CARLOS EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE Bi_3NbO_7 PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS EM DIFERENTES ELETRODOS ÓXIDOS.

Guaratinguetá
2012

CARLOS EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE Bi_3NbO_7 PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS EM DIFERENTES ELETRODOS ÓXIDOS.

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia 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

Vieira, Carlos Eduardo Guimaraes
V658d Desenvolvimento de filmes finos de Bi3NbO7 pelo método dos precursores poliméricos em diferentes eletrodos óxidos / Carlos Eduardo Guimaraes Vieira – Guaratinguetá : [s.n], 2012.
46 f : il.
Bibliografia: f. 44-46

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

Desenvolvimento de filmes finos de Bi_3NbO_7 pelo método dos precursores poliméricos em diferentes eletrodos óxidos

Carlos Eduardo Guimarães Vieira

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

Profa. Maria Gabriela Araújo Ranieri
UNESP-FEG

Prof. Renato Araújo Barros
UNESP/FEG

Dezembro de 2012

DADOS CURRICULARES

CARLOS EDUARDO GUIMARÃES VIEIRA

NASCIMENTO	20/05/1983 – GUARATINGUETÁ/SP
FILIAÇÃO	NEUSA MARIA GUIMARÃES DE LIMA VIEIRA CARLOS RANGEL VIEIRA
1990/1997	ENSINO FUNDAMENTAL INSTITUTO NOSSA SENHORA DO CARMO
1998/2000	ENSINO MÉDIO COLÉGIO TÉCNICO INDUSTRIAL DE GUARATINGUETÁ
2003/2012	CURSO DE GRADUAÇÃO ENGENHARIA MECÂNICA – UNESP/FEG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de estudar e concluir o curso de graduação tão bem conceituado, sempre com saúde e paz.

Aos meus pais e minha namorada, por terem me dado todo o suporte necessário para vencer mais uma etapa importante da minha vida.

A todos os professores e funcionários do campus da UNESP, que sempre nos ajudaram com muito profissionalismo e dedicação.

E ao nosso orientador Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões, que me auxiliou tanto para conseguir concluir este trabalho tão complexo para eu poder me formar.

VIEIRA, C.E.G. **Desenvolvimento de filmes finos de Bi_3NbO_7 pelo Método dos Precursores Poliméricos em diferentes eletrodos óxidos.** 2012. 43f. Trabalho de Graduação – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2012.

Resumo

A tecnologia sempre avança e com isso a miniaturização de dispositivos e uma melhoria de desempenho, além da multifuncionalidade, tornam-se extremamente necessárias. Uma onda de pesquisas sobre a área tende a crescer em quantidade e importância no mercado de hoje. Para isso se faz necessário a procura de novos materiais, novas aplicabilidades dos já existentes e novos processos para minimizar cada vez mais os custos. Materiais dielétricos são considerados elementos chave para que esse setor continue evoluindo, e as propriedades elétricas mais relevantes são a alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica. O Método dos Precursores Poliméricos surge como uma boa alternativa, envolvendo etapas de baixo custo, mais simples e estequiometria controlada.

Neste trabalho foi feito um estudo sobre filmes finos através do método de precursores poliméricos, onde após obter a solução precursora o trabalho seguiu com a obtenção do filme. Os filmes obtidos foram tratados termicamente e caracterizados pelo DRX, MEV e MFA. Obtivemos filmes finos de Bi_3NbO_7 com uma boa homogeneidade e uma distribuição uniforme dos grãos. Observamos que as melhores condições de formar a fase tetraédrica pretendida é utilizar tratamentos térmicos em elevadas temperaturas, tempos maiores e excesso de Bismuto. Diferentes eletrodos óxidos foram testados visando o crescimento texturizado da fase dielétrica.

Palavras-Chave: Bi_3NbO_7, filmes finos, dielétrico, propriedades elétricas.

Vieira, C.E.G. **Development of Bi_3NbO_7 Thin Films by the Polymeric Precursor Method in differents oxides electrodes.** 2012. 42f. Undergraduate Final Work (Graduate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2012.

Abstract

Technology always advances and thus the device miniaturization and improved performance, besides multifunctionality, they become extremely necessary. A wave of research on the area tends to grow in number and importance in today's market, it is necessary to search for new materials, new applicability of the existing ones and new processes for increasingly cheaper costs. Dielectric materials are considered a key element in this sector being the main electrical properties its high dielectric constant and low dielectric loss. The Polymeric Precursor Method appears as a good alternative because is a low cost, simple process with controlled stoichiometry.

In this method, two steps were performed. In a first step, the precursor solution was decomposed into powders and in a second step the precursor solution was converted in thin films. In this work, was used the polymeric precursor methods to get thin films where they were heat treated and characterized by XRD, SEM and AFM. We have obtained Bi_3NbO_7 thin films with good homogeneity and uniform distribution of grains were noted. We observed that the best condition to obtain the tetragonal phase is annealing the film at high temperatures for a longer soaking time and with excess of bismuth. Several oxides electrodes were evaluated aiming to obtain textured dielectric thin films.

Keywords: Bi_3NbO_7, thin films, dielectric, electrical properties

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: DIAGRAMA DOS PRINCIPAIS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE FILMES A PARTIR DE PRECURSORES SÓLIDOS, LÍQUIDOS E GASOSOS.....20
FIGURA 2: ESQUEMA DAS REAÇÕES DESENVOLVIDAS NO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.....21
FIGURA 3: OBTENÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA "DIP COATING". 22
FIGURA 4: OBTENÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA "SPIN COATING".....22
FIGURA 5: VISTA SUPERIOR (A), (B) FRONTAL E (C) DIAGRAMA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS PELO MÉTODO "SPIN-COATING" (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010). 25
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. 27
FIGURA 7: CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL PARA RESINA DE BNO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA A) PURO, B) 3%, C) 5% E D) 10% DE EXCESSO DE BISMUTO. 28
FIGURA 8: 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. 30
FIGURA 9: DIFRATOGRAMAS DE RAIO X DOS FILMES FINOS DE BNO CALCINADOS A 600- 800 ºC CONTENDO A) PURO, B) 3%, C) 5% E D) 10% DE EXCESSO DE BISMUTO. 32
FIGURA 10: DIFRATOGRAMAS DE RAIO X DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE PT CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC EM DIFERENTES TEMPOS. 33
FIGURA 11: DIFRATOGRAMAS DE RAIO X DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE AL_2O_3 CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC EM DIFERENTES TEMPOS. 33
FIGURA 12: DIFRATOGRAMAS DE RAIO X DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE $LANIO_3$ CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC CONFORME CICLO 3. 34
FIGURA 13: MICROGRAFIA OBTIDA PELO MEV DO FILME BNO 5% TRATADO COM O CICLO 3: (A) 10.000X, (B) 50.000. 34
FIGURA 14: MICROGRAFIA OBTIDA PELO MEV DO FILME BFN 5% TRATADO COM O CICLO 3 CONTENDO A) PURO, B) 3%, C) 5% E D) 10% DE EXCESSO DE BISMUTO. 36
FIGURA 15: MICROGRAFIA OBTIDA PELO MEV DA SECÇÃO TRANSVERSAL DO FILME. 37
FIGURA 16: FEG-SEM DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE PT CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC NO CICLO 3 38
FIGURA 17: FEG-SEM DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE AL_2O_3 CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC NO CICLO 3. 38
FIGURA 18: FEG-SEM DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE $LANIO_3$ CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC NO CICLO 3. 39
FIGURA 19: MFA DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE PT CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC NO CICLO 3.....40
FIGURA 20: MFA DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE AL_2O_3 CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC NO CICLO 3. 40

FIGURA 21: MFA DOS FILMES FINOS DE BNO DEPOSITADOS EM SUBSTRATO DE LANIO3 CALCINADOS ENTRE 500 E 860 ºC NO CICLO 3. 41

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CICLOS DE TRATAMENTO TÉRMICO. 25
TABELA 2: VISCOSIDADE DE BNO PURO E COM EXCESSO DE BI, MEDIDAS A 25ºC. 30
TABELA 3: TAMANHO DE GRÃO E RUGOSIDADE CONFORME VARIAÇÃO DOS SUBSTRATOS. 41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

WI-FI	-	*Wireless Fidelity*
SI	-	SISTEMA INTENACIONAL DE UNIDADES
CA	-	Corrente Alternada
IUPAC	-	*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*
TG	-	Termogravimetria
DTA	-	Análise Térmica Diferencial
DRX	-	Difração de Raio-X
Pt	-	Platina
MEV	-	Microscópio Eletrônico de Varredura
MFA	-	Microscópio de Força Atômica

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*
κ	Permissividade relativa/constante dielétrica	
n	Numero de ondas	
d	Distância interplanar	*nm*
λ	Comprimento de onda do feixe	*nm*
θ	Ângulo de difração	*Rad*

Sumário

1.Introdução:..... 144

1.1. Objetivos:..... 166

2. Revisão Bibliográfica:..... 177

2.1. Materiais Dielétricos:..... 177

2.2. Filmes Finos:..... 199

2.3. Métodos de Obtenção dos Filmes:..... 199

2.4. O sistema binário Bi_3NbO..... 23

2.5. Difração de Raio-X..... 23

2.6. Análise Termogravimétrica..... 23

2.7 Microscopia de força atômica..... 23

3. Metodologia:..... 244

3.1. Preparação das Soluções Precursoras para Deposição dos Filmes..... 244

3.1.1. Deposições dos Filmes:..... 255

3.2. Método de Caracterização:..... 266

3.2.1. Análise Termogravimétrica (TG):..... 266

3.2.2. Difração de Raio-X (DRX):..... 266

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (Field Emission Gun – FEG)..... 266

4. Resultados e Discussão:..... 277

4.1. Análises Térmicas TG e DTA:..... 277

4.2. Viscosidade:..... 299

4.3. Difração de Raio-X de BNO 5%:..... 31

4.5. Microscopia de força atômica (MFA):..... 399

5. Conclusões:..... 42

6. Sugestão para Trabalhos Futuros:..... 42

7. Bibliografia:..... 44

1. INTRODUÇÃO:

A tendência à evolução constante tecnológica nos obriga cada dia mais a procurar novos dispositivos que sejam menores e melhores que os antigos, assim sendo, a obtenção de filmes finos é um desafio importante, pois eles possuem uma infinidade de aplicações nos mais diferenciados dispositivos (OLIVEIRA et al. 2004).

O filme fino é descrito como um revestimento contínuo de um material sólido sobre um substrato no qual uma das dimensões é muito menor que as outras duas (MAIA, 2003).

O uso de técnicas de deposição desses filmes em conjunto com a fabricação de microssistemas tem renovado a tecnologia desses filmes. Hoje é possível o desenvolvimento de eficientes microdispositivos para arrefecimento com dimensões submilimétricas com rápida resposta. Esses dispositivos possuem características únicas para o uso em estabilização de temperatura, redução de ruído térmico e aumentar a velocidade de operação de dispositivos eletrônicos (GONÇALVES et al., 2006)

"Materiais eletro-cerâmicos são utilizados em muitas aplicações tais como capacitor de multicamadas, transdutores, sensor piroelétrico, atuadores piezoelétricos e dispositivos eletro-ópticos" (GONÇALVES, 2011).

Com a necessidade de mais eletro-cerâmicas, com maior desempenho e melhor funcionalidade, houve também um desenvolvimento nas técnicas de síntese para poder produzir estes filmes de forma mais rápida e com menor custo. Para isso é necessário produzir pós de cerâmicas, onde as partículas possuem morfologia bem definida e cristalinidade bem definida (OLIVEIRA et al., 2005).

Os dispositivos novos necessitam de sistemas mais eficazes, com menor perda de energia, maior vida útil, menor preço de custo e que seja capaz de suportar maiores temperaturas durante sua operação. Esse é o maior interesse da indústria tecnológica, que alavanca o estudo sobre eles.

Bandas de alta frequência (micro-ondas) são usadas pelo setor de comunicação e este setor está em pleno desenvolvimento. Essas bandas estão definidas entre 300 MHz e 300 Ghz. As aplicações mais conhecidas estão relacionadas à tecnologia wireless, onde temos, por exemplo, o bluetooth e o wi-fi. Outra aplicação seria a revolução dos aparelhos celulares, pensando em sua miniaturização e em suas múltiplas funções (HOFFMANN-EIFERT, 2003).

Com essas mudanças, a necessidade de novos materiais se tornou de extrema importância, pois os materiais antigos não atenderiam o avanço dos dispositivos segundo a lei de Moore (HORA,2008)

Antigamente, a pesquisa de filmes finos era cara e restrita a poucas universidades, mas hoje, com o barateamento da obtenção de filmes de qualidade com o mínimo de recursos laboratoriais, a sua pesquisa se tornou mais ampla no mundo todo, provocando um avanço ainda mais rápido 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 observadas quando da escolha dos métodos de síntese" (GONÇALVES, 2011).

A síntese mais comum desses materiais é a por mistura de óxidos, mas isso produz materiais com pouca pureza, além de partículas grandes com difícil distribuição de tamanho e complicado controle estequiométrico.

Para controlar os tamanhos das partículas, deve-se rever atentamente os métodos químicos de síntese. Um ponto crítico seria usar baixa temperatura de sinterização, o que permite produzir nanopartículas. Por esta razão a obtenção por processos químicos é de grande interesse de pesquisa, onde 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, além de ter a possibilidade de trabalhar com soluções aquosas e de não exigir cuidado especial com atmosfera (COSTA et al, 2003).

Um dos métodos químicos usados é a síntese usando precursores alcoóxidos de metais, que é capaz de produzir partículas com grande controle de tamanho (50 a 1000 Å) e estequiométricas, além de um bom controle da distribuição de tamanho. Porém esse método possui algumas desvantagens, como: matérias primas caras, baixo rendimento e longo tempo de processamento.

1.1.OBJETIVOS:

O objetivo do trabalho será obter filmes finos de Bi_3NbO_7, utilizando do "spin-coating" e obtidos pelo método dos precursores poliméricos, mais especificamente o método Pechini. Utilizando 5% de excesso de Bismuto (Bi) para compensar a volatilização do elemento durante tratamento térmico.

Caracterizar a cristalinidade e a microestrutura do material. Estudando a formação de possíveis fases secundárias, bem como a transformação da fase incomensurável cúbica para comensurável tetragonal que ocorre na sua estrutura, durante a sinterização em diferentes faixas de temperatura.

Avaliar o papel do eletrodo óxido nas propriedades estruturais e morfológicas de filmes de niobato de bismuto, fazendo um estudo de Raio X, e usando o microscópio eletrônico de varredura e o de força atômica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1.MATERIAIS DIELÉTRICOS:

Materiais dielétricos são materiais que possuem uma resistência alta ao fluxo de elétrons quando a tensão externa a ele, sendo por esta razão, diferentes de materiais condutores. Uma propriedade de extrema importância dos dielétricos é a sua capacidade em se polarizar sob um campo elétrico externo aplicado sobre ele (GUARANY, 2009).

Outra definição importante é o de polarização elétrica, que pode ser definida como sendo o deslocamento em direção ao alinhamento das cargas positivas e negativas, o sentido será o mesmo do campo externo aplicado (NAVES DOS REIS,2005).

Então, a polarização dielétrica do material pode ser relacionada com o campo elétrico pela equação 1.

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

Onde P é o vetor polarização, ε_0 é a permissividade do vácuo, χ_e é chamado de susceptibilidade dielétrica e **E** é o vetor do campo externo.A unidade de polarização no sistema internacional de unidades (SI) é dado por C/m^2.

Podemos introduzir um outro parâmetro denominado deslocamento elétrico D. Segundo a equação de Poisson (equação 2):

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

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

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \qquad (2)$$

O termo ε_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 1 e 2, chegando a equação 3.

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 (1+ \chi_e)\mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \qquad (3)$$

Onde ε_r é a permissividade relativa, também chamada de constante dielétrica. (HOFFMANN-EIFERT, 2003).

Nas situações práticas, as correntes são alternadas (CA) e não contínuas (CC), por esta razão o campo elétrico muda de direção em função do tempo, sendo assim, cada material dielétrico necessita de um tempo diferente para que os seus dipolos sejam capaz de se reorientar, porque para cada tipo de polarização existe um tempo necessário para que os dipolos possam se realinhar, sendo que o nome deste tempo é tempo de relaxação da polarização. Por esta razão, existe uma pequena diferença de fase entre o campo aplicado e a resposta do sistema sobre o qual ele é aplicado. 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, como visto na equação 4.

$$\varepsilon_r = \varepsilon' + i\,\varepsilon'' \qquad (4)$$

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 imaginaria e real da permissividade dielétrica dada pela equação 5:

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \qquad (5)$$

A equação 5 é conhecida como perdas dielétricas do material e está 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 imaginaria 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. A quantidade de carga q que as duas placas armazenam é definido como capacitância (C) podendo ser calculado pela equação 6 (SOUZA, 2010).

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

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 7.

$$C_0 = \varepsilon_0 A/L \quad (7)$$

Onde A representa a área das placas, L a distancia 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.

$$C = C_o (\varepsilon/ \varepsilon_0) = C_o \kappa \quad (8)$$

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:

A Internacional Unio of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), em 1994, publicou pela primeira vez um artigo com uma série de recomendações sobre a preparação, terminologia e caracterização de filmes finos. Denominam-se esses filmes como sendo uma fina camada de um dado material produzido sobre uma fase sólida, conhecido como substrato. O mais importante destes filmes são sua microestrutura resultante e sua aplicação, sua espessura não tem importância (IUPAC,1994).

As propriedades de um filme fino de um material se diferem substancialmente das propriedades deste mesmo material em uma forma maciça. 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:

Existem várias tecnologias para se obter esses filmes, podendo ser pelo método físico e o método químico. Para escolher qual deles optar, deve-se pensar sobre a taxa de deposição do filme, recobrir de forma que a sua composição e a sua espessura sejam uniformes, sem macro-partículas e obtenção de filmes estequiométricos (MAIA, 2003).

Técnicas físicas necessitam de vácuo para obter um fluxo de íons ou de átomos que podem se depositar sobre o substrato, mas as técnicas químicas não necessitam deste vácuo para a deposição. O lado bom dos processos físicos é que devido o processo ser a vácuo, ele é seco, o que promove a obtenção de filmes com alto grau de pureza e limpeza.

A deposição de filmes finos pode ser classificada, também, de acordo com a fase do meio contendo o precursor. Na figura 1 estão relacionadas algumas técnicas de filmes a partir de precursores em fase sólida, líquida ou gasosa.

"As técnicas envolvendo deposição em fase líquida geralmente envolvem a dissolução de um precursor em um solvente adequado, seguida de sua deposição na superfície do substrato e subsequente evaporação controlada do solvente e/ou tratamento térmico. 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" (OLIVEIRA et al., 2004).

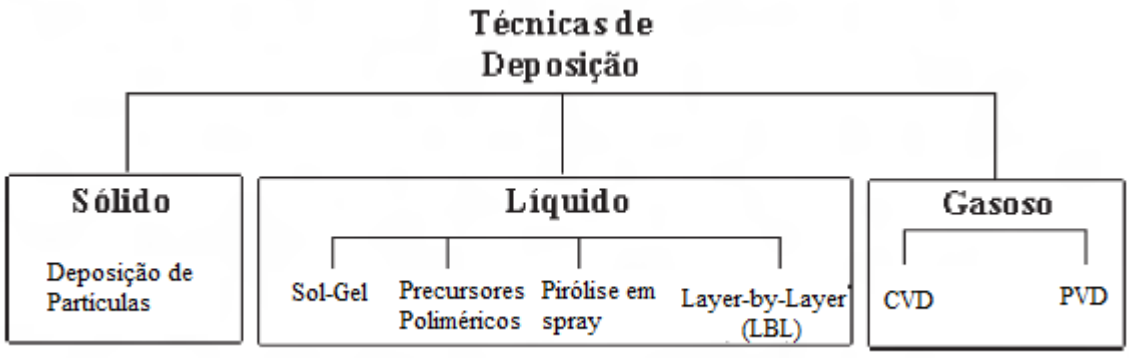


Figura 1: Diagrama dos principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores sólidos, líquidos e gasosos

A deposição na fase líquida possui muitas vantagens sobre as outras formas de deposição, como: variedade de precursores disponíveis, partículas podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato, além dos equipamentos necessários serem mais simples e mais baratos que ao para a deposição a partir de precursores gasosos (OLIVEIRA et al., 2004).

Um método líquido e químico é o do sol-gel, onde se prepara uma suspensão estável de partículas coloidais muito pequenas, normalmente pela hidrólise de compostos orgânicos de metais em óxidos hidratados. Com a alteração da sua concentração (parte do líquido se evapora), por envelhecimento ou adição de um eletrólito adequado, leva a formação de partículas, normalmente um sólido intermediário, formando um sol (partículas sólidas dispersas em líquido). Depois ocorre a união dessas partículas sólidas formando uma rede tridimensional que aprisionam o líquido, formando a fase 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.

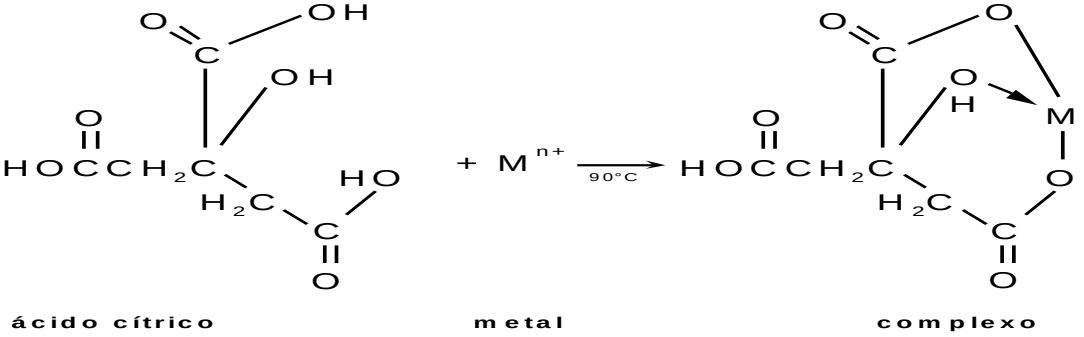
O método Pechini de síntese química é baseado na capacidade que certos ácidos fracos tem para formar quelatos de cátions misturados (dissolvidos na forma de sais em solução

aquosa). A solução do sal no ácido é misturado com um álcool polidroxilado (normalmente etilenoglicol) sob aquecimento (de 70°C a120ºC), até que seja obtida uma solução translucida (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 cátios quelados distribuídos atomicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Os resíduos orgânicos podem ser removidos pela calcinação da mistura no intervalo entre 300 e 400 ºC (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 2. 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).

As duas principais técnicas de deposição por solução química são “spin e o dip coating” (MARÇAL, 2010).

Reação de complexação do metal com ácido cítrico



Reação de esterificação entre citrato e etilenoglicol

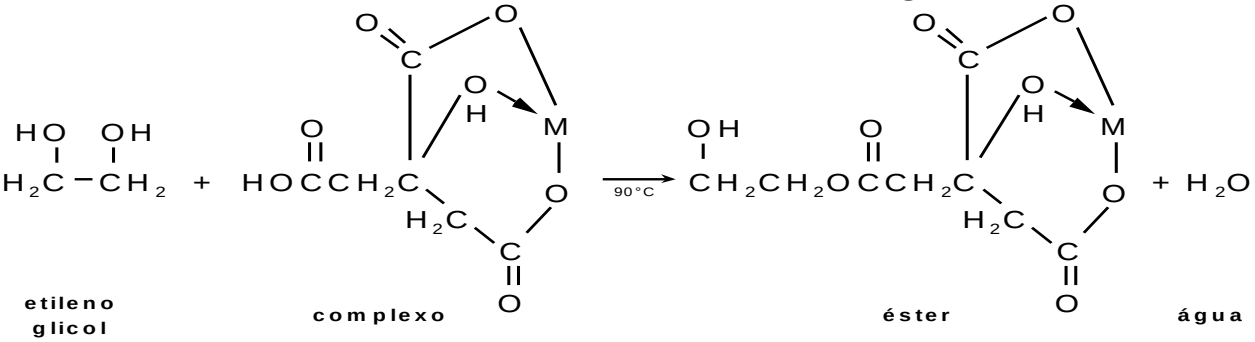


Figura 2: Esquema das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos.

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 3.

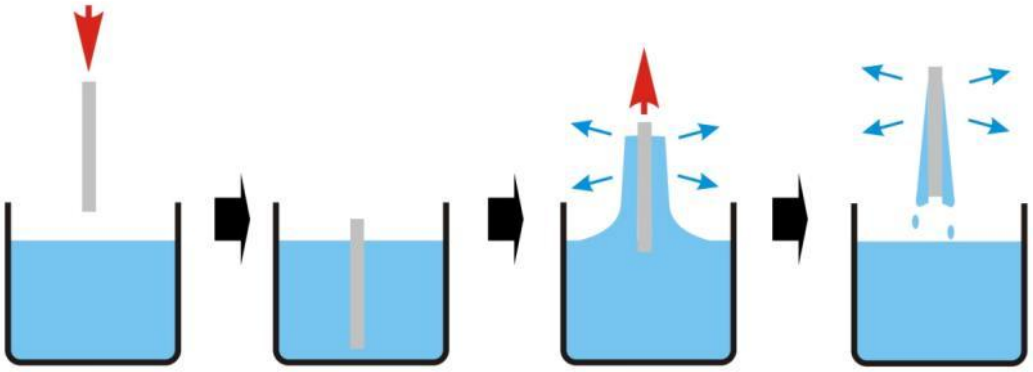


Figura 3: Obtenção de Filmes pela técnica “dip coating”.

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 4.

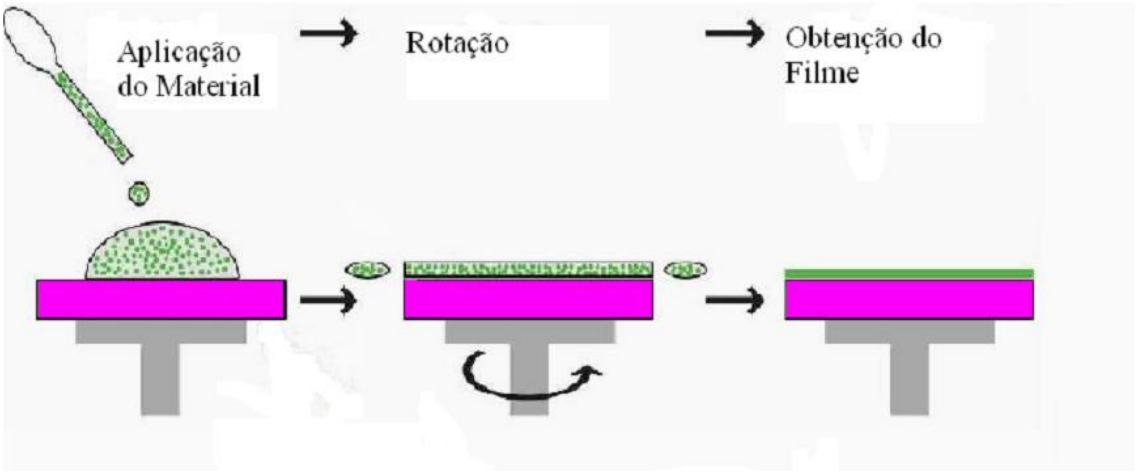


Figura 4: Obtenção de filmes pela técnica “spin coating”.

2.4.O SISTEMA BINÁRIO Bi_3NbO

Como o sistema binário Bi_2O_3-Nb_2O_5 tem boas propriedades em altas frequências, e vem atraindo grande atenção atualmente. O $BiNbO_4$ é um composto que possui uma gama de trabalhos relacionados com sua modificação e possui excelentes propriedades em altas frequências devido a sua constante dielétrica que é $\varepsilon_r \approx 43$. Mas a reação que ocorre do composto com um dos mais importantes elementos, a Prata (Ag) limita as suas aplicações (ZHOU et al, 2008).

2.5. Difração de Raio-X

"Os raios-X são radiações eletromagnéticos que podem ser polarizados, difratados e refletidas. A condição para interferência construtiva da radiação X refletida pelos planos cristalinos é dada pela relação" (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010):

$$n\lambda = 2d\,\text{sen}\theta \qquad (9)$$

*"*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 refletido 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*"* (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

2.6. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é capaz de medir uma variação pequena de massa da amostra em função do aumento da temperatura, a uma taxa constante. Isso permite acompanhar o comportamento térmico de um material através de reações que envolvam mudança na massa. A curva de TG auxilia na análise a ser feita do material amostral, ajudando também a entender a composição residual.

2.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

O microscópio de força atômica é conhecido pela sua resposta piezelétrica através uma ferramenta adequada formada de pequenas estruturas ferroelétricas. A precisão manométrica da posição da ponta do microscópio de força atômica permite testar a natureza ferroelétrica de uma pequena área da superfície da amostra, os domínios ferroelétricos antiparalelos também podem ser detectados com resolução nanométrica. Além disso, a direção da polarização local pode ser mudada através da aplicação de um campo elétrico forte entre a ponta e a amostra, um campo maior que o coercitivo (GAUTIER et al., 2002).

A topografia da amostra também pode ser obtida através do uso deste tipo de microscopia, o que ajuda a analisar como os grãos estão espalhados.

3. METODOLOGIA:

Apesar de estar constando neste trabalho, a preparação das soluções, a microscopia eletrônica de varredura, a deposição do filme, a difração de raio-x e a viscosidade das soluções foram feitas em trabalhos anteriores, mas por ser o mesmo material, este trabalho usará estes resultados para poder obter uma conclusão mais complexa e certa sobre o filme de BNO. Os dados foram obtidos a partir dos trabalhos dos trabalhos anteriores.

3.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Para a preparação das soluções de Bi_3NbO_7 (BNO) com excesso de Bi, pesou-se o óxido de bismuto Bi_2O_2, adicionou-se água, seguido de gotas de Ácido Cítrico com auxilio de agitador magnético para homogeneizar. Sob constante agitação e aquecimento, adicionou-se gotas de Ácido Nítrico até dissolver por completo o óxido, a solução fica transparente. Depois de dissolver o óxido adiciona-se a solução de Nb e Etilenoglicol. A fim de controlar o pH da solução entre 8 e 9, adiciona-se etilenodiamina. A solução final deve ter uma aparência límpida e estável, isto é, sem precipitação (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

A razão molar do metal Bi: ácido cítrico: etilenoglicol foi de 1:4:16, para uma amostra de 2,5g de Bi_3NbO_7 em solução.

3.1.1. DEPOSIÇÕES DOS FILMES:

Para a deposição do filme fino, usou-se a técnica de "spin-coating" com multicamadas. Essa técnica consiste em gotejar a solução sobre o substrato e, através de rotação dele, espalhar a solução de forma uniforme na peça. "Utilizou-se o método Spin Coating (modelo 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" (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

A figura 5 consiste na vistas do equipamento que deposita filmes finos por "Spin-Coating".

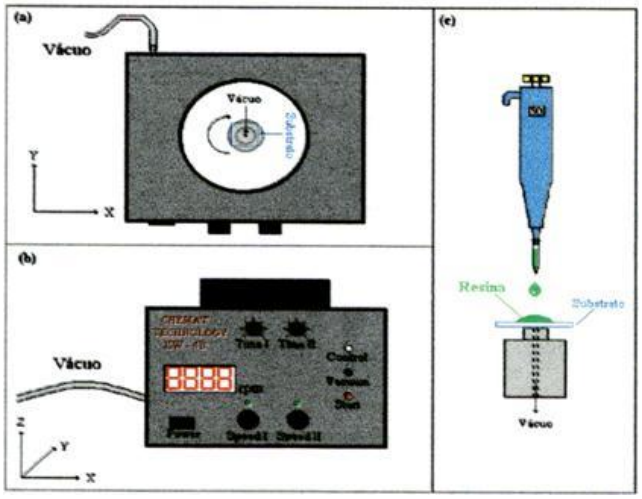


Figura 5: Vista superior (a), (b) frontal e (c) Diagrama de deposição de filmes finos pelo método "Spin-Coating" (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

Dos 3 tratamentos térmicos utilizados por Gonçalves, utilizamos o ciclo 3 da tabela abaixo, formado por três degraus de diferentes temperaturas crescentes, com 2 horas cada. A taxa de aquecimento ao longo dos ciclos foi de 10°C/min.

Tabela 1: Ciclos de tratamento térmico (Gonçalves 2011).

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

3.2.MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO:

3.2.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG):

“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 Netszch-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 10ºC/min e fluxo de ar sintético de 30 cm3/min” (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

3.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX):

“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 acompanhado mediante difratometria de raios-X. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com ânodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação Kα de cobre, monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara). A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada 0,02 θ°” (GONLÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

3.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (FIELD EMISSION GUN – FEG)

“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” (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1.ANÁLISES TÉRMICAS TG E DTA:

Através dos estudos de Gonçalves (2011) e Yoshizake (2010), foi feita a análise das amostras através da análise TG e DTA.

Visualizando as curvas termogravimétricas (figura 6), pode-se observar o comportamento térmico das resinas (precursores poliméricos), pela perda de massa em função da temperatura. Essas curvas mostram que a sua decomposição ocorre em 3 etapas distintas, sendo a primeira até 230^{o}C, onde ocorre eliminação do solvente e de água gerada pela reação de esterificação; a segunda é mais lenta e ocorre no intervalo de 230-500ºC, refere a decomposição da cadeia do poliéster; a terceira, entre 500-580ºC refere-se à decomposição das carboxilas ligadas aos metais com consequente formação de uma fase estável metal-oxigênio (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

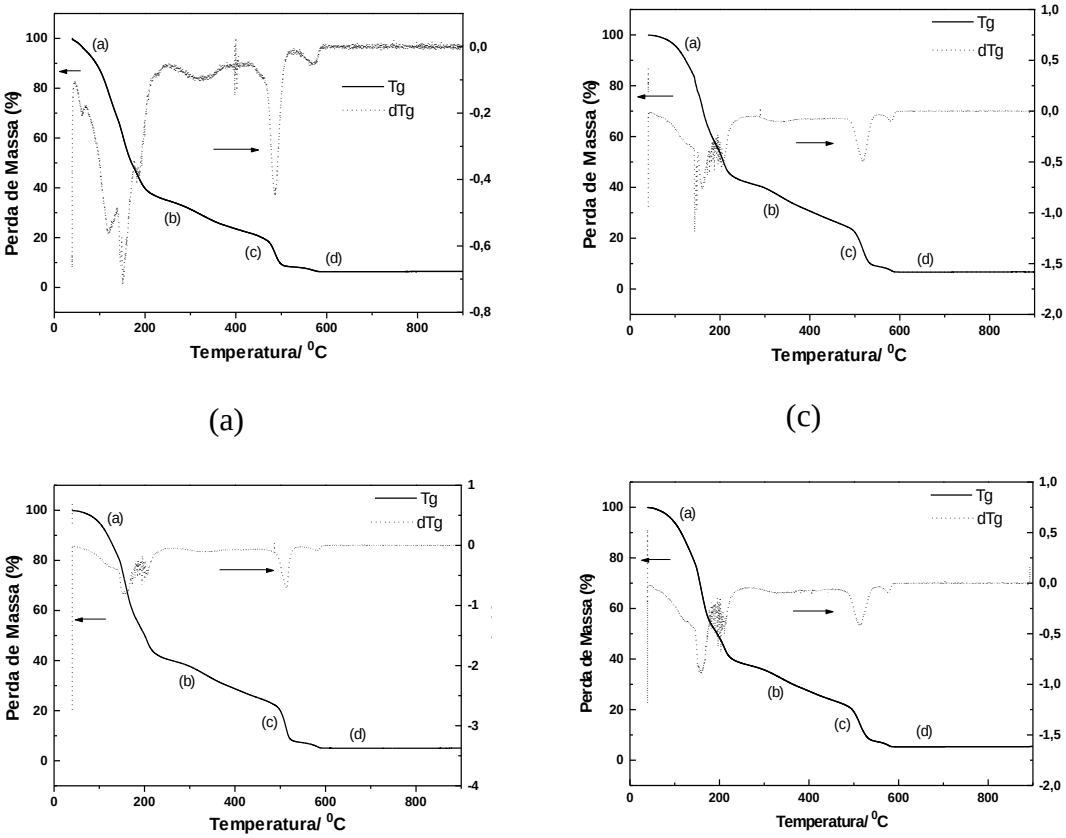


Figura 6: Perda de massa percentual de resina de BNO em função da temperatura a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto.

Através das curvas de DTA (derivada da curva termogravimétrica), figura 7, pode-se observar que a decomposição dos precursores envolve etapas de reações endotérmicas e exotérmicas (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

Analisando analogamente as curvas DTA e as TG, pode-se observar que a primeira etapa da curva TG, referente a perda de água e solvente, é uma etapa endotérmica. Já a segunda e terceira etapas são exotérmicas, onde a 230^{o}C e 580^{o}C, temos as bandas mais intensas, verificando um máximo de calor liberado referente à decomposição das carboxilas complexas com metal e a combustão da cadeia polimérica. Nesta última etapa ocorre o início do processo de cristalização da fase Bi_3NbO_7. A partir de 580 ºC é estabelecido um patamar até 800 ºC, mostrando que não há mais qualquer tipo de reação ocorrendo (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

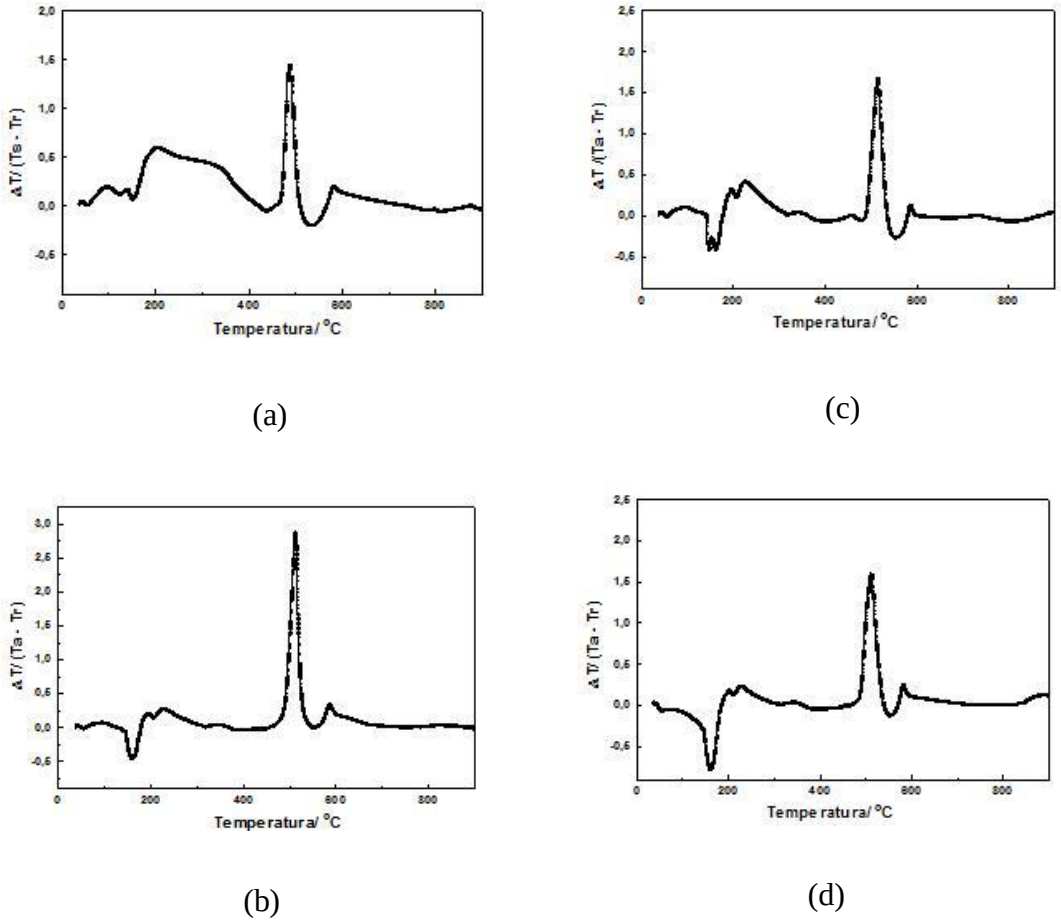


Figura 7: Curva de Análise Térmica Diferencial para resina de BNO em função da temperatura a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto.

4.2.VISCOSIDADE:

A principal propriedade reológica de um fluido é a viscosidade e é uma medida de fricção interna de uma substância ao fluxo quando submetido a uma tensão. Desta forma, quanto maior a fricção interna, ou resistência interna, maio será a energia necessária para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, provocando uma maior perda de energia, provocando um coeficiente de viscosidade (η) maior (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

Este parâmetro é critico para deposição de filmes finos, pois irá influencia na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. 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.

Através dos estudos de Gonçalves (2011) e Yoshizake (2010), fez-se a análise viscosidade das soluções de Bi_3NbO_7 puro e com excesso de Bi, determinadas pelo viscosímetro de Brookfield (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

A leitura da viscosidade foi feita entre um intervalo de rotação na qual a tensão de cisalhamento esteja entre 20% e 80%, então se realizam medidas dentro desta faixa. A partir dos dados coletados, um gráfico tensão de cisalhamento X taxa de cisalhamento foi construído e a viscosidade pode 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 algumas alíquotas de água destilada; já valores menores, realizou-se aquecimento da solução. Os gráficos e os valores ajustados da viscosidade estão na Figura 8 e Tabela 1, respectivamente (GONÇALVES, 2011; YOSHIZAKE, 2010).

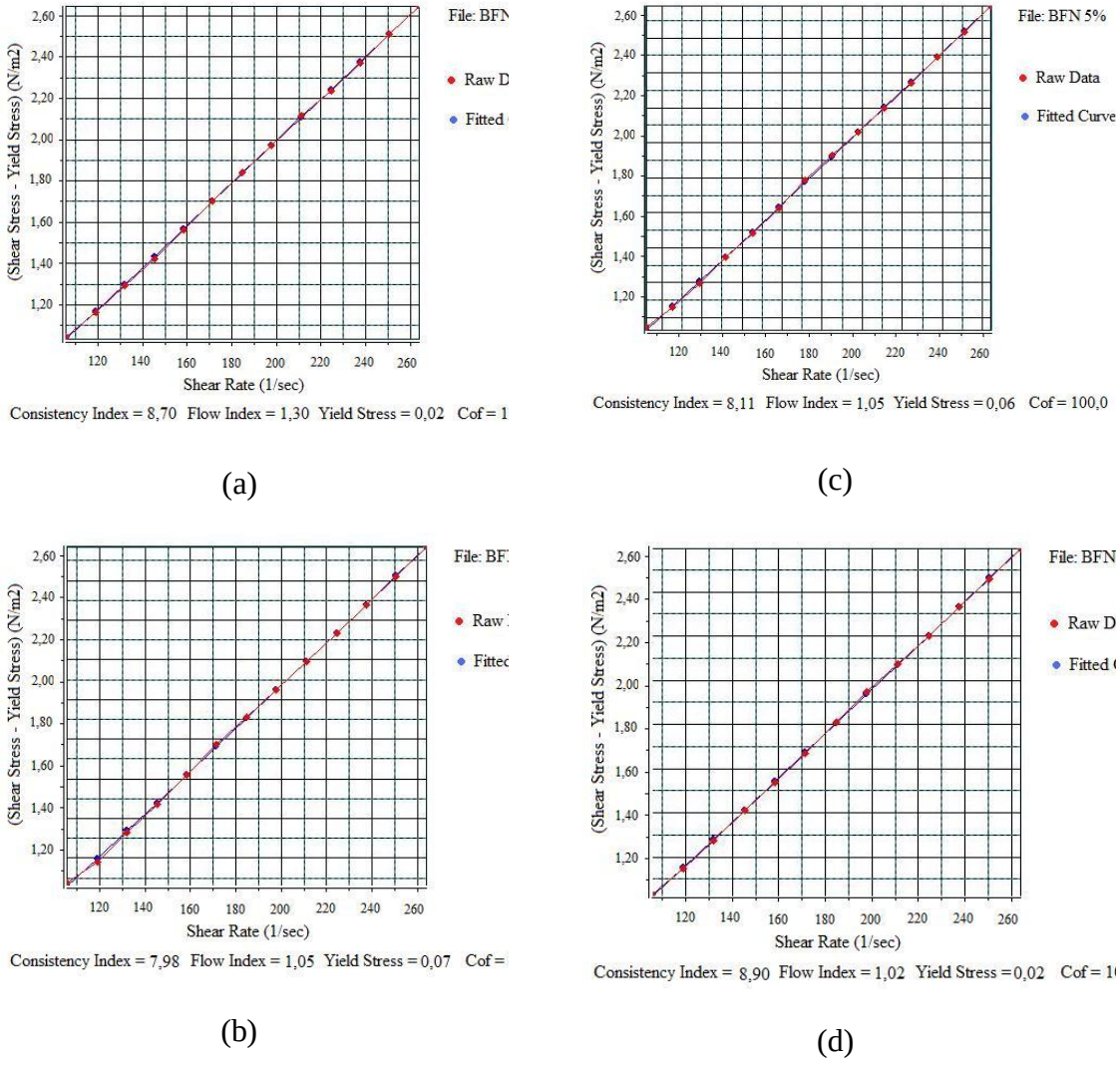


Figura 8: Gráficos Tensão de Cisalhamento X Taxa de Cisalhamento para soluções de BNO contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto.

Tabela 2: Viscosidade de BNO puro e com excesso de Bi, medidas a 25 ºC.

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.DIFRAÇÃO DE RAIO-X DE BNO 5%:

Gonçalves (2011) fez o estudo da difração de raio x (DRX) e determinou que à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, surgem-se novos picos que evidenciam uma instabilidade estrutural, provavelmente proveniente da transformação da estrutura do tipo II, cúbica, em tipo III, tetragonal.

Outra coisa que Gonçalves (2011) descobriu através das DRX, foi que a presença da fase tetragonal é maior nas amostras tratadas no ciclo 2, provavelmente porque no ciclo 3 deve haver evaporação de Bi_2O_3 e no ciclo 1 baixa temperatura para que ocorra a transformação de fase. Existe também a possibilidade da reação entre o substratos com o filme. Para tratamentos em temperaturas acima de 700 ºC e menores que 850 ºC, Gonçalves (2011) descobriu ser possível a formação da fase tetragonal, favorecida especialmente para tratamentos de maior duração (GONÇALVES, 2011).

Não foi evidenciado um incremento nos picos das principais fases tetragonais com variação de 10% de excesso de bismuto em relação a 5%, assim como não se nota uma presença significativa dessas fases com percentagens abaixo de 5% (GONÇALVES, 2011).

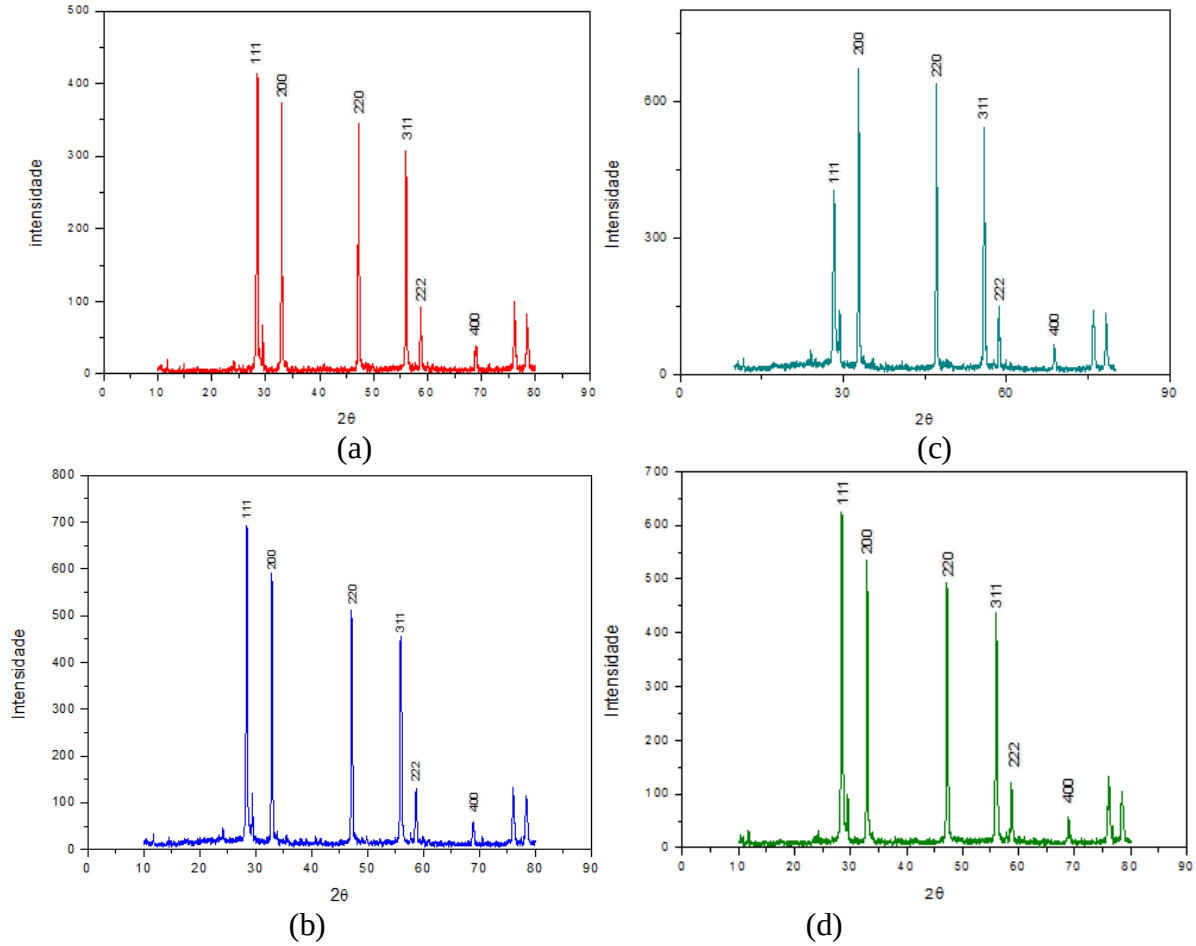


Figura 9: Difratogramas de Raio X dos filmes finos de BNO calcinados a 600- 800 ºC contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto.

As Figuras 10 a 12, obtidas no estudo de Gonçalves (2011), ilustram os difratogramas de raios X obtidos para os filmes de BNO, tratados termicamente em forno convencional em diferentes eletrodos óxidos. Independente do eletrodo utilizado observa-se somente picos relacionados à fase policristalina, sugerindo que a interface não conduz a formação de fases secundárias. A ausência de orientação preferencial é verificada, em quase todas as composições, e pode ser atribuída aos defeitos gerados na primeira camada do filme e a elevada diferença de parâmetro de rede entre o eletrodo e o filme. Desta forma, as demais camadas são depositadas sobre uma superfície policristalina, que não se assemelha a um monocristal, gerando então um filme policristalino. 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 inicio, 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 grande diferença de parâmetro de rede, entre os eletrodos e o niobato de bismuto, gera tensões residuais durante resfriamento do filme causando desordem na

orientação. Para a fabricação de filmes de niobato de bismuto, deve-se observar de forma severa os parâmetros desejados. 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 (GONÇALVES, 2011).

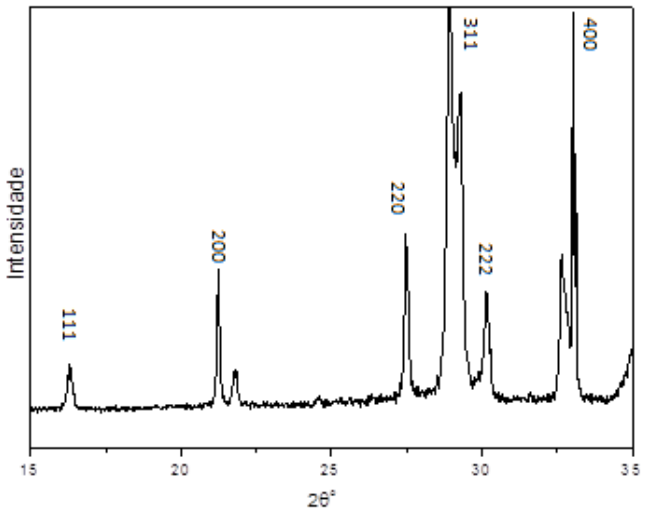


Figura 10: Difratogramas de Raio X dos filmes finos de BNO depositados em substrato de Pt calcinados entre 500 e 860 °C conforme ciclo 3.

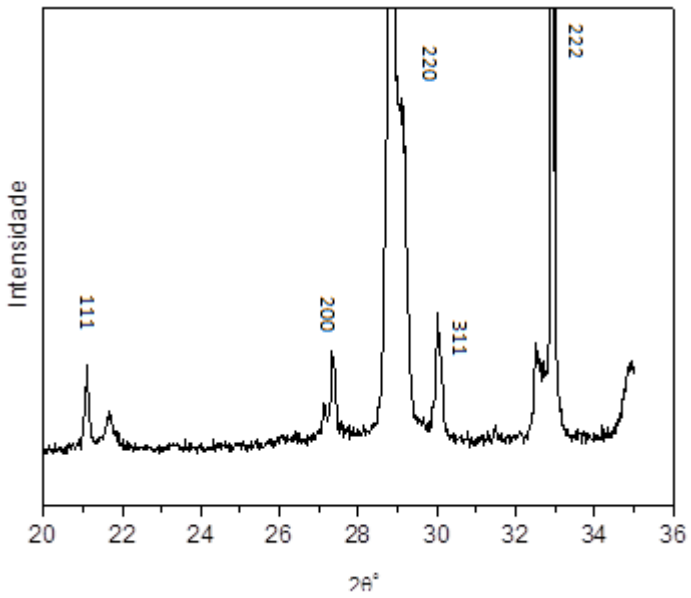


Figura 11: Difratogramas de Raio X dos filmes finos de BNO depositados em substrato de Al_2O_3 calcinados entre 500 e 860 °C conforme ciclo 3.

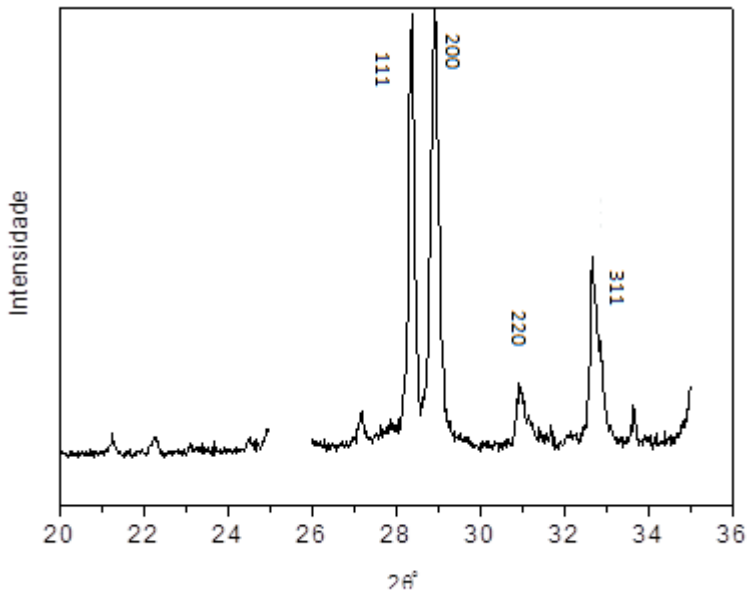
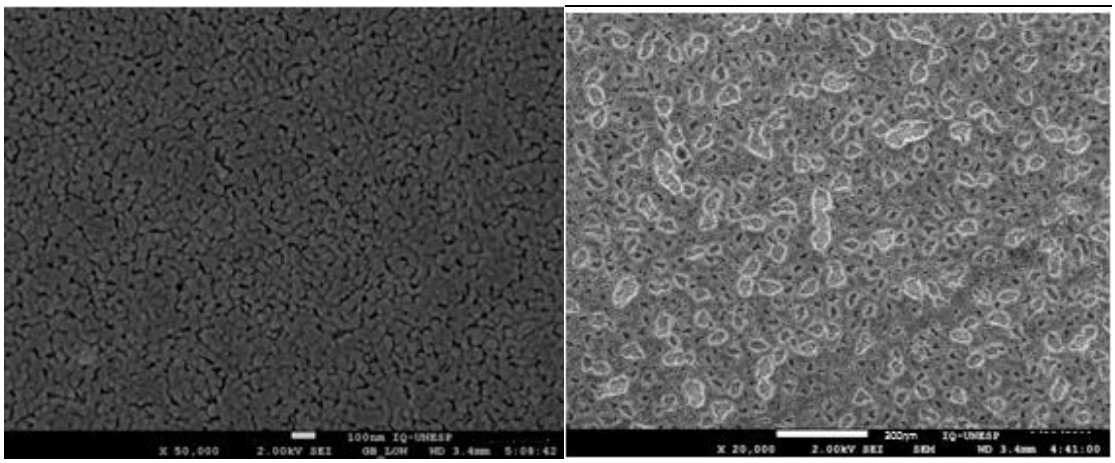


Figura 12: Difratogramas de Raio X dos filmes finos de BNO depositados em substrato de $LaNiO_3$ calcinados entre 500 e 860 °C conforme ciclo 3

4.4.Micrografias do Filme BNO 5%:

Gonçalves (2011) observou por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as imagens da figura 13, observando que existe uma possível segregação de óxido de bismuto no filme, o que pode colaborar com a formação de fases secundárias, assim como a reação entre a platina depositada. O filme possuía tamanho de grãos homogêneos com uma distribuição uniforme na superfície.



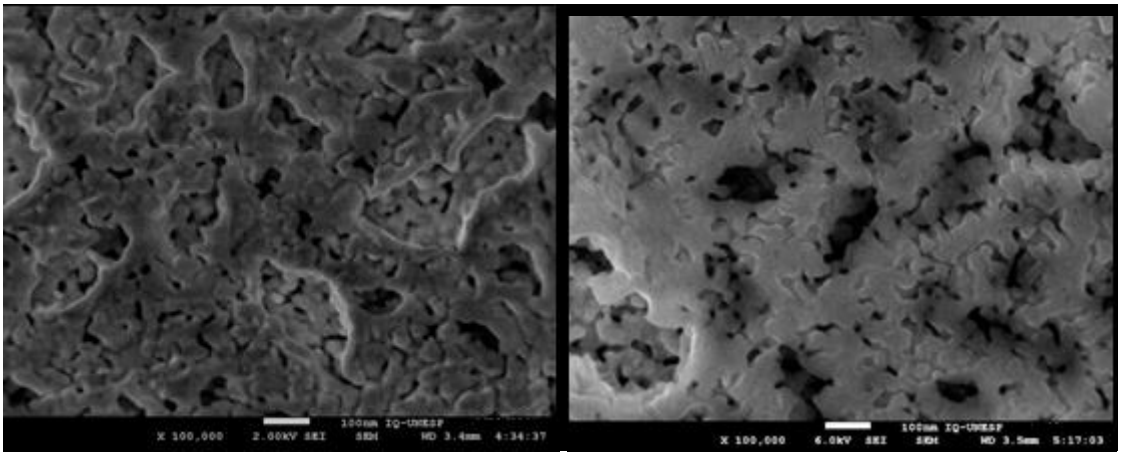
(a) (b)

Figura 13: Micrografia obtida pelo MEV do filme BNO 5% tratado com o ciclo 3: (a) 10.000x, (b) 50.000.

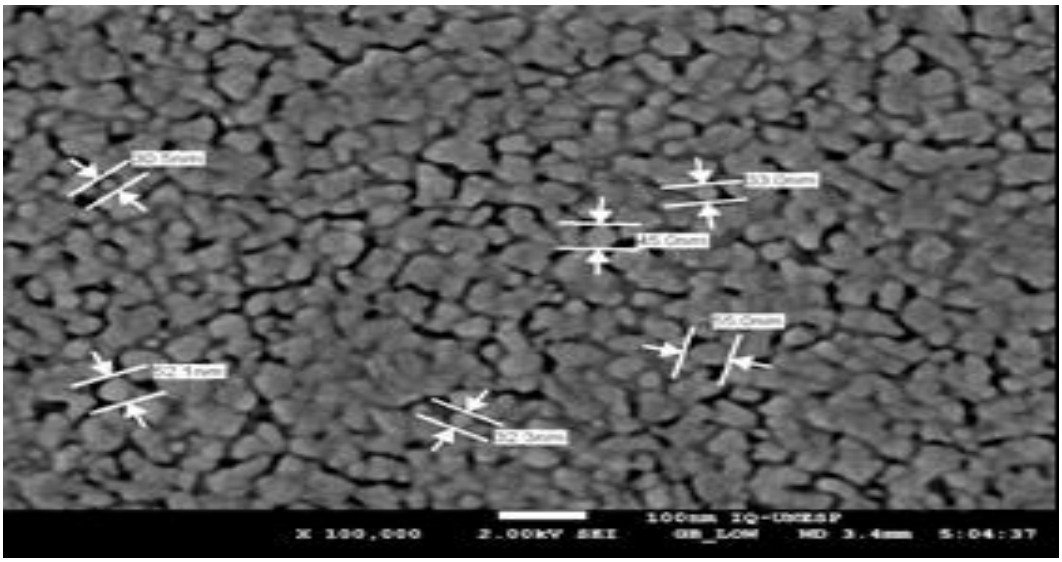
Gonçalves (2011), também observou, através da figura 13 que ocorre influência na forma e tamanho de grãos devido ao excesso de bismuto, pois o BNO puro possui uma microestrutura porosa com pequenos grãos comparada as amostras com excesso de bismuto, enquanto o filme com 3% e 10% de excesso de bismuto (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, notou-se um filme estequiométrico, evidenciando que aparentemente não houve perda de bismuto por evaporação e que as condições iniciais de compensação foram satisfatórias para preencher o sítio do Bi na rede cristalina. Já filme com 5% em excesso de bismuto (BNO5) demonstrou ser o mais adequado para se obter uma microestrutura mais uniforme como se pode analisar na Figura 11. A densidade dos filmes aumenta até um limite de 5% em excesso de Bi devido a formação de vacâncias de oxigênio formadas durante o processo de sinterização. Estas vacâncias se associam 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

$$V''_m + \tfrac{1}{2} O_2{}^x \rightarrow V^x_m + \tfrac{1}{2} O''_2 \qquad (11)$$

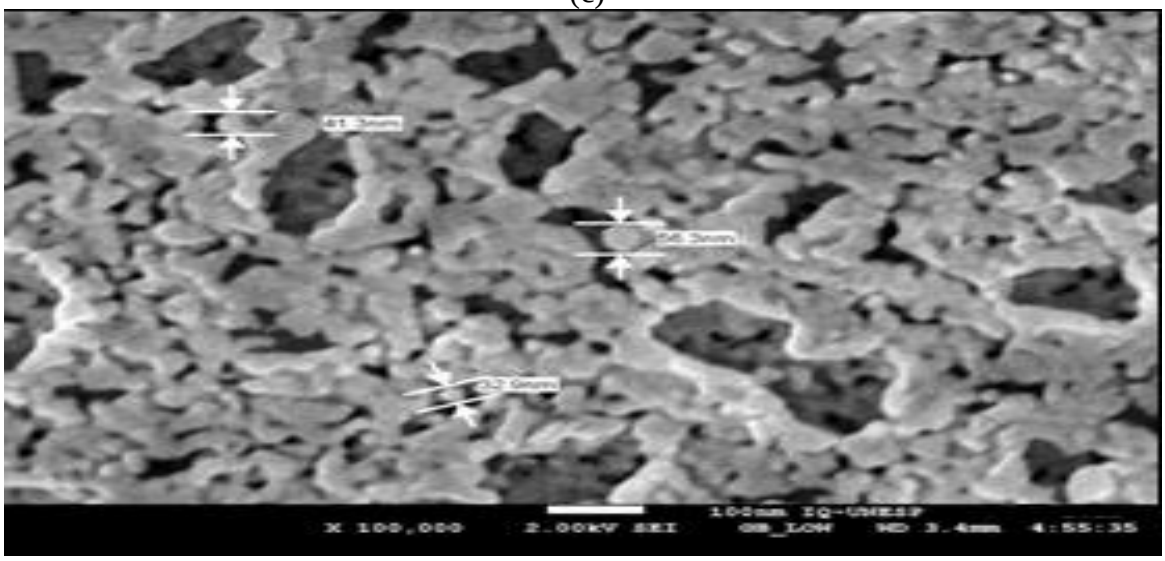
onde $O^{x,}$ V''_m , V^x_m , e O''_2 representam, respectivamente, íons oxigênios neutros em sua posição normal, vacâncias de metal duplamente carregadas e íons oxigênios duplamente carregados (GONÇALVES, 2011).



(a) (b)



(c)



(d)

Figura 14: Micrografia obtida pelo MEV do filme BNO 5% tratado com o ciclo 3 contendo a) puro, b) 3%, c) 5% e d) 10% de excesso de Bismuto.

Gonçalves (2011) identificou que cada camada depositada de filme possui espessura de aproximadamente 181 nm, assim demonstrado na figura 14.

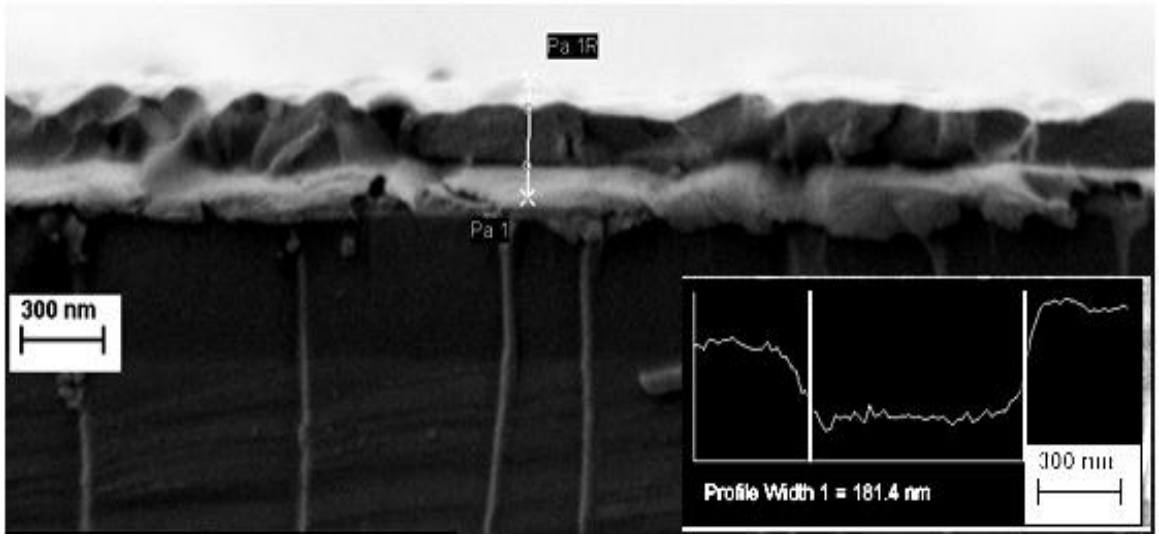


Figura 15: Micrografia obtida pelo MEV da secção transversal do filme.

Neste estudo, fez-se MEV dos filmes depositados sobre eletrodos com óxidos para diminuir a interação entre o filme e o substrato, a partir disso, estudaram-se as imagens obtidas.

A figura 15 ilustra a variação do tamanho de grão dos filmes de BNO tratados termicamente em forno convencional. Ele observou pela micrografia, Figura 16, a que a morfologia dos filmes é dependente do material utilizado como eletrodo inferior. Os filmes depositados sobre o Al_2O_3 e $LaNiO_3$ apresentaram grãos arredondados enquanto os depositados em substratos de platina grãos pequenos e circulares. A rugosidade superficial foi identificada 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. Observou-se, em seus estudos, que independente do eletrodo utilizado os grãos estão uniformemente distribuídos, indicando que o ciclo 3 de tratamento térmico é apropriado para cristalização de filmes obtendo-se boas características morfológicas.

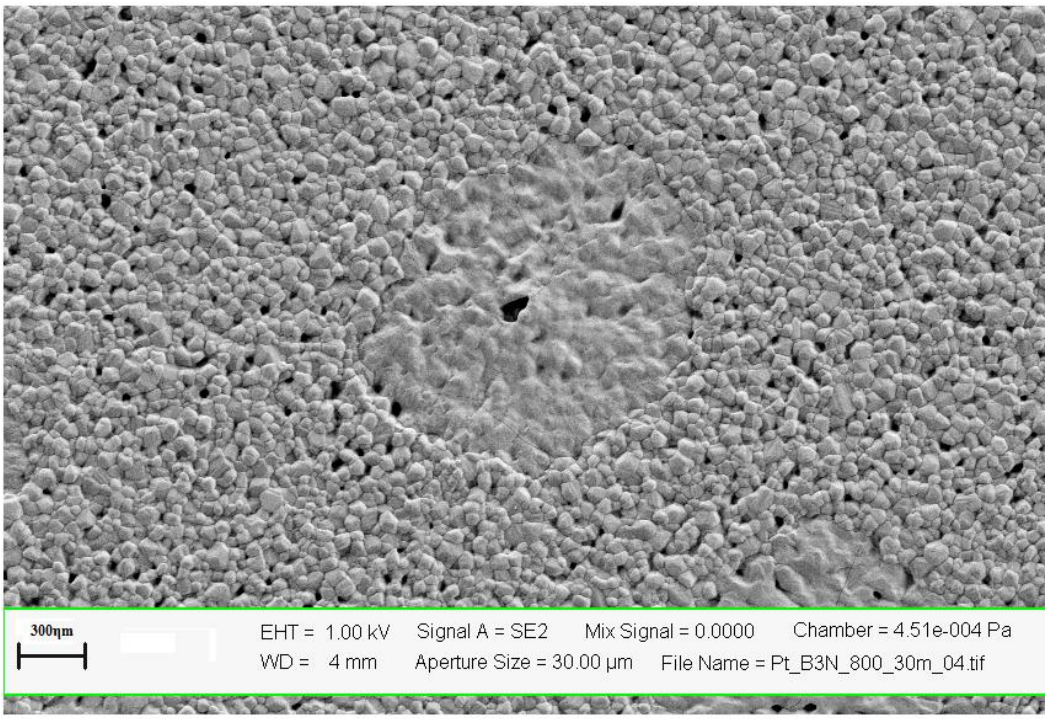


Figura 16: FEG-SEM dos filmes finos de BNO depositados em substrato de Pt calcinados entre 500 e 860 °C no ciclo 3

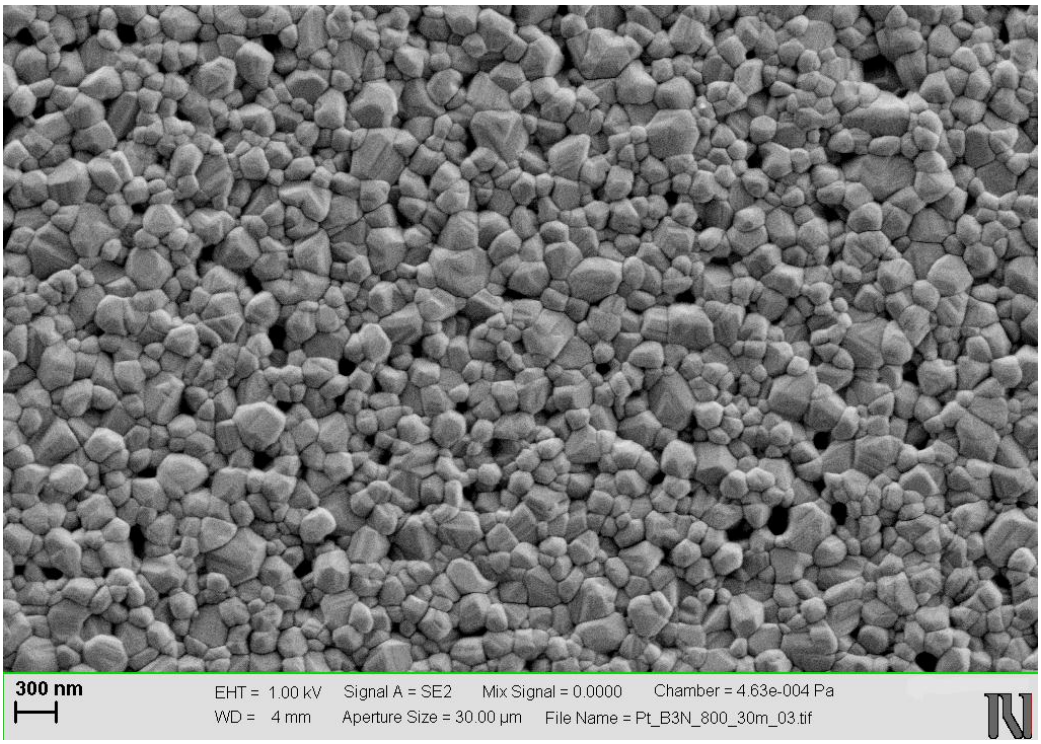


Figura 17: FEG-SEM dos filmes finos de BNO depositados em substrato de Al_2O_3 calcinados entre 500 e 860 °C no ciclo 3.

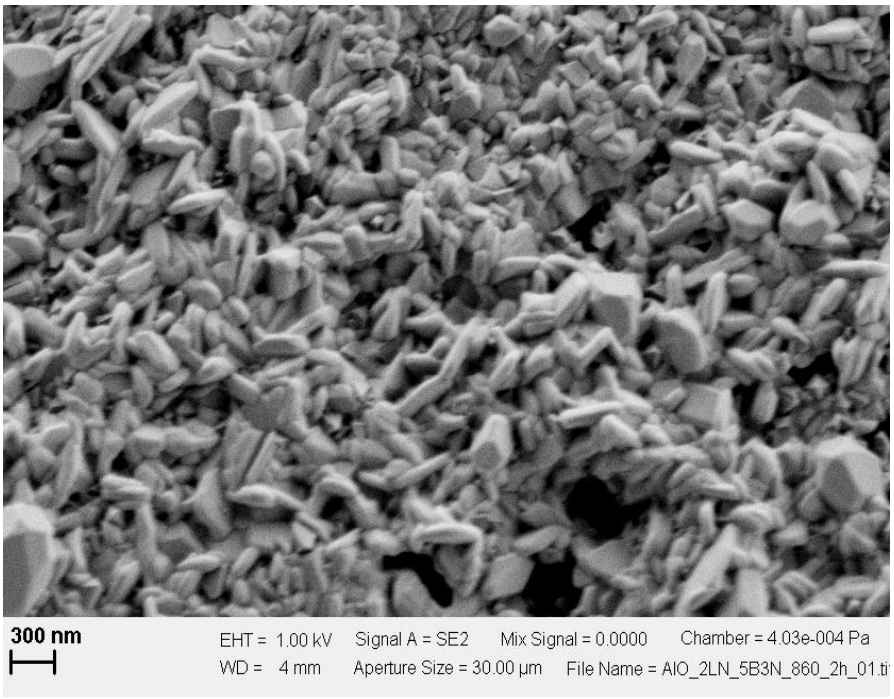


Figura 18: FEG-SEM dos filmes finos de BNO depositados em substrato de $LaNiO_3$ calcinados entre 500 e 860 ºC no ciclo 3.

4.5. Microscopia de força atômica (MFA):

O tamanho médio de grão e a rugosidade superficial dos filmes de BNO foram estimados por microscopia de força atômica usando modo contato. As figuras 19, 20 e 21 mostram micrografias típicas de MFA para filmes de BNO tratados termicamente entre 500 e 860°C. Observa-se que a morfologia obtida é livre de trincas e de baixa porosidade. Outro parâmetro importante a ser controlado é a rugosidade uma vez que as propriedades dielétricas e ferroelétricas dependem não somente de uma morfologia bem definida, mas também das interações que ocorrem na interface filme-substrato.

Pode-se observar grãos arredondados e grandes em na figura 20, porém nas figura 19 e 21, é possível observar grãos arredondados, mas menores, sabendo que o zoom de todas as imagens é o mesmo.

Nas imagens, pode-se verificar que na análise da seção, os maiores topos ficam em áreas mais escuras e as maiores depressões nas áreas mais claras.

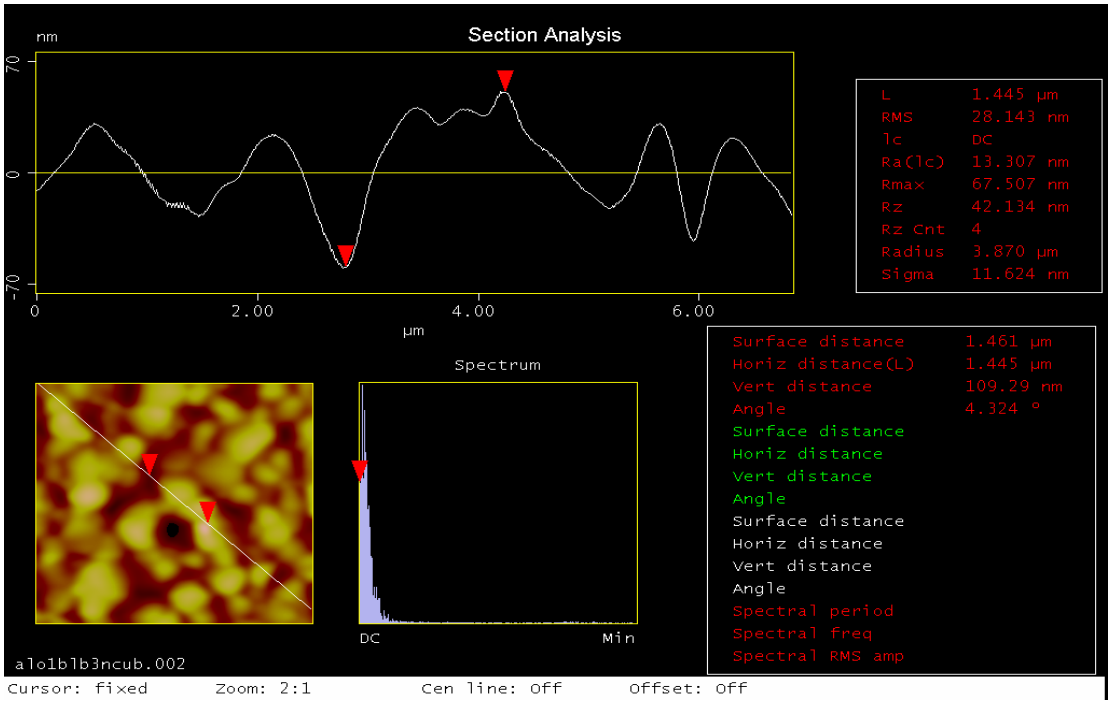


Figura 19: MFA dos filmes finos de BNO depositados em substrato de Pt calcinados entre 500 e 860 ºC em diferentes tempos.

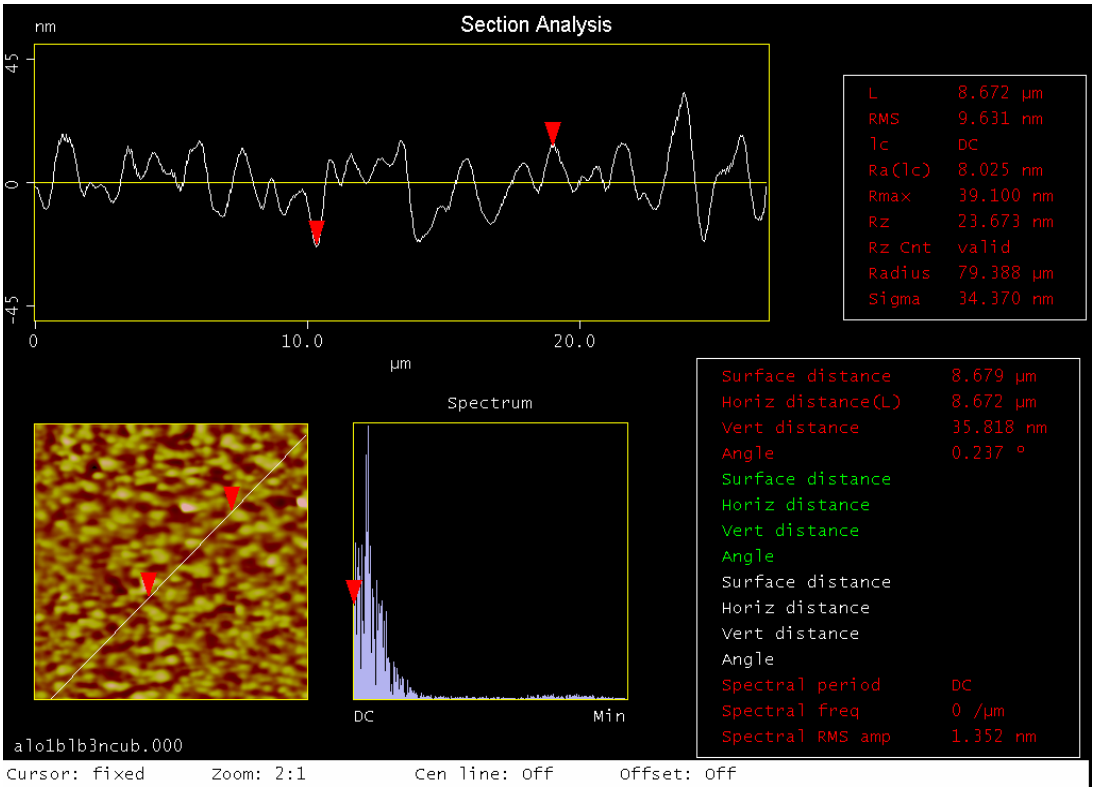


Figura 20: MFA dos filmes finos de BNO depositados em substrato de Al_2O_3 calcinados entre 500 e 860 ºC em diferentes tempos.

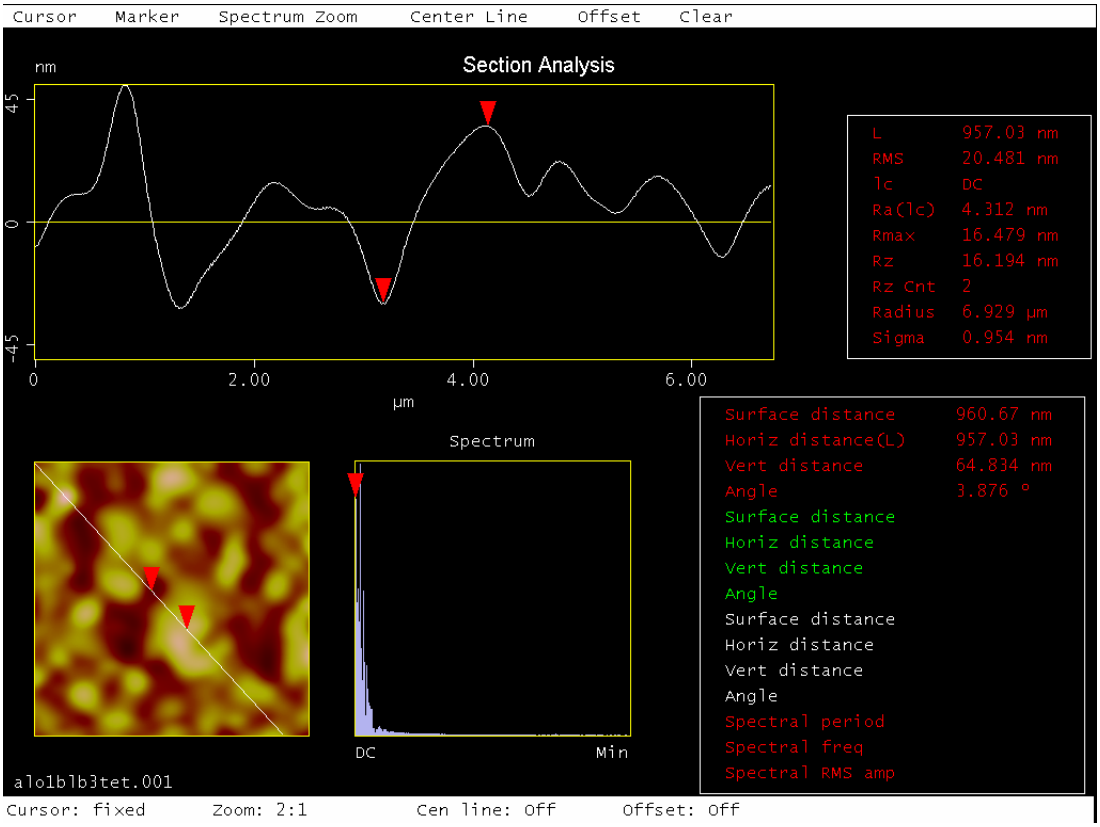


Figura 21: MFA dos filmes finos de BNO depositados em substrato de $LaNiO_3$ calcinados entre 500 e 860 °C em diferentes tempos.

Tabela 3: Tamanho de grão e rugosidade conforme variação dos substratos

	Tamanho de grão	Rugosidade
Substrato de Pt	1.445 µm	28.143 nm
Substrato de Al_2O_3	8.672 µm	9.631 nm
Substrato de $LaNiO_3$	957.03 nm	20.481 nm

Outro ponto importante a ser observado, e que está resumido na tabela 3, é que a rugosidade observada na figura 20 é consideravelmente menor que a rugosidade verificada nas figuras 19 e 21, o que reflete um resultado melhor para o substrato de Al_2O_3.

5. CONCLUSÕES:

Um importante resultado destes estudos foi achar que o percentual ideal de excesso de bismuto é de aproximadamente 5%, o que leva a um filme com elevada densidade.

No ciclo 3 do tratamento térmico ocorre mudança na estrutura cúbica para tetragonal e que independente do eletrodo óxido empregado, filmes monofásicos da fase dielétrica foram obtidos.

O eletrodo óxido inibe a difusão de Bi por volatilização reduzindo defeitos interfaciais no filme.

A MFA pode mostrar que a porosidade do filme com 5% de excesso de bismuto é realmente pouco rugosa, sendo este último observado também pelas imagens obtidas no MEV.

Os óxidos mudaram a interface entre o substrato e o filme, levando a diferentes formas dos grãos, rugosidade e porosidade.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS:

Caracterizar o material quanto às propriedades superficiais e de interface por Infravermelho, XPS, Micro-Raman, Microscopia eletrônica de transmissão.

Caracterizar o material quanto às propriedades elétricas como curva CxV e corrente de fuga.

Avaliar como a espessura do filme pode influenciar nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes de Bi_3NbO_7

Avaliar a propriedade elétrica desenvolvidas pelos filmes de Bi_3NbO_7 em diferentes substratos óxidos.

7. BIBLIOGRAFIA:

BIASOTO, G., **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas e Filmes Finos de $BiFeO_3$ Modificado com Samário visando Aplicação em Memórias de Múltiplo Estado**, Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista - Araraquara - SP, 2010.

BRITO, S.L.M., **Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidos pelo Método Pechini,** Tese de Doutorado em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo – SP, 2009.

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 Microestructure end Electrical Properties of BBT Thin Films**, Integrated Ferroeletric, vol.51, p.103-112, 2005.

GAUTIER, B.; Duclere, J.R.; Guilloux-Viri, M., **Nanoscale study of the ferroelectric properties of SrBi2Nb2O9 thin films grown by pulsed laser deposition on epitaxial Pt electrodes using atomic force microscope**, Elvesier Science, vol.217, p.108-117, 2003.

GONÇALVES, L.F., **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de Bi_3NbO_7 pelo Método dos Precursores Poliméricos**, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual Paulista – Guaratinguetá – SP, 2011.

GONÇALVES, L.M.; Couto, C.; Rowe, D.M.; Correia, J.H., **Thermoelectric microstructures of Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 for a self-calibrated micro-pyrometer**, Sensors and Actuators A, p.130–131, p.346–351, 2006.

GUERRA, J.L.S., **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**, Tese de Doutorado em Física. Universidade Federal de São Carlos - São Carlos - SP, 2004.

GUARANY, C.A., **Estudo de Transições de Fases Estruturais nos Sistemas PZT e PMN-PT por Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia de Impedância**, Tese de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista - Ilha Solteira - SP, 2009.

HORA, W. G., **Produção e Caracterização de Filmes Finos de GeO_2-PBO**, Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola Politecnica da Universidade de São Paulo - São Paulo – SP, 2008.

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

MAIA, L.J.P., **Síntese e Caracterização de Filmes Finos da fase β-BaB_2O_4 a partir do Sistema Ternário BaO-B_2O_3-TiO_2**, Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo (Instituto de Física) – São Carlos – SP, 2003.

MANFROI, R., Cristina, D., **Síntese de filmes finos do Sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos**, Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista - Ilha Solteira - SP, 2009.

MARÇAL, A.L., **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes**, Dissertação de Mestrado em Ciências – Universidade de Franca – Franca - SP, 2010.

MIAGAVA, J., **Estudo da Sinterização Rápida de Pós Nanométricos de Zircônia-Magnésia**, Trabalho de Conclusão de Curso. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo - SP, 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.

REIS, R.N., **Síntese cerâmica ferroelétrica de PMN e PMN-PT livres de fase Pirocloro**, Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista - Ilha Solteira – SP, 2005.

OLIVEIRA, A.R.M.; Zarbin, A.J.G., **Um Procedimento Simpls e Barato para a Construção de um equipamento "Dip-Coating" para Deposição de Filmes em Laboratório**, Química Nova, Volume 28, Número 1, p. 141-145, 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, vol.20, p. 75-86, 2009.

SOUZA, A.R., **Obtenção e Caracterização de Compostos de Poli(Éter-Siloxano) e Titanato de Bário**, Dissertação de Mestrado em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo – SP, 2010.

VALANT, M., Jancar, B., Pirnat, U., Surov, D., **The order-disorder transition in Bi_2O_3-Nb_2O_5 fluorite-like dielectrics**, Journal of the European Ceramics Society, vol. 25, p.2829-2834, 2005.

XIAN-PING, W., Zhi-Jun, C., Qian-Feng, F., **Phase Transition Kinetics in Bi_3NbO_7 Evalueted by in situ Isothermal Conductivity Measurements**, Chin. Phys. Lett., vol.24, p. 1013, 2007.

WANG, H.L., **Structure and Dielectric Properties of Perovskite-Barium Titanate ($BaTiO_3$)**, San Jose State University, 2002.

YOSHIZAKE, R.S., **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de Bi_3NbO_7 pelo Método dos Precursores Poliméricos**, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual Paulista – Guaratinguetá – SP, 2010.

ZHOU, D., Wang H., Yao, X., Pang, L., **Sintering behavior and microwave dieletric properties of $Bi_3(Nb_{1-x}Ta_x)O_7$ solid solutions**, Materials Chemistry and Physics, vol.110, p.212-215, 2008.

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