

RAFAEL DA SILVA ROMÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA DE FILMES FINOS  
DE  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES  
POLIMÉRICOS.

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

Guaratinguetá, 2012

Romão, Rafael da Silva  
R766s Síntese e caracterização dielétrica de filmes finos de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  obtidos pelo método dos precursores poliméricos / Rafael da Silva Romão – Guaratinguetá : [s.n], 2012.  
57 f : il.  
Bibliografia: f. 54-57

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.  
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

1. Filmes finos 2. Dielétricos I. Título

CDU 539.23



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá**

Síntese e Caracterização Dielétrica de Filmes Finos de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos.

Rafael da Silva Romão

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

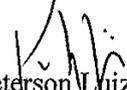
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. Antonio Wagner Forti  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões  
Orientador/UNESP-FEG

  
Prof. Dr. Marcelino Pereira do Nascimento  
UNESP-FEG

  
Prof. Dr. Peterson Luiz Ferrandini  
UNESP/FEG

Dezembro de 2012

ROMÃO, R. S. **Síntese e Caracterização Dielétrica de Filmes Finos de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos**. 2012. 57f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2012.

### **Resumo**

Filmes finos de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. As soluções precursoras foram preparadas com excesso de bismuto variando de 0% até 10% e o pH foi controlado a fim de ser mantido entre 8 e 9. Esse controle foi feito adicionando à solução Nb e Etilenoglicol. A solução final foi límpida e sem precipitação. Após obter a solução precursora, deu-se início ao processo de caracterização dos pós com termogravimetria (TG), análise térmica diferencial e análise por raios-X (DRX). Os filmes foram obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos; o método é vantajoso, pois é simples, envolve etapas de baixo custo e estequiometria controlada. Os filmes obtidos foram tratados termicamente e caracterizados pelo DRX e MEV e caracterizados também quanto às suas propriedades dieléticas. Observamos que os melhores resultados foram obtidos quando se trata termicamente os filmes em 800°C por duas horas e 860°C por uma hora. Nessas condições obtemos filmes finos de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  com boa homogeneidade, uma distribuição uniforme dos grãos, porém com a formação de fase secundária, fato que não ocorre nos tratamentos com temperatura menor. A caracterização dielétrica mostrou que o filme produzido apresentou boas características, com alta constante dielétrica e baixa perda.

**Palavras-Chave:** Niobato de bismuto; filmes finos; dielétricos; precursores poliméricos.

ROMÃO, R. S. **Synthesis and Characterization of Dielectric Thin Films of Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> obtained by polymeric precursor method**. 2012. 57f. Undergraduate Final Work (Graduate in Mechanical Engineering)– Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2012.

### **Abstract**

Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> thin films were prepared by the polymeric precursor method. The precursor solutions were prepared with excess of bismuth ranging from 0% to 10% and the pH was controlled to be maintained between 8 and 9. This control was done by adding to the solution niobium and ethylene glycol. The final solution was clear and free of precipitation. After obtaining the precursor solution, has begun the process of characterization of powders with thermogravimetry (TG), differential thermal analysis and X-ray analysis (XRD). The films were obtained by the polymeric precursors, the method is advantageous because it is simple, and low cost involves steps and controlled stoichiometry. The films were annealed and characterized by XRD and SEM and also characterized according to their dielectrics properties. We observed that the best results were obtained when the film is thermally at 800 ° C for two hours and 860 ° C for two hour. Under these conditions we obtain Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> thin films with good homogeneity, uniform distribution of the grains, but with the formation of secondary phase, which does not occur in treatments with lower temperature. The dielectric characterization showed that the produced film showed good characteristics with high dielectric constant and low loss.

**Keywords:** Bismuth niobate, thin films, dielectrics, polymeric precursors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema das reações observadas no Método dos Precursores Poliméricos.....	19
Figura 2 – Obtenção de filmes pela técnica <i>Spin Coating</i> .....	20
Figura 3 – Estrutura da célula unitária de $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .....	22
Figura 4 – Difração de raios-X em dois planos paralelos da estrutura cristalina.....	23
Figura 5 – Vista superior (a) e frontal (b); Diagrama de deposição de filmes pela técnica <i>Spin Coating</i> .....	26
Figura 6 – Perda de massa percentual da resina de BNO em função da temperatura a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.....	33
Figura 7 – Curva de Análise Térmica Diferencial para resina de BNO em função da temperatura a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	34
Figura 8 – Difratoformas de raio-X dos pós de BNO calcinados a 500 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	35
Figura 9 – Difratoformas de raio-X dos pós de BNO calcinados a 600 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	36
Figura 10 – Difratoformas de raio-X dos pós de BNO calcinados a 700 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	37
Figura 11 – Difratoformas de raio-X dos pós de BNO calcinados a 800 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	38
Figura 12 – Difratoformas de raio-X dos pós de BNO calcinados a 850 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	39
Figura 13 – Curva de tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento para soluções de BNO contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	40
Figura 14 – Difratoformas de raio-X dos filmes finos de BNO calcinados conforme ciclo 1 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	42
Figura 15 – Difratoformas de raio-X dos filmes finos de BNO calcinados conforme ciclo 2 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	43
Figura 16 – Difratoformas de raio-X dos filmes finos de BNO calcinados conforme ciclo 3 contendo a) nuro. b) 3%. c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	44

ciclo 3 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto.....	
Figura 17 – Difratoograma de raio-X dos filmes finos de BNO5 calcinados conforme ciclo 1.....	44
Figura 18 – Difratoograma de raio-X dos filmes finos de BNO5 calcinados conforme ciclo 2.....	45
Figura 19 – Difratoograma de raio-X dos filmes finos de BNO5 calcinados conforme ciclo 3.....	45
Figura 20 – FEG-MEV Micrografia do filme fino de BNO5 (9 camadas) tratado no ciclo 3 (a) 50.000x, (b) 20.000x .....	46
Figura 21 – FEG-MEV Micrografia do filme fino de BNO5 (9 camadas) tratado no ciclo 3 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% d°e excesso de bismuto, 100.000x.	47
Figura 22 – FEG-MEV Micrografia corte transversal do filme BNO5 (9 camadas) tratado no ciclo 3 .....	48
Figura 23 – FEG-MEV Micrografia dos filmes finos de BNO5 (9 camadas) tratados no ciclo 2. Rugosidade aproximadamente 65 nm .....	48
Figura 24 – Curva de capacitância por voltagem para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina tratado no ciclo 2.....	49
Figura 25 – Curva J-V para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina e tratados conforme ciclo 2.....	50
Figura 26 – Densidade de carga armazenada para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina e tratados conforme ciclo 2.....	51
Figura 27 – Constante dielétrica em função da frequência para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina e tratados conforme ciclo 2.....	52

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Ciclos de tratamento térmico.....	28
Tabela 2 – Viscosidade do BNO medidas a 25 °C.....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>WI-FI</i>	- <i>Wireless Fidelity</i>
SI	- SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES
CA	- Corrente Alternada
<i>IUPAC</i>	- <i>Internacional Union of Pure and Applied Chemistry</i>
TG	- Termogravimetria
DTA	- Análise Térmica Diferencial
DRX	- Difração de Raio-X
Pt	- Platina
MEV	- Microscopio Eletrônico de Varredura

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>P</b>	vetor polarização	$C/m^2$
$\epsilon_0$	permissividade do vácuo	$C^2N^{-1}m^{-2}$
<b>E</b>	Vetor do campo externo	$V$
$\rho_{free}$	Densidade de cargas livres	
<b>D</b>	Deslocamento elétrico	
$\epsilon_r$	Permissividade relativa/constante dielétrica	
$\epsilon'$	Componente real	
$\epsilon''$	Fator de perda	
$\delta$	Ângulo de perda	$rad$
<b>q</b>	Quantidade de carga	$[C]$
<b>V</b>	Tensão elétrica	$V$
<b>C</b>	Capacitância	$F$
<b>A</b>	Área entre as placas	$m^2$
<b>L</b>	Distância entre as placas	$M$
$\kappa$	Permissividade relativa/constante dielétrica	
<b>n</b>	Numero de ondas	
<b>d</b>	Distância interplanar	$nm$
$\lambda$	Comprimento de onda do feixe	$nm$
$\theta$	Ângulo de difração	$rad$

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Objetivos.....</b>	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Materiais dielétricos.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Filmes finos.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Métodos conhecidos para obtenção de filmes finos.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4 Niobato de Bismuto.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5 Difração de raio-X.....</b>	<b>22</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Preparações das soluções precursoras.....</b>	<b>24</b>
<i>3.1.1 Estudo dos pós.....</i>	<i>24</i>
<b>3.2 Síntese dos filmes.....</b>	<b>25</b>
<i>3.2.1 Determinação da viscosidade das soluções precursoras.....</i>	<i>25</i>
<i>3.2.2 Limpeza dos substratos de platina (Pt).....</i>	<i>25</i>
<i>3.2.3 Deposição dos filmes finos.....</i>	<i>26</i>
<b>3.3 Caracterização dos filmes finos.....</b>	<b>27</b>
<i>3.3.1 Análise termogravimétrica (TG).....</i>	<i>27</i>
<i>3.3.2 Difração de raio-X (DRX).....</i>	<i>27</i>
<i>3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>28</i>
<i>3.3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA).....</i>	<i>30</i>
<i>3.3.5 Caracterização dielétrica.....</i>	<i>29</i>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Análise térmica dos pós.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2 Difração de raios-X dos pós.....</b>	<b>34</b>

<b>4.3 Viscosidade da solução precursora.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4 Difração de raio-X dos filmes de Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> (BNO).....</b>	<b>42</b>
<b>4.5 Microscopias MEV e MFA.....</b>	<b>46</b>
<b>4.6 Resultados das medidas dielétricas.....</b>	<b>49</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>54</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Materiais eletro-cerâmicos são utilizados em muitas aplicações tais como capacitor de multicamadas, transdutores, sensor piroelétrico, atuadores piezoelétricos e dispositivos eletro-ópticos.

Recentemente, tem havido uma crescente demanda por eletro-cerâmicas com melhor desempenho e funcionalidade. Esta demanda tem acelerado o desenvolvimento de técnicas de síntese para produzir pós com partículas com morfologia bem definida e cristalinidade.

O armazenamento e a transmissão de informação vêm gerando grande interesse tecnológico. Este interesse visa o desenvolvimento de sistemas mais eficazes, com menor perda de energia, que apresente longa vida, baixo custo de produção e suporte temperaturas operacionais elevadas.

O setor da comunicação que utiliza as bandas de alta frequência (micro-ondas) está em pleno desenvolvimento. São normalmente definidas em uma faixa de operação geralmente entre 300 MHz e 30 GHz. Só na última década houve uma grande variedade de aplicações principalmente relacionadas à tecnologia *wireless*, como o *Bluetooth* e o *Wi-fi*. É responsável também pela recente revolução dos aparelhos celulares, a miniaturização e as suas múltiplas funções (Hoffmann-Eifert, 2003).

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 (Hora, 2008).

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, o que possibilitou uma maior investigação pela comunidade científica do mundo todo, e um avanço no setor.

As eletrocerâmicas na forma de “bulk” e filmes finos têm seu desempenho determinado pelas características do pó utilizado 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 observadas quando da escolha dos métodos de síntese.

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

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 em escala nanométrica. A obtenção pelos processos químicos é de grande interesse entre os pesquisadores. O método dos precursores poliméricos é vantajoso, 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.

Dentre os métodos químicos, 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.

## 1.1 Objetivos

Obter filmes finos de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  monofásicos e com tamanho de grão controlado, pelo método dos precursores poliméricos. Otimizar a temperatura de formação da fase pseudo-cúbica e avaliar suas propriedades estruturais e micro estruturais. Caracterizar os filmes quanto as suas propriedades dielétricas analisando a variação da constante dielétrica em função da frequência, capacitância por tensão elétrica, densidade de corrente e perda dielétrica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 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.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (1)$$

Onde  $\mathbf{P}$  é o vetor polarização,  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\chi_e$  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 dada por  $C/m^2$ .

Podemos introduzir outro parâmetro denominado deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$ . Segundo a equação de Poisson:

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho_{\text{free}}, \quad (2)$$

onde  $\rho_{\text{free}}$  é a densidade de cargas livres. Baseado nessa relação o deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$  devido sob um campo externo pode ser descrito pela equação 3:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3)$$

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

Podemos, então relacionar o deslocamento elétrico  $D$  e a intensidade do campo elétrico  $E$ , da equação 3 e 4.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (4)$$

Onde  $\epsilon_r$  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 o atrito entre dipolos no processo de reorientação, a relaxação de cargas espaciais, assim como o 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.

$$\epsilon_r = \epsilon' + i \epsilon'' \quad (5)$$

Na equação 5  $\epsilon'$  é a componente real, e  $\epsilon''$  o componente imaginário.

Desta forma, a diferença de fase  $\delta$  pode ser obtido pela razão entre as componentes imaginária e real da permissividade dielétrica dada pela equação 6:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (6)$$

A equação 6 é conhecida como perdas dielétricas do material e está diretamente relacionada com a potência média dissipada no dielétrico. O ângulo de fase  $\delta$  mede justamente a defasagem de resposta, de maneira que a perda de energia é

proporcional à parte imaginária  $\epsilon''$  e  $\delta$  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. (de Los Santos 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. A quantidade de carga  $q$  que as duas placas armazenam é definido como capacitância ( $C$ ) podendo ser calculado pela equação 7 (Souza, 2010).

$$C = q/V \quad (7)$$

A unidade de capacitância SI é o Coulomb 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 8.

$$C_0 = \epsilon_0 A/L \quad (8)$$

Onde  $A$  representa a área das placas,  $L$  a distância entre elas, e  $\epsilon_0$  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.

$$C = C_0 (\epsilon / \epsilon_0) = C_0 \kappa \quad (9)$$

Onde  $\kappa$  ou  $\epsilon_r$  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. Denominam-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 maciça. As propriedades dos filmes são altamente dependentes dos materiais envolvidos, da viscosidade da resina, do processo de deposição, número de camadas e tratamento térmico. Deve-se levar em consideração também as interações entre a interface do substrato e do material a ser depositado.

## 2.3 Métodos conhecidos para obtenção de filmes finos

Há varias técnicas de deposição para a produção de filmes finos, as 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.

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, ao uso de temperaturas mais baixas, e a um custo final do processo menor, possibilitando uma maior acessibilidade aos 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 aprisionam 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).

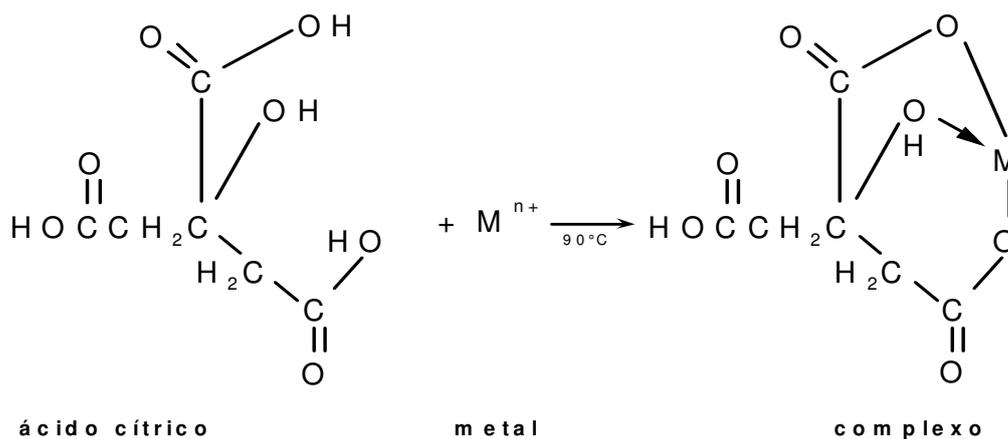
Uma ramificação do método sol-gel que vem sendo muito estudada é o método dos precursores poliméricos. Este método tem sido aplicado com êxito na obtenção de filmes finos.

Este método de síntese química é baseado na capacidade que certos ácidos fracos têm 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).

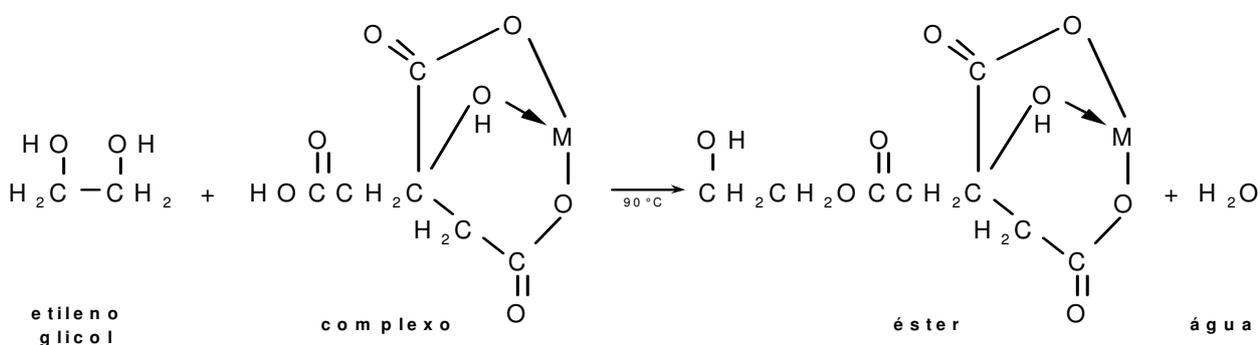
Durante o aquecimento ocorre a esterificação: o álcool esterifica as moléculas complexas e as não complexas do ácido para gerar água a qual é removida. Já que tanto o ácido como o álcool são poli funcionais, ocorre a polimerização com os cátions quelados distribuídos atômica e molecularmente ao longo 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 à 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).

### Reação de complexação do metal com ácido cítrico

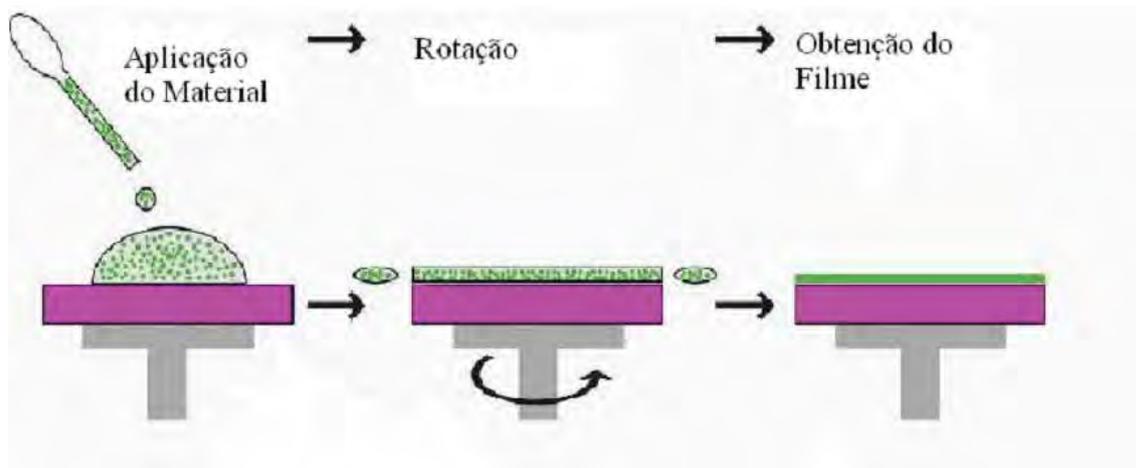


### Reação de esterificação entre citrato e etilenoglicol



**Figura 1:** Esquema das reações observadas no Método dos Precursores Poliméricos.

A técnica de *spin coating* consiste em gotear a solução sobre o substrato e submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato. São controlados a velocidade e o tempo de deposição da resina. A técnica esta representada pela figura 2.



**Figura 2:** Obtenção de filmes pela técnica *spin coating*.

## 2.4 Niobato de Bismuto

O sistema binário  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  possui boas propriedades em altas frequências (micro-ondas) e vem atraindo muita atenção recentemente.  $\text{BiNbO}_4$  é um composto que possui excelentes propriedades em altas frequências (constante dielétrica  $\epsilon_r \sim 43$  e  $Q \times f$  valores entre 10,000 e 17,000 Hz). Por essa razão, há uma gama de trabalhos relacionados com a modificação do  $\text{BiNbO}_4$ . Mas a reação que ocorre do composto com um dos mais importantes elementos, a prata (Ag) limita as suas aplicações (Zhou *et al*, 2008).

Outros compostos que pertencem ao sistema binário  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  têm sido menos estudados para aplicações em altas frequências, mas muitos deles, como o  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , além de não reagirem com a prata (Ag), possuem boas propriedades para aplicações em altas frequências (Zhou *et al*, 2007).

O  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  tem sido muito valorizado pela sua condutividade iônica, a sua síntese, comportamento elétrico. Suas estruturas vêm sendo estudadas por diversos pesquisadores (Zhou *et al*, 2008).

O composto tem a característica de apresentar duas fases cristalográficas, conhecidas como fase comensurável (também chamada de tipo III), a qual possui uma

estrutura tetragonal, e fase incomensurável (também chamada de tipo II) a qual possui uma estrutura cúbica (Moreira *et al.*, 2008).

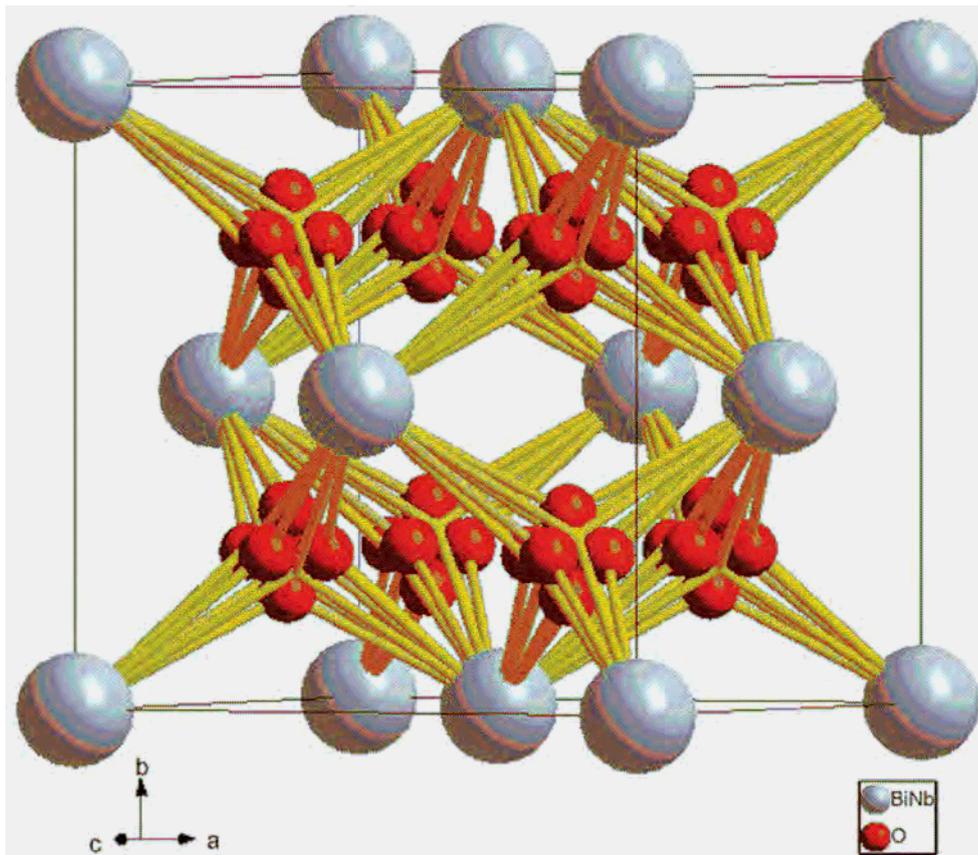
A transição da fase incomensurável para a fase comensurável demonstrou que a fase incomensurável (cúbica) é instável na faixa de temperatura 800-900 °C, tendendo a mudar para fase comensurável tetragonal (Valant *et al.*, 2005).

Os tipos II e III podem ser convertidos um no outro por tratamentos térmicos adequados, bem como os ajustes das propriedades dielétricas podem também ser alcançadas (Xian-Ping *et al.*, 2007).

A forma tipo II de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  é uma fase metaestável abaixo de aproximadamente 780°C. E com ocorrência de uma transição desordenada no intervalo de temperatura de 780°C e 900°C (e relativamente ordenada em termos de vacância de O) para fase tetragonal tipo III. A taxa de transformação é muito dependente da temperatura, de modo que abaixo da temperatura de 780°C o tempo de transição pode divergir um pouco (o movimento do O será limitado pela baixa cinética). Por outro lado, a fase cúbica é uma fase estável acima de 900°C, pois a ordenação é impedida pela alta condutividade do oxigênio. No entanto, a transformação da fase tetragonal para cúbica pode também ser induzida nesse material (Moreira, Roberto L, 2008).

Pesquisas demonstram que a fase tetragonal possui melhores propriedades dielétricas quando comparado à fase cúbica, exibindo menor perda dielétrica e constante dielétrica alta, podem ser sintetizados a temperaturas abaixo de 900 °C, portanto um bom candidato para aplicações em altas frequências. (Costa *et al.*, 2003).

Podemos visualizar isso na Figura 3, abaixo:

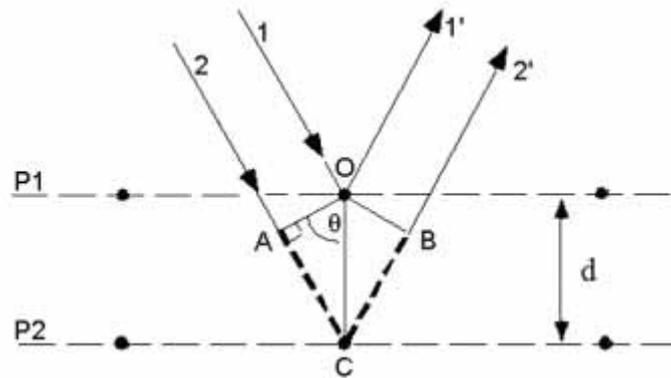


**Figura 3:** Estrutura da célula unitária  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (ZHANG *et al*, 2009).

Motivados pelo que foi exposto acima, neste trabalho planejamos obter filmes finos de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , através do método dos precursores.

## 2.5 Difração de raio-X

As estruturas de reticulado são determinadas experimentalmente através de análises por raios-x, que também revelam a estrutura cristalina. Quando um feixe de raios-x é dirigido através de um material cristalino, esses raios são difratados pelos átomos ou íons dentro do cristal. O ângulo de difração depende do comprimento de onda dos raios-x e das distâncias entre planos adjacentes. Consideremos os planos atômicos paralelos, através dos quais a onda é difratada. As ondas podem ser “refletidas” por um átomo em “O” e permanecer em fase com 1’ (Figura 5).



**Figura 4:** Difração de raios-X em dois planos paralelos da estrutura cristalina.

Entretanto, os raios-x não são apenas refletidos pelo plano da superfície, mas também pelos planos subsuperficiais. Para que estas reflexões permaneçam em fase, a distância ACB deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios-X. Portanto, da geometria (VAN VLACK, LAWRENCE H, 1920):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (10)$$

É a lei fundamental da cristalografia de raio-X conhecida como Lei de Bragg (10), sendo  $n$ =número de ondas que cabem na distância ACB,  $d$ =distância interplanar P1-P2,  $\lambda$ =comprimento de onda do feixe monocromático e  $\theta$  = ângulo de difração. Ela estabelece que, para um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ), o raio refletido emergirá apenas nos ângulos ( $\theta$ ), 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.

Para a análise da estrutura cristalina do material os ângulos de difração dependem dos pontos da rede de Bravais e das dimensões de suas células unitárias, enquanto a intensidade da difração depende do número atômico dos átomos constituintes e de sua relação geométrica com os respectivos pontos da rede. Nesse método o espectro de difração é tratado como a impressão digital da estrutura cristalina (BRANDON, DAVID AND KAPLAN, WAYNE D. 1999).

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Preparações das soluções precursoras

Para a preparação das soluções de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (BNO) pura e com excesso de Bi, pesou-se o óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , adicionou-se água, seguido de gotas 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, e a solução fica transparente. Depois de dissolver o óxido adicionou-se a solução de Nb e Etilenoglicol. A fim de controlar o pH da solução entre 8 e 9, adicionou-se etilenodiamina. A solução final teve aparência límpida e estável, isto é, sem precipitação.

A razão molar do metal Bi: ácido cítrico: etilenoglicol foi de 1:4:16, para uma amostra de 2,5g de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  em solução.

#### 3.1.1 Estudo dos pós:

Analizou-se o comportamento térmico dos pós por TG/DTA.

Os pós serão obtidos seguindo as etapas de tratamento térmico:

- 150 °C/60min a uma taxa de 3 °C/min;
- 300 °C/120min a uma taxa de 3 °C/min;

O produto final tem uma aparência escura, que deve ser desaglomerado com auxílio de um almoxarife.

Os pós também foram preparados para DRX seguindo as seguintes rotas:

1: Pré-tratamento térmico para eliminação de matéria orgânica:

- 150 °C/60min a uma taxa de 3 °C/min;
- 300 °C/120min a uma taxa de 3 °C/min;

2: Tratamento térmico a temperatura de 500, 600, 700, 800, 850 °C por 120 minutos.

## 3.2 Síntese dos filmes

### 3.2.1 Determinação da viscosidade das soluções precursoras

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

### 3.2.2 Limpeza dos substratos de platina (Pt)

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

a) imersão dos substratos em uma solução detergente e água destilada no banho de ultrassom por 20 minutos;

b) enxágue em água destilada;

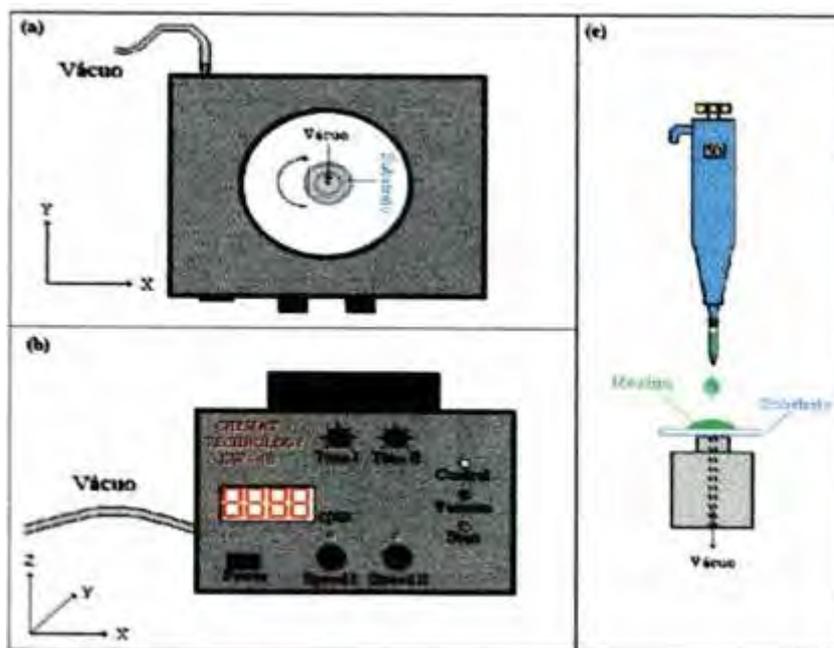
c) imersão dos substratos em etanol no banho de ultrassom por 20 minutos;

d) enxágue em água destilada;

e) tratamento térmico dos substratos a 500 °C durante 120 minutos;

### 3.2.3 Deposição dos filmes finos

A técnica de deposição utilizada foi a *spin coating* com multicamadas. A técnica consiste em gotejar a solução sobre o substrato de platina, espalhando-a uniformemente em sua superfície devido à 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 três por vez, seguida de tratamento térmico.



**Figura 5:** Vista superior (a), e frontal (b). Diagrama de deposição de filmes finos pelo método *spin coating* (c).

Os tratamentos térmicos foram divididos em três ciclos de 6 horas, sendo cada ciclo formado por três degraus de diferentes temperaturas crescentes, com 2 horas cada como poderá ser observado na Tabela 1, abaixo. A taxa de aquecimento ao longo dos ciclos foi de 10°C/min.

**Tabela 1:** Ciclos de tratamento térmico.

Ciclo	Degrau (°C), 2h	Degrau (°C), 2h	Degrau (°C), 2h
1	500	600	700
2	600	700	800
3	700	800	860

### 3.3 Caracterizações dos filmes finos

#### 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 aparelho 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 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), 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 cm<sup>3</sup>/min

#### 3.3.2 Difração de raio-X (DRX)

A difratometria de raios-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  $K\alpha$  de cobre (0,154nm), monocromatizada por cristal de grafite (UNESP - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada  $0,02 \theta^\circ$ .

### 3.3.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A investigação microscópica é uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais, e permite correlacionar a microestrutura com diversas características e propriedades.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual a superfície de uma espécie pode ser examinada e varrida por um feixe colimado de elétrons. A interação entre a radiação e a superfície da amostra pode resultar na produção de elétrons secundários, fótons por catodo luminescência, raio-X ou no retroespalhamento de elétrons.

O feixe de elétrons refletido é coletado, então, exibido em uma mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (similar a uma tela de TV). A imagem que aparece na tela, a qual pode ser fotografada, representa a superfície característica do espécime. A superfície pode ou não ser polida, mas deve ser eletricamente condutiva; um recobrimento de superfície metálico extremamente fino deve ser aplicado para materiais não condutivos.

Os equipamentos possibilitam ampliações que variam de 10 a 50.000 vezes. Uma sonda EDS permite análises semiquantitativas da composição do elemento em diversas áreas superficiais.

Em nossos estudos a operação do feixe de emissão de campo depende do princípio 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

### 3.3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA)

As técnicas de microscopia de varredura por força atômica têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido à possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar ao nível atômico.

A microscopia de varredura por força, *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, 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 à MEV, para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em três 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 ultrafinos sobre substratos, além do menor custo dos microscópios quando comparado aos microscópios eletrônicos.

Neste tipo de microscópio 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 piezelétrico, 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 ultrasensível. 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, reconstrói-se 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.

### 3.3.5 Caracterização dielétrica

A fim de se estudar as propriedades elétricas dos filmes de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  eletrodos circulares de ouro com área de  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  foram depositadas 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  $\epsilon_r$ , fator de dissipação e a resistência foram medidos em função da frequência usando um impedancímetro (modelo 4194 A, *Hewlett Packard*), que trabalhou na região de frequências de 100 Hz a 1 MHz, aplicando um pequeno sinal CA de 10 mV (UNESP-Instituto de Química - Araraquara). Foram feitas medidas da capacitância e do fator de perda em função da frequência. O equipamento está interligado com um microcomputador e um programa responsável pela aquisição dos dados, sendo que a constante dielétrica é calculada através da seguinte expressão:

$$\epsilon = C \cdot d_f / \epsilon_0 \cdot A_e, \quad (11)$$

em que C é a capacitância,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo igual a  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  $d_f$  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:

$$\tan \delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega), \quad (12)$$

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

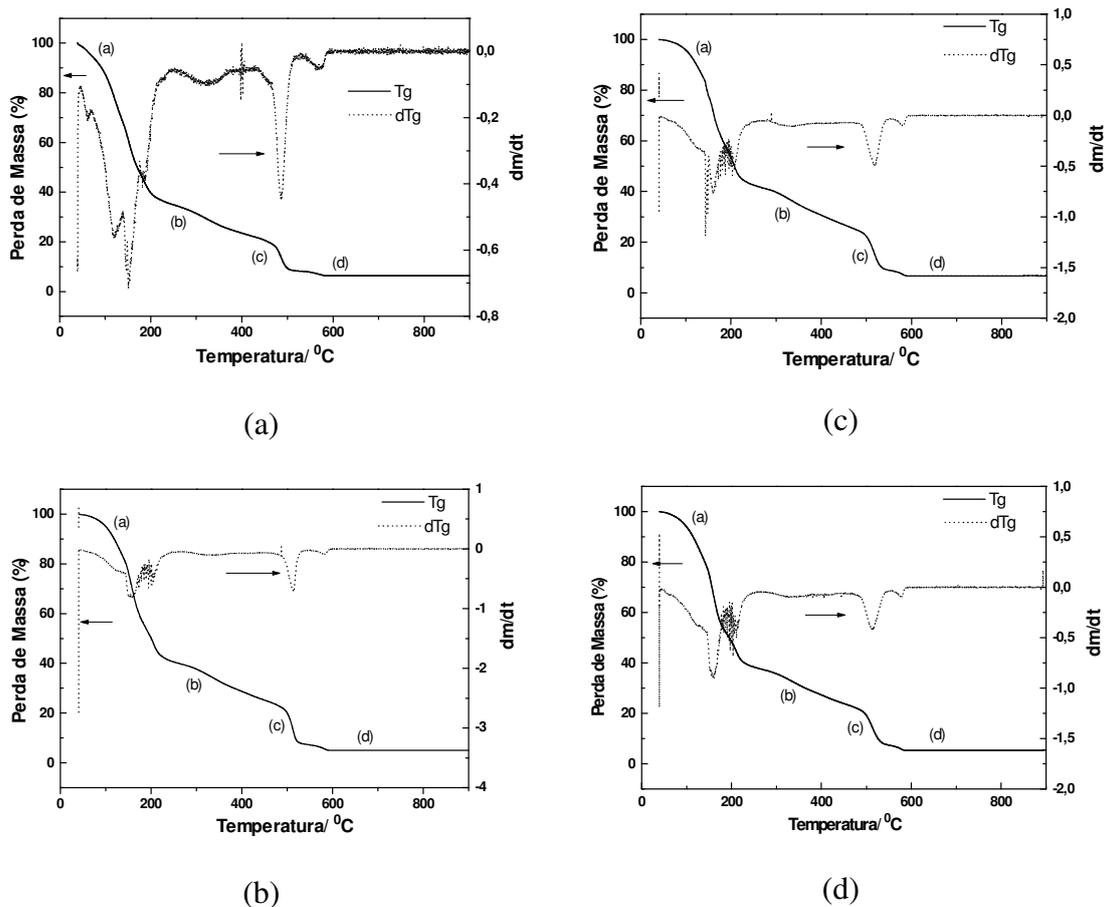
As curvas de capacitância em função da voltagem foram medidas usando de um pequeno sinal AC de 10 mV e frequência de 100 kHz. O sinal CA foi medido na amostra enquanto varreu-se o sinal CC da bias positivo para o negativo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises térmicas dos pós

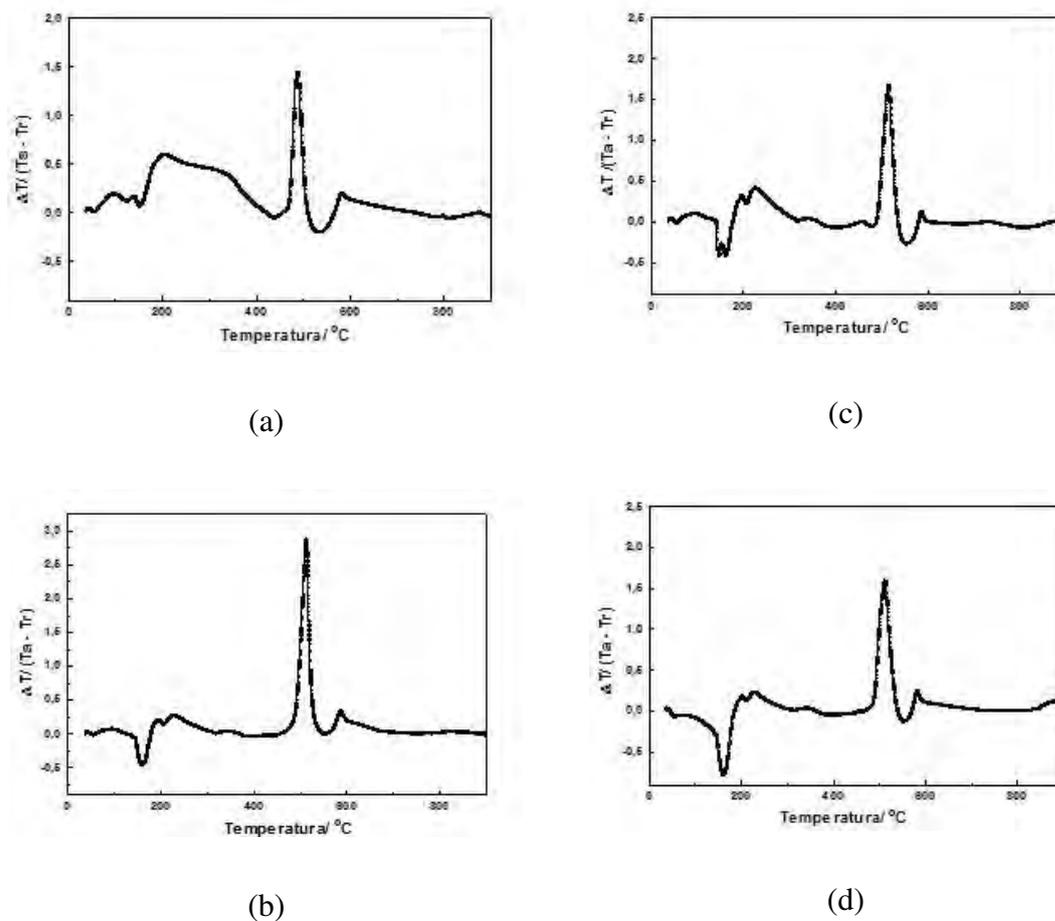
O comportamento térmico das resinas foi avaliado pela perda de massa em função da temperatura, representada nas curvas Termogravimétricas (TG) da Figura 6.

As curvas TG indicam que a decomposição dos precursores ocorre em três 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.



**Figura 6:** Perda de massa percentual de resina de BNO em função da temperatura a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.

As curvas DTA, Figura 7, indicam que na decomposição destes precursores estão envolvidas etapas endotérmicas e exotérmicas. Na primeira etapa, no intervalo entre a temperatura ambiente e 230°C, que se refere à eliminação de solvente e água, tem-se um processo endotérmico. Na segunda e na terceira etapas, ambas exotérmicas, representadas pelas bandas intensas entre 230 e 580°C, verifica-se 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  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . A partir de 580 °C é estabelecido um patamar até 800 °C, mostrando que não há mais qualquer tipo de reação ocorrendo.



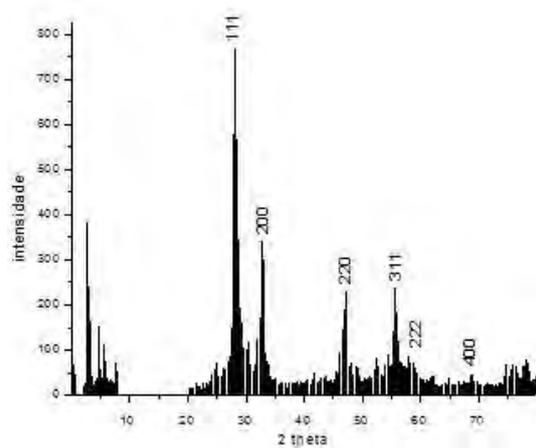
**Figura 7:** Curva de Análise Térmica Diferencial para resina de BNO função da temperatura a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.

## 4.2 Difração de raio-X dos pós

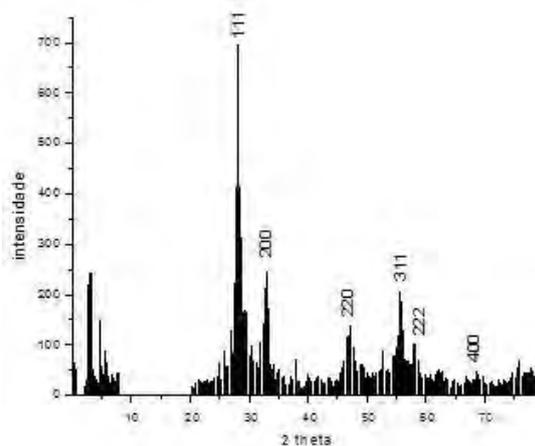
Observa-se nas Figuras 8-12 que existe a presença da fase referente à  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  de estrutura do tipo II, cujos principais picos foram identificados nas respectivas figuras, utilizando como referencia Zhang *et al* (2009).

Nota-se também que há presença de fases secundárias devido à presença de picos adicionais além dos  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . No entanto, os aumentos da temperatura de tratamento térmico, juntamente com o aumento no excesso de Bi, favorecem a formação de novas fases e minimiza a formação de fases secundárias. Não existem evidências que

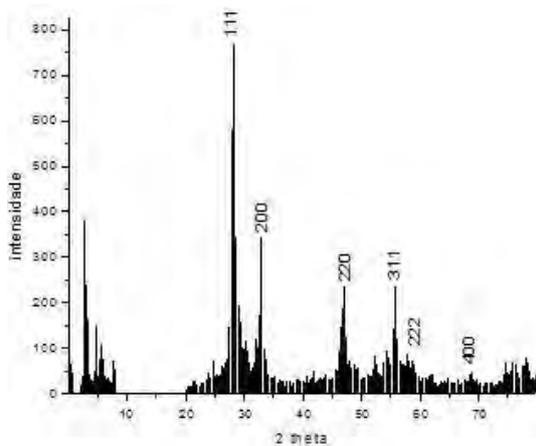
ocorra a transformação da estrutura do tipo II para tipo III, pois não surgem novos picos durante as temperaturas de transição (800-900 °C) reportadas pela literatura (Valant *et al.*, 2005).



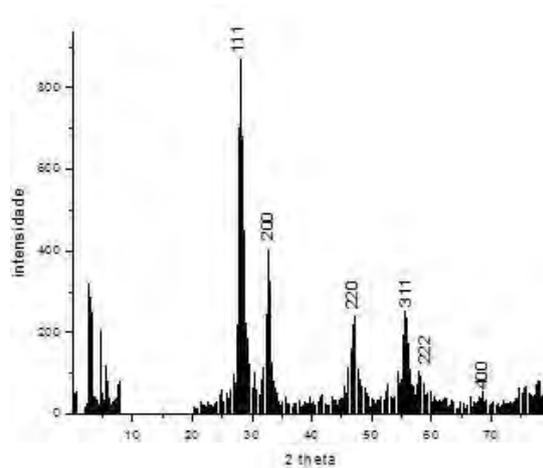
(a) 0%



(c) 5%

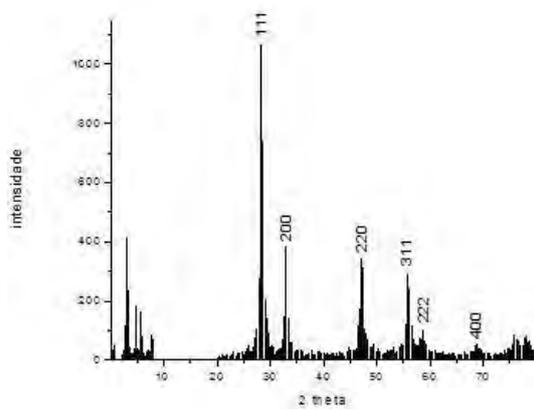


(b) 3%

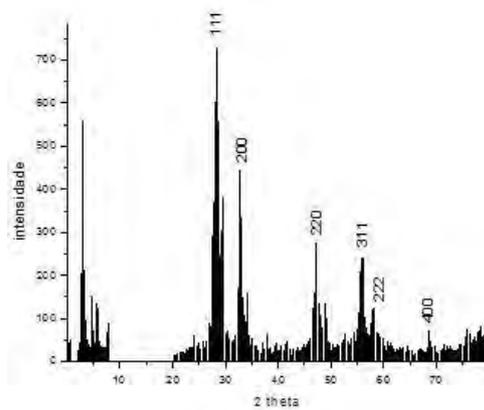


(d) 10%

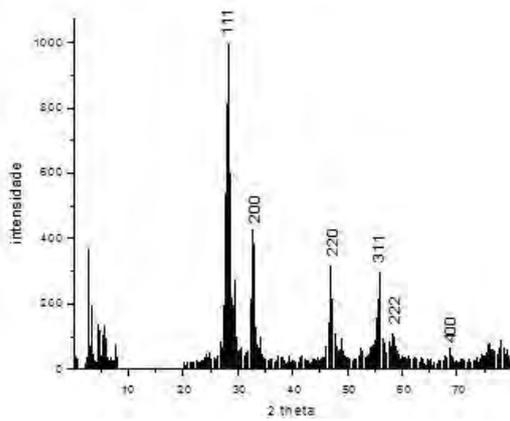
**Figura 8:** Difratogramas de raio-X dos pós de BNO calcinados a 500 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.



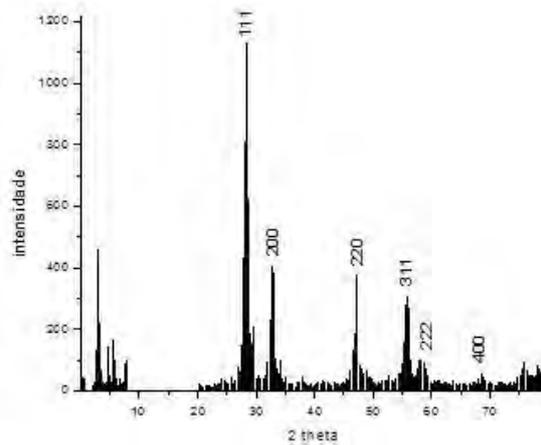
(a) 0%



(c) 5%

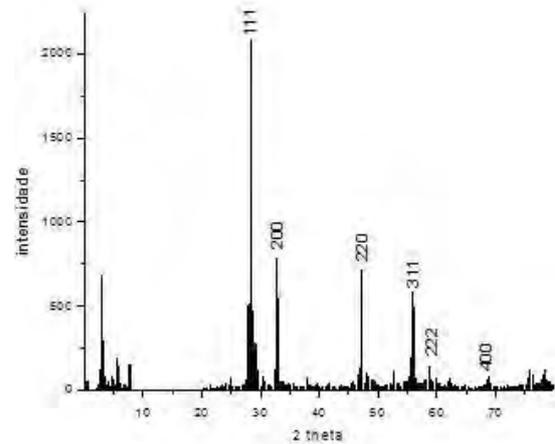
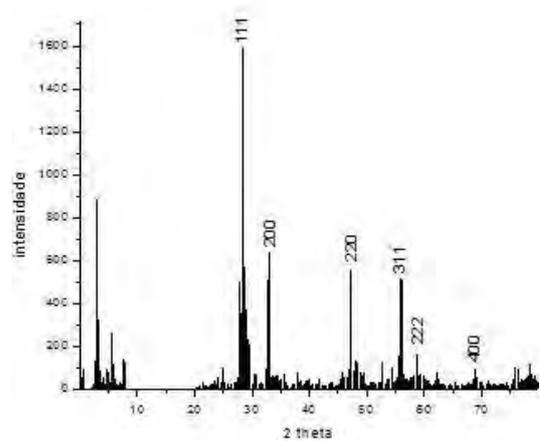
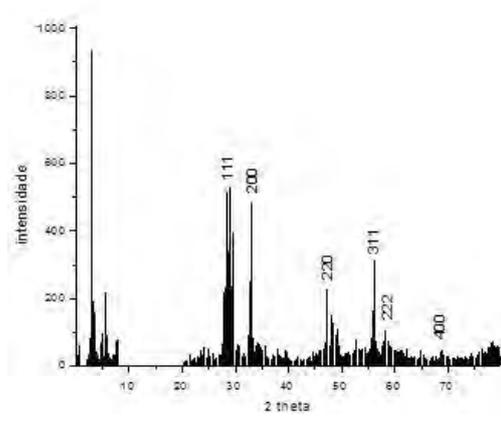
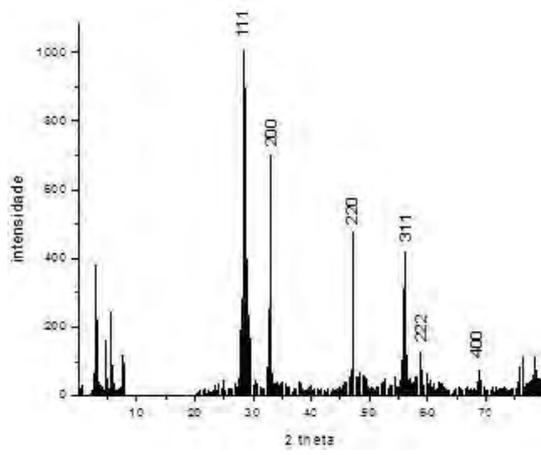


(b) 3%

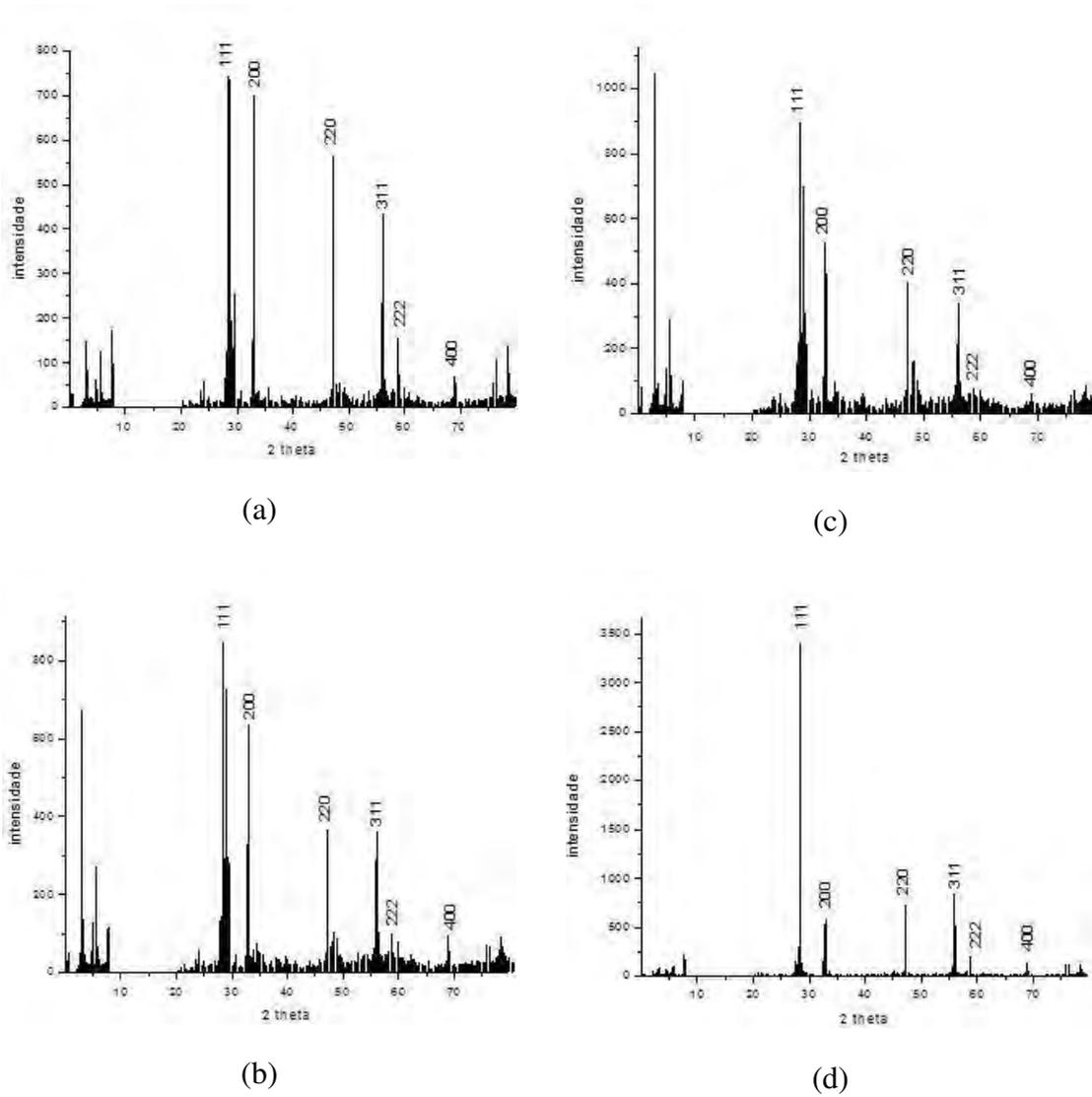


(d) 10%

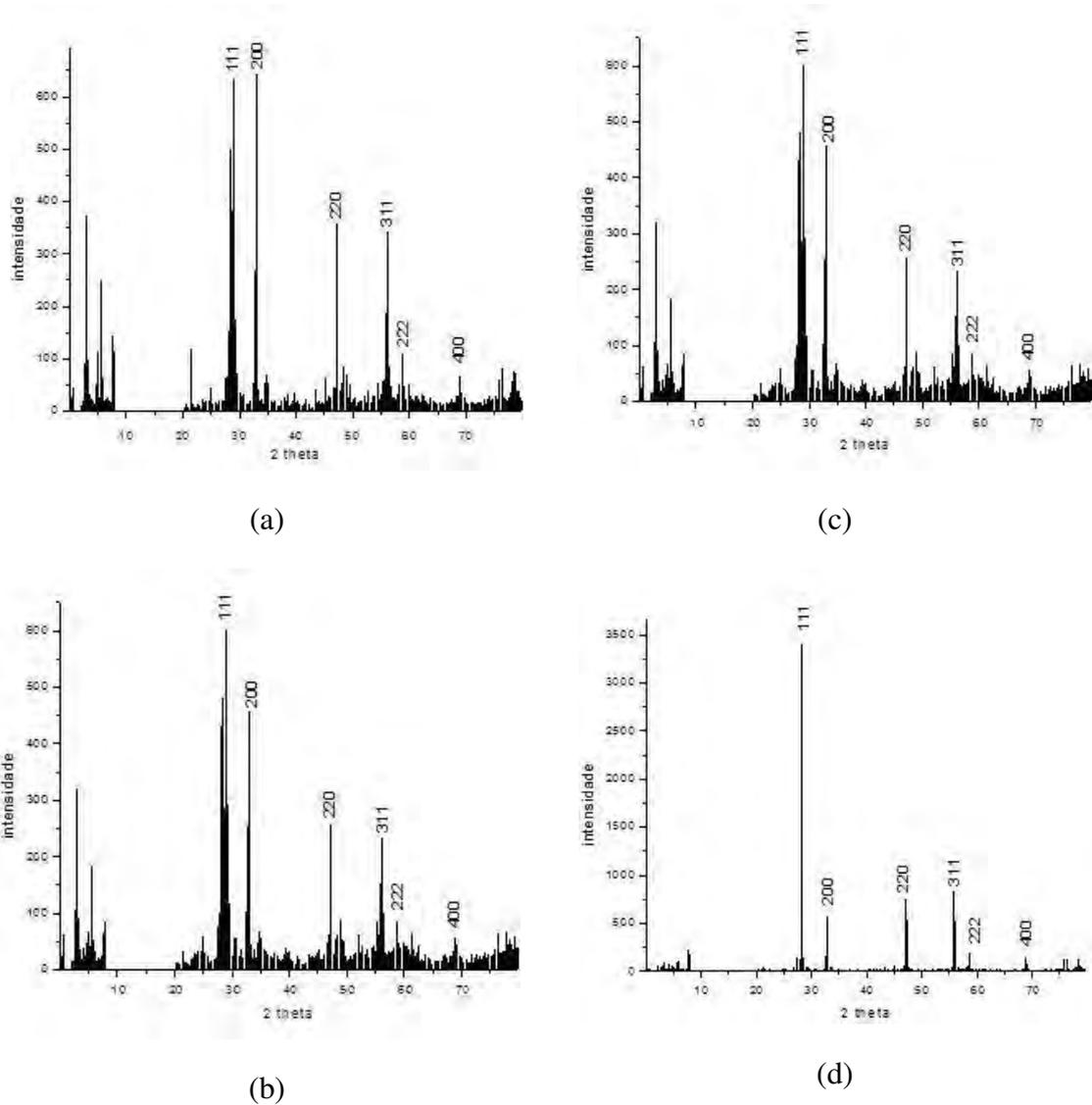
**Figura 9:** Difratoformas de Raio X dos pós de BNO calcinados a 600 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.



**Figura 10:** Difratoogramas de Raio-X dos pós de BNO calcinados a 700 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.



**Figura 11:** Difratogramas de raio-X dos pós de BNO calcinados a 800 °C contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.



**Figura 12:** Difratogramas de raio-X dos pós de BNO calcinados a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de bismuto.

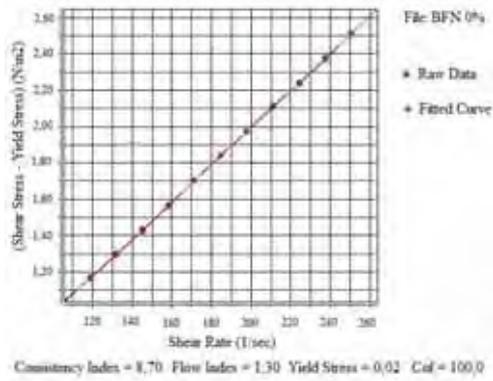
### 4.3 Viscosidade da solução precursora

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 viscosidade  $\eta$ .

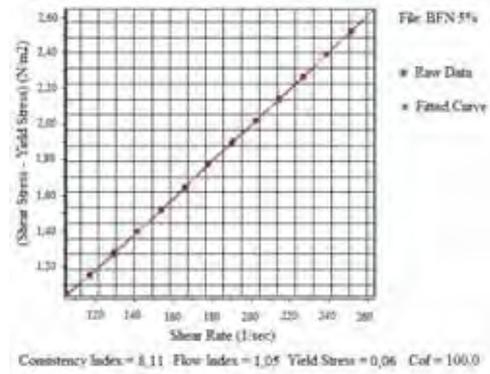
Este parâmetro é crítico para deposição de filmes finos, pois irá influenciar na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. Com espessuras elevadas é possível induzir trincas no filme durante o tratamento térmico. Faz-se, então, necessário o controle deste parâmetro. Diz-se 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  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  puro e com excesso de Bi foram determinadas pelo viscosímetro de *Brookfield*.

A leitura da viscosidade foi feita em um intervalo de rotação na qual a tensão de cisalhamento esteja entre 20% e 80%; então, as medidas foram realizadas dentro desta faixa. A partir dos dados coletados construiu-se um gráfico de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento, e a viscosidade pôde então ser obtida pelo coeficiente angular da curva.

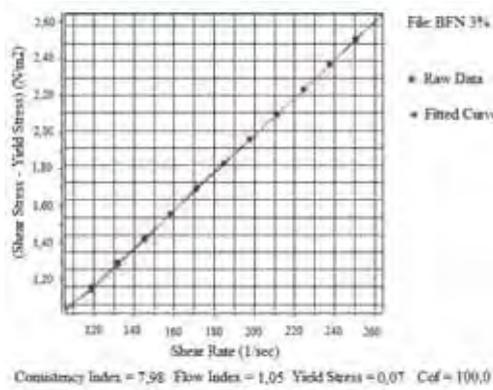
As viscosidades foram ajustadas para que ficassem próximas entre si e do valor 8,0 MPa.s. Para valores acima, gotejou-se água destilada, e valores abaixo, aqueceu-se a solução. O gráfico e os valores ajustados da viscosidade estão na Figura 13 e Tabela 2, respectivamente.



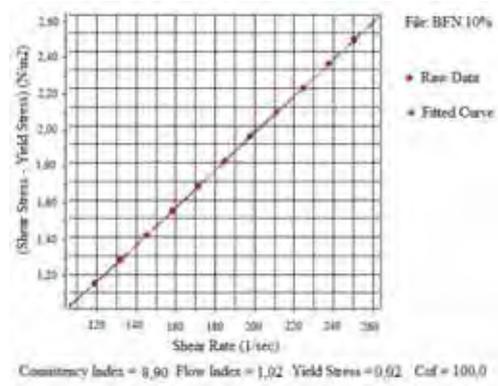
(a)



(c)



(b)



(d)

**Figura 13:** Curva de 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.

**Tabela 2:** Viscosidade de BNO medidas a 25 °C.

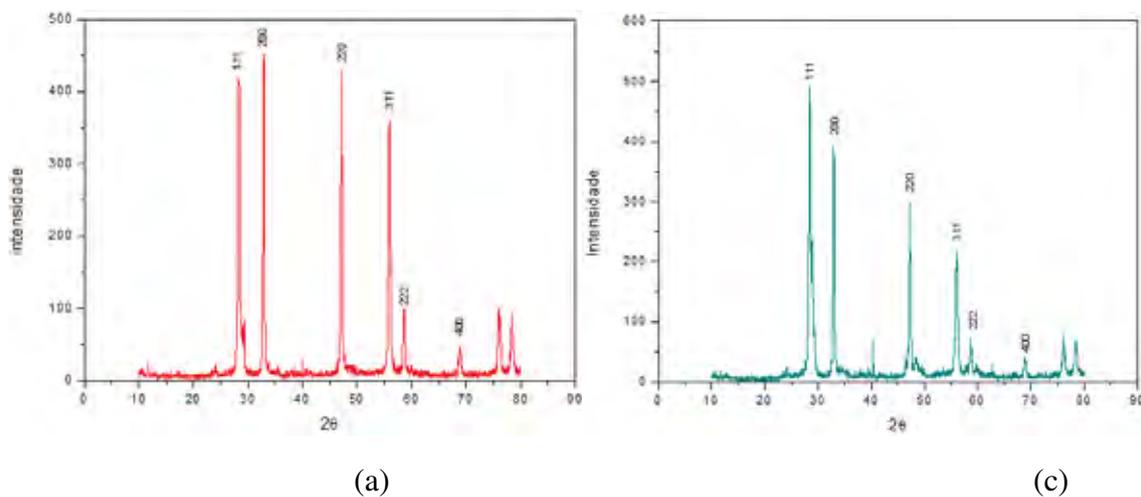
Solução	pH	$\eta$ (mP.s)
BNO	8-9	8,7
BNO 3%	8-9	7,98
BNO 5%	8-9	8,11
BNO 10%	8-9	8,90

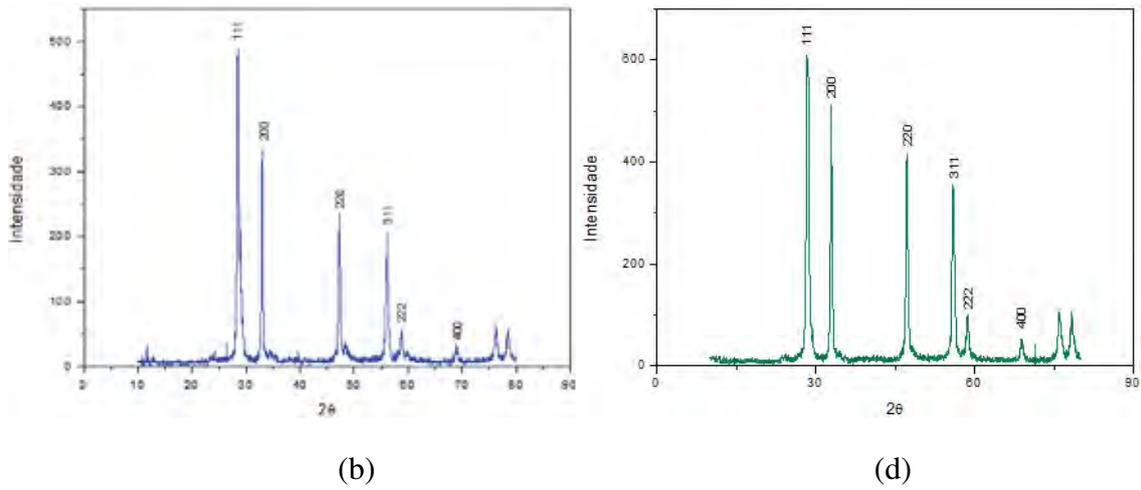
#### 4.4 Difrações de raios-X dos filmes de $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ (BNO)

Os DRX dos filmes demonstram que à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, surgem novos picos evidenciando uma instabilidade na estrutura, sendo possível transformação da estrutura cúbica (tipo II) para formação da fase tetragonal (tipo III). Foram identificados novos picos correspondentes ao aparecimento de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , e da fase não estequiométrica  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  identificadas por (CASTRO, 1998).

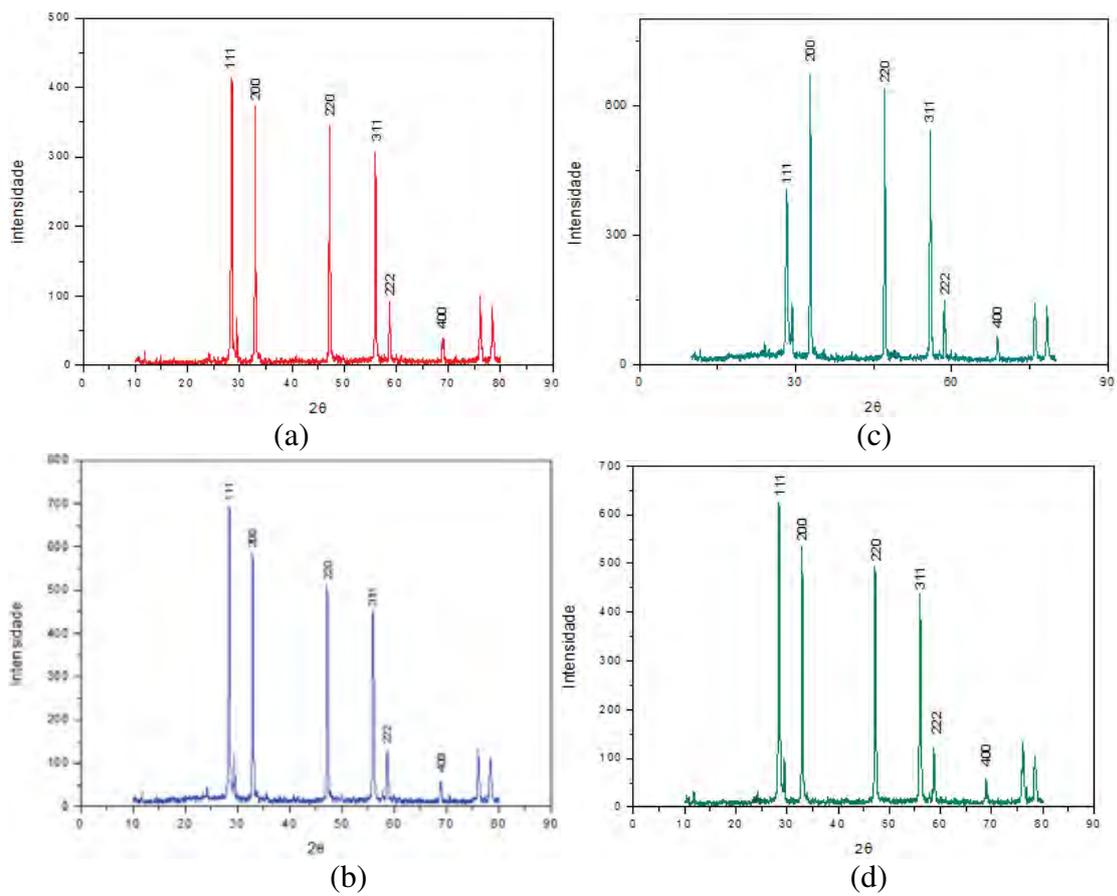
Para tratamentos em temperaturas acima de  $700^\circ\text{C}$  e menores que  $850^\circ\text{C}$ , é possível a formação de novas fases e algumas ainda não identificadas.

Não se evidencia um incremento nos picos das principais fases e nem se evidencia a formação de novas fases com variação de 10% de excesso de bismuto em relação a 5%. Também não notamos presença significativa dessas fases com percentagens abaixo de 5%.

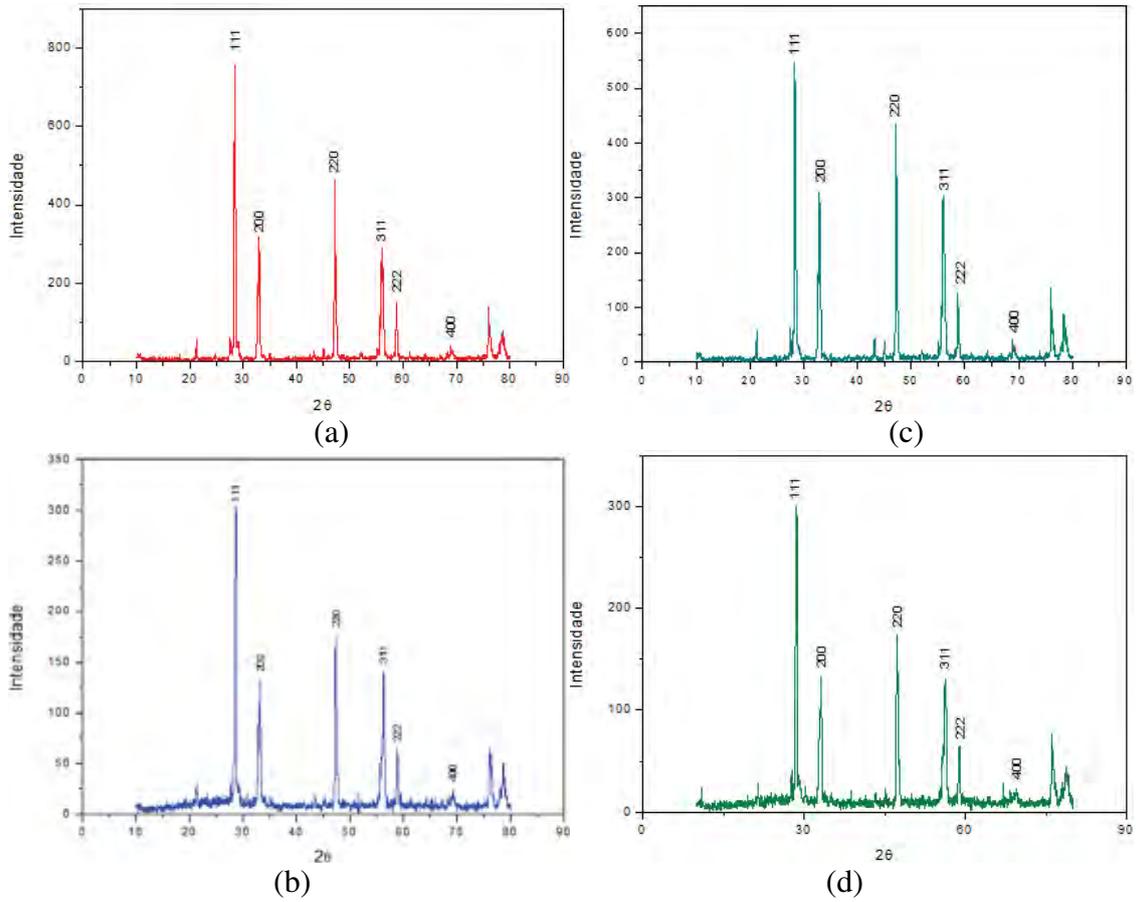




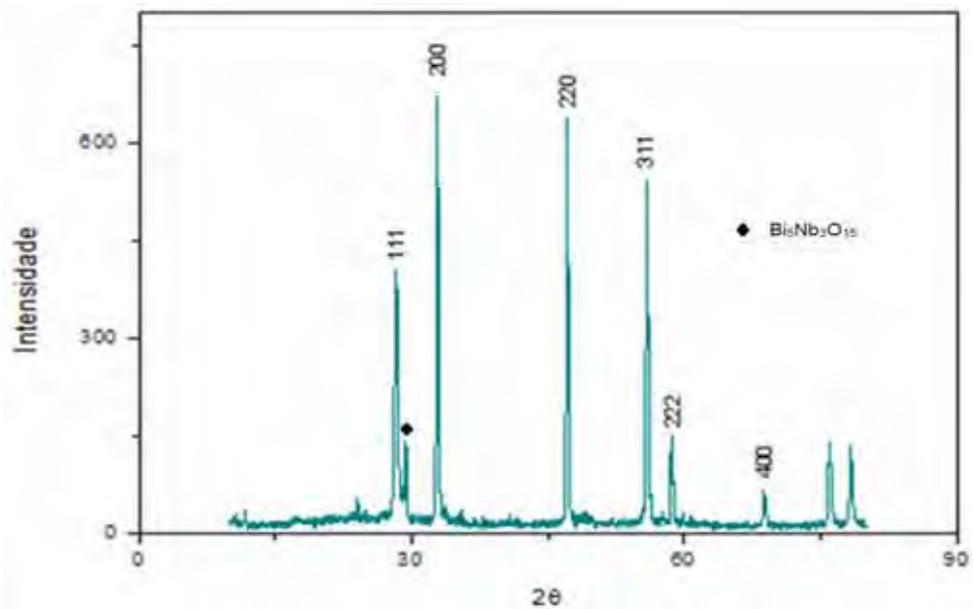
**Figura 14:** Difratomogramas de raio-X dos filmes finos de BNO calcinados conforme ciclo 1 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto.



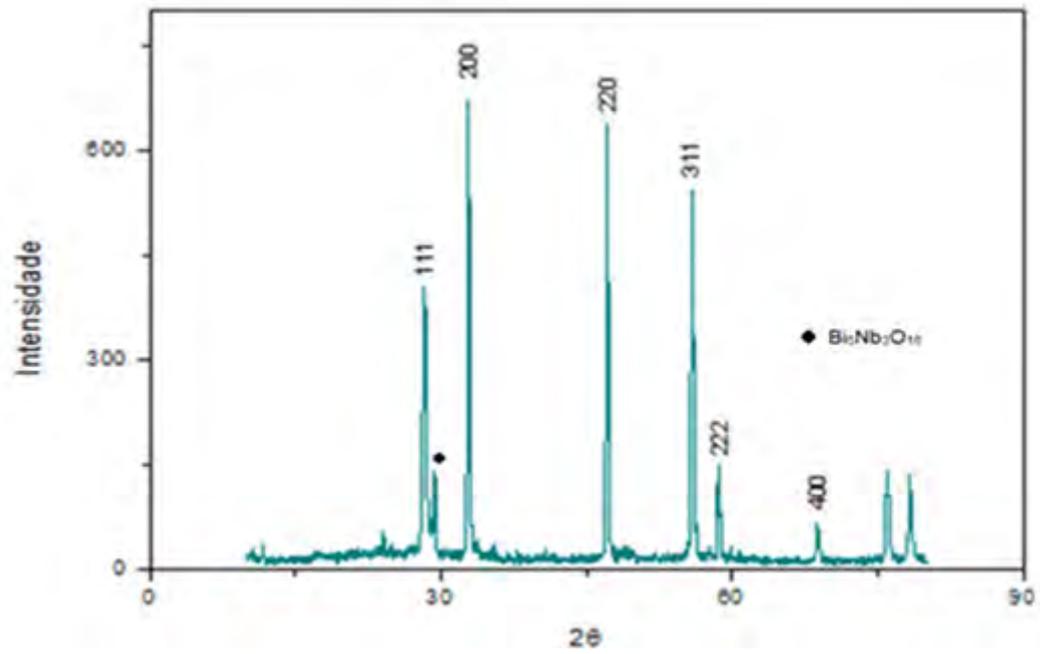
**Figura 15:** Difratomogramas de raio-X dos filmes finos de BNO calcinados conforme ciclo 2 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto.



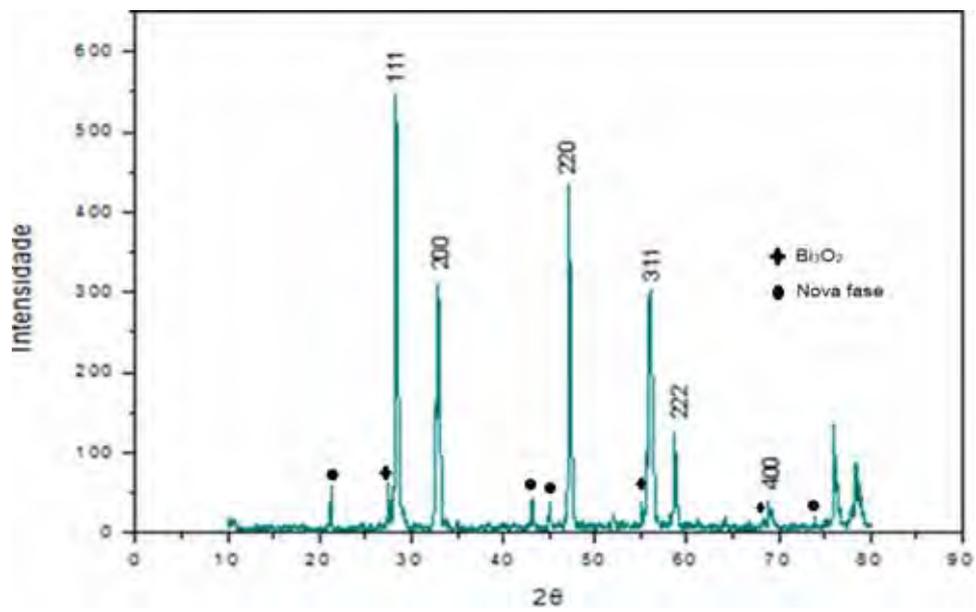
**Figura 16:** Difratoigramas de raio-X dos filmes finos de BNO calcinados conforme ciclo 3 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto.



**Figura 17:** Difratoigramas de raio-X dos filmes finos de BNO5 calcinados conforme ciclo 1.



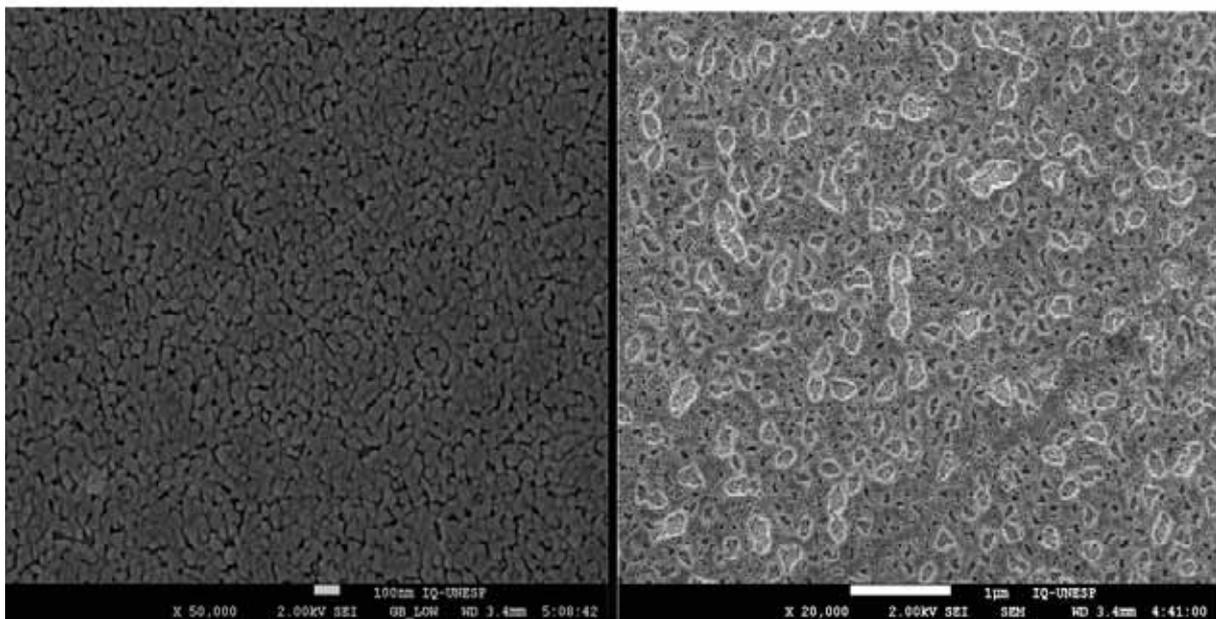
**Figura 18:** Difratoograma de raio-X dos filmes finos de BNO5 calcinados conforme ciclo 2.



**Figura 19:** Difratoograma de raio-X dos filmes finos de BNO5 calcinados conforme ciclo 3.

#### 4.5 Microscopias MEV e MFA

Observa-se na figura 20, a existência de possível segregação de óxido de bismuto no filme. Isso pode colaborar com a formação de fases secundárias, assim como a reação entre a platina depositada. O filme possui tamanho de grãos homogêneos com uma distribuição uniforme na superfície.



(a)

(b)

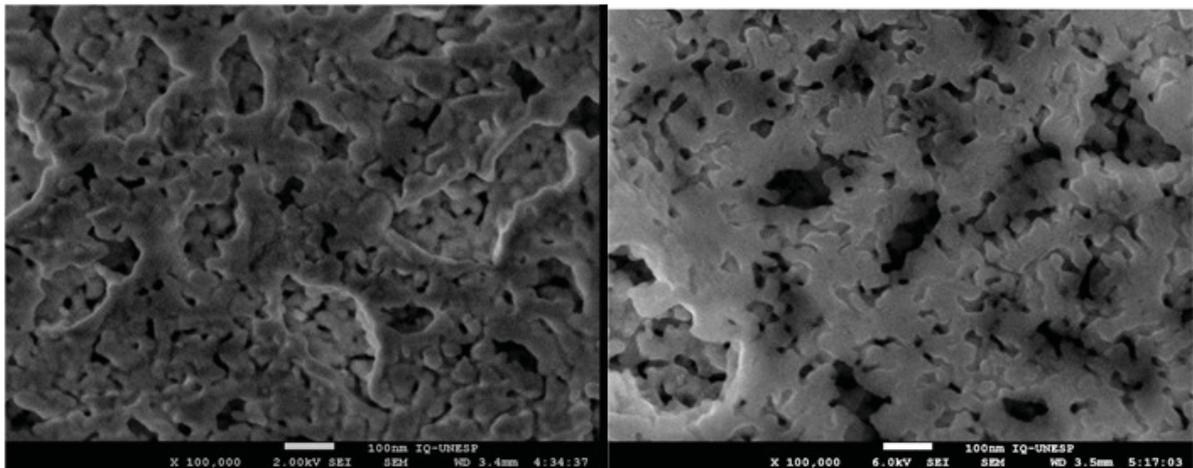
**Figura 20:** FEG-MEV Micrografia do filme fino de BNO5 (9 camadas) tratado no ciclo 3 (a) 50.000x, (b) 20.000x.

A influência do excesso de bismuto na forma e tamanho dos grãos pode ser avaliada (Figura 21). Puro BNO possui uma microestrutura porosa com pequenos grãos comparada as amostras com excesso de bismuto. O filme com 3 e 10% de excesso de bismuto (BNO3 e BNO10) conduz a um aumento do nível de porosidade o que pode afetar as propriedades dielétricas do capacitor cerâmico. Em todas as composições nota-se um filme estequiométrico, evidenciando que aparentemente não há perda de bismuto por evaporação e que as condições iniciais de compensação são satisfatórias para preencher o sítio do Bi na rede cristalina. O filme com 5% em excesso de bismuto (BNO5) demonstrou ser o mais

adequado para se obter uma microestrutura mais uniforme como podemos analisar na Figura 18. A densidade dos filmes aumenta até um limite de 5% em excesso de Bi devido à formação de vacâncias de oxigênio formadas durante o processo de sinterização. Estas vacâncias associam-se com cargas negativas do oxigênio ficando aprisionadas no contorno de grão 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 a expressão:

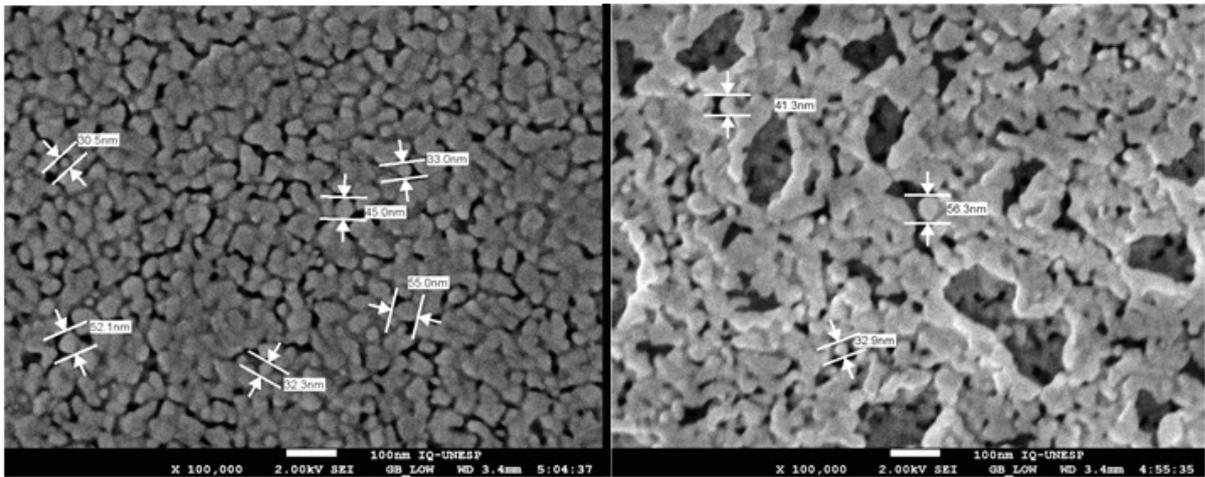


onde  $O^x$ ,  $V_m''$ ,  $V_m^x$ , e  $O_2''$  representam, respectivamente, íons oxigênicos neutros em sua posição normal, vacâncias de metal duplamente carregadas e íons oxigênicos duplamente carregados.



(a)

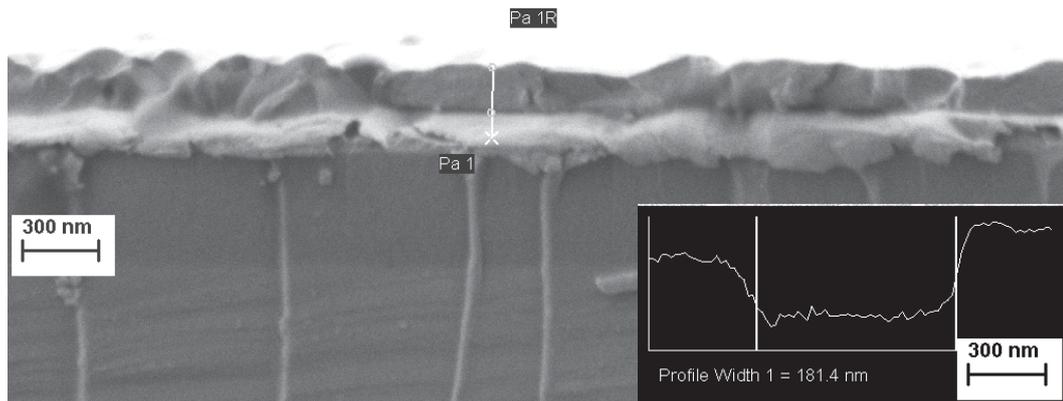
(b)



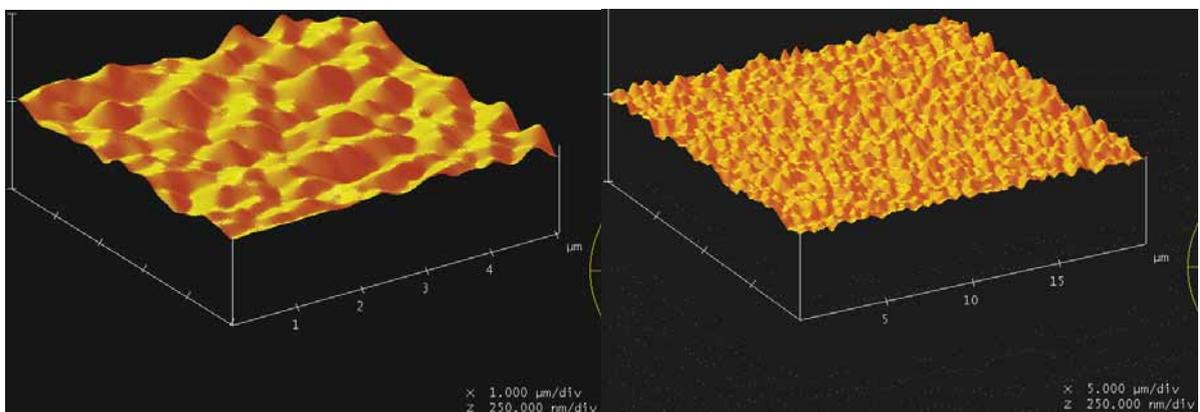
(c)

(d)

**Figura 21:** FEG-MEV Micrografia do filme fino de BNO (nove camadas) depositados tratadas no ciclo 3 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto, 100.000x.



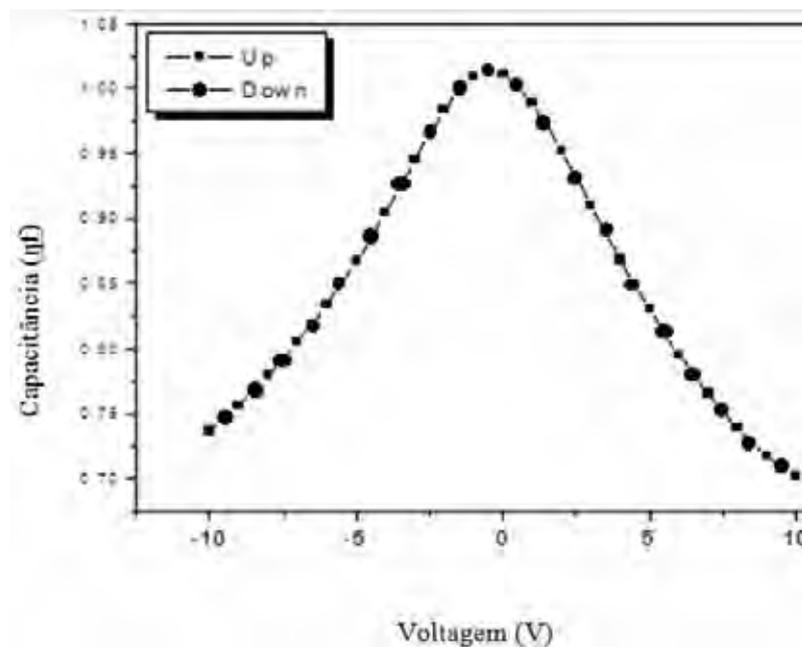
**Figura 22:** FEG-MEV, micrografia corte transversal do filme BNO5 (9 camadas) tratado no ciclo 3. Espessura de aproximadamente 181nm.



**Figura 23:** FEG-MFA, micrografia dos filmes finos de BNO5 (9 camadas) depositados no substrato de Platina e tratados no ciclo 3. Rugosidade aproximadamente 65 nm.

#### 4.6 Resultados das medidas dielétricas

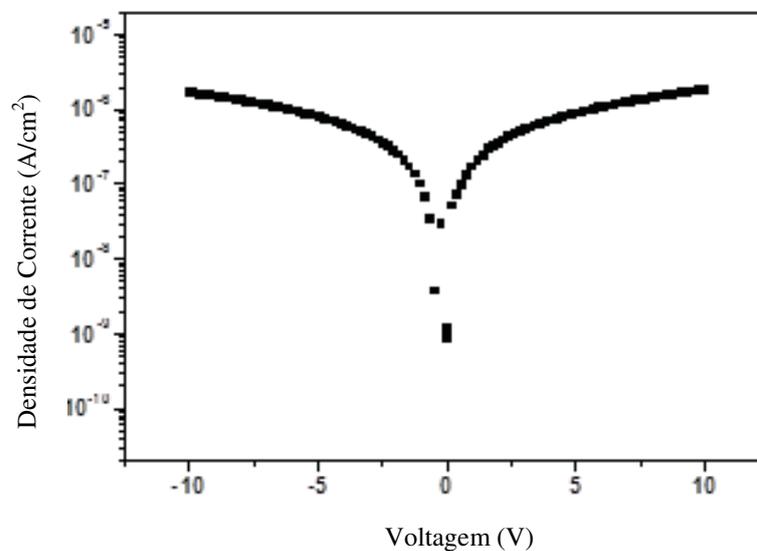
A figura 24 ilustra as curvas de C-V para os filmes BNO5 a 100kHz e com voltagem de varredura de +10 até -10V. A dependência entre a voltagem e a capacitância é não linear confirmando as propriedades dielétricas do filme. A curva é simétrica próxima à voltagem zero indicando que o filme contém poucas cargas espaciais acumuladas na interface filme substrato.



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

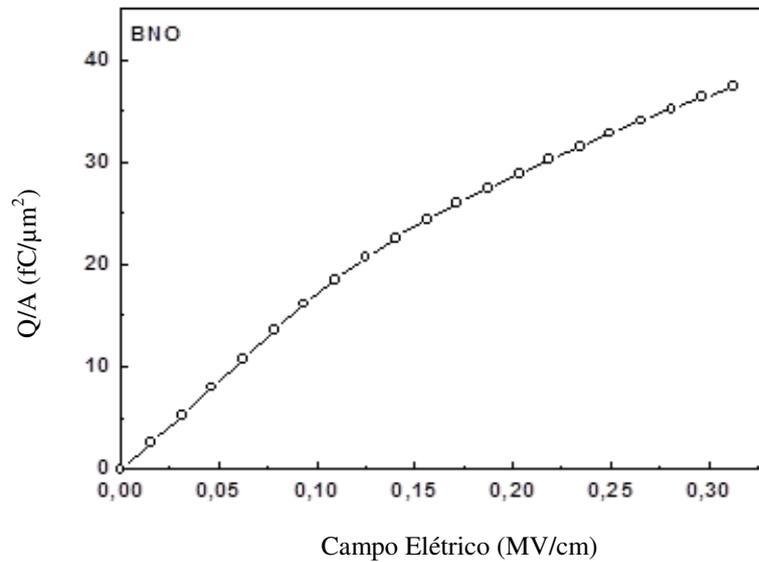
A dependência entre a densidade de corrente  $a$  e a voltagem foi mensurada para filmes finos de BNO5 para poder investigar os mecanismos da corrente de fuga. A figura 25 nos mostra a curva J-V do filme. As propriedades elétricas para baixos campos são geralmente de natureza ôhmica, o que significa que a densidade de corrente  $J$  é uma função linear da voltagem  $V$ . Para altos campos esses filmes exibem comportamento não linear, o

qual pode ser expresso pela lei de potência  $J=KV^a$ . Usualmente as características elétricas para campos elevados não podem ser descritas por um simples método de condução. A densidade da corrente característica depende de vários fatores incluindo impurezas nos filmes, microestruturas e espessura de filme. Supõe-se que as vacâncias móveis de Bi e O localizadas próximo do contorno de grão contribuem para um aumento na densidade de corrente. As características da interface filme-eletródo e a morfologia da superfície dos filmes de BNO5 são os principais fatores que determinam a densidade de corrente dos capacitores.



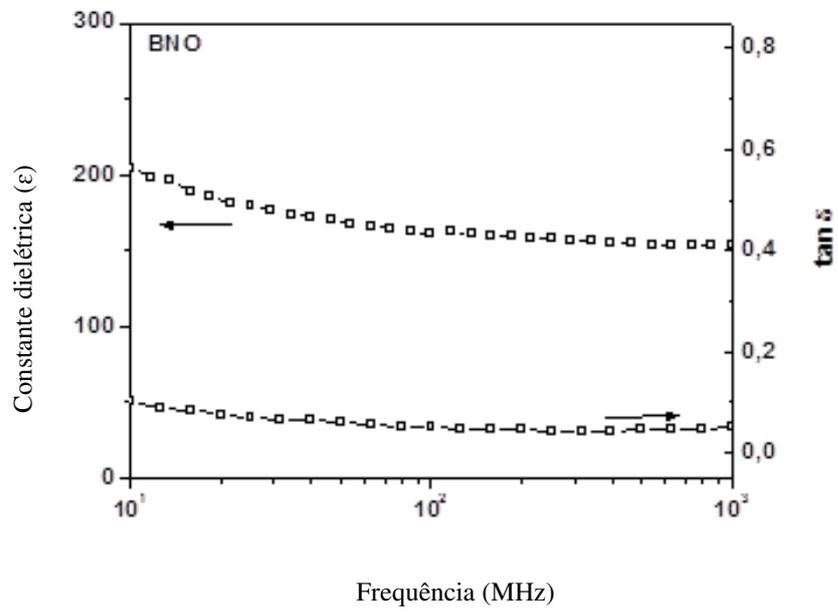
**Figura 25:** Curva J-V para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina e tratados conforme ciclo 3.

A densidade de armazenamento de cargas do filme livres de fadiga foi estimada a partir das curvas C-V usando a relação  $Q_c = \epsilon_0 \epsilon_r E$ , onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa e E é o campo aplicado (Figura 26). 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  $35\text{ fC}/\mu\text{m}^2$ . Na Figura 26 pode ser observado que estes valores são obtidos para 10V e campo elétrico de 0,028 MV/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 através de sua superfície para outras camadas internas dos componentes.



**Figura 26:** Densidade de carga armazenada para filmes finos de BNO5 depositados em substrato de platina tratados conforme ciclo 3.

A Figura 27 ilustra a variação da constante dielétrica em função da frequência para esse filme. Conforme observado a constante dielétrica apresenta um pequeno decréscimo no intervalo de frequência  $10^1$  até  $10^2$  MHz e após isso tende a ficar constante, tal decréscimo inicial pode indicar 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. Em geral, quanto maior a dispersão entre a constante dielétrica e a frequência, mais defeitos interfaciais são verificados.



**Figura 27:** Constante dielétrica em função da frequência para filmes finos BNO5 depositados em substrato de platina e tratados no ciclo 3.

## 5. CONCLUSÃO

- Os ciclos 1 e 2 permitiram a obtenção de filmes cristalinos com indícios de fase secundária.
- O percentual de 5% de excesso de bismuto nos forneceu filmes com uma estrutura mais homogênea.
- O Método dos Precursores Poliméricos é adequado para obtenção de filmes homogêneos com espessura controlada.
- Embora os ciclos 1 e 2 tenham conduzido a fase não estequiométrica do tipo  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , a transformação de fase necessária para boas propriedades dielétricas ocorre acima de 800 °C, indicando que novos estudos devem ser realizados para melhorar as condições de obtenção do filme no ciclo 3.
- Medidas dielétricas confirmam elevada capacidade de armazenamento de carga, baixa corrente de fuga e característica linear do filme fino dielétrico.

## 6. BIBLIOGRAFIA

BIASOTO, GLENDA. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas e Filmes Finos de BiFeO<sub>3</sub> 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, SILVIO LUIZ 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.

CASTRO, A., AGUADO, E. , ROJO, J.M. , HERRERO, P. , ENJALBERT, R., GALY, J. **The new oxygen-deficient fluorite bi<sub>3</sub>nbo<sub>7</sub>: synthesis, electrical behavior and structural approach.** Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 1, pp. 31–41, 1998.

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 end Electrical Properties of BBT Thin Films.** Integrated Ferroelectric, 2003, 51, 103-112.

DE LOS SANTOS GUERRA, JOSÉ. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos.** 2004. 137f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

GUARANY, CRISTIANO 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.

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

HORA, W. G. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de GeO<sub>2</sub>-PBO**. 2008. 126f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Thin Films Including Layers: Terminology in Relation to Their Preparation and Characterization**. Paris, 1994.

MANFROI R., DANIELA CRISTINA. **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, ALEX LEMES. **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes**. 2010. 110f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade de Franca, Franca, 2010.

MIAGAVA, JOICE. **Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia-Magnésia**. 2009. 66f. (Trabalho de Graduação) – Escola Politecnica 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<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> ceramics**. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103.

NAVES DOS REIS, REGINALDO. **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.

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

SOUZA, ANDRÉ 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.

VALANT, M., JANCAR, B., PIRNAT, U., SUROV, D. **The order-disorder transition in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> Evaluated by in situ Isothermal Conductivity Measurements**. Chin. Phys. Lett., 2007, 24, 1013.

WANG, HSIAO-LIN. **Structure and Dielectric Properties of Perovskite-Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>)**. 2002. 15f. San Jose State University, 2002.

ZHANG, G., YANG, J., ZHANG, S., XIONG, Q, HUANG, B, WANG, J., GONG, W. **Preparation of nanosized Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> and its visible-light photocatalytic property**. Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 986–992.

ZHOU, D., WANG H., YAO, X. **Sintering Behavior and Dielectric Properties of  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  Ceramics Prepared by Mixed Oxides and High-Energy Ball-Milling Method.** J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 327-329.

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.