

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

CARLOS YAGO PEREIRA BATISTA

**INFLUÊNCIA DO  $\text{Cu}^{3+}$  NA ESTRUTURA DE  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  NA FORMA DE  
FILMES FINOS PRODUZIDOS PELO METODO SOL – GEL.**

MANAUS – AM

2019

CARLOS YAGO PEREIRA BATISTA

**INFLUÊNCIA DO  $\text{Cu}^{3+}$  NA ESTRUTURA DE  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  NA FORMA DE  
FILMES FINOS PRODUZIDOS PELO METODO SOL – GEL.**

Trabalho de conclusão de curso para aprovação  
no curso de engenharia de materiais, da  
Universidade Federal do Amazonas, na área de  
processamento de materiais cerâmicos.

ORIENTADOR: YURIMILER LEYET RUIZ

CO-ORIENTADOR: YONNY ROMAGUERA BARCELAY

MANAUS – AM

2019

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B333i Batista, Carlos Yago Pereira  
Influência do Cu(3+) na estrutura de Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> - BaTiO<sub>3</sub> na forma de filmes finos produzidos pelo método sol-gel / Carlos Yago Pereira Batista. 2019  
51 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz  
Coorientador: Yonny Romaguera Barcelay  
TCC de Graduação (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Sol-Gel. 2. Filmes Finos. 3. Spin-Coating. 4. bnt-bt. I. Ruiz, Yurimiler Leyet II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Ao meu pai, minha mãe, e  
meus amigos pelo incentivo  
para a realização deste  
trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela força e luz que fez eu chegar até aqui, pela sua infinita bondade e por todas os caminhos percorridos, seja com facilidade ou dificuldade. Toda honra e glória a ele.

Ao meu pai e minha mãe, que sempre estiveram ao meu lado, apoiando-me nas minhas escolhas. Agradeço pelo incentivo e pela força na minha vida acadêmica.

Aos meus amigos Paulo Vinícius, Camila Silva e Yara Pinheiro, que sempre estiveram ao meu lado incentivando durante essa jornada acadêmica e deste trabalho, mesmo não sabendo do assunto.

Aos amigos Carlos Wilker, David Coelho, Giovanni Costa e Denys Souza, que estiveram presentes nos primeiros semestres do curso e ajudaram nos primeiros anos na cidade de Manaus.

Aos meus amigos Kevin Patrick e Camila Melo, pela paciência, dedicação e confiança dedicados até aqui, companheiros inenarráveis que estiveram ao meu lado em todos os momentos singulares da graduação e que fizeram da mesma um lugar de alegria.

Ao professor Yurimiler Leyet, um verdadeiro pai na pesquisa e ao professor Yonny Romaguera, que esteve, juntamente com o professor Yurimiler, me orientando com a maior dedicação possível para eu chegar até aqui. Agradeço pelo tempo dedicado a ajudar este pobre estudante.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Juliana Pereira, Bruna, Rodrigo Muniz, Elton, Augusto e Eliezer Costa, pelo incentivo e pelo conhecimento transmitido ao longo deste trabalho, deixando as manhãs mais leves e as tardes mais alegres.

## RESUMO

A preocupação com o meio ambiente tem aumentado gradativamente nos últimos anos. Com isso alguns materiais considerados agressivos ao meio ambiente têm perdido espaço, levando a indústria a buscar novos materiais. Os compostos à base de chumbo são utilizados normalmente como materiais piezoelétricos. Estes são aplicados em várias áreas tecnológicas, como na eletrônica, onde funcionam como elemento ativo em sensores, transdutores e geradores. O composto titanato de sódio bismuto  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (BNT-BT), é considerado um dos materiais mais favoráveis a substituição. Esta afirmação tem como base sua ferroeletricidade, piezeletricidade e temperatura Curie relativamente alta. Este trabalho tem como objetivo verificar a influência do elemento químico cobre  $\text{Cu}^{3+}$  no composto de BNT-BT na forma de filme fino, depositados pelo método de sol-gel sobre substrato de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si para possíveis aplicações de uso industrial, como nanogeradores e dispositivos de armazenamento de energia. As soluções precursoras de BNT-BT-Cu foram preparadas pelo método sol-gel, obtendo uma boa homogeneidade e viscosidade, em temperatura ambiente. O método de deposição das soluções precursoras foi o spin coating, devido a seu baixo custo e boa homogeneidade dos filmes em tempo curto e baixa temperatura de sinterização. Os filmes foram caracterizados pela técnica de difração de raios – x, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman.

Palavras-chave: Sol gel. Filmes Finos. Spin – Coating. BNT-BT.

## ABSTRACTS

Concern for the environment has gradually increased in recent years. As a result, some materials considered aggressive to the environment have lost space, leading the industry to look for new materials. Lead compounds are commonly used as piezoelectric materials. These are applied in various technological areas, such as electronics, where they function as an active element in sensors, transducers, and generators. The bismuth sodium titanate compound  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  (BNT-BT) is considered one of the most favorable substitution materials. This statement is based on its ferroelectricity, piezoelectricity and relatively high Curie temperature. This work aims to verify the influence of the chemical element copper (Cu) on the structure of BNT-BT films deposited on Pt / Ti /  $\text{SiO}_2$  / Si substrate for possible industrial applications, such as nanogenerators and energy storage devices. BNT-BT-Cu precursor solutions were prepared by the sol-gel method, obtaining good homogeneity and viscosity at room temperature. The deposition method of the precursor solutions was spin coating, due to its low cost and good homogeneity of the films in short time and low sintering temperature. The films were characterized by x - ray diffraction technique, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.

Keywords: Sol gel. Fine Films. Spin – Coating. BNT-BT.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária de titanato de bário (BaTiO <sub>3</sub> ) .....	17
Figura 2 - Etapas do processo sol gel.....	21
Figura 3 - Processo de formação de Xerogel/Aerogel/Criogel.....	22
Figura 4 - Esquema do processo de deposição spin coating.....	23
Figura 5 - Representação detalhada dos parâmetros do equipamento e processos que ocorrem sobre o disco.....	24
Figura 6 - Materiais.....	27
Figura 7 - Metodologia.....	28
Figura 8 - Preparação de BaTiO <sub>3</sub> .....	29
Figura 9 - Spin-Coating.....	32
Figura 10 - Forno Mufla.....	32
Figura 11- Filmes finos de Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - BaTiO <sub>3</sub> após o tratamento térmico a 600°C, 650°C e 700°C.....	35
Figura 12 - Espectro Raman de Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - BaTiO <sub>3</sub> (600°C, 650°C e 700°C) .....	35
Figura 13 - Espectro Raman de Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - BaTiO <sub>3</sub> (600°C) .....	36
Figura 14 - Espectro Raman de Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - BaTiO <sub>3</sub> (650°C) .....	37
Figura 15 - Espectro Raman de Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - BaTiO <sub>3</sub> (700°C) .....	38
Figura 16 - Análise microscópica após o tratamento térmico a 600°C, 650°C e 700°C.....	38
Figura 17 - AFM (1µm x 1µm) após o tratamento térmico à 600°C.....	39
Figura 18 - AFM (1µm x 1µm) após o tratamento térmico à 650°C.....	40
Figura 19 - AFM (1µm x 1µm) após o tratamento térmico à 700°C.....	40
Figura 20 - AFM (5µm x 5µm) após o tratamento térmico à 600°C, 650°C e 700°C.....	41
Figura 21 - Padrão DRX de BNT-BT.....	42
Figura 22 - Padrão DRX de BNT-BT sem e com dopagem com íon de Cu <sup>2+</sup> .....	43
Figura 23 - Microscópica eletrônica de varredura (MEV) dos filmes finos de Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - BaTiO <sub>3</sub> dopados com escala de 1µm x 1µm.....	45
Figura 24 - Microscópica eletrônica de varredura (MEV) dos filmes finos de Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - BaTiO <sub>3</sub> dopados com escala de 2µm x 2µm.....	47



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de síntese da solução precursora – Titânio.....	30
Tabela 2 - Parâmetros de síntese da solução precursora - Bário.....	30
Tabela 3 - Parâmetros de síntese da solução precursora – Bismuto + NaOH.....	31
Tabela 4 - Parâmetros de síntese da solução precursora – Concentração de íons $\text{Cu}^{2+}$ .....	31
Tabela 5 - Parâmetros de análise de tamanho de cristalito – amostra sem dopagem.....	44
Tabela 6 - Parâmetros de análise de tamanho de cristalito – amostra 0,05% $\text{Cu}^{2+}$ .....	44
Tabela 7 - parâmetros de análise de tamanho de cristalito – amostra 0,2% $\text{Cu}^{2+}$ .....	44
Tabela 8 - parâmetros de análise de tamanho de cristalito – amostra 0,4% $\text{Cu}^{2+}$ .....	44

## LISTA DE SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscopy
BNT	Sodium Titanate and Bismuth
BNT – BT	Sodium Titanate and Bismuth – Barium titanate
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PZT	Titanate plumbum Zicornato
RMS	Square Root of Roughness
UFAM	Universidade Federal do Amazonas

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	14
<b>1.1 Geral</b> .....	14
<b>1.2 Específicos</b> .....	14
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
<b>2.1 Características Estruturais</b> .....	16
<b>2.2 Dopagem com cobre</b> .....	17
<b>2.3 Síntese do método de Sol-Gel</b> .....	17
<b>2.4 Método de Sol-Gel</b> .....	19
<b>2.5 Deposição: Técnica de Spin Coating</b> .....	22
2.5.1 Deposição Estática .....	23
2.5.2 Deposição Dinâmica .....	24
2.5.3 Parâmetros que influenciam a deposição pela técnica de spin coating .....	24
2.5.3.1 Velocidade de rotação .....	24
2.5.3.2 Vazão do fluido. ....	25
2.5.3.3 Tempo de duração da rotação.....	25
2.5.3.4 Vantagens .....	25
2.5.3.5 Desvantagens.....	25
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	26
<b>3.1 Materiais</b> .....	26
<b>3.2 Metodologia</b> .....	26
3.2.1 Preparação da solução precursora.....	28
3.2.2 Deposição da solução precursora sobre substrato platinizado.....	30
3.2.3 Caracterização dos filmes finos de Bi <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - BaTiO <sub>3</sub> (ETAPA I) .....	32
3.2.4 Espectroscopia Raman.....	32
3.2.5 Microscopia de Força Atômica.....	32
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
3.2.7 Difração de Raios – X .....	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33
<b>4.1 Etapa I – Verificação da influência da temperatura de tratamento.</b> .....	33
4.1.1 Tratamento Térmico .....	33
4.1.2 Espectroscopia Raman.....	34

4.1.3	Microscopia de Força Atômica.....	38
<b>4.2</b>	<b>Etapa II – Filmes Finos dopados com íon Cu<sup>3+</sup></b> .....	<b>41</b>
4.2.1	Difração de Raios X .....	41
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	44
<b>CONCLUSÃO.....</b>		<b>47</b>
<b>RECOMENDAÇÕES E TRABALHO FUTURO .....</b>		<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>		<b>49</b>

## INTRODUÇÃO

Os filmes finos são amplamente aplicados em sistemas eletrônicos e microeletrônicos, sendo os compostos à base de chumbo, os materiais mais utilizados atualmente, por suas ótimas propriedades piezoelétricas <sup>[1]</sup>. Um dos materiais mais utilizados nas últimas décadas é o titanato zirconato de chumbo -  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  (PZT), todavia, o chumbo apresenta risco à saúde humana e ao meio ambiente, por apresentar alta toxicidade. Devido a esses efeitos, desenvolve-se materiais piezoelétricos sem a presença do chumbo <sup>[2]</sup>.

A presença do chumbo em compostos PZT tem um efeito significativo na sociedade humana em termos de segurança, além do mais, a toxicidade do chumbo é preocupante, produzindo uma poluição ambiental. Hoje em dia, as organizações mundiais têm um olhar crítico para compostos prejudiciais ao meio ambiente, para os compostos PZT isso não é diferente, existem várias diretrizes restringindo o uso de materiais à base de chumbo futuramente <sup>[3]</sup>.

O titanato de sódio de bismuto é o principal material desenvolvido nos últimos anos, considerado o mais promissor para a substituição dos compostos baseados em PZT, devido a suas propriedades piezoelétricas e ferroelétricas <sup>[4]</sup> e pela presença de pares soltos de elétrons estéreo-quimicamente ativos <sup>[5]</sup>. O BNT é um dos compostos de estrutura do tipo perovskita, considerado um dos materiais mais favoráveis a substituição do PZT devido à sua boa ferroeletricidade e temperatura Curie relativamente alta. <sup>[6]</sup>

Apesar de suas boas propriedades em relação a materiais com base em PZT, a cerâmica pura de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  apresenta propriedades piezoelétricas e ferroelétricas com valores menores que os reportados em PZT <sup>[5]</sup>. Para contornar esse problema, orienta-se que é necessário adicionar compostos ao sistema BNT para formar uma solução sólida, como o  $\text{BaTiO}_3$ . <sup>[5]</sup>

Uma alternativa encontrada nos últimos anos e com resultados promissores é o desenvolvimento de compostos como  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ,  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-}(\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5})\text{TiO}_3$ , pois são soluções sólidas com características no limite da fase morfotrópica, diminuindo ainda mais a condutividade elétrica e melhorando as propriedades piezoelétricas do material, verifica-se em estudos anteriores <sup>[7]</sup>. Outro fator importante é a realização de dopagem dessa solução, que pode apresentar melhoras na estrutura do material. Sendo esse o intuito deste trabalho, estudar o composto  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  dopado com  $\text{Cu}^{3+}$  devido a suas

características específicas, promissoras para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de filmes finos para serem empregados em materiais avançados.

A dopagem no composto químico pode alterar as propriedades físico-química e assim como as fases cristalinas do material. Na presente pesquisa, a dopagem do elemento cobre (Cu) na estrutura de BNT – BT, pode trazer uma melhora nas propriedades do material, bem como influência na microestrutura e na formação de fases. Podem ser considerados outros elementos químicos, a exemplo do Rb, citados em trabalhos na literatura.<sup>[8]</sup>

O processo de síntese e deposição realizado, foram os métodos de sol-gel e técnica de deposição pelo spin coating, respectivamente, onde os filmes finos foram depositados sobre o substrato platinizado. As soluções precursoras são formadas por reações de hidrólise e condensação. Forma-se um gel sobre o substrato após a secagem e a rede híbrida é formada. Uma vez que é feita a sinterização, os grupos orgânicos e moléculas de água são eliminados, formando-se o óxido. O filme é então levado ao tratamento térmico para se obter o controle da estrutura desejada <sup>[9]</sup>.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 Geral**

- O presente trabalho tem como objetivo geral verificar a influência do íon  $\text{Cu}^{3+}$  na estrutura dos filmes finos de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  produzidos pelo método sol gel.

### **1.2 Específicos**

- Otimizar parâmetros de síntese: temperatura e tempo, bem como a temperatura de tratamento térmico.
- Obter filmes finos de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  e  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-Cu}_x$  com concentração de  $x=0,0.05,0.2$  e  $0.4\%$  depositados nos substratos de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si pela técnica spin coating e tratar termicamente para alcançar a formação da fase cristalina.
- Realizar um estudo estrutural (fase cristalina, tamanho de grão, morfologia) pelas diferentes técnicas de caracterização, difração de raios X; microscopia eletrônica microscopia eletrônica de varredura, e espectroscopia Raman.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apesar deste trabalho ser direcionado para verificar a influência do íon  $\text{Cu}^{3+}$  na estrutura do  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ , é importante ressaltar as características e propriedades do mesmo. Nesse sentido, umas das principais propriedades que a cerâmica BNT-BT possui é o efeito piezoelétrico, efeito esse que foi descoberto por Jacques e Pierre Curie, em 1880, quando descobriram que cristais de quartzo apresentava cargas positivas e negativas em algumas partes de sua superfície durante o tempo que era comprimido em certas direções. As propriedades piezoelétricas dos materiais são devidas à natureza de sua estrutura cristalina, <sup>[10]</sup> e por serem proporcionais à pressão aplicada. As cargas desapareciam no momento que a pressão é cessada. <sup>[11,12]</sup> Desde então, diversas pesquisas científicas foram realizadas para a compreensão e aplicação desse efeito.

Basicamente, esse efeito denominado direto, é a conversão de energia mecânica em energia elétrica. <sup>[12]</sup> Acontece que no material piezoelétrico, a polarização é induzida e um campo elétrico é estabelecido através de uma amostra pela aplicação de forças externas. <sup>[13]</sup>

Os irmãos Curie não imaginavam que esse efeito poderia funcionar de modo inverso, ou seja, quando o material exposto a determinados potenciais elétricos, sofrem uma deformação, se expandindo ou contraindo. Um ano depois da descoberta do efeito piezoelétrico direto, também denominado eletrostrição, em 1881, a piezoeletricidade inversa foi matematicamente deduzida a partir dos princípios fundamentais da termodinâmica por Lippmann. <sup>[10,11,14,15]</sup>

Os piezoelétricos representam um grande avanço científico, devido a sua aplicabilidade em várias áreas tecnológicas, como na eletrônica, funcionando como elemento ativo em sensores, transdutores, atuadores, geradores e motores, <sup>[16]</sup> também estão sendo vastamente estudados para aplicação em geração de energia limpa e sustentável. <sup>[11]</sup>

Um dos materiais mais utilizados nas últimas décadas é o titanato zirconato de chumbo -  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  (PZT), sólido branco e insolúvel em todos os solventes, porém, devido a questões ambientais, o chumbo tem sido removido de muitas aplicações comerciais e de materiais por apresentar uma toxicidade significativa, <sup>[16,17]</sup> abrindo novas portas para pesquisas de materiais piezoelétricos livres de chumbo. <sup>[16,18,19]</sup>

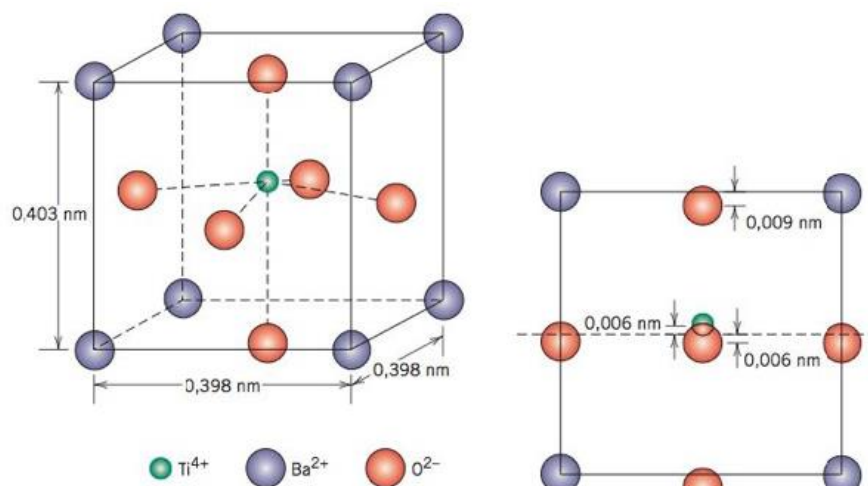
Essas pesquisas estão relacionadas a novos compostos que possuem mesmas características do titanato zirconato de chumbo, e entre vários materiais piezoelétricos livres de

chumbo, está o composto titanato de sódio bismuto -  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$  (BNT), um dos compostos de perovskita, considerado um dos materiais mais favoráveis a substituição do PZT devido à sua boa ferroeletricidade e temperatura Curie relativamente alta. [20]

Estudos também verificaram que o desempenho eletromecânico desse composto pode ser melhorado quando adicionado outros tipos de materiais na forma  $\text{ABO}_3$ , como por exemplo, o titanato de bário -  $\text{BaTiO}_3$ , [20] devido a suas características específicas. Além do mais, as soluções sólidas baseadas no composto BNT apresenta uma potencialidade para aplicações como atuadores. [6]

## 2.1 Características Estruturais

O titanato de bário é um material cerâmico com estrutura cristalina do tipo perovskita, com fórmula química  $\text{BaTiO}_3$ , é encontrada uma transição de fase ferroelétrica até  $120^\circ\text{C}$ , denominada temperatura de Curie do material ou temperatura de transição de fase. Acima dessa temperatura ocorre então mudanças de fase e conseqüentemente mudanças em sua estrutura e propriedades, tanto elétrica, piezoelétrica e estrutural. A partir de  $120^\circ\text{C}$ . a sua estrutura passa a ter uma configuração cubica, onde os íons de  $\text{Ba}^{+2}$  estão localizados nos vértices da célula, um íon  $\text{Ti}^{4+}$  no centro e os íons de  $\text{O}^{-2}$  estão localizados em cada face do cubo, representado na figura 1. [13]



**Figura 1:** Célula unitária de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ). [13]

O composto titanato de bário pode apresentar também estrutura hexagonal em temperaturas acima de  $1460^\circ\text{C}$ , que não é estável em temperaturas inferiores. A fase hexagonal pode ser encontrada em temperaturas ambientes como resultado de impurezas ou desequilíbrio.



O composto titanato de sódio e bismuto, que tem como fórmula química  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  foi descoberta por Smolensky et al, em 1961. É um composto de estrutura do tipo da perovskita, com temperatura de Curie de  $320^\circ\text{C}$ , considerado um material ferroelétrico. [2, 21]

Os materiais ferroelétricos são constituídos de uma series de compostos que exibem polarização espontânea, polarização esta que permanece mesmo com a ausência de um campo elétrico. Esse tipo de classe de materiais apresentam um comportamento magnético permanente, tanto o titanato de bário quanto o titanato de sódio e bismuto apresentam esta característica, além da piezoeletricidade. [13] Os materiais ferroelétricos apresentam constantes dielétricas muito altas sob frequências baixas do campo aplicado. No titanato de bário, por exemplo, a polarização espontânea é decorrente da posição dos íons de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  na célula unitária. [13]

## 2.2 Dopagem com cobre

O cobre é um elemento químico, que tem como símbolo Cu, pertence à mesma família da prata e ouro, sendo o número atômico igual a 29u. Em temperatura ambiente, é encontrado no estado sólido. A temperatura de fusão do mesmo é  $1083^\circ\text{C}$ , além disso, sua resistividade elétrica é  $1,6 \Omega\text{-cm}$ , valor considerado baixo e significativo para a dopagem em diversos materiais que necessitam de condutividade. Sua condutividade é a segunda maior, atrás apenas do elemento Prata (Ag), com um valor de  $59,6 \times 10^6 \text{ S/m}$  e densidade de carga de  $13,6 \times 10^9 \text{ C/m}$ .

A adição de  $\text{Cu}^{3+}$  em filmes finos de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  e seus efeitos nas propriedades ainda não foi relatada na literatura. Sabe-se que a adição pode alterar de forma significativa o tamanho do grão das partículas e morfologia dos grãos em materiais piezoelétricos, como já relatado em trabalhos anteriores. A literatura relata ainda que em pesquisas anteriores a adição de  $\text{Cu}^{3+}$  podem estar preferencialmente nos sítios A ou B na estrutura de perovskita de  $\text{ABO}_3$  e isso pode ser explorado no material apresentado neste trabalho. [22, 23, 24]

## 2.3 Método de Sol-Gel

Nos últimos séculos, os óxidos e as cerâmicas despertaram interesse por possuírem uma boa estabilidade química e térmica, porém, eles eram preparados a partir de reações de estado sólido, que necessariamente precisa de altas temperaturas de processamento, uma vez

que os precursores estão na forma de pós, dessa forma, os precursores, difundem-se entre os grão, o que demanda uma alta energia para quebrar as ligações dos cristais.

Muitos dispositivos modernos, como na eletrônica, precisam de uma formação ou ligação específica, o que não se pode obter através de reações de estado sólido, por necessitar de altas temperaturas de processamento, o que não é possível para diversos materiais cerâmicos como materiais com porosidade personalizada e filmes finos. Não é possível também realizar uma combinação com compostos orgânicos ou biomateriais devido à extrema condição reação. A técnica sol gel contorna essas dificuldades de processamento, uma vez que não é necessária alta energia para a reação ocorrer, o processamento é mais curto, o que torna a técnica mais interessante em relação à alta tecnologia e em aplicações como em filmes finos.

Nesse tipo de técnica, a formação de rede de óxidos ocorre a baixas temperaturas e a formação de materiais ocorrem geralmente em um solvente. Outro fator importante, é que os precursores moleculares podem ser purificados, para posteriormente processamento e ainda, realizar a síntese de materiais com composições complexas, além do mais, os produtos das reações apresentarem nanopartículas, o que torna esta técnica atrativa para a nanotecnologia.<sup>[25]</sup>

O processo sol gel foi usado pela primeira vez em escala industrial pela empresa Schott Glass, para deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros, em 1939. Kistler mostrou, na mesma época, em seu trabalho pioneiro, que a estrutura do gel não é destruída quando é realizada uma secagem com temperatura crítica, o que demonstrou uma estrutura sólida no interior dos géis e materiais com porosidade superior a 95%, características estas que são aplicadas para isolamento térmico e acústico.<sup>[2]</sup>

O processo sol gel pode ser usado para sintetizar materiais com boas propriedades eletrônicas e físico-químicas, uma vez que essa técnica oferece um nível de controle da composição e estrutura molecular diferente quando comparado com os métodos tradicionais de sinterização ou precipitação. Nesse tipo de rota de síntese, a microestrutura também pode ser controlada para produzir filmes ópticos, filmes finos, e suportes de catalisadores.<sup>[25]</sup>

Outro fator essencial da técnica, é que esta apresenta melhor densificação nos materiais, conseqüentemente, são necessários uma temperatura muito mais baixa do que temperaturas usuais de sinterização convencional. A técnica sol-gel fornece uma alternativa para formação de filmes ou partículas, como por exemplo a CVD (decomposição química a vapor). Estudos já realizados apontaram que o produto de sol-gel apresenta pureza

comparativamente alta, composições variadas, baixa temperatura de sinterização, taxas de reação e concentrações de reagentes. [26]

## 2.4 Síntese Sol-Gel

Na química e física dos materiais, ter uma definição clara é sempre uma tarefa bastante difícil, principalmente por que a ciência evolui continuamente com o tempo. Nesse sentido, definir o que é sol e gel merece uma atenção especial, pois a partir da noção desses termos, tem-se uma ideia do processo sol-gel.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), sol se caracteriza por ser um sistema coloidal fluido de dois ou mais componentes. [27] Sendo que um sistema coloidal é um estado onde as partículas dispersas em um meio tem dimensões, aproximadamente entre 1 nm e 1  $\mu$ m. De outra forma, pode -se dizer que o termo sol é um sistema com dispersão de partículas estáveis em um fluido, onde há uma combinação de um meio dispersivo e fase dispersa. É importante ressaltar que o equilíbrio do sistema é governado pelo movimento Browniano, uma vez que a dimensão crítica ser de 1  $\mu$ m.

Vale ressaltar que o termo sol e solução apresentam definições bem diferentes. Uma solução se caracteriza pela presença de solvente e soluto que formam apenas uma fase, enquanto que em um sol, devem se ter pelo menos duas fases, uma fase dispersa de partículas em suspensão e uma fase contínua, o líquido, que é o meio de suspensão. A estabilidade temporal de um sol também é importante, uma vez que se as partículas suspensas precipitarem em curto tempo, a definição de sol não é tão verdadeira. Isso ocorre quando as forças gravitacionais das partículas são mais intensas que as interações de curto alcance, como as de Van der Waals.

Outro termo que é importante destacar neste trabalho, é o termo gel, uma vez que o sistema coloidal estável ou coloide, se transforma, por meio de reações químicas em um gel. A IUPAC introduz uma definição de um material não fluido de rede coloidal ou rede de polímeros que é expandida em todo o seu volume por um meio, fluido. Ou seja, o gel é um sistema formado pela estrutura de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que aprisiona a fase líquida nos interstícios.

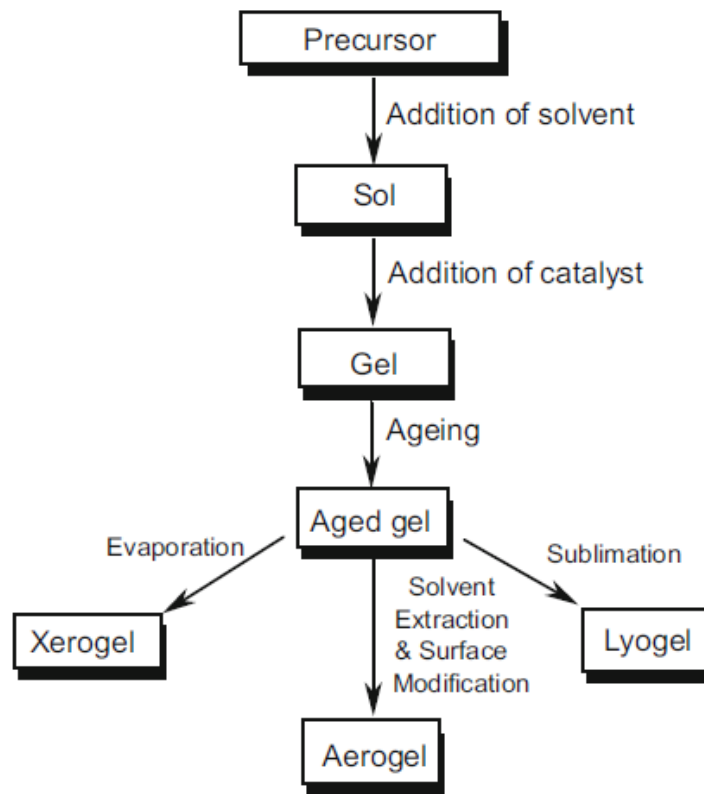
A fase líquida é aprisionada em uma rede sólida, o que implica numa expansão dessa fase, portanto, se houver a secagem, o mesmo apresentará um encolhimento do sistema. No gel,

existe uma coexistência de duas fases, um sólido contínuo e um componente líquido, sendo esse último, material residual do sol.

Dessa maneira, é possível ter uma definição mais concisa do processo sol-gel, processo onde há a formação de uma rede oriunda a partir de uma solução por uma mudança progressiva de precursores líquidos, sol em um gel. Envolve então uma transformação de um sistema coloidal para um sistema gel, obtido através da remoção do líquido por meio da secagem. [28]

A síntese sol gel inclui geralmente 4 etapas importantes e que contribuem para as propriedades e estrutura do gel, a figura 2 mostra as 4 etapas do processo sol-gel.

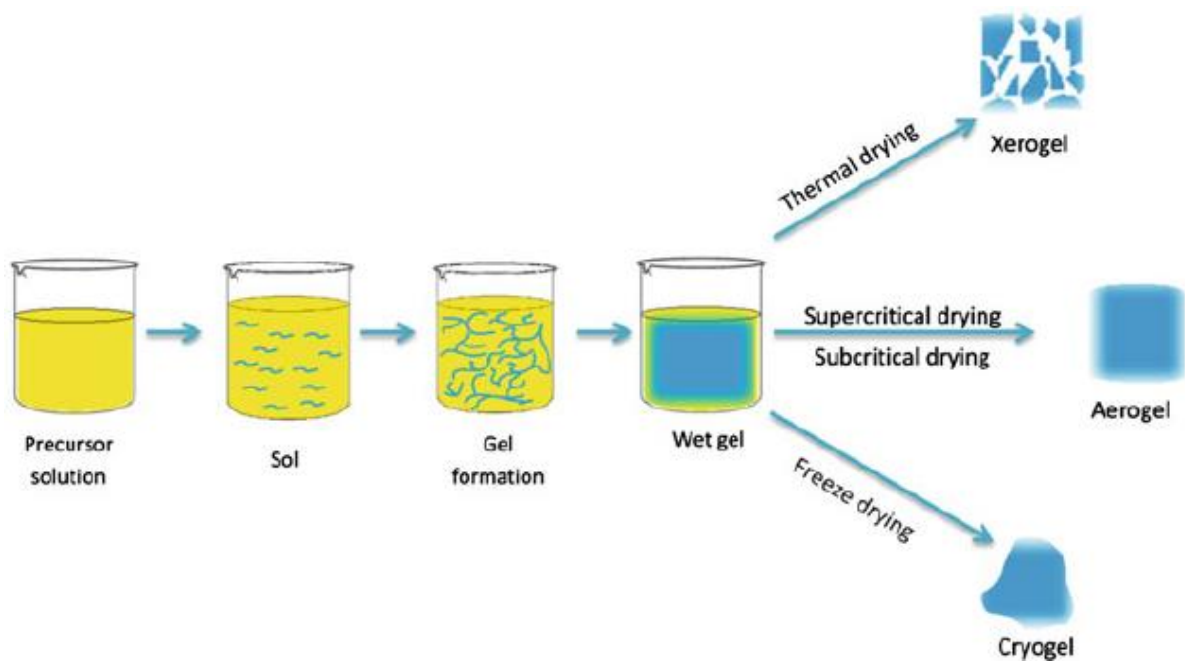
S. Dervin and S.C. Pillai



**Figura 2:** Etapas do processo do método de sol gel. [29]

- I – Preparação do sol
- II – Transição de sol para gel
- III – Envelhecimento do gel
- IV - Secagem

Na preparação do sol, uma suspensão coloidal é formada devido a dispersão de partículas sólidas, oriunda de um material precursor dentro de um solvente, como já descrito anteriormente. Após a preparação do sol, ocorre então a ramificação de partículas, resultado da adição de um catalisador ácido ou básico, bem como o efeito da energia adicionado ao sistema por meio do aumento da temperatura e rotação. Nesta etapa se inicia a polimerização formando uma cadeia interconectada, com ligações cruzadas, por meio de reações de hidrólise e policondensação. Em seguida, há o envelhecimento do gel para aumentar a cadeia principal e força mecânica. Por fim, ocorre a secagem dos géis por meio da evaporação, extração e sublimação dos solventes presentes na estrutura e sua transformação respectivamente em aerogel, xerogel ou criogel. <sup>[29]</sup>



**Figura 3:** Processo de formação de Xerogel/Aerogel/Criogel. <sup>[29]</sup>

O produto aerogel, xerogel e criogel são derivados de um gel processado na síntese, por esta razão esses termos apresentam o sufixo gel. O termo xerogel é usado para definir o material obtido da secagem do gel, neste caso, o gel é depositado por camada em um substrato e a fase líquida ou solvente residual é eliminado pela evaporação mesmo, por exemplo.

O aerogel é termo dado ao material fabricado da substituição ou extração do solvente por um gás, através de uma secagem supercrítica. Os gases mais utilizados são metanol, etanol e CO<sub>2</sub> líquido. É obtido um material como porosidade extremamente alta, sendo o ar o componente principal. <sup>[28, 29]</sup>

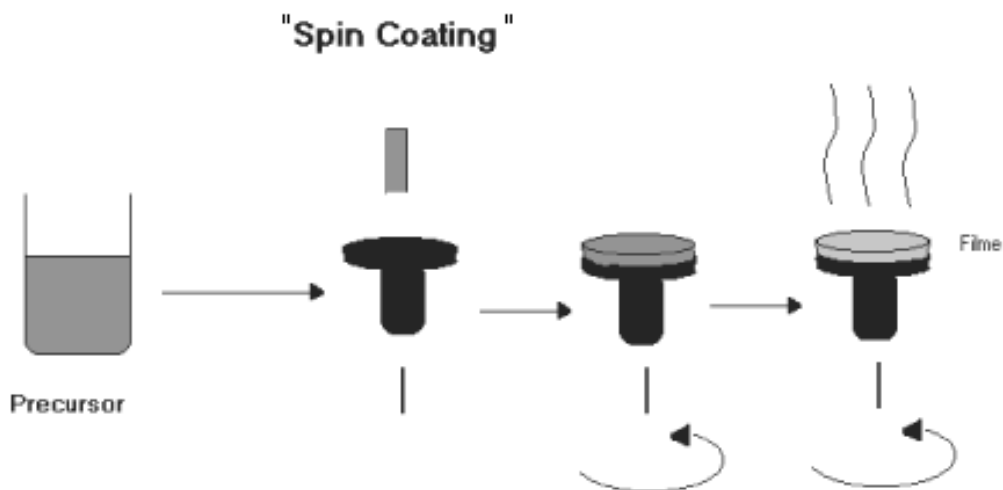
O criogel é obtido pelo congelamento da fase líquida ou solvente residual, e removido por sublimação. Resfria-se o gel até a solidificação da fase líquida e remoção da mesma por uma bomba de vácuo. Possui propriedades semelhantes com aerogel, porém o tempo de preparação é longo. [28]

## 2.5 Deposição: Técnica de Spin Coating

A deposição de filmes finos por rotação é usada com bastante frequência hoje em dia, essa deposição consiste em agregar a solução ao substrato, depositando a mesma no centro, e por meio de rotação, determinar a forma do filme, que geralmente tem uma característica uniforme. [2]

A técnica spin coating foi realizada pela primeira vez por Emil et al, onde realizou-se um espalhamento de uma camada fina e uniforme de um fluido newtoniano rotacionando à uma velocidade angular constante [30], esse tipo de revestimento por meio dessa técnica foi usado para revestimento de tinta e pitch. [31]

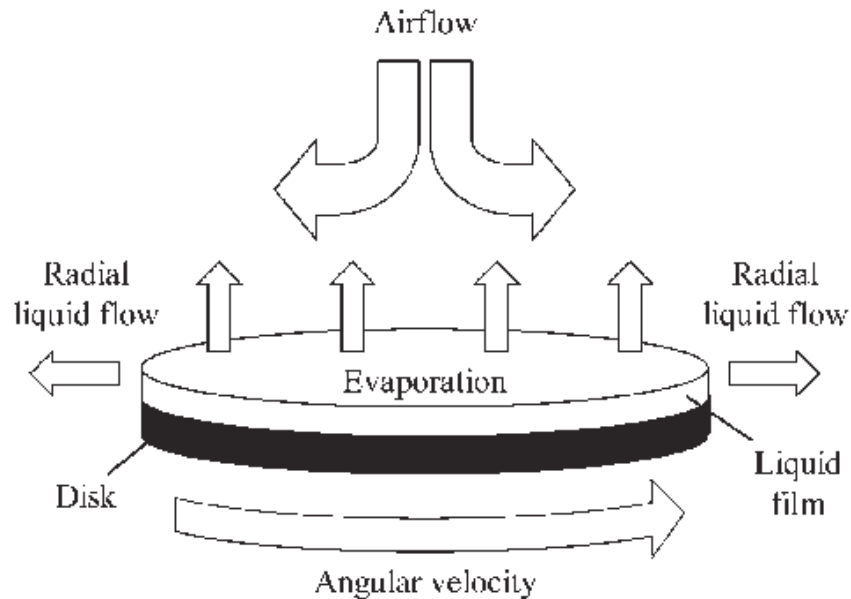
A força centrípeta, devido ao movimento de rotação, impulsiona o líquido para fora de forma radial, sendo que a força viscosa e tensão superficial faz com que a fina camada residual fique retida no substrato e posteriormente sua evaporação [32, 33], conforme mostra a figura 4.



**Figura 4** – Esquema do processo de deposição pela técnica de spin coating. [33]

O processo de forma mais detalhada está descrito na figura 5, onde após ocorrer a deposição da solução precursora, o líquido é rotacionado e de forma radial se espalha sobre o substrato, provocando então uma camada uniforme. No esquema é possível verificar alguns parâmetros dessa técnica, como o disco, velocidade angular, orientação do líquido no substrato.

Fatores como velocidade, concentração, rotação, viscosidade e tempo, influenciam diretamente na determinação das propriedades dos filmes revestidos. Isso indica que qualquer alteração, que seja mínima possível em um desses parâmetros, altera de forma significativa o resultado das características das amostras. [35]



**Figura 5** – Representação detalhada dos parâmetros do equipamento e processos que ocorrem sobre o disco. [34]

A técnica de deposição spin coating pode ser dividida em duas vertentes, deposição estática e deposição dinâmica.

### 2.5.1 Deposição Estática

A deposição estática é a forma que mais é utilizada, uma vez que tem como característica depositar uma pequena gota ou poça da solução no centro do substrato; estando este bem alinhado com a superfície do disco; e então iniciar o processo de rotação a uma velocidade estabelecida. Vale ressaltar que para este tipo de deposição, fluidos com viscosidades mais altas e/ou substratos maiores, exigem normalmente uma grande gota de solução para garantir a total cobertura do substrato durante o período de rotação à alta velocidade.

Com a velocidade baixa, o filme acarretará geralmente em uma melhor cristalização, ocorrendo também a solubilidade da solução, uma vez que certos materiais não solubilizam acima de 1000 rpm. Nesse tipo de deposição, a velocidade adequada é em torno de 500 a 700 rpm, no entanto, é necessário depositar mais soluções para haver uma agregação das partículas em toda a superfície. [36]

## 2.5.2 Deposição Dinâmica

Neste tipo de deposição, a gota de solução ou fluido é depositada no centro do substrato quando este último já está rotacionado, ressaltando que o substrato deve estar girando em uma velocidade baixa, comumente em torno de 500 rpm. [35]

Este método é vantajoso para quando o substrato ou até mesmo o fluido tem pouca propriedade de adesão, podendo eliminar vazios ou uma grande rugosidade dos filmes. Dessa forma, a solução sobre o substrato terá um menor desperdício de material, pois não é necessário agregar uma quantidade alta de fluido para cobrir toda a superfície do substrato.

Após o passo de deposição, pode-se ainda realizar a secagem do filme, para eliminar os solventes presente na superfície, além de eliminar outros elementos residuais, aumentando a estabilidade física do filme, evitando assim problemas durante o manuseio da amostra.

## 2.5.3 Parâmetros que influenciam a deposição pela técnica de spin coating

### 2.5.3.1 Velocidade de rotação

A velocidade de rotação é um dos parâmetros mais importantes na técnica spin coating, pois afeta o grau da força centrípeta que atua na solução depositada, bem como a velocidade do ar acima da camada da mesma.

A espessura do filme é mais definida quando altas velocidades de rotações são aplicadas. Variações menores que cerca de 50 rpm podem provocar cerca de 10 % na alteração da espessura final do filme. A espessura do filme é o resultado do equilíbrio entre a força aplicada para cisalhar a solução à borda do substrato e taxa de secagem.

Durante a secagem do fluido sobre o substrato, a viscosidade do fluido aumenta até que a força centrípeta não tenha mais uma intensidade que possa mover de forma mais uniforme e gradual sobre o substrato. Dessa forma é perceptível que um tempo de duração maior de



rotação não afetará na uniformidade, para isso, é necessário definir com segurança esse parâmetro antes de iniciar o processo.

#### 2.5.3.2 Vazão do fluido.

Quando o substrato está rotacionando à uma velocidade constante, as forças viscosas do fluido dominam o comportamento, pois há nessa fase um enfraquecimento gradual do fluido. A diminuição da espessura do filme, devido a rotação e conseqüentemente espalhamento da solução sobre o substrato, é geralmente uniforme. Os efeitos na borda do substrato são verificados, pois é formada uma gota em certos pontos da borda devido a pontos de concentrações de tensões, para então depois o fluido fluir para fora de forma uniforme.

#### 2.5.3.3 Tempo de duração da rotação

O tempo de rotação também influencia na adesão do filme no substrato, uma vez que para essa técnica, é necessário manter o substrato girando até que o filme esteja seco, o que dependerá da pressão no ponto e pressão de vapor de ebulição do solvente, além da temperatura e umidade. Um tempo normalmente ideal para grande parte das aplicações é em torno de 30 segundos. Dependendo do tipo de solvente, a secagem pode levar até mais tempo que o normal, devido ao alto ponto de ebulição.

#### 2.5.3.4 Vantagens

As vantagens da técnica spin coating envolve sua simplicidade e facilidade do processo para ser configurado, o que difere de outras técnicas, que precisa de muitas variáveis de processo acoplado. Através dessa técnica, pode – se ter um revestimento fino e uniforme à medida que a solução se dilui sobre o substrato, que pode ser controlado por poucas variáveis, como velocidade de rotação e viscosidade do material. É uma técnica de baixo custo e de curto tempo de duração, além de ter tempos de secagem relativamente altos, o que provoca uma camada de espessura na escala nano ou micro.

#### 2.5.3.5 Desvantagens

As desvantagens do spin coating são poucas quando comparado à outras técnicas de revestimento. Uma delas é que a taxa de produção do filme é muito baixa, devido a deposição ser restringida à substrato único. O tempo de secagem rápida, se por um lado pode ser benéfico,

por outro, pode impedir que algumas aplicações específicas tenham um desempenho inferior, devido ao tempo que é exigido para algumas moléculas se cristalizarem.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram Isopropóxido de Titânio (Sigma-Aldrich, 97 %), etanol (J.T. Baker 99,8% PA), acetona, ácido cítrico (Synth  $\geq 90\%$ ), Nitrato de Bismuto (Synth, P.A.), ácido nítrico (Neon, 65% P.A/ACS), ácido acético (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), hidróxido de sódio, Carbonato de Bário. São mostrados alguns dos reagentes na figura 6, para a preparação das soluções de partidas.

Utilizou-se ainda os seguintes equipamentos: Spin Coater, Agitador Magnético (Nova Blue Line), forno Mufla e Substratos de Si/Pt.



**Figura 6** – Materiais de partida. Fonte: Autor

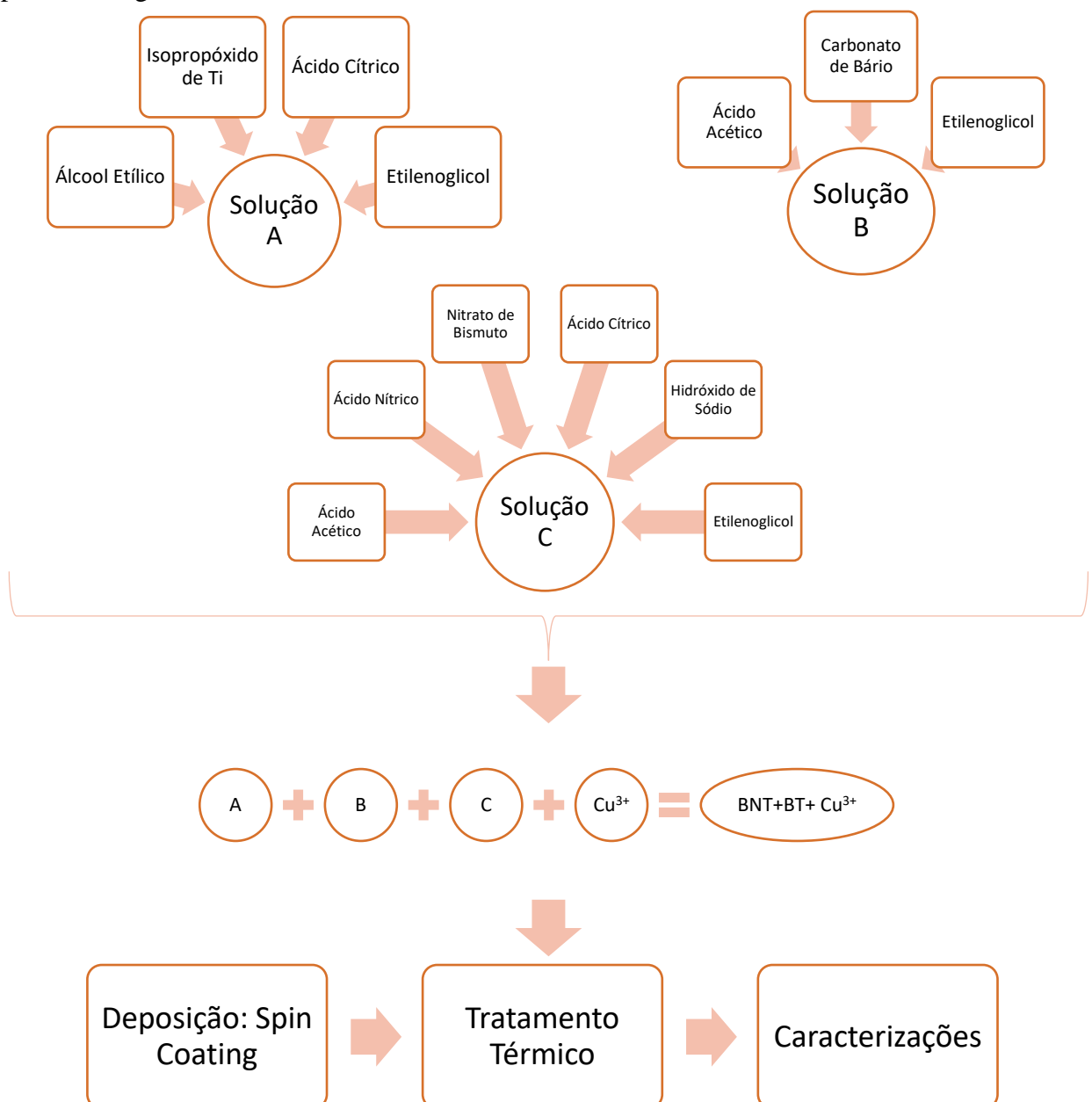
#### 3.2 Metodologia

Seguindo os procedimentos metodológicos, foi realizada a preparação da solução precursora de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  pelo método de sol-gel. Em seguida, a mesma foi depositada em três substratos de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si pela técnica de spin coating. Após a deposição, realizou-se tratamento térmico em três temperaturas diferentes, 600°C, 650°C e 700°C. Com isso, verificou-se a influência temperatura na formação da fase cristalina e morfologia das amostras por meio das técnicas de caracterizações espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM)

Devido a influência de temperatura, verificou-se que o tratamento realizado a 700°C apresentou as melhores propriedades morfológicas e formação de fase, resultados esses que estão discutidos no item Resultados e Discussões.

Com a otimização do parâmetro temperatura, realizou-se a dopagem com a adição do elemento  $\text{Cu}^{3+}$  em concentrações diferentes na solução precursora  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  pelo método de sol gel e a deposição pela técnica de spin coating pela rota estática. Para verificar a formação de fase, tamanho e geometria da partícula, realizou-se as caracterizações Difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os procedimentos estão descritos detalhadamente nos tópicos seguintes e de maneira prática na figura 7.



**Figura 7** – Metodologia. Fonte: Autor

### 3.2.1 Preparação da solução precursora

A solução precursora de BNT-BT foi preparada pela técnica de sol-gel, utilizando nitratos e sais orgânicos. A produção da solução precursora envolve a preparação de lotes contendo separadamente a solução de cada reagente químico. Foram realizados três tipos de soluções e posteriormente, sua mistura.

Nitrato de bismuto, carbonato de bário, hidróxido de sódio e isopropóxido de titânio foram utilizados como materiais de partida, enquanto que etilenoglicol, álcool etílico, ácido acético foram utilizados como solventes. Ácido cítrico foi utilizado como um ligante.

O reagente isopropóxido de titânio foi dissolvido em álcool etílico sob agitação constante e aquecimento a 70°C por 15 minutos, durante a agitação, adicionou-se ácido cítrico, para ter uma melhor distribuição dos íons metálicos e maior ligação entre as espécies, isopropóxido de titânio, ácido cítrico e álcool etílico foram misturados em uma proporção de 1:2:4.



**Figura 8:** Preparação da solução de BaTiO<sub>3</sub>. **a)** Amostra em agitação. **b)** Materiais

Fonte: Autor

A solução de acetato de bário foi preparada dissolvendo o reagente carbonato de bário em ácido acético sob agitação constante a temperatura de 80°C, na proporção 1:4. Os reagentes nitrato de bismuto e hidróxido de sódio foram solubilizados em ácido acético e ácido nítrico sob agitação e temperatura a 60°C. ácido cítrico também foi adicionado para ter-se uma melhor estabilidade da solução. Após o preparo dos lotes de soluções, etileno glicol foi adicionado,

para aumentar a estabilidade do isopropóxido de titânio. Então as soluções foram adicionadas gota a gota, obtendo uma solução do complexo Bi-Na-Ti-Ba. O íon  $\text{Cu}^{3+}$  foi adicionado após a formação do complexo, em diferentes concentrações. <sup>[30]</sup>

Os valores de quantidade usada de cada reagente estão descritos nas tabelas 1, 2, 3 e 4, e mostram os parâmetros de síntese da solução precursora

Acetato de titânio			
Material	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Tempo (min)
- 0,59 ml de isopropóxido de titânio - 4 ml de etanol - 2,003 g de ácido cítrico - 3 ml de etilenoglicol	60 - 70	500 - 600	15

**Tabela 1:** parâmetros de síntese da solução precursora - titânio

Acetato de bário			
Material	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Tempo (min)
- 3 ml de ácido acético - 0,2070 g de $\text{BaCO}_3$ - 2 ml de etilenoglicol	80 - 90	500 - 600	15

**Tabela 2:** parâmetros de síntese da solução precursora - Bário

Acetato de bismuto + Adição de NaOH			
Material	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Tempo (min)
- 0,2525 g de nitrato de bismuto - 0,7 ml de ácido nítrico - 1,5 ml de ácido acético - 1 g de ácido cítrico - 0,030 g de NaOH	45 - 55	500	60

**Tabela 3:** parâmetros de síntese da solução precursora – Bismuto + NaOH

Concentrações do ion $\text{Cu}^{2+}$	
Material	Concentrações
- Íons de $\text{Cu}^{2+}$	- 0,05 % - 0,2 % - 0,4 %

**Tabela 4:** parâmetros de síntese da solução precursora – Concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$

### 3.2.2 Deposição da solução precursora sobre substrato platinizado

Realizou-se a deposição dos filmes finos por centrifugação no equipamento spin-coating. Foram depositados primeiramente em três substratos diferentes de Pt(150 nm)/Ti(70 nm)/ $\text{SiO}_2$ (500 nm)/Si (1000 nm) ou Pt/Ti/ $\text{SiO}_2$ /Si, para verificar a influência da temperatura no material e posteriormente, após a conclusão deste primeiro objetivo, depositou-se em quatro substratos de mesma configuração (Temperatura constante e variando a concentração do dopante). Os substratos platinizados foram limpos com uma mistura de álcool isopropílico e acetona em um banho ultrassônico e secado à temperatura ambiente, este processo foi realizado antes de serem utilizados para a deposição.

A deposição ocorreu pela técnica de spin coating (ver figura 9), com a seguinte configuração, 3000 rpm durante 30s. A deposição se deu pelo gotejamento de 0,5 ml da solução precursora ( $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  e  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Cu}_x^{3+}$  ( $x = 0.05, 0.2$  e  $0.5\%$ )) sobre os substratos platinizados. Após cada deposição, os filmes foram tratados termicamente à  $150^\circ\text{C}$  para eliminar os solventes presentes no material. Após realizar o procedimento anterior três vezes, realizou-se um pré-tratamento térmico a  $350^\circ\text{C}$  por 10 min para eliminar os elementos ou solventes residuais das camadas dos filmes finos. Realizou-se o procedimento anterior oito vezes.



**Figura 9:** Equipamento de Spin-Coating. Fonte: Autor

Após a deposição das soluções de BNT – BT e BNT – BT –  $\text{Cu}^{3+}$ , os filmes finos foram tratados termicamente à 600, 650 e 700°C, durante 1 hora, em um forno tubular, mostrado na figura 10, o mesmo e completamente automatizado, sendo utilizado para obter a cristalização do material. Esta configuração foi usada para todas as etapas do trabalho, conforme previsto na metodologia.



**Figura 10:** Forno Mufla. Fonte: Autor

Para verificar a formação de fase cristalina e geometria das partículas dos filmes tratados termicamente a 600, 650 e 700°C, realizou-se a caracterização por espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM). Para os filmes tratados a 700°C,

correspondentes a solução de BNT e adição de íons  $\text{Cu}^{3+}$ , realizou-se as caracterizações de difração de raios - x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 3.2.3 Caracterização dos filmes finos de $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ (ETAPA I)

Os filmes finos obtidos com as três temperaturas diferentes foram analisados pela técnica de espectroscopia Raman, para determinar a fase cristalina, assim como os modos de vibração dos mesmos. Outra técnica de análise utilizada foi a microscopia de força atômica. Estas técnicas foram realizadas no laboratório de Óptica de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

### 3.2.4 Espectroscopia Raman

O espectrómetro de Raman, no momento da caracterização, encontrava-se equipado com mesa óptica com pés pneumáticos, laser de bombeio de estado sólido de potência de 50 a 10 Watt, no 532nm (INCT:DISSE), espectrômetro Jobin Yvon modelo IHR550 com três grades de difração (150, 300, 900) linhas/mm com blazing em 1300 nm. Os espectrômetros estão acoplados cada um a um microscópio óptico com aproximações de 10x, 50x e 100x, CCD de InGaAs resfriada por Peltier para o intervalo espectral entre 800nm-1750nm, conjunto de posicionadores piezoelétricos e de ajuste automático de foco) e uma resolução de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.5 Microscopia de Força Atômica.

As amostras que foram analisadas na microscopia de força atômica contaram com aproximação de área de 1 e 5 mm por cada imagem, identificando a morfologia da superfície e tamanho das partículas, bem como o comprimento do maior pico, utilizando o equipamento Bruker, modelo Innova-Iris.

### 3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.

A análise foi realizada no Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia – LTMOE/INPA. Os filmes finos de BNT-BT e BNT-BT- $\text{Cu}^{3+}$  foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura – MEV utilizando um microscópio modelo VEJA 3 EasyProbe – TESCAN. As fotografias realizadas possuem aproximação de  $1 \mu\text{m}$  e  $2 \mu\text{m}$ .



### 3.2.7 Difração de Raios – X

A técnica de difração de raios-x foi realizada no Laboratório de Técnicas Mineralógicas, do departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas – UFAM. A análise foi realizada no difratômetro de Raios-X. Marca Shimadzu, Modelo XRD 6000. O equipamento utiliza um tubo de Raio-X com radiação  $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ . Foram feitas caracterizações dos filmes produzidos e do pós das soluções precursoras, essa última foi secada a  $150^\circ\text{C}$  durante 24 h em uma estufa, modelo NI 1514 - NOVA do laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos da Universidade Federal do Amazonas – LP MAT. Após a secagem, os pós foram tratados termicamente a  $700^\circ\text{C}$  por uma hora em um forno tubular para obter a cristalização.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Etapa I – Verificação da influência da temperatura de tratamento.

#### 4.1.1 Tratamento Térmico

A figura 11 mostra os filmes finos logo após o tratamento térmico, presente numa estufa durante 30 min. Os mesmos foram tratados termicamente a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , sendo, a uma razão de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a temperatura de aquecimento do forno especifica, durante uma hora, separadamente, no forno do tipo MUFLA.

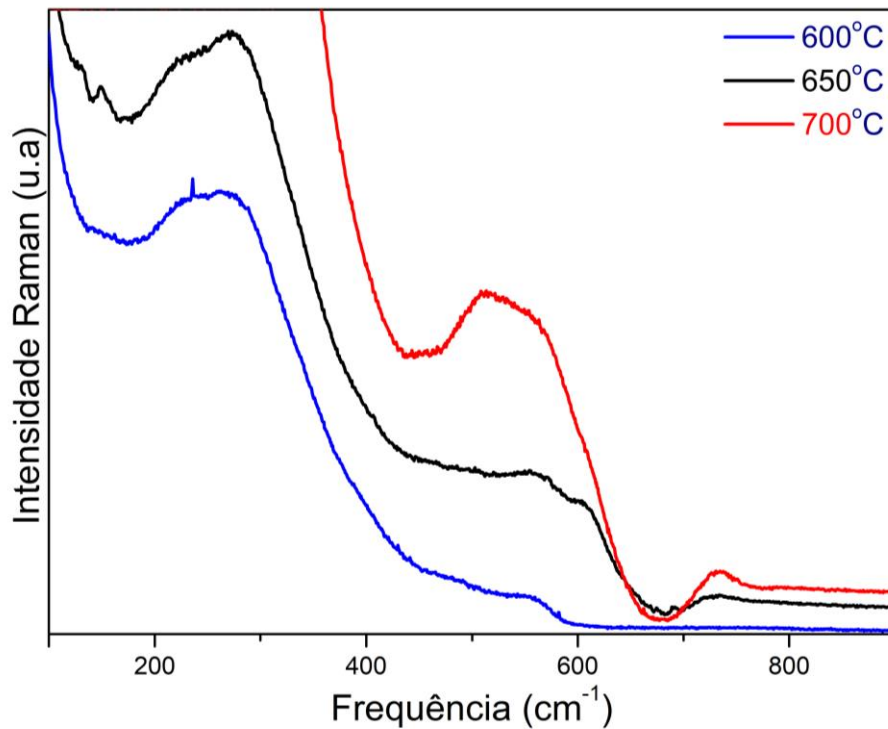


**Figura 11:** Filmes finos de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  após o tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  (à esquerda),  $650^\circ\text{C}$  (centro) e  $700^\circ\text{C}$  (à direita).

Fonte: Autor

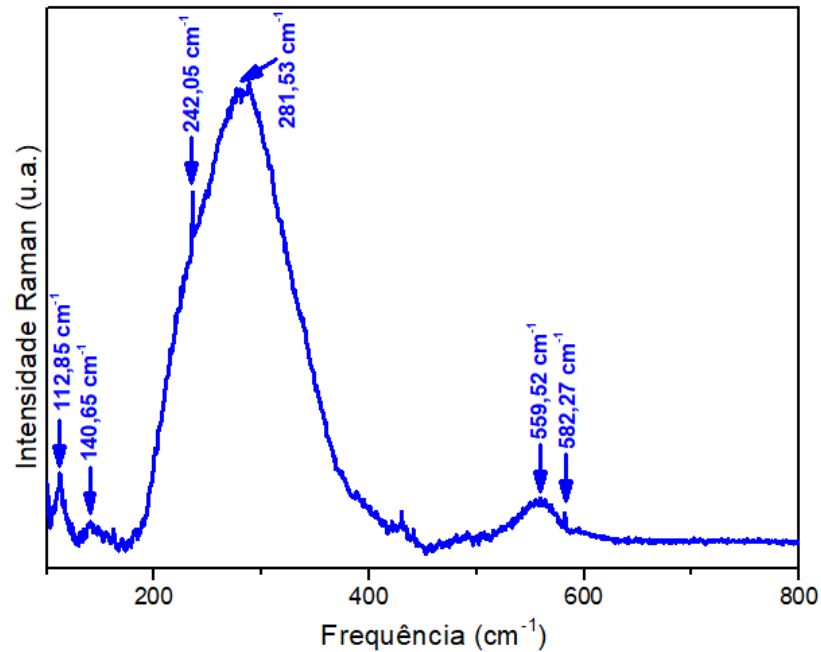
#### 4.1.2 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman com potência do laser 130 mW e comprimento do laser de 532 nm (Verde), revelou os picos de intensidade de acordo com a literatura, revelando propriedades e características da estrutura, além de elementos presentes nos filmes piezoelétricos  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ -  $\text{BaTiO}_3$ . A figura 12 mostra os resultados obtidos pela caracterização a 600°C, 650°C e 700°C.



**Figura 12:** Espectro Raman dos filmes de BNT-BT tratados termicamente à 600, 650 e 700°C

Realizou-se a análise dos dados obtido com o auxílio do programa IgorPro 6.0 nos espectros das amostras por meio da função oscilação. A figura 13 mostra os resultados do espectro do filme de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ -  $\text{BaTiO}_3$  na temperatura 600°C, com tempo de aquisição de 30 segundos, na área de 100 a 900  $\text{cm}^{-1}$ . Nele é possível verificar a presença de 6 bandas Raman centradas em 112,85  $\text{cm}^{-1}$ , 140,85  $\text{cm}^{-1}$ , 242,05  $\text{cm}^{-1}$ , 281,53  $\text{cm}^{-1}$ , 559,52  $\text{cm}^{-1}$  e 582,27  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente. As bandas centradas em 112,85  $\text{cm}^{-1}$ , 140,85  $\text{cm}^{-1}$ , 242,05  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a materiais de estrutura perovskita<sup>[37]</sup>. A banda centrada em 281,53  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao grupo  $\text{TiO}_6$ .

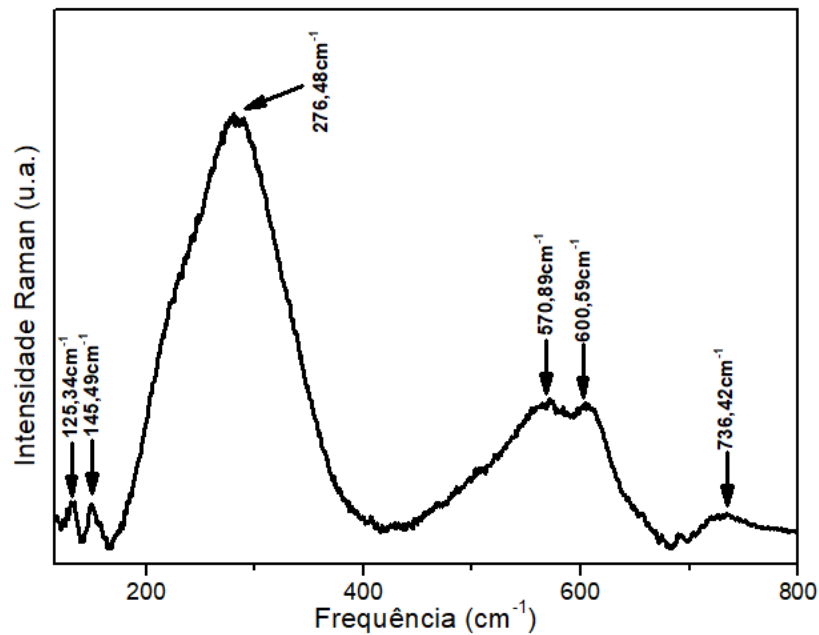


**Figura 13:** Espectro Raman do filme de BNT-BT tratados termicamente à 600°C

A figura 14, referente a análise do filme fino  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ , com tratamento térmico a 650°C, revela a presença de 6 vibrações centradas em  $125,34\text{ cm}^{-1}$ ,  $145,49\text{ cm}^{-1}$ ,  $276,48\text{ cm}^{-1}$ ,  $570,89\text{ cm}^{-1}$ ,  $600,59\text{ cm}^{-1}$  e  $736,42\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. O modo Raman localizado a  $276,48\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a materiais de estrutura da perovskita, sendo o pico localizado a  $115\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a estrutura romboédrica do material [2].

A banda Raman no  $125,34\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao ligações dos átomos Na–O e a materiais correspondentes a perovskita de formula  $\text{ABO}_3$ .

A banda Raman em torno de  $276,48\text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao grupo  $\text{TiO}_6$  [37]. O pico  $145,49\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, estar relacionado aos modificadores de rede ou aglomerados octaédricos  $\text{BiO}_6$  e  $\text{NaO}_6$ . O modo Raman localizada a  $570,89\text{ cm}^{-1}$  estar relacionado às ligações de O-Ti-O, correspondendo ao esticando as vibrações simétricas do octaédrico  $\text{TiO}_6$  [3].

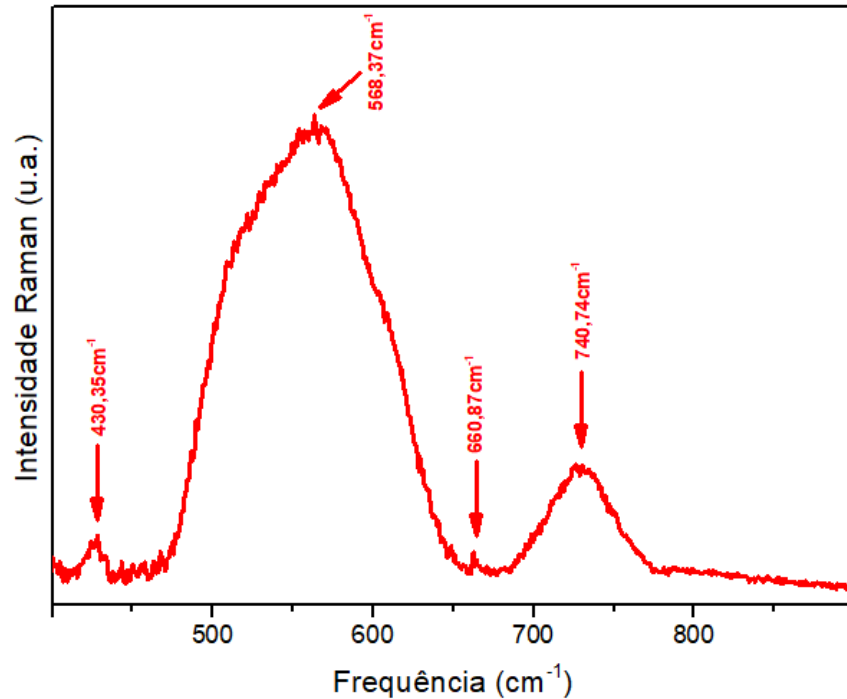


**Figura 14:** Espectro Raman do filme de BNT-BT tratados termicamente à 650°C

A curva da figura 15, mostra o filme fino de BNT-BT tratado termicamente à 700°C, revela 3 regiões de vibrações, correspondente ao pico 568,37  $\text{cm}^{-1}$ , 740,74  $\text{cm}^{-1}$  e 660,87  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente. Como a intensidade Raman é no máximo 40000, não é possível verificar outros picos, conforme descrito na literatura. O pico 568,37  $\text{cm}^{-1}$ , refere-se a vibrações envolvendo deslocamentos do elemento oxigênio <sup>[37]</sup>. Os picos 660,87  $\text{cm}^{-1}$  e 740,74  $\text{cm}^{-1}$ , estão próximos dos picos relacionados a vacâncias de oxigênio <sup>[4]</sup>.

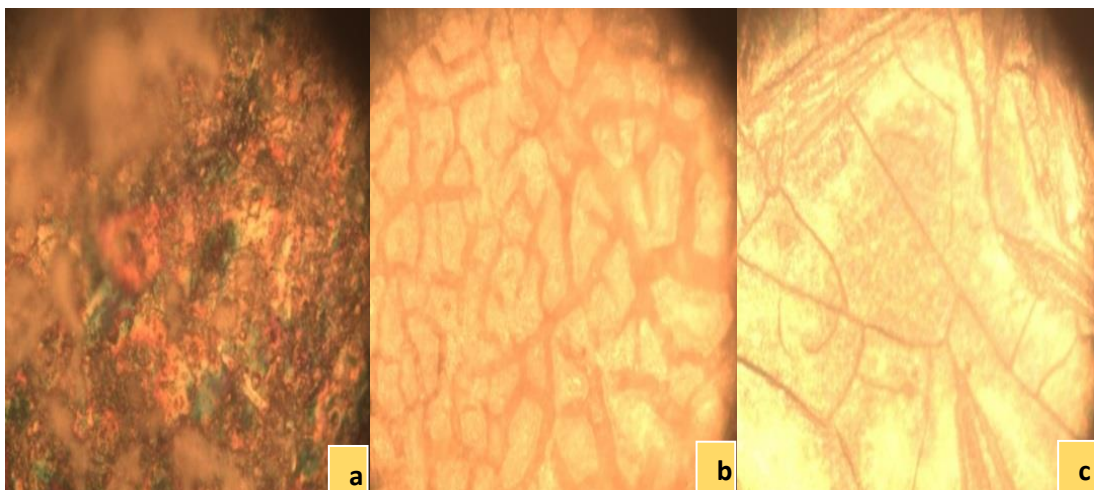
De uma maneira geral, caracteriza-se as bandas localizadas abaixo de 250  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem ao deslocamento de vibração de estiramento das ligações de Na-Bi-O, as bandas acima de 250  $\text{cm}^{-1}$ , revelam vibrações de estiramento Ti-O. <sup>[3]</sup>.

O espectrômetro Raman, tem acoplado um microscópio óptico, sendo obtida imagens das regiões onde foi realizado os espectros Raman. Sendo assim, apresentou-se ainda a análise microscópica dos três filmes finos sem chumbo estudados no escopo deste trabalho.



**Figura 15:** Espectro Raman do filme de BNT-BT tratados termicamente à 700°C

A figura 16(a) mostra uma superfície muito áspera, diferente da esperada, esse motivo deu-se por um equívoco na hora de deposição filme, uma vez que foi depositado sob o substrato de Si, e não de Pt. É possível verificar que o substrato não obteve um filme homogêneo. A figura 16(b) refere-se ao filme fino tratado à 650°C, pode se notar a presença de ‘rachaduras’ durante toda a superfície do filme, um dos motivos desse ocorrido, pode ser devido ao fato da deposição ocorrer em camadas, absorvendo possíveis impurezas sobre o mesmo devido ao ambiente e preparo. Todavia, os resultados da caracterização Raman foram próximo dos esperados.



**Figura 16:** Análise microscópica do filme fino de BNT-BT após o tratamento térmico à (a) 600°C, (b) 650°C e (c) 700°C.

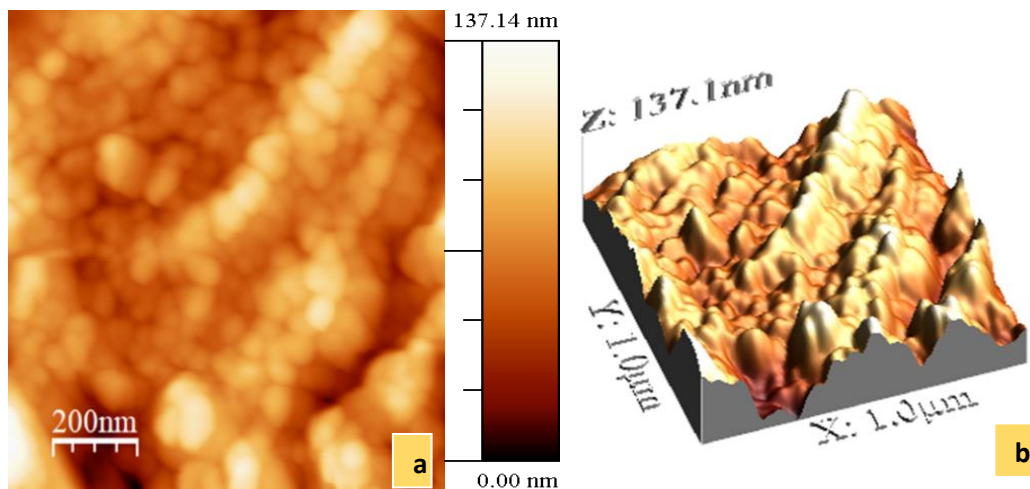
Fonte: Autor

A figura 16(c) mostra a microscopia do filme tratado termicamente a 700°C, foi o que melhor apresentou uma superfície homogênea, com alguns riscos sob a camada, o que pode ter sido ocorrido por sujeira depositada sob o substrato durante o manuseio da amostra

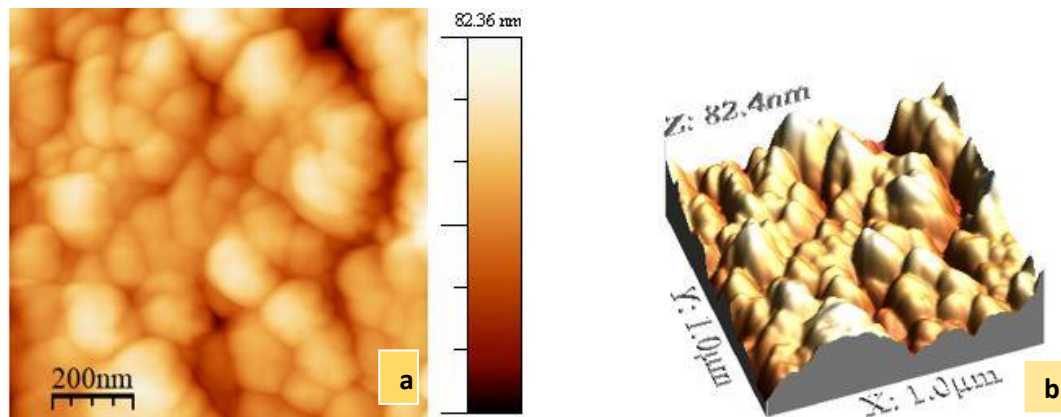
#### 4.1.3 Microscopia de Força Atômica

A análise de microscopia de força atômica (AFM) revelou que a amostra em temperatura de tratamento térmico a 600°C (ver fig. 17a), apresentou um tamanho médio de partícula acima de 35 nm, sendo que a raiz quadrada da rugosidade apresentou um valor 20 nm, e um pico (eixo z) com valor 137 nm (fig. 17 b), valores maiores dos apresentados na figura 18 e 19, o que mostra que a solução tem menor adesão à esse tipo de substrato, sendo a superfície mais rugosa, alterando consideravelmente no tamanho das partículas, conseqüentemente, certas propriedades, como a piezoelectricidade.

O AFM revelou ainda que a amostra em temperatura de tratamento térmico a 650°C (fig. 18a) apresentou um tamanho médio de partícula de 25 nm, uma vez que a raiz quadrada da rugosidade apresentou um valor 12 nm, e um pico com valor 83 nm (fig. 18b).

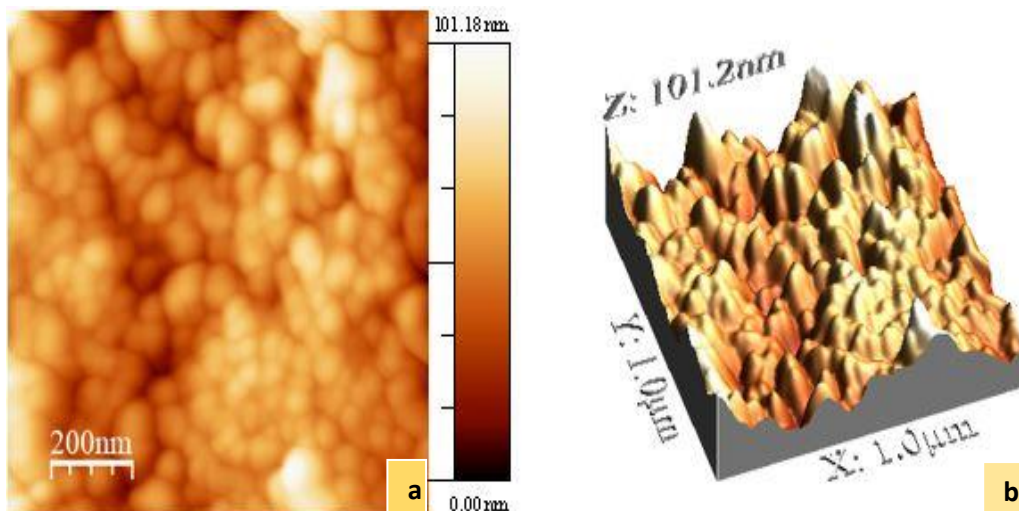


**Figura 17:** Análise de microscópica de força atômica (AFM) do filme fino de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  tratado termicamente à 600°C. (a) imagem AFM - transversal. (b) topografia da superfície. Fonte: Autor



**Figura 18:** Análise de microscópica de força atômica (AFM) do filme fino de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  tratado termicamente à  $650^\circ\text{C}$ . (a) imagem microscópica transversal. (b) topografia da superfície.

A fig.19a revela os resultados de microscopia de força atômica da amostra do filme de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  à  $700^\circ\text{C}$  de uma área  $1,0 \mu\text{m} \times 1,0 \mu\text{m}$  e revela uma superfície de estrutura granular relativamente densa e com grãos uniformes com tamanho cerca de 15 nm, características semelhantes encontradas no trabalho de Dargham et al (2017). A fig. 19b revela a característica topográfica da superfície com maior pico com valor de 101 nm e um valor da raiz quadrada da rugosidade (RMS) de 15 nm.



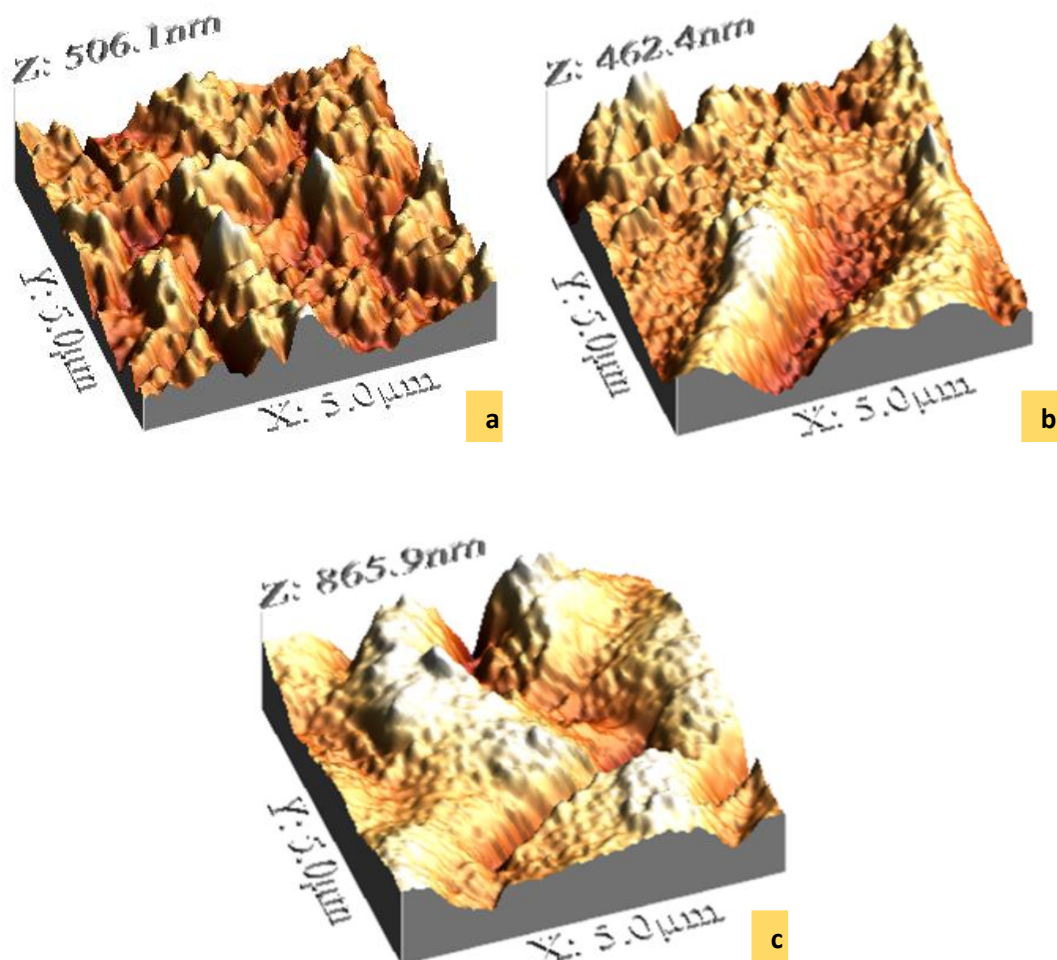
**Figura 19:** Análise de microscópica de força atômica (AFM) do filme fino de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  tratado termicamente à  $700^\circ\text{C}$ . (a) imagem microscópica transversal. (b) topografia da superfície. Fonte: Autor

Os resultados de AFM em uma área de  $1,0\mu\text{m} \times 1,0\mu\text{m}$  revelou que a temperatura de tratamento térmico influenciou diretamente na superfície da amostra, uma vez que o filme tratado termicamente à  $650^\circ\text{C}$  apresentou menor rugosidade e tamanho de partícula, quando

comparado com o tratado à 700°C. É possível observar ainda que os grãos estão uniformes, com regiões mais escuras onde nota-se falta de adesão entre a solução e o substrato, o que pode ter ocorrido devido a rotação no momento de deposição do filme ou temperatura de secagem das amostras para a eliminação dos solventes, o que denota na difusão com taxa de crescimento lenta.

Quando analisado em uma área 5,0µm x 5,0µm, os valores da raiz quadrada média da rugosidade (RMS) são diferentes, pois esse valor não é intrínseco com relação as propriedades do material.

A fig. 20a revela a topografia de uma área da amostra submetida à 600°C, apresenta um valor de raiz quadrada média da rugosidade (RMS) de 71 nm. A fig. 20b apresenta um valor RMS de 67 nm e a fig. 16c apresenta um valor 140 nm da raiz quadrada média da rugosidade. Nota-se que o filme tratado à 700°C apresentou um valor RMS quase duas vezes maior que os submetidos à 600°C e 650°C, mas, que não interfere nas suas propriedades, pois o tamanho das partículas está na escala nano, como observado na fig.19.



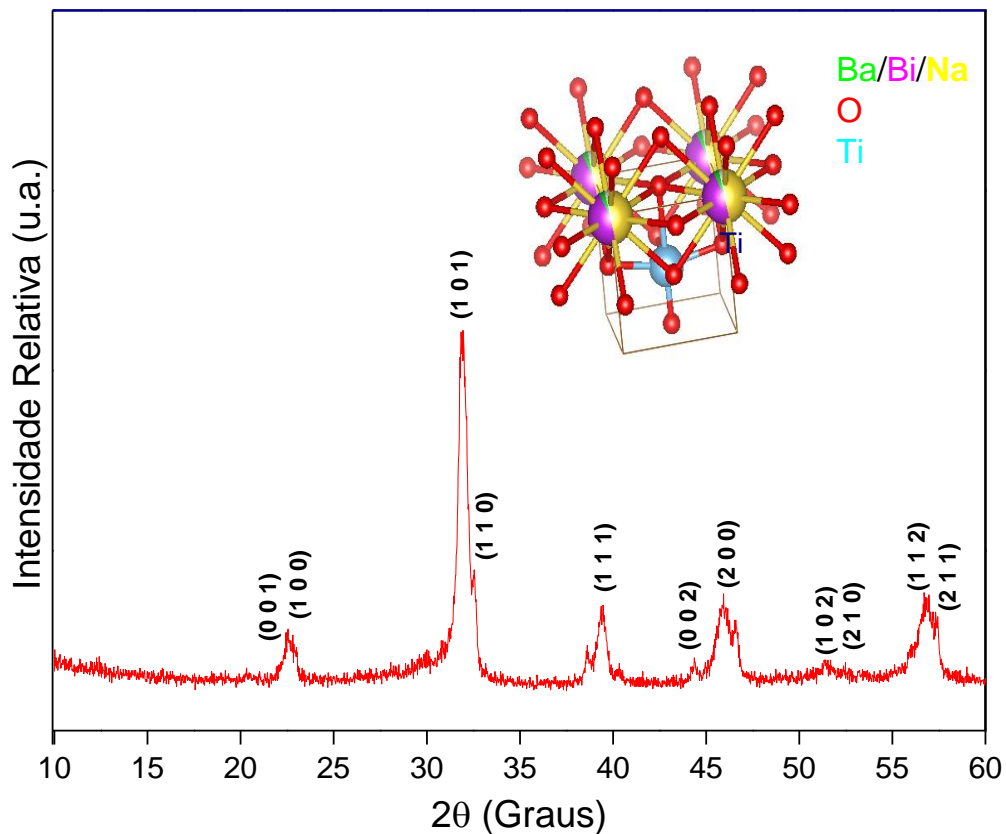
**Figura 20:** (a)Análise de microscópica de força atômica (AFM) do filme fino de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  tratado termicamente à 600°C. (b) 650°C. (c) 700°C. Fonte: Autor



## 4.2 Etapa II – Filmes Finos dopados com íon $\text{Cu}^{3+}$

### 4.2.1 Difração de Raios X

A espessura dos filmes finos obtidos possui um valor de ordem nanométrica, os equipamentos de caracterizações de DRX presentes na Universidade Federal do Amazonas não conseguiram identificar as fases do composto, apresentando apenas as intensidades referente ao substrato Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. Para contornar esse problema, as soluções precursoras utilizadas na deposição foram secadas conforme descrito em procedimentos experimentais e o pó foi tratado termicamente a 700°C, respeitando os mesmos parâmetros dos filmes tratados a essa temperatura.

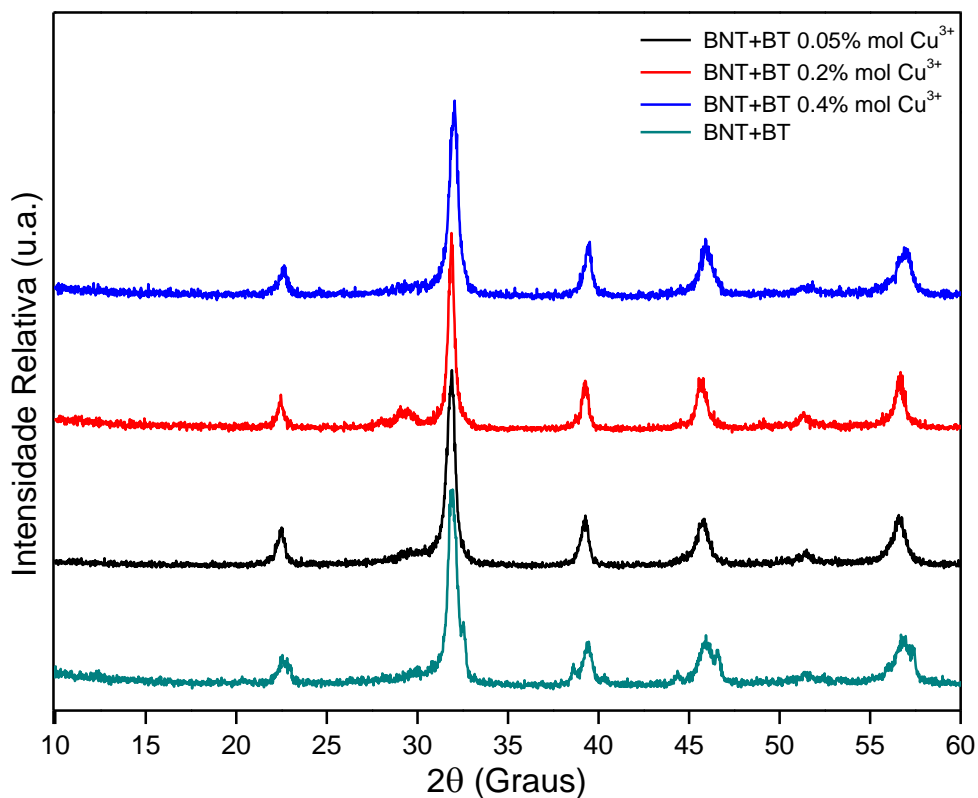


**Figura 21:** Padrão DRX de BNT-BT. Fonte: Autor

A figura 21 apresenta o resultado da caracterização do pó de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  tratado termicamente a 700°C. Observa-se a formação da fase cristalina com picos característicos do material BNT-BT. O padrão encontrado através da análise está de acordo com o padrão ICSD 230435, reportado na base de cristalografia.

Com base na literatura e análise feita pelo autor deste trabalho, nota-se que há uma coesão de fases, o que indica que seja monoclinica ( $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$ ) e tetragonal ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), correspondente ao titanato de sódio e bismuto e titanato de bário, respectivamente.

A geometria espacial dos átomos da célula unitária é constituída de  $\text{Ti}^{4+}$  no centro da mesma, ligado ao elemento  $\text{O}^{2-}$ , presentes na fase da célula e os átomos de Ba, Bi e Na nos vértices.



**Figura 22:** Padrão DRX de BNT-BT sem e com dopagem com íon de  $\text{Cu}^{2+}$ . Fonte: Autor

O figura 22 mostra os padrões de DRX (radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ) do pó de  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  e  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{Cu}_x^{3+}$  ( $x = 0.05, 0.2$  e  $0.5\%$ )). De acordo com o difratograma apresentado, mesmo com a dopagem há uma coexistência de fases no material, observa-se ainda que não há orientação preferida, como já relatado na literatura <sup>[10]</sup>. Quando o íon Cu é adicionado, o mesmo tende a ocupar o espaço do Ti, ocasionando um deslocamento dos átomos na célula, por permanecer no interstício do material. É possível observar que a medida que é adicionado 0,05% e 0,02% de  $\text{Cu}^{2+}$  os picos ficam mais estreitos e mais definidos, indicando que o material adquire uma característica mais cristalina, constituindo uma coesão mais forte entre as fases.

O tamanho médio de cristalito ( $\varepsilon$ ) foi analisado através da equação de Deybe-Scherrer, que faz uma relação entre a largura do pico a meia altura ( $\beta$ ), o ângulo de difração ( $\theta$ ), comprimento de onda do raio incidente na amostra para a análise ( $\lambda$ ) e o fator de forma (K), como mostrado na equação 1:

$$\varepsilon: \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Os valores da largura do pico a meia altura e ângulo de difração, apresentados na tabela zz, foram retirados da curva de difração das amostras através de refinamento utilizando uma curva Gaussiana no software OriginPro 9. Nota-se que o tamanho médio dos cristalitos dos filmes finos de BNT – BT aumenta com a adição do ions  $\text{Cu}^{3+}$  até a concentração 0,2% mol e diminui a partir da concentração 0,4% mol. O tamanho médio para os filmes de BNT – BT –  $\text{Cu}_x$  com  $x = 0, 0.05, 0.2, 0.4$  são 13 nm, 15 nm, 19 nm e 15 nm, respectivamente, todos com um nível de erro de até 10%.

$\beta$ rad	$\theta$ rad	$\varepsilon$ ( $\eta\text{m}$ )	$\varepsilon$ (média)	Desvio Padrão	Erro
0,012	0,197	11,833	12,509	1,026949	8%
0,012	0,278	11,732			
0,010	0,343	13,960			

**Tabela 5:** parâmetros de análise de tamanho de cristalito – amostra sem dopagem. Fonte: Autor

$\beta$ rad	$\theta$ rad	$\varepsilon$ ( $\eta\text{m}$ )	$\varepsilon$ (média)	Desvio Padrão	Erro
0,009	0,195	14,951	14,517	0,98455	7%
0,011	0,277	13,154			
0,009	0,342	15,445			

**Tabela 6:** parâmetros de análise de tamanho de cristalito – amostra 0,05%  $\text{Cu}^{2+}$  Fonte: Autor

$\beta$ rad	$\theta$ rad	$\varepsilon$ ( $\eta\text{m}$ )	$\varepsilon$ (média)	Desvio Padrão	Erro
0,009	0,196	14,585	14,588	1,436411	10%
0,011	0,279	12,831			
0,009	0,343	16,350			

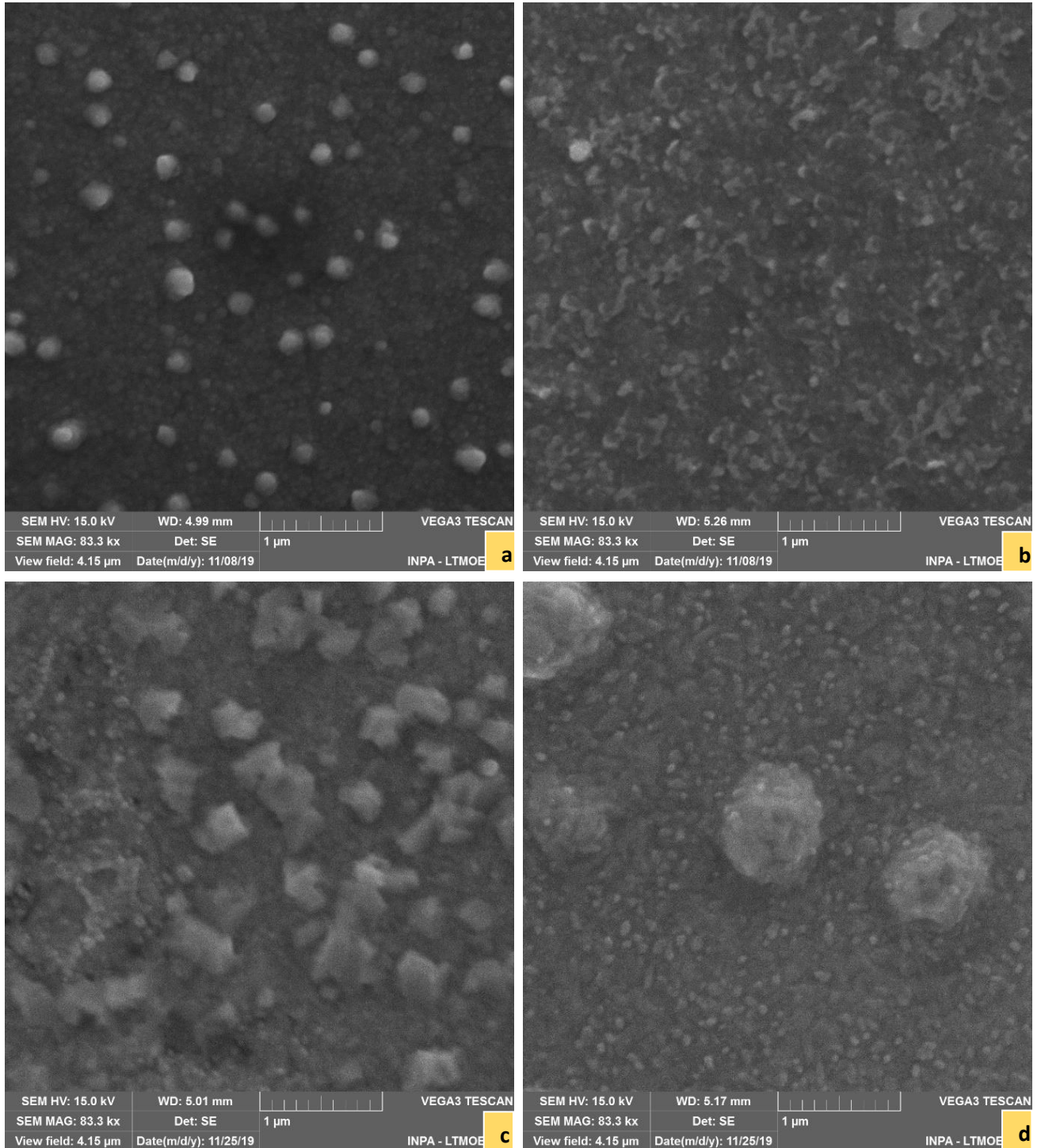
**Tabela 7:** parâmetros de análise de tamanho de cristalito – amostra 0,2%  $\text{Cu}^{2+}$  Fonte: Autor

$\beta$ rad	$\theta$ rad	$\varepsilon$ ( $\eta\text{m}$ )	$\varepsilon$ (média)	Desvio Padrão	Erro
0,007	0,195	19,803	19,033	1,172411	6%
0,008	0,278	17,377			
0,007	0,342	19,920			

**Tabela 8:** parâmetros de análise de tamanho de cristalito – amostra 0,4%  $\text{Cu}^{2+}$  Fonte: Autor

#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As figuras 23 e 24 apresentam as micrografias MEV dos filmes finos de BNT – BT (com e sem dopagem) e revelam a morfologia, a geometria e o tamanho das partículas dos filmes tratados termicamente a 700°C por 1 hora.



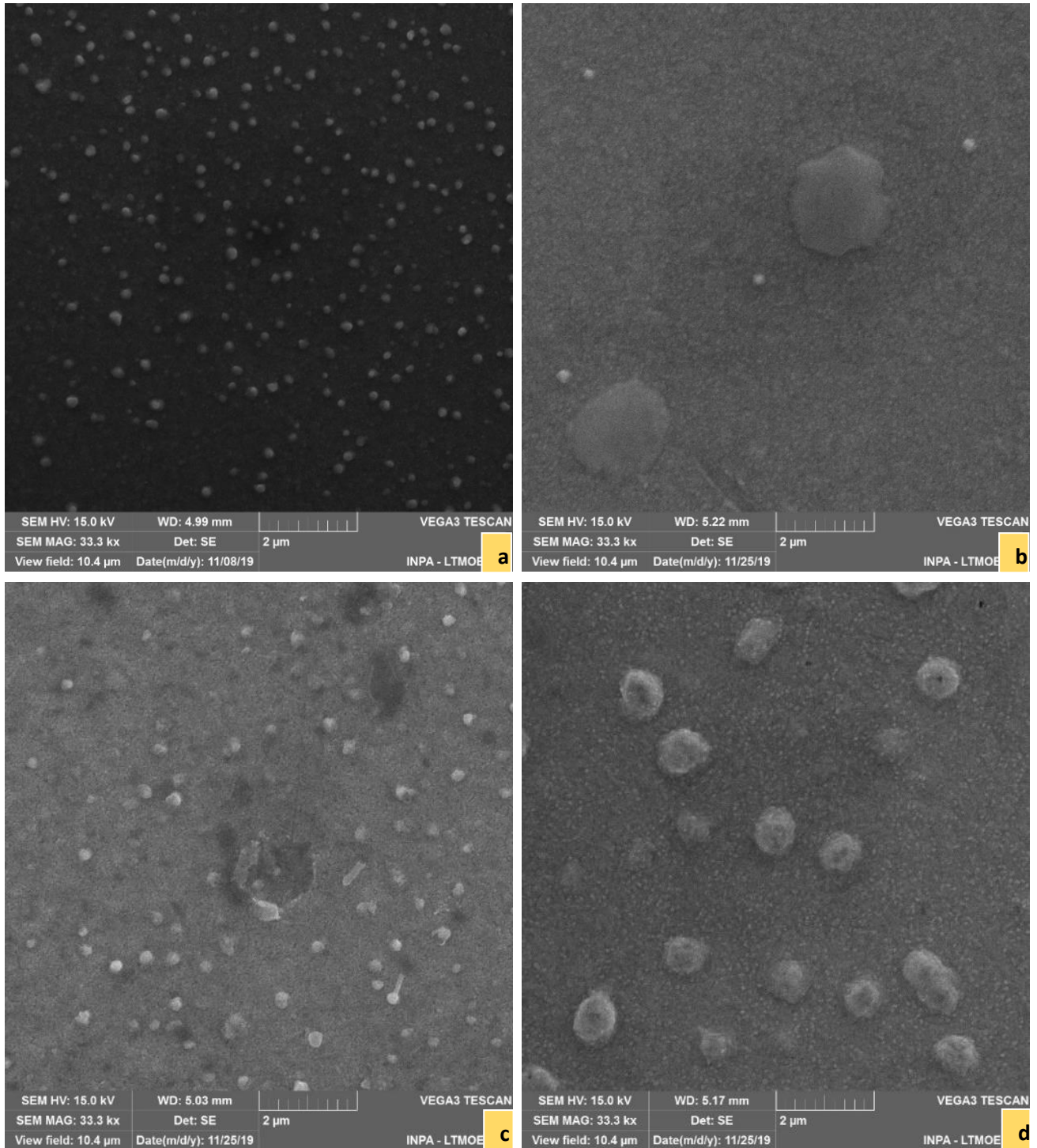
**Figura 23:** Análise de microscópica eletrônica de varredura (MEV) dos filmes finos de  $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  dopados com (a)0%, (b) 0,05%, (c) 0,2% e (d) 0,4% de  $\text{Cu}^{3+}$ . Fonte: Autor.

Para a análise da morfologia da superfície dos filmes finos, realizou-se as medidas no microscópio eletrônico de varredura de modelo VEJA 3 EasyProbe – TESCAN, como mostrado na Fig. 17 e 18 (a – d). Na figura 17, com escala de  $1\mu\text{m}$ , constatou-se que morfologia da superfície de todos os filmes finos BNT-BT-Cu são uniformes, sem rachaduras e defeitos. Os tamanhos médios das partículas dos filmes finos de BNT – BT –  $\text{Cu}_x$  com  $x = 0, 0.05, 0.2, 0.4$  foram determinados anteriormente, através da análise de DRX, como 13 nm, 15 nm, 19 nm e 15 nm, respectivamente. Ao observar as fotografias 23 e 24, nota-se que se usam as escalas 1 e  $2\mu\text{m}$ , portanto não é possível estimar de uma maneira exata o tamanho médio dos grãos, porém, verifica-se que as mesmas são pequenas, coerentes aos valores encontrados pela equação de Deybe-Scherrer.

Nas imagens, é possível identificar alguns aglomerados de partículas, fato este que pode estar ligado a colagem de partículas primarias por meio dos grupos HO. Esse grupo estar presente na solução precursora do gel, mesmo em temperaturas altas. [38]

É possível verificar na imagem que as partículas estão distribuídas de maneira uniforme sobre o substrato. Na figura 18, nota-se que as partículas aderiram ao substrato com pouca presença de poros, que possivelmente ocorreu devido a evaporação de solventes durante pirólise da solução precursora ou devido a volatilização do Bi e Na durante o tratamento térmico. Observa-se que o tamanho do grão aumenta com o aumento da concentração de Cu e depois começa a diminuir com um aumento significativo de Cu, como observado na figura 24. Esse efeito pode ter ocorrido devido ao tamanho de grão dos filmes depender da proporção da composição e da energia de nucleação.

O aumento do tamanho dos grãos com o aumento da concentração de Cu para concentrações até 0,02%, pode ter ocorrido devido ao aumento da temperatura de cristalização, em termos de redução de substâncias químicas e força de ligação entre o Cu e O quando os átomos de Cu ocupam os sítios B da perovskita  $\text{ABO}_3$ . A diminuição observada no tamanho das partículas quando a amostra é dopada com 0,04% de  $\text{Cu}^{3+}$  pode estar relacionado com o aumento da volatilização de  $\text{Cu}^{3+}$ .



**Figura 24:** Análise de microscópica eletrônica de varredura (MEV) dos filmes finos de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$  dopados com (a) 0%, (b) 0,05%, (c) 0,2% e (d) 0,4% de  $\text{Cu}^{3+}$ . Fonte: Autor

## CONCLUSÃO

Conclui-se que os filmes finos de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ , obtidos pelo método de sol-gel, e depositados sobre substratos de Pt/Si/SiO<sub>2</sub>/Ti, apresentou uma formação de fase cristalina, esta característica é notada através da técnica de espectroscopia Raman, sendo o filme tratado termicamente a 700°C o que apresentou, maior simetria cristalina, a superfície apresentou uma maior homogeneidade ao ser comprada com as filmes tratado termicamente a 600°C e 650°C, apresentou também menor tamanho de partícula para sua posterior dopagem. O filme fino tratado à 600°C apresentou um pico à 250  $\text{cm}^{-1}$ , características de estrutura do tipo perovskita, ainda na análise microscópica é possível verificar a formação não homogênea da solução sob o substrato.

A análise de microscopia Raman realizada no filme tratado termicamente à 650°C mostrou a presença de picos característicos dos materiais. Os picos são correspondentes aos a grupos de  $\text{TiO}_6$ , aos modificadores de rede ou aglomerados octaédricos  $\text{BiO}_6$  e  $\text{NaO}_6$  e os relacionados ao O-Ti-O, que esticam as vibrações simétricas do octaédrico  $\text{TiO}_6$ . O filme tratado termicamente à 700°C também apresentou picos correspondentes a literatura e foi o que melhor absorveu a solução, com alguns riscos na superfície. Os resultados de AFM revelaram um tamanho aproximado de partícula relativamente significativo, semelhantes aos encontrados na literatura, observou-se um aumento da rugosidade com o aumento da temperatura, porém com regiões uniformes.

Os filmes finos de BNT-BT dopados com o íons de  $\text{Cu}^{3+}$  e os resultados das caracterizações de DRX e MEV revelou que conforme adiciona-se íons de  $\text{Cu}^{3+}$  na estrutura de concentração 0 até 0,4%, o material torna-se mais cristalino, uma vez que os picos DRX são melhor definido e não apresenta uma segunda fase cristalina. A influência do tamanho médio do cristalito com o aumento da concentração do dopante revelou que para  $x = 0, 0.05, 0.2, 0.4\%$ , o tamanho aparente dos cristalitos são 13 nm, 15 nm, 19 nm e 15 nm, respectivamente. A diminuição observada no tamanho das partículas quando a amostra é dopada com 0,04% de  $\text{Cu}^{3+}$  pode estar relacionado com o aumento da volatilização de  $\text{Cu}^{3+}$ .

## RECOMENDAÇÕES E TRABALHO FUTURO

Os trabalhos futuros serão realizados

- um estudo sistemático com enfoque nas propriedades elétricas destes materiais.
- comprovar e verificar a resposta piezoelétrica dos filmes finos obtidos.
- Os filmes serão caracterizados em um microscópio eletrônico de varredura de alta definição, para se ter uma imagem com resolução maior e conseqüentemente observar melhor a partícula do material. Devido a dificuldade de análise de Difração de Raios X, os filmes obtidos terão uma espessura maior.



## REFERÊNCIAS

- [1] DARGHAM, S.; PONCHEL, F. et al. **Synthesis and electrical properties of lead-free piezoelectric  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films prepared by Sol-Gel method.** J. European Ceramic Society, 2017.
- [2] DARGHAM, S.; PONCHEL, F. et al. **Synthesis and characterization of BNT thin films prepared by Sol-Gel method.** Materials Today: Proceedings 3, 810 – 815, 2016.
- [3] SAHOO, S.; HAJRAB, S. et al. **Resistive, capacitive and conducting properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  solid solution.** Ceramics International. Ceramics International. Vol 44, Pages 4719–4726, 2018.
- [4] DEVI, S.; SURESH, B. et al. **Microstructural and high temperature dielectric, ferroelectric and complex impedance spectroscopic properties of  $\text{BiFeO}_3$  modified NBT-BT lead free ferroelectric ceramics.** Materials Science & Engineering B , 228, pages 38–44, 2018.
- [5] ESPINOSA, A.; CAMARGO, J. **Exploring new methodologies for the identification of the morphotropic phase boundary region in the  $(\text{BiNa})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  lead free piezoceramics: Confocal Raman Microscopy.** J. Alloys and Compounds 739, Pages 799 - 805, 2018.
- [6] WUA, L.; ZHANGA, S.; LIU, J. et al. **The electrical properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3)\text{-xCaZrO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics.** Ceramics International. Vol 42, Pages 13783–13789, 2016.
- [7] PENG, L.; Liu, B. et al. **Large strain response in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  modified BNT-BT piezoelectric ceramics.** Ceramics International. Vol 43, Pages 1008–1013, 2017.
- [8] KUMAR, S. A.; LEE, S.K; AHN, B.G. **Effect of Rb doping on ferroelectric and piezoelectric properties of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  thin films.** Journal of Alloys and Compounds. Vol 603, Pages 248–254, 2014.
- [9] MELO L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopados com  $\text{Li}^+$  visando possível aplicação em arquitetura.** Dissertação - Engenharia de Materiais - Universidade de São Paulo. São Pulo, 2001.
- [10] **Como funcionam os materiais piroelétricos e piezoelétricos.** Disponível em <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/como-funciona/4571-art632>> Acesso em 25/03/2017.
- [11] BEDUSCHI, C. D.; WEISS, C.; WOLF, L. S. **Transdução da energia sonora para sinais elétricos utilizando material piezoelétrico.** 89 f. Trabalho de conclusão de curso - Engenharia Industrial Elétrica Ênfase em Automação - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba ,2013.

- [12] EIRAS, J. A.; **Sensores, teoria e aplicações: Materiais Piezoelétricos**, cap 2. Universidade Federal de São Carlos. Grupo de Cerâmica Ferroelétricas.
- [13] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. - **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC, Ed 9º, 2016.
- [14] CURIE, J.; CURIE, P. Comptes Rendus, 294, 1880.
- [15] BARON L. C.; **Materiais elétricos: compêndio de trabalhos**. Volume 7. Pagina 693 - 718
- [16] MACHADO. R.; SANTOS, V. B. et al. **Elastic, dielectric and electromechanical properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  piezoceramics at the morphotropic phase boundary region**. Journal of Alloys and Compounds. V. 690, Pages 568–574, 2017.
- [17] SAITO, Y.; TAKAO H.; TANI T. et al. **Lead-free piezoceramics**. Nature **432**, 84-87, 2004.
- [18] ABAZARI, M.; SAFARI, A.; BHARADWAJA, S. S. N. et al. **Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ -based thin films**. Appl Phys Lett [2010]; **96**, 082903
- [19] GOU, Q.; Quan D. et al. **New  $(1 - x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}x(0.15\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.85\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{ZrO}_3)$  ternary lead-free ceramics: microstructure and electrical properties**. The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [20] ZHOU, H.; WU, G.; QIN, N. et al. **Improved Electrical Properties and Strong Red Emission of  $\text{Pr}^{3+}$  - Doped  $x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-(}1-x\text{)Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  Lead-Free Ferroelectric Thin Films**. J. American Ceramic Societ. Vol 95, Issue 2 Pages 483–486, 2011.
- [21] LIU, Y.; RENG, W. et al. **Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of lead-free BNT–BT piezoelectric thick films**. Ceramics International. Vol 41, Pages 259–264, 2015
- [22] HAGH, N. M.; KERMAN, K.; JADIDIAN, B.; SAFARI, A. **Dielectric and piezoelectric properties of  $\text{Cu}^{2+}$ -doped alkali Niobates**. Journal of the European Ceramic Society. Vol 29, Pages 2325-2332, 2009.
- [23] SHENG, Y.; HUANG, Y. et al. **Effect of oriented defect-dipoles on the ferroelectric and piezoelectric properties of  $\text{CuO}$  - doped  $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.805}\text{Ta}_{0.075}\text{Sb}_{0.12}\text{O}_3$  ceramics**. Ceramics Internacional. Vol 44, Pages 10141–10146. 2018.
- [24] EIRAS, J. A.; GERBASI, R. B. et al. **Compositional Design of Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$  and  $(\text{Ba}, \text{Na})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$  Based Ceramics Prepared by Different Sintering Routes**. Materials. Vol 9, Pages 179. 2016.
- [25] GUGLIELMI, M.; KICKELBICK, G.; MARTUCCI, A. **Sol-Gel Nanocomposites**. Ed. Springer science+business media, LLC. New York. Vol. Unico. 2014.

- [26] ATTIA, Y.; A. **Sol-Gel Processing and Applications**. Springer science+business media, LLC. Chicago. Vol. Unico. 1993.
- [27] PAC. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry**; Vol 33. Pages 606. 1972.
- [28] INNOCENZI, P. **The Sol to Gel Transition**. Springer science+business media, LLC. Chicago. Vol. Unico. 2016.
- [29] PILLAI, C. S.; HEHIR, S. **Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications**. Springer science+business media, LLC. Chicago. Vol. Unico. 2017.
- [30] A G EMSILE, F T BONNER AND L G PEEK. **Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk**. J. Appl. Phys. 29 858 (1958)
- [31] D MEYERHOFER. **Characteristics of resist films produced by spinning**. J. Appl. Phys. A9 3993 (1978)
- [32] S NIRANJAN, B Parija. **Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review**. Indian J. Phys. 83 (4) 493-502 (2009)
- [33] J. NASSARI, J. CIUFFII ET AL. **Titanium-silicon films prepared by spin and dip-coating**. Quím. Nova vol.26 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2003
- [34] **Studies of spin-coated polymer films** - Scientific Figure on ResearchGate. Disponível em: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-major-spin-coating-processes\\_fig1\\_240949492](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-major-spin-coating-processes_fig1_240949492) [accessed 04 Dec, 2018]
- [35] **Spin Coating Theory**. Disponível em: <https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf>.(2013) Acesso: 305/11/2018
- [36] Ossila enabling materials science. **Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques**. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#advantages-and-disadvantages-of-spin-coating>. Acesso em: 27/11/2018.
- [37] LIDJICI, H.; LAGOUN B. et al. **XRD, Raman and electrical studies on the  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$  lead free ceramics**. J. Alloys and Compounds. Pages 643–648, 2015.
- [38] CERNEA, M.; DRAGOIURELIAN, C.; GALCA, C. **Piezoelectric BNT-BT0.11 thin films processed by sol-gel technique**. J Mater Sci. Vol 46. Pages 5621–5627. 2011