

---

**Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP**



**Instituto de Química**



**Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES**

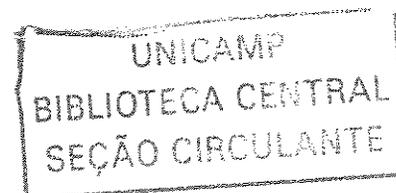
**Zaine Teixeira**

**Preparação e Caracterização de Pós e  
Filmes Finos de Óxidos Mistos  
 $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = In, Al, Mn e  $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ )  
pela Técnica de Decomposição de  
Precursores Metalorgânicos (MOD)**

**Dissertação apresentada no Instituto de Química da  
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do  
título de Mestre em Química (Área de concentração:  
Química Inorgânica)**

**Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

**Campinas, SP  
fevereiro/2005**



|          |                                     |
|----------|-------------------------------------|
| NIDADE   | 3C                                  |
| CHAMADA  | F/UNICAMP                           |
|          | T235p                               |
| EX       |                                     |
| OMBO BC/ | 65040                               |
| ROC.     | 16-9-00080-03                       |
| C        | <input type="checkbox"/>            |
| D        | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO    | 11,00                               |
| DATA     | 11/08/05                            |
| Nº CPD   |                                     |
| BiBID    | - 360460                            |

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

T235p

Teixeira, Zaine.

Preparação e caracterização de pós e filmes finos de óxidos mistos  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M=In, Al, Mn e  $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) pela técnica de decomposição de precursores metalorgânicos (MOD). / Zaine Teixeira Camargo. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

Dissertação – Universidade  
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Filmes finos. 2. Pirocloros. 3. Decomposição de precursores metalorgânicos. 4. Óxidos mistos.  
I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Preparation and characterization of  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = In, Al, Mn e  $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) mixed oxides powders and thin films by the metalorganic decomposition process (MOD)

**Palavras-chave em inglês:** metalorganic decomposition, MOD, thin films, pyrochloros

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestre em Química

**Banca examinadora:** Sabadini, Edvaldo; Gorenstein, Annette

**Data de defesa:** 24/02/2005

*Eu dedico esta Dissertação...*

*...à minha família, em especial aos meus pais,  
Etelvina e João, e ao meu esposo, Enilton, que  
sempre foram exemplos de dedicação, de luta e  
de vitória .*

*À vocês meu eterno amor e gratidão.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, *Professor Oswaldo Luiz Alves*, pela oportunidade, orientação e amizade.

Aos meus amigos do LQES: Amadeu, Adré, Carla, Carolina, Célia, Cristiane, Iara, Italo, Marcela, Marco, Odair, Paulo, Ramon, Renato e Ricardo, pelo companheirismo e discussões tanto científicas quanto de descontração.

Ao Airton Lourenço, do IFGW/UNICAMP, e ao Olacir de Araújo pelo auxílio nas medidas de perfilometria e condutividade elétrica, respectivamente.

À todos os funcionários do IQ que me ajudaram durante este trabalho, em especial aos técnicos: Cláudia, Daniel, Fabiana, Márcia, Rachel e Vanessa pela ajuda na obtenção dos dados apresentados nesta dissertação.

Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, em especial às professoras Dra. Dalva Lúcia A. de Faria e Dra. Márcia L. A. Temperini, pela receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman.

À FAPESP, pela bolsa concedida.

---

## **DADOS CURRICULARES**

### **Dados Pessoais:**

Nome: Zaine Teixeira Camargo

Filiação: Etevínia Augusta Ferreira Teixeira e João Vicente Teixeira

Nascimento: 24/06/1979

Naturalidade: Campinas – SP

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Casada

### **Formação acadêmica:**

- **Mestrado em Química**

Período: mar/2003 – fev/2005

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Campinas - SP

Título: "Preparação e Caracterização de pós e filmes finos de óxidos mistos  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  (M = In, Al, Mn e  $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) pela técnica de decomposição de precursores metalorgânicos (MOD)"

Área: Inorgânica

Orientador: Prof. Oswaldo Luiz Alves

Apoio: FAPESP

- **Química - Bacharelado com Atribuições Tecnológicas**

Período: mar/1998 - dez/2002 (curso noturno)

Local: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Campinas - SP

### **Participações em congressos:**

- TEIXEIRA, Z; ALVES, O. L. Obtenção via decomposição de precursores metalorgânicos (MOD) e propriedades ópticas de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais (XVI CBECIMAT). Porto Alegre, RS, Brasil, dezembro de 2004. Trabalho completo no CD de Anais, código do trabalho 268 , pág. 1-15

- TEIXEIRA, Z.; ALVES, O. L. Preparação e caracterização de óxidos ternários semicondutores  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M= Al e In) via decomposição de precursores metalorgânicos, XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Salvador, BA, Brasil, maio de 2004. Livro de Resumos, resumo QM 165
- TEIXEIRA, Z.; ALVES, O. L. Obtenção de filmes finos do óxido misto semicondutor  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  via decomposição de precursores metalorgânicos (MOD), XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Salvador, BA, Brasil, maio de 2004. Livro de Resumos, resumo QM 096
- TEIXEIRA, Z.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L. Caracterização estrutural de vitrocerâmicas obtidas a partir do sistema vítreo  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ , 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Poços de Caldas, MG, Brasil, maio de 2003. Livro de Resumo, resumo QM 071
- TEIXEIRA, Z.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L. Caracterização estrutural e propriedades ópticas do sistema vítreo  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ , XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (XV CBECIMAT). Natal, RN, Brasil, novembro de 2002. Trabalho completo no CD de Anais, código do trabalho TC 101-047, pág. 136-142
- TEIXEIRA, Z.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L. Preparação, durabilidade química e comportamento térmico do sistema vítreo  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ , 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Poços de Caldas, MG, Brasil, maio de 2002. Livro de Resumos, resumo QM 048
- TEIXEIRA, Z.; RATH, S.; REYES, F. G. R. *Quality control of choramphenicol in drugs*, 3<sup>rd</sup> Congress of Pharmaceutical Science (CIFARP). Águas de Lindóia, SP, Brasil, abril de 2001. *Abstract: European Journal of Pharmaceutical Sciences*, ed. Elsevier, v. 13, (2001), p. S 58, ISSN0928-0987

- 
- TEIXEIRA, Z; RATH S.; REYES, F. G. R. Determinação de cloranfenicol em medicamentos, 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Poços de Caldas, MG, Brasil, maio de 2000. Livro de Resumos, resumo QA 020

**Atividades Extracurriculares:**

- Atividade de monitoria na disciplina QG 650 – Laboratório de Síntese Orgânica e Inorgânica – Instituto de Química / UNICAMP (2º semestre / 2004)
- Estágio no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da Embrapa Meio Ambiente (Jaguariúna) de abril a dezembro de 2002. Supervisora: Dra. Rosângela Blotta Abakerli
- Iniciação Científica de setembro de 2000 a abril de 2002 no projeto: Preparação, Caracterização e Propriedades Ópticas do Sistema Vítreo  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Agência financiadora: FAPESP (01/00519-9). Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves
- Iniciação Científica de março de 1999 a agosto de 2000 no projeto: Determinação de Cloranfenicol em Medicamentos por HPLC e Polarografia. Agência financiadora: SAE/UNICAMP. Orientadora: Profa. Dra. Susanne Rath

## RESUMO

### PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS E FILMES FINOS DE ÓXIDOS MISTOS $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ( $\text{M} = \text{In}, \text{Al}, \text{Mn}$ e $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) PELA TÉCNICA DE DECOMPOSIÇÃO DE PRECURSORES METALORGÂNICOS (MOD)

Os óxidos do tipo pirocloro de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Al}$  e  $\text{Mn}$ ), obtidos *via* reação sólido-sólido, são descritos na literatura possuindo propriedades ópticas, eléctricas e magnéticas de grande interesse. Neste Trabalho, pela primeira vez, foram obtidos pós e filmes finos de óxidos mistos do tipo pirocloro de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Mn}$  e  $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) pela técnica de decomposição de precursores metalorgânicos (MOD). Cabe destacar que os filmes destes compostos e os óxidos de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  também são inéditos nesta Dissertação. A obtenção dos pós de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  *via* MOD apresentou como vantagens em relação à reação sólido-sólido, uma redução acentuada no tempo e temperatura de obtenção. A caracterização dos sólidos foi realizada através das técnicas de difratometria de raios X (XRD), espectroscopia Raman e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Tais técnicas revelaram a formação de estrutura do tipo pirocloro, sendo que no caso dos compostos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  observou-se impurezas de óxido de índio e óxido de alumínio, respectivamente. As deposições dos filmes foram realizadas empregando-se a técnica de *dip coating* em substrato de vidro borossilicato. A caracterização dos filmes por XRD, SEM e espectro de absorção no UV-Vis-NIR revelou que os filmes foram obtidos com pureza de fase cristalina, uniformes, com *clusters* de dimensões nanométricas e excelente qualidade óptica, associada à baixa rugosidade, espessura uniforme e baixo espalhamento de luz. As espessuras calculadas por método óptico foram concordantes com os valores medidos por perfilometria. Observou-se um *blue shift* da energia da banda proibida para os filmes em função de espessuras menores, o que pode ser devido a interações filme-substrato e/ou devido a efeito quântico de tamanho. As medidas de condutividade eléctrica, pelo método de quatro pontas, mostraram que apenas os filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$

podem ser classificados como semicondutores. Por outro lado, os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  apresentaram comportamento anômalo durante as medidas de condutividade - decaimento acentuado da corrente com o tempo - sugerindo comportamento ferroelétrico. Tal trabalho pôde validar, mais uma vez, a obtenção de filmes multicomponentes pela técnica MOD, além de suscitar o interesse quanto às propriedades de filmes finos do tipo  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$ , tais como: ópticas, elétricas e magnéticas.

## ABSTRACT

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$ (M=In, Al, Mn e $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ ) MIXED OXIDES POWDERS AND THIN FILMS BY THE METALORGANIC DECOMPOSITION PROCESS (MOD)

The mixed  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = In, Al e Mn) oxides, obtained by solid-state reaction, have been reported in the literature related to interesting optical, electric and magnetic properties. In this work, for the first time powders and thin films of pyrochlore  $\text{BiMNbO}_7$  (M =In, Al, Mn and  $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ ) oxides were obtained through the MOD process. This is also the first work where such films were prepared, as well as the  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{NbO}_7$  powders. If compared to the solid-state reaction, the MOD process shows advantages such as lower temperature and time of synthesis of  $\text{BiMNbO}_7$  powders. The powders were characterised by X-ray diffractometry (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). These techniques indicated that powders crystallize as pyrochlore type crystalline structure. However, indium and aluminum oxides were found as contaminants in  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  and  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , respectively. The films were deposited on borosilicate glass substrates by the dip coating technique. The characterization of the films by XRD, SEM and UV-VIS-NIR absorption spectroscopy indicated that these samples were obtained as nanometric clusters with pyrochlore type structure single phase, in addition to a high homogeneity and excellent optical quality. The films thickness data calculated from the interference fringes of the absorption spectra were in accordance with the values measured by perfilometry. The films showed a blue shift of the band gap energy as a function of lower thicknesses, which may be due to changes in the film composition and/or three-dimension quantum size effects. The measurements of electrical conductivity by the four-probe method pointed out that only  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  films may be considered as semiconductors. The  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  films displayed anomalous electrical conductivity values suggesting a

ferroelectric behavior. In conclusion, this work has validated the obtainment of these multicomponent films by the MOD process, wich showed interesting optical and electrical properties.

# ÍNDICE

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Lista de Figuras.....                | xxi   |
| Lista de Tabelas.....                | xxv   |
| Abreviaturas, Siglas e Símbolos..... | xxvii |

## **I INTRODUÇÃO ..... 1**

|       |   |    |
|-------|---|----|
| I.1   | PRELIMINARES .....                                    | 1  |
| I.2   | TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES .....                 | 3  |
| I.2.1 | <i>Sputtering</i> .....                               | 3  |
| I.2.2 | Deposição Física de Vapor (PVD) .....                 | 5  |
| I.2.3 | Deposição de Química de Vapor (CVD).....              | 6  |
| I.2.4 | Processo Sol-Gel .....                                | 8  |
| I.2.5 | Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD)..... | 10 |
| I.3   | CONDUTIVIDADE EM SÓLIDOS .....                        | 15 |
| I.3.1 | Condutividade Elétrica .....                          | 15 |
| I.3.2 | Condutividade Iônica .....                            | 17 |
| I.3.3 | Condutividade Iônica/Eletrônica .....                 | 18 |
| I.3.4 | Ferroeletricidade .....                               | 19 |
| I.3.5 | Fotocondução em Semicondutores.....                   | 19 |
| I.4   | PIROCLOROS .....                                      | 20 |

## **II OBJETIVOS ..... 24**

## **III PARTE EXPERIMENTAL ..... 25**

|         |  |    |
|---------|--|----|
| III.1   | REAGENTES UTILIZADOS .....                                     | 25 |
| III.2   | METODOLOGIA.....   | 25 |
| III.2.1 | Síntese do tri-etóxido-di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V)..... | 25 |
| III.2.2 | Síntese dos Precursores de Ferro, Alumínio e Índio.....        | 26 |
| III.2.3 | Soluções dos Precursores .....                                 | 27 |
| III.2.4 | Obtenção dos Óxidos Policristalinos .....                      | 28 |
| III.2.5 | Limpeza dos Substratos .....                                   | 29 |
| III.2.6 | Obtenção dos Filmes.....                                       | 29 |
| III.3   | MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....                                | 31 |

|                                       |  |           |
|---------------------------------------|--|-----------|
| III.3.1                               | Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....   | 31        |
| III.3.2                               | Difratometria de Raios X .....   | 31        |
| III.3.3                               | Análise Termogravimétrica (TGA) .....  | 32        |
| III.3.4                               | Análise Térmica Diferencial (DTA).....   | 32        |
| III.3.5                               | Espectroscopia Raman com Resolução Espacial .....  | 32        |
| III.3.6                               | Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR) .....  | 32        |
| III.3.7                               | Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....   | 33        |
| III.3.8                               | Medidas de Espessura e Rugosidade .....  | 33        |
| III.3.9                               | Medidas de Condutividade Elétrica.....   | 33        |
| III.3.10                              | Testes de Adesão .....   | 34        |
| <b>IV RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b> |  | <b>35</b> |
| IV.1                                  | CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES METALORGÂNICOS.....   | 35        |
| IV.1.1                                | Espectroscopia Infravermelho .....   | 35        |
| IV.1.2                                | Gravimetria e Comportamento Térmico.....   | 37        |
| IV.1.3                                | Caracterização dos Produtos de Decomposição Térmica.....   | 38        |
| IV.2                                  | CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS PRECURSORES DE $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = In, Al, Mn e $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ).....                   | 41        |
| IV.3                                  | PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS POLICRISTALINOS DE $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ E $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .....                             | 43        |
| IV.3.1                                | Difratometria de Raios X (XRD).....  | 43        |
| IV.3.2                                | Espectroscopia Raman .....   | 47        |
| IV.3.3                                | Análise Térmica Diferencial (DTA).....   | 51        |
| IV.3.4                                | Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....  | 52        |
| IV.4                                  | PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ E $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ ....   | 56        |
| IV.4.1                                | Difratometria de Raios X (XRD).....  | 57        |
| IV.4.2                                | Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....  | 59        |
| IV.4.3                                | Caracterização Óptica e Medidas de Espessura .....   | 63        |
| IV.4.4                                | Medidas de Rugosidade.....   | 72        |
| IV.4.5                                | Medidas de Condutividade Elétrica.....   | 73        |
| IV.5                                  | PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS POLICRISTALINOS DE $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ E $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ ..... | 75        |
| IV.5.1                                | Difratometria de Raios X (XRD).....  | 75        |

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| IV.5.2     | Espectroscopia Raman .....  | 77        |
| IV.5.3     | Análise Térmica Diferencial (DTA).....  | 82        |
| IV.5.4     | Microscopia Eletrônica de Varredura .....   | 83        |
| IV.6       | PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ E $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ ..... | 84        |
| IV.6.1     | Difratometria de Raios X (XRD).....   | 85        |
| IV.6.2     | Espectroscopia Raman .....  | 86        |
| IV.6.3     | Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....  | 88        |
| IV.6.4     | Caracterização Óptica e Medidas de Espessura.....   | 89        |
| IV.6.5     | Medidas de Rugosidade.....  | 93        |
| IV.6.6     | Medidas de Condutividade Elétrica.....  | 94        |
| <b>V</b>   | <b>CONCLUSÕES.....</b>  | <b>96</b> |
| <b>VI</b>  | <b>TRABALHOS FUTUROS .....</b>  | <b>98</b> |
| <b>VII</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>   | <b>99</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura I.1: Representação simplificada de um sistema <i>sputtering</i> (adaptado da referência <sup>(12)</sup> ). .....  | 4  |
| Figura I.2: Diagrama esquemático da deposição de filmes por CVD (adaptado da referência <sup>(16)</sup> ). .....   | 6  |
| Figura I.3: Esquema representativo da obtenção de filmes pela técnica <i>MOD</i> , onde MO (n) = precursor metalorgânico n <sup>(20)</sup> . .....   | 11 |
| Figura I.4: Levantamento bibliográfico de filmes finos obtidos via <i>MOD</i> . Palavras-chaves: <i>thin films and metalorganic decomposition</i> . .....  | 13 |
| Figura I.5: Representação de uma estrutura do tipo pirocloro. . .....  | 20 |
| Figura III.1. Equipamento Dip Coat (Construmaq), empregado na deposição dos filmes. ....   | 29 |
| Figura IV.1: Espectros infravermelho: (a) H(hex), (b) Bi(hex) <sub>3</sub> , (c) Nb(OEt) <sub>3</sub> (hex) <sub>2</sub> , (d) In(hex) <sub>3</sub> , (e) AlOH(hex) <sub>2</sub> , (f) Mn(hex) <sub>2</sub> , (g) Fe(hex) <sub>3</sub> . .....   | 35 |
| Figura IV.2: Curvas de análise termogravimétrica dos precursores metalorgânicos: (a) Bi(hex) <sub>3</sub> , (b) Nb(OEt) <sub>3</sub> (hex) <sub>2</sub> , (c) In(hex) <sub>3</sub> , (d) AlOH(hex) <sub>2</sub> , (e) Mn(hex) <sub>2</sub> , (f) Fe(hex) <sub>3</sub> . .....            | 38 |
| Figura IV.3: Difratogramas de raios X dos produtos da decomposição térmica dos precursores: (a) Bi(hex) <sub>3</sub> , (b) Nb(OEt) <sub>3</sub> (hex) <sub>2</sub> , (c) In(hex) <sub>3</sub> , (d) AlOH(hex) <sub>2</sub> , (e) Mn(hex) <sub>2</sub> , (f) Fe(hex) <sub>3</sub> . ..... | 39 |
| Figura IV.4: Espectro Raman do pó resultante da pirólise do Nb(OEt) <sub>3</sub> (hex) <sub>2</sub> . .....  | 40 |
| Figura IV.5: Curvas t.g. para as misturas de precursores de (a) Bi <sub>2</sub> InNbO <sub>7</sub> , (b) Bi <sub>2</sub> AlNbO <sub>7</sub> , (c) Bi <sub>2</sub> MnNbO <sub>7</sub> e (d) Bi <sub>2</sub> Mn <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> NbO <sub>7</sub> . .....                  | 42 |
| Figura IV.6: Evolução estrutural dos produtos de decomposição da solução precursora de Bi <sub>2</sub> InNbO <sub>7</sub> pelo tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000 °C/4h e reação sólido-sólido (s-s). .....  | 44 |
| Figura IV.7: Evolução estrutural dos produtos de decomposição da solução precursora de Bi <sub>2</sub> AlNbO <sub>7</sub> pelo tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000 °C/4h e reação sólido-sólido (s-s). .....  | 44 |
| Figura IV.8: Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os picos (222) e (400) do composto de (a) Bi <sub>2</sub> AlnNbO <sub>7</sub> e (b) Bi <sub>2</sub> AlnNbO <sub>7</sub> obtidos <i>via</i> (■) <i>MOD</i> e (▲) reação sólido-sólido. ....                 | 46 |

---

|   |    |
|---|----|
| Figura IV.9: Espectros Raman dos pós de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ obtidos <i>via</i> reação sólido-sólido (s-s) e em patamares de temperatura entre 500 e 1000 °C <i>via</i> MOD. ....  | 47 |
| Figura IV.10: Espectros Raman dos pós de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ obtidos <i>via</i> reação sólido-sólido (s-s) e em patamares de temperatura entre 500 e 1000 °C <i>via</i> MOD. ....   | 48 |
| Figura IV.11: Curvas de DTA dos pós de (a) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e (b) $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ (tratados a 300 °C/4h).....  | 51 |
| Figura IV.12: Micrografias eletrônicas de varredura representativas para as amostras: (a), (b) e (c) relativas aos sólidos de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , obtidos <i>via</i> MOD a 600 °C, MOD a 1000 °C e reação sólido-sólido, respectivamente.; (d), (e) e (f) relativas aos sólidos de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , obtidos <i>via</i> MOD a 600 °C , MOD a 1000 °C e reação sólido-sólido, respectivamente..... | 53 |
| Figura IV.13: Mapeamento por EDS dos metais Bi, Nb, Al e do oxigênio presentes nos sólidos de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ obtidos <i>via</i> MOD a 1000°C.....  | 54 |
| Figura IV.14: Mapeamento por EDS dos metais Bi, Nb, Al e do oxigênio presentes nos sólidos de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ obtidos <i>via</i> reação sólido-sólido. ....   | 55 |
| Figura IV.15: Fotos ilustrativas dos filmes dos ensaios de 1-8 de (a) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e (b) $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . ....  | 56 |
| Figura IV.16: Microscopias ópticas com um aumento 10X dos filmes sobre substrato de vidro (a) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e (b) $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . ....  | 57 |
| Figura IV.17: Difratoogramas de Raios X dos filmes de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ sobre substrato de vidro (ensaios 1-8). ....  | 58 |
| Figura IV.18: Difratoogramas de Raios X dos filmes de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ sobre substrato de vidro (ensaios 1-8). ....  | 58 |
| Figura IV.19: Micrografias eletrônicas de varredura representativas dos filmes de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , ensaios 1 – 8. ....   | 60 |
| Figura IV.20: Micrografia eletrônica de varredura representativa do filme de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , ensaio 8 (veja Tabela III.3, pág. 30). ....  | 61 |
| Figura IV.21: Micrografias eletrônicas de varredura representativas dos filmes de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , ensaios 1 – 8.....  | 62 |
| Figura IV.22: Espectros de UV-Vis-NIR dos ensaios 1-8 na obtenção de filmes de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ . ....   | 64 |
| Figura IV.23: Espectros de UV-Vis-NIR dos ensaios 1-8 na obtenção de filmes de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . ....   | 65 |
| Figura IV.24: Cálculo do gap óptico para os ensaios 7 e 8 dos filmes de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ . .   | 68 |

|   |    |
|---|----|
| Figura IV.25: Evolução estrutural dos produtos de decomposição da solução precursora de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ pelo tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000°C/4h; reação sólido-sólido (s-s).....   | 75 |
| Figura IV.26: Evolução estrutural dos produtos de decomposição da solução precursora de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ pelo tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000°C/4h; reação sólido-sólido (s-s). ....  | 76 |
| Figura IV.27: Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os picos (622) e (444) dos compostos (a) $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e (b) $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ obtidos <i>via</i> (■) MOD e (▲) reação sólido-sólido. ....   | 77 |
| Figura IV. 28: Espectros Raman dos pós de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ obtidos <i>via</i> reação sólido-sólido (s-s) e em patamares de temperatura entre 300 e 1000 °C <i>via</i> MOD. ....  | 78 |
| Figura IV.29: Espectros Raman dos pós de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ obtidos <i>via</i> reação sólido-sólido (s-s) e em temperaturas entre 300 e 1000 °C <i>via</i> MOD. ....   | 78 |
| Figura IV.30: Estrutura do tipo fluorita $\text{AO}_2$ . ....   | 81 |
| Figura IV.31: Curvas de DTA dos pós de (a) $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e (b) $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ (tratados a 300 °C/4h). ....   | 82 |
| Figura IV.32: Micrografias representativas para as amostras: (a), (b) e (c) relativas aos sólidos de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , obtidos <i>via</i> MOD a 600 °C , MOD a 1000 °C e reação sólido-sólido, respectivamente; (d), (e) e (f) relativas aos sólidos de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , obtidos <i>via</i> MOD a 600 °C, MOD a 1000 °C e reação sólido-sólido, respectivamente..... | 83 |
| Figura IV.33: Fotos ilustrativas dos filmes dos ensaios de 1-4 de (a) $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e (b) $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ . ....  | 84 |
| Figura IV.34: Difrátogramas de Raios X dos filmes de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ sobre substrato de vidro (ensaios 1-4). ....   | 85 |
| Figura IV.35: Difrátogramas de Raios X dos filmes de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ sobre substrato de vidro (ensaios 1-4). ....   | 86 |
| Figura IV.36: Espectros Raman dos filmes finos de (a) $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e (b) $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ (ensaio 4). ....  | 87 |
| Figura IV.37: Micrografias eletrônicas de varredura representativas dos filmes de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , ensaios 1-4. ....   | 88 |
| Figura IV.38: Micrografias eletrônicas de varredura representativas dos filmes de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , ensaios 1-4.....  | 89 |
| Figura IV.39: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , ensaios 1-4. ....   | 90 |
| Figura IV. 40: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , ensaios 1-4. ....  | 90 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela III.1: Características dos reagentes utilizados nesta etapa do trabalho. ....   | 25 |
| Tabela III.2: Decomposição térmica dos precursores metalorgânicos de Bi, Nb, Al, In, Mn e Fe. ....   | 28 |
| Tabela III.3: Planejamento fatorial $2^3$ da preparação de filmes finos de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ depositados por <i>dip coating</i> . ....                           | 30 |
| Tabela III.4: Planejamento fatorial $2^2$ na obtenção de filmes finos de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ depositados por <i>dip coating</i> . .... | 31 |
| Tabela IV.1: Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros no infravermelho para o ácido 2-etilhexanóico e os precursores de Bi, Nb, In, Al, Mn e Fe. ....                              | 36 |
| Tabela IV.2: Resultados da gravimetria dos precursores. ....   | 37 |
| Tabela IV.3: Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos pós de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ . ....  | 50 |
| Tabela IV.4: Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos pós de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . ....  | 50 |
| Tabela IV.5: Valores de espessura calculados para os filmes de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . ....  | 66 |
| Tabela IV.6: Efeitos calculados para as variáveis empregadas no planejamento fatorial $2^3$ na obtenção dos filmes de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ (espessura). ....                                      | 67 |
| Tabela IV.7: Efeitos calculados para as variáveis empregadas no planejamento fatorial $2^3$ na obtenção dos filmes de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ (espessura). ....                                      | 67 |
| Tabela IV.8: Valores de <i>Gap</i> Óptico para os filmes de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . ....   | 69 |
| Tabela IV.9: Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para dois planos de reflexão dos filmes finos de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . ....               | 72 |
| Tabela IV.10: Medidas de rugosidade para os filmes finos de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . ....   | 73 |
| Tabela IV.11: Medidas de condutividade dos filmes finos de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ pelo método de quatro pontas. ....  | 74 |
| Tabela IV.12: Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos pós de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ . ....   | 79 |
| Tabela IV.13: Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos pós de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ . ....   | 80 |

---

|   |    |
|---|----|
| Tabela IV.14: Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos filmes finos de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ (ensaio 4). .....                      | 87 |
| Tabela IV.15: Valores de espessura calculados para os filmes de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ . .....   | 91 |
| Tabela IV.16: Efeitos calculados para as variáveis empregadas no planejamento fatorial $2^2$ na obtenção dos filmes de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (espessura). .....   | 91 |
| Tabela IV.17: Efeitos calculados para as variáveis empregadas no planejamento fatorial $2^2$ na obtenção dos filmes de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ (espessura). .....                                   | 92 |
| Tabela IV.18: Valores de <i>gap</i> óptico para os filmes de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ . .....  | 92 |
| Tabela IV.19: Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para dois planos de reflexão em cada um dos filmes finos de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ . ..... | 93 |
| Tabela IV.20: Medidas de rugosidade para os filmes finos $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ . .....  | 93 |
| Tabela IV.21: Medidas de condutividade elétrica dos filmes finos de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ pelo método de quatro pontas. ....  | 94 |

## ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\delta$  = deformação

$\epsilon$  = constante dielétrica do semicondutor

$\lambda$  = comprimentos de onda (nm)

$\nu$  = estiramento

$\nu$  = frequência ( $s^{-1}$ )

AlOH(hex)<sub>2</sub> = 2-etilhexanoato de alumínio básico

(ass) = assimétrico

Bi(hex)<sub>3</sub> = 2-etilhexanoato de bismuto (III)

col. = colaboradores

CVD = deposição de vapor químico

d = espessura do filme

dc = corrente contínua

DTA = análise térmica diferencial

DTG = primeira derivada da curva termogravimétrica

E = energia do *band gap* óptico

e = carga elementar ( $1,602176 \cdot 10^{-19}$  C)

EDS = espectroscopia de raios X por dispersão de energia

$E_g$  = *band gap* óptico do *bulk*

Fe(hex)<sub>3</sub> = 2-etilhexanoato de ferro (III)

FTIR = infravermelho com transformada de Fourier

G.E. = grupo espacial

h = constante de Planck ( $6,6260755 \cdot 10^{-34}$  J s)

H(hex) = ácido 2-etilhexanóico

In(hex)<sub>3</sub> = 2-etilhexanoato de índio (III)

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standards

$m_e^*$  = massa efetiva do elétron

$m_h^*$  = massa efetiva do buraco

Mn(hex)<sub>2</sub> = 2-etilhexanoato de manganês (II)

MOD = decomposição de precursores metalorgânicos

n = índice de refração do filme

$\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$  = tri-(etóxido)-di-(2-etilhexanoato) de níbio (V)

PVD = deposição física de vapor

R = raio do exciton

rf – rádio-freqüência

s = índice de refração do substrato

(s) = simétrico

SOFC = células a combustível de óxidos sólidos

t.g. = termogravimétrica

TGA = análise termogravimétrica

THF = tetrahidrofurano

$T_M$  = transmitâncias em máximos das franjas de interferência

$T_m$  = transmitâncias em mínimos das franjas de interferência

$T_s$  = transmitâncias do substrato em diferentes comprimentos de onda

u.a. = unidades arbitrárias

XRD = difratometria de raios X

# I Introdução

## I.1 Preliminares

Uma atividade industrial considerável é envolvida com a produção de filmes. As aplicações mais antigas estão relacionadas com filmes depositados em chapas para proteção ou decoração. Muitas das propriedades dos filmes – ópticas, químicas, magnéticas, elétricas, etc – são importantes em um crescente conjunto de aplicações <sup>(1)</sup>. Os dispositivos a base de filmes finos representam economia de material, baixo peso e pequenas dimensões, permitindo dessa forma, a fabricação de dispositivos eletrocromáticos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores variados, além de baterias de estado sólido, células solares, células a combustível, janelas inteligentes, gravadores e leitores ópticos. Talvez o fato mais marcante que podemos citar neste contexto refere-se à possibilidade de variações das propriedades devido à mudança do *bulk* para duas dimensões.

Dentre diversas técnicas descritas para a preparação de filmes finos, a MOD (decomposição de precursores metalorgânicos) é uma técnica essencialmente química que permite a obtenção de filmes finos inorgânicos multicomponentes sem a necessidade de processamento em sistemas a vácuo ou, ainda, sem a formação de gel, além de permitir um controle preciso de estequiometria <sup>(2)</sup>.

Com relação à temática geral desta Dissertação, já foram desenvolvidos no Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES – trabalhos envolvendo a obtenção de filmes de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  <sup>(3)</sup>,  $\text{CuO}$  <sup>(3, 4)</sup>,  $\text{CeO}_2$  <sup>(3-5)</sup> e  $\text{BiVO}_4$  <sup>(3, 6)</sup> pelo processo

MOD, sendo o  $\text{BiVO}_4$  um material termocrômico promissor na substituição de pigmentos amarelos. Os filmes de  $\text{CuO}$  e  $\text{CeO}$  foram utilizados na fabricação de sistemas químicos integrados (SQIs) via polimerização de pirrol sobre a superfície do filme. O sistema de óxido de cério/polímero condutor apresentou propriedades fotoeletroquímicas interessantes, antevendo-se a possibilidade de sua aplicação em catálise ambiental. Outros filmes finos obtidos no LQES, pelo processo MOD, foram:  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  <sup>(7, 8)</sup>,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  <sup>(7, 9)</sup> e  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  <sup>(7)</sup>. Tais compostos possuem como característica principal banda proibida larga (*wide band gap*), o que lhes confere transmissão óptica elevada na região do visível. Além disso, os filmes de  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  e  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  apresentaram-se, além de transparentes, condutores, o que evidencia potencialidades para aplicações em mostradores de painéis planos, dispositivos eletrocromáticos, entre outras. O  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  apresentou resistividade extremamente elevada sugerindo aplicações em transistores por efeito de campo em sistemas óxido-metal-semicondutor (MOSFETs). Neste trabalho <sup>(7)</sup>, ainda foram sintetizados os precursores 2-etilhexanoato de cádmio (II), 2-etilhexanoato de antimônio (III) e o tri-(etoxi)-di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V).

Neste contexto, esta Dissertação tem como finalidade a obtenção de pós e filmes finos de óxidos mistos ternários e quaternário de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Al}, \text{Mn}$  e  $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) *via* MOD. Tais compostos apresentam estrutura do tipo pirocloro  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ , que são conhecidos na literatura por suas interessantes propriedades ópticas, magnéticas e elétricas <sup>(10)</sup>. Os pirocloros de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  foram relatados com atividade catalítica, principalmente na geração de hidrogênio a partir da água, além de terem comportamento semicondutor <sup>(10)</sup>. O  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  possui interessantes propriedades magnéticas <sup>(11)</sup>. Todavia, não há relatos na literatura de compostos de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  e filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Mn}$  e  $\text{Fe}$ ). Além disso, os sólidos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  ainda não têm suas estrutura totalmente elucidada.

Nesta Introdução serão apresentadas diversas técnicas de obtenção de filmes finos, dando ênfase à técnica MOD. A seguir, serão apresentados os possíveis tipos de condutividade em sólidos e fornecidas algumas informações gerais sobre óxidos do tipo pirocloro.

## I.2 Técnicas de Deposição de filmes

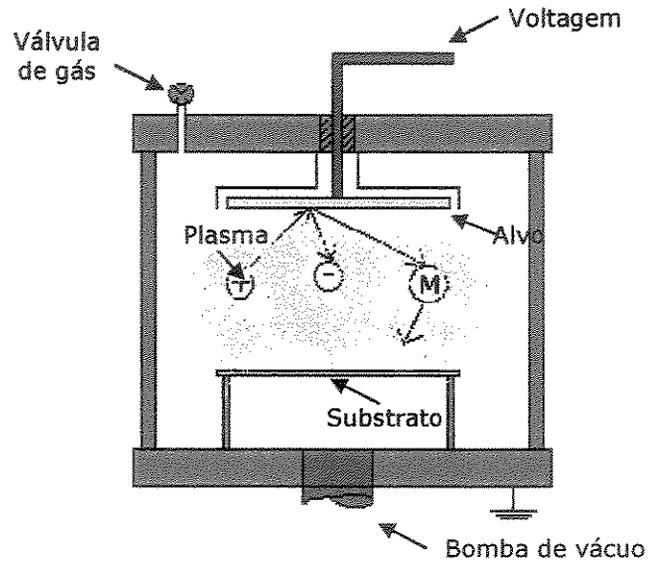
Diversas são as técnicas descritas na literatura para a deposição de filmes finos. Tais técnicas podem ser divididas essencialmente em dois grupos: métodos físicos e métodos químicos (incluindo os métodos eletroquímicos). Os métodos físicos incluem *sputtering* e deposição física de vapor (PVD). As técnicas clássicas mais importantes na preparação de filmes finos por métodos eletroquímicos e químicos são: deposição eletrolítica, deposição *electroless plating*, deposição anódica e deposição química de vapor (CVD). O processo sol-gel e a decomposição de precursores metalorgânicos (MOD) são técnicas relativamente novas na obtenção de filmes, porém se encontram em franco desenvolvimento.

A seguir, será apresentada uma introdução de cada um dos principais métodos físicos e químicos envolvidos na preparação de filmes finos. Tendo em vista o contexto deste trabalho, os métodos eletroquímicos não serão tratados nesta oportunidade.

### I.2.1 *Sputtering*

A Figura I.1 <sup>(12)</sup> representa uma vista simplificada de um sistema de *sputtering*. Tipicamente, o alvo (o material a partir do qual o filme será sintetizado) é conectado ao polo negativo (dc ou rf). O recipiente do substrato é posicionado na direção do alvo, podendo ser aquecido, resfriado, suspenso, rotacionado, ou uma combinação desses processos. Um gás, comumente argônio, é introduzido para prover um meio no qual uma descarga incandescente pode ser iniciada e mantida. Quando a ionização do gás é iniciada (plasma), íons positivos atingem o alvo e removem principalmente os átomos neutros do alvo por transferência de momento, e estes se condensam sobre o substrato para o crescimento do filme. Além disso, outras partículas e radiação são produzidas no alvo (elétrons secundários, gases desorvidos, raios X e fótons), as quais afetam as propriedades dos filmes <sup>(13)</sup>. Neste processo, alguns dos átomos têm energia suficiente para penetrar no substrato, sendo

responsáveis pela excelente adesão do filme quando da utilização deste método.



**Figura I.1:** Representação simplificada de um sistema *sputtering* (adaptado da referência <sup>(12)</sup>).

Em algumas circunstâncias, um potencial (geralmente negativo) é aplicado na câmara do substrato, assim o crescimento do filme é dominado por bombardeamento de íons positivos. Tal processo é conhecido como *bias sputtering* ou *ion planting*. Em alguns casos, uma mistura de gases é utilizada para reagir com os constituintes do alvo para produzir o filme. Por exemplo, alvo de Ti em plasma de Ar-O<sub>2</sub> para a formação de filme de TiO<sub>2</sub>. Tal processo é conhecido como *reactive sputtering*. No processo *magnetron sputtering*, um campo magnético é aplicado em baixas pressões, o qual aumenta a eficiência na ionização do gás. Como resultado da diminuição da pressão, a contaminação do filme pelos componentes do gás é substancialmente reduzida <sup>(13, 14)</sup>.

A tecnologia de obtenção de filmes por *sputtering* tem aplicação em diversas áreas, tais como: dispositivos de gravação magneto-óptica, CDs, filmes luminescentes e recobrimentos ópticos para espelhos e filtros <sup>(15)</sup>.

### I.2.2 Deposição Física de Vapor (PVD)

A técnica de deposição física de vapor, PVD, refere-se ao método em que energia térmica em um sistema a vácuo é fornecida para transformar a fonte de material em vapor, o qual será depositado por adsorção e solidificação em um substrato. Devido à baixa pressão no sistema, a maior parte das moléculas evaporadas não sofre colisões, sendo direcionada para o substrato. Dessa forma, o processo por PVD consiste em um ciclo completo de vaporização, transporte e condensação do material em um substrato <sup>(14)</sup>.

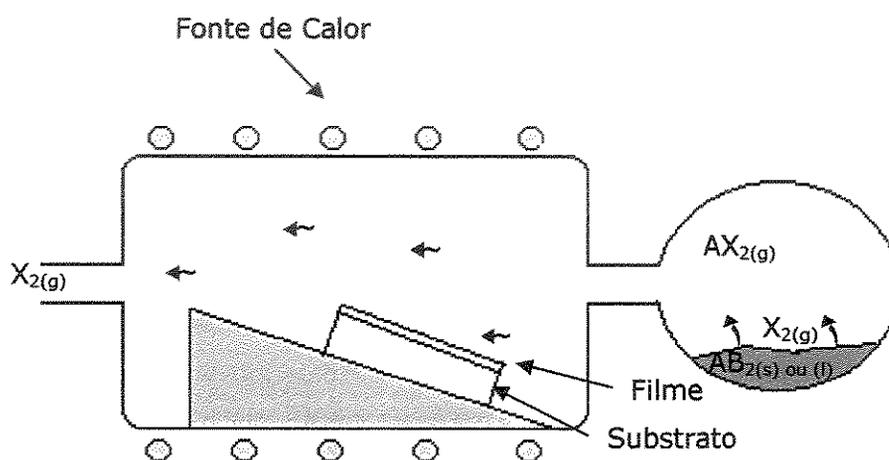
Os parâmetros críticos na técnica PVD são: i) condições do sistema a vácuo (pressão, tipo de material de construção, composição do gás residual, presença de gases ionizados ou *clusters* em vapor, etc.); ii) temperatura do precursor, substrato e paredes internas do sistema e iii) impurezas do material precursor <sup>(14)</sup>.

A cinética de deposição do material depende da pressão de vapor e da probabilidade de que uma molécula adsorva no substrato. Uma variedade de fontes de evaporação tem sido desenvolvida para o método PVD. Os métodos mais comuns empregados para a evaporação ou sublimação de metais e semicondutores são: aquecimento localizado através de um feixe molecular, aquecimento por resistência elétrica e aquecimento por feixe de elétrons <sup>(14)</sup>.

O método de evaporação mais comumente empregado em PVD é o *molecular beam epitaxy* (MBE). Tal método apresenta como diferencial um sistema de ultravácuo preservado durante todo o processo, que possibilita o transporte de material livre de colisões e reações secundárias, permitindo um controle rigoroso da composição do filme, crescimento epitaxial sobre substratos monocristalinos e obtenção de filmes com uma única camada de átomos. Devido à complexidade deste sistema e seu elevado custo, suas aplicações são justificáveis apenas em casos em que são necessários filmes extremamente puros e com uma estrutura cristalina quase ideal, como é o caso daqueles utilizados nas indústrias de microeletrônica e opto-eletrônica <sup>(14, 16)</sup>.

### I.2.3 Deposição Química de Vapor (CVD)

A técnica de deposição por vapor químico (CVD) envolve a dissociação ou reação química entre reagentes gasosos em um meio ativado (plasma, luz, calor), seguido pela formação de um produto sólido estável. A deposição que envolve a reação homogênea na fase gasosa leva a formação de pós, enquanto que a formação de filmes ocorre pela reação heterogênea nas proximidades ou sobre a superfície do substrato. A Figura I.2 mostra um diagrama simplificado da obtenção de filmes por CVD <sup>(16)</sup>.



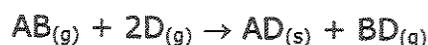
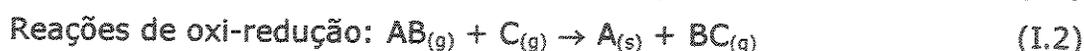
**Figura I.2:** Diagrama esquemático da deposição de filmes por CVD (adaptado da referência <sup>(16)</sup>).

As etapas fundamentais na formação de filmes por CVD podem ser descritas como: i) transporte de massa do precursor da entrada do reator até o sítio de deposição; ii) reação na fase gasosa, levando a formação de precursores do filme e subproduto; iii) transporte de massa do precursor; iv) adsorção do precursor sobre a superfície do substrato; v) difusão do precursor para os sítios de crescimento; vi) crescimento do filme; vii) dessorção dos subprodutos das reações de superfície; (viii) transporte de massa dos subprodutos até a saída do reator <sup>(17)</sup>.

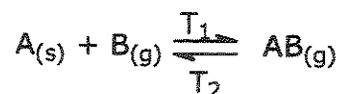
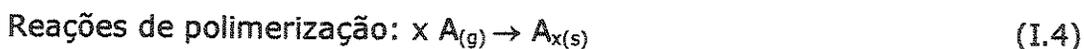
Dessa forma verifica-se que o processo de CVD envolve diferentes tópicos: reações químicas, termodinâmica, cinética, mecanismo de transporte,

fenômeno de nucleação e crescimento do filme, e engenharia do reator. Além disso, os parâmetros do processo tais como temperatura do substrato, pressão do gás, concentração dos reagentes e velocidade do fluxo são variáveis conhecidas por afetarem as propriedades dos filmes <sup>(12)</sup>.

As reações em CVD podem ser ativadas de diversas maneiras, tais como: aplicação de calor, campo elétrico de alta frequência, radiação de raios X, arco voltáico, bombardeamento de elétrons ou ativação catalítica na superfície do substrato. As diversas reações que podem ser empregadas em CVD podem ser descritas nas seguintes categorias <sup>(12)</sup>:



C = hidrogênio ou metal; D = oxigênio ou nitrogênio



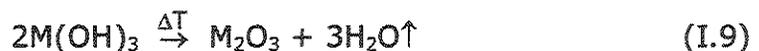
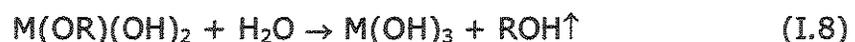
Devido à ampla variedade de reações químicas disponíveis, a técnica CVD é uma técnica de deposição bastante versátil e tem se tornado um dos principais métodos para a deposição de filmes finos amorfos, policristalinos ou monocristalinos, além de recobrimentos em uma ampla faixa de aplicações. Alguns exemplos incluem: semicondutores para microeletrônica, optoeletrônica e conversão de energia (ex. células solares); dielétricos para microeletrônica; filmes metálicos para eletrônica; materiais cerâmicos refratários, fibras cerâmicas e compósitos com matrizes cerâmicas <sup>(16)</sup>.

O processo convencional CVD é baseado na ativação térmica de precursores inorgânicos. O processo de deposição é iniciado *via* energia

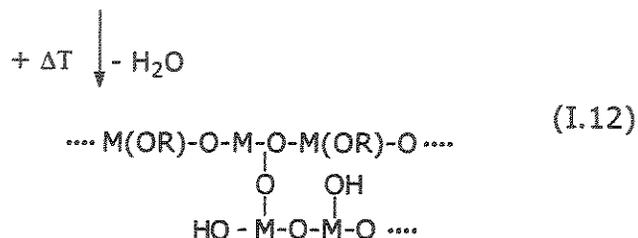
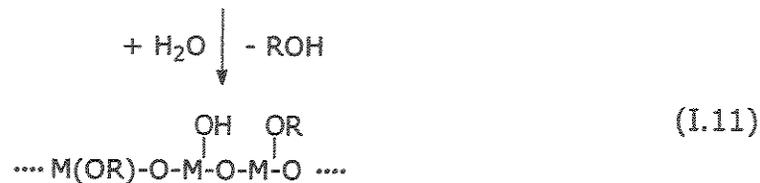
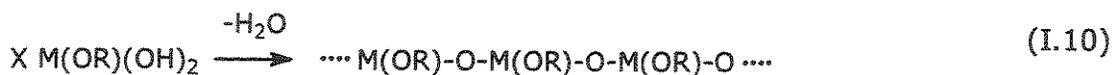
térmica e ocorre a pressão atmosférica, baixa pressão ou ultra-vácuo. A etapa de deposição freqüentemente requer altas temperaturas (tipicamente entre 500 e 1400 °C) dependendo do tipo de precursor inorgânico empregado. Outras variações da técnica CVD são: CVD intensificada por plasma ou fótons, CVD foto-assistida, camada atômica epitaxial, deposição por vapor eletroquímico, CVD com o emprego de precursor metalorgânico (MOCVD), CVD por injeção pulsada (ESAVD). Tais variações da técnica possibilitam a obtenção de filmes multicomponentes com microestrutura e composição bem controladas para aplicações como materiais ferroelétricos (ex.  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrTiO}_3$ ), supercondutores (ex.  $\text{YBa}_1\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) e materiais do tipo perovskita, como o  $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$  empregados em células a combustível <sup>(16)</sup>.

#### I.2.4 Processo Sol-Gel

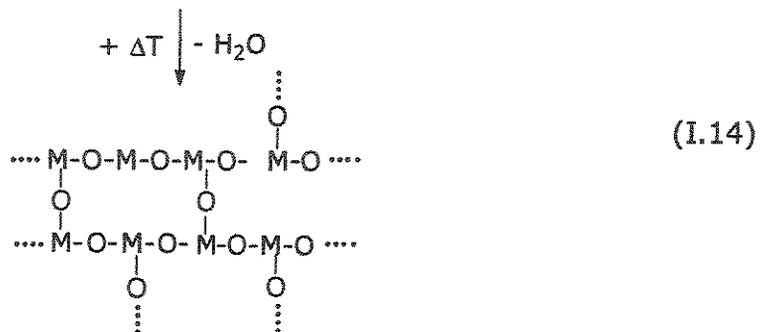
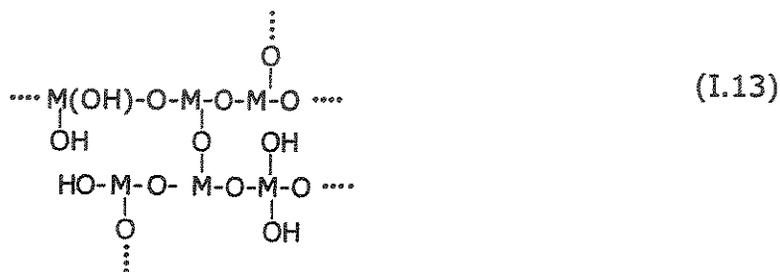
O processo sol-gel consiste na hidrólise de precursores contendo espécies metálicas que são convertidos a óxidos de interesse através das etapas de hidrólise e policondensação durante e após o contato do substrato com a solução de precursores. Na obtenção de filmes homogêneos e transparentes, a hidrólise e condensação devem ocorrer de maneira simultânea e lenta, levando a formação de uma microestrutura em forma de gel. A obtenção de óxido metálico a partir de alcóxidos pode ser descrita por uma seqüência de reações, como no exemplo onde  $M = \text{Al}$  <sup>(12)</sup>:



Durante as etapas de hidrólises (Eq. I.6-I.8) assume-se que ocorre certo grau de policondensação descrito como:



No final do processo de deposição, a hidrólise diminui e a policondensação aumenta devido ao aquecimento do substrato (+  $\Delta T$ ):



As etapas de hidrólise e condensação do filmes são dependentes da razão molar de água no alcóxido, temperatura, pH e da presença de aditivos.

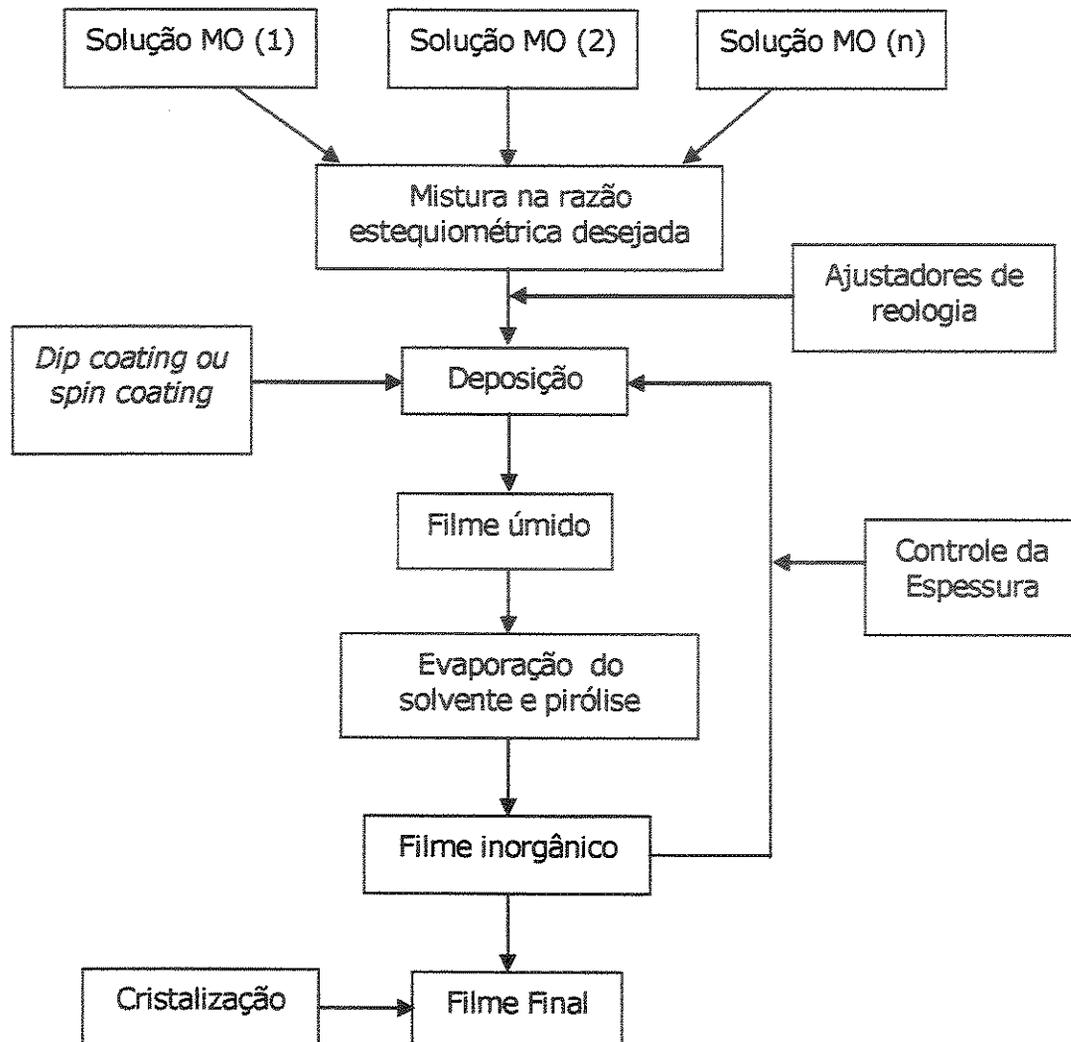
A maior vantagem relacionada ao processo sol-gel consiste nas baixas temperaturas envolvidas na obtenção dos materiais. Além disso, os filmes depositados sobre substrato de vidro apresentam boa adesão devido à reação química entre os grupos Si-OH do vidro com metal-O ou metal-OR dos precursores. Como principal desvantagem, em sistemas ternários ou

quaternários, as velocidades de hidrólise e condensação dos precursores podem ser distintas, não ocorrendo a formação do óxido misto de interesse devido a problemas de segregação de fases <sup>(18)</sup>.

### **I.2.5 Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD)**

O termo MOD (*Metallo-Organic Decomposition*) foi introduzido primeiramente por Kuo, em 1974 <sup>(19)</sup>, em um artigo no qual propõe o método como uma rota alternativa a ser explorada pela indústria eletrônica <sup>(2)</sup>. A técnica MOD pode ser aplicada tanto na obtenção de sólidos cristalinos quanto na deposição de filmes <sup>(2)</sup>.

A técnica consiste em misturar os precursores na razão estequiométrica que dará origem a composição desejada. A solubilidade dos precursores metalorgânicos em solução no solvente selecionado é essencial para que a mistura se dê em nível molecular. Essa solução pode ser depositada sobre um substrato por técnicas como *dip coating*, *spin coating* ou *spray pyrolysis*. A seguir, o filme úmido é aquecido para remover o solvente e promover a pirólise do precursor. Durante a etapa de pirólise ocorre uma grande contração de volume do filme, podendo gerar trincas e/ou poros, dessa forma esta etapa requer um estudo cauteloso das variáveis de processo. A espessura do filme pode ser monitorada repetindo-se as etapas de deposição e pirólise. Posteriormente, um tratamento térmico adicional permite o controle de características como cristalinidade, estequiometria e orientação preferencial das partículas dos filmes <sup>(20)</sup>. A Figura I.3 mostra um fluxograma para a obtenção de filmes *via* MOD.



**Figura I.3:** Esquema representativo da obtenção de filmes pela técnica MOD, onde MO (n) = precursor metalorgânico n <sup>(20)</sup>.

Cabe ressaltar que o tipo de precursor utilizado é uma variável de extrema importância para o êxito do método, sendo que essas substâncias devem sofrer decomposição térmica sem evaporar, fundir ou deixar resíduos de carbono <sup>(20, 21)</sup>. Os precursores metalorgânicos devem apresentar algumas características como alta pureza, que está associada à formulação química, estrutura bem definida, custo adequado, síntese e purificação relativamente simples, bem como estabilidade em condições ambientes, a fim de que os procedimentos sejam realizados em condições normais de laboratório <sup>(20, 21)</sup>.

Além das características mencionadas, um precursor deve conter alto teor de metal e alta solubilidade em solventes orgânicos. Contudo, alto teor de

metal significa baixo teor de carbono, o que diminui a solubilidade do composto em solventes orgânicos. Os precursores mais empregados na MOD são carboxilatos, derivados do ácido 2-etilhexanóico ou do ácido neodecanóico. Alguns trabalhos na literatura apresentam como precursores acetatos e alcóxidos<sup>(22-24)</sup>. A utilização desses precursores visa diminuir o teor de carbono para evitar a formação de filmes porosos e/ou trincados. Por outro lado, a manipulação de alcóxidos deve ser feita em atmosfera inerte, de modo a evitar a hidrólise dos precursores, que pode levar à segregação de fases. Desse modo, a escolha dos precursores metalorgânicos deve ter um compromisso com a qualidade e a reprodutibilidade dos filmes, seja com relação à morfologia e estrutura, seja com as propriedades desejadas.

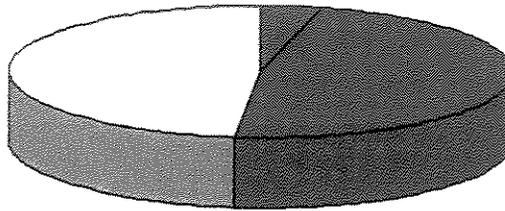
A obtenção de filmes via MOD envolve baixo gasto de energia, uma vez que os precursores em solução implicam em distâncias menores de interdifusão necessárias para atingir o equilíbrio quando em comparação com outras técnicas. Além disso, a técnica permite um controle rigoroso na estequiometria, permitindo a preparação de composições bastante homogêneas e dopagens em nível de ppm.

A MOD também apresenta como vantagem o fato de possibilitar a produção de filmes inorgânicos sem o processamento em sistemas à vácuo ou ainda, sem a formação de gel. A obtenção de sistemas multicomponentes por CVD e processo sol-gel muitas das vezes não é possível devido a diferentes temperaturas de evaporação dos precursores na técnica por CVD, e diferentes velocidades de hidrólise no processo sol-gel. Tal limitação, no entanto, não existe na MOD uma vez que os precursores não são voláteis e são pirolisados somente após a etapa de deposição e evaporação de solvente<sup>(2)</sup>.

As aplicações da MOD restringem-se, no entanto, a filmes óxidos. Não há relatos na literatura de obtenção de filmes não-óxidos por esta técnica. Além disso, dificilmente é possível obter um filme amorfo pela técnica MOD, uma vez que os precursores estão misturados em nível molecular, diminuindo as distâncias e, desse modo, a energia para atingir a fase cristalina após a pirólise dos radicais orgânicos<sup>(2)</sup>.

### Aplicações da Técnica MOD

O número de trabalhos reportados na literatura sobre filmes finos obtidos pela técnica MOD tem aumentado significativamente nos últimos anos. A Figura I.4 mostra o levantamento recente de trabalhos na literatura de filmes finos obtidos *via* MOD. Observa-se que a técnica é bastante jovem, mas vem ganhando cada vez mais espaço e importância. No que se refere à literatura de patentes, no entanto, esta ainda se mostra escassa sendo relatadas apenas 18 patentes datadas de 1994 a 2004 ([www.ustpto.gov](http://www.ustpto.gov) / palavras-chaves: *metalorganic decomposition andnot MOCVD*), o que abre a possibilidade da deposição de patentes relacionadas com a obtenção de filmes pelo processo MOD.



**Figura I.4:** Levantamento bibliográfico de filmes finos obtidos via MOD (Chemical Abstract e Web of Science): ■ **1986-1989** (13 trabalhos); ■ **1990-1999** (156 trabalhos); ■ **2000-2004** (158 trabalhos). Palavras-chaves: *thin films and metalorganic decomposition*.

Os materiais relatados na literatura obtidos pela técnica MOD são concernentes a filmes finos com propriedades ferroelétricas, supercondutoras, pizeoelétricas, magnéticas, eletro-ópticas, fotônicas, entre outras <sup>(2)</sup>. Destacam-se:

i) materiais ferroelétricos –  $\text{Pb}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$  (PLTIO) <sup>(25)</sup>,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  (BST) <sup>(26)</sup>,  $\text{PbBi}_2\text{NbO}_9$  <sup>(27)</sup>,  $\text{LiNbO}_3$  <sup>(28)</sup>,  $\text{BaTiO}_3$  <sup>(29)</sup>,  $\text{PbTiO}_3$  <sup>(30)</sup>,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  <sup>(31)</sup>,  $\text{LaNiO}_3$  <sup>(32)</sup>,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) <sup>(33)</sup>,  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  (PLZT) <sup>(34)</sup>,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  <sup>(35)</sup>,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  (PZN) <sup>(36)</sup>,  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) <sup>(37)</sup>. Os mesmos apresentaram grande potencialidade para aplicações em diversos tipos de dispositivos como memórias não-voláteis (*NV-RAMs*), memórias dinâmicas de acesso aleatório (*DRAMs*), transistores, capacitores, sensores piro-ópticos e monitores eletro-ópticos, entre outros;

ii) óxidos condutores e transparentes -  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  (LSCO) <sup>(38)</sup>,  $\text{In}_2\text{O}_3$  <sup>(39)</sup>,  $\text{In}_{2-x}\text{SnO}_3$  (ITO) <sup>(40)</sup>,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  <sup>(8)</sup>,  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  <sup>(7)</sup>, e  $\text{SnO}_2$  dopado com flúor e antimônio <sup>(41)</sup>. Tais propriedades viabilizam a utilização desses filmes em diversos dispositivos como sensores para gases, mostradores de painéis planos, dispositivos eletrocromicos, entre outros;

iii) óxidos supercondutores -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  <sup>(42)</sup>,  $\text{Bi(Pb)-Ca-Sr-CuO}$  <sup>(43)</sup> com potencialidades opto-eletrônicas;

iv) óxidos isolantes -  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  <sup>(9)</sup>,  $\text{SrZrO}_3$  <sup>(44)</sup>,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (BTO) <sup>(45)</sup>,  $\text{TiO}_2$  <sup>(46)</sup>,  $\text{ZrO}$  <sup>(47)</sup>,  $(1-x)\text{Ta}_2\text{O}_5x\text{TiO}_2$  <sup>(48)</sup>,  $\text{Ba}_{0,96}\text{Ca}_{0,4}\text{Ti}_{0,84}\text{Zr}_{0,16}\text{O}_3$  (BCTZ) <sup>(49)</sup>,  $\text{CeO}_2$  <sup>(4-5)</sup>, sendo este último empregado na obtenção de sistemas químicos integrados (SQIs) por deposição dos filmes sobre substrato de Si(100) e de polipirrol.

Outros compostos preparados por MOD foram  $\text{ZnO}$  <sup>(50)</sup>,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  <sup>(51)</sup>,  $\text{MY}_2\text{-xSiO}_5$  (M = Eu, Sm, Ce) (fotoluminescentes) <sup>(52)</sup>,  $\text{WO}_3$  <sup>(53)</sup>,  $\text{BiVO}_4$  <sup>(6)</sup>. Os filmes de  $\text{WO}_3$ , sobre substrato de alumina e tratados termicamente a 850 °C, mostraram boa sensibilidade como sensores para  $\text{NO}_2$ . O  $\text{BiVO}_4$  <sup>(6)</sup> é apresentado como material termocrômico.

O número de trabalhos na literatura sobre filmes finos de óxidos ternários obtidos pela MOD tem aumentado significativamente nos últimos anos, sobressaindo-se o óxido de estrôncio-bismuto-tântalo (SBT) <sup>(54)</sup>, candidato promissor para a produção de memórias não voláteis (NVRAM) <sup>(54)</sup>. Os demais óxidos ternários preparados pela MOD são: La - Ba - Mg <sup>(55)</sup>,  $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{NbO}_9$  <sup>(56)</sup>,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) <sup>(57)</sup>,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  <sup>(57)</sup>,  $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$  <sup>(58)</sup> (SBT),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  <sup>(59)</sup>. A técnica de MOD permite, ainda, a obtenção de filmes finos contendo quatro metais como é o caso dos PLZT (Pb - La - Zr - Ti) <sup>(34)</sup>, o BSTZ (Ba - Sr - Ti - Zr) <sup>(60)</sup>,  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  <sup>(61)</sup> e  $\text{Ni}_{0,48}\text{Co}_{0,24}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_{1,68}\text{O}_4$  <sup>(62)</sup>,  $\text{Dy}_{1,6}\text{Bi}_{1,4}\text{Fe}_{(5-x)}$  <sup>(63)</sup>,  $\text{Gd}_2\text{BiFe}_{(5-x)}\text{Da}_x\text{O}_{12}$  <sup>(63)</sup>. Esta constatação advém da facilidade com que podem ser preparados sistemas multicomponentes pela técnica MOD, devido à formação de uma solução verdadeira dos precursores. Portanto, a MOD possibilita sintetizar uma grande variedade de materiais com as mais diversas propriedades.

## **I.3 Condutividade em Sólidos**

### **I.3.1 Condutividade Elétrica**

De um modo geral, as propriedades elétricas de materiais constituem-se em condutores ou dielétricos e, da entidade transportadora de corrente – elétrons ou íons. A diversidade dos tipos de condução elétrica encontra uma variedade de aplicações. Os aspectos químicos dos materiais permitem correlacionar as propriedades elétricas com a estrutura cristalina <sup>(64)</sup>, sendo que a condutividade eletrônica ocorre por diferentes mecanismos para uma ampla gama de materiais: I) condutores, II) supercondutores, III) semicondutores e IV) dielétricos <sup>(64)</sup>.

#### **I. Condutividade metálica**

Na condutividade metálica, uma proporção significativa de elétrons das camadas de valência é livre para mover-se através da estrutura e são completamente deslocalizados <sup>(64)</sup>. As ligações metálicas e condutividade também podem ser descritas em termos da teoria de bandas. Nos sólidos metálicos, o mais alto nível eletrônico ocupado, a banda de valência, é preenchida somente parcialmente ou totalmente preenchida sobrepondo-se à banda de condução. Mesmo a temperatura ambiente, os elétrons próximos ao nível de Fermi têm energia térmica suficiente para se promoverem para um nível vazio de energia superior, possibilitando a condução <sup>(65)</sup>.

Colisões entre os elétrons envolvidos na condução e fônons (vibrações reticulares) são responsáveis pela resistência residual do fluxo de corrente, associadas a perda de energia por calor.

A condutividade metálica ocorre em metais, ligas e uma variedade de sólidos, como alguns óxidos e sulfetos. Nestes últimos, os átomos metálicos formam um sub-retículo em que ocorre um entrosamento (*overlap*) com os orbitais de valência. A condução metálica também ocorre em sistemas orgânicos conjugados como poliacetileno dopado e polianilina <sup>(64)</sup>.

## II. Supercondutividade

No fenômeno classificado como supercondutividade os elétrons de valência também são deslocalizados e movem-se cooperativamente, eventualmente aos pares. Nenhuma colisão elétron-fônon ocorre, ou seja, não há resistência ao fluxo de corrente. Até 1986, o fenômeno de supercondutividade era restrito a temperaturas muito baixas, < 23 K, mas atualmente são conhecidas cerâmicas supercondutoras em temperaturas superiores a 135 K <sup>(64)</sup>.

## III. Semicondutividade

A semicondutividade está associada há um limite no grau de condução eletrônica, sendo intermediária entre a condução metálica, na qual um número significativo de elétrons é livre para mover-se, e o comportamento isolante, no qual os elétrons de valência são fortemente atraídos por átomos individuais ou localizados em ligações entre os átomos. O número de elétrons envolvidos na condução depende da temperatura e da quantidade de impurezas. Além disso, pode ser descrita em termos da teoria de banda ou de elétrons *hopping*, dependendo do material em particular <sup>(64)</sup>.

Em termos da teoria de bandas, os semicondutores têm o *band gap* usualmente entre 0,5 e 3,0 eV. Acima de 0 K, alguns elétrons têm energia térmica suficiente para se promoverem para uma banda vazia, chamada banda de condução, sendo carregados como cargas movendo-se para um eletrodo positivo. A vacância de níveis eletrônicos que é deixada na banda de valência forma buracos positivos <sup>(65)</sup>.

A condutividade dos semicondutores pode ser aumentada pela introdução de uma pequena quantidade de impurezas, conhecida como dopagem. Se a dopagem é feita com um elemento que tem mais elétrons de valência, os átomos dopantes formam uma banda entre a banda de valência e a banda de condução dos semicondutores. Como os átomos dopantes, neste caso, têm mais elétrons, estes níveis de energia estão preenchidos. Há elétrons presentes mais próximos da banda de condução, sendo promovidos

para esta banda com maior facilidade. Desta forma, a condutividade aumenta devido aos elétrons extras na banda de condução. Este tipo de semicondutor é chamado de semicondutor do tipo n.

Se a dopagem é feita com um elemento que possui menos elétrons do que o semicondutor em questão, é ocasionada a ausência de elétrons na banda de valência. Pelo modelo de bandas, cada átomo de impureza introduz um nível de energia logo acima da banda de valência. Quando um elétron da banda de valência é excitado para o estado aceitador criado, forma-se um buraco na banda de valência. Assim os carregadores de correntes são positivos (os buracos). Um semicondutor deste tipo é chamado semicondutor do tipo p (65).

#### IV. Dielétricos

A banda de valência no isolante é totalmente preenchida. Ela é separada por um largo *gap* da próxima banda que é vazia. Tal magnitude do *band gap* essencialmente previne uma condutividade significativa nos isolantes (64).

#### I.3.2 Condutividade Iônica

Condutividade iônica ocorre em materiais conhecidos como eletrólitos sólidos, *fast ion conductors* e condutores superiônicos. Tais materiais têm uma estrutura rígida com alguns íons formando um sub-retículo móvel. Os eletrólitos sólidos são intermediários entre os sólidos iônicos típicos, nos quais os átomos são fixos em seus sítios cristalográficos, e eletrólitos líquidos, nos quais os íons são móveis.

A condutividade iônica só é possível devido a defeitos nos cristais – vacâncias ou átomos intersticiais. O transporte de carga ocorre com o movimento destes defeitos através do retículo cristalino: movimento de átomos para sítios vazios (vacâncias), deixando o sítio de partida vazio; ou átomos intersticiais que se movimentam para interstícios adjacente. Em altas temperaturas, a condução iônica é favorecida, uma vez que os íons têm energia térmica maior, além do aumento da concentração de defeitos (66).

Dessa forma, na estrutura requerida para alta condutividade iônica: (i) deve haver vacâncias na estrutura para o movimento dos íons; (ii) a barreira de energia para o movimento dos íons deve ser pequena. Alta condutividade iônica é comum em materiais dopados ou não-estequiométricos. Valores típicos de condutividade são fornecidos na Tabela I.1 <sup>(64)</sup>.

**Tabela I.1:** Valores típicos de condutividade elétrica.

| Materiais           |                      | Condutividade, $\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) |
|---------------------|----------------------|---|
| Condutores iônicos: | Cristais iônicos     | $< 10^{-18}$ - $10^{-4}$                                    |
|                     | Eletrólitos sólidos  | $10^{-3}$ - $10^{-1}$                                       |
|                     | Eletrólitos líquidos | $10^{-3}$ - $10^{-1}$                                       |
| Metais              |                      | $10^{-1}$ - $10^5$  |
| Semicondutores      |                      | $10^{-5}$ - $10^2$  |
| Isolantes           |                      | $< 10^{-12}$  |

### I.3.3 Condutividade Iônica/Eletrônica

Para usos práticos como eletrólito sólido, a condutividade eletrônica deve ser evitada uma vez que pode ser fonte interna para pequenos curto circuitos em baterias ou sensores, e desse modo, ocasionar perda de performance e de precisão. Em materiais que possuem condutividade mistas, ambas as condutividades, eletrônica e iônica, ocorrem simultaneamente. Tais materiais encontram aplicações como eletrodos em uma variedade de dispositivos <sup>(64)</sup>.

A influência da condução eletrônica na condução iônica é difícil de ser avaliada quantitativamente. A condutividade iônica pode ser aumentada pela ocorrência simultânea de condução eletrônica, pois sempre que o salto de um íon ocorre, a eletroneutralidade local é perturbada. O salto de um cátion deixa um sítio carregado com carga negativa e seu novo sítio será carregado positivamente. A carga negativa no sítio original é considerada como um arraste para favorecer posterior salto do cátion. Este efeito *drag* pode ser reduzido pela subsequente reorganização estrutural, envolvendo rearranjo de íons, restaurando a eletronegatividade do sítio original. Alternativamente, pode ser reduzido se o material for um condutor misto, eventualmente por simples

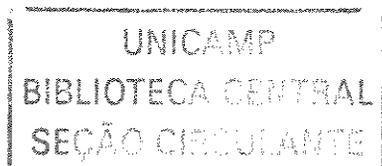
migração ou salto de elétrons ao longo da migração de cátions. Desta maneira, acredita-se que o tempo entre 'saltos' sucessivos de um íon (i.e. o tempo de residência de um íon) é reduzido na presença de condução eletrônica, a mobilidade de íons aumenta, bem como a condutividade <sup>(64)</sup>.

### **I.3.4 Ferroeletricidade**

Ferroelétricos constituem-se em materiais intermediários entre o comportamento de eletrólitos sólido, no qual os íons migram para longas distâncias, e o comportamento dielétrico, no qual os íons são fixos em seus retículos. Em materiais ferroelétricos os íons podem se movimentar em aproximadamente 0,1 Å. Este limite do deslocamento atômico induz uma polarização da rede e criação de um momento de dipolo. No fenômeno de ferroeletricidade, a polarização de rede ocorre pela aplicação de um campo elétrico, enquanto que em materiais piroelétricos e piezoelétricos, o mesmo fenômeno deve-se ao aumento da temperatura e aplicação de pressão, respectivamente <sup>(64)</sup>.

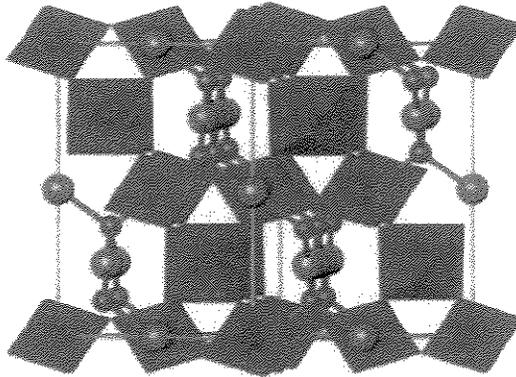
### **I.3.5 Fotocondução em Semicondutores**

A radiação eletromagnética também pode promover elétrons da banda de valência à banda de condução em determinados materiais. Este fenômeno, denominado fotocondução, ocorre quando a energia do fóton ( $h\nu$ ) da radiação que incide sobre o semicondutor é maior que a energia da sua banda proibida. Nesta situação, elétrons da banda de valência são excitados à banda de condução aumentando a condutividade do material, além disso, são formados buracos positivos na banda de valência, que também contribuem para condutividade. Semicondutores com energias da banda proibida correspondendo a fótons de luz visível são denominados fotocondutores: materiais que não conduzem na ausência de luz, porém passam imediatamente a conduzir eletricidade na sua presença. Os comprimentos de onda associados à luz visível estão compreendidos entre 400 e 700 nm, ou 1,8 e 3,1 eV <sup>(64)</sup>.



## I.4 Pirocloros

A fórmula geral dos óxidos do tipo pirocloro pode ser descrita como  $A_2B_2O_6O'$ , com quatro sítios cristalográficos não equivalentes. O grupo espacial do pirocloro é o sistema cúbico de face centrada,  $Fd3m$ , com 8 números fórmula por cela unitária ( $Z = 8$ ). Idealmente os cátions A ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) têm número de coordenação oito, formando cubos distorcidos com dois ânions ( $O'$ ) igualmente espaçados em uma pequena distância do átomo central. Os cátions B ( $\sim 0,6 \text{ \AA}$ ) possuem número de coordenação seis, formando octaedros distorcidos com seis átomos em igual distância. Assim, a estrutura caracteriza-se por uma rede tridimensional  $B_2O_6$ , construída a partir de infinitas cadeias de octaedros  $BO_6$ , ligando-se pelos vértices e formando cavidades hexagonais. A interconexão na estrutura pelo átomo A se dá coordenando-se aos seis oxigênios da posição O e dois em  $O'$ , em posição normal ao plano do hexágono (Figura I.5).



**Figura I.5:** Representação de uma estrutura do tipo pirocloro, onde as esferas vermelhas se referem a átomos em posição A; as esferas azuis são referentes a oxigênios  $O'$ ; os octaedros são formados por átomos em posição B com seis oxigênios em sítios cristalográficos O.

A rede formada pelos octaedros  $BO_6$  é essencial para a coesão do cristal. Tal afirmação é evidenciada pelos altos valores das constantes de força das ligações B-O, 1,3 a 1,5  $N \text{ cm}^{-1}$ , em comparação com os valores para as ligações A-O e A- $O'$ , 0,12 a 0,35  $N \text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, a condição básica para a formação do composto com estrutura tipo pirocloro é a ausência de defeitos regulares nas posições B e O <sup>(67-69)</sup>.

Compostos com estrutura do tipo pirocloro são predominantemente de natureza iônica, o que lhes permite diversas possibilidades de substituição em seus sítios cristalográficos A, B e O desde que os raios iônicos e a neutralidade requerida sejam satisfeitos. Por conseguinte, a natureza elétrica dos pirocloros varia de altamente isolantes, passando pelos semicondutores ou, ainda, comportamento metálico. Muitas fases, em que os elementos A e B estão presentes em seu máximo estado de oxidação possível, exibem propriedades dielétricas, piezo e ferroelétrica. No caso em que elementos de metal de transição 3d são presentes no sítio B e/ou uma terra rara no sítio A, o comportamento magnético pode variar de simplesmente paramagnético para ferromagnético, antiferromagnético ou mesmo apresentando magnetorresistência colossal <sup>(67, 70)</sup>. Muitos dos óxidos pirocloro exibem propriedades refratárias, outros contendo terras raras exibem propriedades de fluorescência e fosforescência. A maior parte dos pirocloros com defeitos (vacâncias) possui excelente condutividade catiônica, podendo ser considerada como eletrólitos sólidos. Algumas das fases contendo elementos de metais de transição 3d e 4d são conhecidos por comportarem-se como eletrodos de oxigênio em virtude de sua excelente condutividade iônica ( $O_2^-$ ) e condutividade eletrônica <sup>(67)</sup>.

Como exemplos de aplicações de pirocloros reportados na literatura, pode-se citar: sensores para gases ( $Cd_2Sb_2O_7$ ), transistores ( $Cd_2Nb_2O_7$ ), termistores ( $Bi_2Ru_2O_7$ ), elementos de chaveamento ( $Cd_2Os_2O_7$  e  $Ca_2Os_2O_7$ ) e filmes finos resistores <sup>(71,72)</sup>. Os óxidos ternários de estrutura do tipo pirocloro, similares aos compostos de interesse desta Dissertação, tais como o sistema  $Bi_2O_3$ -ZnO- $Nb_2O_5$  (BZN) mostraram-se um material dielétrico, promissor para dispositivos eletrônicos de comunicação por microondas <sup>(73, 74)</sup>.

Além destes compostos são conhecidos na literatura os pirocloros  $Bi_2(Ni_{2/3}Nb_{4/3})O_7$ ,  $Bi_2FeNbO_7$  e  $Bi_2ScNbO_7$ . Medidas de propriedade dielétrica e um estudo da expansão térmica indicam que ocorre mudança de fase nestes materiais, sendo que a polarização dielétrica tem um efeito de relaxação, sugerindo que as mudanças de fase são transições antiferromagnéticas difusas <sup>(74)</sup>.

O interesse em pirocloros de Mn tem sido estimulado pela descoberta de resistência magnética colossal no sólido  $\text{TMn}_2\text{O}_7$  <sup>(75)</sup>. Empiricamente a estrutura de pirocloros é estável na faixa de tamanhos de cátions  $0,87 < \text{raio iônico A} < 1,51 \text{ \AA}$ ;  $0,40 < \text{raio iônico B} < 0,78 \text{ \AA}$  e  $1,29 < \text{raio iônico A / raio iônico B} < 2,30 \text{ \AA}$ . Uma vez que o raio iônico do  $\text{Mn}^{4+}$  é de  $0,53 \text{ \AA}$ , a síntese destes compostos requer técnicas de altas pressões para estabilização da estrutura. Uma alternativa para a obtenção de pirocloros de Mn é a substituição do Mn por um segundo cátion para formar óxido do tipo  $\text{A}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$  ou incorporar  $\text{Mn}^{3+}$  (raio iônico =  $0,785 \text{ \AA}$ ), onde  $\text{M} = \text{Ta}$  ou  $\text{Nb}$  <sup>(11)</sup>.

O óxido de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  apresentou momento magnético na faixa de 5,3 BM (300 K) a 2,3 BM (4,2 K), maior do que o momento magnético esperado para a estrutura contendo  $\text{Mn}^{3+}$ , sugerindo a presença de um multiplete de maior spin, o  $\text{Mn}^{2+}$ , ou o acoplamento entre íons  $\text{Mn}^{3+}$ . Como as medidas de susceptibilidade magnética com o aumento da temperatura excluem a possibilidade de acoplamento  $\text{Mn}^{3+}$ , concluiu-se que o  $\text{Mn}^{2+}$  está presente nestes óxidos <sup>(11)</sup>.

Os óxidos de estrutura do tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}$ , terra-rara e Fe), foram recentemente descritos na literatura, sendo obtidos *via* reação sólido-sólido <sup>(10, 76-84)</sup>. Um grande número de compostos com estrutura do tipo pirocloro  $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7$  exibem fases antiferromagnéticas ou anomalias dielétricas, sendo que somente alguns compostos exibem comportamento ferromagnético. Segundo Zou e col. <sup>(3)</sup> a presença de  $\text{M}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  em sítios B em  $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7$  pode causar um aumento na concentração dos carregadores (buracos), ocasionando uma mudança nas propriedades magnéticas, de transporte elétrico, fotofísicas e fotocatalíticas destes compostos. A estrutura sugerida, do tipo pirocloro, consiste no arranjo tridimensional de octaedros  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}$ , terra rara, Fe ). Os octaedros  $\text{MO}_6$  e  $\text{NbO}_6$  são conectados em cadeias com os íons  $\text{Bi}^{3+}$  localizados entre os mesmos. A estrutura tridimensional indica, ainda, que os octaedros estendem-se ao longo da direção [001], o que é consistente com a resistividade relativamente menor nesta direção, verificada através de medidas de condutividade.

O  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  apresentou uma transmitância maior que 90% na região de 500 a 700 nm, com fotoabsorção em comprimentos de onda menores que 500 nm. Esta fotoabsorção sugere uma capacidade potencial em gerar  $\text{H}_2$  a partir da água, pela irradiação com luz visível. Medidas de resistência elétrica deste material em função da temperatura revelaram um comportamento semicondutor <sup>(10, 83, 84)</sup>. A energia de ativação calculada a partir destes resultados foi de 2,62(5) eV. Este valor está em concordância com o valor estimado para o *band gap* óptico, 2,7(4) eV, indicando que o  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  é um semicondutor de *band gap* direto. O  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  mostrou susceptibilidade magnética dependente da temperatura. O momento magnético efetivo calculado foi menor do que o valor teórico, revelando que uma fração muito pequena dos portadores de carga está localizada, enquanto uma fração maior deve estar deslocalizada. O  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  apresentou estrutura tipo pirocloro com grupo espacial Fd3m, elucidada pelo método Rietveld ( $a = 10,7793(2) \text{ \AA}$ ) <sup>(77, 83)</sup>.

O óxido de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  também possui estrutura cristalina do tipo pirocloro, num sistema cúbico, com grupo espacial Fd3m ( $a = 10,7171(2) \text{ \AA}$ ). O valor do *band gap* foi estimado em 2,9 eV. Estudos mostraram os efeitos da substituição de átomos de  $\text{In}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$  nas propriedades catalíticas do composto  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $M = \text{Al, In, Ga}$ ) <sup>(78,79)</sup>. A síntese dos compostos foi realizada por reação sólido-sólido. A estrutura cristalina continua sendo do tipo pirocloro, porém os parâmetros de retículo diminuem com a diminuição do raio iônico. A atividade fotocatalítica, avaliada através da quantidade de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  formados a partir de uma solução aquosa de metanol e sulfato de cério, aumenta significativamente com a diminuição do raio iônico de  $\text{M}^{3+}$  sob radiação ultra-violeta, ou seja, o composto  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  apresentou uma melhor atividade catalítica.

Existem escassas informações sobre os compostos do tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  na literatura, além disso, não há referências a filmes finos desses compostos.

## **II Objetivos**

O principal objetivo desta Dissertação foi a obtenção e caracterização de pós e filmes finos de óxidos mistos de  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $M = \text{Al}, \text{In}, \text{Mn}$  e  $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ ) *via* decomposição de precursores metalorgânico, tendo em vista a investigação das propriedades ópticas e elétricas dos filmes obtidos.

## III Parte Experimental

### III.1 Reagentes Utilizados

A Tabela III.1 apresenta as características dos reagentes empregados nesta Dissertação, os quais foram utilizados sem prévia purificação.

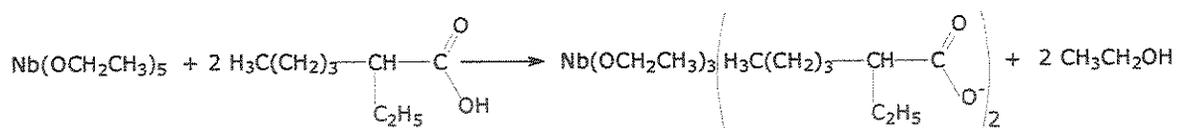
**Tabela III.1:** Características dos reagentes utilizados nesta etapa do trabalho.

| Reagente                         | Fórmula   | Procedência     | Pureza (%) |
|----------------------------------|---|-----------------|------------|
| Hidróxido de Amônio              | NH <sub>4</sub> OH  | Merck           | 99         |
| Ácido 2-etilhexanóico            | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>                   | Across Organic  | 99         |
| Cloreto de Alumínio              | AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O                            | Reagen          | 99,9       |
| Cloreto de Índio                 | InCl <sub>3</sub>   | Alfa Aesar      | > 99       |
| Nitrato de Ferro                 | FeNO <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O                           | Vetec           | > 98       |
| 2-etilhexanoato de manganês (II) | Mn(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | Strem Chemicals | > 98       |
| 2-etilhexanoato de bismuto (III) | Bi(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> | Strem Chemicals | > 98       |
| Pentaetóxido de nióbio (V)       | Nb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>5</sub>                | Strem Chemicals | 99         |

### III.2 Metodologia

#### III.2.1 Síntese do tri-etóxido-di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V)

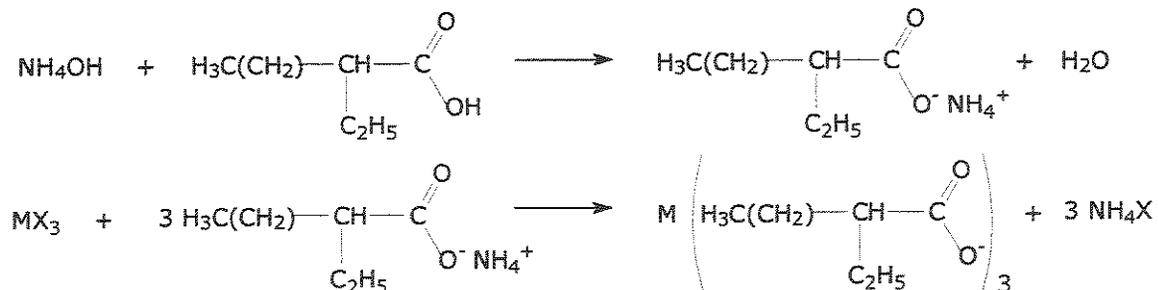
O precursor de nióbio foi sintetizado por método anteriormente empregado no LQES <sup>(7, 85)</sup> que consiste na reação de metátese entre um alcóxido metálico e um ácido carboxílico, segundo a reação:



Sob atmosfera inerte (argônio), adicionaram-se, em um balão de 100 mL, 25 g (0,078 moles) de etóxido de nióbio (V), 4,7 mL (0,078 mol) do etanol anidro e 25,2 mL (0,16 moles) de ácido 2-etilhexanóico. A mistura reacional foi mantida sob refluxo em atmosfera inerte por 5 h. Após este período, destilou-se o etanol sob pressão reduzida. Formaram-se 39,35 g (97% de rendimento) de um líquido amarelo claro viscoso, o tri-(etóxido)-di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V).

### III.2.2 Síntese dos Precursores de Ferro, Alumínio e Índio

Os precursores metálicos de Al, In e Fe foram obtidos pela adaptação do método descrito por Vest e Singaram<sup>(21)</sup>, que consiste na decomposição dupla de carboxilatos de amônio:



onde se empregou M = Al, In ou Fe e X = NO<sub>3</sub> ou Cl).

Em um béquer de 50 mL, sob agitação magnética, foram adicionados 4,5 mL (0,060 moles) de NH<sub>4</sub>OH e 9,6 mL (0,060 moles) de ácido 2-etilhexanóico. No caso da síntese do precursor de In, adicionou-se mais 4,9 mL de ácido 2-etilhexanóico (até pH 7). Agitou-se a solução por 40 minutos. Adicionou-se, a seguir, sobre agitação vigorosa 0,02 moles do cloreto (Al ou In) ou nitrato (Fe) metálico solubilizados em 10 mL de água destilada sobre o sal de amônio. O produto formado foi solubilizado em 15 mL de xileno no caso dos precursores de In e Fe. Em um funil de separação de 50 mL separou-se a fase de interesse dos precursores de In e de Fe, lavando com 5 porções de 10 mL de água destilada. Na síntese do precursor de Al, o produto formado foi

lavado com 100 mL de água destilada a 50 °C e, a seguir, 50 mL de etanol sobre um papel de filtro no funil de Büchner. Os solventes residuais foram evaporados a vácuo, 40 °C. Obtiveram-se 8,70 g de um líquido marrom-avermelhado, o 2-etilhexanoato de ferro (III) em ácido 2-etilhexanóico, 10,55 g de um líquido amarelo-alaranjado, o 2-etilhexanoato de índio (III) em ácido 2-etilhexanóico e 3,25 g do 2-etilhexanoato de alumínio básico (sólido branco).

Os precursores de bismuto e manganês foram adquiridos comercialmente (Strem Chemical).

Para facilitar a nomenclatura dos precursores metalorgânicos e reagentes de partida, foi adotada as seguintes abreviaturas: ácido 2-etilhexanóico = H(hex); 2-etilhexanoato de bismuto = Bi(hex)<sub>3</sub>; tri-etóxido-di-(2-etilhexanoato) de nióbio (V) = Nb(OEt)<sub>3</sub>(hex)<sub>2</sub>; 2-etilhexanoato de índio (III) = In(hex)<sub>3</sub>; 2-etilhexanoato de alumínio básico = AlOH(hex)<sub>2</sub>; 2-etilhexanoato de ferro = Fe(hex)<sub>3</sub>; 2-etilhexanoato de manganês = Mn(hex)<sub>2</sub>.

### III.2.3 Soluções dos Precursores

As soluções dos precursores de Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> foram preparadas pesando-se os precursores em quantidades estequiométricas (com base na gravimetria dos precursores) para a obtenção de 50 mL de solução 0,09 mol L<sup>-1</sup> e 0,18 mol L<sup>-1</sup> de Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub>, empregando-se xileno destilado como solvente. A ordem de adição no balão volumétrico foi: Nb(OEt)<sub>3</sub>(hex)<sub>2</sub>, In(hex)<sub>3</sub> e Bi(hex)<sub>3</sub>, respectivamente.

A solução dos precursores de Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> foi preparada na concentração de 0,045 mol L<sup>-1</sup> e 0,09 mol L<sup>-1</sup> em tetrahydrofurano (THF). Em um balão volumétrico de 50 mL foram adicionadas quantidades estequiométricas para esta solução na ordem: Nb(OEt)<sub>3</sub>(hex)<sub>2</sub>, AlOH(hex)<sub>2</sub> e Bi(hex)<sub>3</sub>. Completou-se o volume da solução com THF anidro e 5 mL de ácido 2-etilhexanóico.

As soluções dos precursores de Bi<sub>2</sub>MnNbO<sub>7</sub> e Bi<sub>2</sub>Mn<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>NbO<sub>7</sub> foram preparadas na concentração de 0,15 mol L<sup>-1</sup> em xileno. Em um balão volumétrico de 50 mL foram adicionadas as quantidades estequiométricas dos precursores na ordem: Nb(OEt)<sub>3</sub>(hex)<sub>2</sub>, Mn(hex)<sub>2</sub> e Bi(hex)<sub>3</sub>; Nb(OEt)<sub>3</sub>(hex)<sub>2</sub>,

Fe(hex)<sub>3</sub>, Mn(hex)<sub>2</sub> e Bi(hex)<sub>3</sub>, respectivamente. Completou-se o volume das soluções com xileno.

### III.2.4 Obtenção dos Óxidos Policristalinos

Os precursores metalorgânicos de In, Al, Mn e Fe foram pesados em cadinhos de platina e tratados termicamente em forno do tipo mufla, EDGCON 5P, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em temperaturas acima das temperaturas de decomposição (obtidas por TGA), em 'ar estático' (Tabela III.2).

**Tabela III.2:** Decomposição térmica dos precursores metalorgânicos de Bi, Nb, Al, In, Mn e Fe.

| Precursor                               | Temperatura (°C) | Tempo (horas) |
|---|------------------|---------------|
| Bi(hex) <sub>3</sub>                    | 450              | 2             |
| Nb(OEt) <sub>3</sub> (hex) <sub>2</sub> | 675              | 8             |
| Al(hex) <sub>3</sub>                    | 1000             | 2             |
| In(hex) <sub>3</sub>                    | 450              | 4             |
| Mn(hex) <sub>2</sub>                    | 500              | 4             |
| Fe(hex) <sub>3</sub>                    | 450              | 4             |

Para a obtenção dos óxidos ternários Bi<sub>2</sub>MnNbO<sub>7</sub> *via* MOD, realizou-se o estudo das transformações térmicas das soluções dos precursores através do tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000 °C por 4 horas, com taxas de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Adicionalmente, os óxidos de Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> e Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> foram obtidos *via* reação sólido-sólido pela mistura estequiométrica em almofariz de ágata dos óxidos metálicos individuais, resultantes das pirólises dos precursores da MOD, para a obtenção de 0,3 g dos compostos. Os pós homogêneos foram prensados, obtendo-se pastilhas que foram aquecidas a 1100 °C por 2 horas. Tal procedimento foi realizado por três vezes, sendo que na etapa final manteve-se a reação a 1100 °C por 48 horas. O presente método é descrito na literatura para a obtenção destes sólidos <sup>(80-81)</sup>.

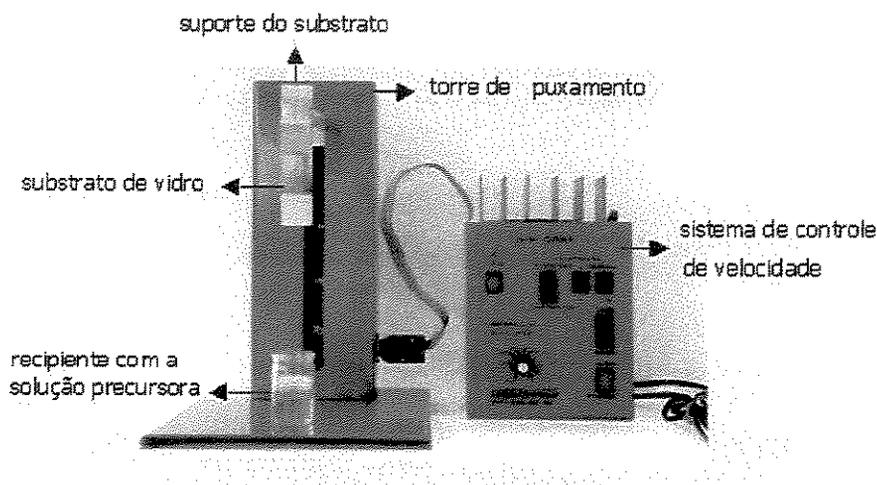
Os óxidos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  também foram obtidos *via* reação sólido-sólido <sup>(11)</sup> pela mistura dos óxidos metálicos, resultantes das calcinações dos precursores da MOD, para a obtenção de 0,4 g dos compostos. As misturas estequiométricas dos óxidos foram homogeneizadas em almofariz de ágata e aquecidas em cadinho de platina a 800, 900 e 1000 °C, respectivamente, por 24 horas em cada temperatura.

### III.2.5 Limpeza dos Substratos

Lâminas de vidro borossilicato e de quartzo fundido foram lavadas com detergente comum, sendo posteriormente tratadas em Extran neutro 10% a quente por um período de 2 h. A seguir as lâminas foram imersas em solução de ácido nítrico  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , sob aquecimento por 3 h. As lâminas foram mantidas em solução ácida, sendo que, imediatamente antes do uso, foram lavadas com água deionizada, sendo a seguir, enxaguadas com acetona e secas com ar quente <sup>(86)</sup>.

### III.2.6 Obtenção dos Filmes

A deposição das soluções dos precursores foi realizada pela técnica de *dip coating*, utilizando um equipamento Dip Coat Construmaq (São Carlos – SP).



**Figura III.1.** Equipamento Dip Coat (Construmaq), empregado na deposição dos filmes.

A deposição da solução precursora ocorre em ambos os lados do substrato, sendo posteriormente removida de um dos lados com papel absorvente umedecido em acetona.

Os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  foram depositados em substrato de vidro borossilicato, com pirólise após cada deposição a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Após a última deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$ . Foram empregadas as seguintes variáveis em planejamento  $2^3$  (Tabela III.3.):

1. velocidade de puxamento:  $2\text{ cm min}^{-1}$  (nível -) e  $8\text{ cm min}^{-1}$  (nível +);
2. número de deposições: 5 (nível -) e 10 (nível +);
3. concentração da solução de precursores:  $0,09\text{ mol L}^{-1}$  (nível -) e  $0,018\text{ mol L}^{-1}$  (nível +).

**Tabela III.3:** Planejamento fatorial  $2^3$  da preparação de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  depositados por *dip coating*.

| Ensaio | Variáveis |   |   |
|--------|-----------|---|---|
|        | 1         | 2 | 3 |
| 1      | -         | - | - |
| 2      | +         | - | - |
| 3      | -         | + | - |
| 4      | +         | + | - |
| 5      | -         | - | + |
| 6      | +         | - | + |
| 7      | -         | + | + |
| 8      | +         | + | + |

Os filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  também foram depositados segundo um planejamento  $2^3$  (Tabela III.3.), no qual as variáveis empregadas foram:

1. velocidade de puxamento:  $2\text{ cm min}^{-1}$  (nível -) e  $8\text{ cm min}^{-1}$  (nível +);
2. número de deposições: 3 (nível -) e 9 (nível +);
3. concentração da solução de precursores:  $0,045\text{ mol L}^{-1}$  (nível -) e  $0,09\text{ mol L}^{-1}$  (nível +).

Após cada deposição dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , realizou-se a pirólise a  $430\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Após a última deposição, os filmes foram submetidos ao tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$ .

Os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  foram depositados em vidro borossilicato com concentração da solução precursora de  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , temperatura de pirólise de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  / 15 minutos e cristalização após a última deposição a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  / 8 h, variando-se (Tabela III.4):

1. velocidade de puxamento:  $2 \text{ cm min}^{-1}$  (nível -) e  $8 \text{ cm min}^{-1}$  (nível +);
2. número de deposições: 3 (nível -) e 12 (nível +).

**Tabela III.4:** Planejamento fatorial  $2^2$  da preparação de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  depositados por *dip coating*.

| Ensaio | Variáveis |   |
|--------|-----------|---|
|        | 1         | 2 |
| 1      | -         | - |
| 2      | +         | - |
| 3      | -         | + |
| 4      | +         | + |

Adicionalmente, foram realizados alguns ensaios sobre substrato de quartzo para comparação das medidas de condutividade sobre substratos diferentes.

### III.3 Métodos de Caracterização

#### III.3.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de IR foram realizadas em um espectrômetro com transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 FTIR, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 16 acumulações, na região de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando-se janelas de KBr.

#### III.3.2 Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras na forma de pó ou filmes foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-600, operando em modo de varredura com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem  $40 \text{ kV}$ , corrente  $30 \text{ mA}$ , fenda divergente  $1,0 \text{ mm}$ , fenda de coleta  $0,3 \text{ mm}$ , velocidade de varredura

de  $0,2 \text{ }^\circ\text{min}^{-1}$  em  $2\theta$  e acumulação para a leitura a cada 0,6 s. A calibração do ângulo de varredura ( $2\theta$ ) foi feita usando-se silício policristalino.

### **III.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As medidas foram realizadas em um equipamento TA Instruments 500, modelo TGA 2050. Foram empregadas massas de aproximadamente 10 mg das amostras. Foram utilizados cadinhos de alumina, sob atmosfera de ar sintético, com vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  e taxas de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### **III.3.4 Análise Térmica Diferencial (DTA)**

As análises térmicas diferenciais foram realizadas em equipamento TA Instruments 5100 mod. DTA 1600. Foram utilizadas massas de  $\sim 40 \text{ mg}$  dos pós previamente pirolisados a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , em porta-amostra de alumina, sob atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### **III.3.5 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial**

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ , laser de He-Ne ( $632,8 \text{ nm}$ ), potência de  $8 \text{ mW}$ . A faixa espectral analisada foi de  $100$  a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , com acumulações espectrais variando de 1 a 20.

### **III.3.6 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (UV-Vis-NIR)**

As medidas de UV-Vis-NIR foram realizada em um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 5G, de duplo feixe, em modo transmitância, no intervalo de  $250$  a  $2500 \text{ nm}$ .

### **III.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As micrografias dos filmes foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol, JSM-6063LV. As amostras foram dispostas em fita de carbono sobre porta-amostras de latão, com uma camada de carbono ou ouro superficial depositadas por um equipamento Bal-Tec MED 020.

### **III.3.8 Medidas de Espessura e Rugosidade**

As medidas de espessura e rugosidade para os filmes foram realizadas utilizando-se um equipamento Alpha Step 200 – Tencor Instruments. Para as medidas de espessura, aplicou-se verniz sobre uma parte do filme (longitudinalmente), o qual foi seco em chapa de aquecimento a 50 °C. A seguir, as lâminas foram mergulhadas em HCl concentrado a quente por 15 segundos, removendo o filme sem a proteção do verniz. As lâminas foram lavadas com água e as máscaras de verniz removidas com acetona, obtendo-se um degrau substrato-filme bem definido. A medida de espessura consiste em tocar a superfície do substrato com uma ponta de diamante e subir o degrau até a superfície do filme. A diferença na altura fornece a espessura do filme. Na medida da rugosidade, a ponta de diamante faz a varredura sobre o filme, a qual fornece a rugosidade média.

### **III.3.9 Medidas de Condutividade Elétrica**

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em um equipamento Cascade Microtech, modelo C4S-64, acoplado a um multímetro de marca Minipa, modelo ET-2500 e eletrômetro Keithley, modelo 617. Foram realizadas medidas variando-se o potencial aplicado, medindo-se a corrente e o potencial entre os eletrodos. Após as medidas os valores de condutividade foram calculados considerando-se as dimensões do filme e aplicando-se fatores de correção <sup>(87)</sup>.

### **III.3.10 Testes de Adesão**

Utilizou-se três procedimentos qualitativos para a análise de adesão dos filmes <sup>(12)</sup>:

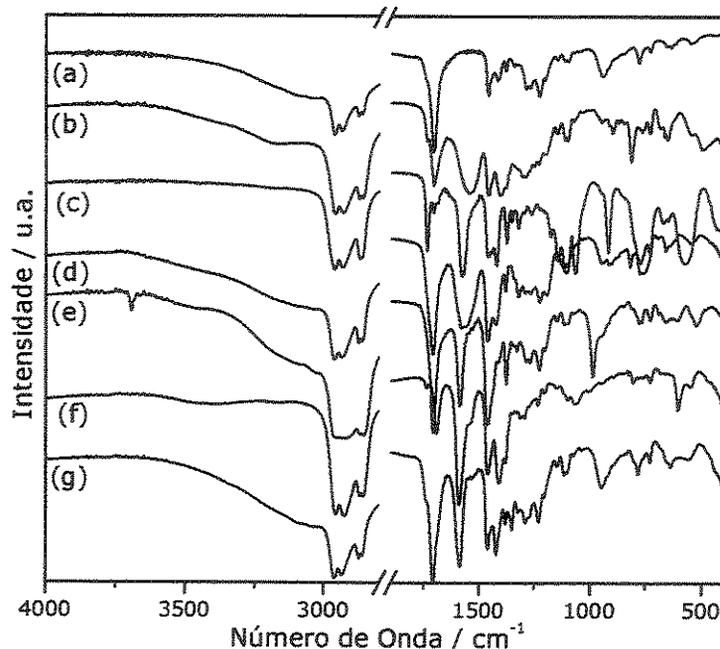
- I. Teste com lenço de papel: fricciona-se um lenço de papel do tipo Kleenex na superfície do filme, observando-se se o material é removido.
- II. Teste com fita adesiva: um pedaço de fita adesiva tipo Scotch é colocada sobre o filme e puxada, verificando-se se o material é removido.
- III. Teste com ponta de latão: desliza-se uma ponta de latão sobre a superfície do filme e observa-se, pela técnica de microscopia óptica, se o filme foi riscado.

## IV Resultados e Discussão

### IV.1 Caracterização dos precursores metalorgânicos

#### IV.1.1 Espectroscopia Infravermelho

A caracterização dos precursores metalorgânicos quanto à ordem a curtas distâncias foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A Figura IV.1. apresenta os espectros na região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , obtidos a partir dos precursores. As tentativas de atribuições, baseadas na literatura, para as bandas observadas são apresentadas na Tabela IV.1 <sup>(88-89)</sup>.



**Figura IV.1:** Espectros infravermelho: (a)  $\text{H(hex)}$ , (b)  $\text{Bi(hex)}_3$ , (c)  $\text{Nb(OEt)}_3(\text{hex})_2$ , (d)  $\text{In(hex)}_3$ , (e)  $\text{AlOH(hex)}_2$ , (f)  $\text{Mn(hex)}_2$ , (g)  $\text{Fe(hex)}_3$ .

**Tabela IV.1:** Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros no infravermelho para o ácido 2-etilhexanóico e os precursores de Bi, Nb, In, Al, Mn e Fe.

| Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$ |                      |                                       |                      |                        |                      |                      | Atribuição tentativa   |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|--|
| H(hex)                            | Bi(hex) <sub>3</sub> | Nb(OEt) <sub>3</sub> hex <sub>2</sub> | In(hex) <sub>3</sub> | AlOH(hex) <sub>2</sub> | Mn(hex) <sub>2</sub> | Fe(hex) <sub>3</sub> |  |
| -                                 | -                    | -                                     | -                    | 3694                   | -                    | -                    | v(OH)  |
| 2962                              | 2960                 | 2963                                  | 2962                 | 2960                   | 2958                 | 2962                 | v <sub>ass</sub> (CH <sub>3</sub> )                                      |
| 2933                              | 2932                 | 2933                                  | 2935                 | 2925                   | 2929                 | 2933                 | v <sub>ass</sub> (CH <sub>2</sub> )                                      |
| 2876                              | 2873                 | 2871                                  | 2875                 | 2874                   | -                    | 2875                 | v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )  |
| 2859                              | 2860                 | 2860                                  | 2861                 | 2856                   | 2858                 | 2862                 | v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )                                       |
| -                                 | -                    | 1735                                  | -                    | -                      | 1739                 | -                    | v(C=O)   |
| 1707                              | 1707                 | 1707                                  | 1709                 | 1705                   | -                    | 1707                 | v(C=O)   |
|                                   |                      |                                       |                      |                        |                      |                      | dímero   |
| -                                 | 1547                 | 1578                                  | 1579,<br>1560        | 1580                   | 1591                 | 1585                 | v <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )                                      |
| 1460                              | 1461                 | 1460                                  | 1460                 | 1460                   | 1460                 | 1460                 | δ <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> ),<br>δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> ) |
| 1415                              | 1408                 | 1424                                  | 1425                 | 1414                   | 1410                 | 1423                 | v <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )                                       |
| -                                 | 1380                 | 1377                                  | 1380                 | 1379                   | 1379                 | 1380                 | δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )  |
| -                                 | 1078                 | 1068                                  | 1097                 | 1099                   | 1058                 | 1117                 | v(C-O)M  |
| 945                               | 947                  | 919                                   | 947                  | 943                    | 806                  | 947                  | δ(OH) <sub>fora</sub>  |
|                                   |                      |                                       |                      |                        |                      |                      | do plano   |
| -                                 | 497                  | 576                                   | 550                  | 523                    | 553                  | 560                  | v(M-O)   |

As absorções na região espectral de  $1650 \text{ cm}^{-1}$  a  $1550 \text{ cm}^{-1}$  e aproximadamente  $1420 \text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos dos ânions carboxilatos, respectivamente. Nota-se também, em  $\sim 1707 \text{ cm}^{-1}$ , a presença de uma banda referente ao estiramento da carbonila, indicando a presença do ácido 2-etilhexanóico nos precursores metalorgânicos de índio, alumínio e ferro. A banda em  $\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$  no espectro dos precursores de nióbio e manganês é referente à carbonila não dimerizada, observada em soluções diluídas do ácido orgânico.

### IV.1.2 Gravimetria e Comportamento Térmico

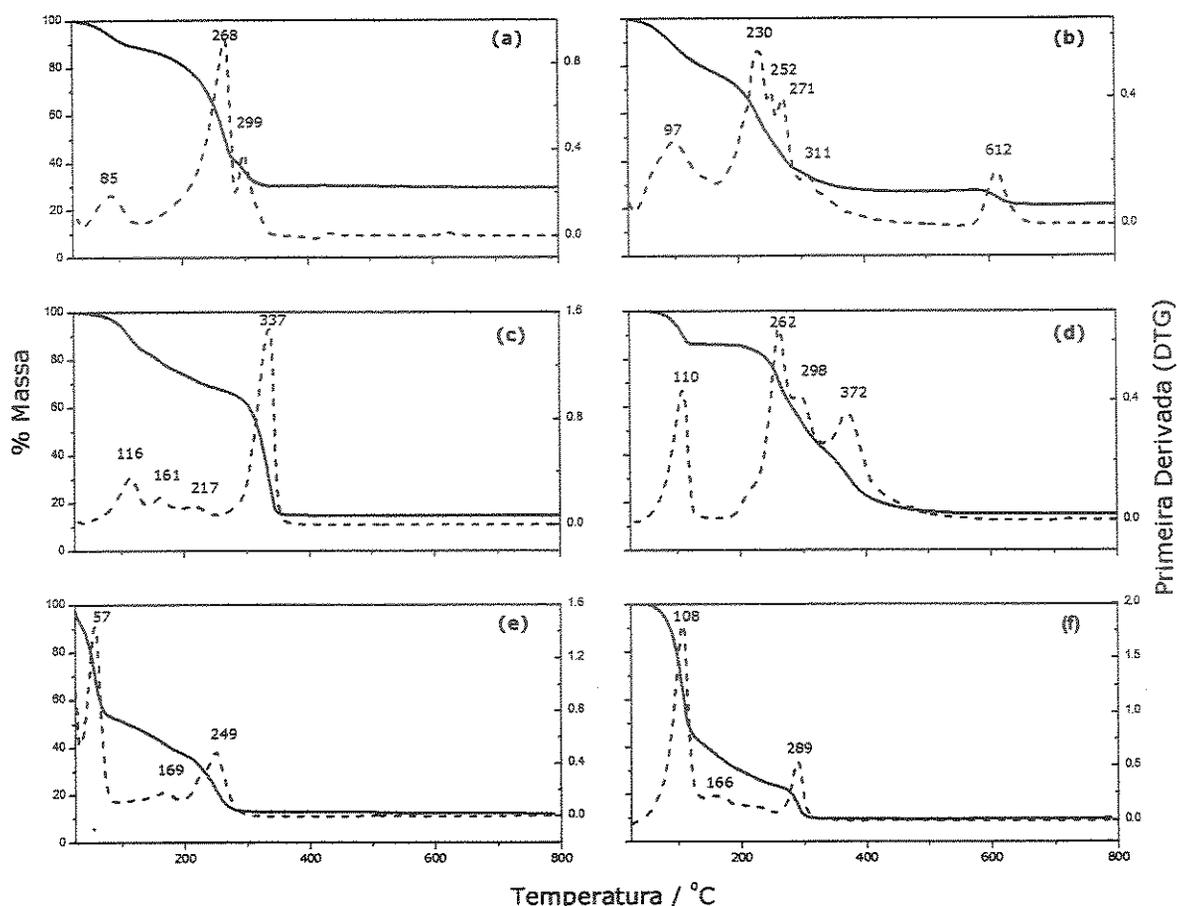
A gravimetria dos precursores fornece, através do cálculo estequiométrico, o teor de metal dos precursores (Tabela IV.2), uma vez que o aquecimento dos precursores acima de sua temperatura final de decomposição leva a óxidos metálicos estáveis, identificados por difração de raios X.

**Tabela IV.2:** Resultados da gravimetria dos precursores.

| Metal          | Precursores          |   |                      |                        |                      |                      |
|----------------|----------------------|---|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
|                | Bi(hex) <sub>3</sub> | Nb(Oet) <sub>3</sub> (hex) <sub>2</sub> | In(hex) <sub>3</sub> | AlOH(hex) <sub>2</sub> | Mn(hex) <sub>2</sub> | Fe(hex) <sub>3</sub> |
| % experimental | 27,65                | 17,41                                   | 17,07                | 7,67                   | 7,31                 | 5,12                 |
| % prevista     | 27,65                | 18,06                                   | 21,09                | 8,16                   | ~ 6                  | 11,51                |

Os precursores de Bi e Mn comerciais vêm diluídos em óleo mineral. Os precursores de Nb, In, Al e Fe apresentam, tal como caracterizado por IR, ácido 2-etilhexanóico. Dessa forma, os valores de metal esperado devem ser menores do que o previsto, corroborando com os resultados obtidos (Tabela IV.2). Tal fato pôde ser confirmado pelas curvas de análise termogravimétrica que indicaram perdas de massa em torno de 110 °C, atribuídas à decomposição do H(hex) (Figura IV.2).

Idealmente, a decomposição dos precursores metalorgânicos deve ocorrer em uma única etapa, não deixando resíduos de carbono e, ainda, não permitindo perdas por evaporação. Na Figura IV.2(b), observa-se que o precursor de Nb não se decompõe em uma única etapa, apresentando temperatura final de decomposição elevada. Isto pode ser atenuado na mistura de precursores, pois o mecanismo de decomposição envolve a formação de radicais livres e, subsequente reação oxidativa em cadeia, diminuindo a temperatura de decomposição da mistura quando comparada aos precursores individuais <sup>(20)</sup>.

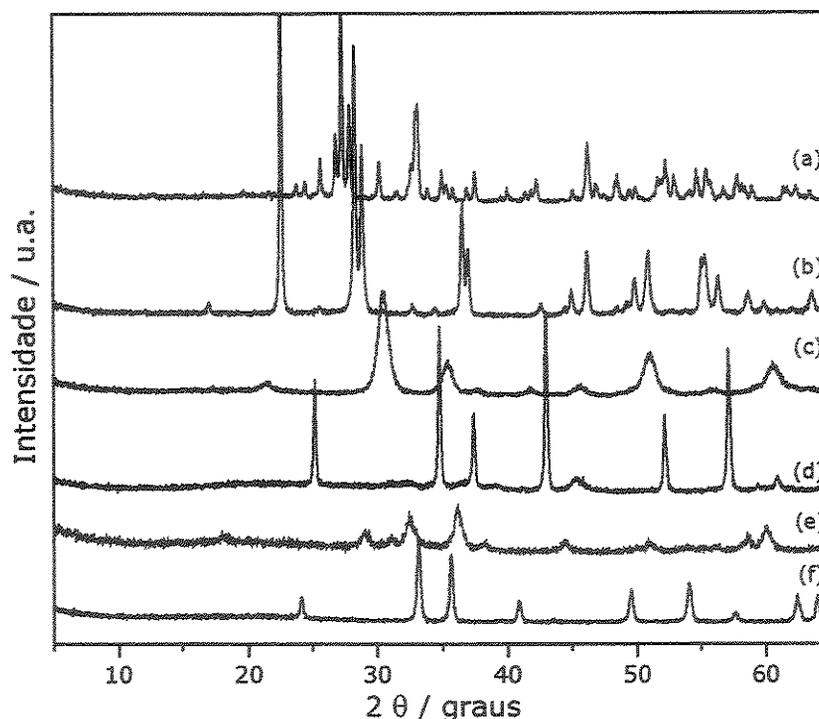


**Figura IV.2:** Curvas de análise termogravimétrica dos precursores metalorgânicos: (a)  $\text{Bi}(\text{hex})_3$ , (b)  $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ , (c)  $\text{In}(\text{hex})_3$ , (d)  $\text{AlOH}(\text{hex})_2$ , (e)  $\text{Mn}(\text{hex})_2$ , (f)  $\text{Fe}(\text{hex})_3$ .

A análise termogravimétrica é uma ferramenta bastante útil para a determinação da temperatura mínima para a ocorrência da pirólise dos precursores, bem como, para fornecer informações referentes às etapas envolvidas no processo.

### IV.1.3 Caracterização dos Produtos de Decomposição Térmica

A caracterização dos produtos sólidos das decomposições térmicas dos precursores foi realizada por difratometria de raios X (Figura IV.3).



**Figura IV.3:** Difratogramas de raios X dos produtos da decomposição térmica dos precursores: (a)  $\text{Bi}(\text{hex})_3$ , (b)  $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ , (c)  $\text{In}(\text{hex})_3$ , (d)  $\text{AlOH}(\text{hex})_2$ , (e)  $\text{Mn}(\text{hex})_2$ , (f)  $\text{Fe}(\text{hex})_3$ .

A decomposição térmica do precursor de bismuto levou à formação da fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (monoclínica). O óxido de bismuto apresenta-se na forma de vários polimorfos. A fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  é a forma mais estável desde baixas temperaturas até  $730\text{ }^\circ\text{C}$ , quando ocorre a transição para a fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , com estrutura tipo fluorita. Duas formas metaestáveis podem ser obtidas pelo resfriamento rápido da fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ : as fases  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . A fase  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  possui estrutura tetragonal e pode se apresentar não-estequiometria. ( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$  com  $x \leq 0,5$ ). A fase  $\gamma$  apresenta estrutura do tipo silenita<sup>(90-92)</sup>.

O precursor  $\text{In}(\text{hex})_3$  aquecido a  $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$  levou a formação do  $\text{In}_2\text{O}_3$  cristalino. Tal composto pode ser obtido pelo aquecimento de índio metálico ao ar ou pela calcinação de carbonato de índio<sup>(92-94)</sup>.

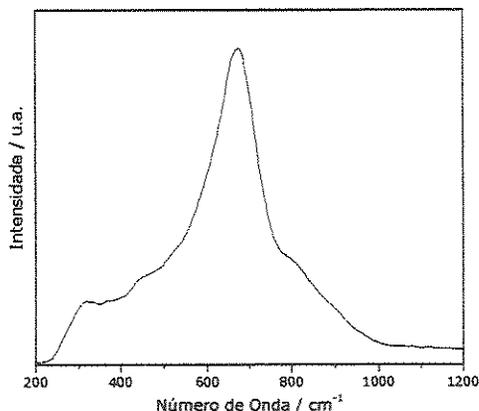
O óxido de alumínio foi obtido em seu polimorfo mais estável, o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corundum). Tal fase é encontrada no minério bauxita, sendo que possui cela unitária romboédrica. Os polimorfos mais comuns do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A transição da fase  $\delta$  para a fase  $\alpha$  ocorre em duas etapas: de 800 a 1100 °C e de 1100 a 1200 °C. A transição da fase  $\kappa$  para a  $\alpha$  ocorre em torno de 1200 °C <sup>(92-94)</sup>.

A decomposição térmica do precursor de manganês levou à formação do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , identificado por XRD. Este composto pode ser obtido na natureza como o mineral hausmanita. Dentre os óxidos de manganês, são conhecidos o  $\text{MnO}$ ,  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{MnO}_2$  (pirolusita e randeslita). Tanto os óxidos quanto os hidróxidos de manganês formam o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  se aquecidos ao ar em temperaturas de  $\sim 1000$  °C. O óxido mais estável de manganês é o  $\text{MnO}$  que pode ser obtido a 500 °C em atmosfera redutora, a partir do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  <sup>(92, 95-96)</sup>.

O óxido de ferro obtido através da decomposição térmica do  $\text{Fe}(\text{hex})_3$  foi o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). Cinco polimorfos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  são descritos na literatura –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – sendo que a fase  $\alpha$  é a mais estável. Além desses óxidos, são conhecidos o  $\text{FeO}$  e o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita). O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{FeO}$  levam a formação da magnetita quando aquecido ao ar em temperaturas de 800 °C e 570°C, respectivamente <sup>(92, 94)</sup>.

A fase do óxido de nióbio obtida,  $\gamma(\text{T})\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , foi identificada complementarmente através da espectroscopia Raman (Figura IV.4). No espectro Raman, esta fase possui uma banda larga centrada em  $690\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos modos de estiramento simétrico dos poliedros de nióbio. Tal fase pode ser obtida pelo aquecimento do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo em temperaturas entre 700 e 800 °C <sup>(7, 85, 92, 94, 97)</sup>.



**Figura IV.4:** Espectro Raman do pó resultante da pirólise do  $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{hex})_2$ .

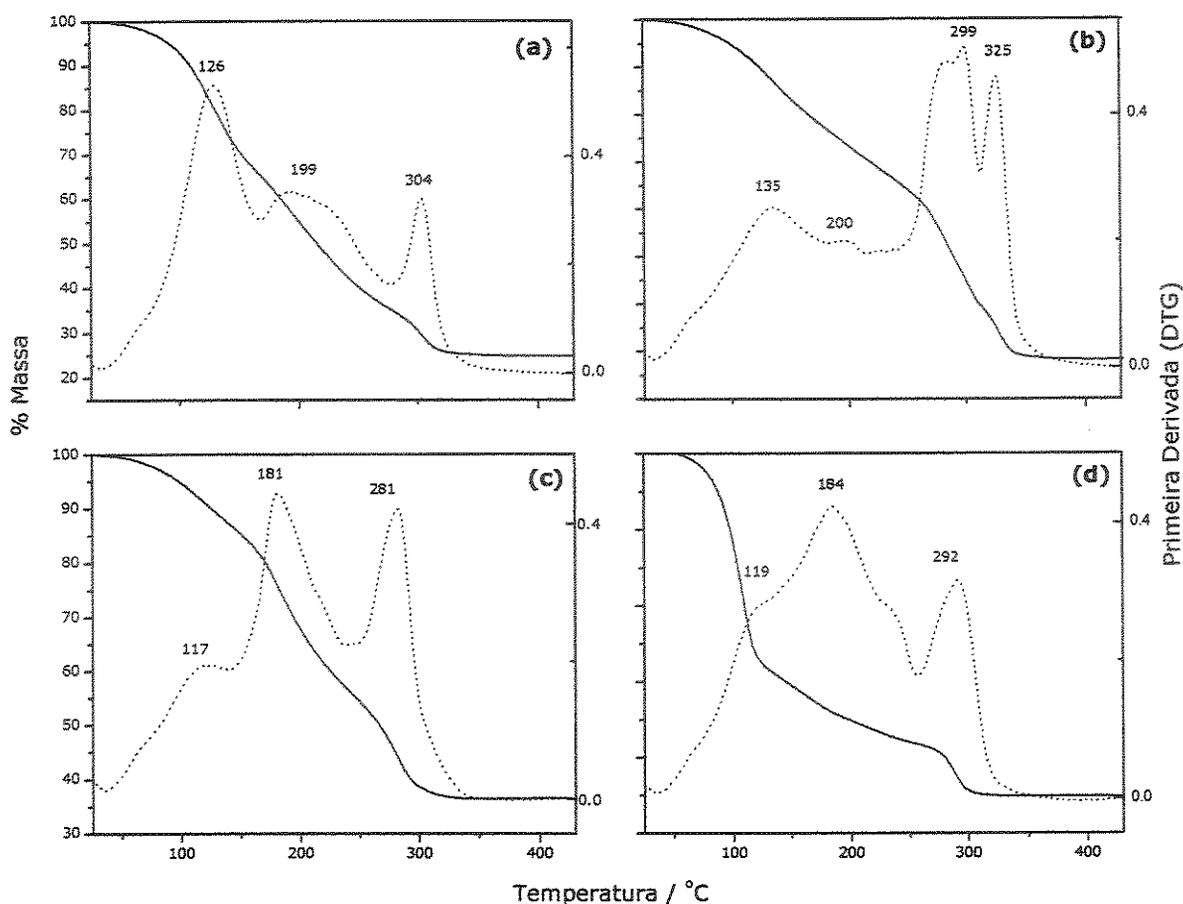
Através dos resultados apresentados verifica-se que os precursores possuem as características desejáveis para a utilização na técnica MOD, tais como: facilidade da síntese; reprodutibilidade, estabilidade em condições ambientes; decomposição sem fundir, evaporar ou deixar resíduos de carbono; formação de óxidos com pureza de fase cristalina.

#### **IV.2 Caracterização das soluções dos precursores de $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$ (M = In, Al, Mn e $\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ )**

Quanto à solubilidade dos precursores, todos se apresentaram solúveis em tetrahidrofurano (THF) e em solventes orgânicos apolares, tais como: xileno, tolueno e hexano. Entretanto, o precursor de alumínio forma um gel de alta viscosidade em solventes apolares. Um bom solvente, neste caso, foi o THF. Supõe-se que o  $\text{AlOH}(\text{hex})_2$  é polimerizado quando em solventes orgânicos apolares. Quando, porém, em THF, a formação de pontes de hidrogênio entre solvente-precursor é uma provável causa para sua estabilização frente à possibilidade de polimerização.

As soluções dos precursores de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  foram preparadas em xileno, tendo em vista a posterior preparação dos filmes, dado que este solvente apresenta uma boa molhabilidade no substrato e possui alto ponto de ebulição. A solução  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  foi preparada em THF que, embora apresente ponto de ebulição relativamente baixo (podendo ocorrer evaporação do solvente, ocasionando desvios de concentração), foi o solvente mais apropriado para o precursor de alumínio devido às observações de solubilidade comentadas acima.

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) das soluções dos precursores de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , com os solventes evaporados sob vácuo dinâmico, são apresentadas na Figura IV.5.



**Figura IV.5:** Curvas t.g. para as misturas de precursores de (a)  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , (b)  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , (c)  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e (d)  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

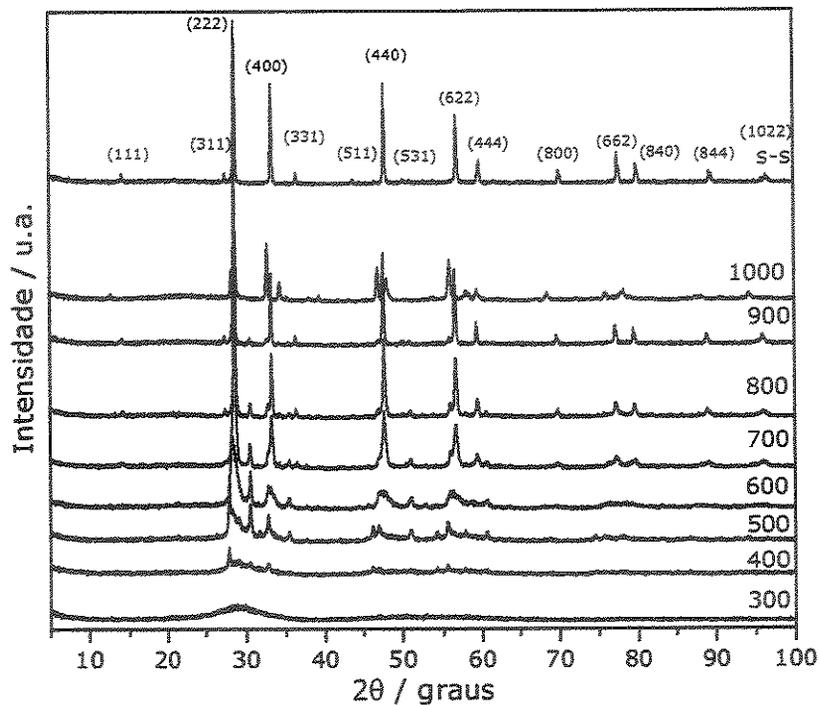
Através das medidas de análise termogravimétrica, verifica-se que uma temperatura mínima de pirólise na obtenção dos pós e dos filmes seria de  $\sim 350$  °C. A massa esperada para estes compostos não foi calculada para a curva t.g., uma vez que o xileno foi evaporado em vácuo dinâmico, eliminando parte dos solventes dos precursores de bismuto e de manganês, o que dificulta a realização destes cálculos.

Por gravimetria (calcinação a 600 °C), obteve-se para os compostos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  uma massa de óxido com diferença menor do que 1 % em relação ao valor esperado, indicando a obtenção dos compostos na estequiometria desejada.

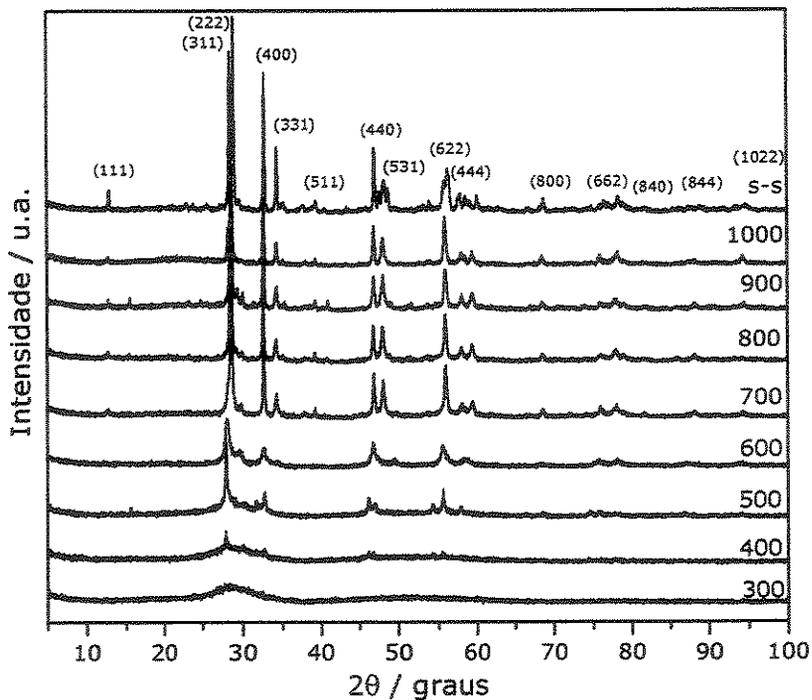
### IV.3 Preparação e Caracterização dos sólidos policristalinos de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$

#### IV.3.1 Difratometria de Raios X (XRD)

O estudo da evolução estrutural dos sólidos obtidos a partir da pirólise das soluções de precursoras de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  é apresentada nas Figuras IV.6 e IV.7, respectivamente. Nos difratogramas, apresentados na literatura para estruturas do tipo pirocloro, ocorre uma grande variação concernente às intensidades relativas dos picos, sobretudo relacionada aos planos (111), (311) e (222). Em princípio, tais variações são devidas ao método de preparação empregado e às características de cada composto. Os átomos nas posições estruturais B (16d) e A (16c) para o GE Fd3m difratam em fases opostas para as reflexões dos planos com índices de Miller com somas ímpares. A presença de um átomo pesado em sítios A na estrutura pirocloro dá origem a uma redução na intensidade dos picos relativos aos planos cujas somas dos índices de Miller seja um número ímpar<sup>(98-99)</sup>. Este fato permite propor que, para os compostos obtidos nesta Dissertação, em princípio, são formados os octaedros  $\text{BO}_6$  da estrutura tipo pirocloro, uma vez que a intensidade do plano (311) a 400 °C é maior do que a intensidade do plano (222). A partir de 700 °C, observa-se uma inversão nas intensidades relativas dos picos (311) e (222) o que pode estar significando que os átomos em sítios A ( $\text{Bi}^{3+}$ ) são também ordenados e que a interferência destrutiva dos átomos em sítios A diminuíram as intensidades relativas aos planos cuja soma é ímpar, no caso (311).



**Figura IV.6:** Evolução estrutural dos produtos de decomposição da solução precursora de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  pelo tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000 °C/4h e reação sólido-sólido (s-s).



**Figura IV.7:** Evolução estrutural dos produtos de decomposição da solução precursora de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  pelo tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000 °C/4h e reação sólido-sólido (s-s).

Assim, as Figuras IV. 6 e IV. 7 evidenciam a obtenção da estrutura do tipo pirocloro cristalina a partir de 700 °C. Entretanto, a presença do pico em 30,4 ° (2θ) para os sólidos Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> obtidos em temperaturas de até 900 °C, característico do pico de maior intensidade do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostra que tais amostras apresentam-se como uma mistura de fases, onde a fase do tipo pirocloro Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> é a fase majoritária. Para os sólidos de Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> (Figura IV.7), também são observados picos adicionais, tanto nos difratogramas das amostras obtidas por MOD quanto resultantes da reação sólido-sólido. Comparou-se tais picos com os picos de maior intensidade dos óxidos individuais e tentou-se relacioná-los com base nos dados do JPCS para misturas dos óxidos presentes. Até este momento, porém, não foi possível a atribuição segura de nenhuma fase cristalina adicional. Além disso, as referências relacionadas ao composto de Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> <sup>(78-79)</sup> apresentam o mesmo padrão de difratograma (reação sólido-sólido), mas não mencionam a possibilidade de uma mistura de fases.

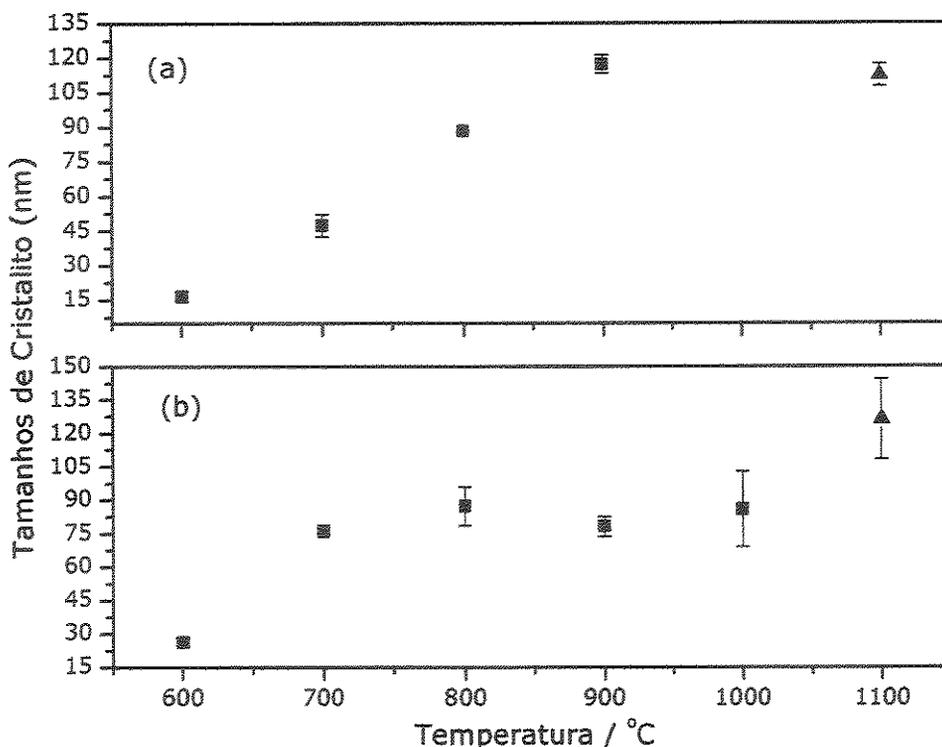
Uma estimativa do tamanho dos cristalitos dos pós pode ser obtida utilizando-se os picos dos difratogramas de raios X. Os valores foram estimados pela equação de Scherrer <sup>(100)</sup>.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

nesta equação, k é uma constante empírica denominada fator de forma e seu valor é igual a 0,9, assumindo-se forma esférica para as partículas; λ é o comprimento de onda da radiação CuKα (λ = 1,5418 Å); β é a largura a meia altura do pico em radianos e θ é o ângulo de difração. Para corrigir o alargamento dos picos devido ao equipamento, empregou-se a equação de Warrer <sup>(101)</sup>.

$$\beta = (\beta^2_{\text{amostra}} - \beta^2_{\text{padrão}})^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

Os resultados obtidos dos tamanhos de cristalitos calculados por este método para os sólidos de Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> e Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> estão mostrados na Figura IV.8 .

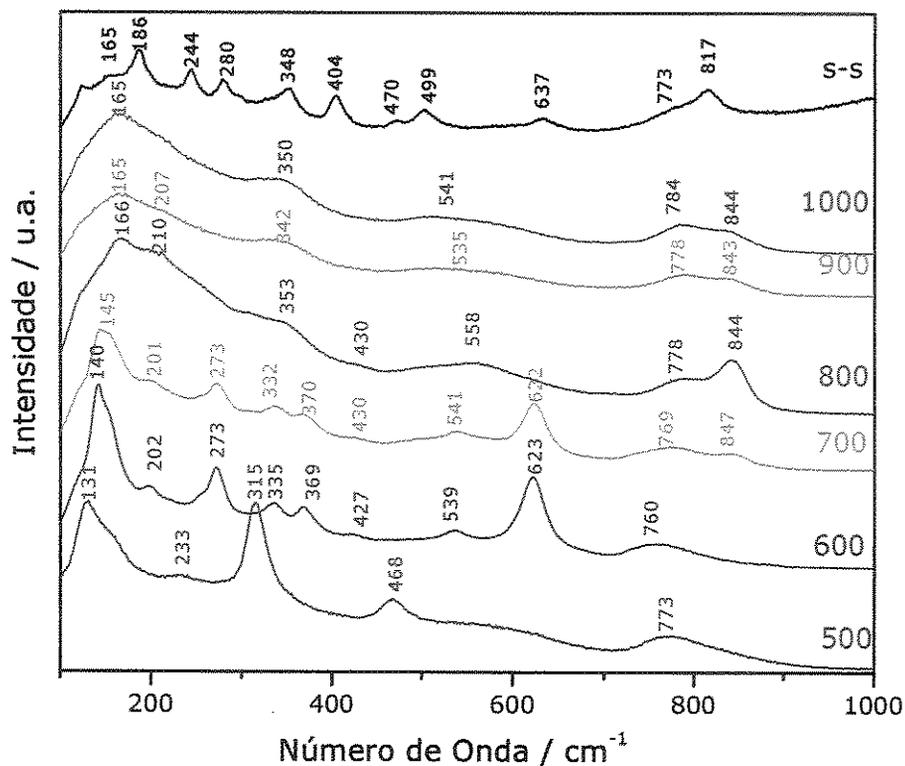


**Figura IV.8:** Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os picos (222) e (400) do composto de (a)  $\text{Bi}_2\text{AlnNbO}_7$  e (b)  $\text{Bi}_2\text{AlnNbO}_7$ , obtidos *via* (■) MOD e (▲) reação sólido-sólido.

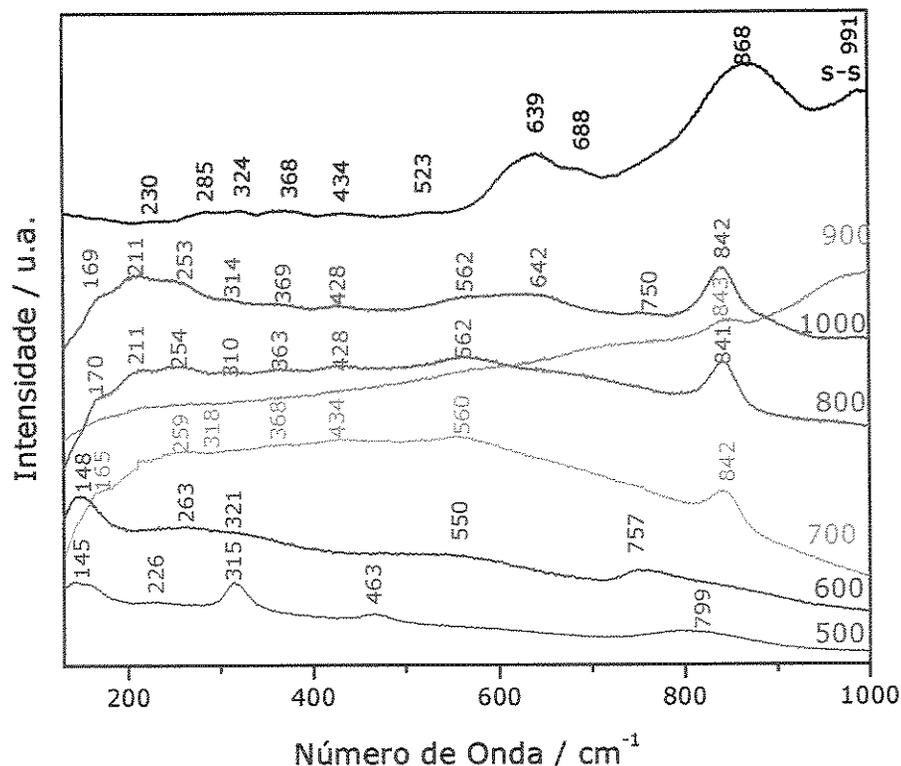
Os tamanhos de cristalitos do  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  (Figura IV.8a) aumentam conforme o incremento na temperatura de tratamento térmico por MOD até 1000 °C, o que sugere uma vantagem da técnica MOD em relação à reação sólido-sólido, uma vez que os tamanhos de cristalitos podem ser controlados *via* MOD. Para os sólidos de  $\text{Bi}_2\text{AlnNbO}_7$  (Figura IV.8b), no entanto, os cálculos da equação de Scherrer sugerem que ocorre aumento nos tamanhos de cristalitos apenas da MOD a 600 °C para MOD a 700 °C, atingindo um patamar de tamanho de cristalitos entre ~ 80 e 110 nm. O desvio padrão relativamente grande destas medidas sugere que o cálculo pela equação de Scherrer, neste caso, não deve ser suficientemente adequado. Uma limitação deste modelo é a consideração de partículas esféricas, o que pode não ser exatamente o correto em alguns casos, pois pode haver desvios desta forma geométrica.

### IV.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman pode fornecer informações importantes quanto à ordem a curtas distâncias. As estruturas cúbicas do tipo pirocloro  $A_2B_2O_6O'$ , com grupo espacial  $Fd3m$  e  $Z = 8$ , têm como fator grupo para a estrutura cúbica o  $O_h$ . O sítio de simetria para os cátions A e B é  $D_{3d}$ ,  $C_{2v}$  para os ânions O e  $T_d$  para os ânions  $O'$ . Pela análise de fator grupo, são previstos os seguintes modos vibracionais:  $1A_{1g} + 1E_g + 4F_{2g}$  ativos no Raman;  $7F_{1u}$  ativos no infravermelho;  $2F_{1g} + 3A_{2u} + 3E_u + 4F_{2u}$  modos inativos;  $1F_{1u}$  modo acústico (68, 69, 102-114). Comparando-se os espectros de  $Bi_2MnNbO_7$  com o esperado para estruturas do tipo pirocloro  $A_2B_2O_6O'$ , deve ser observado se há *blue shift* ou *red shift*, bem como o aparecimento de novas bandas devido a abaixamentos de simetria ou mistura de fases. As Figuras IV.9 e IV.10 apresentam os espectros obtidos para os sólidos de  $Bi_2InNbO_7$  e  $Bi_2AlNbO_7$ , respectivamente.



**Figura IV.9:** Espectros Raman dos pós de  $Bi_2InNbO_7$  obtidos *via* reação sólido-sólido (s-s) e em patamares de temperatura entre 500 e 1000 °C *via* MOD.



**Figura IV.10:** Espectros Raman dos pós de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  obtidos *via* reação sólido-sólido (s-s) e em patamares de temperatura entre 500 e 1000 °C *via* MOD.

O maior número de bandas observadas nos espectros (Figuras IV.9 e IV.10) do que o número previsto pela teoria de grupo é devido, provavelmente, à diminuição da simetria ocasionada pela desordem em sítios B. Tal desordem pode estar relacionada a vacâncias de oxigênio e/ou átomos em diferentes estados de oxidação ocupando este sítio. Segundo Vanderbore e col. <sup>(103)</sup>, pirocloros contendo metais de transição com configuração  $d^0$ , tais como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Ta}^{5+}$ , podem ter uma desordem dinâmica devido a uma maior polarizabilidade desses átomos a qual induz a uma distorção em sítios B.

Na estrutura pirocloro, o retículo B-O apresenta-se mais rígido com valores de número de onda maiores para os estiramentos e constantes de deformação, comparados aos retículos A-O. As ligações B-O formam octaedros e são as principais responsáveis pela coesão do cristal. Também exibem maior caráter covalente do que A-O ou A-O'. Além disso, as constantes de força de  $f(\text{O-B-O})$  e  $f(\text{B-O})$  dependem, preferivelmente, da natureza dos cátions A e B.

Comparando com outras estruturas ou ânions, as constantes de estiramento B-O são similares às aquelas de octaedros compartilhando vértices. Contudo, as constantes de deformação  $f(\text{B-O-B})$  são maiores do que para outras estruturas devido à geometria das vacâncias. A  $f(\text{B-O})$  depende da eletronegatividade do cátion  $\text{B}^{n+}$ , isto é, do grau de covalência B-O. No caso de metais de transição com eletronegatividades semelhantes, a constante de força depende do número atômico. As razões das constantes de força de dois elementos situados na mesma coluna da tabela periódica, no entanto, têm um valor quase constante:  $f(\text{Nb-O})/f(\text{Ta-O}) \sim f(\text{Ti-O})/f(\text{Zr-O}) \sim f(\text{Zr-O})/f(\text{Hf-O}) \sim 0,8$  a  $0,9$ . Tal fenômeno mascara o efeito de massa. Desta forma, pirocloros de  $\text{Ta}^{5+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ , por exemplo, têm espectros vibracionais muito semelhantes, apesar das diferenças de massas desses elementos <sup>(103)</sup>.

As atribuições tentativas para os espectros obtidos do  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e do  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  encontram-se nas Tabelas IV.3 e IV.4, respectivamente. Os compostos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  obtidos *via* MOD apresentam espectros característicos de estrutura pirocloro em 600 e 700°C. A partir de 800 °C os espectros podem ser melhor relacionados à estrutura do tipo pirocloro com defeitos, possivelmente com vacâncias de O:  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_{7-x}$  ( $x \leq 1$ ). A maior desordem em sítios B, caracterizada pelo surgimento da banda em  $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Nb=O}$ ) e o alargamento da bandas na região de 200 até  $400 \text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída à vacâncias de oxigênio e/ou desordem substitucional em sítios 16d ( $\text{BO}_6$ ) da estrutura pirocloro <sup>(108)</sup>.

**Tabela IV.3:** Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos pós de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ .

| Compostos de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$ |       |       |       |       |        |       | Atribuição                             |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--|
| (500)  | (600) | (700) | (800) | (900) | (1000) | (s-s) | Tentativa                              |
| 131  | 140   | 145   | 166   | 165   | 165    | 165   | $\nu(\text{Bi-O})$                     |
| -  | 202   | 201   | 210   | 207   | -      | 186   | $\nu(\text{Bi-O})$                     |
| 233  | -     | -     | -     | -     | -      | 244   | -                                      |
| -  | 273   | 273   | -     | -     | -      | 280   | $\delta(\text{O-B-O}) (F_{2g})$        |
| 315  | 335   | 332   | 353   | 342   | 350    | 348   | $\delta(\text{O-B-O}) (F_{2g})$        |
| -  | -     | 369   | 370   | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) (E_g)$           |
| -  | -     | -     | -     | -     | -      | 404   | -                                      |
| -  | 427   | 430   | 430   | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) (F_{2g})$        |
| 468  | -     | -     | -     | -     | -      | 470   | -                                      |
| -  | -     | -     | -     | -     | -      | 499   | -                                      |
| -  | 539   | 541   | 558   | 535   | 541    | -     | $\delta(\text{B-O}) (F_{2g} + A_{1g})$ |
| -  | 623   | 622   | -     | -     | -      | 637   | $\nu(\text{B-O})$                      |
| 773  | 760   | 769   | 778   | 778   | 784    | 773   | $\nu(\text{Nb-O})$ (vértice)           |
| -  | -     | 847   | 844   | 843   | 844    | 817   | $\nu(\text{Nb-O})$ (terminal)          |

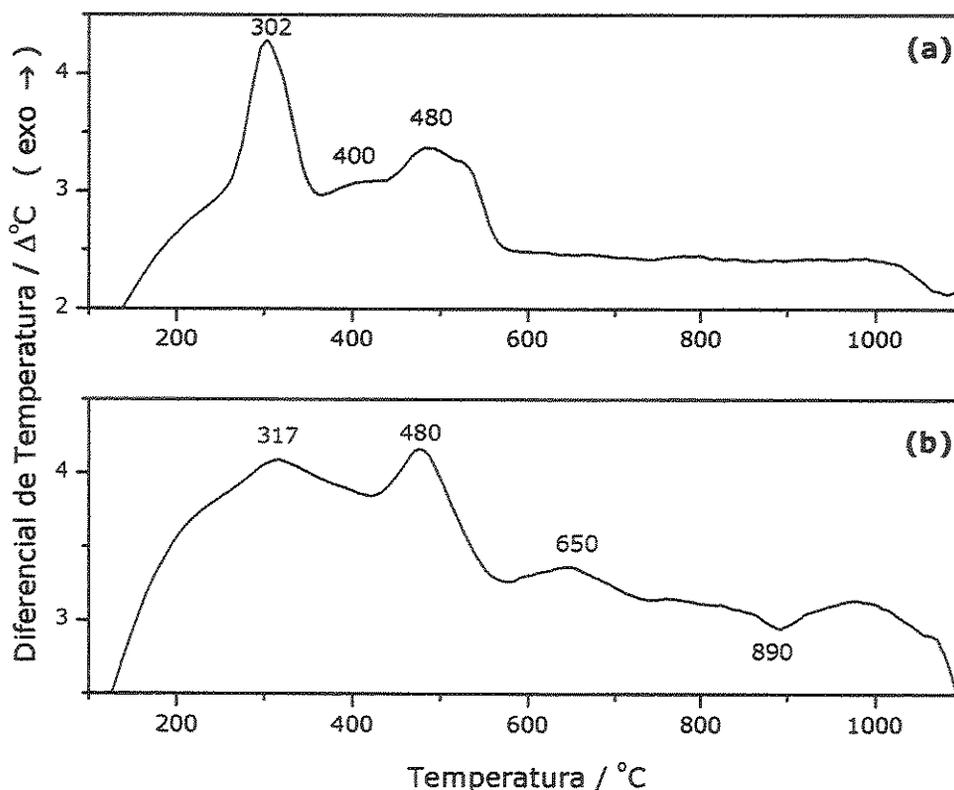
**Tabela IV.4:** Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos pós de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

| Compostos de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$ |       |       |       |       |        |       | Atribuição   |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--|
| (500)  | (600) | (700) | (800) | (900) | (1000) | (s-s) | Tentativa  |
| 145  | 148   | 165   | 170   | -     | 169    | -     | $\nu(\text{Bi-O})$   |
| 226  | -     | -     | 211   | -     | 211    | 230   | $\nu(\text{Bi-O})$   |
| -  | 263   | 259   | 254   | -     | 253    | 285   | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O}) (F_{2g})$          |
| 315  | 321   | 318   | 310   | -     | 314    | 324   | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O}) (F_{2g})$          |
| -  | -     | 368   | 363   | -     | 369    | 368   | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O}) (E_g)$             |
| -  | -     | 434   | 428   | -     | 428    | 434   | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O}) (F_{2g})$          |
| -  | 550   | 560   | 562   | -     | 562    | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O}) (F_{2g} + A_{1g})$ |
| -  | -     | -     | -     | -     | 642    | 639   | $\nu(\text{B-O})$  |
| -  | -     | -     | -     | -     | -      | 688   | $\nu(\text{NbO}_6)$  |
| 799  | 757   | -     | -     | -     | 750    | -     | $\nu(\text{Nb-O})$ (vértice)                               |
| -  | -     | 842   | 841   | 843   | 842    | 868   | $\nu(\text{Nb-O})$ (terminal)                              |

As amostras de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  (Tabela IV.4) apresentaram fluorescência, especialmente o composto obtido via MOD a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Nas demais amostras, no entanto, foi possível observar bandas que puderam ser atribuídas à estrutura do tipo pirocloro a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e à estrutura do tipo pirocloro com defeitos, com desordem substitucional e/ou vacâncias de O, em temperaturas superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , similarmente ao observado para os compostos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  obtidos em temperaturas superiores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

### IV.3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Adicionalmente, as amostras de pós não cristalinos foram empregadas no estudo de transformações térmicas por DTA. A Figura IV.11 apresenta as curvas de DTA dos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  (MOD  $300\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ ).

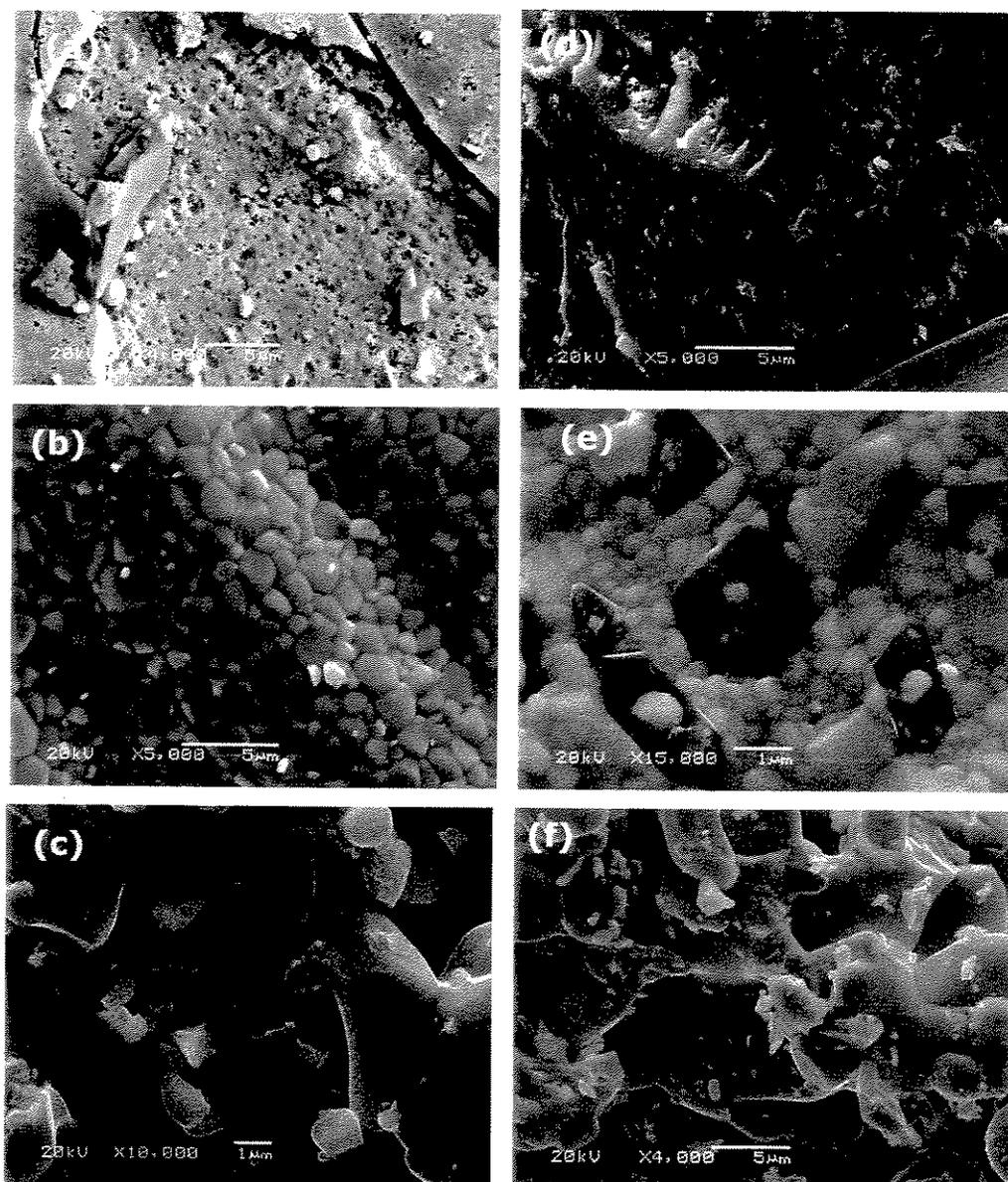


**Figura IV.11:** Curvas de DTA dos pós de (a)  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e (b)  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  (tratados a  $300\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ ).

Conforme observado por XRD, os pós tratados a 300 °C por 4 h são não-cristalinos. Nas curvas de DTA, observa-se um evento exotérmico próximo a 302 e 317 °C, referente, conforme fora sugerido pelas curvas t.g. (Figura IV.5, pág. 42), à decomposição da matéria orgânica. Em 480 °C, observa-se outro pico exotérmico que pode estar relacionado à cristalização na estrutura do tipo pirocloro. Especificamente, na curva do  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  (Figura IV.11a), a 400 °C há um pico exotérmico que possivelmente se refere à cristalização do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , identificado por XRD. Para os sólidos de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , em 650 °C verifica-se um pico exotérmico que também pode ser atribuído a uma transição/separação de fases, o que é corroborado pelos dados de espectroscopia Raman (Figura IV.10, pág. 48), tendo em vista as mudanças espectrais dos sólidos tratados a 600 °C para aqueles tratados a 700 °C. Além disso, neste composto observa-se um evento endotérmico em 890°C que também pode ser devido a mudanças estruturais. Tal atribuição foi posteriormente confirmada por mapeamento por EDS que identificou separação de fases nestes compostos, para sólidos obtidos em patamares de temperatura superiores a 800 °C, como discutido a seguir.

#### **IV.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As micrografias representativas das amostras de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  (Figura IV.12) mostram que os sólidos preparados pelas duas técnicas podem levar à obtenção de morfologias distintas, sendo que os sólidos na MOD (600 °C) apresentam morfologia porosa, a qual pode estar associada à evaporação do solvente e/ou à eliminação de gases durante a pirólise. Os sólidos obtidos por MOD a 900 °C apresentam-se como 'blocos', enquanto que as amostras obtidas mediante a reação sólido-sólido são formadas por aglomerados sem forma e tamanho definidos, com características de material sinterizado, dada a observação de 'pescoços', típicos do processo de sinterização.

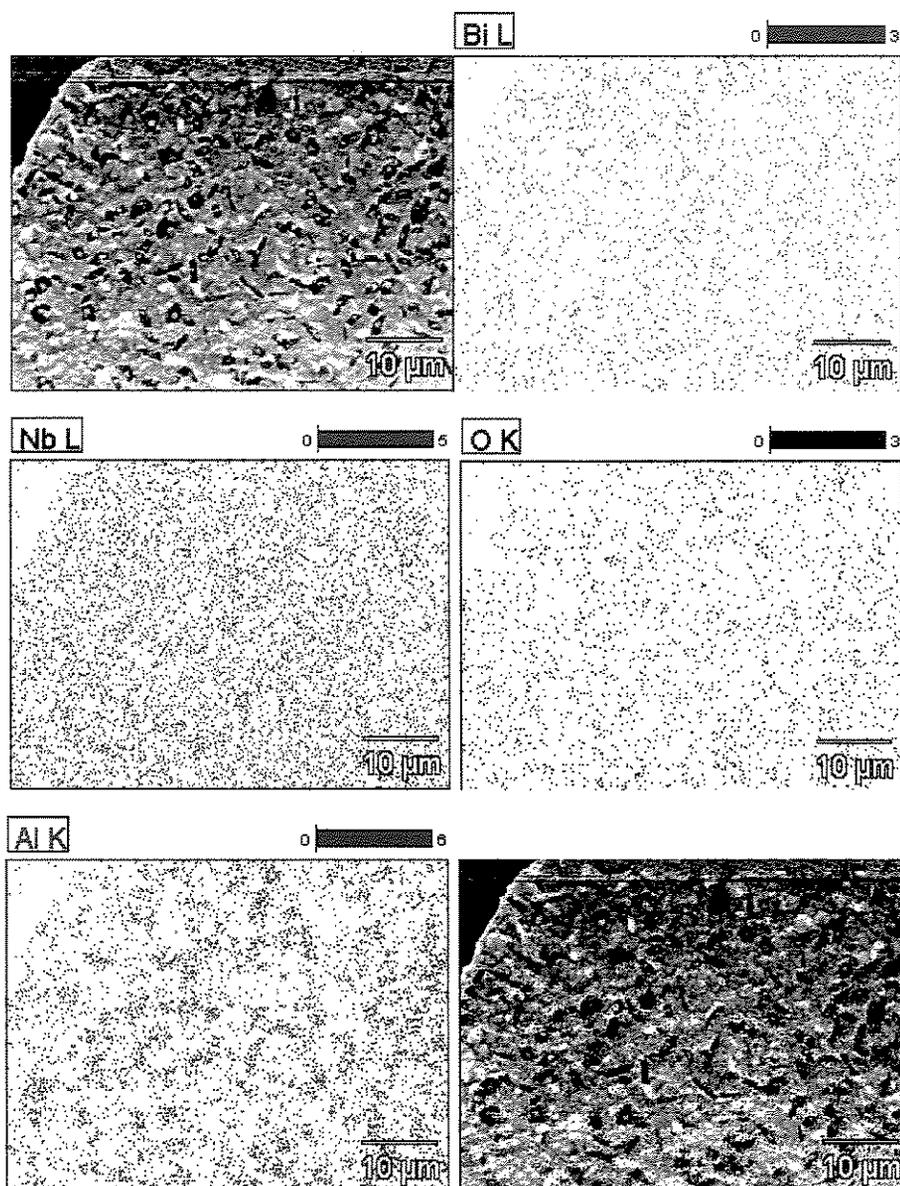


**Figura IV.12:** Micrografias eletrônicas de varredura representativas para as amostras: (a), (b) e (c) relativas aos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , obtidos *via* MOD a 600 °C, MOD a 1000 °C e reação sólido-sólido, respectivamente.; (d), (e) e (f) relativas aos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , obtidos *via* MOD a 600 °C, MOD a 1000 °C e reação sólido-sólido, respectivamente.

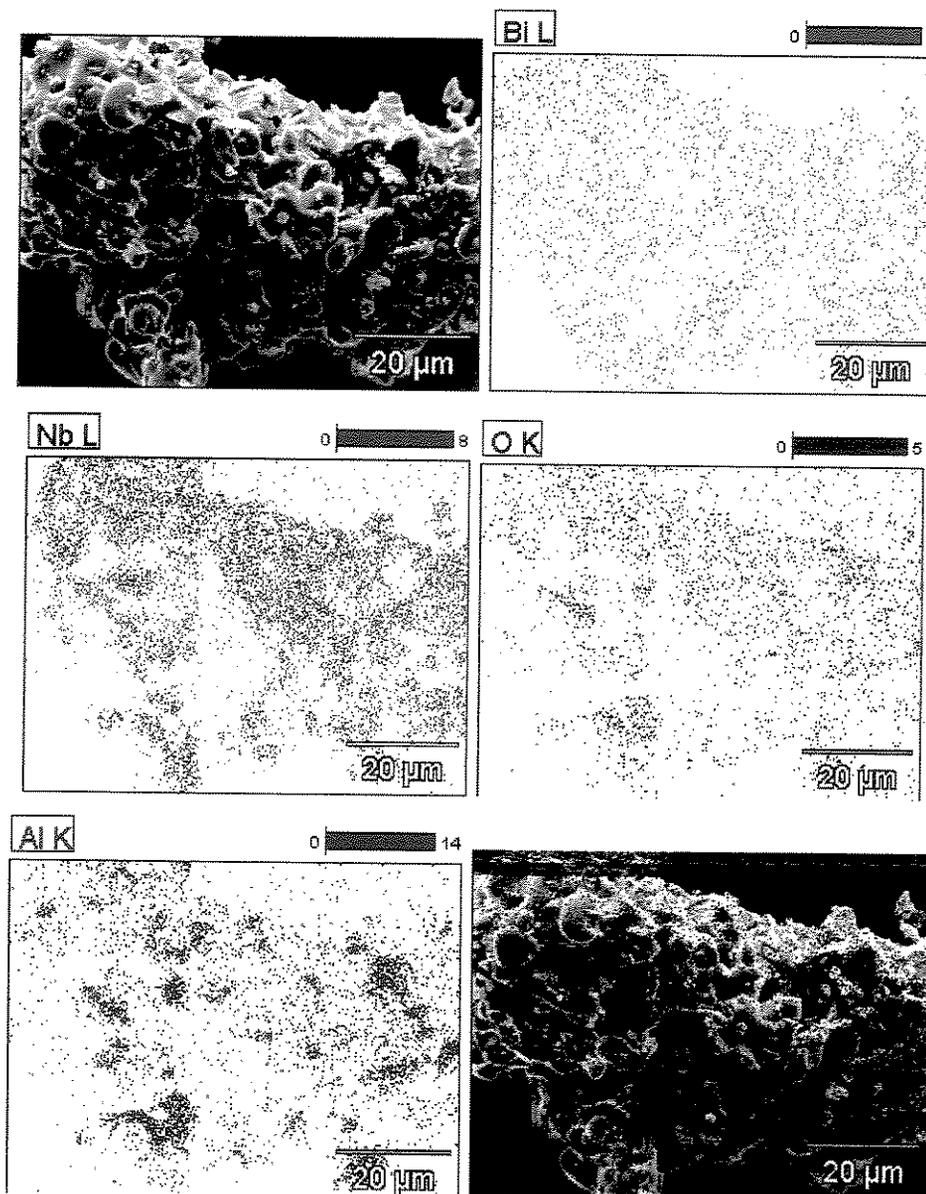
Especificamente, para as amostras de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  são observadas partículas mais escuras (Figuras IV.12 (e) e (f)), as quais sugerem uma mistura de fases, conforme fora sugerido por XRD. Esta possível não

uniformidade na composição pôde, complementarmente, ser identificada através do mapeamento das amostras pela técnica de EDS.

O mapeamento dos metais e oxigênio foi realizado para todas as amostras, porém, tal técnica foi sensível para identificar apenas separações de fases nos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , obtidos *via* MOD em temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$  (Figura IV.13) e naqueles oriundos da reação sólido-sólido (Figura IV.14).



**Figura IV.13:** Mapeamento por EDS dos metais Bi, Nb, Al e do oxigênio presentes nos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , obtidos *via* MOD a  $1000^\circ\text{C}$ .

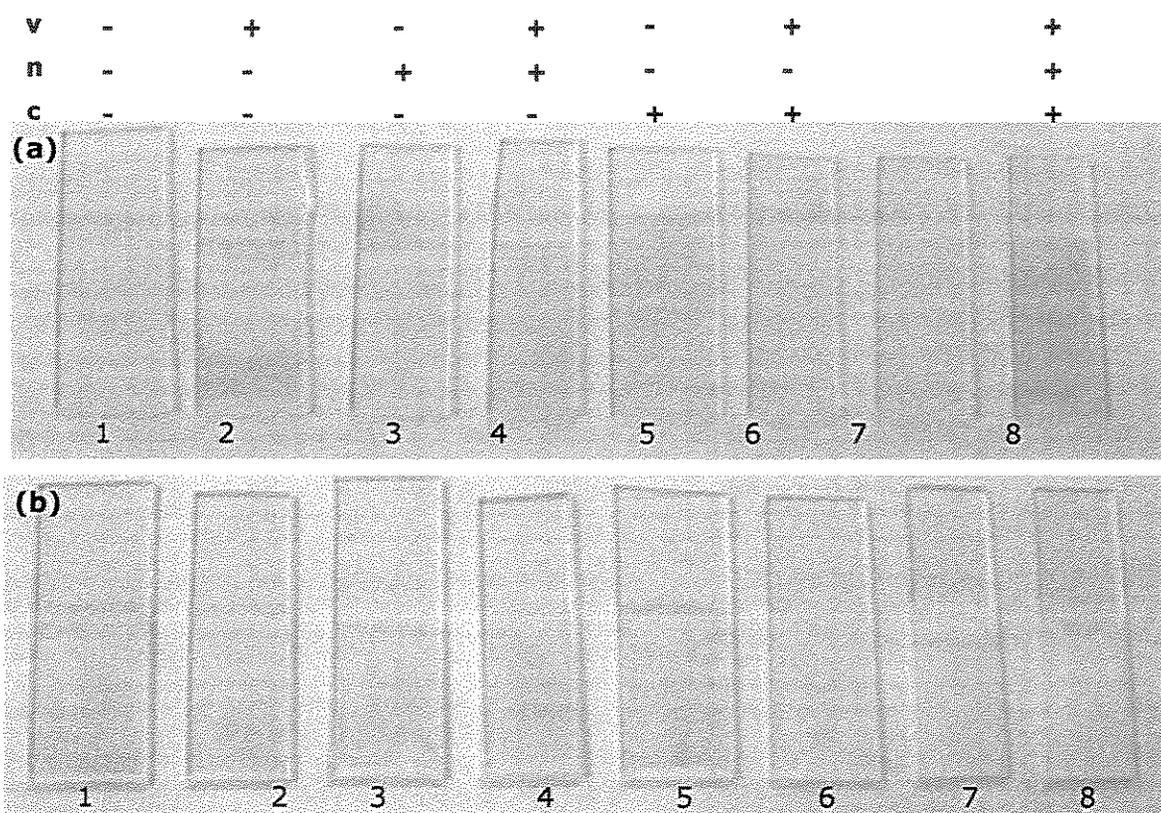


**Figura IV.14:** Mapeamento por EDS dos metais de Bi, Nb, Al e do oxigênio presentes nos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , obtidos *via* reação sólido-sólido.

Observa-se claramente uma separação de fases nos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  (como fora sugerido por XRD e DTA) onde uma segunda fase pôde ser identificada através do mapeamento por EDS como sendo óxido de alumínio.

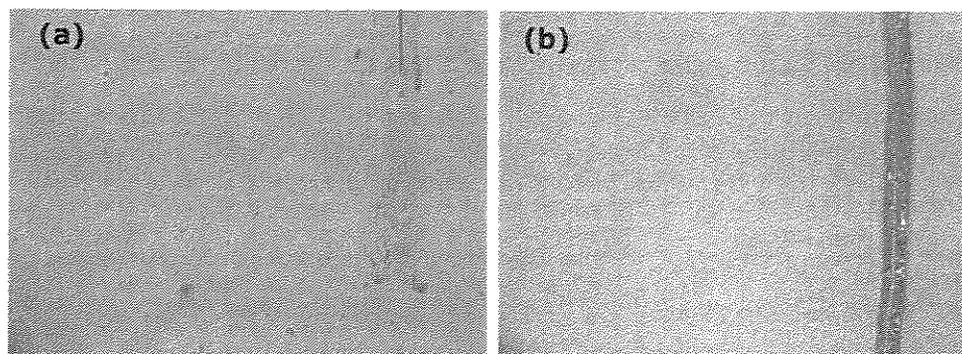
#### IV.4 Preparação e Caracterização dos Filmes Finos de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$

Sugere-se o acompanhamento destes resultados com o auxílio da Tabela III.3, a qual contém as condições experimentais empregadas na obtenção de cada uma das amostras. As fotos ilustrativas dos filmes depositados sobre lâminas de vidro borossilicato, segundo o planejamento fatorial  $2^3$ , são apresentados na Figura IV.15. Os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  apresentaram o fenômeno de iridescência para as composições dos ensaios de 1-5, dada a mudança de coloração (cor-de-rosa ou verde) dependendo do ângulo de reflexão da luz. Através deste fenômeno pode-se notar que os ensaios 2 e 4 do  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , possivelmente apresentam variações na espessura, pois a observação em um mesmo ângulo de luz não apresentam uma única coloração ao longo das amostras.



**Figura IV.15:** Fotos ilustrativas dos filmes dos ensaios de 1-8 de (a)  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e (b)  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  (v = velocidade de puxamento, n = número de deposições e c = concentração da solução de precursores).

Os testes de adesão com lenço de papel, fita adesiva e ponta de latão mostraram que estes filmes apresentam forte adesão ao substrato, sendo riscados apenas com a ponta de latão (Figura IV.16).

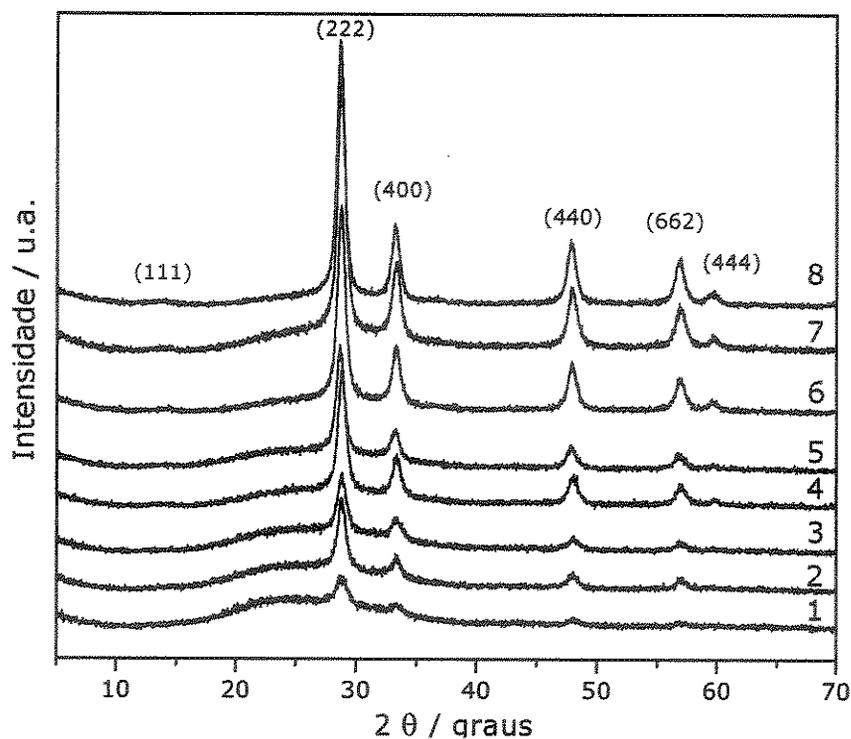


**Figura IV.16:** Microscopias ópticas com um aumento 10X dos filmes sobre substrato de vidro (a)  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e (b)  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

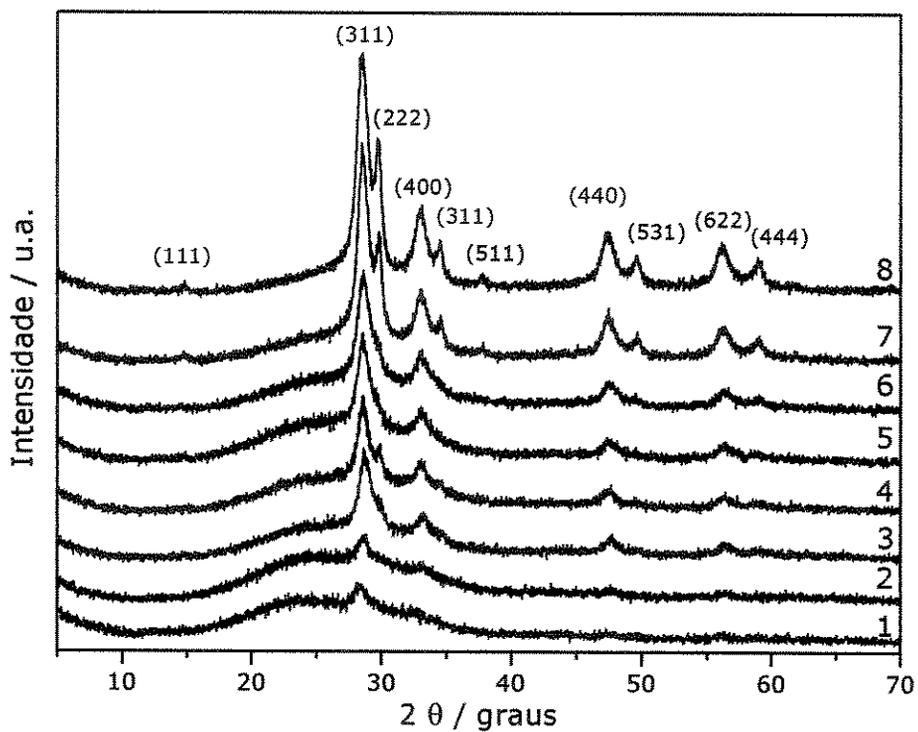
Os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , apresentam uma melhor adesão, em relação aos filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , pois mesmo friccionando fortemente a ponta de latão não se consegue remover totalmente tais filmes (Figura IV.16a).

#### IV.4.1 Difratometria de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X (Figuras IV.17 e IV.18) evidenciaram a formação de estrutura cristalina nos filmes a 600 °C. A menor temperatura de cristalização no filme (600 °C), em relação ao pó (700°C), deve-se ao fato de haver uma redução nas dimensões do material de *bulk* para duas dimensões, além de poder ter ocorrido a orientação do material depositado sobre a superfície do substrato, facilitando a cristalização. Tal fato também pode ser responsável pela obtenção unicamente da fase desejada, enquanto que no pó de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  obteve-se uma mistura das fases  $\text{In}_2\text{O}_3$  e pirocloro  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ .



**Figura IV.17:** Difratomogramas de Raios X dos filmes de Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> sobre substrato de vidro (ensaio 1-8).

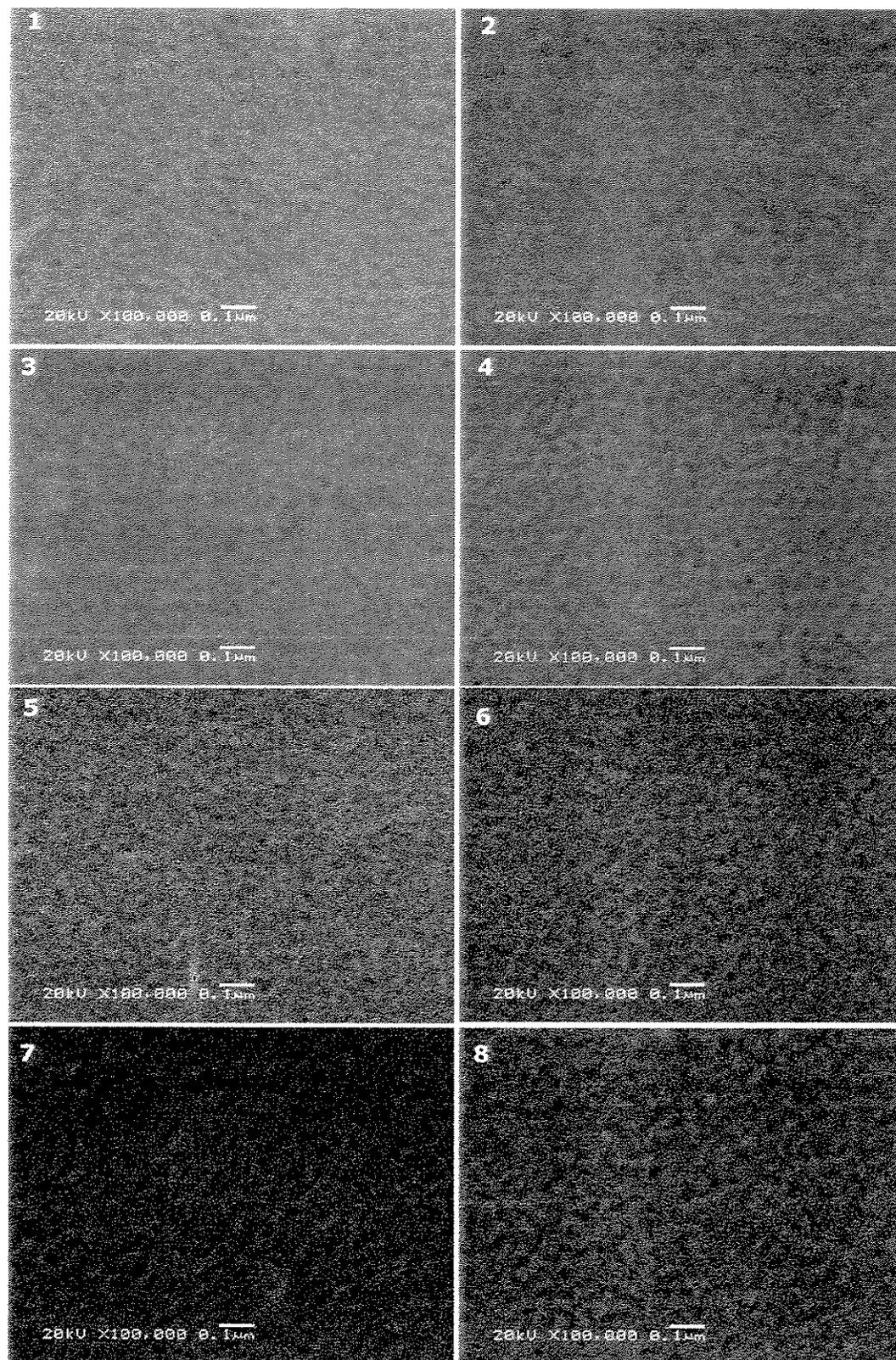


**Figura IV.18:** Difratomogramas de Raios X dos filmes de Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> sobre substrato de vidro (ensaio 1-8).

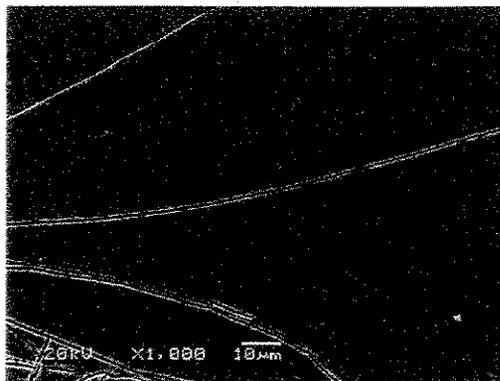
O aumento de intensidade dos picos de difração na ordem ensaio 1 → ensaio 8 não pode ser inferido a uma maior cristalinidade dos filmes. Provavelmente, pode ser devido a um aumento na espessura dos filmes nesta mesma ordem, o que minimiza o efeito da interferência do halo vítreo do substrato. Adicionalmente, os difratogramas dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  (Figura IV.18) mostram uma inversão nas intensidades relativas dos picos relacionadas às reflexões dos planos (311) e (222) quando comparados com a estrutura do tipo pirocloro obtida por reação sólido-sólido. Tal fato também fôra observado para os pós deste composto obtidos a 600 °C e pode estar relacionado à organização relativa a estes planos de átomos de Al em sítios B. Pode estar ocorrendo uma menor organização em sítios A, o que diminui a interferência destrutiva nos picos referentes aos planos ímpares<sup>(98-99)</sup>.

#### **IV.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  mostram que os ensaios resultaram em filmes densos com *clusters* com dimensões nanométricas, conforme pode ser observado na Figura IV.19. Além disso, não são observadas mudanças de morfologia dos ensaios nos níveis das variáveis empregadas. Como exceção, o ensaio 8 resultou em uma amostra contendo um grande número de trincas originadas, em princípio, das diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre filme/substrato (Figura IV.20).

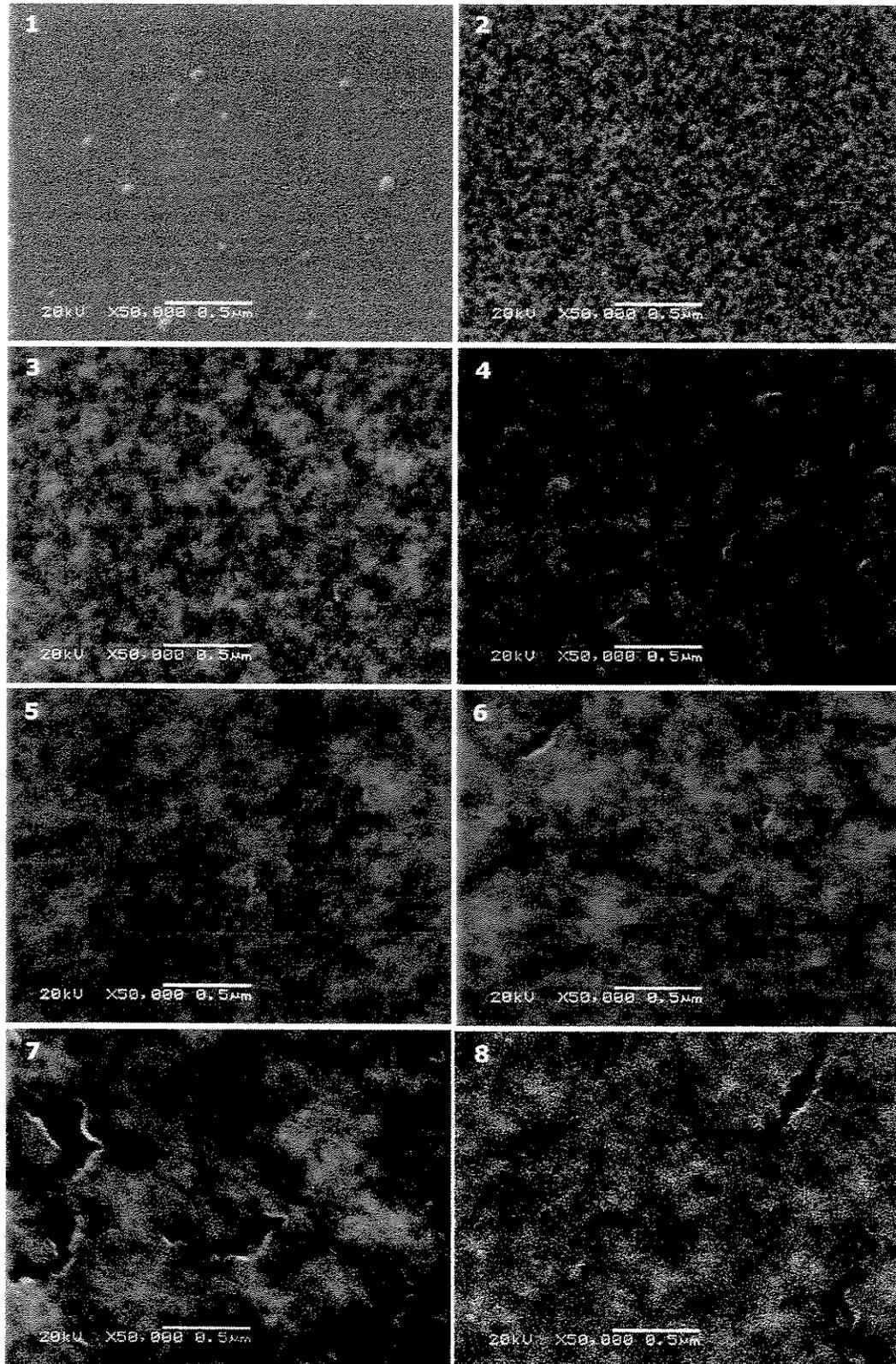


**Figura IV.19:** Micrografias eletrônicas de varredura representativas dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , ensaios 1 - 8.



**Figura IV.20:** Micrografia eletrônica de varredura representativa do filme de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , ensaio 8 (veja Tabela III.3, pág. 30).

As micrografias eletrônicas de varredura para os ensaios dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  são apresentadas na Figura IV.21. As imagens obtidas para o ensaio 1 (menores velocidade de puxamento, número de deposições e concentração da solução de precursores) indicam a obtenção de um filme uniforme com nanopartículas depositadas sobre o mesmo. Os demais ensaios também resultaram em filmes uniformes, porém com poros mais evidentes (da ordem de  $\sim 10$  nm). Uma grande parte de filmes finos de sistemas multicomponentes preparados pela técnica MOD apresenta morfologia porosa <sup>(21)</sup>, a qual geralmente é atribuída à eliminação da matéria orgânica. Também se pode observar que os tamanhos de grãos aumentam com o aumento no número de deposições e concentração da solução precursora. Além disso, os ensaios 6, 7 e 8 apresentaram trincas que são relacionadas com a saída de matéria orgânica. Sugere-se que o craqueamento do material é devido a mudanças na solução – evaporação do tetrahidrofurano e aumento da viscosidade da solução – que ocasionam uma maior deposição de matéria orgânica. Foi possível minimizar este problema fechando o frasco contendo a solução de precursores imediatamente após cada deposição, além de ‘completar’ o volume com solução precursora para minimizar o efeito de variação (aumento) da concentração. Desse modo, deve-se atentar para tais fatores, visando não só a obtenção de filmes isentos de trincas como também a sua reprodutibilidade.



**Figura IV.21:** Micrografias eletrônicas de varredura representativas dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , ensaios 1 – 8.

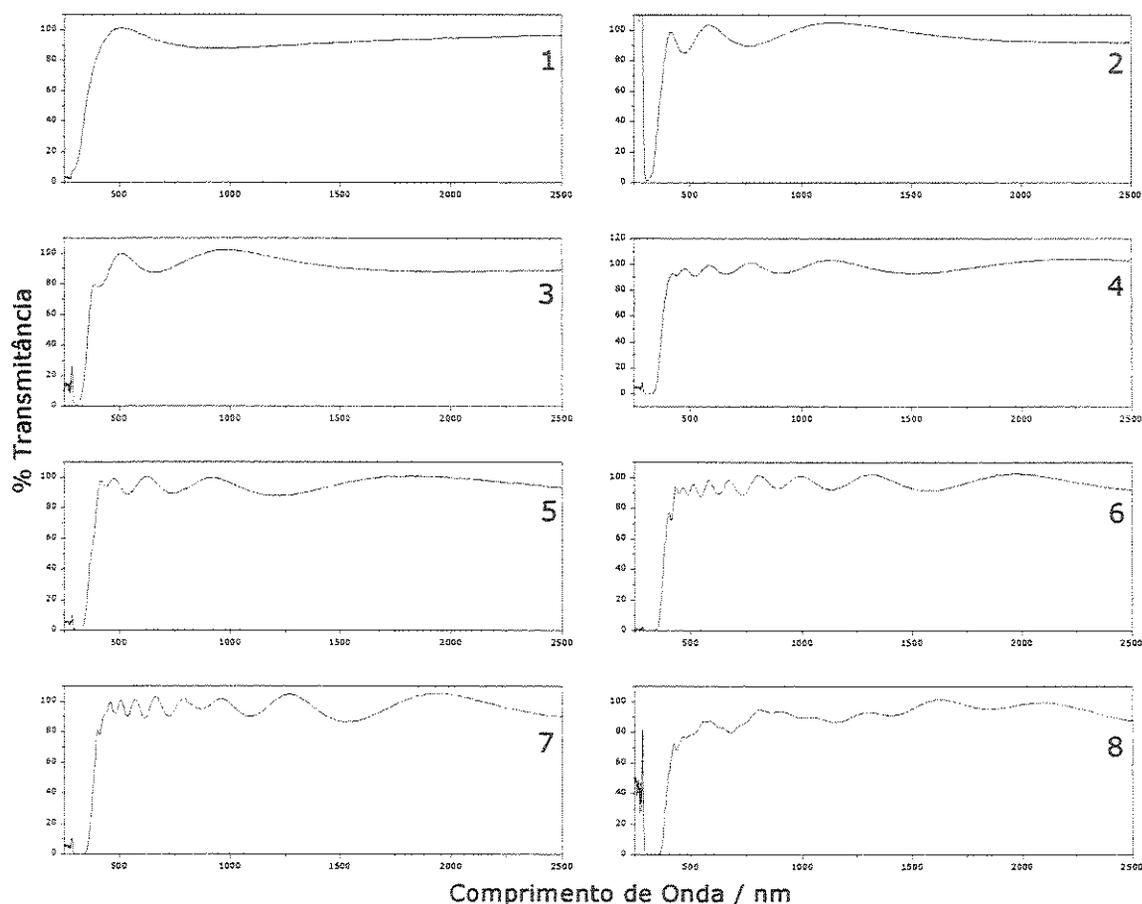
Nos filmes finos de  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , verificou-se a presença de ramificações dendríticas após a evaporação do solvente (xileno), as quais se mantinham mesmo quando tratados diretamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . As ramificações dendríticas se sobrepuseram à medida que as demais camadas foram sendo depositadas. Finalmente, o tratamento térmico promoveu a difusão das espécies e definiu a forma dos poros. Quando empregado o ácido 2-etilhexanóico como solvente, recobriu-se quase que totalmente a superfície do substrato, no entanto o filme apresentou trincas, possivelmente devido à elevada quantidade de matéria orgânica <sup>(7)</sup>.

Os filmes inorgânicos de óxido de índio dopados com estanho (ITO) <sup>(115)</sup> preparados a partir do 2-etilhexanoato de índio e do 2-etilhexanoato de estanho, mostraram-se bastante uniformes durante o aquecimento até  $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura na qual observou-se o início de regiões circulares. Ambos os precursores são viscosos à temperatura ambiente, mas a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Na temperatura onde os precursores são líquidos, a viscosidade se torna suficientemente baixa, assumindo um ângulo de contato em equilíbrio com o substrato, podendo quebrar-se em gotas discretas. Uma vez que o ângulo de contato de um líquido com o substrato depende da energia interfacial sólido-líquido e sólido-vapor e da tensão superficial do líquido, diferentes comportamentos são esperados para diferentes substratos. Os filmes ITO obtidos diretamente a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  mostraram-se uniformes e com baixa rugosidade. Com relação aos filmes de interesse desta Dissertação,  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , imagina-se que os mesmos têm comportamento similares, uma vez que foram obtidos filmes uniformes com evaporação do solvente realizada acima da temperatura de pirólise das soluções precursoras.

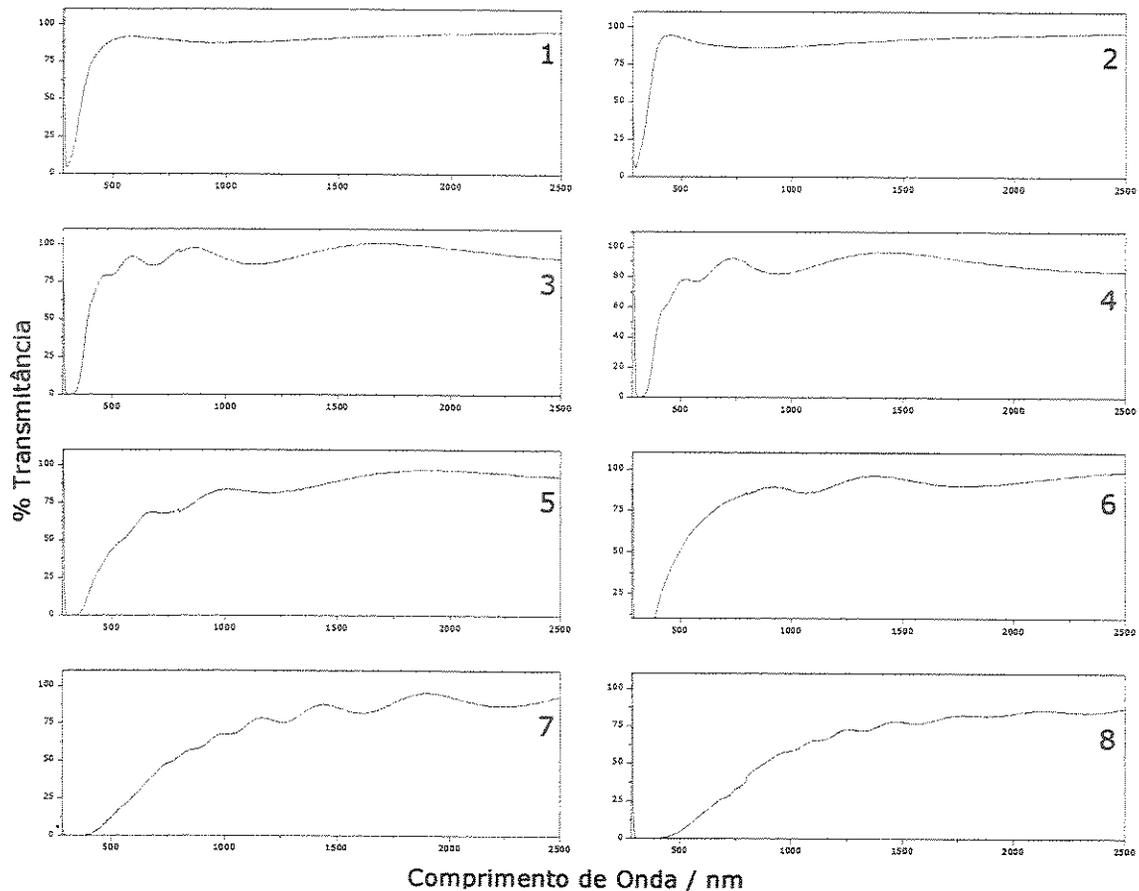
#### **IV.4.3 Caracterização Óptica e Medidas de Espessura**

Os espectros de absorção óptica no UV-Vis-NIR do  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , (Figuras IV.22 e IV. 23, respectivamente) indicaram a obtenção de filmes com uma boa qualidade óptica, uma vez que apresentam franjas de

interferência que são característica de filmes com espessura uniforme, baixo espalhamento da luz e baixa rugosidade. As espessuras dos filmes foram calculadas a partir dos espectros de absorção medidos em modo transmitância. Como sabemos, a luz transmitida através de um filme dielétrico com faces paralelas origina as denominadas franjas de interferência, as quais podem ser utilizadas na determinação de alguns parâmetros ópticos, bem como a variação destes parâmetros em função do comprimento de onda da radiação incidente <sup>(116, 117)</sup>. A não uniformidade das franjas de interferência no ensaio 8 do filme de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  pode ser atribuída a uma maior rugosidade ou a variações da espessura ao longo da amostra. As microtrincas nos ensaios 6, 7 e 8 do  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , observadas por SEM, acabaram por não prejudicar a qualidade óptica destas amostra.



**Figura IV.22:** Espectros de UV-Vis-NIR dos ensaios 1-8 na obtenção de filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ .



**Figura IV.23:** Espectros de UV-Vis-NIR dos ensaios 1-8 na obtenção de filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

As franjas de interferência em filmes finos permitem obter a espessura do filme, as partes real e imaginária do índice de refração, além de suas variações em função do comprimento de onda da radiação incidente.

Para isto, primeiramente, obtém-se o índice de refração do substrato ( $s$ ) em função da transmitância  $T_s$  em diferentes comprimentos de onda da radiação ( $\lambda$ ):

$$s = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s} - 1 \right)^{1/2} \quad (\text{IV.3})$$

Em seguida, determina-se o índice de refração ( $n$ ) do substrato:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (\text{IV.4})$$

onde  $N$  é obtido em função do índice de refração ( $s$ ) e das transmitâncias em máximos ( $T_M$ ) e mínimos ( $T_m$ ) sucessivos:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (\text{IV.5})$$

A espessura do filme (d) pode ser determinada pela expressão:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{IV.6})$$

sendo  $n_1$  e  $n_2$  os índices de refração de dois máximos (ou mínimos) adjacentes em comprimentos de onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  <sup>(116, 117)</sup>. Para minimização dos erros e espessura por este método, as franjas de interferência próximas ao *cut-off* não devem ser utilizadas <sup>(116)</sup>.

Os valores de espessuras calculados usando este método e por medidas de perfilometria para os filmes são apresentados na Tabela IV.5. Os valores obtidos por perfilometria representam a média de 6 medidas  $\pm$  o desvio padrão. Observa-se que os resultados obtidos pelas duas técnicas apresentam uma boa concordância.

**Tabela IV.5:** Valores de espessura calculados para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

| Ensaio | Espessuras dos filmes (nm)  |                           |                             |                           |
|--------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
|        | $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ |                           | $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ |                           |
|        | Medidas ópticas             | Medidas por perfilometria | Medidas ópticas             | Medidas por perfilometria |
| 1      | -                           | 116 $\pm$ 22              | -                           | 137 $\pm$ 4               |
| 2      | 304 $\pm$ 6                 | 293 $\pm$ 13              | -                           | 100 $\pm$ 12              |
| 3      | 284 $\pm$ 7                 | 264 $\pm$ 12              | 456 $\pm$ 29                | 443 $\pm$ 19              |
| 4      | 596 $\pm$ 32                | 558 $\pm$ 29              | 394 $\pm$ 39                | 405 $\pm$ 77              |
| 5      | 472 $\pm$ 41                | 511 $\pm$ 15              | 495 $\pm$ 21                | 470 $\pm$ 23              |
| 6      | 1006 $\pm$ 60               | 1061 $\pm$ 37             | 683 $\pm$ 34                | 555 $\pm$ 33              |
| 7      | 946 $\pm$ 98                | 1038 $\pm$ 24             | 1525 $\pm$ 203              | 1600 $\pm$ 55             |
| 8      | 1595 $\pm$ 284              | 1665 $\pm$ 86             | 2075 $\pm$ 147              | -                         |

Os filmes depositados por *dip coating* apresentam uma espessura maior na parte inferior e variações na parte superior devido ao início de novas camadas de deposição nunca no mesmo ponto. Por esse motivo, as medidas de espessura foram realizadas na parte central das amostras. Além disso,

observou-se que os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , obtidos com velocidade de puxamento no nível + ( $8 \text{ cm min}^{-1}$ ), apresentam uma variação ao longo de sua espessura mais significativa do que as demais amostras, por essa razão foram realizadas medidas em uma faixa mais estreita da parte central da amostra.

O cálculo dos efeitos <sup>(118)</sup> em relação ao planejamento fatorial para espessura dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  são apresentados nas Tabelas IV.6. e IV.7, respectivamente. Observa-se que para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  as três variáveis empregadas são significativas com relação às espessuras dos filmes, bem como as interações entre duas variáveis 23 e 13. Entretanto, para as espessuras de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , somente o número de deposição, a concentração da solução de precursores e as interações entre estas duas variáveis foram significativas.

**Tabela IV.6:** Efeitos calculados para as variáveis empregadas no planejamento fatorial  $2^3$  na obtenção dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  (espessura).

| Média                       | 688                         |                          |          |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------|
| Efeitos principais:         | Interações de dois fatores: |                          |          |
| 1 (velocidade de puxamento) | 412                         | 12                       | 48       |
| 2 (número de deposições)    | 385                         | 23                       | 179      |
| 3 (Concentração da solução) | 760                         | 13                       | 176      |
| Interações de três fatores: |                             |                          |          |
| 123                         | -10                         | *Erro padrão dos efeitos | $\pm 35$ |

\*O erro padrão dos efeitos foi calculado através da média dos efeitos não significativos.

**Tabela IV.7:** Efeitos calculados para as variáveis empregadas no planejamento fatorial  $2^3$  na obtenção dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  (espessura).

| Média                       | 723                      |                         |           |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|
| Efeitos principais:         | Interações de 2 fatores: |                         |           |
| 1 (velocidade de puxamento) | 102                      | 12                      | 78        |
| 2 (número de deposições)    | 796                      | 13                      | -137      |
| 3 (Concentração da solução) | 885                      | 23                      | 491       |
| Interações de três fatores: |                          |                         |           |
| 123                         | 79                       | Erro padrão dos efeitos | $\pm 102$ |

Desse modo, a espessura dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  aumenta em função do aumento da velocidade de puxamento, concentração da solução de precursores e do número de deposições, de acordo com o esperado pela teoria de Laudau e Levich <sup>(12, 119)</sup> para a velocidade de puxamento. No entanto, os filmes de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  não apresentaram a velocidade de puxamento como um efeito significativo para as espessuras dos filmes. O mesmo efeito foi observado na obtenção de filmes de  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  via MOD, onde foi atribuído que tal fato poderia estar relacionado com a reologia da solução, porém o mecanismo pelo qual ocorre ainda não está totalmente esclarecido <sup>(120)</sup>. Nos filmes de  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ , a espessura concorda com o valor esperado, obtendo-se filmes mais espessos com maiores velocidades e maior número de deposições <sup>(7)</sup>.

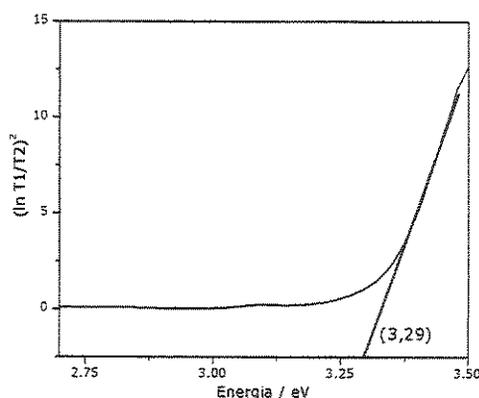
As energias de banda proibida (*band gap*) podem ser calculadas através da razão das transmitâncias ( $T_1/T_2$ ) de filmes com espessuras diferentes ( $d_1$  e  $d_2$ ), de acordo com as Equações IV.7 e IV.8.

$$\ln(T_1/T_2) = \alpha\Delta t \quad (\text{IV.7})$$

onde  $\Delta t$  é a diferença de espessura entre dos filmes e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção. A energia de banda proibida pode ser calculada por:

$$[\ln(T_1/T_2)]^2 = (\alpha\Delta t)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{IV.8})$$

onde  $E_g$ ,  $h\nu$ , e  $A$  representam a energia da banda proibida, a energia do fóton e uma constante, respectivamente. Assim, o gráfico de  $[\ln(T_1/T_2)]^2$  em função de  $h\nu$  fornece o valor de  $E_g$  pela interseção da fração linear do gráfico <sup>(121)</sup>. A Figura IV.24 ilustra a obtenção do *gap* óptico por este método.



**Figura IV.24:** Cálculo do *gap* óptico para os ensaios 7 e 8 dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ .

A Tabela IV.8 apresenta os resultados obtidos do cálculo do *gap* óptico para os filmes.

**Tabela IV.8:** Valores de *Gap* Óptico para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

| Gap Óptico / eV (Ensaio)    |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ | $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ |
| 3,56 (1-2)                  | 3,89 (1-2)                  |
| 3,52 (3-4)                  | 3,81 (3-4)                  |
| 3,46 (5-6)                  | 2,46 (5-6)                  |
| 3,29 (7-8)                  | 2,67 (7-8)                  |

No cálculo do *band gap* (Tabela IV.8), procurou-se obter o valores para filmes de ensaios diferentes, porém com similaridades (mesmo número de deposições). Os resultados obtidos apresentaram uma significativa variação, indicando que o *band gap* é maior em filmes com maiores espessuras. Tais resultados são concordantes com a literatura para filmes finos obtidos pelo mesmo método <sup>(122-123)</sup>.

Em filmes finos  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  preparados por sol-gel com diferentes espessuras observou-se que e as energias do *band gap* variaram de 4,05, 3,75 e 3,61 eV para filmes de espessuras 173; 415 e 740 nm, respectivamente. Tais mudanças foram atribuídas a mudanças na estequiometria durante o processo de *annealing* <sup>(122)</sup>. Em filmes de  $\text{V}_2\text{O}_5$  observou-se um *red shift* do *band gap* de 2,40 para 2,25 eV com espessuras de 150 para 400 nm, respectivamente. Estudos por XPS destes filmes mostraram que apenas o filme mais espesso apresentava-se estequiométrico, enquanto que o filme com espessura menor continha uma mistura de  $\text{V}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Assim, as variações no índice de refração e energia da banda proibida foram atribuídas como consequência da mudança na estequiometria <sup>(123)</sup>. Os filmes finos  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  depositados por *magnetron sputtering* (MS) ou *ion beam sputtering* (IBS) com espessuras entre 50 e 400 nm mostraram que as constantes ópticas de filmes muito finos variam consideravelmente do material na forma *bulk*. Este comportamento também foi atribuído a variações nas estequiometrias dos

filmes com menores espessuras, bem como a mudanças na estrutura de bandas. Tais autores postularam que, independentemente do material e da técnica de preparação, com a diminuição da espessura, aumenta-se o coeficiente de extinção e a energia da banda proibida, que é acompanhada por uma diminuição no índice de refração <sup>(123)</sup>.

Em trabalhos anteriores realizados no LQES verificou-se que a pirólise do precursor  $\text{Bi}(\text{hex})_3$  levava a obtenção da fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , estrutura mais estável desde baixas temperaturas a  $730\text{ }^\circ\text{C}$ , contudo os filmes obtidos a partir do mesmo precursor correspondiam à fase metaestável  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Tal fato foi atribuído à formação de uma fase na interface filme-vidro que permitiu a formação da estrutura metaestável, à semelhança do mecanismo de crescimento epitaxial <sup>(3)</sup>. Na ocasião, não foi possível a detecção da fase na interface por XRD. Em trabalho posterior também desenvolvido no LQES, observou-se a formação da fase  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  no interior de vidro poroso *Vycor*, pela pirólise do precursor  $\text{Bi}(\text{hex})_3$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>(124)</sup>.

Nos filmes finos de  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  observou-se um *blue shift* nos valores de energia da banda proibida em relação ao monocristal <sup>(9)</sup>. Os tamanhos de cristalitos nestes filmes foram estimados em 56 nm pela equação de Scherrer, portanto, dentro da escala onde pode ocorrer o efeito de confinamento quântico.

As variações das energias da banda proibida podem estar relacionadas com o deslocamento de Moss-Burstein  $\Delta E_{\text{MB}}$  <sup>(125-126)</sup>. Este efeito consiste num deslocamento no nível de Fermi com relação ao mínimo da banda de condução, que depende da densidade dos portadores de carga ( $n$ ) e da massa efetiva do elétron na banda de condução ( $m_e$ ):

$$\Delta E_{\text{MB}} = \frac{n^{2/3}}{m_e^*} \quad (\text{IV.9})$$

O deslocamento de Moss-Burstein normalmente é observado como efeito de alta dopagem em semicondutores, resultando em alta concentração de carregadores (degenerescência do semicondutor) <sup>(127)</sup>.

O *blue shift* ou o alargamento do *band gap* também pode ser causado por efeito de confinamento quântico. O efeito quântico de tamanho manifesta-se quando o raio do nanocristal é menor ou comparável ao raio de Bohr do material microcristalino. Neste caso, o movimento dos carregadores de carga é localizado em um espaço confinado em três dimensões (*quantum dots*)<sup>(128)</sup>. O efeito de confinamento é seguido de quantização dos níveis de energia. A variação do *band gap*,  $\Delta E$ , em função do tamanho das nanopartículas no semiconductor, pode ser descrita pela teoria de Brus<sup>(129)</sup>, de acordo com a equação<sup>(128)</sup>:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{C_1 e^2}{\epsilon R} - C_2 E_{Ry}^* \quad (IV.10)$$

onde  $R$  é o raio do exciton,  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas dos elétrons e dos buracos, respectivamente,  $C_1$  e  $C_2$  são constantes,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semiconductor e  $E_{Ry}^*$  é a constante efetiva de Rydberg. O primeiro termo da equação representa a quantização da energia de acordo com o modelo da partícula na caixa e tem dependência de  $1/R^2$ . O segundo termo representa a energia coulombiana com dependência  $1/R$ . No limite de valores relativamente grandes para  $R$ , o valor do *band gap*,  $E$ , se aproxima do valor para o *bulk*,  $E_g$ <sup>(127, 128)</sup>.

Para o estes filmes, sugere-se a possível formação de um óxido de bismuto e silício na interface ou vacâncias de oxigênio, resultando em defeitos na estrutura dos filmes (pela estrutura piroclo não-estequiométrica) que podem ser responsáveis pelo deslocamento do *band gap* conforme descrito pela teoria de Moss-Burstein, sendo que este efeito mostra-se mais significativo para filmes com menores espessuras.

Em filmes finos, o controle de tamanho de nanocristais semicondutores pode permitir a modulação de suas propriedades físicas e químicas<sup>(128)</sup>.

A Tabela IV.9 apresenta os valores de tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer<sup>(100)</sup> para os filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . Observa-se que para todos os filmes foram obtidos tamanhos de

cristalitos da ordem de poucos nanômetros, podendo, nestes casos estar ocorrendo o confinamento quântico de tamanho. No entanto, os tamanhos dos cristalitos não variam consideravelmente com o ensaio realizado o que não permite a interpretação de *blue shift* apenas em termos do tamanho de cristalitos. Além disso, tais dados devem ser considerados com ressalvas, uma vez que podem ser mascarados por efeitos do substrato.

**Tabela IV.9:** Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para dois planos de reflexão dos filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

| Ensaio | Tamanho de cristalitos dos filmes finos (nm) |                             |
|--------|--|-----------------------------|
|        | $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$                  | $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ |
| 1      | $16,5 \pm 2,1$                               | $11,3 \pm 5,0$              |
| 2      | $19,0 \pm 2,0$                               | $13,6 \pm 1,2$              |
| 3      | $17,5 \pm 0,2$                               | $15,4 \pm 2,7$              |
| 4      | $20,8 \pm 1,6$                               | $16,6 \pm 8,1$              |
| 5      | $20,7 \pm 1,5$                               | $12,0 \pm 2,6$              |
| 6      | $21,2 \pm 0,7$                               | $13,4 \pm 1,1$              |
| 7      | $20,0 \pm 1,5$                               | $13,6 \pm 0,1$              |
| 8      | $22,9 \pm 1,5$                               | $12,8 \pm 1,6$              |

Os sólidos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , preparados via reação sólido-sólido, apresentam valores de *band gap* de 2,7 e 2,9 eV, respectivamente <sup>(79)</sup>. Para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  obtidos neste projeto, sugere-se, em princípio, que o *blue shift* observado para os filmes de menores espessuras pode estar relacionado tanto às variações na estequiometria (efeito de dopagem) quanto ao efeito de confinamento quântico.

#### IV.4.4 Medidas de Rugosidade

A Tabela IV.10 apresenta os valores de rugosidades obtidas conforme descrito no ítem III.3.8 da Parte Experimental. Observa-se que os filmes apresentaram baixas rugosidades, conforme observado pelas franjas de interferência nos espectros de absorção óptica.

**Tabela IV.10:** Medidas de rugosidade para os filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

| Ensaio | Rugosidade /nm (média de 10 medidas) |                             |
|--------|--------------------------------------|-----------------------------|
|        | $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$          | $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ |
| 1      | $11,2 \pm 2,8$                       | $4,8 \pm 0,5$               |
| 2      | $11,2 \pm 2,6$                       | $16,5 \pm 6,6$              |
| 3      | $8,9 \pm 2,3$                        | $11,4 \pm 2,2$              |
| 4      | $7,6 \pm 1,9$                        | $14,5 \pm 3,8$              |
| 5      | $7,8 \pm 2,2$                        | $13,8 \pm 2,7$              |
| 6      | $9,8 \pm 2,1$                        | $11,2 \pm 3,4$              |
| 7      | $9,2 \pm 1,1$                        | $25,1 \pm 8,2$              |
| 8      | $9,1 \pm 2,9$                        | $25,1 \pm 7,6$              |
| 1q*    | $5,8 \pm 0,1$                        | $6,6 \pm 1,5$               |
| 3q     |                                      | $14,6 \pm 2,3$              |
| 5q     | $4,7 \pm 1,6$                        | $12,9 \pm 3,6$              |
| 7q     | $5,4 \pm 2,0$                        |                             |

\*onde q representa que as amostras foram depositadas sobre substrato de quartzo

As variações de rugosidade entre filmes finos de mesmo composto são relatadas na literatura, geralmente, em função da temperatura de pirólise. Em filmes finos de  $\text{Sr}_{0,8}\text{Bi}_{2,5}\text{Ta}_2\text{O}_9$ , por exemplo, as rugosidades foram calculadas por AFM na faixa de 9,181 a 10,902 nm sem *annealing* e tratadas a 450°C / 60 min, respectivamente, sendo que o aumento de grãos com a temperatura implicam em filmes mais rugosos <sup>(130)</sup>. Outro fator que pode ter relevância na rugosidade dos filmes é o tipo de substrato empregado. Comparando-se os filmes obtidos em quartzo fundido e em vidro borossilicato, observa-se que os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  sobre substrato de quartzo apresentaram uma menor rugosidade.

#### IV.4.5 Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas são apresentadas na Tabela IV.11. Não foi possível obter as medidas de condutividade para os filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  utilizando este método, visto que para se obter uma corrente em picoAmpéres se fazia necessário aplicar

um potencial da ordem de 7 V, que se verificou como a resposta do substrato. Em relação aos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , a voltagem e correntes variaram muito durante as medidas, sendo que a voltagem decaia mais rapidamente do que a corrente até um certo valor, variando proporcionalmente e, por fim, adquiria valores negativos. Uma sugestão para este fato seria a ocorrência de comportamento ferroelétrico, ou seja, com a aplicação de um campo elétrico seria gerada uma polarização das cargas. Assim, a princípio, a corrente seria 'alta' devido ao início do arranjo dipolar, decaindo com o tempo até que fosse estabelecido o dipolo. A condutividade não foi influenciada pelo tipo de substrato empregado, visto que apresentaram valores na mesma ordem de grandeza para os filmes depositados sobre substratos de quartzo ou de vidro.

**Tabela IV.11:** Medidas de condutividade dos filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  pelo método de quatro pontas.

| <b>Condutividade dos Filmes / <math>\text{S cm}^{-1}</math></b> |  |  |
|---|--|--|
| <b>Ensaio</b>   | <b><math>\text{Bi}_2\text{InNbO}_7</math> <sup>(A)</sup></b> | <b><math>\text{Bi}_2\text{InNbO}_7</math> <sup>(B)</sup></b> |
| 1   | 2,70E-07   | 4,40E-09   |
| 2   | 1,40E-07   | 3,00E-09   |
| 3   | 7,40E-07   | 3,20E-09   |
| 4   | 5,40E-08   | 2,30E-09   |
| 5   | 3,10E-08   | 2,90E-09   |
| 6   | 6,70E-07   | 2,80E-09   |
| 7   | 9,90E-07   | 2,10E-09   |
| 8   | 9,00E-08   | 1,50E-09   |
| 1q  | 5,00E-07   | 2,50E-09   |
| 5q  | 1,70E-07   | 3,80E-09   |
| <b>Média</b>  | 3,66E-07   | 2,85E-09   |
| <b>Desvio padrão</b>  | 3,37E-07   | 8,34E-10   |

(A) = Medidas entre 10 e 20 s após a aplicação da voltagem

(B) = Medidas após uma diminuição acentuada de voltagem (1-2 min.)

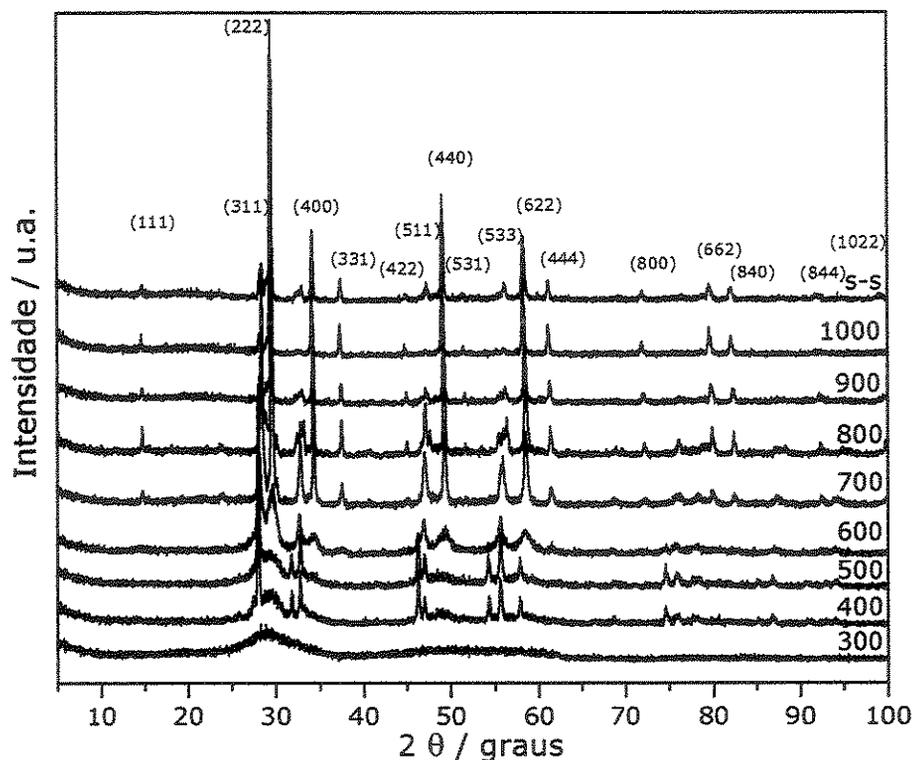
A condutividade em filmes finos normalmente é influenciada pela espessura somente quando esta é inferior a 100 nm. Neste caso, os filmes dielétricos exibem um aumento significativo na densidade de corrente devido ao efeito de tunelamento. Este é o motivo pelo qual a probabilidade de um

elétron, com uma dada energia, penetrar na barreira de potencial de dielétricos aumenta exponencialmente com a diminuição da espessura. No caso de filmes condutores, uma diminuição na condutividade é observada quando a espessura é da mesma ordem de grandeza ou menor do que o livre caminho médio dos elétrons <sup>(131)</sup>.

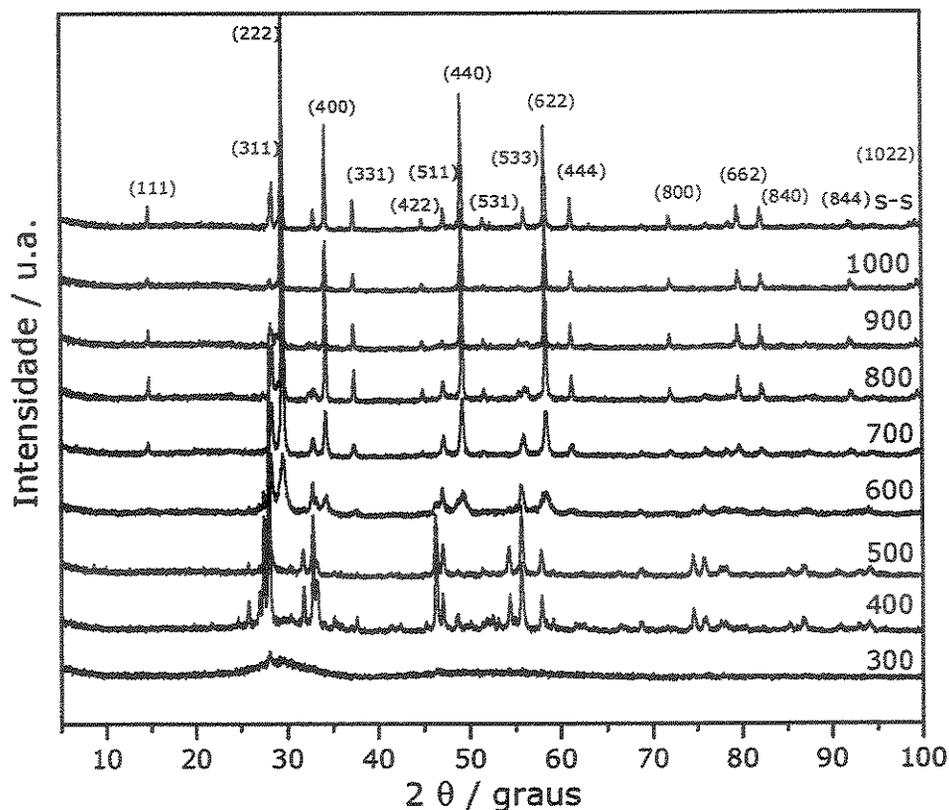
## IV.5 Preparação e Caracterização dos Sólidos Policristalinos de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$

### IV.5.1 Difractometria de Raios X (XRD)

O estudo da evolução estrutural dos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  (Figura IV.22) e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (Figura IV.23) evidencia a formação da estrutura do tipo pirocloro a 600 °C. Tais amostras apresentaram pureza de fase cristalina, uma vez que todos os picos de difração podem ser indexados ao sistema tipo pirocloro.

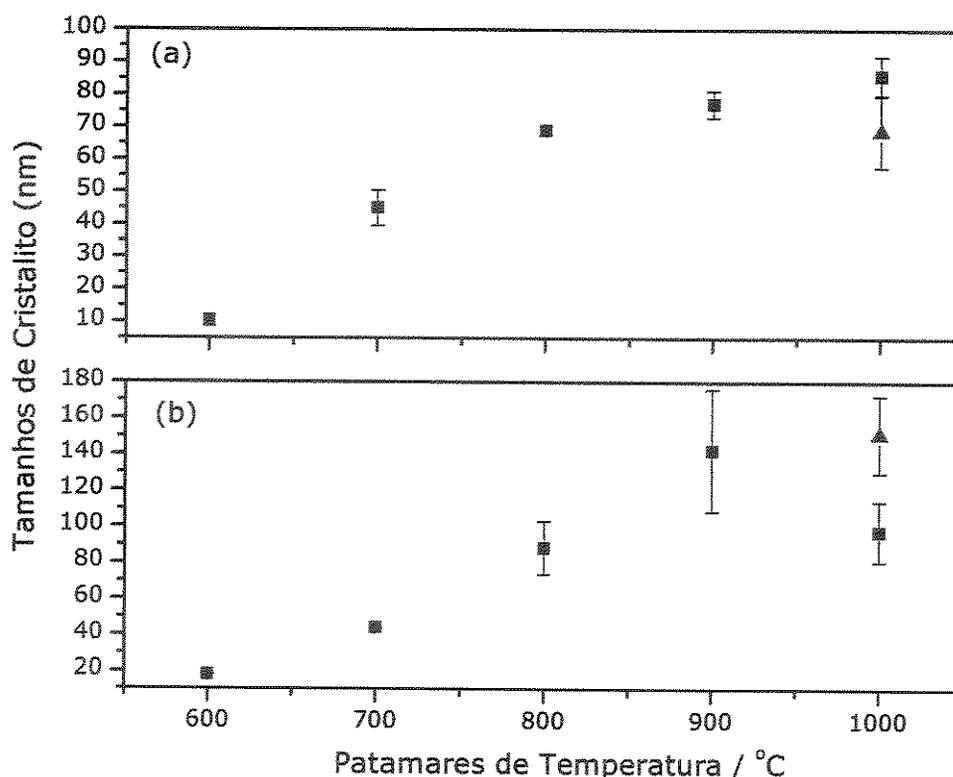


**Figura IV.25:** Evolução estrutural dos produtos de decomposição da solução precursora de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  pelo tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000°C/4h; reação sólido-sólido (s-s).



**Figura IV.26:** Evolução estrutural dos produtos de decomposição da solução precursora de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  pelo tratamento térmico em patamares de temperaturas entre 300 e 1000°C/4h; reação sólido-sólido (s-s).

Os resultados obtidos dos tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer<sup>(100)</sup> (Equações IV.1 e IV.2) para os sólidos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  estão mostrados na Figura IV.27.

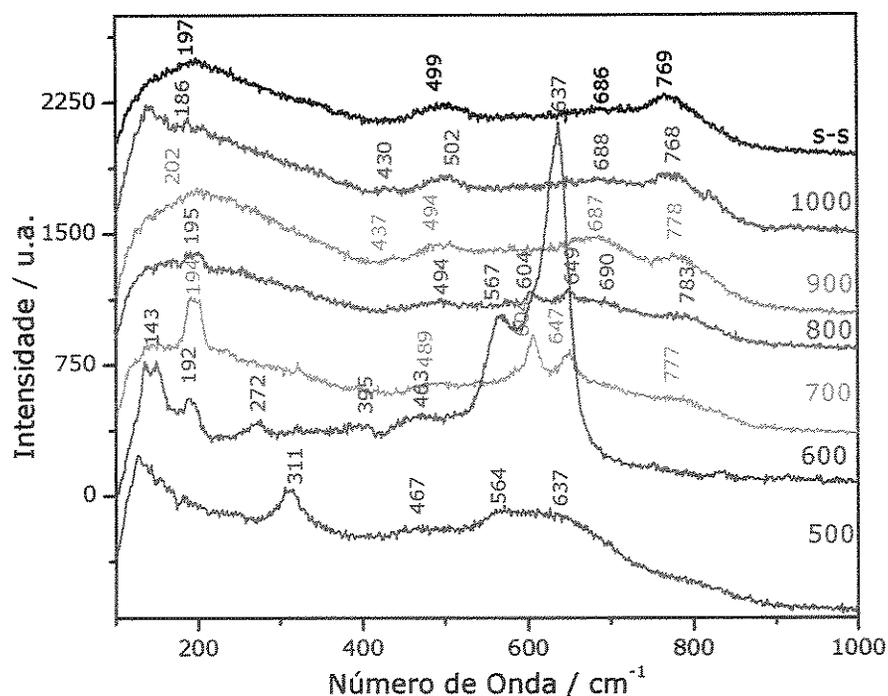


**Figura IV.27:** Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os picos (622) e (444) dos compostos (a)  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e (b)  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  obtidos *via* (■) MOD e (▲) reação sólido-sólido.

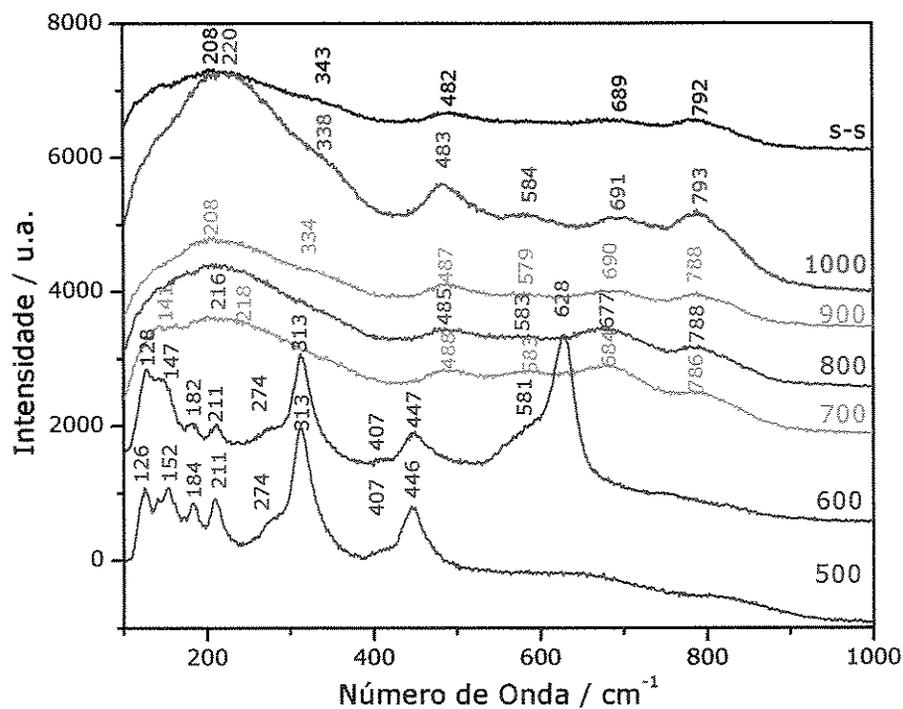
Os tamanhos de cristalitos do  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  aumentam conforme o incremento na temperatura de tratamento térmico por MOD até 900 °C, sendo que há uma tendência a alcançar um tamanho máximo de cristalito, visto que esta variação de tamanhos tende a diminuir para temperaturas maiores.

#### IV.5.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para os compostos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  são apresentados nas Figuras IV.28 e IV.29, respectivamente. Como mencionado, são previstos 6 modos vibracionais ativos no Raman para as estruturas do tipo pirocloro  $\text{Fd}3\text{m}$  ( $1\text{A}_{1g} + 1\text{E}_g + 4\text{F}_{2g}$ )<sup>(68, 69, 102-114)</sup>.



**Figura IV. 28:** Espectros Raman dos pós de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  obtidos *via* reação sólido-sólido (s-s) e em patamares de temperatura entre 300 e 1000 °C *via* MOD.



**Figura IV.29:** Espectros Raman dos pós de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{NbO}_7$  obtidos *via* reação sólido-sólido (s-s) e em temperaturas entre 300 e 1000 °C *via* MOD

As atribuições tentativas para as estruturas dos compostos  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  são apresentadas nas Tabelas IV.12 e IV.13. Observam-se bandas relacionadas à estrutura pirocloro para estes compostos somente na temperatura de 600 °C. A partir desta temperatura, as mudanças espectrais permitem inferir que pode ocorrer transição de fase da estrutura tipo pirocloro para a estrutura do tipo pirocloro com defeitos ou do tipo fluorita com defeitos (113-114).

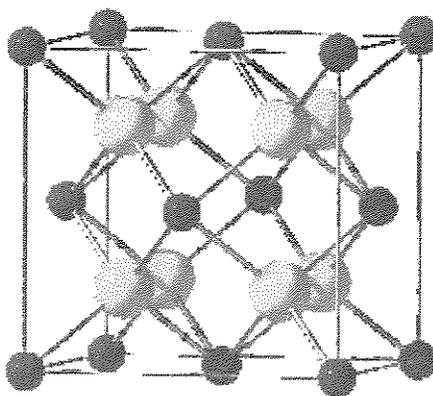
**Tabela IV.12:** Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos pós de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ .

| Compostos de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$ |       |       |       |       |        |       | Atribuição  |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|-------|---|
| (500)  | (600) | (700) | (800) | (900) | (1000) | (s-s) | Tentativa   |
| -  | 192   | 194   | 195   | 202   | -      | 197   | $\nu(\text{Bi-O})$  |
|  | 272   | -     | -     | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $F_{2g}$ )          |
| 311  | -     | -     | -     | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $F_{2g}$ )          |
| -  | 395   | -     | -     | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $E_g$ )             |
| 467  | 463   | 489   | 494   | 494   | 502    | 499   | Modo $F_{2g}$ fluorita  |
| 564  | 567   | 604   | 604   | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $F_{2g} + A_{1g}$ ) |
| 637  | 637   | 647   | 649   | -     | -      | -     | $\nu(\text{B-O})$   |
| -  | -     | -     | 690   | 687   | 688    | 689   | $\nu(\text{NbO}_6)$   |
| -  | -     | 777   | 783   | 778   | 768    | 769   | $\nu(\text{Nb-O})$ (vértice)                                      |

**Tabela IV.13:** Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos pós de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

| Compostos de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ |       |       |       |       |        |       | Atribuição Tentativa  |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|-------|---|
| (500)  | (600) | (700) | (800) | (900) | (1000) | (s-s) |   |
| 125  | 126   | 128   | -     | -     | -      | -     |   |
| -  | 152   | 147   | 141   | -     | -      | -     |   |
| -  | 184   | 182   | -     | -     | -      | -     | v(Bi-O)   |
| -  | 211   | 211   | 216   | 208   | 220    | 208   | ?   |
| -  | 274   | 274   | -     | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $F_{2g}$ )          |
| 313  | 313   | -     | -     | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $F_{2g}$ )          |
| 407  | 407   | -     | -     | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $E_g$ )             |
| 446  | 447   | -     | -     | -     | -      | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $F_{2g}$ )          |
| -  | -     | 488   | 485   | 487   | 483    | 482   | Modo $F_{2g}$ fluorita  |
| -  | 581   | 583   | 583   | 579   | 584    | -     | $\delta(\text{O-B-O}) + \nu(\text{B-O})$<br>( $F_{2g} + A_{1g}$ ) |
| -  | 628   | 684   | 677   | 690   | 691    | 689   | $\nu(\text{B-O})$ e $\nu(\text{MO}_6)$                            |
| -  | -     | 786   | 788   | 788   | 793    | 792   | $\nu(\text{Nb-O})$ (vértice)                                      |

As estruturas do tipo fluorita (Figura IV. 30),  $\text{AO}_2$ , apresentam como grupo espacial  $\text{Fm}3\text{m}$ ,  $\text{O}_h^5$ , com  $Z = 4$ , sítio de simetria  $\text{O}_h$  para o íon A e  $\text{Td}$  para o íon O. Os modos previstos pela teoria de grupo para esta estrutura são:  $I_{\text{opt}} = F_{1u}^{(\text{IR})} + F_{2g}^{(\text{R})}$ ;  $I_{\text{ac}} = F_{1u}$ . O modo  $F_{2g}$  previsto no Raman para esta estrutura é relacionado aos íons O <sup>(113)</sup>.



**Figura IV.30:** Estrutura do tipo fluorita  $AO_2$ , onde as esferas amarelas representam os átomos em sítios cristalográficos A e as esferas azuis, O.

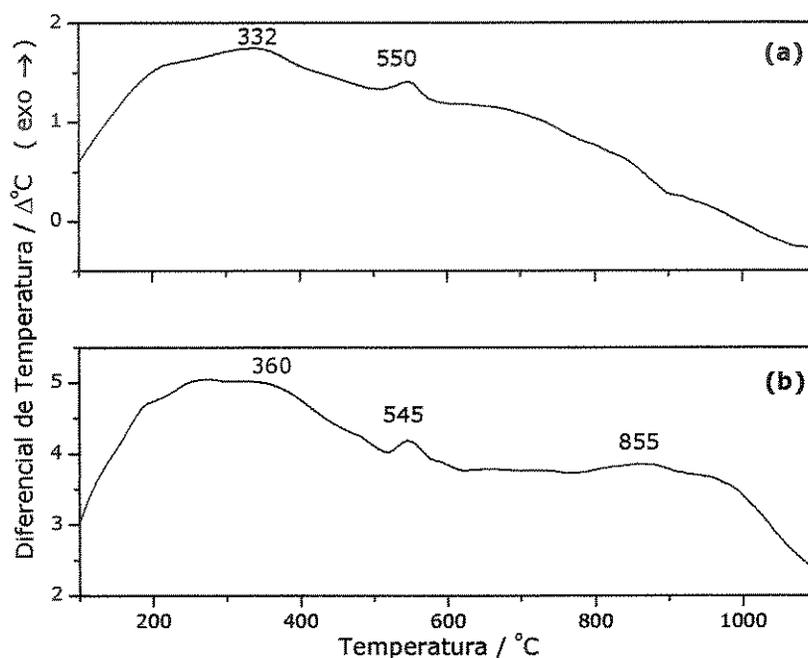
O aparecimento de bandas adicionais no espectro Raman para a estrutura do tipo fluorita pode ser relacionado a uma quebra das regras de seleção devido à presença de átomos diferentes no mesmo sítio, permitindo que modos somente ativos no infravermelho sejam observados no espectro Raman, mudanças de simetria local ou no número de coordenação. Nos espectros obtidos para os compostos  $Bi_2MnNbO_7$  e  $Bi_2Mn_{0,5}Fe_{0,5}NbO_7$ , a banda em  $\sim 490\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo equivalente a  $F_{1u}$ , enquanto que a banda larga em  $\sim 750\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à coordenação de metal-O. Assim, os compostos de  $Bi_2MnNbO_7$  e  $Bi_2Mn_{0,5}Fe_{0,5}NbO_7$  talvez possam ser melhor descritos através da fórmula química  $(Bi_{0,5}Mn_{0,25}Nb_{0,25})O_{1,75}$  ou  $(Bi_{0,5}Mn_{0,125}Fe_{0,125}Nb_{0,25})O_{1,75}$  (fluorita com defeitos). A XRD também sugere a coexistência de fases pirocloro e fluorita para os sólidos de  $Bi_2MnNbO_7$  e  $Bi_2Mn_{0,5}Fe_{0,5}NbO_7$ . Os picos (511) e (533) diminuem de intensidade relativa a partir de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo que estes picos são indexados apenas à estrutura do tipo pirocloro. Os demais picos do difratograma são comuns às estruturas pirocloro e fluorita. Resultado semelhante foi obtido por Glerup e col.<sup>(113)</sup>. Nos estudos de compostos do tipo pirocloro  $Y_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$  ( $0 \leq y \leq 0,9$ ). Os autores calcularam para estas estruturas, pelo método de Rietveld, parâmetros a de cela unitária variando de  $10,09$  a  $10,24\text{ \AA}$  em um sistema pirocloro cúbico. No mesmo trabalho, os espectros Raman revelaram, no entanto, que apenas a estrutura onde  $y=0$  poderia ser atribuída à estrutura pirocloro perfeita. O

aumento de  $y$  ocasionou uma mudança de estrutura pirocloro para pirocloro com defeitos e finalmente fluorita ( $y=0,9$ ).

Deste modo, a espectroscopia Raman é uma ferramenta complementar importante na caracterização estrutural de materiais, uma vez que muitas estruturas não podem ser discernidas pela técnica de XRD.

### IV.5.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura IV.31 apresenta as curvas de DTA dos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (MOD 300 °C/4h).

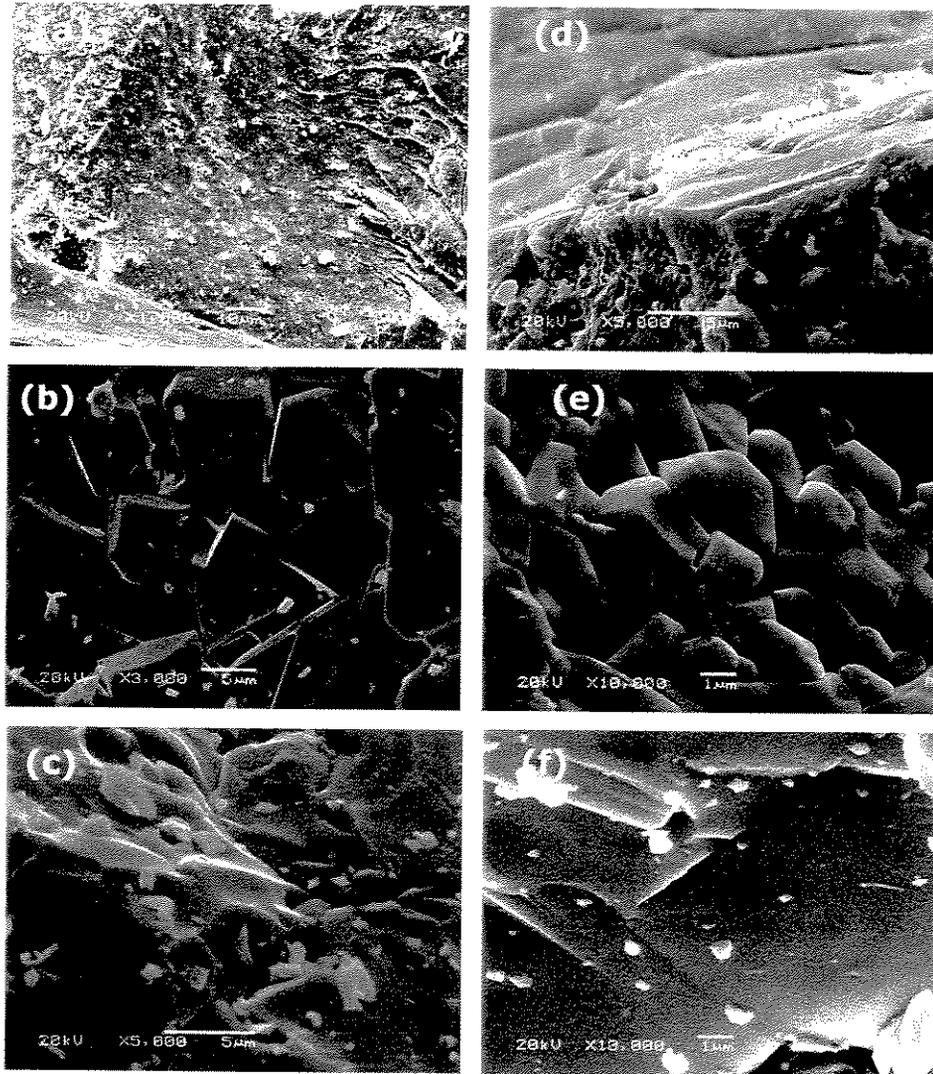


**Figura IV.31:** Curvas de DTA dos pós de (a)  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e (b)  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (tratados a 300 °C/4h).

Verifica-se o início de cristalização em torno de 350 °C, sendo que em ~550 °C observa-se um pico exotérmico que deve ser referente a formação da estrutura do tipo pirocloro, tendo em vista os difratogramas de raios X que apresentam os picos de maior intensidade desta estrutura para os sólidos tratados em temperaturas a partir de 600 °C (Figura IV.22 e IV.23). Em 800 °C, para os sólidos de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , observa-se um evento em 850 °C que pode ser relacionado a transição de fase nesta estrutura, possivelmente pirocloro para pirocloro com defeitos ou fluorita com defeitos.

#### IV.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura IV.32 apresenta as micrografias representativas das amostras de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  obtidas pela técnica MOD e por reação sólido-sólido. Da mesma forma que fora observado para o  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , os sólidos obtidos pelas duas técnicas apresentam morfologias distintas: porosos na MOD a 600 °C, em 'blocos' na MOD a 1000 °C e com característica de material sinterizado na reação sólido-sólido.

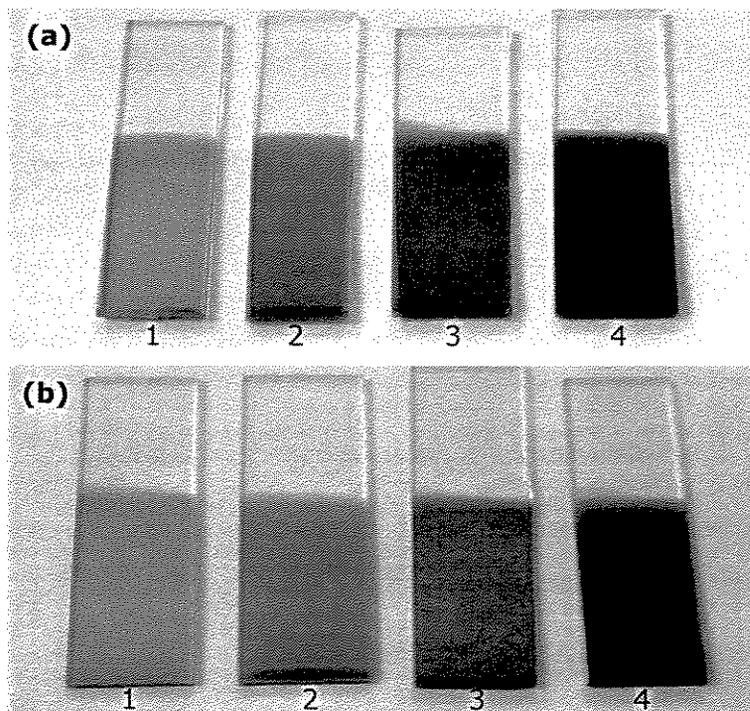


**Figura IV.32:** Micrografias representativas para as amostras: (a), (b) e (c) relativas aos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , obtidos *via* MOD a 600 °C, MOD a 1000 °C e reação sólido-sólido, respectivamente; (d), (e) e (f) relativas aos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , obtidos *via* MOD a 600 °C, MOD a 1000 °C e reação sólido-sólido, respectivamente.

Comparando-se amostras de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , observa-se que as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  possuem poros (MOD a 600 °C) e 'blocos' (MOD a 1000 °C) menores. Desta forma, as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  apresentam tamanhos de partículas menores devido a uma menor sinterização.

#### IV.6 Preparação e Caracterização dos Filmes Finos de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ e de $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$

Sugere-se, o acompanhamento dos resultados obtidos para os filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  através da Tabela III.4 de planejamento dos experimentos. A Figura IV.33 apresenta fotos ilustrativas dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ . Verifica-se que os mesmos apresentaram coloração marrom, a qual aumenta de intensidade na ordem do ensaio 1 → ensaio 4.



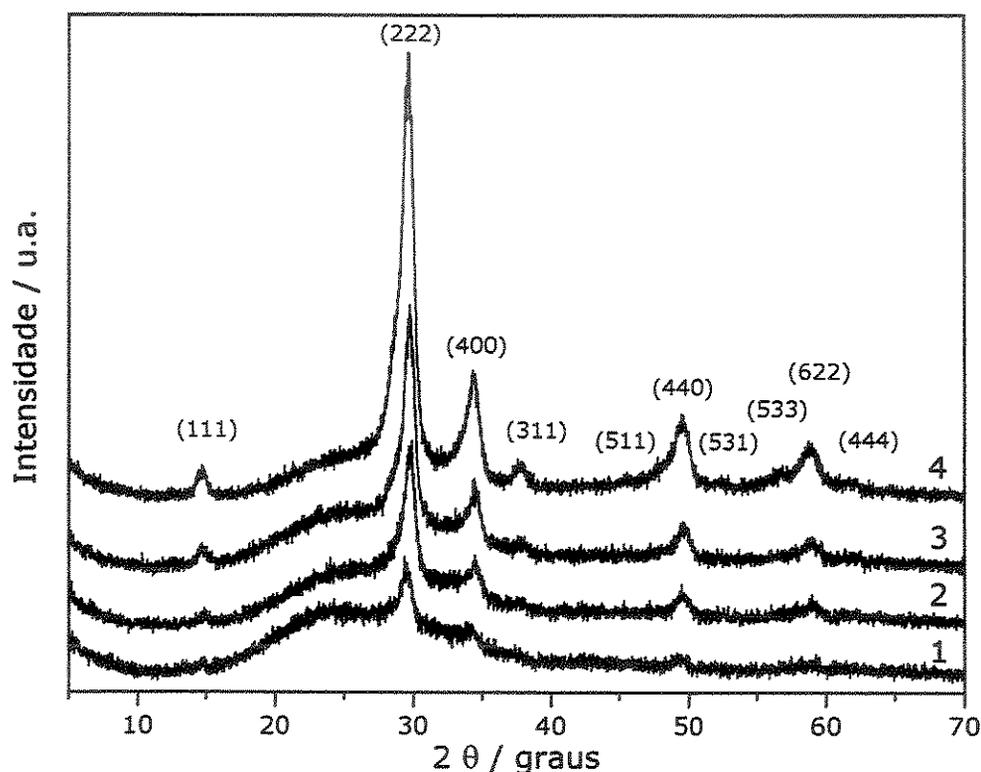
|                          |   |   |   |   |
|--------------------------|---|---|---|---|
| Velocidade de puxamento: | - | + | - | + |
| Número de deposições:    | - | - | + | + |

**Figura IV.33:** Fotos ilustrativas dos filmes dos ensaios de 1-4 de (a)  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e (b)  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

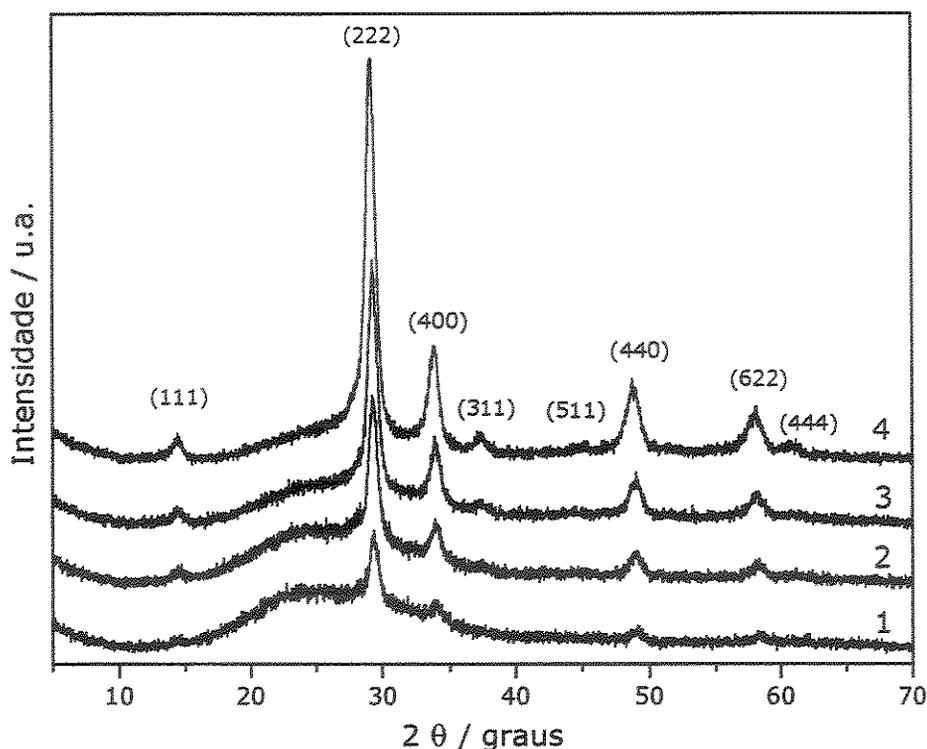
Os testes de adesão com lenço de papel, fita adesiva e ponta de latão mostraram que estes filmes apresentam forte adesão ao substrato, sendo, similares aos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ , ou seja, sendo riscados apenas parcialmente com a ponta de latão.

#### IV.6.1 Difratometria de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X (Figuras IV.34 e IV.35) evidenciaram a formação da estrutura cristalina do tipo pirocloro nos filmes a 600 °C.



**Figura IV.34:** Difratomogramas de Raios X dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  sobre substrato de vidro (ensaios 1-4).



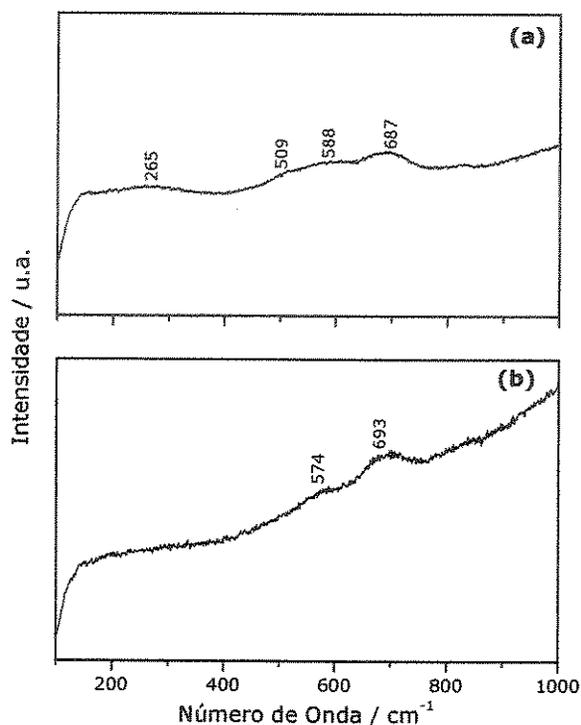
**Figura IV.35:** Difratogramas de Raios X dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  sobre substrato de vidro (ensaios 1-4).

De maneira semelhante ao observado para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , o aumento de intensidade dos picos de difração na ordem ensaio1→ensaio 4 não pode ser inferida a uma maior cristalinidade dos filmes, contudo é provável que se deva a um aumento na espessura dos filmes nesta mesma ordem, o que minimiza o efeito da interferência do halo vítreo do substrato.

#### IV.6.2 Espectroscopia Raman

Pela técnica de espectroscopia Raman, somente foi possível obter sinal do composto  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  ( $M=\text{Al}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mn}$  ou  $\text{Fe}$ ) para os ensaios 4 dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , sendo que os demais espectros dos compostos  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  mostraram apenas sinal do substrato. Os espectros obtidos são ilustrados na Figura IV.36. As atribuições tentativas são descritas na Tabela IV.14.

As bandas observadas em  $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$  nestes filmes sugerem que o tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  para estes compostos implicam em estruturas similares as dos sólidos obtidos por MOD a partir de  $800^\circ\text{C}$  (Figuras IV.28 e IV.29). A banda larga de 200 a  $400 \text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada a vacâncias de oxigênio e/ou desordem substitucional em sítios B <sup>(108)</sup>. Tais compostos, possivelmente, podem ser mais bem representados pela estrutura pirocloro com defeitos  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}$  ou do tipo fluorita com defeitos,  $\text{AO}_2$ . Neste caso,  $\text{A} = \text{Bi}, \text{Nb}, \text{Mn}, \text{Fe}$ .



**Figura IV.36:** Espectros Raman dos filmes finos de (a)  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e (b)  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (ensaio 4).

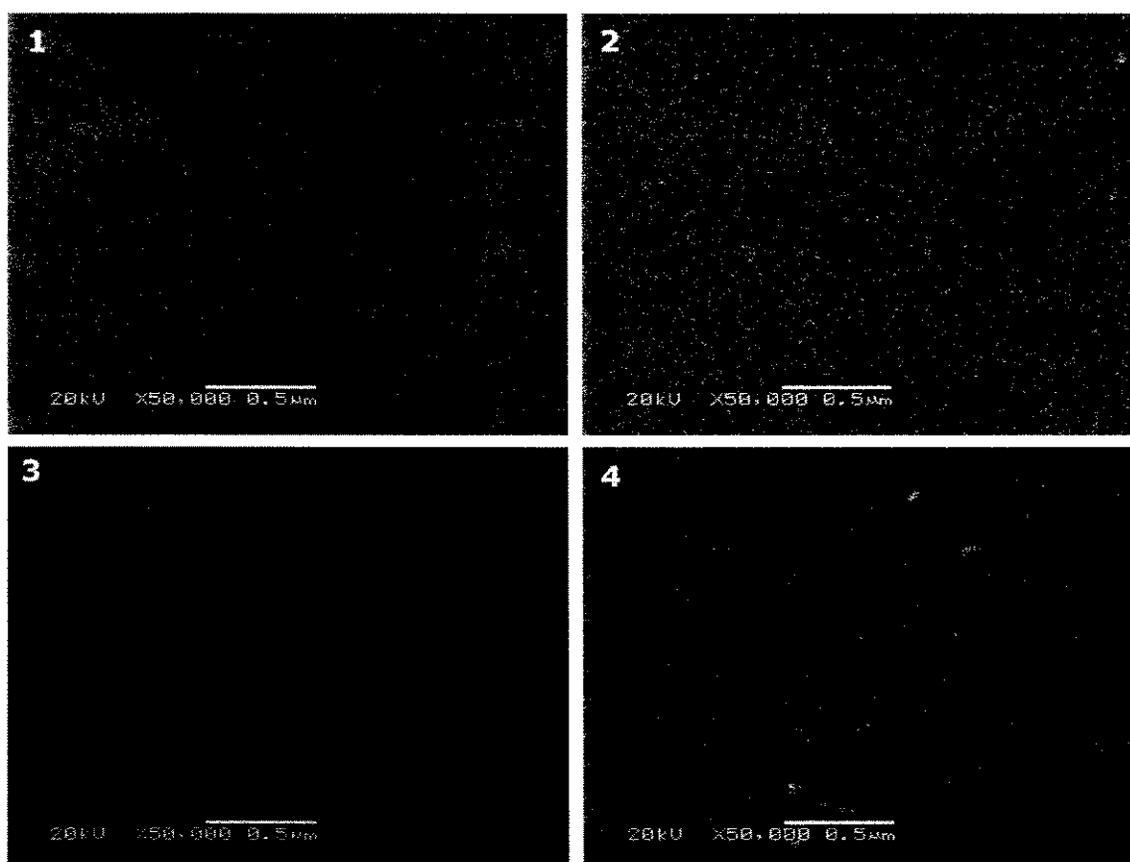
**Tabela IV.14:** Atribuições tentativas para as bandas observadas nos espectros Raman dos filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (ensaio 4).

| Número de onda / $\text{cm}^{-1}$ |   | Atribuição Tentativa <sup>(105-106)</sup> |
|-----------------------------------|---|---|
| $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$       | $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ |   |
| 265                               | -   | -   |
| 509                               | -   | Modo $\text{F}_{2g}$ (fluorita)           |
| 588                               | 574   | $\delta(\text{O-A-O}) + \nu(\text{A-O})$  |
| 687                               | 693   | $\nu(\text{A-O})$ e $\nu(\text{AO})_6$    |

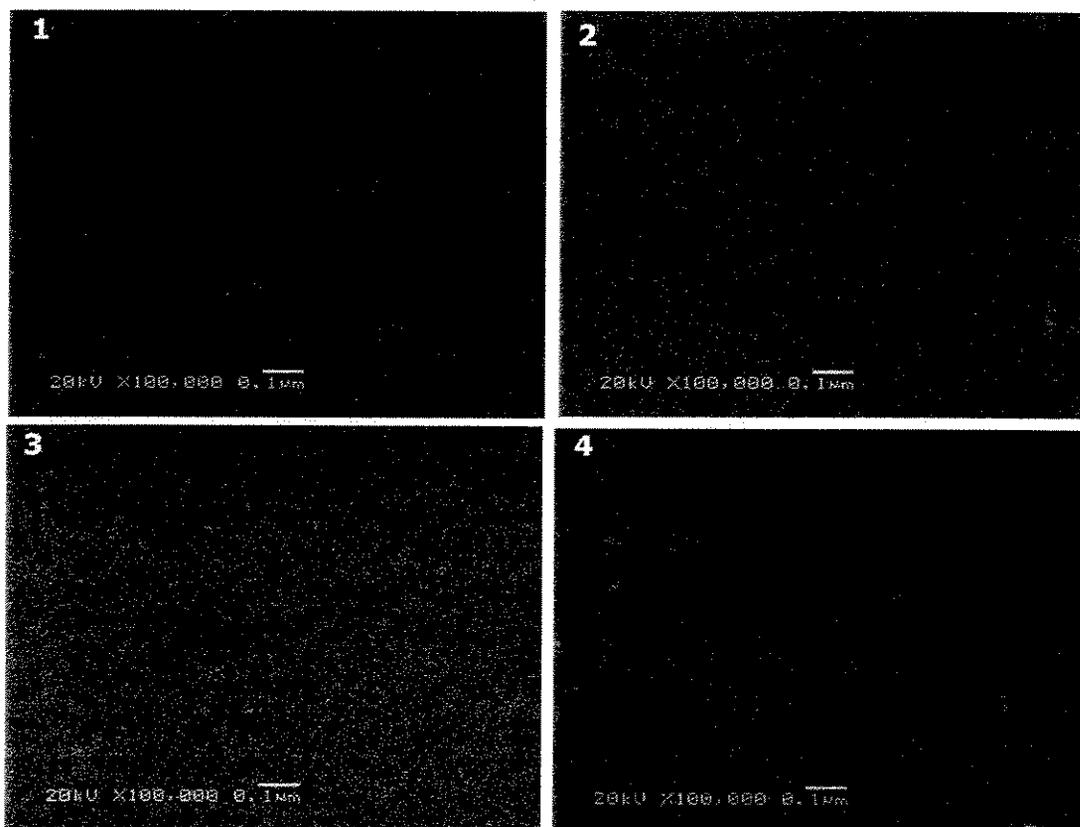
A menor temperatura de obtenção desta fase com defeitos nos filmes em relação aos sólidos pode ser devida à redução do material do *bulk* para duas dimensões. Além disso, pode ocorrer a orientação do material depositado sobre a superfície do substrato, facilitando a cristalização.

### IV.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  (Figura IV.37) e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (Figura IV.38) também sugerem filmes densos, com agregados com dimensões nanométricas, independentemente da variável de preparação nos níveis empregados. Com exceção dos ensaios 2 e 4 (maiores velocidades de puxamento) para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , cujo maior contraste das imagens entre os grãos pode ser devido a uma maior rugosidade nestes filmes.



**Figura IV.37:** Micrografias eletrônicas de varredura representativas dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , ensaios 1–4.



**Figura IV.38:** Micrografias eletrônicas de varredura representativas dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , ensaios 1–4.

Da mesma forma que fora observado para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , a excelente uniformidade dos filmes obtidos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  pode ser devida à temperatura de pirólise acima da temperatura de decomposição dos filmes. Caso a temperatura aumentasse gradativamente para a evaporação do solvente poderia haver a diminuição da viscosidade dos precursores, formando um ângulo de contato com o substrato, que poderia se quebrar em gotas discretas <sup>(115)</sup>.

#### **IV.6.4 Caracterização Óptica e Medidas de Espessura**

Os espectros de absorção no UV-Vis-NIR dos filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (Figuras IV.39 e IV.40, respectivamente), similarmente aos filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , apresentam franjas de interferência que são

características de filmes com espessura uniforme, baixo espalhamento da luz e baixa rugosidade (116, 117).

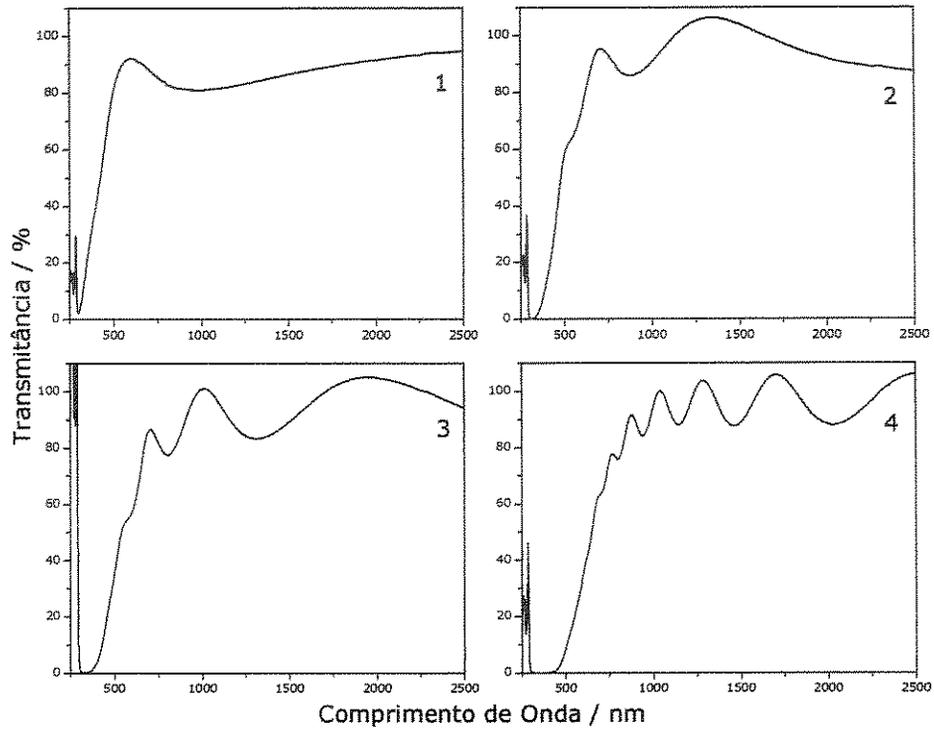


Figura IV.39: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , ensaios 1-4.

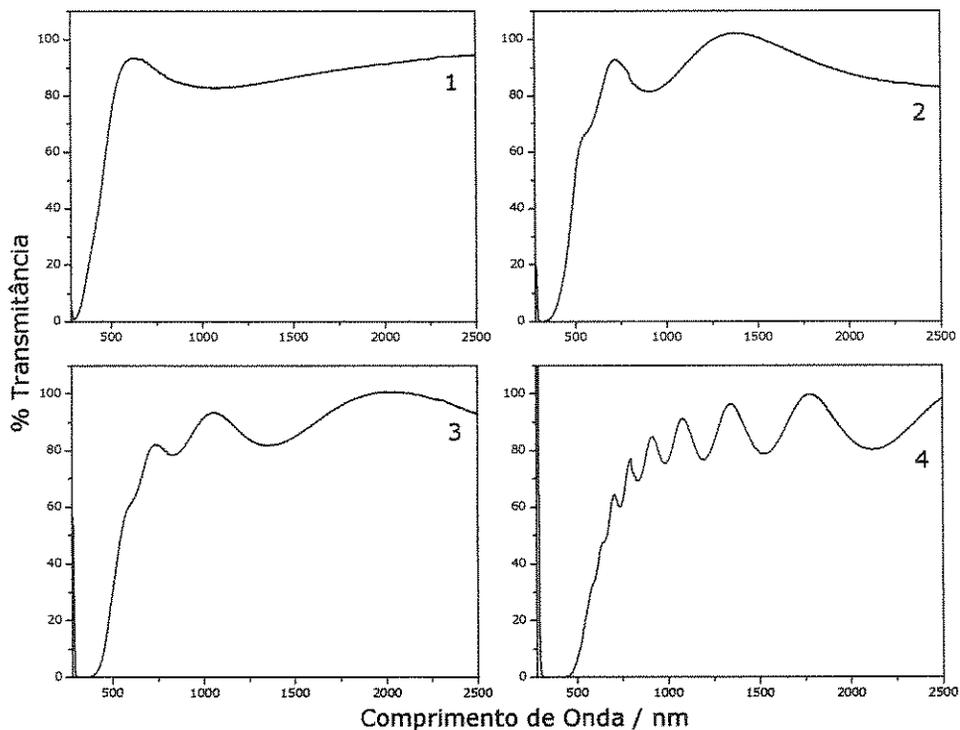


Figura IV. 40: Espectros de UV-Vis-NIR dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , ensaios 1-4.

As espessuras dos filmes foram calculadas a partir dos espectros de absorção medidos em modo transmitância, empregando-se as Equações VI.3 – IV.6 (pág. 65 e 66). A Tabela IV.15 apresenta os valores de espessuras calculados por este método e por medidas de perfilometria, onde os valores obtidos por perfilometria representam a média de 6 medidas  $\pm$  o desvio padrão. Como havia sido observado para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , os resultados obtidos pelas duas técnicas apresentam boa concordância.

**Tabela IV.15:** Valores de espessura calculados para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

| Ensaio | Espessuras dos filmes (nm)  |                           |   |                           |
|--------|-----------------------------|---------------------------|---|---------------------------|
|        | $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ |                           | $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ |                           |
|        | Medidas Ópticas             | Medidas por perfilometria | Medidas Ópticas   | Medidas por perfilometria |
| 1      | -                           | 108 $\pm$ 10              | -   | 124 $\pm$ 11              |
| 2      | 348 $\pm$ 9                 | 295 $\pm$ 23              | 326 $\pm$ 2   | 308 $\pm$ 25              |
| 3      | 440 $\pm$ 18                | 442 $\pm$ 32              | 473 $\pm$ 18  | 498 $\pm$ 12              |
| 4      | 1188 $\pm$ 73               | 1638 $\pm$ 104            | 1160 $\pm$ 60   | 1191 $\pm$ 49             |

Os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (Tabelas IV.16 e IV.17, respectivamente) apresentam como variáveis significativas, com relação à espessura, a velocidade de puxamento e o número de deposições, sendo, nestes casos, o número de deposições mais significativo do que a velocidade de puxamento.

**Tabela IV.16:** Efeitos calculados para as variáveis empregadas no planejamento fatorial  $2^2$  na obtenção dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  (espessura).

|                             |                             |    |     |
|-----------------------------|-----------------------------|----|-----|
| Média                       | 620,5                       |    |     |
| Efeitos principais:         | Interações de dois fatores: |    |     |
| 1 (velocidade de puxamento) | 692                         | 12 | 505 |
| 2 (número de deposições)    | 838                         |    |     |

**Tabela IV.17:** Efeitos calculados para as variáveis empregadas no planejamento fatorial  $2^2$  na obtenção dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  (espessura).

|                             |       |                             |       |
|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| Média                       | 530,2 |                             |       |
| Efeitos principais:         |       | Interações de dois fatores: |       |
| 1 (velocidade de puxamento) | 438,5 | 12                          | 254,5 |
| 2 (número de deposições)    | 628,5 |                             |       |

Desse modo, as espessuras dos filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  aumentam em função do aumento da velocidade de puxamento e do número de deposições.

As energias de banda proibida (*band gap*) foram calculadas através da razão das transmitâncias ( $T_1/T_2$ ) de filmes com espessuras diferentes, de acordo com as Equações IV.7 e IV.8. (pág. 68). A Tabela IV.18 apresenta os resultados obtidos do cálculo do *gap* óptico para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

**Tabela IV.18:** Valores de *Gap* Óptico para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

| Gap Óptico / eV (Ensaio)    |   |
|-----------------------------|---|
| $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ | $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ |
| 3,3 (1-2)                   | 3,17 (1-2)  |
| 2,6 (3-4)                   | 2,30 (3-4)  |

Para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , tal como para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  obtidos nesta Dissertação, verifica-se um *blue shift* para filmes com menores espessuras, o que fora sugerido devido a variações na estequiometria (efeito de dopagem) e/ou efeito de confinamento quântico.

A Tabela IV.19 apresenta os valores de tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

**Tabela IV.19:** Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para dois planos de reflexão em cada um dos filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

| Ensaio | Tamanho de cristalitos dos filmes finos (nm) |   |
|--------|--|---|
|        | $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$                  | $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ |
| 1      | $18,2 \pm 0,7$                               | $18,1 \pm 0,9$  |
| 2      | $17,2 \pm 0,8$                               | $20,0 \pm 4,2$  |
| 3      | $17,1 \pm 1,5$                               | $19,3 \pm 3,9$  |
| 4      | $15,5 \pm 0,8$                               | $17,7 \pm 3,8$  |

Da mesma maneira que observado para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , todos os filmes foram obtidos com tamanhos de cristalitos da ordem de poucos nanômetros, podendo, portanto, ocorrer o efeito de confinamento quântico de tamanho. No entanto, os tamanhos de cristalitos não variam consideravelmente com o ensaio realizado o que não permite a interpretação de *blue shift* apenas em termos do tamanho dos cristalitos.

#### IV.6.5 Medidas de Rugosidade

A Tabela IV.20 apresenta os valores de rugosidades obtidas através de rugosímetro Alpha Step.

**Tabela IV.20:** Medidas de rugosidade para os filmes finos  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ .

| Ensaio | Rugosidade /nm (média de 10 medidas) |   |
|--------|--------------------------------------|---|
|        | $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$          | $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ |
| 1      | $3,5 \pm 0,8$                        | $3,0 \pm 2,0$   |
| 2      | $7,0 \pm 0,9$                        | $15,3 \pm 0,7$  |
| 3      | $2,7 \pm 0,7$                        | $3,5 \pm 0,7$   |
| 4      | $7,9 \pm 2,7$                        | $38,4 \pm 9,8$  |
| 1q     |                                      | $1,9 \pm 0,6$   |

\*onde q representa que as amostras foram depositadas sobre substrato de quartzo

Os efeitos calculados para as variáveis nos níveis estudados em relação às rugosidades mostraram que a velocidade de puxamento é uma variável

significativa para os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ , sendo que são observados filmes mais rugosos no nível (+) desta variável (maior velocidade de puxamento). Todavia, não foi observado nenhum trabalho na literatura que mostrasse a variação de espessura em função desta variável.

#### IV.6.6 Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas são apresentadas na Tabela IV.21.

**Tabela IV.21:** Medidas de condutividade elétrica dos filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  pelo método de quatro pontas.

| Condutividade dos Filmes / $\text{S cm}^{-1}$ |                             |   |
|---|-----------------------------|---|
| Ensaio  | $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ | $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$ |
| 1   | 7,20E-06                    | 6,30E-07  |
| 2   | 2,80E-05                    | 1,60E-06  |
| 3   | 5,50E-05                    | 2,30E-06  |
| 4   | 3,30E-05                    | 2,30E-06  |
| 1q  |                             | 8,9 E-07  |
| <b>Média</b>                                  | 3,08E-05                    | 1,71E-06  |
| <b>Desvio Padrão</b>                          | 1,96E-05                    | 7,91E-07  |

Dentre os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  estudados nesta Dissertação, os filmes do  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  foram os únicos que apresentaram condutividade elétrica dentro da faixa considerada para semicondutores (até  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ). Tal propriedade pode ser explicada em termos de valência mista do Mn na estrutura, provavelmente  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  (11, 64). As condutividades não foram influenciadas pelo tipo de substrato empregado, visto que apresentaram valores na mesma ordem de grandeza para os filmes depositados sobre substratos de quartzo ou de vidro.

Os filmes obtidos podem apresentar condutividade mista (iônica/eletrônica), tendo em vista a possível existência de vacâncias de oxigênio sugerida através da técnica de espectroscopia Raman. Condução de elétrons e buracos em um cristal iônico é muito mais complicada do que em

semicondutores. Em um semicondutor na aplicação de um campo externo, a resposta de elétrons é descrita em termos de massa efetiva dos elétrons, os quais estão relacionados com a estrutura eletrônica de bandas. Entretanto, supondo-se que um elétron livre é criado em um cristal iônico, os átomos da vizinhança são ionizados, a carga do elétron tende a polarizar imediatamente esses átomos para causar uma substituição relativa de íons positivos e negativos. O elétron tende a carregar esta região polarizada com ele quando se move. Uma vez que a polarização consiste em deslocamento de íons, a movimentação forçada de um elétron através de um cristal causa alguns rearranjos nas posições dos íons e a massa efetiva do elétron é deste modo aumentada. A condução de elétrons em um cristal iônico é freqüentemente chamada de *polaron* <sup>(66)</sup>.

Óxidos com condutividade mista apresentam grande potencialidade para aplicações em células a combustível. O emprego de tais óxidos em SOFC (*solid oxide fuel cells*) de metano, por exemplo, pode implicar em aumento da zona de atividade eletroquímica através da condutividade mista de oxigênio e elétrons <sup>(132)</sup>.

## V CONCLUSÕES

Como principais conclusões em relação aos sólidos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , destacam-se:

- Foram obtidos os pós de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  *via* MOD, apresentando vantagens em relação à reação sólido-sólido, tais como: uma redução acentuada na temperatura e tempo de obtenção.
- A morfologia dos pós obtidos *via* MOD variou com a temperatura de tratamento térmico.
- A pirólise das solução precursoras de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  resultou em uma mistura de fases, contendo  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  como fase majoritária e  $\text{In}_2\text{O}_3$  como impureza.
- A microanálise por EDS dos pós de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , oriundos da reação sólido-sólido e da MOD tratados acima de 800 °C, mostraram uma segregação de fase, onde a segunda fase pôde ser claramente identificada como sendo óxido de alumínio.
- Dados de espectroscopia Raman sugeriram a presença de estruturas do tipo pirocloro com defeitos ou fluorita com defeitos para os pós tratados em temperaturas acima de 700 °C.

Os filmes finos de fórmula geral  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  do tipo pirocloro apresentaram as seguintes características:

- Elevada transmitância na faixa de 300-2000 nm, apresentando baixa rugosidade e espessura uniforme.

- O *gap* óptico dos filmes  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  apresentou uma dependência clara com as características de seu processamento.
- As medidas de condutividade elétrica permitiram classificar como semicondutores os filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ .
- Os filmes de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$  apresentaram comportamento anômalo durante as medidas de condutividade elétrica sugerindo um possível comportamento ferroelétrico.

Como conclusões gerais: i) pela primeira vez foram obtidos os óxidos mistos ternários e quaternário, contendo Bi-In-Nb, Bi-Al-Nb, Bi-Mn-Nb e Bi-Mn-Fe-Nb tanto na forma de pós quanto de filmes finos pela técnica MOD, sendo que não havia referência a filmes finos destes compostos e dos pós de Bi-Mn-Fe-Nb; ii) tal trabalho pôde validar, mais uma vez, o emprego da MOD na preparação de filmes finos multicomponentes, além de suscitar o interesse em diversas propriedades de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ , tais como: ópticas, elétricas e magnéticas.

## VI TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados nesta Dissertação ensejam como possibilidades para Trabalhos Futuros:

- I. A investigação da composição química dos filmes através da técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS).
- II. Medidas de condutividade iônica pelo método de impedância complexa dos filmes.
- III. Medidas das propriedades ferroelétricas de filmes finos de  $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ .
- IV. Medidas de susceptibilidade magnética com variação de temperatura de filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  por SQUID.
- V. A avaliação da degradação de fenóis e/ou corantes reativos a partir da atividade fotocatalítica de filmes de  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{NbO}_7$  e  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

## VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Heavens, O. S. *Thin film physics*. Methuen & Co LTD, 1970, p. 2-3.
- (2) Alves, O. L.; Ronconi, C. Galembeck, A. *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 69.
- (3) Galembeck A. *Aplicação da técnica de decomposição de precursores metalorgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de óxidos e heteroestruturas planares óxido/Polímero condutor*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 1998.
- (4) Galembeck, A.; Alves, O. L. *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1238.
- (5) Galembeck, A.; Alves, O. L. *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 151.
- (6) Galembeck, A.; Alves, O. L. *Thin Solid Films*, **2000**, *365*, 90.
- (7) Ronconi, C. M. *Obtenção de filmes finos de óxidos semicondutores ternários de banda larga pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 2002.
- (8) Ronconi, C. M.; Alves, O. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Techol.*, **2002**, *374*, 275.
- (9) Ronconi, C. M.; Alves, O. L. *Thin Solid Films*, **2003**, *441*, 121.
- (10) Zou, Z., Ye, J., Arakawa, H. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2003**, *28*, 663.
- (11) Ismunandar, B., Reneddy, J., Hunter, A. B., *J. Alloys Compd.*, **2000**, *302*, 94.
- (12) Pulker, H. K. *Coatings on Glass*. Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1984, p. 77-89, 92, 109-115.
- (13) Vossen. L. J., Kern, W. *Thin film process*. Academic Press, New York, 1978, p. 12-14, 258-260.

- (14) Minassian-Sagara, L.T. *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 667.
- (15) Parsons, R., Sputter, *Deposition process*, em Vossen, V. L., Kern, W. *Thin film process*. Academic Press, New York, 1991, p. 177.
- (16) Choy, L. K. *Prog. Mat. Sci.*, **2003**, 48, 57.
- (17) Spencer, J. T. Chemical Vapor Deposition of Metal-Containing Thin-Film Materials from Organometallic Compounds, em Karlin, K. D. *Prog. Inorg. Chem.*, John Willey & Sons, Inc, New York, 1994, 41, p. 145.
- (18) Klein, L. C. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Noyes Publishing, New Jersey, 1998
- (19) Kuo, C. Y. *Solid State Technol.*, **1974**, 14, p. 49.
- (20) Vest, R. W. *Ferroelectrics*, **1990**, 102, 53.
- (21) Vest, G. M.; Singaram, S. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1986**, 60, 35.
- (22) Zhang, Z. G.; Wang, Y. N.; Zhu, J. S.; Yan, F.; Lu, X. M.; Shen, H. M. Liu, J. S. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 3674.
- (23) Hu, G. D.; Wilson, I. H.; Xu, J. B.; Cheung, W. Y.; Wong, S. P.; Wong, H. K. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 1221.
- (24) Zhang, Z. G.; Liu, J. S.; Wang, Y. N.; Zhu, J. S.; Yan, F.; Chen, X. B.; Shen, H. M. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 788.
- (25) Song, Z.T., Chan, J. L. W., Chay, C. L., et al. *Microelectron. Eng.*, **2003**, 66, 883.
- (26) Zhu, A. Miao, J. M., Noda, M., et al. *Sens. Actuators, A*, **2004**, 110, 371.
- (27) Du, X. F., Chen, I. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81, 3260.
- (28) Wang, X. G., Zhu, J. Zhang, H.Z., et al. *Integrated Ferroelectrics*, **2001**, 40, 1569.
- (29) Krupadinhi, S. B.; Peng, C. J. *Thin Solid Films*, **1997**, 305, 144.
- (30) Shaikh, A. S.; Vest, R. W. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 689.
- (31) Shaikh, A. S.; Vest, G. M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69, 682.
- (32) Meng, X. J.; Cheng, J. G.; Sun, J. L.; Ye, H. J.; Gua, S. L.; Chu, J. H. *J. Cryst. Growth*, **2000**, 220, 100.
- (33) Zhu, W.; Vest, R. W.; Tse, M. S. *Ferroelectrics*, **1994**, 157, 393.
- (34) Hung, L. S.; Lee, S. T.; Brunstein, G. H.; Aostinelli, J. A. *J. Appl. Phys.*, **1989**, 66, 463.

- (35) Ogata, N; Nagata, M.; Ishihara, K.; Urashima, H.; Okutoh, A; Yamazaki, S.; Mitaraci, S.; Keudo, J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, 37, 3481.
- (36) Hanrahan, J. R.; Sánchez, E.; Santiago, J. J.; Berry, D. H.; Jiang, Q. *Thin Solid Films*, **1991**, 202, 235.
- (37) Lee, J. H.; Kim, K. B.; Jang, G. E. *Ferroelectrics*, **2002**, 271, 171.
- (38) Kim, K. T. Kim, C. I. *J. Korean Phys. Soc.*, **2004**, 44, 30.
- (39) Sawada, Y.; Omika, K.; Ito, Y.; Muta, F.; Momota, M. *J. Thermal Anal.*, **1993**, 40, 1145.
- (40) Furusaki, T.; Kodaira, K.; Yamamoto, M.; Shimada, S.; Matsushita, T. *Mat. Res. Bull.*, **1986**, 21, 803.
- (41) Maruyama, T.; Kitamura, K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1989**, 28, L312.
- (42) Golden, S. J.; Bloomer, T. E.; Lange, F. F.; Segadaes, A. M.; Vaidya, K. J.; Cheetham, A. K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, 74, 123.
- (43) Klee, M.; Marbach, G.; Stotz, S.; de Vries, J. W. C. *J. Less Common Metals*, **1989**, 151, 393.
- (44) Chen, C. H., Zhu, W.G., Yu, T., et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2003**, 167, 245.
- (45) Zhang, Y., Wang, H., Shang, S. X., Xu, X. H., Yang, X. N., Liu, W. M. *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 1056.
- (46) Fukuda, H., Maed, S., Salam, K. M. A., et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, 6912.
- (47) Lin, Y. Y. Huang, W. N.; Tang, T. A.; Jiang, G. B. *Ferroelectrics*, **2001**, 260, 347.
- (48) Salam, K. M. A.; Konoshi, H.; Mizuno, M.; Fukuda, H.; Nomura, S. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, 190, 88.
- (49) Kalkur, T. S.; Yi, W. C.; Philofsky, E.; Kammerdiner, L.; Rywak, T. *Integrated Ferroelectrics*, **2001**, 38, 933.
- (50) Wu, R. C. R.; Vest, R. W. *Ceram. Trans.*, **1990**, 11, 319.
- (51) Medeiros, M. E. *Estudo de materiais à base de Bismuto (III): Sistema  $Bi_2O_3$ - $V_2O_5$  modificado pela incorporação de metais alcalinos terrosos*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 1995.

- (52) Liu, Y., Xu., C. N., Matsui, H., et al. *J. Luminescence*, **2000**, 87-89,1297.
- (53) Chung, W. Y. *J. Kor. Phys. Soci.*, **2002**, 41, L181.
- (54) Tejedor, P.; Fernandez, A. B.; Jimenez, R.; Alemany, L.; Mendiola, J. *Microelectronics Realiability*, **2000**, 40, 683.
- (55) Zhu, X. R.; Shen, H. L.; Zou, S. C.; Tsukamoto, K.; Yanagisawa, T.; Okutomi, M.; Higuchi, N. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, 161, 203.
- (56) Benan, A., Boulbay, P., Mercurio, J. P. *Solid State Sci.*, **2004**, 6, 547.
- (57) Lee, D. G., Lee, H. W., et al. *Ferroelectrics*, **2002**, 270, 1225.
- (58) Zhu, X. H.; Zhu, T.; Li, A. D.; Yu, T.; Liu, Z. G.; Ming, N. B. *Integrated Ferroelectrics*, **2000**, 31, 195.
- (59) Araki, T.; Takahashi, Y.; Yamagiwa, K.; Yuasa, T.; Ijima, Y.; Tajeda, K.; Kim, S. B.; Yamada, Y.; Hirabayashi, I. *IEEE T. Appl. Supercond.*, **2001**, 11, 2869.
- (60) Byun, J. D.; Ion, J.; Nahm, S.; Kim, J. C. *Mater. Res. Bull.*, **2000**, 35, 1755.
- (61) Lu, C. H.; Wen, C. Y. *J. Eur. Ceram. Soci.*, **2000**, 20, 739.
- (62) Kukurusnyaky, D. A.; Bulkley, S. A.; Omland, K. A.; Ohuruchi, F. C. Gregg, M. C. *Thin Solid Films*, **2001**, 385, 89.
- (63) Azevedo, A., Bharthulwar, S., Eppler, W. R., Kryder, M. H., *IEEE Transactions on Magnitics*, **1994**, 30, 4416.
- (64) West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*, Jonh Wiley & Sons Inc., New York, 1<sup>th</sup> ed., 1992, p. 293-295, 321, 351-353.
- (65) Cox, P.A., *The electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford, 1997, p. 91-94, 318.
- (66) Wert, C. A. *Physics of Solids*, Mcgraw-Hill Book Company, New York, 1970, p. 323-324.
- (67) Subramanian, M.A.; Aravamudam, G.; Subba Rao, G. V. *Prog. Sol. St. Chem.*, **1983**, 15, p. 55.
- (68) Vanderborre, M.T.; Husson, E. J. *Solid State Chem.*, **1983**, 50, 362.
- (69) Vanderborre, M.T.; Husson, E.; Fourquet, J. L. *Spectrochim. Acta*, **1982**, 38A, p. 997.

- (70) Schimakawa, Y., Kubo, Y., Manako, T. *Nature*, **1996**, 379, 53.
- (71) Li, B.; Zhang, J. J. *Am. Ceram. Soc.*, **1989**, 72, 2377.
- (72) Cook, W. R.; Jaffe, H.; *Phy. Rev.*, **1953**, 89, 1297.
- (73) Huiling D.; Xi, Y. *J. Phys. Chem. Solids.*, **2002**, 63, 2123.
- (74) Nino, J. C.; Reaney, I. M.; Lanagan, M. T.; Randall, C. A. *Mater. Lett.*, **2002**, 57, 414.
- (75) Golovshchikova, G. I.; Isupov, V. A.; Tutov, A. G.; Mynikova, I. E.; Nikitina, P. A.; Tulinova, O. I. *Soviet Physics-Solid State*, **1973**, 14, 2539.
- (76) Zou, Z.; Ye, J.; Abe, R.; Arakawa, H. *Catal. Lett.*, **2000**, 68, 235.
- (77) Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *Solid State Commun.*, **2000**, 116, 259.
- (78) Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 333, 57.
- (79) Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1765.
- (80) Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 168, 289.
- (81) Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *J. Cryst. Growth*, v. 229, p. 462-466, 2001
- (82) Zou, Z.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol.*, **2003**, 158, 145.
- (83) Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2000**, 19, 1909.
- (84) Zou, Z.; Ye, J.; Arakawa, H. *J. Mater. Res.*, **2000**, 15, 2073.
- (85) Mazali, I. O. *Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) obtidos pelo processo MOD nos poros de matrizes niobofosfatos e de sílica (Vycor)*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 2002.
- (86) Najaffi, S. I. *Introduction to glass Integrated Optics*, Artech House, Boston, 1992.
- (87) Giroto, E. M., Santos, I. A. *Quím. Nova*, **2002**, 25, 639.
- (88) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
- (89) Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1970.
- (90) Narang, S. N.; Patel, N. D.; Kartha, V. B. *J. Mol. Struct.*, **1994**, 327, 221.

- (91) Medernach J. W.; Snyder, R. L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1978**, 61, 494.
- (92) JCPDS Information Center for Diffraction Data, card number: 41-1449; 30-0873; 06-0416; 43-1484, 1997.
- (93) Perry, D. L.; Phillip, S. L. *Handbook of Inorganic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- (94) Pascaul, P. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson et cie editeurs, tomes: VI, XI, XVII et XII, Paris, 1958.
- (95) Moore, T. E., Ellis, M, Selwood, P. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, p. 856.
- (96) Gonzalés, C., Gutiérrez, J. I., et al. *J. Thermal Anal.*, **1996**, 47, 93.
- (97) Reisman, A.; Holtzberg, F. *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Structures and Physical Properties* In: Alper, A. M. High Temperature Oxides. Part II: Oxides of Rare Erths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum. New York, Academic Press. In: Refractory Materials A series of Monographs, 1970.
- (98) Zarbin, A. J. G. *Química do Estado Sólido: Síntese, Caracterização e Decomposição Térmica do Ácido Antimônico Cristalino e Derivados*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 1993.
- (99) Burmistrov, V. A.; Klenhchev, D.G, Konev, V.N.; Pletnev, R. N. *Zh. Neog. Khim.*, **1985**, 30, 1959.
- (100) Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Pul., Massachussts, 3<sup>th</sup> ed., 1967, p. 102.
- (101) Dujricic, B.; Pckering, S.; McCarry, D.; Glaude, P.; Tambuyser, P.; Schuster, K. *Ceramics Int.*, **1995**, 21, 195.
- (102) Vanderborre, M. T. Husson, E. J. *Solid State Chem.*, **1984**, 53, 253.
- (103) Vanderborre, M. T., Husson, E. J. *Solid State Chem.*, **1983**, 50, 362.
- (104) Vanderborre, M. T., Husson, E., Fourquet, J. L. *Spectrochimi. Acta*, **1982**, 38A, 997.
- (105) Vanderborre, N. T., Husson, E., Brusset, H. *Spectrochimi. Acta*, **1981**, 37A, 113.
- (106) Vanderborre, M. T., Husson, E., Chatry, J. P., Michel, D. *J. Raman Spectrosc.*, **1983**, 14, 63.

- (107) Poulsen, F. W.; Glerup, M.; Holtappels, P. *Solid State Ionics*, **2000**, 135, 595.
- (108) Mihailova, B., Stoyanov, S., Gaydarov, V., Gospodinov, M. Konstantinov, L. *Solid State Commun.*, **1997**, 103, 623.
- (109) Gupta, H. C., Brown, S. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**, 64, 2205.
- (110) Hong, W., Huiling, D., Xi, Y. *Mater. Sci. Eng.*, **2003**, B99, 20.
- (111) Hu, Y., Huang, C. L. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, 72, 60.
- (112) Brown, S., Gupta, H. C., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J. *Phys. Rev. B*, **2004**, B69, 054434.
- (113) Glerup, M.; Nielsen, O. F., Poulsen, F. W. *J. Solid State Chem.*, **2001**, 160, 25.
- (114) Begg, B. D., Hess, N. J., McCready, D. E., Thevuthasan, S., Weber, W. J. *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 289, 188.
- (115) Xu, J. J.; Shaikh, A. S.; Vest, R.W. *Thin Solid Films*, **1988**, 161, 273.
- (116) Swanepoel, R. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **1983**, 16, 1214.
- (117) Manificier, J. C., Gasiot, J., Fillard, J. P. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **1976**, 9, 1002.
- (118) Bruns, R.; Neto, B. B.; Scarminio, I. S. *Como Fazer Experimentos*, ed. Unicamp, 2ª edição, 2002.
- (119) Brinker, C. J.; Frye, G. C.; Hurd, A. J.; Ashley, C. S. *Thin Solid Films*, **1991**, 201, 97.
- (120) Nieto, E.; Fernandez, J. F.; Moure, C.; Duran, P.; *J. Mater. Sci.*, **1995**, 30, 6243.
- (121) Misho, R. H.; Murad, W. A.; Slamin, Z. A. *Sol. Energy Mater. Sol Cells*, **1991**, 21, 347.
- (122) Hu, S. H., Hu. Z. G., Wang, G. S., Meng, X. J., Chu, J. A., Dai, N. *Mat. Res. Bull.*, **2004**, 39, 1223.
- (123) Krishma, M. G., Bhattacharya, A. K. *Mater. Sci. Eng.*, **2001**, B86, p. 41.
- (124) Oliveira, M. M. *Obtenção de Nanocompósitos de óxidos Semicondutores Inseridos em Vidro Poroso Vycor via Decomposição de Precursores Metalorgânicos*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 2000.

- (125) Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc. A*, **1954**, 382, 775.
- (126) Burstein, E. *Phys. Rev.*, **1954**, 93, 632.
- (127) Ong, C. H.; Gong, H. *Thin Solid Films*, **2003**, 445, 299.
- (128) Pejova, B.; Grozdanov, I. *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 666.
- (129) Brus, L. E. *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4403.
- (130) Huang, C. H., Chou, H. Y., Lian, C. W., Tseng, T. Y. *Mat. Chem. Phys.*, **2004**, 83, 348.
- (131) Berry, Robert; Hall, P. M., Harris, M. T. *Thin Film Technology*, ed. Litton Educational Publishing, Inc, 1969, p. 3.
- (132) Holtappels, P., Poulsen, F. W., Mogensen, M. *Solid State Ionics*, **2000**, 135, 675.