de raios X dos filmes finos de BNO calcinados a 500-700°C contendo a) sem excesso , b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto. | 51 |
| Figure 12 - Difratoogramas de raios X dos filmes finos de BNO calcinados a 600-800°C contendo a) sem excesso , b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto. | 54 |
| Figure 13 - Difratoogramas de raios X dos filmes finos de BNO calcinados a 600-800°C contendo a) sem excesso , b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto. | 55 |
| Figure 14 - Micrografia obtida pelo FEG-SEM do filme BNO 5% tratado com o ciclo 3 contendo a) se, excesso, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto. | 56 |

| | |
|---|----|
| Figure 15 - Micrografia obtida pelo MEV da secção transversal do filme. Observa-se que a espessura obtida é de aproximadamente 231nm | 57 |
| Figure 16 - Micrografia de força atômica dos filmes finos de BNO5 (10 camadas) depositados no substrato de Platina e tratados no ciclo 3 em dois aumentos distintos. | 58 |
| Figure 17 - Microscopia eletrônica de transmissão obtida para filmes de BNO5 tratadas no ciclo 3. | 59 |
| Figure 18 - Espectro XPS da região Bi4f dos filmes de BNO5 tratados no ciclo 3..... | 61 |
| Figure 19 - Espectro XPS da região Nb3d dos filmes finos de BNO5 tratado no ciclo 3..... | 62 |
| Figure 20 - Espectro XPS dos filmes finos de BNO5 tratados no ciclo 3..... | 63 |
| Figure 21 - Curva J-V para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina e tratados conforme ciclo 3. | 63 |
| Figure 22 - Densidade de carga armazenada para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina tratados conforme ciclo 3. | 64 |
| Figure 23 - Curva de capacitância por voltagem para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina e tratados no ciclo 3. | 65 |
| Figure 24 - Constante dielétrica em função da frequência para filmes finos BNO5 depositados em substrato de platina e tratados no ciclo 3. | 66 |
| Figure 25 - Difratoograma de raios X dos filmes finos de BNO depositados em substrato de LaNiO ₃ calcinados no ciclo 3 | 67 |
| Figure 26 - FEG-SEM do filme fino de BNO5 depositados em substrato de LaNiO ₃ calcinados entre 700 e 850°C em diferentes tempos. | 68 |
| Figure 27 - Micrografia de força atômica do filme fino de BNO5 depositados em substrato de LaNiO ₃ calcinados entre 700 e 850°C em diferentes tempos..... | 69 |
| Figure 28 - Constante dielétrica em função da frequência para filmes finos BNO5 depositados em substrato de LaNiO ₃ e tratados no ciclo 3. | 69 |

| | |
|---|----|
| Figure 29 - Constante dielétrica em função da frequência para filmes finos BNO5 depositados em substrato de LaNiO ₃ e tratados no ciclo 3..... | 71 |
| Figure 30 - Curva C-V para filmes finos BNO5 depositados em substrato de LaNiO ₃ e tratados no ciclo 3..... | 72 |
| Figure 31 - Densidade de carga armazenada para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de LaNiO ₃ tratados conforme ciclo 3..... | 73 |
| Figure 32 - Curva J-V para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de LaNiO ₃ e tratados conforme ciclo 3. | 74 |

LISTA DE TABELA

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Reagentes usados na preparação dos filmes finos..... | 35 |
| Tabela 2 - Ciclos de tratamento térmico..... | 37 |
| Tabela 3 - Picos encontrados pelo EXPO..... | 40 |
| Tabela 4 - Indicadores do refinamento e parâmetros estruturais para cada refinamento. Os indicadores do refinamento são definidos por Young e Wiles(109). RA = Assimetria de Rietveld. RCF = Assimetria de Riello-Canton-Fagherazzi. | 42 |
| Tabela 5 - Viscosidade das resinas BNO com variação de Bi, medidas a 25°C. | 50 |
| Tabela 6 - Distâncias interatômicas relevantes (Å) e ângulos (°) para o Bi ₃ NbO ₇ | 52 |
| Tabela 7 - Valências de ligações para a estruturas cristalina do BNO..... | 52 |
| Tabela 8 - Resultados de distância interatômica obtidos da difração de elétrons. | 60 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------|---|
| BNO | - Bi_3NbO_7 |
| BNO5 | - Bi_3NbO_7 com 5% de excesso |
| Si | - Silício |
| Ti | - Titânio |
| Nb^{+5} | - Nióbio estado de valência +5 |
| Bi^{+3} | - Bismuto estado de valência +3 |
| UHV | - Ultra High Vacuum |
| WI-FI | - Wireless Fidelity |
| SI | - Sistema Internacional de Unidade |
| CA | - Corrente Alternada |
| IUPAC | - International Union of Pure and Applied Chemistry |
| TG | - Termogravimetria |
| DTA | - Análise Térmica Diferencial |
| DRX | - Difração de Raio-X |
| Pt | - Platina |
| MEV | - Microscópio Eletrônico de Varredura |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|---------------|--|-------------------|
| P | vetor polarização | C/m^2 |
| ϵ_0 | permissividade do vácuo | $C^2N^{-1}m^{-2}$ |
| E | Vetor do campo externo | V |
| ρ_{free} | Densidade de cargas livres | |
| D | Deslocamento elétrico | |
| ϵ_r | Permissividade relativa/constante dielétrica | |
| ϵ' | Componente real | |
| ϵ'' | Fator de perda | |
| δ | Ângulo de perda | rad |
| q | Quantidade de carga | $[C]$ |
| V | Tensão elétrica | V |
| C | capacitância | F |
| A | Área entre as placas | m^2 |
| l | Distância entre as placas | M |
| n | Numero de ondas | |
| d | Distância interplanar | nm |
| λ | Comprimento de onda do feixe | nm |
| θ | Ângulo de difração | rad |
| L | Lorentz | |
| G | Gauss | |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 MATERIAIS ELETROCERÂMICOS..... | 18 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 21 |
| 1.2.1 METAS A SEREM ALCANÇADAS | 21 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA | 22 |
| 2.1 MATERIAIS DIELÉTRICOS..... | 22 |
| 2.2 FILMES FINOS | 24 |
| 2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS FILMES | 24 |
| 2.4 FORMAÇÃO DO FILME E ESTRUTURA..... | 29 |
| 2.5 EPITAXIA..... | 31 |
| 2.6 SISTEMA Bi_3NBO_7 | 33 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODO | 35 |
| 3.1 REAGENTES UTILIZADOS | 35 |
| 3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUES..... | 35 |
| 3.2.1 SOLUÇÃO DE CITRATO DE NIÓBIO | 35 |
| 3.2.2 PREPARAÇÃO DE CITRATO DE BISMUTO..... | 35 |
| 3.2.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES | 35 |
| 3.2.4 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES | 36 |
| 3.2.5 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS | 36 |
| 3.2.6 DEPOSIÇÕES DOS FILMES..... | 36 |
| 3.3 MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO | 37 |
| 3.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) | 37 |
| 3.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX) | 38 |
| 3.3.3 MÉTODO DE RIETVELD | 38 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.3.4 | DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO BNO..... | 39 |
| 3.3.5 | REFINAMENTO DA ESTRUTURA | 40 |
| 3.3.6 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR FEIXE DE EMISSÃO DE CAMPO (FIELD EMISSION GUN – FEG)..... | 42 |
| 3.3.7 | MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA) | 43 |
| 3.3.8 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) | 44 |
| 3.3.9 | ESPECTROSCOPIA FOTOELÉTRICA DE RAIOS X (XPS) | 45 |
| 3.3.10 | CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA | 45 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1 | ANÁLISES TÉRMICAS TG E DTA..... | 47 |
| 4.2 | VISCOSIDADE | 49 |
| 4.3 | DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO BNO..... | 51 |
| 4.4 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 53 |
| 4.5 | RESULTADOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO | 59 |
| 4.6 | RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS | 61 |
| 4.7 | RESULTADOS DAS MEDIDAS ELÉTRICAS | 63 |
| 4.8 | INFLUÊNCIA DO ELETRODO INFERIOR..... | 67 |
| 5. | CONCLUSÃO..... | 75 |
| 6. | SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 76 |
| | REFERÊNCIAS | 77 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS ELETROCERÂMICOS

Com o crescente avanço da tecnologia existe uma tendência da miniaturização dos dispositivos com melhora de desempenho e multifuncionalidade. Essa tendência movimentou os centros de pesquisa continuamente a procurar por novos materiais, novas aplicabilidades e novos processos. Materiais dielétricos são considerados elementos-chaves para que a tecnologia continue evoluindo, as propriedades dielétricas mais relevantes para esses materiais são a alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica. Na última década surgiram uma grande variedade de dispositivos sem fio que operam em alta frequência, nas faixas de MHz ou GHz. Novas tecnologias como *Bluetooth* e circuitos locais sem fio (WI-FI) operam em altas frequências, demandando frequências de operação na faixa GHz, respectivamente. A ideia de se trabalhar com materiais eletro-cerâmicos com propriedades ferroelétricas para a fabricação de capacitores surgiu desde 1950 (KEIJSER, M; DORMANS, G.J.M; 1996). Porém foi apenas com o desenvolvimento de métodos de deposição de filmes finos ferroelétricos com espessuras menores que 1 μm , que novos tipos de memórias não voláteis atraíram a atenção de muitos estudiosos que regem pesquisas interdisciplinares criando nichos de mercado da ordem de bilhões de dólares. Materiais eletro-cerâmicos são utilizados em muitas aplicações tais como capacitor de multicamadas, transdutores, sensor piroelétrico, atuadores piezoelétricos e dispositivos eletro-ópticos.

As propriedades de filmes finos que têm sido estudadas intensivamente são: condutividade elétrica, permissividade dielétrica, ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade e atividade eletro-óptica. O crescimento das pesquisas na área de filmes finos ferroelétricos, nos últimos anos, tem visado o desenvolvimento de técnicas de síntese sofisticada e uma melhora substancial no entendimento de materiais correlatos. Tem-se implementado também, o uso dos filmes em diversos dispositivos como memórias não voláteis com larga tolerância e acesso com alta velocidade, que podem resolver problemas de velocidade de memória e volatilidade encontradas nas tecnologias de memórias magnéticas e de semicondutores (AUCIELLO; RAMESH; 1996).

Com o avanço dos dispositivos segundo a lei de Moore, a busca por novos materiais para a produção se tornou de suma importância já que os tradicionais não conseguiam mais atender as necessidades atuais. Por essa razão, materiais avançados e novos processos tecnológicos vêm sendo extensamente investigados para satisfazer a demanda do setor de

comunicação e módulos sensores do futuro. Estes materiais e processos são necessários para o aumento de desempenho e funcionalidade dos dispositivos, melhorando a fidedignidade, e potencializando a redução de custos de produção. (HORA, W. G; 2008).

O armazenamento e transmissão são de grande interesse tecnológico, visando o desenvolvimento de sistemas mais eficazes com baixo custo de produção e suporte operacional em ambientes extremos e longevidade. Eletro-cerâmicas com melhor desempenho e funcionalidade tem acelerado o desenvolvimento de técnicas de síntese para produzir pós com partículas com morfologia bem definida e cristalinidade e filmes com baixa porosidade.

No setor de comunicação que se utiliza as bandas de alta frequência está em pleno desenvolvimento. Só na ultima década houve uma grande variedade de aplicações principalmente relacionadas à tecnologia sem fio, como o Bluetooth e o Wi-Fi. Responsável também pela recente revolução dos aparelhos celulares, a miniaturização e as suas múltiplas funções (HOFFMANN-EIFERT; 2003).

Capacitores, resistores, sensores, memórias DRAM e FERAM, guias de ondas, ressonadores, entre outros se destacam em aplicações de altas frequências, pois permitem:

- i.)* Construir elementos RLC integrados a antenas;
- ii.)* Alta densidade de conexões;
- iii.)* Custo de fabricação em larga escala baixo, e permite obter componentes de reduzido tamanho (SMD).
- iv.)* Resistência a forças mecânicas e a altas temperaturas.

O interesse pela obtenção e caracterização física de materiais multifuncionais para aplicações em alta frequência se intensificou grandemente nas ultimas duas décadas (GRINGAS, J; 1996). Isto se deve tanto as suas excelentes propriedades físicas, quanto a um amplo conjunto de características dielétricas intrigantes, apresentadas especificamente na região de alta frequência e que até o presente momento, não se encontram satisfatoriamente descritas ou explicadas. Na realidade, o entendimento da natureza da resposta dielétrica em altas frequências desses materiais tem-se revelado como um dos maiores desafios enfrentados por parte de Físicos, Químico, Engenheiros de Materiais e outros estudiosos.

Dentre os ferroelétricos que têm sido profundamente estudados e apontados como possíveis candidatos para aplicações em alta frequência, tais como filtros e deslocadores de fase, encontram-se sistemas com estrutura perovskita, por exemplo presente no Titanato de

bário (DUBERNET; MIANE; RAVEZ; 1997), Titanato de estrôncio (SOMIYA; BHALLA; CROOS; 2001, 2003, 2004) entre outros.

Antes a pesquisa de filmes finos era restrita a poucos centros, devido ao seu alto valor. Atualmente, no entanto, a pesquisa por novos processos barateou a obtenção, produzindo filmes de qualidade com o mínimo de recursos laboratoriais, assim possibilitou uma maior investigação pela comunidade científica do mundo todo, e um avanço no setor.

As eletrocerâmicas na forma de “bulk” e filmes finos tem seu desempenho determinado pelas características dos pós-utilizados e pelo processo de preparação. Portanto, propriedades físicas e químicas dos pós, tais como: controle da estequiometria química, pureza, homogeneidade, tamanho e forma de partícula devem ser observados quando da escolha dos métodos de síntese. A estrutura dos materiais de camada de bismuto foi investigada por Aurivillius em 1949. Após isto, Smolenski em 1959 estudou a ferroeletricidade desses óxidos complexos (TABATA, TANAKA, KAWAI, 1995). Verificou que esses tipos de óxidos ferroelétricos de camada estruturada são excelentes para serem usados em capacitores de filmes finos devido a ausência de fadiga (mesmo após 10^{12} ciclos de polarização/despolarização) (ARAUJO; CUCHIARO; CILIAN SCOTT M. C; SCOTT J.F; 1995), boas características de retenção e baixa corrente de fuga, mesmo para filmes com espessura menores que 100 nm (OISHI, WU, MATSUMURO, OKUYAMA, 1997)

A adição de excesso de bismuto tem um efeito significativo na microestrutura e propriedades elétricas de filmes finos. Com uma camada predominante com estrutura perovskita é formada nos filmes preparados com menos de 30% de excesso de bismuto. Acima deste limite há a formação de fases secundárias, tais como $\text{Bi}_5\text{NbO}_{15}$ e Bi_2O_3 isto indica que ocorreu difusão de Bi para o eletrodo de Pt. Filmes preparados com grande quantidade de excesso de bismuto apresentaram piores valores para polarização remanescente e constante dielétrica. Isto porque tinham menor tamanho de grão e fases secundárias. (LI, A. D.; WU; LING; YU; WANG; YIN, LIU, MING; 2000)

Estudado o efeito da temperatura de tratamento e uso de diferentes tipos de atmosfera nas características dos filmes de $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{TaO}_9$. Verifica-se que o tamanho de grão e a polarização remanescente aumentam com o aumento da temperatura de tratamento e uma curva de histerese significativa é obtida após tratamento em temperaturas maiores que 700°C . No ciclo com temperatura de até 850°C ocorre a formação de uma fase cubica com estrutura Pirocloro, bem como de outras fases secundárias oque leva a degradação das propriedades elétricas. O desenvolvimento da fase cristalina e as propriedades elétricas são influenciados

pela atmosfera de tratamento. Os filmes tratados em a 750°C apresentaram ausência da fase SBT devido a perda de Bi. O tratamento em oxigênio com vapor d'água levou a deformação da morfologia e da curva de histerese. Este efeito foi atribuído ao possível produção de H₂ devido a reação entre H₂O e resíduos de carbono sobre catálise de Pt. (LI, A. D.; WU; LING; YU; WANG; YIN, LIU, MING; 2000)

A síntese destes materiais por mistura de óxido é muito utilizada, porém esta técnica é limitada por produzir materiais de baixa pureza, partículas de tamanho grande com larga distribuição de tamanho e difícil controle estequiométrico.

A obtenção por método química é de grande interesse entre os pesquisadores. O método dos precursores poliméricos surge como uma boa alternativa, principalmente por envolver etapas de baixo custo, permitir um melhor controle estequiométrico e menor temperatura de síntese, e tem a possibilidade de trabalhar em soluções aquosas e de não exigir cuidado especial com atmosfera.

Os métodos químicos de síntese permitem o controle do tamanho das partículas cerâmicas que é um ponto crítico para uma baixa temperatura de sinterização, permitindo produzir partículas de tamanho nanométrico. A síntese utilizando precursores alcoóxidos de metais produz partículas estequiométricas na ordem de 50-1000 Å, com controle da distribuição de tamanho. As principais desvantagens deste método são: baixo rendimento, matérias primas caras e longo tempo de processamento.

1.2 OBJETIVOS

Obter filmes finos de Bi₃NbO₇ cristalinos com propriedades ótimas propriedades dielétricas em altas frequências (elevada permissividade e baixa perda dielétrica), utilizando o “spin-coating” a partir de resina polimérica obtida pelo método dos precursores poliméricos, Pechini.

Para atingir estes objetivos, as seguintes metas devem ser cumpridas:

1.2.1 METAS A SEREM ALCANÇADAS

- I. Avaliar o papel do excesso de bismuto na formação da fase e microestrutura. Controle da volatilização do óxido de bismuto;
- II. Avaliar a transição de fase comensurável cubica para incomensurável tetragonal durante o tratamento térmico em diferentes faixas de temperatura;

- III. Determinar o papel do eletrodo inferior nas propriedades estruturais, morfológicas e dielétricas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS DIELÉTRICOS

Os materiais dielétricos possuem uma elevada resistência ao fluxo de elétrons, quando submetidos a uma tensão externa, diferindo assim dos materiais condutores. A propriedade mais importante dos materiais dielétricos é a capacidade destes em polarizar-se sob um campo elétrico externo. (GUARANY, 2009). A polarização elétrica pode ser definida como sendo o deslocamento em direção ao alinhamento das cargas positivas e negativas preferencialmente no sentido do vetor campo externo aplicado. (NAVES DOS REIS, 2005). Então, a polarização dielétrica do material pode ser relacionada com o campo elétrico pela equação 1.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (1)$$

Onde \mathbf{P} é o vetor polarização, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, χ_e é chamado de susceptibilidade dielétrica e \mathbf{E} é o vetor do campo externo. A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é dado por C/m^2 . Introduzindo um outro parâmetro denominado deslocamento elétrico \mathbf{D} . Segundo a equação de Poisson:

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho_{\text{free}}$$

onde ρ_{free} é a densidade de cargas livres. Baseado nessa relação o deslocamento elétrico \mathbf{D} devido sob um campo externo pode ser descrito pela equação 2:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2)$$

O termo $\epsilon_0 \mathbf{E}$ descreve a contribuição ao deslocamento \mathbf{D} causado pela aplicação de um campo externo \mathbf{E} , e \mathbf{P} representa a polarização elétrica do material no sistema.

Podemos, então relacionar o deslocamento elétrico \mathbf{D} e a intensidade do campo elétrico \mathbf{E} , da equação 1 e 2.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (3)$$

Onde ϵ_r é a permissividade relativa, também chamada de constante dielétrica. (HOFFMANN-EIFERT; 2003). Em muitas situações práticas a corrente é alternada (CA), então o vetor campo elétrico muda de direção com o tempo. Assim cada material dielétrico requer algum tempo para que seus dipolos se reorientem, para cada tipo de polarização existe um tempo necessário para que os dipolos possam se realinhar. Esse tempo é denominado de tempo de relaxação da polarização. Existindo assim uma diferença de fase entre o campo aplicado e a

resposta do sistema. Essa diferença pode ser proveniente de várias origens, tais como atrito entre dipolos no processo de reorientação, relaxação de cargas espaciais, assim como ao movimento de portadores de cargas livres devido à existência de defeitos e impureza.

Considerando, então um dielétrico em um campo elétrico alternado, podemos escrever a permissividade dielétrica em uma função complexa.

$$\epsilon_r = \epsilon' + i \epsilon'' \quad (4)$$

Na equação 4 ϵ' é a componente real, e o componente imaginário ϵ'' . Desta forma, a diferença de fase δ pode ser obtido pela razão entre as componentes imaginária e real da permissividade dielétrica dada pela equação 5:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (5)$$

A equação 5 é conhecida como perdas dielétricas do material e esta diretamente relacionada com a potência média dissipada no dielétrico. O ângulo de fase δ mede justamente a defasagem de resposta, de maneira que a perda de energia é proporcional a parte imaginária ϵ'' e δ como fator de perdas e ângulo de perdas, respectivamente. O significado físico da perda dielétrica é a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada em cada ciclo (GUERRA, 2004).

Os materiais dielétricos são muito utilizados para construção de capacitores. A principal característica desses dispositivos é a capacidade de armazenar uma quantidade de carga (q). Quando uma tensão elétrica (V) é aplicada em duas placas paralelas, uma se torna positiva e a outra negativa induzindo um vetor campo elétrico E da placa positiva para a negativa. (SOUZA, 2010)

Capacitância (C) é a constante de proporcionalidade definida pela razão entre a carga transferida de uma placa para a outra do e o potencial elétrico assumido pelo corpo em função disso, podendo ser calculado pela equação 6.

$$C = q/V \quad (6)$$

A unidade de capacitância SI é o Coloumb por volt, ou Faraday (F).

Considerando um capacitor de placas paralelas contendo o vácuo na região interna, a medida da capacitância pode ser calculada pela equação 7.

$$C_0 = \epsilon_0 A/L \quad (7)$$

Onde A representa a área das placas, L a distância entre elas, e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. Quando um material dielétrico é introduzido entre as placas a sua capacitância sofre mudança devido à polarização do dielétrico.

$$C = C_0 (\epsilon / \epsilon_0) = C_0 \kappa \quad (8)$$

Onde κ ou ϵ_r é a permissividade relativa ou constante dielétrica, e C_0 é a capacitância geométrica no vácuo (WANG, 2002).

2.2 FILMES FINOS

Em 1994, a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) publicou um artigo com uma série de recomendações a cerca da terminologia, preparação e caracterização dos filmes. Denomina-se filmes finos uma fina camada de um dado material produzido sobre uma base sólida, denominado substrato. Contudo não é a espessura de um filme que o define, mas sim a microestrutura resultante, juntamente com a sua aplicação. (IUPAC, 1994).

Normalmente as propriedades do material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma de “bulk”. As propriedades dos filmes são altamente dependentes dos materiais envolvidos, da viscosidade da resina, do processo de deposição, número de camadas, tratamento térmico, deve-se levar em consideração também as interações entre a interface do substrato e do material a ser depositado.

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS FILMES

Há varias técnicas de deposição para a produção de filmes finos nas quais podem ser divididas em dois principais grupos: métodos físicos e métodos químicos.

Nos métodos físicos, os filmes são depositados na forma de vapor, isso possibilita uma alta qualidade dos filmes, porém as aplicações destas técnicas necessitam de equipamentos de elevado valor, procedimentos complicados e um difícil controle estequiométrico durante o processamento. Os dois métodos básicos para a deposição de filmes finos incluem: (a) deposição física em fase vapor (PVD), a qual inclui técnicas de evaporação e “sputtering” e (b) processos químicos de deposição os quais incluem deposição química em fase vapor (CVD) e processo químico úmido incluindo o processo sol-gel e decomposição de organometálicos (MOD). Os principais problemas dos processos químicos são: formação de trincas durante o processo de recozimento, após a deposição, dificuldade de incorporar este processo em semicondutores de circuitos integrados devido a presença de contaminantes e o manuseio seguro dos gases empregados nesses sistemas. Esses gases são tipicamente tóxicos, inflamáveis e corrosivos.

Alguns fatores que distingue PVD de CVD são: 1- Confiabilidade em fontes sólidas ou fundidas; 2- Mecanismos físicos (evaporação ou impacto colisional) pelo qual os átomos de origem entram para a fase gasosa; 3- Redução da pressão ambiente através da qual a fase

gasosa é transportada; 4- Ausência geral das reações químicas na fase gasosa e na superfície do substrato (processos PVD reativos são a exceção).

A pureza química dos filmes evaporados dependem da natureza e nível de impurezas que estão inicialmente presente, os que contaminarão a fonte aquecedora, os cadinhos ou materiais de suporte e que originam os gases residuais presentes no sistema à vácuo.

Os dois métodos físicos mais utilizados para deposição de filmes finos são: a evaporação e o “sputtering”. O objetivo destes processos de deposição é controlar a transferência dos átomos de uma fonte de origem para o substrato, onde a formação do filme e o crescimento procedem atomisticamente. Na evaporação, os átomos são removidos de uma fonte de origem por meios térmicos. No sputtering os átomos são “expulsados” da superfície de um alvo sólido (origem) através do impacto de íons gasosos (OHRING, 1992). As primeiras experiências em ambas as técnicas são datadas da mesma década do século 19.

Avanços no desenvolvimento de equipamentos de bomba à vácuo e a fabricação de fontes aquecedoras Joule, primeiramente feita de fios de platina e então de tungstênio, estimulou o progresso da tecnologia de evaporação. Interesses científicos no fenômeno de evaporação e as propriedades de filmes finos de metais foram acompanhadas pela produção industrial de componentes ópticos tais como espelhos e camadas anti-refletoras. Simultaneamente, “sputtering” foi usado tão cedo quanto 1877 para camadas de espelhos. As últimas aplicações incluem o recobrimento de papel com ouro e a deposição de filmes metálicos na cera matriz de discos antes do engrossamento. Da primeira aplicação até a última, nos anos de 1960, evaporação superou o “sputtering” como a técnica preferida para a deposição de filmes (OHRING, 1992). Maior velocidade de deposição, melhor vácuo, ambiente mais limpo para a formação e crescimento de filmes e aplicabilidade geral para todas as classes de materiais foram algumas das razões para a ascendência dos métodos de evaporação. Entretanto, filmes usados para aplicações magnéticas e eletrônicas necessitavam usar ligas com estequiometria controlada as quais tinham que cobrir e aderir bem à superfície do substrato. Essas necessidades, aliada a introdução da radio frequência (RF) e variantes “magnetron” os quais aumentavam a capacidade de “sputtering” e a confiabilidade de alvos de alta pureza e gases de trabalho, ajudaram a promover a popularidade de deposição por “sputtering”.

O CVD é um método no qual os constituintes do material na fase gasosa reagem quimicamente para formar uma camada condensada no substrato. Para este método a técnica mais promissora é a deposição química de vapor organometálico (MOCVD) por apresentar

vantagens tais como: equipamentos simples, uniformidade do filme, controle da composição, alta densidade, altas taxas de deposição e processamento em alta escala.

O processo sol-gel é de grande versatilidade, permitindo preparar pós-finos com morfologia controlada, corpos monolíticos vítreos ou cerâmicos, fibras e filmes finos com excelentes propriedades (ILER, 1979). Este processo envolve geralmente, a preparação de uma suspensão coloidal aquosa ou alcoólica, de um óxido na forma hidratada, a qual é gelatinizada através de variações de pH, da adição de eletrólitos à suspensão ou da evaporação parcial do solvente. As maiores vantagens do uso deste processo são: pureza e homogeneidade da suspensão inicial, a facilidade de se obter filmes finos com aditivos, devido ao princípio do método, simplicidade tecnológica da formação da fase sol e do filme depositado, preparação a temperatura ambiente ou pouco elevada, homogeneidade e reprodutibilidade dos filmes obtidos, controle da espessura e da eventual porosidade das camadas, facilidade na obtenção de multi-camadas e a possibilidade de realizar depósitos sobre substratos de tamanho e forma complexa (LIVAGE, J; 1979). As desvantagens desse método são o custo elevado das matérias primas empregadas, como é o caso dos alcoóxidos, o fato dos reagentes empregados reagirem com a umidade do ambiente necessitando processar a reação em atmosfera inerte e livre de umidade, ao fato de ser necessário um controle rigoroso da superfície do substrato e ao fato da eliminação de grupos orgânicos e dos grupos hidroxila não ocorrer totalmente, tornando necessário efetuar tratamentos térmicos posteriores.

Dentre os fatores que influenciam a preparação de filmes finos pelo processo sol-gel podemos citar, principalmente, a estrutura do precursor e as condições de deposição. As possíveis estruturas da solução precursora variam de soluções poliméricas de espécies ramificadas até partículas uniformes que podem ou não estarem agregadas. A densidade aparente da camada dependerá do tamanho das ramificações ou agregados e das reações de condensação. A adesão dos filmes é dependente da velocidade de condensação.

Outro método químico por via úmida para a preparação de filmes finos é o método dos precursores poliméricos, que também pode ser conhecido por método de Pechini (PECHINI, 1967). Este método tem sido utilizado frequentemente na obtenção de pós-cerâmicos policristalinos e monofásicos em temperaturas de calcinação relativamente mais baixas (CHO, JOHNSON, CONDRATE, 1990). Ele consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos com um ácido carboxílico e posterior polimerização através de reação de poliesterificação com um poliálcool. A resina obtida possui os cátions distribuídos aleatoriamente em sua estrutura, sem segregação de cátions. Como a reação acontece em meio aquoso, pode ser processada ao ambiente, sem necessidade de atmosfera controlada.

Para os métodos químicos, os filmes são depositados na sua fase líquida, a grande vantagem dessa técnica é a possibilidade de um rigoroso controle estequiométrico. Aliado a um processo de síntese simples, uso de temperaturas mais baixas, e o custo final do processo menor possibilitando uma maior acessibilidade nos laboratórios (MANFROI, 2009).

O método químico mais utilizado é o do sol-gel, que consiste em preparar uma suspensão estável de partículas coloidais muito pequenas, normalmente pela hidrólise de compostos orgânicos de metais em óxidos hidratados.

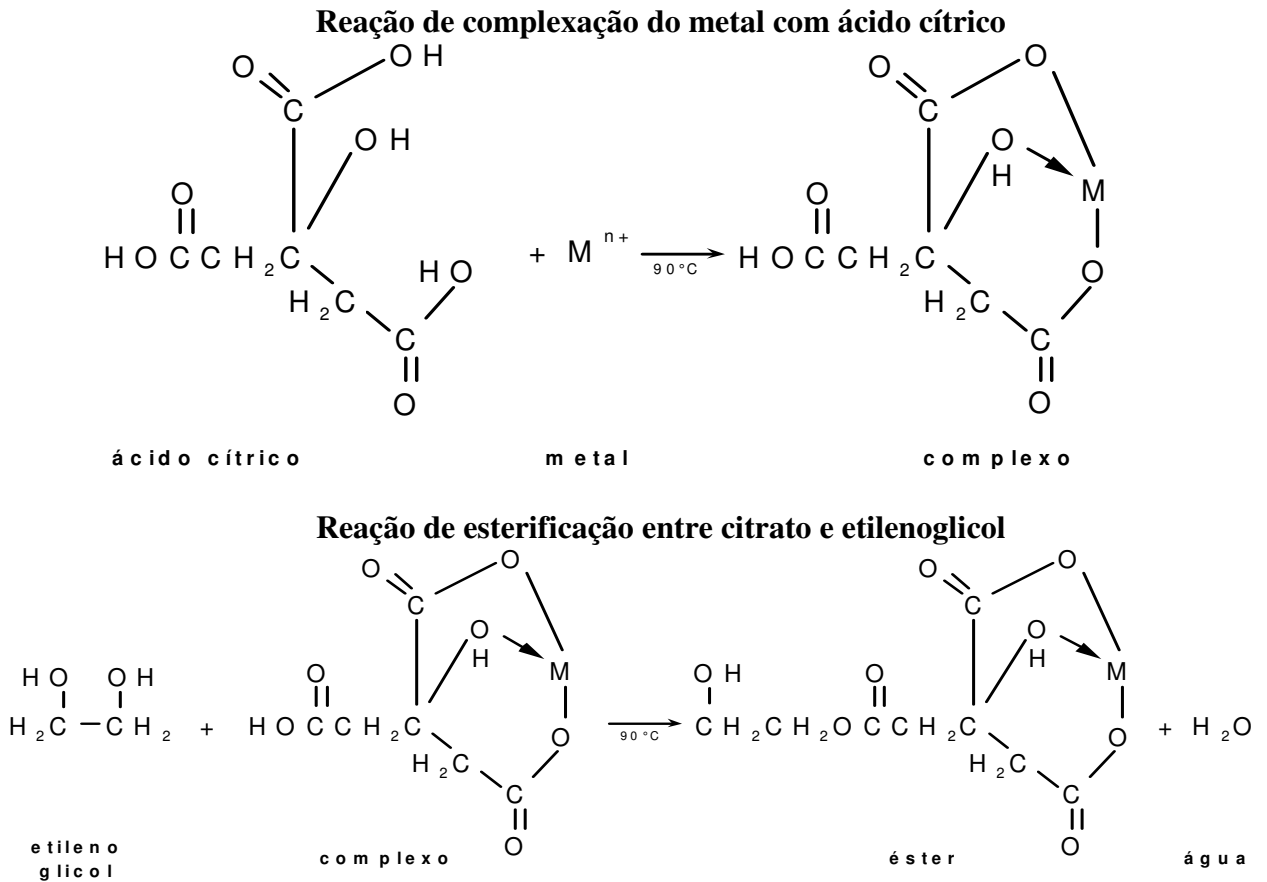
Através da alteração da sua concentração (evaporação de uma porção do líquido), por envelhecimento ou adição de um eletrólito adequado, leva a formação de partículas, geralmente de um sólido intermediário, formando um sol, ou seja, partículas sólidas dispersas em um líquido. Em seguida ocorre a união destas partículas formando rede sólida tridimensional que aprisiona a fase líquida formando o gel. A rigidez do gel evita a migração ou segregação dos átomos durante a secagem e assegura a homogeneidade em nível molecular. (BRITO, 2009)

Uma ramificação do método sol-gel que vem sendo muito estudado é o método dos precursores poliméricos ou método Pechini. Este método tem sido aplicado com êxito na obtenção de filmes finos. Este método de síntese química é baseado na capacidade que certos ácidos fracos tem para formar quelatos de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais em solução aquosa). A solução do sal no ácido é misturado com um álcool polidroxilado (normalmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70°C a 120°C), até que seja obtida uma solução translúcida (MANFROI, 2009).

Durante o aquecimento ocorre a esterificação, o álcool esterifica as moléculas complexas e as não complexas do ácido para gerar água a qual é removida. Já que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a polimerização com os cátions quelados distribuídos atômica e molecularmente ao longo da estrutura molecular da resina. Os resíduos orgânicos podem ser removidos pela calcinação da mistura no intervalo entre 300 e 400°C. (MIAGAVA, 2009)

Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico como ilustra a Figura 1. Os íons metálicos de interesse são fornecidos por vários sais inorgânicos. Este método permite a redução de custos, controle da estequiometria da composição e produção em grande escala. (BIASOTO, 2010)

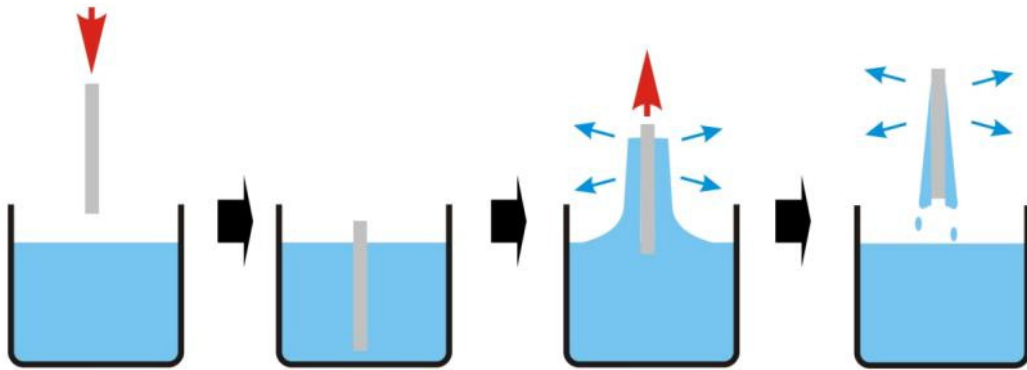
Figure 1-Esquema das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos



Fonte: (PECHINI, 1967)

As duas principais técnicas de deposição por solução química são “spin e o dip coating” (MARÇAL, A. L; 2010). O dip coating consiste de um motor de passo, que ao movimentar a alavanca em que está fixado o substrato, permite imergir o mesmo na solução. A velocidade de retirada é controlada, utilizando-se uma velocidade constante, representado pela Figura 2.

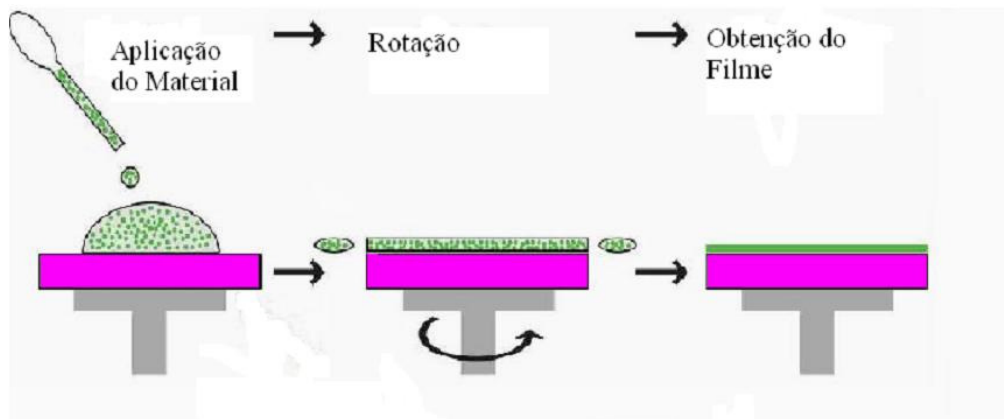
Figure 2-Obtenção de Filmes pela técnica “dip coating”



Fonte: (WIKIPEDIA.ORG, 2013)

A técnica de spin coating consiste em gotejar a solução sobre o substrato e submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato. São controladas a velocidade e o tempo de deposição da resina, a técnica esta representada pela figura 3.

Figure 3-Obtenção de filmes pela técnica “spin coating”



Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

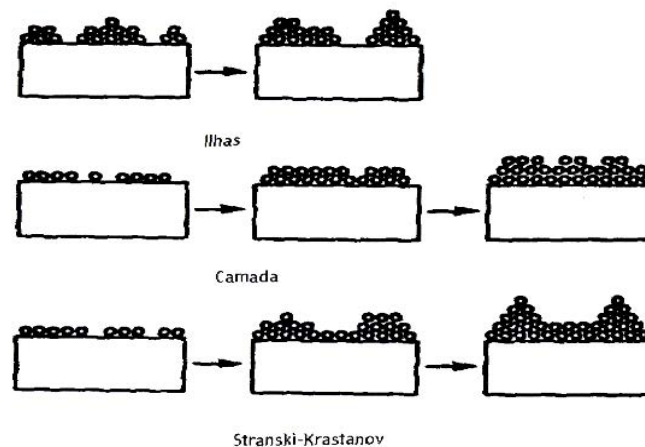
2.4 - FORMAÇÃO DO FILME E ESTRUTURA

O interesse no processo de formação de filmes finos é reportado desde 1920. Durante pesquisas em filmes finos obtidos por evaporação, realizada no laboratório de Cavendish (LEWIS, ANDERSON, 1992) Inglaterra, surgiu o conceito de formação de núcleos que cresce e coalesce para formar o filme. Todas as transformações de fase, incluindo formação

de filme fino, envolve processo de nucleação e crescimento. Durante os primeiros estágios de formação do filme, um número suficiente de átomos ou moléculas na fase vapor condensa e estabelece uma residência permanente no substrato. Muitos fenômenos de tais filmes ocorrem no então chamado estágio de nucleação. Embora muitas pesquisas que explorem a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução tenham sido focalizadas nos primeiros estágios de formação de filmes finos, não foi estabelecida a existência de uma demarcação clara entre o final da nucleação e o início de crescimento dos núcleos.

As observações de formação de filmes tem apontado para três modelos básicos de crescimento: 1- ilha (ou Volmer-Weber); 2- camada (ou Frank-van de Merwe); 3- Stranski-Krastanov. Estes modelos estão ilustrados esquematicamente na Figura 4.

Figure 4-Modelos básicos de crescimento de filmes



Fonte: (OHRING. 1992)

Crescimento de ilhas ocorre quando clusters menores e estáveis nucleiam no substrato e crescem em três dimensões para formar ilhas. Isto acontece quando os átomos ou moléculas depositados estão mais fortemente ligados um com o outro que ao substrato. Muitos sistemas metálicos ou isolantes, cristais haleto alcalinos, grafite e substratos de mica apresentam este modelo de crescimento. As características opostas ao modelo de ilhas são apresentadas durante o modelo de crescimento de camadas. Aqui a extensão dos clusters menores e estáveis ocorre esmagadoramente em duas dimensões resultando na formação de uma fina camada planar. Neste modo de crescimento os átomos estão mais fortemente ligados ao substrato que entre eles. A primeira monocamada completa é então coberta com uma segunda camada com menor força de ligação, desde que o decréscimo na energia de ligação é contínuo em relação ao valor do “bulk”, o modelo de crescimento de camadas é mantido. O exemplo mais

importante deste modelo de crescimento envolve o crescimento epitaxial de filmes monocristalinos de semicondutores.

O mecanismo de crescimento de Stranski-Krastanov (SK) ou camadas mais ilhas é uma combinação intermediária dos modelos citados anteriormente. Neste caso, após formação de uma ou mais monocamadas, subsequente crescimento de camadas torna-se desfavorável e ocorre formação de ilhas. A transição do crescimento de 2 para 3 dimensões não é completamente entendida, mas qualquer fator que perturbe as características energéticas das ligações monoatômicas da camada de crescimento pode ser a causa. Por exemplo, devido a não correspondência dos parâmetros de rede filme-substrato, energia de deformação acumulada no crescimento do filme. Quando relaxado, a alta energia para a interface da camada depositada - camada intermediária deve causar formação de ilhas. Este modelo de crescimento têm sido observados em sistemas metal-metal e metal-semicondutor.

Em um extremo muito distante do primeiro fenômeno de formação do filme está um conjunto de efeitos estruturais relacionados à morfologia real do grão de filmes policristalinos e camadas. Esta estrutura dos grãos externos junto com os defeitos internos, vazios ou distribuição de porosidade, frequentemente, determina muita das propriedades dos filmes. Por exemplo, estruturas colunares, as quais se desenvolvem em filmes amorfos e policristalinos, tem um efeito pronunciado nas propriedades magnéticas, ópticas, elétricas e mecânicas.

2.5 - EPITAXIA

Epitaxia descreve um fenômeno extremamente importante exibido pelos filmes finos, tem origem em duas palavras gregas $\varepsilon\pi$ (epi - localizado ou permanecido acima) e $\tau\alpha\xi\zeta$ (taxis - arrançamento).

Epitaxia refere-se a formação de filmes monocristalinos depositados em um substrato cristalino. Primeiramente observada para cristais haleto alcalinos a mais de um século atrás, mas a palavra epitaxia atual foi aparentemente introduzida na literatura pelo minerologista francês L. Royer em 1928. (OHRING, 1992)

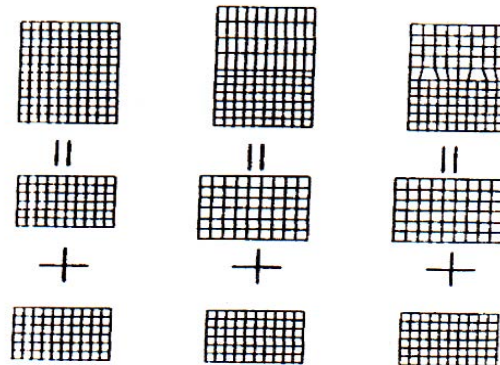
Por muitos anos o fenômeno de epitaxia continuou ser de interesse científico para numerosos pesquisadores trabalhando com evaporação à vácuo, sputtering e eletrodeposição. A mais de duas décadas, epitaxia tem deixado o laboratório e assumido importância crucial no processamento de materiais. Maior interesse tem fixado em filmes epitaxiais exibindo crescimento de camadas.

Dois tipos de epitaxia podem ser distinguidos e cada um tem importantes implicações científicas e tecnológicas. Homoepitaxia refere-se ao caso onde o filme e o substrato são do mesmo material. Si epitaxial (epi) depositado em substrato de Si é o exemplo mais significativo de homoepitaxia. O importante de se ter uma camada epitaxial ao invés de apenas substrato é que a camada epitaxial é geralmente livre de defeitos, mais pura que o substrato e pode ser dopada independentemente do substrato. O segundo tipo de epitaxia é conhecido como heteroepitaxia e refere-se ao caso em que filmes e substratos são de materiais diferentes, um exemplo é AlAs depositado em GaAs. Heteroepitaxia é o fenômeno mais comum. Aparelhos ópticos eletrônicos tais como diodos emissores de luz e lasers são baseados em estruturas de filmes semicondutores heteroepitaxiais.

As diferenças entre os dois tipos básicos de epitaxia estão esquematizados na Figura 5. Quando a camada epitaxial e o substrato são idênticos, os parâmetros de rede são perfeitamente condizentes e não há deformação da ligação interfacial. Na heteroepitaxia os parâmetros de rede não são condizentes e dependendo do valor da desigualdade pode-se prever 3 regimes epitaxiais distintos. Se a desigualdade dos parâmetros de rede é muito pequena, então a estrutura interfacial da heterojunção é essencialmente igual àquela da homoepitaxia. Entretanto, diferenças na química do filme e do substrato e do coeficiente de expansão térmica pode fortemente influenciar as propriedades eletrônicas e perfeição da interface. Pequenas desigualdades nos parâmetros de rede é universalmente desejada e pode ser encontrada em aplicações importantes, através do controle cuidadoso da composição dos materiais envolvidos.

Quando os parâmetros de rede do filme e substrato se diferem substancialmente, os outros casos da Figura 5 podem ser imaginados. Ou defeitos de deslocação do “edge” forma na interface, ou as duas redes deformam-se para acomodar suas diferenças cristalográficas. A primeira situação (epitaxia relaxada) geralmente prevalece durante o último estágio de formação do filme independentemente da estrutura do cristal ou diferenças do parâmetro de rede. O último caso é a base da heteroepitaxia de camada deformada. Este fenômeno ocorre entre pares filme/substrato composto de diferentes materiais que tenham a mesma estrutura do cristal. Diferenças nos parâmetros de rede estão em ordem de valor maior que no caso da heteroepitaxia de igualdade de rede.

Figure 5-Ilustração esquemática de estruturas heteroepitaxiais, sendo da esquerda para direita: (a) emparelhamento de rede; (b) rede deformada; (c) rede relaxada. Homoepitaxia é estruturalmente muito similar a heteroepitaxia de emparelhamento de rede.



Fonte: (OHRING, M; 1992)

2.6- SISTEMA Bi_3NbO_7

O sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ possui boas propriedades em altas frequências e vem atraindo muita atenção recentemente. BiNbO_4 é um composto que possui excelentes propriedades (constante dielétrica $\epsilon_r \sim 43$ na faixa de frequência de 10 a 17 KHz). A literatura reporta uma série de trabalhos relacionados com a modificação do BiNbO_4 , embora a reação que ocorre do composto com a prata (Ag) limita as suas aplicações (ZHOU, 2008).

Outros compostos que pertencem ao sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ tem sido menos estudado para aplicações em altas frequências, mas muitos deles como Bi_3NbO_7 além de não reagirem como o Ag possuem boas propriedades para aplicações em altas frequências (ZHOU, 2007). O Bi_3NbO_7 tem sido muito valorizado pela sua condutividade iônica, a sua síntese, comportamento elétrico e suas estruturas vem sendo estudada por diversos pesquisadores (ZHOU, 2008).

O composto apresenta a característica de apresentar duas fases cristalográficas conhecidas como, fase comensurável (tipo III) possui uma estrutura tetragonal e incomensurável (tipo II) possui uma estrutura cúbica. (MOREIRA, 2008).

A estrutura tetragonal mostra uma maior condutividade elétrica que a cúbica. Isso porque, a redistribuição dos íons oxigênio na rede gera vacâncias de oxigênio induzidos pela estrutura ordenada da fase tetragonal, aumentando a mobilidade dos portadores de carga.

(Ng. S. N; 2009).

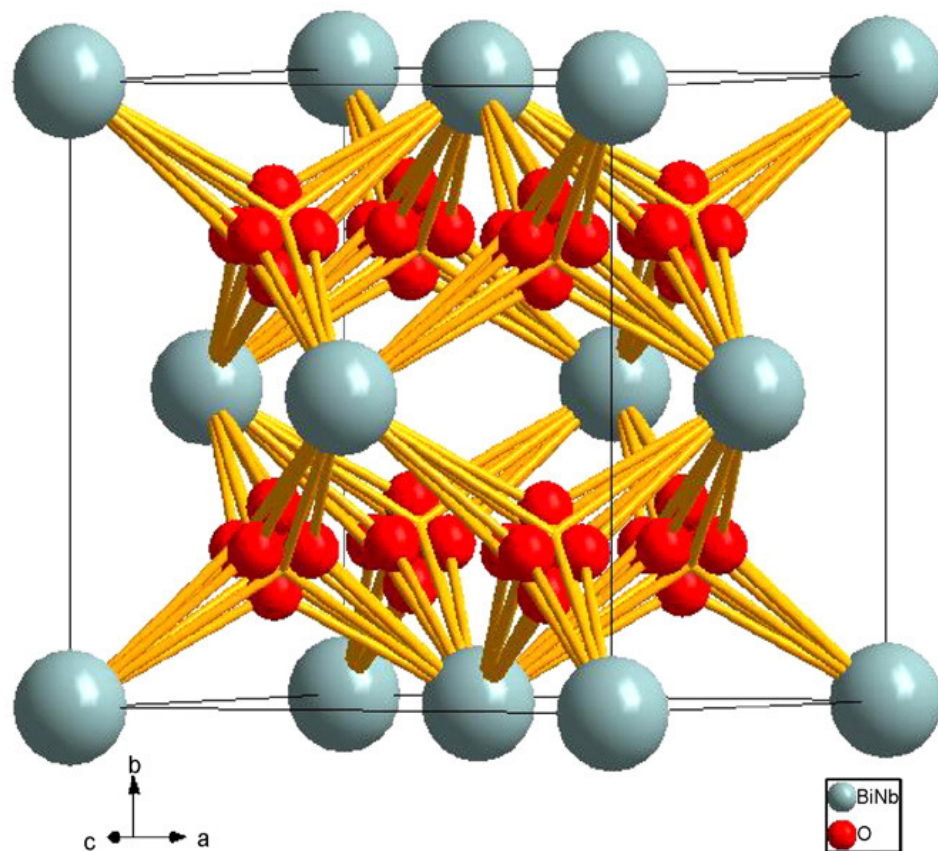
A transição de fase incomensurável-comensurável demonstrou que a fase comensurável cúbica é instável na faixa de temperatura 800-900°C, tendendo a mudar para fase incomensurável tetragonal (VALANT, 2005). Os tipos II e III podem ser convertidos um ao

outro por tratamentos térmicos adequados, bem como os ajustes das propriedades dielétricas podem também ser alcançadas (XIAN-PING, 2007).

Pesquisas demonstram que a estrutura tetragonal possui melhores propriedades dielétricas quando comparada a cúbica, exibindo uma menor perda dielétrica e uma alta constante dielétrica, podem ser sintetizados a temperaturas abaixo de 900°C. Sendo um bom candidato para aplicações em altas frequências (COSTA, 2003). Podendo ser visualizada na Figura 6:

Embora vários pesquisadores tenham tentado estabelecer as melhores condições de preparação dos filmes de niobato de bismuto, o maior inconveniente para o uso deste material em dispositivos dielétricos esta na elevada volatilidade do Bi a altas temperaturas. Portanto, melhorar as condições de processamento dos filmes para reduzir a condutividade torna-se fundamental. Neste trabalho foi proposto obter filmes finos de Bi_3NbO_7 a partir do método dos precursores poliméricos avaliando-se a influência do excesso de bismuto, ciclo de tratamento térmico e tipo de eletrodo inferior nas propriedades dielétricas do filme capacitor.

Figure 6-Ilustracao da fase tetragonal



Fonte: (COSTA, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODO

3.1 - REAGENTES UTILIZADOS

Na Tabela 1 estão resumidas as características químicas dos reagentes utilizados neste estudo:

Tabela 1: Reagentes usados na preparação dos filmes finos.

| Reagentes | Grau de pureza (%) | Fornecedor | Fórmula |
|------------------------------|--------------------|--------------|---|
| Etóxido de nióbio (V) | 99,999% | Inorgthech | $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ |
| Nitrato de bismuto | 99,0 | Mallinckrodt | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Etileno glicol | 99,5 | Merck | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ |
| Ácido cítrico | 99,5 | Merck | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| Ácido nítrico | 99,5 | Merck | HNO_3 |

Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013). O eletrodo óxido de LaNiO_3 foi fornecido de acordo com o trabalho publicado por (SIMÕES, 2005).

3.2 - PREPARAÇÃO DAS SOLUCÕES ESTOQUES

3.2.1 - SOLUÇÃO DE CITRATO DE NIÓBIO

O etóxido de nióbio foi adicionado a etileno glicol pré aquecido (60°C) e a solução foi mantida sob agitação e aquecimento em banho-maria. Em seguida adicionou-se ácido cítrico. A solução de citrato de nióbio, após ser concentrada e filtrada, foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria. A razão molar obedecida para os cálculos estequiométricos foi 1:4:16 (metal: ácido cítrico: etileno glicol).

3.2.2 - PREPARAÇÃO DE CITRATO DE BISMUTO

Dissolveu-se nitrato de bismuto aos poucos em solução de etileno glicol e ácido cítrico, sob agitação e aquecimento (80°C). A solução estoque foi filtrada, padronizada por gravimetria e estocada em frasco de polietileno. A razão molar obedecida para os cálculos estequiométricos foi 1:4:16 (metal: ácido cítrico: etileno glicol).

3.2.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Para a preparação das soluções de Bi_3NbO_7 (BNO) sem excesso e com excesso de Bi, pesou-se o óxido de bismuto Bi_2O_3 , adicionando lentamente a uma solução de ácido cítrico com auxílio de agitador magnético para homogeneizar. Sob constante agitação e aquecimento, adicionou-se gotas de ácido nítrico até dissolver por completo o óxido. A solução resultante tem aspecto transparente. Depois de dissolver o óxido se adiciona citrato de Nb previamente padronizado e Etileno glicol. A fim de controlar o pH da solução entre 8 e 9, adiciona-se etileno diamina. A solução final deve ter uma aparência límpida e estável, isto é, sem precipitação. A razão molar do metal Bi: ácido cítrico: etileno glicol foi de 1:4:16.

3.2.4. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES

Para o ajuste das viscosidades utilizamos o reômetro Brookfield. Seguindo as recomendação do fabricante introduziu-se uma quantidade mínima de 5 ml dentro da cápsula, na qual se coloca-se um “spindle” (espécie de agitador que movimenta a solução) e realiza a leitura de dados. Para a realização das medidas utilizou-se o spindle-SC4-18.

3.2.5 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

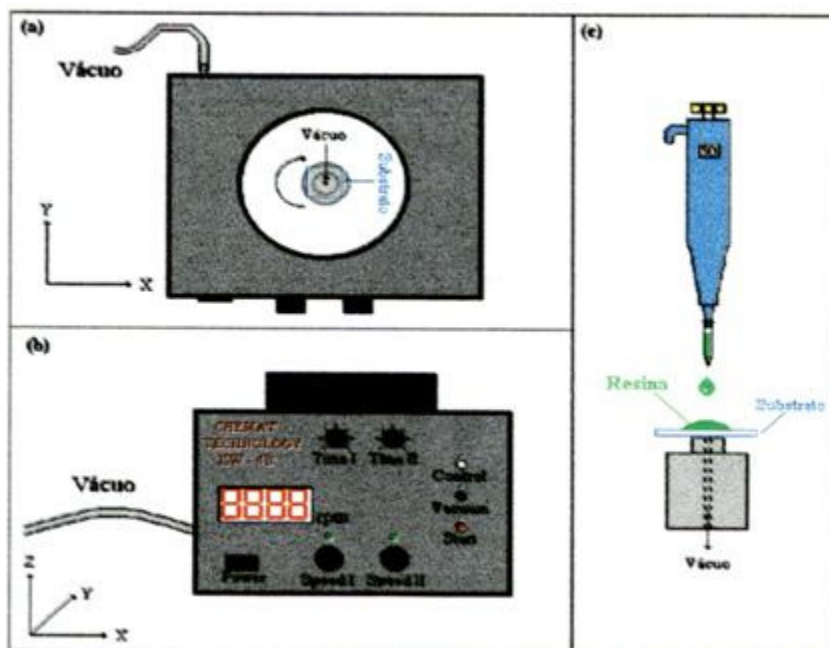
Os substratos foram cortados utilizando uma ponta de diamante, a limpeza destes substratos foi realizado da seguinte maneira:

- a) imersão dos substratos em uma solução detergente e água destilada no banho de ultra-som por 20min;
- b) enxágüe em água destilada;
- c) imersão dos substratos em etanol no banho de ultra-som por 20 min;
- d) enxágüe em água destilada;
- e) tratamento térmico dos substratos à 500°C durante 60 min;

3.2.6 DEPOSIÇÕES DOS FILMES

A técnica de deposição utilizada foi “Spin-Coating” com multicamadas. Consiste em gotejar a solução sobre o substrato de Pt, espalhando-a uniformemente em sua superfície devido a rotação aplicada na peça. Utilizou-se o Spin Laurell – WS-400BZ. Parâmetros foram ajustados com velocidade e tempo de rotação do substrato, fixados em 5000 rpm durante 30 segundos. A espessura do filme foi controlada pela deposição gradual de camadas, de no máximo 3 por vez, seguida de tratamento térmico.

Figure 7-Vista superior (a), (b) frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”



Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

Os tratamentos térmicos foram divididos em três ciclos de 6 horas, sendo cada ciclo formado por três patamares de diferentes temperaturas crescentes, com 2 horas cada, como ilustrado na Tabela 2. A taxa de aquecimento ao longo dos ciclos foi de 10°C/min. Os ciclos I e II tiveram um intervalo de 100 °C de tratamento térmico enquanto o ciclo III um intervalo menor (50 °C) porque acima de 850 °C ocorre a volatilização de óxido de bismuto o que pode acarretar a formação de fase intermetálica com a platina.

Tabela 2- Ciclos de tratamento térmico

| Ciclo | Patamar (°C), 2h | Patamar (°C), 2h | Patamar (°C), 2h |
|-------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 500 | 600 | 700 |
| 2 | 600 | 700 | 800 |
| 3 | 700 | 800 | 850 |

3.3 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Mede a variação de massa da amostra em função da temperatura, a uma taxa constante de aquecimento, permitindo acompanhar o comportamento térmico das amostras por reações que envolvam variação de massa. Os resultados são apresentados pela curva termogravimétrica (TG), que pode auxiliar nas conclusões sobre a composição dos resíduos.

Fez-se o TG da resina a fim de acompanhar as reações de decomposição da matéria orgânica e formação dos óxidos cerâmicos. O equipamento utilizado foi o Netzsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2 (Unesp-Instituto de Química). O padrão utilizado, foi a alfa alumina (α -Al₂O₃), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm³/min (TECHNISHES HANDBUCH).

3.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os raios-X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos é dada pela relação:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (9)$$

É a lei fundamental da cristalografia de raio-X, conhecida como Lei de Bragg: n=número de ondas, d=distancia interplanar, λ =comprimento de onda do feixe monocromático e θ = ângulo de difração. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda (λ), o raio difratado emergirá apenas nos ângulos (θ), para os quais a relação acima é satisfeita. Nestas condições a intensidade difratada apresenta picos de máximo que são produzidos por um conjunto de planos separados por uma distância interplanar (MARADUDIN, MILLS, 1975).

A difratometria de raio-X foi utilizada para a identificação das fases formadas nos tratamentos térmicos dos pós e do filme. A formação de fase cristalina, em função da variação do metal (Bi), foi acompanhada mediante difratometria de raios-X. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação K α de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de varredura usada foi de 0,02 θ graus a cada 3 segundos.

3.3.3 - MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld para refinamento da estrutura cristalina resolve muitos dos problemas usuais em difração de raios X. Por exemplo, possibilita obter dimensões precisas de celas unitárias, posições atômicas, estequiometria, tamanho de cristalito, deformação e análise quantitativa de fases sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração, problemas comuns na análise quantitativa de fases (AQF). Os efeitos da orientação

preferencial, extinção e outras aberrações sistemáticas são “diluídas” sobre todo o padrão de difração, usado no método de Rietveld. A orientação pode ser minimizada com a preparação cuidadosa do pó no porta amostra para análise de raios X, pode também ser corrigida teoricamente através do método de March-Dollase (HILL, HOWARD, 1987). Recomenda-se uma perfeita homogeneização para que a amostragem do material na superfície seja representativa de toda a amostra. Para a determinação da estrutura do BNO os dados de DRX foram coletados no intervalo de 2θ entre 20° a 130° , com incremento de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 12 s. Utilizou-se tubo de cobre com radiações $k\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ e $k\alpha_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ (relação $k\alpha_1/k\alpha_2 = 0,005$), fenda de divergência igual a 2 mm e de recepção igual a 0,6 mm, 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram analisados utilizando o método de Rietveld para a caracterização estrutural.

3.3.4 - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO BNO

O programa EXPO (ALTOMARE et al, 1997) foi usado para a determinação da estrutura. Os resultados para o caso cubico não foram satisfatórios, com fatores de concordância ruins para o ajuste do perfil na extração da intensidade ($R_{wp} = 22,56$) e modelo estrutural ($R_b = 18,95$). Para o caso tetragonal o ajuste de perfil alcançou o valor de $R_{wp} = 4,935\%$. Setenta e seis reflexões independentes foram extraídas sendo que as 36 mais fortes e as 12 mais fracas foram usadas no método direto de solução de fase. No final do processo EXPO 7 picos foram encontrados e são apresentados na Tabela 3. O átomo de número 5 estava sem carga desde que sua distância do átomo de número 3 é apenas $1,0 \text{ \AA}$, muito próxima da distância inter-atômica e foi considerado um pico residual devido a um deslocamento inadequado do átomo e/ou um pico separado do ajuste do perfil. Outro ponto na Tabela 3 é que o átomo de bismuto (raio iônico = $1,17 \text{ \AA}$) está coordenado por 6 oxigênios na geometria octaédrica enquanto que o átomo de nióbio (raio iônico = $0,64 \text{ \AA}$) está na camada intermediária rodeado por 8 oxigênios, na qual o bismuto deveria estar. As trocas das posições do bismuto e do nióbio foram então consideradas para obter resultados mais apropriados. A menor densidade eletrônica para o novo sítio do bismuto ($1/2, 1/2, 0,2$) pode ser explicada considerando que o Bi esta compartilhando as posições dadas pelos picos 2 e 3 na Tabela 3. Isto está em acordo com os resultados de Blake (ILER, 1979) que indicaram que o Bi compartilha o mesmo sítio nas camadas Bi_2O_3 e BiNb_2O_6 na estrutura. Para os refinamentos de Rietveld considerou-se no modelo inicial da estrutura que o o Bi ocupando todos os sítios $4e$ ($1/2; 1/2; 0,2$) e o Nb ocupando todos os sítios $4e$ ($0; 0; 0,08$).

Tabela 3-Picos encontrados, programa EXPO

| <i>Série I</i> | Átomo | Peso | x | y | z | Occ.* | sítio |
|---|-------|------|-------|------|------|-------|-------|
| 1) | Bi | 1871 | 1,000 | ,000 | ,088 | ,125 | 4e |
| 2) | Nb | 1671 | ,500 | ,500 | ,202 | ,125 | 4e |
| 3) | O | 190 | ,500 | ,000 | ,081 | ,250 | 8g |
| 4) | O | 149 | ,500 | ,500 | ,040 | ,125 | 4e |
| 5) | O | 142 | 1,000 | ,000 | ,000 | ,063 | 2a |
| 6) | O | 138 | 1,000 | ,000 | ,152 | ,125 | 4e |
| 7) | O | 113 | ,500 | ,000 | ,250 | ,125 | 4d |
| * Multiplicidade do sítio dividida pela multiplicidade geral do sítio | | | | | | | |

Fonte: (ILER, 1979)

3.3.5 - REFINAMENTO DA ESTRUTURA

Para o refinamento das estruturas utilizou-se o programa DBWS – 9807a (YOUNG, LARSON, PAIVA-SANTOS, 1999) o qual é uma nova versão do DBWS-9411, descrito por Young (YOUNG, SAKTHIVEL, MOSS, PAIVA-SANTOS, 1995) O programa DMPLOT para refinamentos de Rietveld (MARCINIAK, 1997) foi usado para se acompanhar os refinamentos durante todos os processos.

Antes de se iniciarem os refinamentos propriamente ditos, a radiação de fundo foi ajustada para um polinômio com 6 parâmetros a serem refinados. Isto foi feito para que os perfis calculados fossem razoavelmente próximos dos observados. A função adotada para o ajuste dos perfis dos picos de difração (Φ) foi a pseudo-Voigt (pV), descrita como:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (10)$$

onde η pode ser refinado como uma função linear de 2θ , enquanto as variáveis refináveis são NA e NB, onde:

$$\eta = NA + NB*2\theta \quad (11)$$

Dois refinamentos foram realizados basicamente do mesmo modo, a única diferença está no tipo de função de assimetria utilizada. Em um dos refinamentos utilizou-se uma nova função de assimetria implementada no programa, cujo código foi fornecido por Riello e colaboradores (RIELLO, CANTON, FAGHERAZZI, 1995) (denominado RCFA) e o outro

refinamento foi realizado utilizando-se da função de assimetria de Rietveld usual (denominada RA) implementada no programa de série DBWS.

Foram refinados os parâmetros U, V e W para o ajuste da largura total a meia altura, a relação Lorentziana (η), assimetria, orientação preferencial (110), posições atômicas e os parâmetros de deslocamento dos átomos. Para estes refinamentos se obteve valores muito altos para os indicadores dos refinamentos (YOUNG, WILES, 1982). Valores altos para os indicadores de refinamentos indica que há alguma coisa errada com a suposta estrutura. Por isso, presumiu-se que o Nb deveria estar compartilhando seu sítio $2b$ com o bismuto e que o bismuto deveria estar compartilhando seu sítio $4e$ com o Nióbio.

Os fatores de ocupação destes sítios foram refinados e forçados a ter suas soma igual a 1,0. A melhora nos refinamentos foi bastante considerável. Os refinamentos foram então realizados considerando deslocamento anisotrópico do átomo, exceto para o Nióbio e um oxigênio do octaedro porque as somas dos eixos de seus elipsoides convergiam a valores negativos. Para o bismuto os deslocamentos anisotrópicos estavam contidos ao mesmo valor para o sítio $2b$ do Bi. Mais ciclos de refinamentos foram executados com 35 parâmetros, ao todo. Os refinamentos foram considerados completos quando todos os parâmetros estavam mudados em menos que 5% de seus respectivos desvios padrões. Os indicadores destes refinamentos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4-Indicadores do refinamento e parâmetros estruturais para cada refinamento. Os indicadores do refinamento são definidos por Young e Wiles(109). RA = Assimetria de Rietveld. RCF = Assimetria de Riello-Canton-Fagherazzi.

| Indicadores do Refinamento | | | | Grupo espacial | Fm3m | (#139) |
|---|-----------|-----------|-----------|------------------------------|------------|----------------------------------|
| Rp | RA: | 5.90 | RCF: 5.91 | Cela unitária | RA | RCF |
| Rwp | RA: | 7.97 | RCF: 7.98 | a (Å) | 5.4788(6) | 5.4796(7) |
| S | RA: | 1.84 | RCF: 1.84 | V (Å ³) | 146.46(5) | 146.62(1) |
| RB | RA: | 4.28 | RCF: 4.30 | ρ (g.cm ⁻³) | 8.39 | 8.41 |
| intervalo de 2 θ (graus) | | 20-130 | | | | |
| Número de pontos | | 5501 | | | | |
| # Parâmetros refinados | | 35 | | | | |
| # Reflexões ($\alpha_1+\alpha_2$) | | 288 | | | | |
| Parâmetros estruturais. Resultados com a assimetria de Riello, Canton e Fagherazzi. | | | | | | |
| | f | Biso | x | y | z | |
| Bi _f (4e) | 0.814(17) | | 1/2 | 1/2 | 0.20141(8) | Camada |
| O2 (4d) | 1.0 | 4.1(7) | 0. | 1/2 | 1/4 | de bismuto |
| Bi _{1-f} (2b) | 0.705(16) | | 1/2 | 1/2 | 0. | camada |
| Nb (4e) | 1.0 | 0.28(4) | 0. | 0. | 0.08810(6) | de |
| O1 (2a) | 1.0 | | 1/2 | 1/2 | 1/2 | BiNb ₂ O ₉ |
| O3 (4e) | 1.0 | | 0. | 0. | 0.148(1) | |
| O4 (8g) | 1.0 | | 0. | 1/2 | 0.0789(5) | |
| Deslocamento Anisotrópico | | B11 = B22 | | | B33 | |
| Bi _f (4e) | | 2.54(6) | | | 3.1(2) | |
| Bi _{1-f} (2b) | | 3.0 (1) | | | 0.8(2) | |
| O1 | | 1(1) | | | 1(1) | |
| O3 | | 8.6(1.8) | | | 8(2) | |
| O4 | | 0.8(4) | | | 5.2(2) | |

Fonte: (YOUNG, WILES, 1982)

3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR FEIXE DE EMISSÃO DE CAMPO (FIELD EMISSION GUN – FEG)

A operação do feixe de emissão de campo depende do princípio da físico chamado emissão de campo, no qual, em alto vácuo, elétrons são fisicamente emitidos por uma ponta curvada de tungstênio muito fina com um campo elétrico aplicado. A diferença de potencial de aceleração do feixe de elétrons é a diferença de potencial entre a ponta de tungstênio e o segundo ânodo. A diferença de potencial positiva de até 2000 V no primeiro ânodo controla a quantidade da emissão de elétrons. O microscópio utilizado para análise das partículas é da marca FEG-VP Zeiss Supra 35.

3.3.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

As técnicas de microscopia de varredura por força atômica têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido a possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar no nível atômico.

A microscopia de varredura por força (MVF), “scanning force microscopy” (SFM), é uma das técnicas mais recentes no estudo de materiais cerâmicos. A alta resolução da imagem obtida, a facilidade na preparação de amostras para análise e a disponibilidade de instrumentos comerciais de alta qualidade fazem desta técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de materiais.

O microscópio de força atômica, “atomic force microscopy” (AFM), é o primeiro da linha do SFM, abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia de superfícies dos materiais cerâmicos até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. Embora os materiais cerâmicos tenham uma grande importância tecnológica, muito ainda deve ser feito para o melhor conhecimento de sua morfologia e nanoestrutura.

As principais vantagens da MFA quando comparada a MEV, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em 3 dimensões, não há necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, permite a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, além do menor custo dos microscópios quando comparado aos microscópios eletrônicos.

Neste tipo de microscópios as imagens são geradas através de medidas das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e / ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, foi necessário desenvolver um sistema de detecção ultra-sensível. A solução prática encontrada para medir forças desta ordem foi colocar a agulha na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Desta forma, a deflexão no cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido à topografia da amostra. Com os dados da deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z, se constroi a imagem

por intermédio de software adequado. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, esta força deve ser controlada para que não ocorram danos ao sistema amostra-agulha (HERRMANN, P. S. P; 1997)

A rugosidade e o tamanho de grãos dos filmes de Bi_3NbO_7 foram avaliados em função dos parâmetros estudados, utilizando um microscópio de força atômica Digital Instruments, modelo Nanoscope IIIA. As imagens coletadas referem-se a área de $1 \mu\text{m}^2$ (Ufscar - Departamento de Química -LIEC - São Carlos).

3.3.8 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

É uma técnica que possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: (a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra; (b) facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios X (KESTENBACH, H; 1994). A parte mais importante do equipamento é chamada de coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra. Depois, a imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera fotográfica. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve atingir 10^{-5} mbar nas posições mais críticas (canhão e amostra). Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: (a) um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos chamados microscópios de alta voltagem; (b) sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; (c) bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa; difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela.

O poder de resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais. A preparação das amostras dos filmes para análise da secção transversal por MET (Philips CM-20) foi feita cortando-se dois pedaços menores do que 3 mm de largura por 2 cm de comprimento, as quais foram coladas pelas faces do filme através da resina epóxi (EPFL, Suíça-Lausanne). Durante o tratamento de cura da resina, deve ser aplicada uma pressão para assegurar um volume mínimo de resina entre os filmes. Deste sanduíche, foram cortados 3 ou 4 amostras com, aproximadamente, 200 μm de espessura. Cada amostra foi então afinada por polimento mecânico até atingir a espessura aproximada de

30 μm , quando então foi colada num suporte de cobre com furo de $2 \times 1 \text{ mm}^2$. Estas amostras foram afinadas por feixe iônico (Ion Beam Milling, Bal-Tec, Modelo RES 10) em ambos os lados com um ângulo de incidência de 10° e tensão/corrente nos canhões de 3,5 kV e 1,5 mA.

3.3.9 - ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

Uma das técnicas usadas para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais é o ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), também chamado de XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). O processo fotoelétrico é um processo de interação direta do fóton com o átomo. Este é referido como UPS quando luzes ultravioleta incidem na amostra, e XPS quando são usados raios-x, por esse motivo, em análise de materiais, a escala de energia do fóton que interessa corresponde a região de ultravioleta e do raios X. O XPS/ESCA só começou a ser usado a partir dos anos 50, apesar dos estudos sobre fotoemissão terem sido iniciados no início do século. Esta técnica só passou a ser utilizada com o aperfeiçoamento dos sistemas de bombeamento de UHV (ultra alto vácuo), sendo que pesquisadores dirigidos por Siegbahn, fizeram as primeiras medidas de energia de elétrons liberados por irradiação de raio-x. Este grupo mostrou, numa série de publicações, que o XPS podia ser usado para identificar não apenas elementos químicos, mas também, compostos químicos. Mais tarde, foi descoberto que os fotoelétrons de energia mais baixa emergiam das camadas mais superficiais dos materiais sólidos. Com essas descobertas, começaram a aparecer os sistemas comerciais de XPS no final dos anos 60 e início dos anos 70, com a função de medir as propriedades dos sólidos. Exemplos de medidas precisas de picos de fotoelétrons demonstraram a dificuldade para caracterizar filmes finos. Esta técnica pode ser empregada para análise de contaminação de filmes finos, medida de composição elementar de materiais isolantes, identificação do estado químico de elementos (como exemplo: metal ou óxido) e estimar quantitativamente camadas. (PARK, 1999)

3.3.10 - CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA

A fim de se estudar as propriedades elétricas dos filmes de BNO eletrodos circulares de ouro com área de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ foram depositados na superfície dos filmes através do uso de uma máscara com furos circulares com área de aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$. A constante dielétrica relativa ϵ_r , fator de dissipação foram medidos em função da frequência com a sobreposição de um campo elétrico dc ao campo elétrico de prova ac, fornecido pela ponte LCR. Este estudo visa entender os mecanismos de “ancoragem” dos domínios ferroelétricos

frente a um campo elétrico dc. Esta caracterização é importante do ponto de vista de aplicação, pois simula condições reais de aplicação de um dispositivo de tunabilidade, onde este pode ser aplicado em dispositivos eletrônicos destinados a sistemas de microondas ou filtros seletivos. Com o intuito de investigar o comportamento dos parâmetros dielétricos na região de altas frequências um sistema será composto de uma linha coaxial acoplada a um suporte de amostra controlado por pressão uniaxial que permite a caracterização dielétrica em um amplo intervalo de temperatura. A linha coaxial será formada pelo analisador de impedância e a ponte LCR de 1 MHz a 1 GHz (UFU- Universidade Federal de Uberlândia). Os resultados de dispersão dielétrica em microondas serão discutidos considerando um oscilador harmônico amortecido, sendo a vibração do contorno das regiões polares, de forma geral, o mecanismo responsável pelas anomalias dielétricas observadas (dispersão dielétrica e ressonância). O equipamento está interfaciado com um microcomputador e um programa responsável pela aquisição dos dados, sendo que a constante dielétrica é calculada através da seguinte expressão:

$$\epsilon = C \cdot d_f / \epsilon_0 \cdot A_e, \quad (12)$$

em que C é a capacitância, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo igual a $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, d_f é a espessura do filme e A_e é a área dos eletrodos. O programa fornece os resultados, em forma de tabela, da constante dielétrica em função da frequência os quais depois são desenhados com um programa de gráficos. A perda dielétrica ($\tan \delta$) em um material é expressa pela seguinte relação:

$$\tan \delta = \epsilon''(\omega) / \epsilon'(\omega), \quad (13)$$

em que $\epsilon''(\omega)$ é a parte imaginária e $\epsilon'(\omega)$ é a parte real da constante dielétrica.

A curva de capacitância - diferença de potencial foram medidas usando de um pequeno sinal AC de 10 mV e frequência de 1 MHz. O sinal AC foi medido na amostra enquanto varreu-se o sinal DC do bias positivo para o negativo.

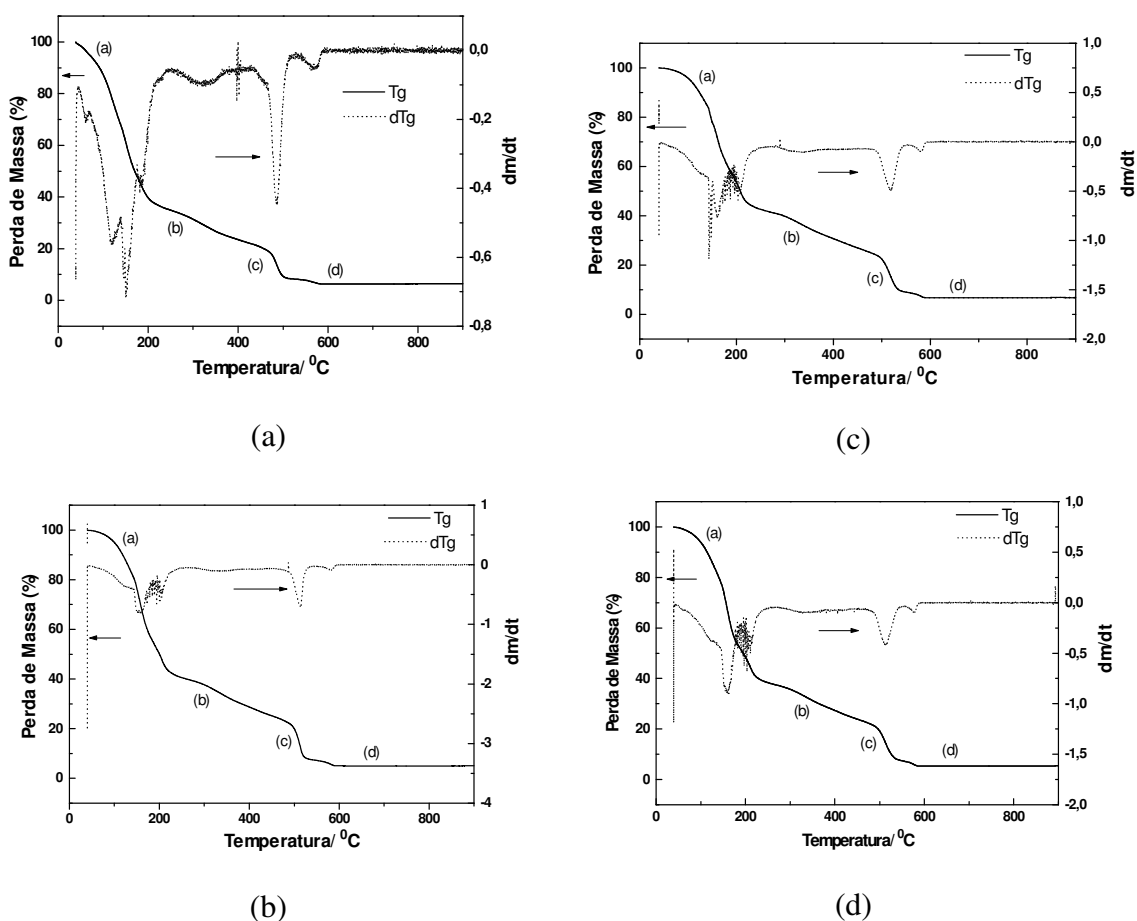
A obtenção da corrente de fuga do capacitor, I_f , foi feita a partir da curva I-V do material. O sistema que mede a densidade de corrente do filme fino é composto de um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas pontas de prova as quais são conectadas aos eletrodos de ouro e platina e um computador onde é registrada a curva de histerese (Unesp-Instituto de Química - Araraquara).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES TÉRMICAS TG E DTA

O comportamento térmico das resinas foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada nas curvas Termogravimétricas (TG) da Figura 8. As curvas TG indicam que a decomposição dos precursores ocorre em 3 etapas: a primeira até 230°C, pode ser atribuída à eliminação de solvente e água gerada pela reação de esterificação; a segunda é mais lenta e ocorre no intervalo de 230-500°C, refere a decomposição da cadeia do poliéster; a terceira, entre 500-580°C refere-se à decomposição das carboxilas ligadas aos metais com consequente formação de uma fase estável metal-oxigênio.

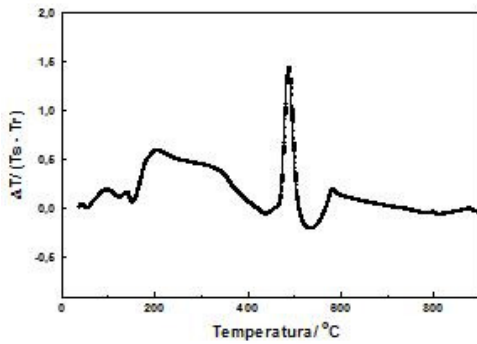
Figure 8-Vista superior (a), (b) frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método “Spin-Coating”



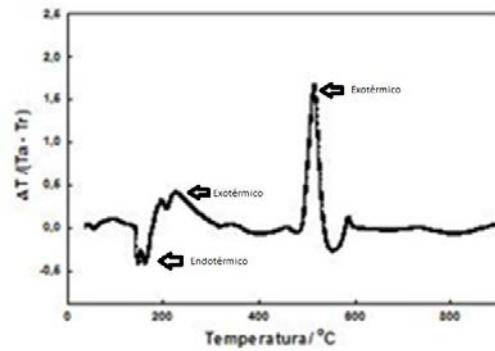
As curvas DTA, Figura 9, indicam que na decomposição destes precursores estão envolvidas etapas endotérmicas e exotérmicas. Os eventos de liberação de calor (exotérmico) são representados por bandas com a cavidade voltada para baixo, enquanto os eventos

endotérmicos com a cavidade voltada para cima). A primeira reação, no intervalo entre a temperatura ambiente e 230°C, que se refere à eliminação de solvente e água, tem-se um processo endotérmico. A segunda e terceira ambas exotérmicas estão representadas pelas bandas intensas entre 230 e 580°C, verificando um máximo de calor liberado referente à decomposição das carboxilas complexas com metal e a combustão da cadeia polimérica; Nesta etapa ocorre o início do processo de cristalização da fase Bi_3NbO_7 . A partir de 580°C é estabelecido um patamar até 800°C, ilustrando que não há mais qualquer tipo de reação ocorrendo.

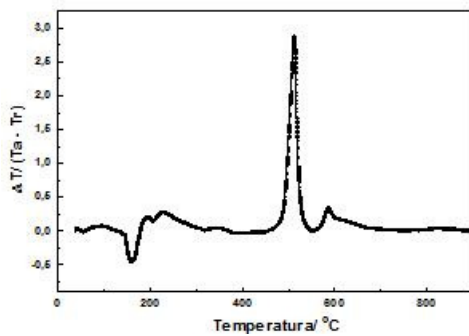
Figure 9-Curva de Análise Térmica Diferencial para resina de BNO função da temperatura a) sem excesso, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.



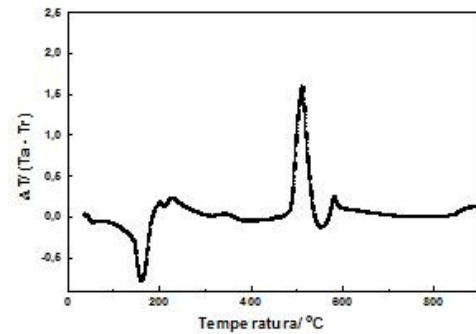
(a)



(c)



(b)



(d)

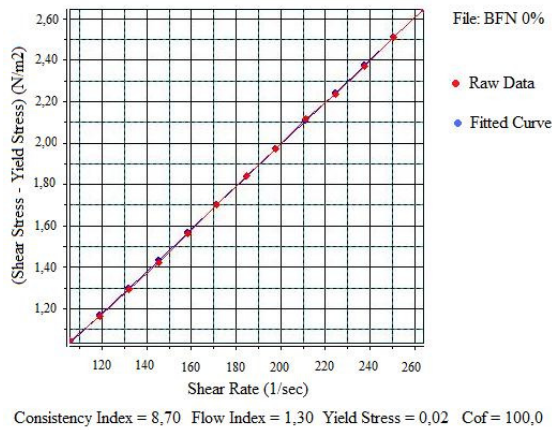
4.2 - VISCOSIDADE

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, e é uma medida da resistência interna ou fricção interna de uma substância ao fluxo quando submetido a uma tensão. Quanto maior essa resistência interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia, então maior será o seu coeficiente de viscosidade ou simplesmente η . Este parâmetro é crítico para deposição de filmes finos, pois irá influenciar na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. Vale a pena ressaltar que a viscosidade ideal para deposição de filmes livre de trincas, ilhas, heterogeneidades a partir de solução orgânica de citratos está entre 5 e 45 mPa.s (SIMÕES et al, 2005). Com espessuras elevadas é possível induzir trincas no filme durante tratamento térmico. Faz-se, então, necessário o controle deste parâmetro. Diz-se que uma solução tem comportamento reológico de forma Newtoniana quando a variação da taxa e tensão de cisalhamento for linear. As viscosidades das soluções de Bi_3NbO_7 sem excesso e com excesso de Bi foram determinadas pelo viscosímetro de Brookfield. O pH foi mantido entre 8-9 para evitar hidrólise do bismuto e conseqüentemente perda de estequiometria durante o tratamento térmico da resina precursora.

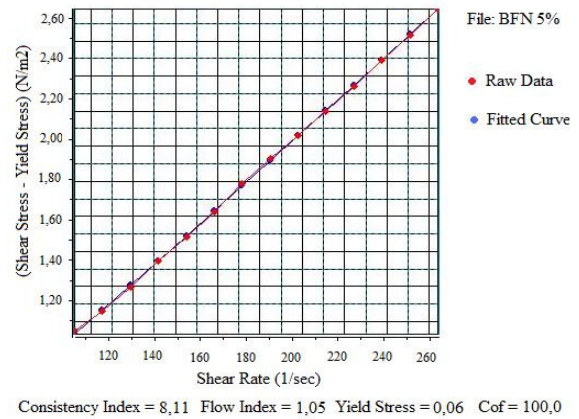
A leitura da viscosidade é feita entre um intervalo de rotação na qual a tensão de cisalhamento esteja entre 20% e 80%, então realiza-se medidas dentro desta faixa. A partir dos dados coletados constrói-se um gráfico tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, e a viscosidade pode então ser obtida pelo coeficiente angular da curva.

As viscosidades de todas as soluções poliméricas foram ajustadas, sendo sua magnitude próximo de 8,0 mPa.s. O ajuste foi realizado gotejando-se água destilada para redução da viscosidade. Quando a viscosidade estava abaixo de 8,0 mPa.s. aquece-se a solução visando a padronização da mesma. Os gráficos e os valores ajustados da viscosidade estão na Figura 1 e Tabela 5, respectivamente.

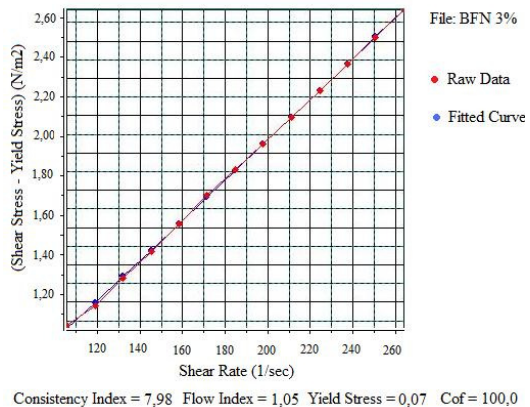
Figure 10-Gráficos Tensão de Cisalhamento X Taxa de Cisalhamento para soluções de BNO contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto



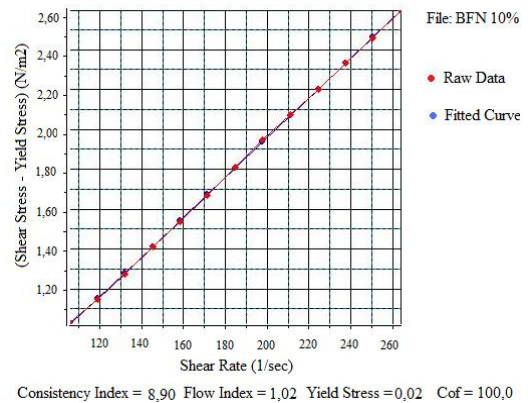
(a)



(c)



(b)



(d)

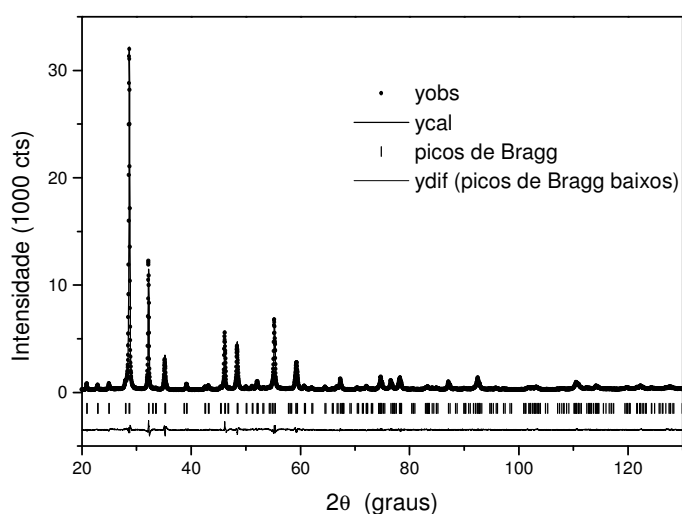
Tabela 5-Viscosidade das resinas BNO com variação de Bi, medidas a 25°C.

| Solução | pH | η (mP.s) |
|---------|-----|---------------|
| BNO | 8-9 | 8,7 |
| BNO 3% | 8-9 | 7,98 |
| BNO 5% | 8-9 | 8,11 |
| BNO 10% | 8-9 | 8,90 |

4.3 -DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO BNO

A etapa seguinte do trabalho consistiu na determinação da estrutura do BNO. O gráfico do refinamento realizado é apresentado na Figura 11. A linha próxima ao eixo das abscissas mostra a diferença entre o perfil calculado e o observado. Observa-se que esta linha é aproximadamente uma reta, com pequenas distorções, demonstrando a boa qualidade do refinamento realizado.

Figure 11-Gráfico de Rietveld obtido para o BNO usando a função de assimetria Riello-Canto-Fagherazzi.



Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

Os indicadores do refinamento, parâmetros de cela unitária e outras informações relevantes a respeito do refinamento por Rietveld com assimetria RA e RCF são apresentados na Tabela 4. Nenhuma diferença significativa foi observada para os resultados com ambas as funções de assimetria. Os parâmetros de ocupação, posição e deslocamento dos átomos obtidos com a assimetria RCF estão na Tabela 4. As distâncias interatômicas e os ângulos estão apresentados na Tabela 6. Os fatores de deslocamentos para os átomos O2 e O3 são bastante altos e indicam uma desordem vibracional para estes átomos. Os átomos O2 formam um plano equatorial do octaedro a 1,98 Å ao redor do átomo de Bi e estão a 2,82 Å dos átomos de Nb. Eles tem mais espaço para se deslocar na direção *c*. Os átomos O3 estão conectados entre as camadas de Bi₂O₃ e estão muito longe (3,1 Å) do Bi na camada Bi₂O₃. Isto pode explicar o alto valor do fator de deslocamento encontrado para este átomo. Devido ao grau de mobilidade destes ânions é muito provável, se um campo elétrico for aplicado, que eles poderiam facilmente se mover para alinhar os dipolos elétricos ao campo elétrico. Entretanto, pode ser observado na Tabela 8 que a maioria das distâncias são bastante

similares, exceto para a distância entre o O3 e o cátion B presente no centro do octaedro. A desordem do cátion Bi é um outro ponto interessante. O equilíbrio de cargas é mantido por um desvio padrão. O sítio 2b está compartilhado por 70% de Nb⁵⁺ e 30% de Bi³⁺ enquanto que o sítio 4e está compartilhado por 82% de Bi³⁺ e 18% de Nb⁵⁺.

Tabela 6 - Distâncias interatômicas relevantes (Å) e ângulos (°) para o Bi₃NbO₇

| BNO | |
|----------|----------|
| N = Nb | |
| B-O1 | 2.247(2) |
| B-O4 | 1.980(1) |
| B-O3 | 1.52(3) |
| Bi-O3 | 3.10(1) |
| Bi-O2 | 2.324(1) |
| O1-Nb-O4 | 83.2(3) |
| O3-Nb-O4 | 96.7(3) |
| O4-Nb-O4 | 166.4(6) |

Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

As valências de ligações para todos os cátions da estrutura do BNO são apresentadas na Tabela 7. Pode-se observar que a valência de ligação para o sítio A do BNO (2,61) é maior que o valor nominal (2,3). Isto provavelmente indica que a força de ligação entre os cátion Bi e o oxigênio é forte. Estas mesmas características de força de ligação foram observadas para o sítio B. Neste caso, a valência de ligação para o oxigênio e o nióbio no poliedro coordenado é menor que seu valor nominal. Isto sugere uma força de ligação fraca entre o oxigênio e o nióbio e que os cátions de Nb estão se movimentando no sítio B.

Tabela 7 - Valências de ligações para a estruturas cristalina do BNO.

| | BNO* N = Nb | |
|--------------|-------------|---------|
| | exp | nominal |
| Bi (sítioA) | 2.65 | 2.27 |
| Nb (sítio B) | 4.86 | 5 |

Fonte: (GONÇALVES, 2013)

4.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os DRX dos filmes ilustrados nas Figuras 12 a 14 indicam que o aumento da temperatura de tratamento térmico conduz a formação de novos picos evidenciando a formação de fase com estrutura tetragonal. Esta fase é decorrente da transformação da estrutura cúbica (tipo II) para formação da fase tetragonal (tipo III) com grupo espacial Fm3m

A presença da fase tipo III é maior para amostras tratadas no ciclo 3, provavelmente porque no ciclo 3 envolve maior temperatura de cristalização levando a uma fase tetragonal que exibe ordenamento estrutural incomensurado. Este resultado leva a conclusão que a transição de fase do Bi_3NbO_7 é um tipo de transição ordem-desordem ou comensurável-incomensurável. A partir destes resultados prevê-se que esta fase é termodinamicamente estável e que sua formação é acompanhada por cinética lenta. Para o filme tratado nestas condições ocorreu a formação da fase secundária $\text{Bi}_5\text{NbO}_{15}$ em $2\theta = 24^\circ$, provavelmente devido a perda de bismuto por volatilização ou devido a difusão do bismuto para o eletrodo de platina.

Para tratamentos em temperaturas acima de 700°C e menores que 850°C , é possível a formação da fase tetragonal, favorecida especialmente para tratamentos de maior duração. Não se evidencia um incremento nos picos das principais fases tetragonais com variação de 10% de excesso de bismuto em relação a 5%, assim como não notamos uma presença significativa dessas fases com percentagens abaixo de 5%. Observa-se que a cristalização da fase BNO5 inicia-se no ciclo 1 e apresenta pico de máxima difração no plano (111).

Figure 12-Difratogramas de raios X dos filmes finos de BNO calcinados a 500-700°C contendo a) sem excesso , b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.

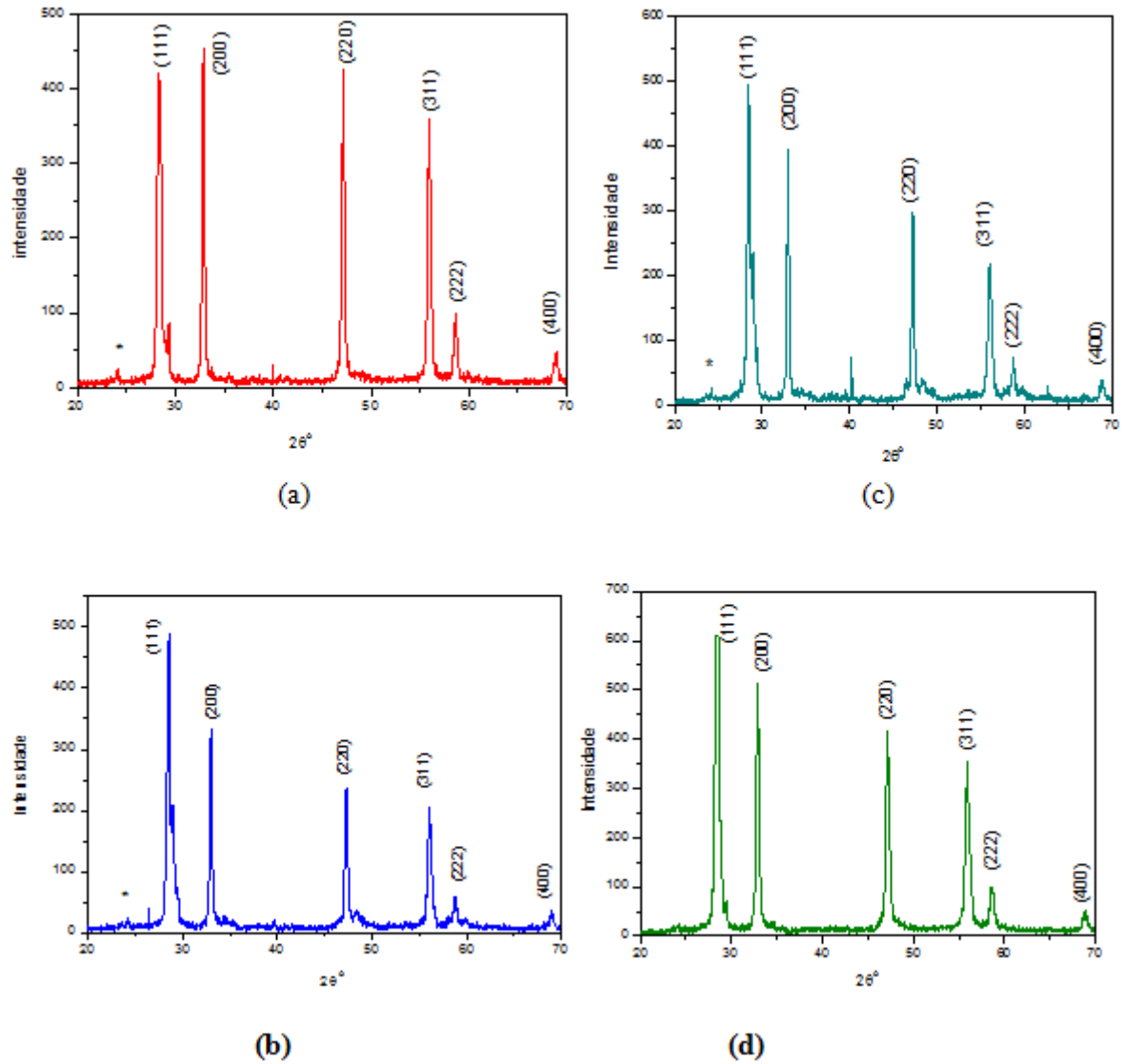
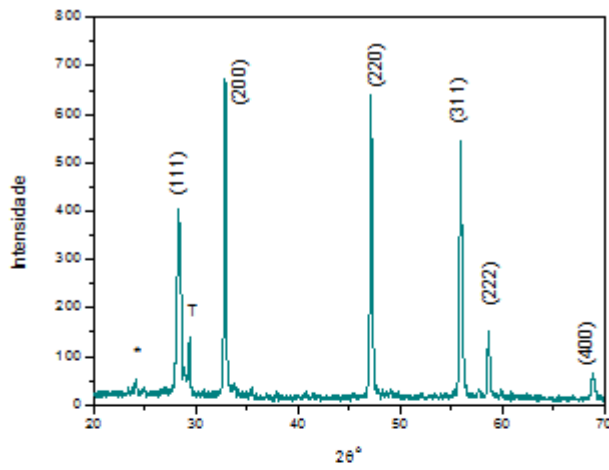
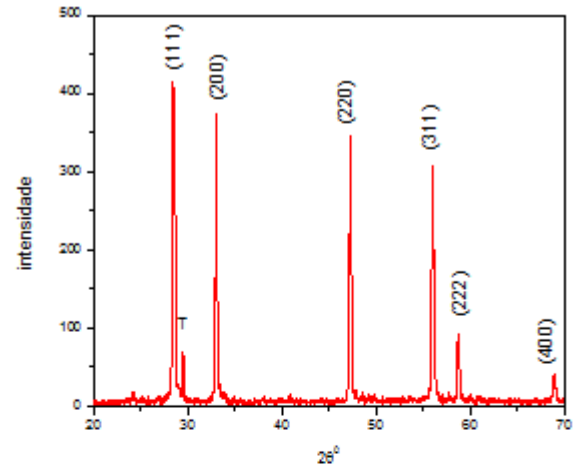


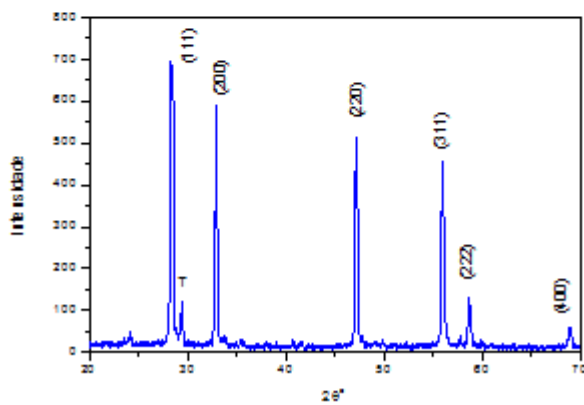
Figure 13-Difratogramas de raios X dos filmes finos de BNO calcinados a 600-800°C contendo a) sem excesso , b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.



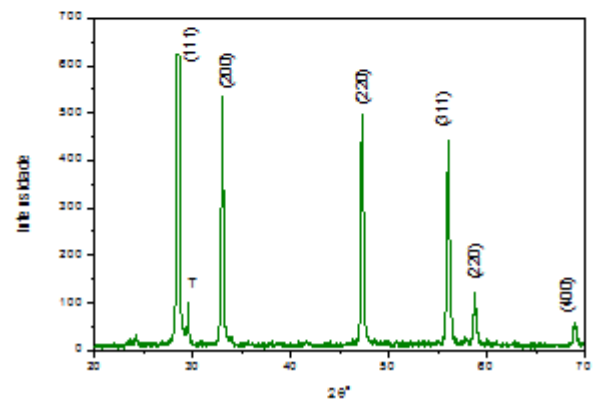
(a)



(c)

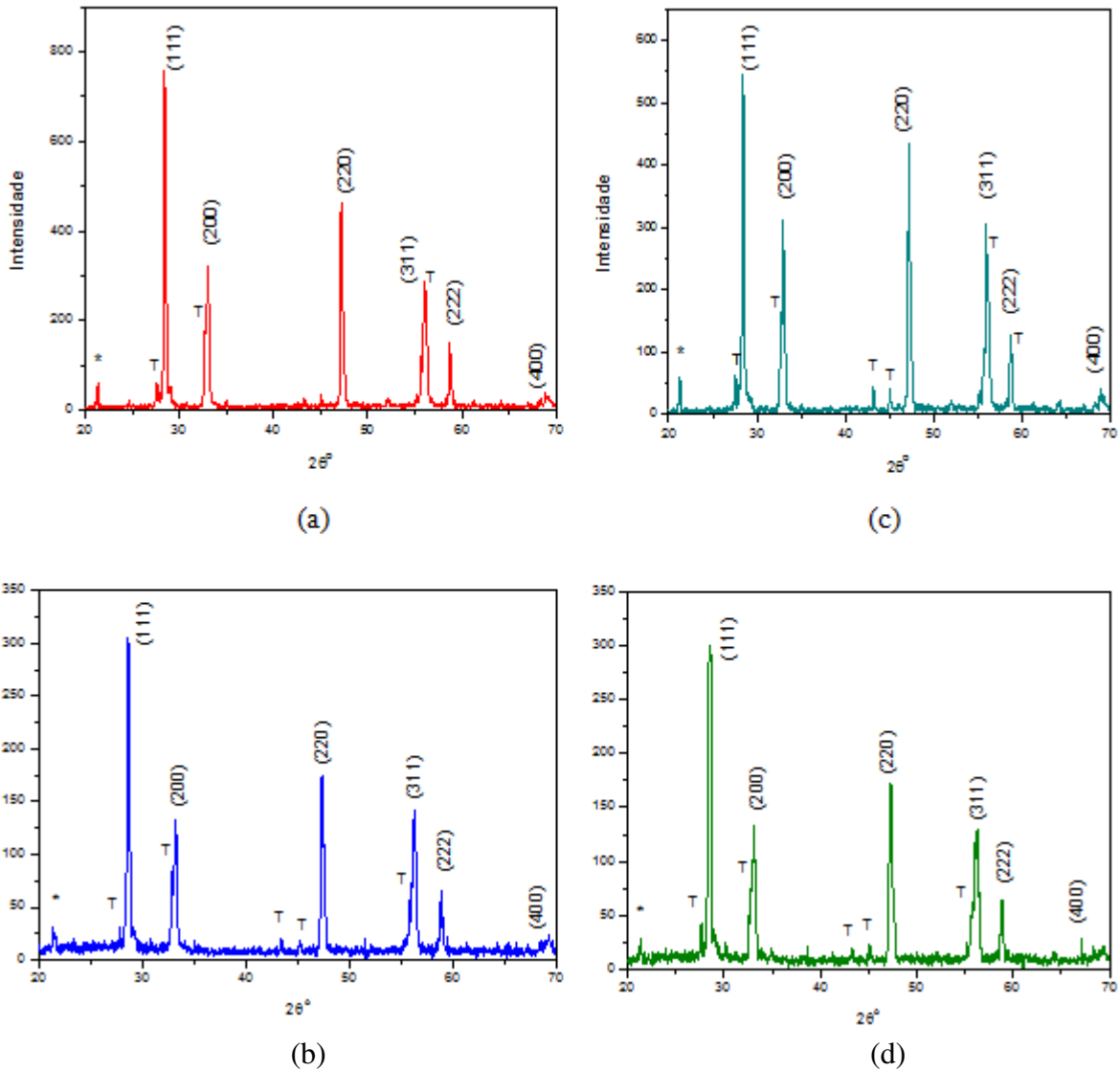


(b)



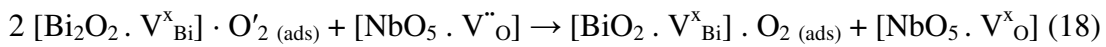
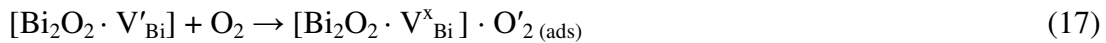
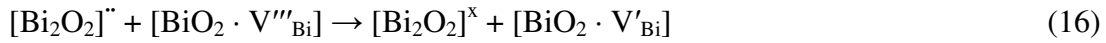
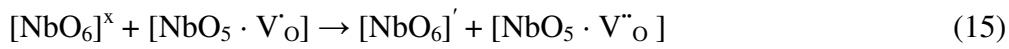
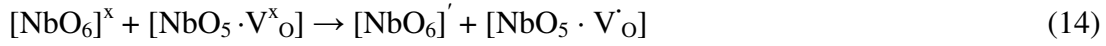
(d)

Figure 14-Difratogramas de raios X dos filmes finos de BNO calcinados a 600-800°C contendo a) sem excesso , b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto



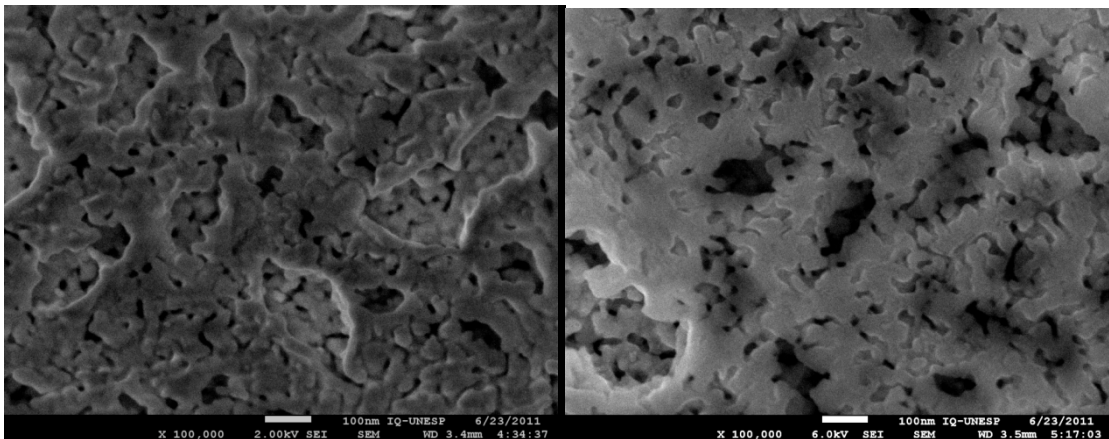
A influência do excesso de bismuto na forma e tamanho dos grãos pode ser avaliada (Figura 15). BNO sem excesso de bismuto possui uma microestrutura porosa com pequenos grãos comparadas as amostras com excesso de bismuto. O filme com 3 e 10% de excesso de bismuto (BNO3 e BNO10) conduzem a um aumento do nível de porosidade o que pode afetar as propriedades dielétricas do capacitor cerâmico. O filme com 5% em excesso de bismuto (BNO5) apresenta uma microestrutura mais uniforme como podemos analisar na Figura 15c. O filme com 5% de excesso de bismuto apresenta maior densidade em virtude da inibição das vacâncias de oxigênio formadas durante o processo de sinterização. Estas vacâncias associam-

se com cargas negativas do oxigênio ficando aprisionadas na interface filme-substrato e impede o movimento dos domínios do filme. A carga negativa do oxigênio pode ser originada pela transferência de carga entre a vacância de metal e de oxigênio, de acordo com as equações



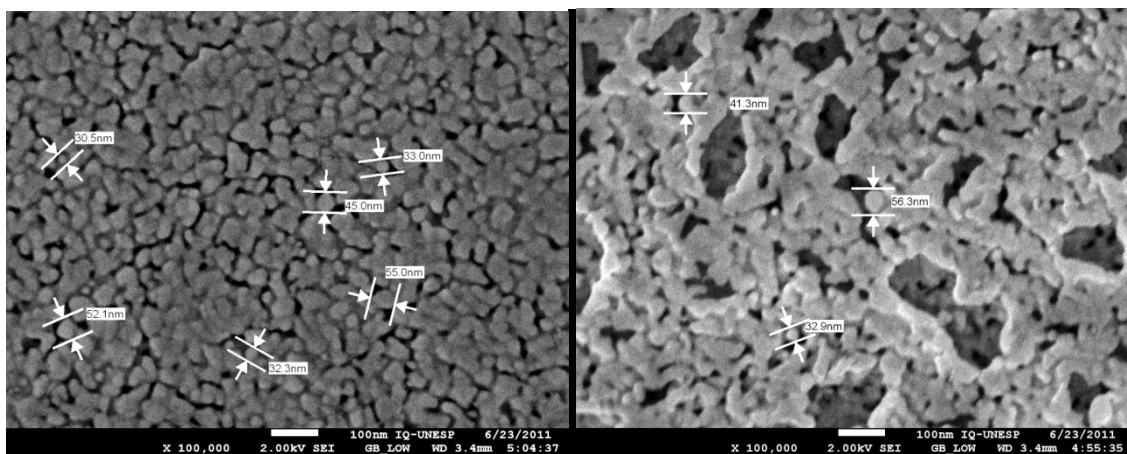
gerando espécies como $[\text{BiO}_2 \cdot \text{V}^x_{\text{Bi}}] \cdot \text{O}_2(\text{ads}) + [\text{NbO}_5 \cdot \text{V}^x_{\text{O}}]$ que diminuem a condutividade e aumenta a densidade do filme.

Figure 15-Micrografia obtida pelo FEG-SEM do filme BNO 5% tratado com o ciclo 3 contendo a) se, excesso, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.



(a)

(b)



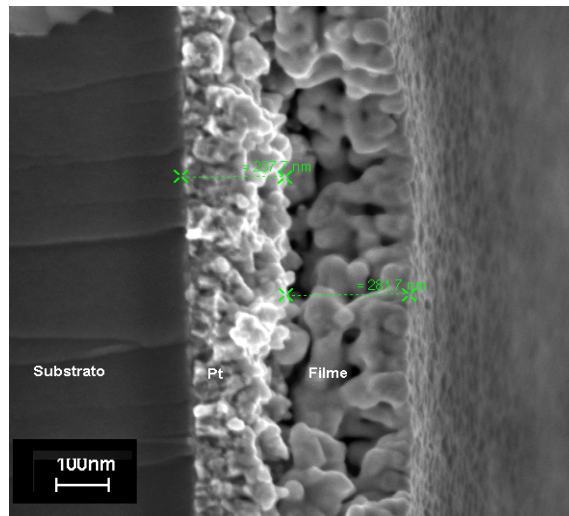
(c)

(d)

Fonte: (GONÇALVES, 2013)

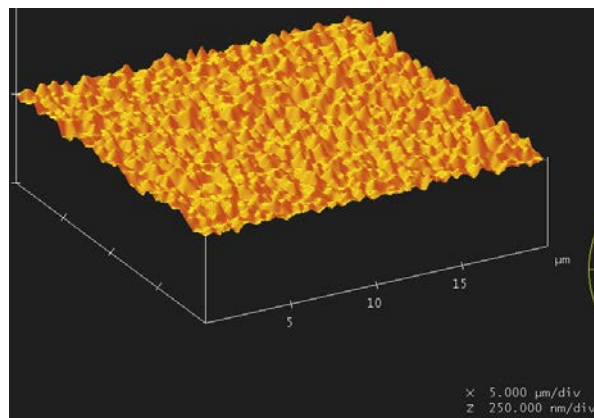
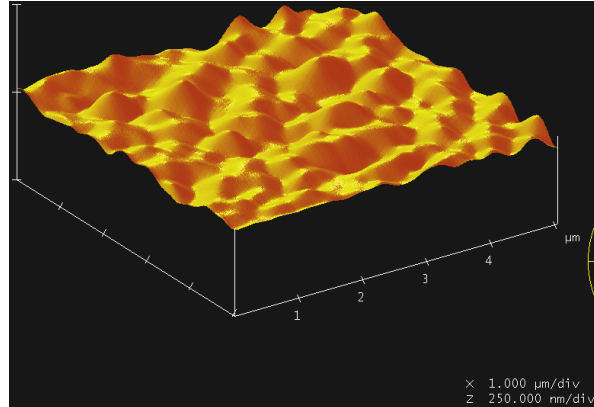
A micrografia obtida por (FEG) da seção transversal do filme de BNO05 permite estimar uma espessura em torno de 230 nm conforme demonstrado na Figura 16. Foram feitas medidas em três regiões distintas e calculado a média de espessura.

Figure 16-Micrografia obtida pelo MEV da seção transversal do filme. Observa-se que a espessura obtida é de aproximadamente 231nm



A Figura 17 ilustra as topografias dos filmes de BNO₅ tratados termicamente no ciclo 3 em diferentes amplitudes. Observa-se uma superfície homogênea que pode ser explicado em função do tratamento térmico em atmosfera estática conduzir a uma elevada taxa de nucleação favorecendo crescimento de grão na ordem de 65nm. Analisando a Figura 17 verifica-se homogeneidade na magnitude do tamanho de grão e na rugosidade superficial, pois em atmosfera estática o crescimento do grão na direção do eixo *c* é favorecido, tornando-se um grão arredondado. Desta forma, devido a baixa rugosidade e porosidade espera-se que as propriedades dielétricas sejam satisfatórias uma vez que estas dependem fortemente da magnitude do tamanho médio de grão e da qualidade da interface filme-substrato.

Figure 17-Micrografia de força atômica dos filmes finos de BNO5 (10 camadas) depositados no substrato de Platina e tratados no ciclo 3 em dois aumentos distintos.



4.5 RESULTADOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Como exposto na seção anterior, os filmes de BNO5 apresentam uma microestrutura com grãos grandes e alongados na direção perpendicular ao substrato. Este comportamento estaria indicando cristalização no eixo c. Para verificar se o filme apresenta orientação preferencial, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados são apresentados na Figura18. Pelos resultados obtidos por MET observa-se regiões claras (manchas brancas) intermediadas por uma superfície escura (região escura). Por difração de elétrons, observou-se que os filmes são compostos por regiões de nanocristais e regiões com cristais maiores (manchas brancas). É importante ressaltar que pelo cálculo das distâncias interatômicas obtidas para os filmes de BNO5 a partir da difração de elétrons verifica-se que as distâncias são muito coincidentes que as obtidas da ficha cristalográfica Fm3m, portanto os

filmes apresentam apenas a fase BNO. Não é possível afirmar, pelos resultados obtidos de difração de elétrons (Figuras 18) que há orientação preferencial dos grãos maiores. O padrão de difração de elétrons obtidos no microscópio eletrônico de transmissão dos filmes de Bi_3NbO_7 tratados no ciclo 3 é ilustrado na Figura 18. Observa-se policristalinidade dos grãos no plano do filme. Os grãos possuem forma regular e o tamanho estimado de 50 nm como observado por MFA. Poros com tamanho menor que 10 nm estão presentes dentro dos grãos e ao longo do contorno de grão. A área seletiva de eletro difração mostra os três planos de maior intensidade (220), (200) e (111).

Para o cálculo das distâncias utilizou-se a seguinte equação:

$$r d = \lambda L \quad (19)$$

onde: λL para os microscópios utilizados é $2,01 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$, d é a distância interatômica, r é o raio do círculo obtido.

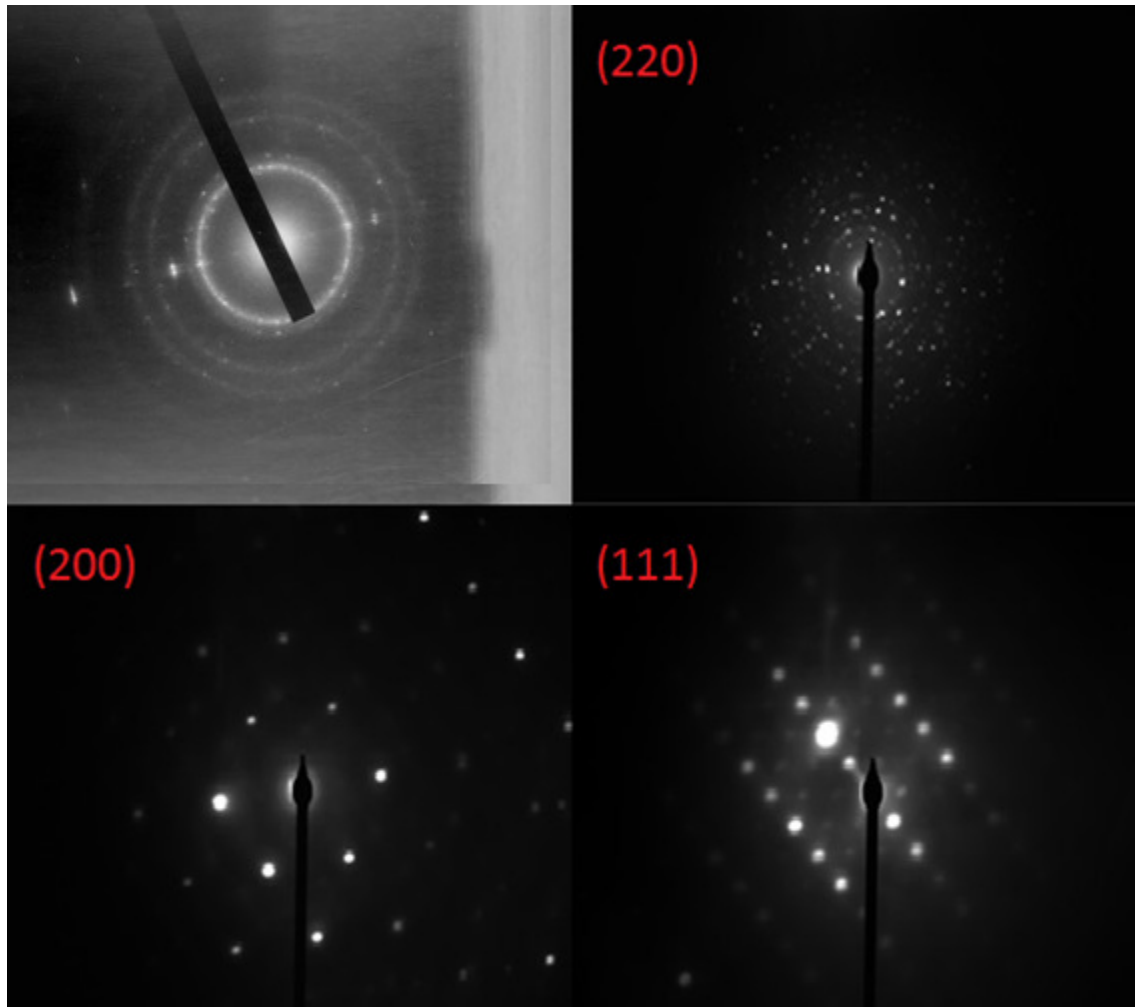
Tabela 8-Resultados de distância interatômica obtidos da difração de elétrons.

| Amostra (temperatura de tratamento térmico) | Distâncias Interatômicas (Å) obtidas por difração de elétrons | | | | |
|--|--|-------|-------|-------|-------|
| BNO (CICLO 3) | 1,316 | 2,122 | 2,464 | 3,819 | 4,493 |

Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

De acordo com estes resultados, cada átomo metálico pode ser circundado por sete átomos de oxigênio deixando uma posição vazia. Desta forma, existem duas distâncias diferentes metal-oxigênio no intervalo de 2.18(2) a 2.61(2) Å. Devido ao átomo de bismuto possuir uma par de elétrons no orbital $6s^2$ ele acomoda-se no poliedro de coordenação e o átomo de Nb menor (raio do $\text{Nb}^{5+} = 0,64 \text{ Å}$) num sítio octaédrico. Portanto, o modelo de difração de elétrons mostra uma estrutura com desordem a longa distância interatômica em ambas redes catiônicas e aniônicas. Desta forma, alguns íons oxigênio podem ser removidos (perda de oxigênio), criando vacâncias e conduzindo a uma rede não estequiométrica. Tal hipótese leva a um arranjo tridimensional da rede com octaedros de oxigênio ao redor de átomos de nióbio e íons bismuto aceitando uma variedade de poliedros de oxigênio devido ao efeito estereoquímico. Tal arranjo pode ocorrer em todas direções levando a mudanças de composição e ordem no cristal. A tendência de sítios vazios neste composto resulta na formação de microdomínios e varias super-reflexões.

Figure 18-Microscopia eletrônica de transmissão obtida para filmes de BNO5 tratadas no ciclo 3.



Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

4.6 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

O estado de valência do bismuto e do nióbio na superfície do filme BNO_5 depositado no substrato de platina e tratado termicamente no ciclo 3 foi determinado por espectroscopia fotoelétrica de raio-X (XPS). Para fins de calibragem empregou-se o orbital do O 1s para varredura da amostra. Usualmente, assume-se que o mecanismo de condução eletrônica do BNO está relacionado à transferência de elétrons do Nb^{5+} para Nb^{6+} quando as vacâncias de oxigênio estão presentes na rede, agindo como uma ponte entre Nb^{5+} para Nb^{6+} . A fim de verificar a ligação química nos filmes de BNO, análises de XPS foram realizadas. O espectro dos filmes de BNO_5 é mostrado nas Figuras 19 a 21. Os componentes em dupletos do 3/2 e

1/2 spin-órbita da foto emissão do Bi 4f estão localizados em 160,1 e 166 eV, respectivamente. Os dubletes 3/2 e 1/2 spin-órbita da foto emissão do Bi 4f foram identificados como Bi^{3+} . Os dados de XPS dos filmes de BNO5 tratados termicamente no ciclo 3 mostram-se monofásicos com bismuto no estado de valência Bi^{3+} , sendo consistentes com os resultados de DRX mostrados anteriormente. Não há evidências de Nb^{5+} para Nb^{6+} no sistema. O estado de oxidação do nióbio é puramente 5+, o que é uma vantagem para produção de filmes de BNO com baixa corrente de fuga. A presença de íons Nb^{6+} sugere a redução de vacâncias de oxigênio em nossos filmes, as quais podem influenciar significativamente as propriedades dielétricas dos filmes em elevadas frequências. Estes resultados apresentados para o filme tratado termicamente no ciclo 3 indica que o poder de penetração de poucos nanômetros do XPS é suficiente para excluir a possível diferença entre a superfície e o interior do filme.

Figure 19-Espectro XPS da região Bi4f dos filmes de BNO5 tratados no ciclo 3.

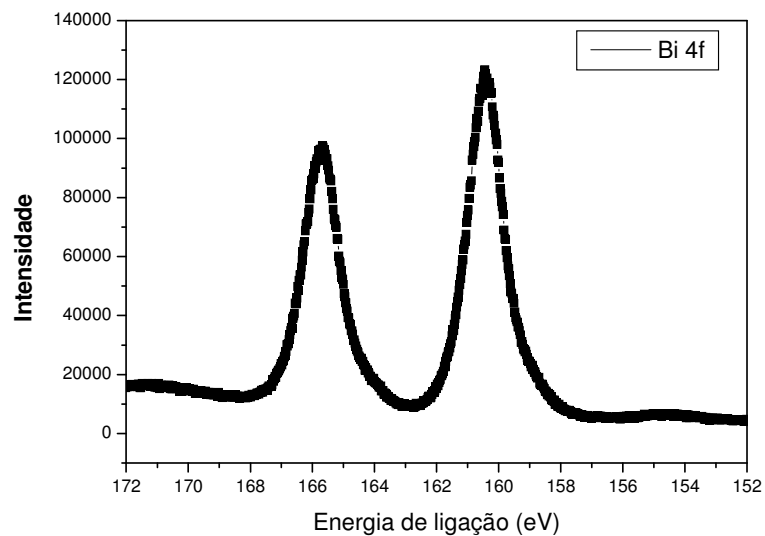


Figure 20-Espectro XPS da região Nb3d dos filmes finos de BNO5 tratado

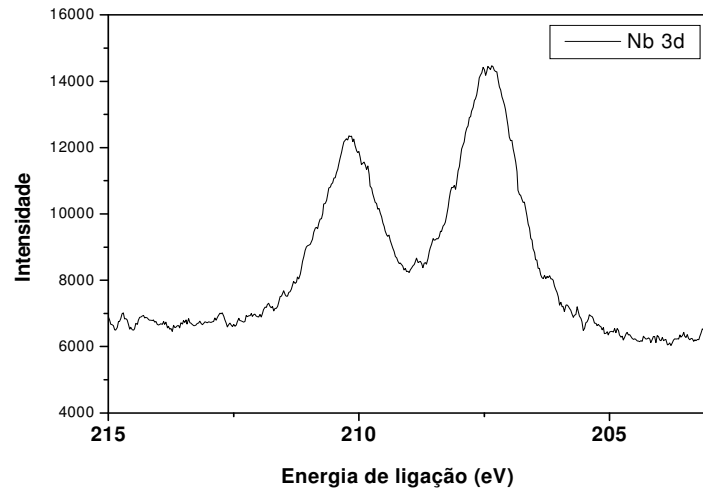
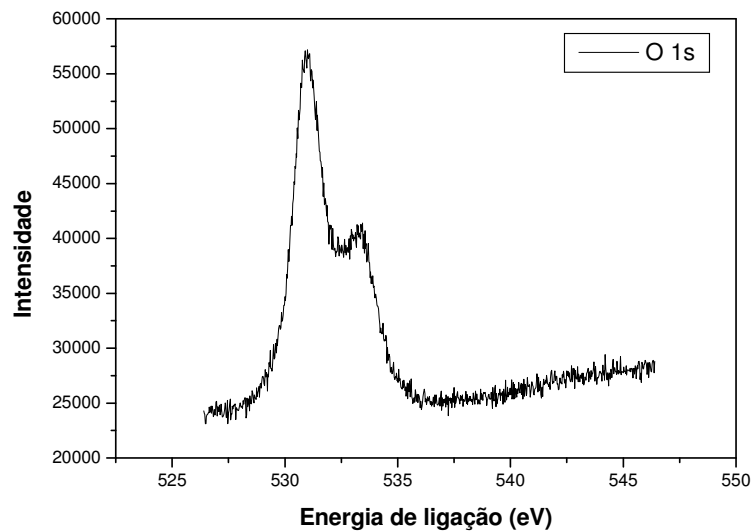


Figure 21-Espectro XPS dos filmes finos de BNO5 tratados no ciclo 3.

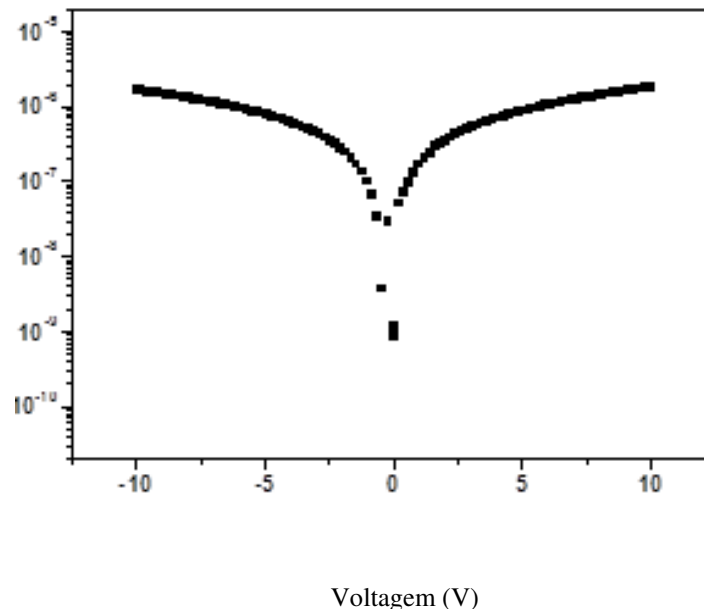


4.7 RESULTADOS DAS MEDIDAS ELÉTRICAS

A curva tensão-corrente foi mensurada para filmes BNO5 para poder investigar os mecanismos da densidade da corrente de fuga. A figura 22 nos mostra a curva J-V do filme. Podemos notar que o valor mínimo da densidade de corrente se encontra próximo do zero volt, tal simetria evidencia que a camada interfacial entre o eletrodo e o filme não causa significativa influencia no campo elétrico incorporado. As propriedades elétricas para baixos campos são geralmente de natureza ôhmica o que significa que a densidade de corrente J é

função linear da voltagem V . Para altos campos estes filmes exibem comportamento não linear o qual pode ser expresso pela lei de potência empírica $J = KV^\alpha$. Usualmente, as características elétricas para campos elevados não podem ser descritas por um simples processo de condução; geralmente num intervalo de voltagem pode manifestar comportamento elétricos distintos. A densidade de corrente a 1,0 V é da ordem de 10^{-7} A/cm² sendo razoável para dispositivos que operam em altas frequências. Pode ser visualizada duas regiões distintas. A densidade de corrente aumenta linearmente com o campo elétrico na região de baixo campo sugerindo uma condução ôhmica. Para campos elevados a densidade aumenta exponencialmente o que implica que pelo menos uma parte da condutividade resulta do mecanismo de emissão do tipo Schottky ou Poole- Frenkel. A densidade da corrente de fuga característica é conhecida por estar relacionada com vários fatores incluindo impurezas nos filmes, microestruturas e espessura de filme. A baixa densidade de corrente sugere que vacâncias móveis de Bi e O localizadas na interface filme-substrato são inibidas o que contribue para armazenamento de cargas no capacitor. As características da interface filme-eletrodo e a morfologia da superfície dos filmes de BNO5 são os principais fatores que determinam a densidade de corrente dos capacitores.

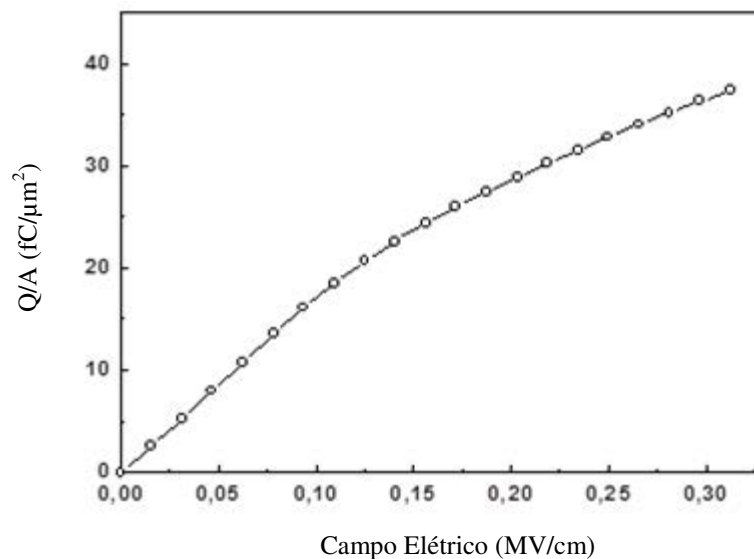
Figure 22-Curva J-V para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina e tratados conforme ciclo 3.



A densidade de armazenamento de cargas do filme foi estimada a partir das curvas $C-V$ usando a relação $Q_c = \epsilon_0 \epsilon_r E$, onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_r é a permissividade relativa e E é o campo aplicado (Figura 23). Um capacitor para aplicação DRAM exige uma

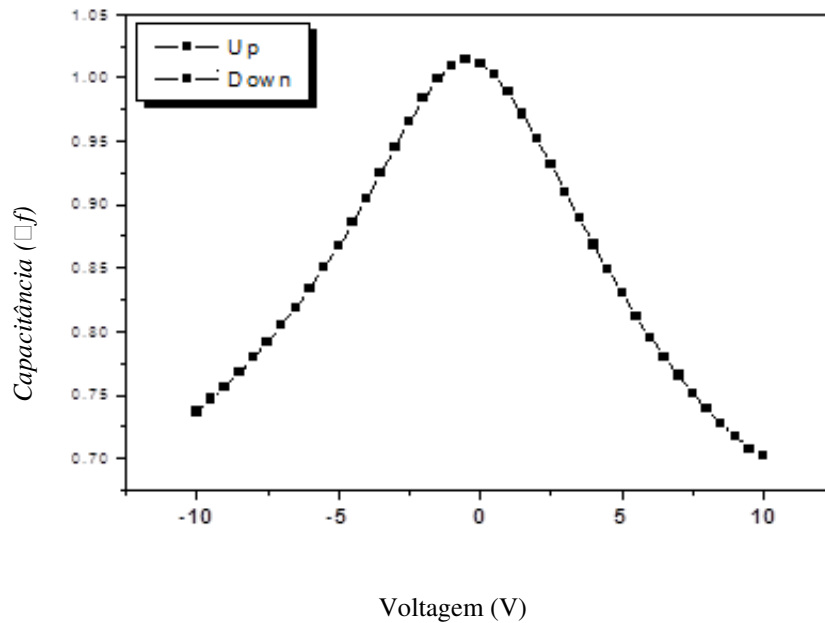
densidade de corrente de $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma densidade de armazenamento de carga de $35\text{ fC}/\mu\text{m}^2$. Para uma voltagem aplicada de 10V o campo elétrico é de $0,028\text{ MV}/\text{cm}$, respectivamente. Esses resultados mostram que a composição é apropriada para o desenvolvimento de memórias DRAMS com 256 Mb . Quanto maior esta constante, maior a quantidade de elétrons que podem ser arquivados na memória. Este parâmetro mede quanto o material permite o deslocamento da carga elétrica pela sua superfície para outras camadas internas dos componentes.

Figure 23 - Densidade de carga armazenada para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina tratados conforme ciclo 3.



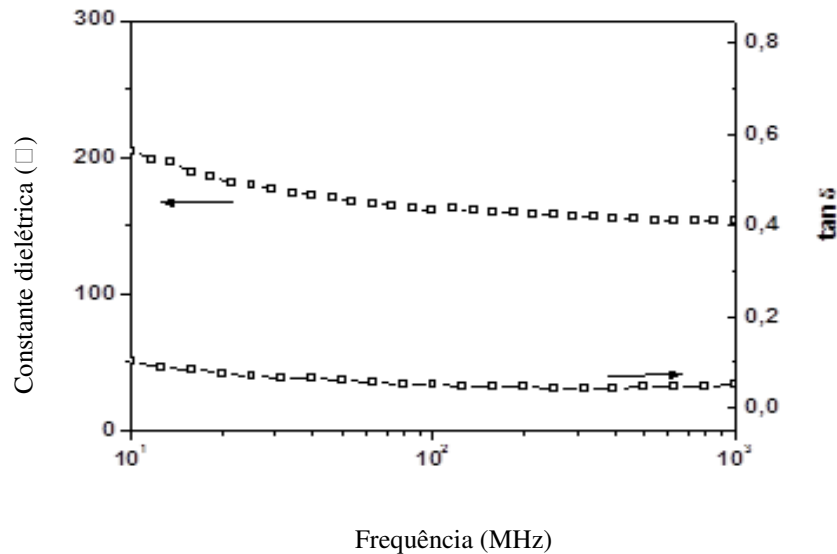
A figura 24 ilustra as curvas de C-V para os filmes BNO5 a 1 MHz e com tensão de varredura de $+10$ até -10V . A dependência entre a voltagem e a capacitância é linear confirmando as propriedades dielétricas do filme. A curva é simétrica próxima à voltagem zero indicando que o filme contém poucas cargas espaciais acumuladas na interface filme substrato. A permissividade dielétrica calculada pela curva C-V está em torno de 200 em acordo com a obtida pela curva de permissividade em função da frequência. Embora campos positivos e negativos fossem aplicados ao filme, não há evidência de histerese.

Figure 24-Curva de capacitância por voltagem para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina e tratados no ciclo 3.



A figura 25 ilustra a variação da constante dielétrica em função da frequência para esse filme. Conforme observado a constante dielétrica apresenta um pequeno decréscimo no range de frequência 10^1 até 10^2 MHz e após isso uma tendência a ficar constante, tal fato pode indicar certa quantidade de defeitos na interface filme-substrato. A dispersão da constante dielétrica e a variação da relaxação em $\tan \delta$ indicam que a polarização interfacial do tipo Maxwell Wagner e aquela causada pela barreira do eletrodo são influentes neste filme. A curva de perda dielétrica tem comportamento similar à curva de constante dielétrica, possivelmente pelo fato da capacidade de polarização ser proporcional ao tempo que esses dipolos levam para se realinharem para esse tipo de filme. Observou-se que a deposição de filmes de niobato de bismuto em platina não leva a uma constante dielétrica muito elevada, pois o filme mantém características policristalinas. Desta forma, o valor de constante dielétrica e perda dielétrica obtidos são consistentes com os dados microestruturais e cristalográficos apresentados pelos filmes depositados em eletrodos de platina.

Figure 25-Constante dielétrica em função da frequência para filmes finos BNO5 depositados em substrato de platina e tratados no ciclo 3.

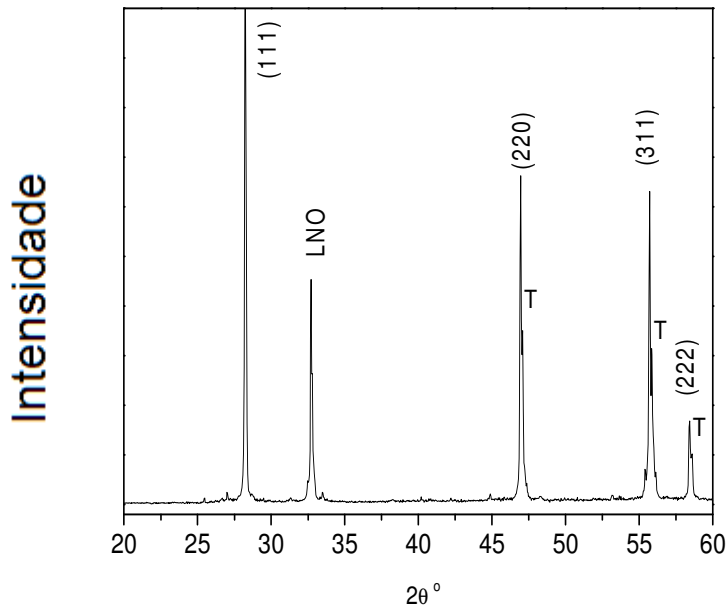


4.8 - INFLUÊNCIA DO ELETRODO INFERIOR

A Figura 26 ilustra os difratogramas de raios X obtidos para os filmes de BNO tratados termicamente em forno convencional no ciclo 3 em substrato de alumina recoberto com LaNiO_3 . Observam-se somente picos relacionados à fase BNO sugerindo que o eletrodo óxido inibe a formação de fases secundárias. A presença de forte orientação preferencial no plano (111) é verificada e pode ser atribuída a baixa quantidade de defeitos gerados na primeira camada do filme e a menor diferença de parâmetro de rede entre o eletrodo e o filme que possuem estrutura tetragonal. Desta forma, as demais camadas são depositadas sobre uma superfície maior organizada gerando então um filme texturizado. Portanto, se o objetivo é obter um filme orientado de niobato de bismuto utilizando método químico deve-se observar se o filme é orientado desde o início, para que se possa depositar as camadas seguintes mantendo alto grau de orientação, além de utilizar materiais com parâmetro de rede semelhantes ao do niobato de bismuto. Esta menor diferença de parâmetro de rede, ao longo da direção do eletrodo e do niobato de bismuto reduz tensões residuais durante resfriamento do filme causando menor desordem cristalográfica. Desta forma, a fabricação de filmes de niobato de bismuto, orientados na direção do eixo c que permita obter propriedades elétricas superiores as obtidas para os filmes policristalinos por métodos químicos de deposição exige que alguns parâmetros sejam controlados. Entre estes se destacam a diferença de parâmetro de rede entre o filme e o substrato e também o coeficiente de expansão térmica que devem ser os

menores possíveis em relação ao filme visando satisfazer as mínimas condições para obtenção de estruturas altamente orientadas.

Figure 26-Difratograma de raios X dos filmes finos de BNO depositados em substrato de LaNiO_3 calcinados no ciclo 3

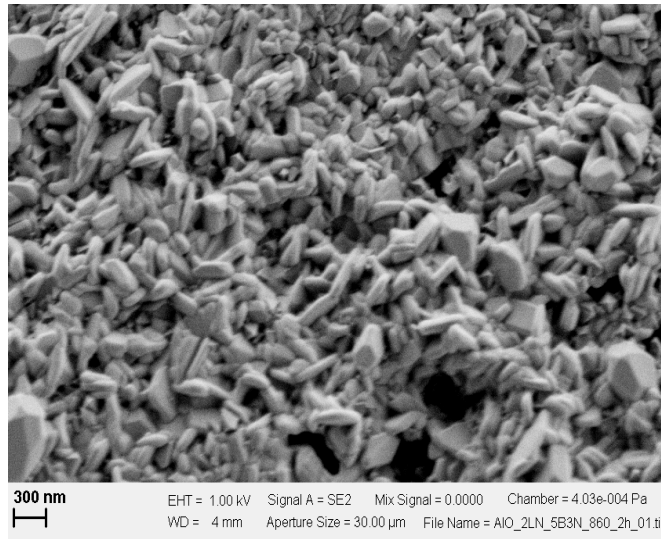


Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

As Figuras 27 e 28 ilustram as micrografias dos filmes finos de BNO depositados em eletrodo de LaNiO_3 . Observa-se pelas micrografias de FEG-SEM e MFA, que a morfologia dos filmes é dependente do material utilizado como eletrodo inferior. O filme depositado sobre LaNiO_3 apresenta grãos alongados na forma de placas. A rugosidade superficial é bem maior, nos filmes depositados em LaNiO_3 , pois o crescimento em placas aumenta a distância da base ao topo do filme elevando portanto a rugosidade. Observa-se que os grãos estão uniformemente distribuídos, indicando excelente cristalização dos filmes na temperatura em estudo. Estes resultados indicam que a interface filme-substrato mantidas temperatura de tratamento térmico viscosidade e velocidade de rotação constantes alteram a mobilidade iônica dentro da célula unitária causando um aumento no tamanho de grão e uma diminuição da porosidade. Os grãos estão homogeneamente distribuídos com tamanho médio de grão variando de 80 a 179 nm, o que é comparado com os resultados obtidos por MFA no modo contato. Nesta imagem observa-se morfologia livre de trincas e de baixa porosidade. Outro parâmetro importante a ser controlado é a rugosidade uma vez que as propriedades dielétricas

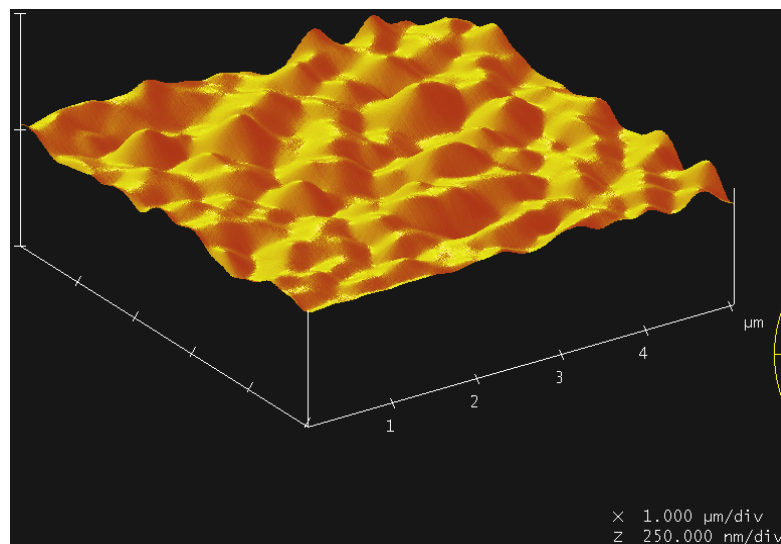
dependem não somente de uma morfologia bem definida, mas também das interações que ocorrem na interface filme-substrato.

Figure 27-FEG-SEM do filme fino de BNO5 depositados em substrato de LaNiO3 calcinados entre 700 e 850°C em diferentes tempos.



Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

Figure 28-Micrografia de força atômica do filme fino de BNO5 depositados em substrato de LaNiO3 calcinados entre 700 e 850°C em diferentes tempos.

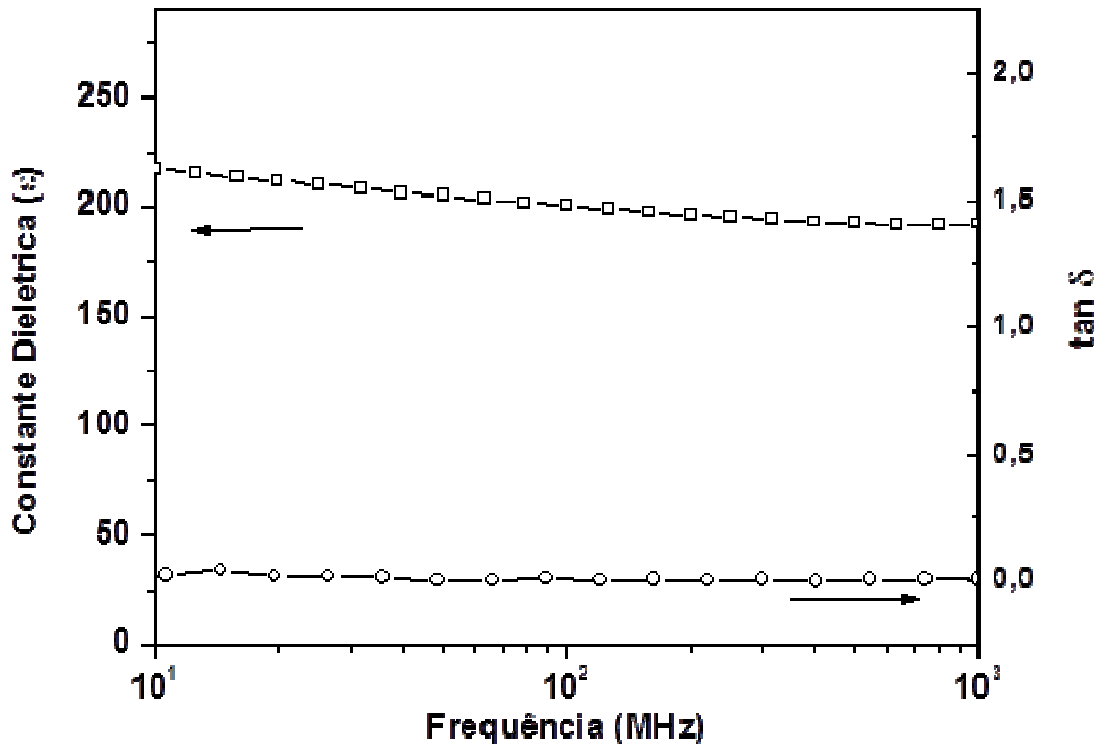


Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

A variação da constante dielétrica e do fator de dissipação em função da frequência e da concentração de lantânio foi avaliada para os filmes tratados termicamente no ciclo 3 (Figura 29). Os filmes apresentaram boas propriedades dielétricas, uma constante dielétrica em torno de 200, com perda de $(\tan \delta) = 0,012$ a 1 MHz. Como pode ser observado, a constante

dielétrica mostra pouca dispersão com a frequência indicando que nossos filmes possuem baixa quantidade de defeitos na interface filme-substrato. A baixa dispersão da constante dielétrica e a ausência de qualquer pico de relaxação em $\tan \delta$ indicam que a polarização interfacial do tipo Maxwell Wagner e aquela causada pela barreira do eletrodo são desprezadas nestes filmes. Desta forma, o valor de constante e perda dielétrica são consistentes com os dados microestruturais e cristalográficos. O eletrodo óxido mantidos temperatura de tratamento térmico constante leva a um consumo das vacâncias de oxigênio presentes na interface e aumentando a constante dielétrica do filme. Além da elevada constante dielétrica, o filme também deve possuir baixa perda dielétrica e pequena corrente e fuga sem deteriorar o campo de ruptura dielétrico. A periodicidade a longo alcance deve-se a presença de um número diminuto de defeitos na fase cristalina causando um aprisionamento das bandas intermediárias localizadas dentro do “band gap”. Assim, o niobato de bismuto é composto de uma rede de Nb–O com ligações químicas entre o nióbio e oxigênio de caráter covalente e entre o bismuto e o oxigênio com caráter iônico. Isto sugere que a carga do bismuto deve ser compensada negativamente pelos oxigênios não ligados. Além dos oxigênios não ligados, outros defeitos podem estar presentes na estrutura devido aos estados localizados que surgem da quebra das ligações de nióbio associadas com as vacâncias e oxigênio no filme. Com aumento da temperatura, vacâncias de oxigênio tendem a se ionizar influenciando na condução elétrica por intermédio dos portadores na banda de condução, reduzindo, portanto a perda dielétrica.

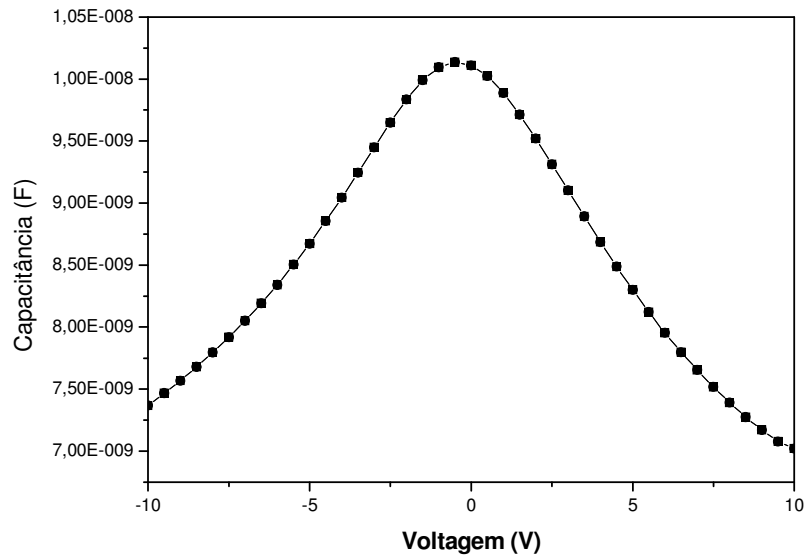
Figure 29-Constante dielétrica em função da frequência para filmes finos BNO5 depositados em substrato de LaNiO₃ e tratados no ciclo 3.



Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

A Figura 30 ilustra as curvas de C-V obtidas para os filmes de BNO tratados termicamente no ciclo 3 e depositados em substrato de LaNiO₃. A constante dielétrica calculada a partir da curva de C-V é de aproximadamente 220, que concorda com os dados da curva de constante dielétrica em função da frequência. Embora as curvas foram medidas com aumento e redução da voltagem aplicada, observa-se dentro do regime estudado que as curvas não apresentam histerese. Pelo fato da curva ser simétrica ao redor da voltagem nula pode-se dizer que estes filmes apresentam poucos íons móveis e cargas acumuladas na interface filme-substrato. A forma da curva C-V indica também que os filmes depositados tem uma natureza paraelétrica. De acordo com as imagens de microscopia de força atômica a presença de “clusters” nanométricos distribuídos homogeneamente pela superfície do filme conduz a uma elevada constante dielétrica.

Figure 30-Curva C-V para filmes finos BNO5 depositados em substrato de LaNiO₃ e tratados no ciclo 3.

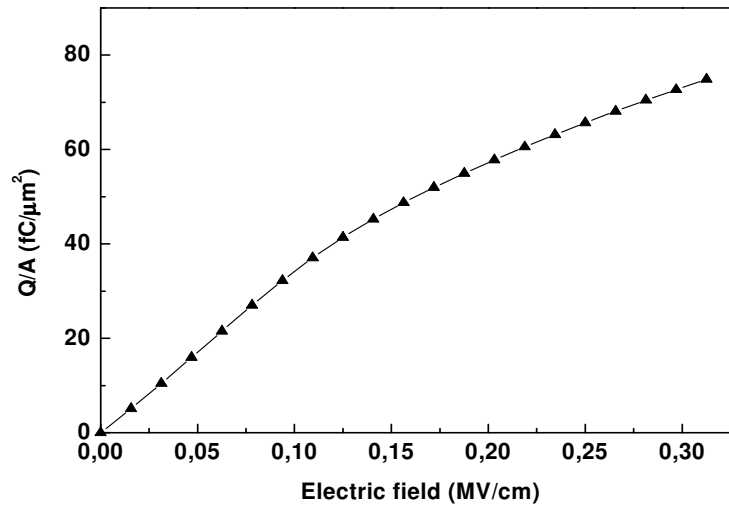


Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013))

A densidade de armazenamento de cargas do filme depositado em LaNiO₃ foi estimada a partir das curvas C-V usando a relação $Q_c = \epsilon_0 \epsilon_r E$, onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_r é a permissividade relativa e E é o campo aplicado (Figura 31). Conforme ilustrado anteriormente, um capacitor na fase paraelétrica para aplicação DRAM exige uma densidade de corrente de $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e uma densidade de armazenamento de carga de $75\text{fC}/\mu\text{m}^2$. Para uma voltagem aplicada de 10V o campo elétrico é de 0,028 MV/cm, respectivamente. Esses resultados mostram que a composição é apropriada para o desenvolvimento de memórias DRAMS com 512 Mb. Quanto maior esta constante, maior a quantidade de elétrons que podem ser arquivados na memória. Este parâmetro mede quanto o material permite o deslocamento da carga elétrica pela sua superfície para outras camadas internas dos componentes. Comparados aos filmes depositados em platina, a periodicidade a longo alcance introduzida pelo eletrodo condutor inibe a formação de vacâncias de bismuto e oxigênio, localizadas na interface filme-substrato. Os íons (O_2 e O^{\cdot}) localizados no contorno de grão e na interface filme/eletrodo podem promover um desvio na estequiometria do material. Estes íons associados com outros defeitos ($\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ e V_0^{\bullet}) ou até mesmo defeitos de dipolos complexos, tais como vacâncias de oxigênio associadas com vacâncias de bismuto ($\text{V}_{\text{Bi}}^{\bullet\bullet\bullet} - \text{V}_0^{\bullet\bullet}$) localizados próximo ao contorno de grão, podem promover algum efeito nas curvas de histerese. Desta forma, o eletrodo óxido atinge um menor potencial termodinamico de equilibrio de cargas inibindo a formação de vacâncias de oxigênio geradas durante tratamento

térmico e impedindo sua migração para a interface filme-eletrodo. A elevada capacidade de armazenamento e a baixa voltagem de operação permitem dizer que estes filmes são apropriados para memórias DRAM, embora novos eletrodos óxidos devam ser testados e novas técnicas de crescimento desta fase investigadas.

Figure 31-Densidade de carga armazenada para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de LaNiO_3 tratados conforme ciclo 3.



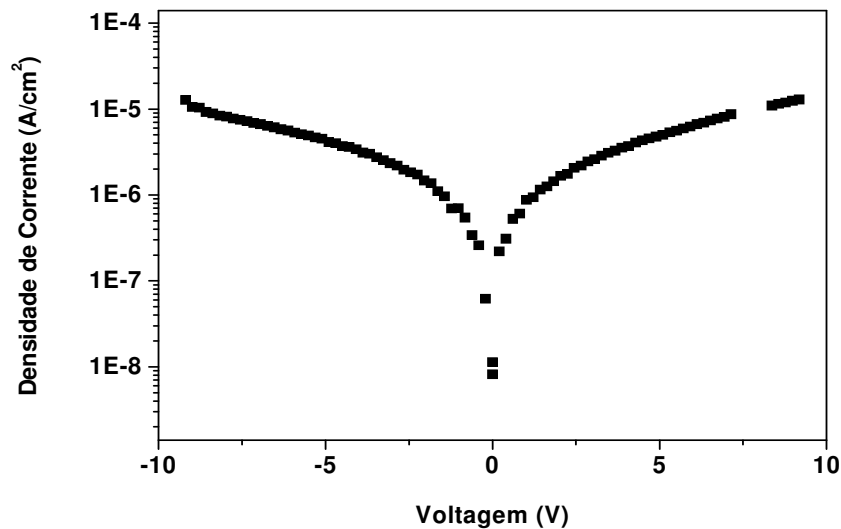
Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

As propriedades isolantes dos filmes são bem dependentes do eletrodo inferior utilizado para determinação das propriedades elétricas. Como ilustrado na Figura 32, a densidade de corrente é bastante reduzida para os filmes depositados em LaNiO_3 tratados no ciclo 3 devido a diferenças no tamanho e morfologia dos grãos, densidade e estrutura cristalina. As propriedades elétricas dos filmes para baixos campos são geralmente de natureza ôhmica, o que significa que a densidade de corrente é função linear da voltagem. Para altos campos estes filmes exibem comportamento não linear o qual pode ser expresso pela lei de potência empírica $J = KV^\alpha$. A densidade de corrente a 1,0 V diminui para os filmes depositados em eletrodo de LaNiO_3 , indicando que este eletrodo leva a uma maior permissividade dielétrica. Com o aumento do campo elétrico as vacâncias de oxigênio interagem fortemente com os domínios, influenciando no processo de condução. Supõe-se que as vacâncias móveis de Bi e O localizadas próximo do contorno de grão contribuem para um aumento na densidade de corrente. De forma geral, as características da interface filme-eletrodo e a morfologia da superfície dos filmes de BNO são os principais fatores que determinam a densidade de corrente dos capacitores. Mediu-se a densidade de corrente logarítmica ($\log J$) em função da voltagem (V). Duas regiões distintas podem ser visualizadas: a primeira em que a densidade de corrente aumenta com o campo elétrico externo na região de baixas voltagens, sugerindo

uma condução ôhmica. Este comportamento ôhmico ocorre em filmes isolantes, indicando que o filme é quase neutro, ou seja, a corrente gerada no filme excede a corrente devido ao mecanismo de condução devido as cargas livres injetadas a partir do eletrodo. Esta corrente deve-se ao mecanismo de condução para baixo campo elétrico, pois a excitação térmica dos elétrons aprisionados a partir de um sítio para outro domina o transporte nos filmes. Para altos campos, a densidade de corrente aumenta exponencialmente, o que implica que uma parte da condutividade resulta dos mecanismos de condução tipo Schottky ou Poole-Frenkel.

A densidade de corrente a 1,0 V é igual a 10^{-8} A/cm². A baixa densidade de corrente observada nestes filmes pode ser um efeito da forma alongada dos grãos o que implica que a corrente possa fluir agindo como barreira de potencial. Observa-se uma curva simétrica para ambas polaridades indicando que as propriedades do “bulk” controlam o sistema, uma vez que se utilizou eletrodos superiores e inferiores de materiais diferentes e também condições de processamento distintas. -

Figure 32-Curva J-V para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de LaNiO3 e tratados conforme ciclo 3.



Fonte: (GONÇALVES L. F; 2013)

5. CONCLUSÃO

- Obteve-se filmes finos de Bi_3NbO_7 com uma boa homogeneidade e uma distribuição uniforme dos grãos pelo Método dos Precursores Poliméricos.
- A transformação da fase comensurável cúbica para uma fase incomensurável tetragonal foi observada em temperaturas elevadas de tratamento térmico, acima de 700°C .
- A percentagem ideal experimentada de excesso de Bismuto é em torno de 5%, levando a um filme denso e homogêneo.
- Independente do eletrodo empregado, filmes homogêneos da fase dielétrica foram obtidos.
- Filmes de Bi_3NbO_7 depositados em substrato metálico levou a uma morfologia de grãos esféricos com menor permissividade dielétrica e maior perda dielétrica comparado ao eletrodo óxido;
- O eletrodo óxido inibe formação de vacâncias de oxigênio conduzindo a uma morfologia com grãos na forma de placas típica de materiais a base de bismuto.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 - Obter filmes epitaxiais com baixas perdas dielétricas pelo controle de alguns parâmetros de processamento: tratamento térmico, quantidade de orgânicos na solução precursora, campo elétrico contínuo durante a cristalização da fase.
- 2 - Preparar alvos de Bi_3NbO_7 a partir do método dos precursores poliméricos depositando os filmes por “rf sputtering” com alto controle da estequiometria e da atmosfera de deposição.
- 3 - Determinar o coeficiente de ressonância e antirressonância para os filmes que apresentarem as melhores características como alta cristalinidade, elevada permissividade dielétrica e capacidade de armazenamento de carga.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAMS, I., KOZANECKA-SZMIGIEL A., KROK F., WROBEL W., CHAM S. C. M., AND DYGAS J. R., *Solid State Ionics* **177**, 1761 (2006).
- ALTOMARE, A., BURLA, M.C., CAMALLI, M., CARROZZINI, B., CASCARANO, G., GIACOVAZZO, C., GUAGLIARDI, A., MOLITERNI, A. G. G., POLIDORI, G. & RIZZI, R. "EXPO (Release 1.01) A suite of programs for powder Data: Extra + Sirpow.97. (1997).
- ARAUJO, C.A.P., CUCHIARO, J.D., McMILIAN, L.D., SCOTT, M.C., SCOTT, J.F. "Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes". *Nature*, v. 374, n. 4, p. 627-629, 1995.
- AUCIELLO, O., RAMESH, R. "Electroceramic Thin Films Part I: Processing". *MRS Bull.*, v. 21, n. 6, p. 21-24, 1996.
- BIASOTO, GLENDA. "Síntese e Caracterização de Nanoestruturas e Filmes Finos de BiFeO₃ Modificado com Samário visando Aplicação em Memórias de Múltiplo Estado". 2010. 82f. Dissertação (Mestre em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- BRITO, S. L. M. "Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidos pelo Método Pechini". 2009. 158f. Tese (Doutor em Engenharia) Escola Politecnica da Univesidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- CHO, S.G., JOHNSON, P.F., CONDRATE, S.R. "Thermal decomposition of (Sr,Ti) organic precursors during the Pechini process". *J. Mater. Sci.*, v. 25, 1990.
- COSTA, G.C., SIMÕES, A.Z., RIES, A., RICCARDI, C.S., STOJANOVIC, B.D., CILENSE, M., ZAGHETE, M., VARELA, J.A., Influence of Temperature on the Microstructure and Electrical Properties of BBT Thin Films. *Integrated Ferroelectric*, 2003, 51, 103-112.
- DUBERNET, P. MIANE, J. L., RAVEZ, J., Microwave dielectric measurements of ferroelectrics up to 800 K, *Mater. Sci. Eng. B*, 48, 261, 1997
- GRINGAS, J. Microwave Dielectric Spectroscopy of ferroelectrics and related materials, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996.
- GUERRA, J. L.S. "Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos". 2004. 137f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- GUARANY, C. A. "Estudo de Transições de Fases Estruturais nos Sistemas PZT e PMN-PT por Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia de Impedância". 2009. 150f. Tese (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.
- HERRERO, P., GARCÍA-CHAÍN, P. AND ROJAS, R.M., *J. Solid State Chem.* **87**, 331 (1990).

HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; BERNARDES, R. F.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C. **Polímeros: ciência e tecnologia**, p. 51-61, 1997.

HILL, R.J., HOWARD, C.J. Quantitative phase analysis from neutron diffraction data using the rietveld method. **J. Appl. Cryst.** v.20, p. 467-74, 1987.

HORA, W. G. “Produção e Caracterização de Filmes Finos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ ”.2008. 126f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOFFMANN-EIFERT, S., Dielectrics. In: Waser, Rainer. *Nanoelectronics and Information Technology*. Weinheim:Wiley-VCH,2003, v1, cap.1, p.31-17.

ILER, R.H. “The Chemistry of Silicia”, Wiley, NY,1979.

INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. *Thin Films Including Layers: Terminology in Relation to Their Preparation and Characterization*, Paris, 1994. JIANG, N., BUCHANAN, R.M., STEVENSON, D.A., NIX, W.D., LI, J.Z., AND YANG, J.L. ,*Mater. Lett.* **22**, 215 (1995).

KEIJSER, M., DORMANS, G.J.M. “Chemical Vapor Deposition of Electroceramic Thin Films”. *MRS Bull.*, v. 21, n. 6, p. 37-43, 1996.

KESTENBACH, H.; BOTTA, F. W. J. *Microscopia eletrônica de transmissão e varredura*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.

LANAGAN, M.T., PhD. Thesis, The Pennsylvania State University, 1987

LI, A.D., WU, D., LING, H.Q., YU, T., WANG, M., YIN, X.B., LIU, Z.G., MING, N.B. “Effect of excess bismuth on the microstructures and electrical properties of strontium bismuth tantalate (SBT) thin films.” *Thin Solid Films*, v. 375, n. 1-2, p. 215-219, 2000.

LI, A.D., WU, D., LING, H.Q., YU, T., WANG, M., YIN, X.B., LIU, Z.G., MING, N.B. “Effects of processing on the characteristics of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ films prepared by metalorganic decomposition.” *J. Appl. Phys.*, v. 88, n. 2, p. 1035-1041, 2000.

LIVAGE, J. “Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides” in “Sol-Gel Science and Technology”, Ed. Aegerter, Singapore, p.103-159, 1979.

MANFROI, D.C.R. “Síntese de filmes finos do Sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos”. 2009. 86f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

MARÇAL, A. L. “Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes”. 2010. 110f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade de Franca, Franca, 2010.

MARCINIAK, H. “DMPLLOT - Plot View Program for Rietveld Refinement Method. Version 3.48”. Outubro, 1997.

MARADUDIN, A. A.; MILLS, D. L. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness. *Physics Review B*, v. 11, p. 1392-1415, 1975.

MIAGAVA, J. “Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia-Magnésia”. 2009. 66f. (Trabalho de Graduação) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MOREIRA, R.L., MATINAGA, F.M., PIRNAT, U., SUROV, D., DIAS, A., Optical phonon characteristics of incommensurate and commensurate modulated phases of Bi_3NbO_7 ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103.

Ng, S. N., TAN, Y.P. TAUFIQ-YAP, Y.H. Mechanochemical Synthesis and Characterization of Bismuth-Niobium Oxide Ion Conductors. *Journal of Physical Science*, 2009, vol.20, 75-86.

OHRING, M. “The Materials Science of Thin Films”. Academic Press, INC., London, 1992, 704 p.

OISHI, Y., WU, W., MATSUMURO, Y., OKUYAMA, M. “Preparation and Basic Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Films”. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 36, Part 1, n. 9B, p. 5896-5899, 1997.

PARK, B.H., HYUN, S.J., BU, S.D, NOH, T.W, LEE, J. , KIM, H.D, *Appl Phys Lett*. 74 (1999)

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent 3,330.697, 11 July 1967.

REIS, R.N. “Síntese cerâmica ferroelétrica de PMN e PMN-PT livres de fase Pirocloro”. 2005. 91f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

RIELLO, P., CANTON, P., FAGHERAZZI, G. “A semi-empirical asymmetry function for diffraction peak profiles.”, *Powder Diffr.*, v. 3, n. 10, p. 204-206, 1995.
SHANNON, R.D., *Acta Crystallogr.*, Sect. A **32**, 751 (1976).

SIMÕES, A. Z., RAMIREZ, M A, RICCARDI, C S, LONGO, e, VARELA, J A
Ferroelectric properties and leakage current characteristics of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films prepared by the polymeric precursor method. *Journal of Applied Physics*. , v.98, 2005.

SOMIYA, Y., BHALLA, A. S., CROSS, L. E., Study of $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ ceramics on dielectric and physical properties *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 709, 2001

SOMIYA, Y., BHALLA, A. S., CROSS, L. E., Study of Dielectric Properties of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$: MgO Composites for Field Tunable Devices *Ferroelectrics Lett.*, 30, 81, 2003

SOMIYA, Y., BHALLA, A. S., CROSS, L. E., Frequency and field dependence dielectric properties of novel composites fabricated from $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$: Al_2O_3 component phases *Mater. Lett.*, 58, 290, 2004

SOUZA, A. R. “Obtenção e Caracterização de Compostos de Poli(Éter-Siloxano) e Titanato de Bário”. 2010. 86f. Dissertação (Mestre em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SUZUKI, M. “Review on Future ferroelectric Nonvolatile Memory: FeRAM - From the Point of View of Epitaxial Oxide Thin Films”. *J. of Ceram. Soc. of Jpn.*, v. 103, n. 11, p. 1088-99, 1995.

TECHNISHES HANDBUCH- Instrument Manual NETZSCH-Thermal Analysis, 19 p.

VALANT, M., JANCAR, B., PIRNAT, U., SUROV, D., The order-disorder transition in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ fluorite-like dielectrics. *Journal of the European Ceramics Society*, 2005, 25, 2829-2834.

XIAN-PING, W., ZHI-JUN, C., QIAN-FENG, F. Phase Transition Kinetics in Bi_3NbO_7 Evaluated by in situ Isothermal Conductivity Measurements. *Chin. Phys. Lett.*, 2007, 24, 1013.

YOUNG, R.A., WILES, D.B “Profile shape functions in Rietveld refinements.” *J. Appl. Crystallogr.*, n. 15, p. 430-438, 1982.

YOUNG, R.A., LARSON, A.C., PAIVA-SANTOS, C.O. “User's Guide to Program DBWS-980a7 FOR Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns.” School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta GA. Maio de 1999. Copyright R.A. Young.

YOUNG, R.A., SAKTHIVEL, A., MOSS, T.S, PAIVA-SANTOS, C.O. “DBWS-9411, an upgrade of the DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers.” *J. Appl. Cryst.*, v. 3, n. 28, p. 366-367, 1995.

WANG, HSIAO-LIN. “Structure and Dielectric Properties of Perovskite-Barium Titanate (BaTiO_3)”. 2002. 15f. San Jose State University, 2002.

WELLS, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, UK (1984).

ZHOU, D., WANG, H., YAO, X., PANG, L. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $\text{Bi}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_7$ solid solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 110, 212-215.

ZHOU, D., WANG, H., YAO, X., Sintering Behavior and Dielectric Properties of Bi_3NbO_7 Ceramics Prepared by Mixed Oxides and High-Energy Ball-Milling Method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90, 327-329.

WIKIPÉDIA.ORG (Sol-Gel-Schicht), DISPONÍVEL 17/02/2014

<http://de.wikipedia.org/wiki/Sol-Gel-Schicht>

GONÇALVES, L.F., DESTRO, F. B., DEUS, R. C., RANIERI, M. G., M. RAMIREZ, SIMÕES, A.Z., “Electrical properties of bismuth niobate thin films grown by chemical solution deposition “ARTIGO CIENTÍFICO SUBMETIDO A PUBLICAÇÃO” 2014