



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2014

**CARINA SOFIA VAZ
RAMOS ALVES
FERREIRA**

**Estudo de propriedades elétricas e estruturais de
BiNbO₄**



**CARINA SOFIA VAZ
RAMOS ALVES
FERREIRA**

**Estudo de propriedades elétricas e estruturais de
BiNbO₄**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Prof. Doutor Luís Manuel Cadillon Costa, Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça
Investigador Auxiliar, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Doutor Rui Alberto Garção Barreira do Nascimento Igreja
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Manuel Graça, pela imensa paciência, ajuda e tolerância neste trabalho. Sem ele sem dúvida não seria possível.

Ao meu co-orientador Dr. Cadillon, entre outras pessoas que me ajudaram na realização deste trabalho.

A todos os amigos que sempre me apoiaram e acreditaram em mim, que faço questão de citar o seu nome: André Santiago, Ana Filipa Rodrigues Patrícia Borges, Joana Santos, Bruno Melo, Carina Carvalho e muitos outros que estiveram presentes diretamente ou indiretamente nesta fase final.

À minha mãe mas principalmente ao meu pai, por todas as razões e mais algumas.

palavras-chave

Niobato de bismuto ; sol-gel; propriedades elétricas; espectroscopia de impedância.

resumo

Este trabalho teve como objetivos preparar niobato de bismuto (BiNbO_4) na forma de material cerâmico e estudar as propriedades elétricas relacionando-as com a microestrutura e morfologia. A influência do método de preparação nas propriedades foi um dos parâmetros de análise.

Foram preparados pós de BiNbO_4 por reação de estado sólido e por sol-gel. Pastilhas destes pós foram submetidas a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, com base nos resultados obtidos por análise térmica do pó base. As amostras foram estudadas a nível estrutural através de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de Raman. Morfologicamente o estudo efetuou-se através de microscopia eletrônica de varrimento (MEV). As características elétricas destas amostras foram analisadas em função da temperatura (200 K a 400 K) e em função da frequência (100 Hz a 5 GHz). A medição da condutividade dc entre 200 e 400 K também foi realizada.

keywords

Bismuth niobate; electrical properties; impedance spectroscopy.

abstract

The main objective of this work was to prepare bismuth niobate (BiNbO_4) in the form of ceramic material and study its electrical properties regarding microstructure and morphology. The influence of the preparation method on the properties was also a focus on this analysis.

The BiNbO_4 powders were prepared by solid state reaction and sol-gel.

Pellets of the powders were submitted to thermal treatments at different temperatures, based on the results obtained by thermal analysis of the base powder. The samples were studied at structural level through X-Ray diffraction and Raman spectroscopy. Regarding morphology, the study was made by scanning electron microscopy (SEM). The electric characteristics of the samples were studied in terms of temperature (200 K to 400 K) and in terms of frequency (100 Hz to 5 GHz). DC conductivity between 200 and 400 K was also done.

Índice

Lista de figuras	I
Lista de tabelas	III
Lista Símbolos, abreviaturas e acrónimos	IV
1 <i>Introdução</i>	1
1.1 Família ABO ₄	1
1.2 BiNbO ₄	2
1.2.1 Estrutura	2
1.2.2 Dopantes	3
1.2.3 Algumas aplicações atuais	4
Métodos de preparação	5
2 <i>Técnicas experimentais</i>	7
2.1 Técnicas de preparação	7
2.1.1 Preparação das amostras por reação de estado sólido	7
2.1.2 Preparação das amostras por sol-gel	7
2.2 Técnicas de caracterização estrutural e morfológica	8
2.2.1 Análise térmica diferencial (ATD)	8
2.2.2 Difração de raios-X (DRX)	9
2.2.3 Espectroscopia de Raman	10
2.2.4 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)	12
2.3 Técnicas de caracterização elétrica	12
2.3.1 Condutividade dc (σ_{dc})	13
2.3.2 Permittividade (ϵ^*) a baixa frequência (<100 MHz)	13
2.3.3 Permittividade (ϵ^*) a alta frequência (GHz)	15
3 <i>Resultados e discussão</i>	18
3.1 Niobato de bismuto preparado por reação no estado sólido	18
3.1.1 Análise estrutural e morfológica	18

3.1.2	Análise elétrica e dielétrica	23
3.2	Niobato de Bismuto preparado por sol-gel.....	32
3.2.1	Análise estrutural e morfológica	32
3.2.2	Análise elétrica e dielétrica	35
4	<i>Conclusões</i>	43
5	<i>Referências</i>	45

Lista de figuras

Figura 1.1 Estrutura da estibiotantalite, ABO_4 [8] (• A; • B; • O).....	2
Figura 1.2 Estrutura cristalina de (a) $Bi_5Nb_3O_{15}$; (b) α - $BiNbO_4$; (c) β - $BiNbO_4$ [2].....	3
Figura 1.3 Esquema representativo das alterações, físicas e de fase, do $BiNbO_4$	3
Figura 1.4 Exemplos de três componentes eletrônicos bateados na tecnologia LTCC; um de modo esquemático duas imagens reais [24][25].....	5
Figura 2.1 Esquema do tratamento térmico, onde $T_x = 200, 500, 600, 700, 800, 850, 900, 950, 1100$ e 1200 °C.....	7
Figura 2.2 Solução final contendo os íons metálicos finais Nb^{5+} e Bi^{3+}	8
Figura 2.3 Esquema de funcionamento de uma análise térmica diferencial.....	9
Figura 2.4 Esquema do funcionamento do sistema de DRX <i>X'Pert</i> da <i>Phillips</i> para pós [35].....	10
Figura 2.5 Esquema da dispersão de Rayleigh (elástica), Stokes e Anti-Stokes (inelásticas).....	11
Figura 2.6 Funcionamento MEV a) fenômenos resultante da interação de elétrons com a matéria b) esquema de um sistema de MEV (imagem adaptada de [42]).....	12
Figura 2.7 Representações para a permissividade complexa: a) parte real ϵ' e a parte imaginária ϵ'' em função do logaritmo da frequência; b) Representação de Cole-Cole [47].....	14
Figura 2.8 Simulações para a cavidade de 2,7 GHz: a) Desenho técnico da cavidade; b) Simulação da distribuição de campo na cavidade vazia, com PTFE e com uma amostra; c) Espectro de transmissão da cavidade nas condições de b).....	15
Figura 2.9 Simulações para a cavidade de 5 GHz: a) Desenho técnico da cavidade; b) Simulação da distribuição de campo na cavidade vazia, com PTFE e com uma amostra; c) Espectro de transmissão da cavidade nas condições de b).....	16
Figura 2.10 Esquema da transmissão da cavidade. A preto, espectro sem amostra (centrada à frequência mais elevada) e a vermelho com uma amostra.....	17
Figura 3.1 Gráfico obtido do pó de $BiNbO_4$ preparado por reação no estado sólido usando duas rampas de aquecimento, 10 e 20 °C/min.....	18
Figura 3.2 DRX para os diferentes tratamentos térmicos na imagem a); b) Espectros mais relevantes de a) com os devidos picos mais informativos identificados. • Nb_2O_5 ; * $Bi_5Nb_3O_{15}$; α α - $BiNbO_4$; β β - $BiNbO_4$	19
Figura 3.3 Espetros de Raman, obtidos entre 100 e 1000 cm^{-1}	21
Figura 3.4 MEV para diferentes tratamentos térmicos (°C) a) 600; b) 700; c) 800; d) 850; e) 900; f) 950; g) 1100; h) 1200.....	22
Figura 3.5 Micrografia das amostras tratadas a: c1) 800 °C; e1) 900 °C (ampliação das fig. 3.4 c) e e))......	23
Figura 3.6 $\log(\sigma_{dc})$ em função de $1000/T$. O "Inset" representa o $\ln(\sigma_{dc})$ em função $1000/T$, para a zona indicada a cinzento, com as retas da linearização.....	24
Figura 3.7 Energia de ativação e logaritmos da condutividade dc , para temperaturas entre [180; 220] K e [300; 380] K.....	24
Figura 3.8 Gráfico de E_a e de σ_{ac} para cada amostra.....	25
Figura 3.9 ϵ' e ϵ'' para cada tratamento térmico.....	26
Figura 3.10 Constante dielétrica, para uma frequência constante de 10 kHz, em função da temperatura.....	26
Figura 3.11 Perdas dielétricas e M'' em função da frequência e temperatura para as amostras 600, 900 e 1100.....	27
Figura 3.12 Gráficos da calibração, $\Delta f/f_0$ e $(1/Q_i - 1/Q_0)$ em função do volume água.....	28
Figura 3.13 Transmissão de todas as amostras obtidas na cavidade de 2,7 GHz.....	28
Figura 3.14 Permissividade complexa calculada para 2,7 GHz.....	29
Figura 3.15 Dependência do logaritmo da: a) Constante dielétrica; b) Parte imaginária da permissividade c) M'' , em função da temperatura para várias frequências da amostra inicial (sem qualquer tratamento térmico).....	30
Figura 3.16 $\partial\epsilon'/\partial T$ em função da temperatura para várias frequências da amostra inicial na região de temperaturas de: a) 400 -1000 °C; b) 900 – 1100 °C.....	30
Figura 3.17 $\partial\epsilon''/\partial T$ em função da temperatura para várias frequências da amostra inicial.....	31
Figura 3.18 $\partial M''/\partial T$ em função da temperatura para várias frequências da amostra inicial.....	31
Figura 3.19 ATD com duas rampas de aquecimento.....	32
Figura 3.20 DRX para as amostras com os picos identificados, α corresponde à fase ortorrômbica do $BiNbO_4$; β fase triclinica do $BiNbO_4$; * $Bi_{15}NbO_{25}$	33

Figura 3.21 ϵ' e ϵ'' em função da frequência à temperatura de 300 K.	37
Figura 3.22 ϵ' em função da temperatura para a frequência de 10 kHz.	38
Figura 3.23 Transmissão da cavidade e permitividade complexa calculada, para 2,7 GHz.	39
Figura 3.24 Transmissão da cavidade e permitividade complexa calculada, para 5 GHz.	39
Figura 3.25 Constante elétrica para temperaturas entre 300 e 1100 °C para quatro frequências.	40
Figura 3.26 $\log_{10}\epsilon''$ entre 250 e 1150 °C, para frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.	41
Figura 3.27 Derivadas de ϵ'' para diferentes frequências.	41
Figura 3.28 M'' para temperaturas entre 250 e 1150 °C para as frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz 1 e MHz.	42
Figura 3.29 Derivadas de M'' para diferentes frequências.	42

Lista de tabelas

Tabela 3.1 Informação da análise qualitativa (ICDD) e quantitativa das fases do niobato de bismuto e dos pesos de cada fase para os diferentes tratamentos térmicos.	19
Tabela 3.2 Tamanho do cristalito, em nm, com o respectivo erro, calculados a partir da equação de Scherrer.	20
Tabela 3.3 Fator de qualidade multiplicado pela frequência para os diferentes tratamentos térmicos.	28
Tabela 3.4 Quantidade relativa de cada fase e tamanho de cristalito para todas as amostras.	33
Tabela 3.5 Valores da condutividade (σ_{dc}) e da energia de ativação para 300 K.....	36
Tabela 3.6 Constante dielétrica, fator de perdas e condutividade à temperatura de 300 K e frequência de 10 kHz e energia de ativação para todas as amostras.	37
Tabela 3.7 Fator de qualidade multiplicado pela frequência para diferentes tratamentos térmicos.	38

Lista Símbolos, abreviaturas e acrônimos

α -BiNbO₄ – estrutura ortorrômbica BiNbO₄
 β -BiNbO₄ – estrutura triclínica BiNbO₄
 β – Parâmetro relacionado com a largura do pico
 ε^* - Permitividade complexa
 ε' – Constante dielétrica (parte real da permitividade)
 ε'' – Parte imaginária da permitividade
 θ – Angulo de incidência
 κ – Fator de forma
 K – Fator de despolarização
 λ – Comprimento de onda
 μ – Mobilidade
 ν – Frequência de vibração
 ρ – Resistividade
 σ_{dc}, σ_{ac} – Condutividade dc e ac
 τ_F – Coeficiente de ressonância
 ω – Frequência angular
AC – Ácido cítrico
ac – Corrente alternada
ATD – Análise Térmica Diferencial
BiNbO₄ – Niobato de bismuto
Bi(NO₃)₃.5H₂O - Nitrato de bismuto penta hidratado
Bi₂O₃ - Óxido de bismuto
BiONO₃. H₂O – Nitrato de bismuto hidratado
 C_p - Capacidade do condensador
Cu – Cobre
CuO – Óxido de cobre
 d - Distância entre planos (Raman), espessura (parte elétrica)
DRX – Difração de raios X
 E_a – Energia de ativação
EG – Etilenoglicol
 f_0 - frequência fundamental de ressonância
H₂O₂ – Peróxido de hidrogénio
ICDD - *International Center for Diffraction Data*
 I – Intensidade da corrente
 i – Unidade imaginária
 k_B – Constante de Boltzman
LTCCs – Low temperature co-firing ceramics
 L_c – Tamanho de cristalito
 M^* - Módulo complexo
MEV – Microscopia eletrônica de varrimento
MCM-C – Multichip Ceramic Modules
 n – ordem de difração (DRX), número de portadores
Nb₂O₅ – Óxido de nióbio
NbCl₅ – Cloreto de nióbio
PTFE – Politetrafluoretileno
 q – carga do eletrão
 Q – fator de qualidade
RIR - *Reference Intensity Ratio*
 R_p – Resistência em paralelo
 T – Temperatura
TiO₂ – Dióxido de titânio
 T_x - Temperatura de patamar
 $\tan \delta$ – Tangente delta
 V – Diferença de potencial
V₂O₅ – Óxido de vanádio
 Y^* - Admitância

W – Largura de banda

w_{exp}, w_{int} - Largura a meia altura da fase num difratograma

Z^* - Impedância complexa

1 Introdução

Motivação

A massificação dos sistemas de telecomunicações que operam na gama das micro-ondas (300 MHz - 300 GHz), têm requerido a procura de novos materiais de baixo custo e elevado desempenho. Estes têm como requisitos base uma elevada constante dielétrica, baixo valor de perdas ($1/Q$) e um reduzido coeficiente de ressonância a baixa temperatura (idealmente, nulo). Atualmente, materiais como $\text{Sn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{TiO}_4$ e $\text{Ba}(\text{Mg},\text{Ta})\text{O}_3$ são bastante utilizados neste tipo de aplicação, mas apresentam a desvantagem de só poderem ser sintetizados a temperaturas muito elevadas (>1400 °C) [1]. Esta característica apresenta vários problemas, como por exemplo a questão dos metais usados como elétrodos, como o cobre (Cu) ou a prata (Ag), que têm temperaturas de fusão inferiores à temperatura de sinterização desses cerâmicos. Assim, torna-se interessante desenvolver novos materiais dielétricos que apresentem uma temperatura de sinterização inferior ao ponto de fusão desses metais. Alguns trabalhos [2] referem que um potencial candidato como material dielétrico na região das micro-ondas corresponde à família dos ortoniobatos, como por exemplo o niobato de bismuto (BiNbO_4).

O niobato de bismuto, assim como outros compostos da sua família (ABO_4), têm sido analisados não só como materiais que podem funcionar em sistemas a altas frequências, mas também em aplicações de dispositivos eletrónicos que funcionam a frequências mais baixas. Esta versatilidade está relacionada com diversos parâmetros, como o método de preparação que altera, de forma controlada, as propriedades estruturais, morfológicas e físicas deste composto. Parâmetros de controlo como temperaturas, tempos e atmosferas usadas nos tratamentos térmicos [3], ou a adição de outros elementos à estrutura base, como substituinte ou como dopante, como o vanádio, cobre ou ferro têm sido reportados [4][5][6][7]. Em alguns casos, mostram-se melhoramentos significativos na sua resposta elétrica.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivos :

- Estudar niobato de bismuto preparado por dois métodos diferentes;
- Caracterizar elétrica, estrutural e morfológicamente;
- Comparar os resultados obtidos pelos dois métodos;
- Otimizar os parâmetros de tratamento térmico.

1.1 Família ABO_4

O BiNbO_4 é um composto pertencente à família ABO_4 , conhecida por possuir uma estrutura estibiotantalite (estrutura ortorrômbica do composto SbTaO_4) [8]. Na figura 1.1, é apresentada a estrutura da estibiotantalite, onde os octaedros de BO_6 , distorcidos, encontram-se ligados por vértices, na direção paralela ao plano (001) da célula unitária ortorrômbica. Os compostos mais comuns desta família, $\text{A}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_4$, correspondem a $\text{A} = \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ e $\text{B} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$.

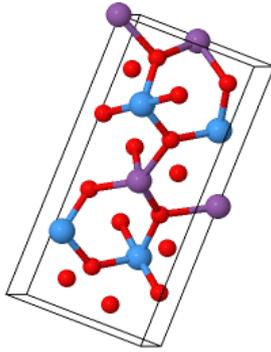


Figura 1.1 Estrutura da estibiotantalite, ABO_4 [9] (• A; • B; • O).

Historicamente, em 1938, Dihlstrom sintetizou pela primeira vez os compostos $BiNbO_4$, $BiTaO_4$ e $BiVO_4$. Dihlstrom analisou-os estruturalmente, através de difração de raios-X e descobriu que as estruturas eram ligeiramente diferentes da estrutura estibiotantalite. Em 1951, Aurivillius também preparou pós de $BiNbO_4$ e $BiTaO_4$ tratados até temperaturas entre 1100-1200 °C e concluiu que, de facto, alguns destes compostos, a uma determinada temperatura se transformavam numa estrutura diferente da esperada. Roth e Waring, em 1962, estudaram as relações de equilíbrio de fase do sistema $Bi_2O_3-Nb_2O_5$ e descobriram que o $BiNbO_4$ passava, de forma irreversível, de uma estrutura ortorrômbica para uma estrutura triclínica à temperatura de 1020 °C (figura 1.2), aproximadamente [10]. Contudo, à temperatura ambiente, estes apresentam propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e eletro-ópticas, que são dependentes da estrutura e da morfologia, podendo ser bastante úteis para diversas aplicações eletrónicas, como telemóveis, PDA, micro-Pc's, antenas *wireless*, entre outros [11][12]. Atualmente estes compostos ainda não são totalmente compreendidos a nível físico-químico, apresentando diversas transições de fase que controlam as suas propriedades físicas. Estas modificações, ou transições de fase, têm sido alvo de um recente e interessante aumento do número de estudos publicados [11].

1.2 $BiNbO_4$

Como já se referiu, o $BiNbO_4$ é um composto da família ABO_4 , que possui propriedades e características relevantes para aplicações eletrónicas operando na região das microondas. Nesta secção serão apresentadas as suas principais propriedades.

1.2.1 Estrutura

O $BiNbO_4$ pode assumir diferentes estruturas e fases cristalinas consoante o tratamento térmico a que é submetido. Pode apresentar uma estrutura ortorrômbica (α - $BiNbO_4$) ou uma estrutura triclínica (β - $BiNbO_4$).

A fase triclínica (β - $BiNbO_4$) pertence ao grupo espacial P_1 e a fase ortorrômbica (α - $BiNbO_4$) ao grupo P_{ma} já estudadas por Aurivillius e por Roth e Waring [13]. A figura 1.2 apresenta a célula unitária destas fases, assim como, da fase não estequiométrica $Bi_5Nb_3O_{15}$, que normalmente é detetada para temperaturas de tratamento térmico inferiores a 1050 °C. Os parâmetros de rede da fase triclínica são os seguintes [13]:

- $a = 7,6121 \text{ \AA}$, $b = 7,9289 \text{ \AA}$, $c = 5,5453 \text{ \AA}$;
- $\alpha = 90,2265^\circ$, $\beta = 92,7144^\circ$ $\gamma = 102,5257^\circ$;

para a fase ortorrômbica, os parâmetros são [13]:

- $a = 5,6800(2) \text{ \AA}$, $b = 4,934(2) \text{ \AA}$, $c = 11,7130(5) \text{ \AA}$;
- $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 90,0^\circ$;

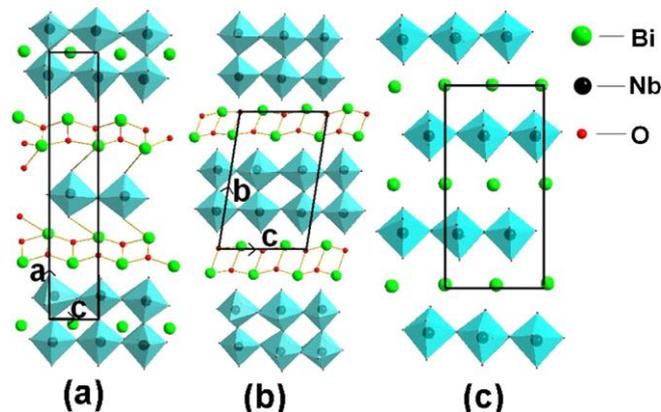


Figura 1.2 Estrutura cristalina de (a) $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$; (b) $\alpha\text{-BiNbO}_4$; (c) $\beta\text{-BiNbO}_4$ [3].

À temperatura ambiente, o BiNbO_4 apresenta uma estrutura triclínica, transitando para a fase $\alpha\text{-BiNbO}_4$ à temperatura de 700-750 °C. Esta transição é reversível, desde que não se ultrapasse a temperatura de 1020-1050 °C, após a qual, o BiNbO_4 estabelece-se definitivamente com uma estrutura triclínica. Estudos recentes revelaram que o BiNbO_4 na fase α ou β , quando sujeito a tratamento à temperatura de 1800 °C e pressão de 5 GPa, forma uma nova fase (HP- BiNbO_4 - *high pressure*) [14].

Embora estas fases sejam as mais relevantes quando se trata de BiNbO_4 , existem outras que podem surgir propositadamente, ou não, aquando do fabrico deste composto na forma de cerâmico [15]. Estudos do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [16], apresentam a formação das seguintes fases não estequiométricas: $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, Bi_3NbO_7 , $\text{Bi}_3\text{Nb}_{17}\text{O}_{47}$ [16] [17] [18].

De referir que, em condições normais de pressão e temperatura, o BiNbO_4 é antiferroelétrico, mantendo esta característica em função da temperatura até 360 °C (figura 1.3). Após esta temperatura, e até 570 °C, apresenta-se como ferroelétrico, mas no entanto, para temperaturas superiores, é paraelétrico [11].



Figura 1.3 Esquema representativo das alterações, físicas e de fase, do BiNbO_4 .

1.2.2 Dopantes

Como já foi referido anteriormente, existem propriedades específicas para que um material seja um bom dielétrico a operar na região das micro-ondas. Os três requisitos para que um cerâmico seja usado nestas condições são uma elevada constante dielétrica (ϵ'), um elevado fator de qualidade (Q) e uma baixa temperatura para o coeficiente de ressonância (τ_F). Kagata e colaboradores [19], mostraram que o BiNbO_4 na forma cerâmica, apresenta valores de ϵ' de 43, aproximadamente, que o valor de Qf varia entre 10000 e 17000 GHz mas apresenta um coeficiente τ_F muito elevado para poder ser usado em aplicações atuais. Contudo, valores de $\tau_F = -21 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ foram obtidos para o BiNbO_4 dopado com 0,065 wt% de CuO e de $+38 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ quando dopado com 0,074 wt% V_2O_5 . Estes resultados levaram Zhou e colaboradores [19] a analisar diversos

sistemas, entre os quais CuO-WO₃-BiNbO₄ onde encontraram um valor ótimo para τ_F , muito próximo de 0 ppm/°C.

1.2.3 Algumas aplicações atuais

Pós de BiNbO₄ sintetizados por reação de estado sólido, têm sido testados com potencial uso como foto-catalisadores, para a separação da água, em soluções aquosas de metanol, sob radiação UV. Nesta aplicação estes pós chegam a mostrar uma atividade superior ao TiO₂. A radiação UV no BiNbO₄, na presença de metanol, provoca uma redução dos centros de metal conduzindo à formação de bismuto metálico e a uma redução das espécies do óxido de nióbio. Esta redução leva à destruição da estrutura cristalina ortorrômbica do material e promove a delaminação do BiNbO₄ ao longo das suas camadas atômicas. O efeito da redução pode ser atenuado por nanopartículas de carga como a platina (Pt), atuando como um co-catalisador dos pós do BiNbO₄. A adição de uma pequena quantidade de Pt, ajuda ainda a reter drasticamente a cristalinidade do catalisador, assim como, promove uma melhoria na atividade da função de foto-catalisador. Isto é devido à carga do metal nobre atuar como um reservatório de elétrons, evitando que muitos dos elétrons reajam diretamente com o próprio óxido [20].

O BiNbO₄ tem sido também recentemente testado como um promissor “*Low-Temperature Co-fired Ceramic*” (LTCC) [6][2]. Os LTCCs podem ser aplicados em diferentes tipos de dispositivos, tais como os MCM-C (*Multichip Ceramic Modules*), dispositivos de micro-ondas, sensores, entre outros [22][21][23]. O desenvolvimento desta tecnologia requer algumas propriedades nos materiais cerâmicos usados [22]:

i) Baixa temperatura de sinterização (< 900 °C): devido ao ponto de fusão dos materiais usados como condutores, como a prata (Ag - ponto de fusão aos 961 °C);

ii) Baixa perda dielétrica: como a maioria dos dispositivos de LTCC são utilizados em circunstância de alta frequência, comunicações sem fios, a perda dielétrica está diretamente envolvida no consumo de energia e na qualidade do sinal;

iii) Baixa expansão térmica, boa resistência térmica e alta resistência mecânica: os componentes eletrônicos podem sofrer pressões térmicas durante os processos de montagem.

Para a construção desta tecnologia é necessária a combinação de várias camadas cerâmicas com camadas condutoras, resultando num dispositivo de multicamadas de módulos de LTCC que, por norma, é usado num formato a três dimensões (3D) [23]. De salientar que os LTCCs, na maioria das suas aplicações, mesmo nas menos convencionais, não requerem custos elevados, nem grande complexidade no seu fabrico [21].

Esta tecnologia está apresentada na figura 1.4, em que são apresentados três exemplos de aplicações concretas, de como esta tecnologia pode ser implementada nos dias de hoje. As figuras 1.4 a) e b) dizem respeito ao mesmo dispositivo, consistindo em aplicações tridimensionais, permitindo um acondicionamento integrado no LTCC e fornece características de superfície e profundidade. Posteriormente utilizadas em aplicações a alta frequência (GHz) tais como *wireless*, micro-ondas e óticas [24]. No exemplo 1.4 c) são as propriedades da tecnologia de várias camadas sobre o metal, quando aplicadas a um conjunto de LEDs de alto brilho pode dissipar uma maior quantidade de calor do que os conjuntos convencionais. Consiste no desenvolvimento por uma lâmina cerâmica, a baixa temperatura, o LTCC-M funciona como projetador para matrizes de LED usadas como substitutos das lâmpadas incandescentes, por exemplo, sinais de trânsito, iluminação, luz de fundo. As matrizes de LED podem ser ligadas diretamente ao conjunto LTCC-M através de uma matriz compactada para atingir uma densidade de luz até 840 lm/in² [25].

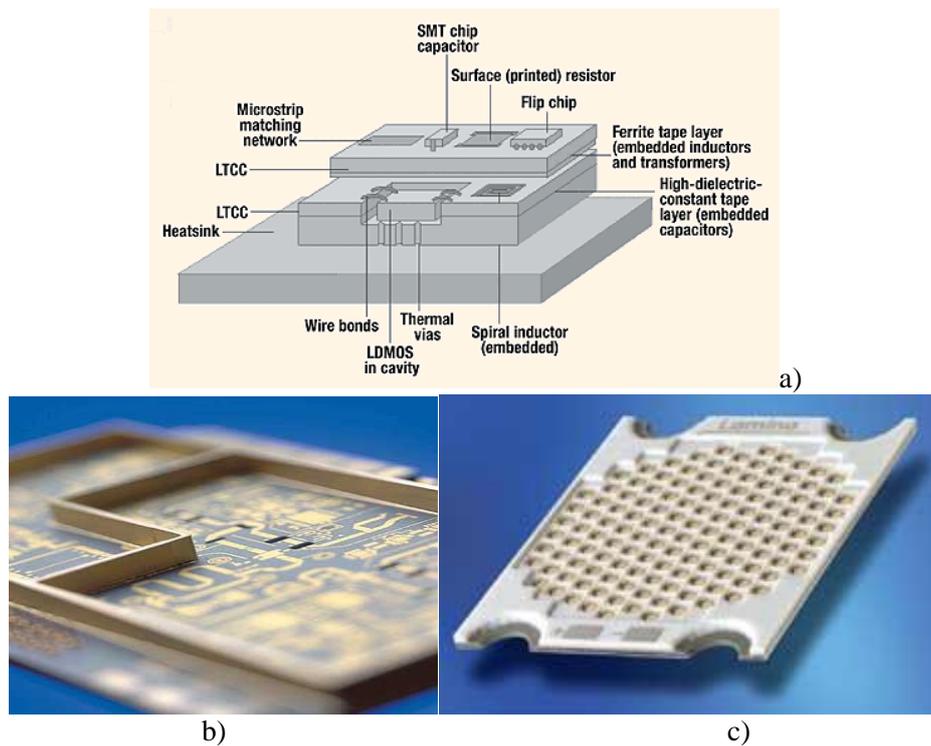


Figura 1.4 Exemplos de três componentes eletrônicos baseados na tecnologia LTCC; um de modo esquemático duas imagens reais [24][25].

Métodos de preparação

Neste trabalho preparam-se pós de BiNbO_4 por dois métodos distintos com o objetivo de analisar a sua influência nas propriedades elétricas. Foram usados os métodos de reação de estado sólido e de sol-gel.

O método de reação de estado sólido é um dos métodos mais comuns para a preparação de pós, baseado na pesagem dos reagentes de partida em fase sólida e na sua mistura com energia suficiente para que promova uma reação entre eles sem que ocorra uma mudança de estado físico. Normalmente esta energia é térmica podendo também, ou em conjugação, ser mecânica. Contudo, este método apresenta algumas desvantagens como a formação de grãos com um tamanho elevado, a formação de segregações e, devido à elevada temperatura de síntese, promove a volatilização de algumas espécies, nomeadamente bismuto, dando origem a um composto final não estequiométrico.

O método de sol-gel foi também usado neste trabalho por apresentar as seguintes vantagens em relação ao método de reação de estado sólido: produto final com maior homogeneidade e maior a possibilidade de controlar o tamanho de grão, menores temperaturas necessárias na síntese com a consequente poupança energética, uma maior fiabilidade em relação a contaminações e possibilidade de preparar materiais com composições estequiométricas que seriam muito difíceis de preparar através dos métodos convencionais. Neste método, o processo usado foi o de Pechini que se apresenta como um dos mais simples adequando-se à preparação de pós com características bem definidas, como por exemplo o controlo do tamanho do grão e morfologia. Este método possui um custo de produção relativamente baixo [26]. De uma forma resumida, o processo de Pechini, esquematizado na figura 1.5, consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos, dissolvidos em solução aquosa com ácidos carboxílicos (ex.: ácido cítrico) que posteriormente é polimerizado através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (ex.: etilenoglicol), obtendo-se uma boa distribuição dos cátions metálicos na estrutura polimérica. Normalmente, o aquecimento da solução a temperaturas moderadas (entre a 100 a 200 °C) favorece a reação de

condensação. Durante o aquecimento ocorre a poliesterificação onde o excesso de água é removido, resultando num gel polimérico que é facilmente dissolvido em água [27]. Os pós são obtidos através de tratamentos térmicos controlados do gel.

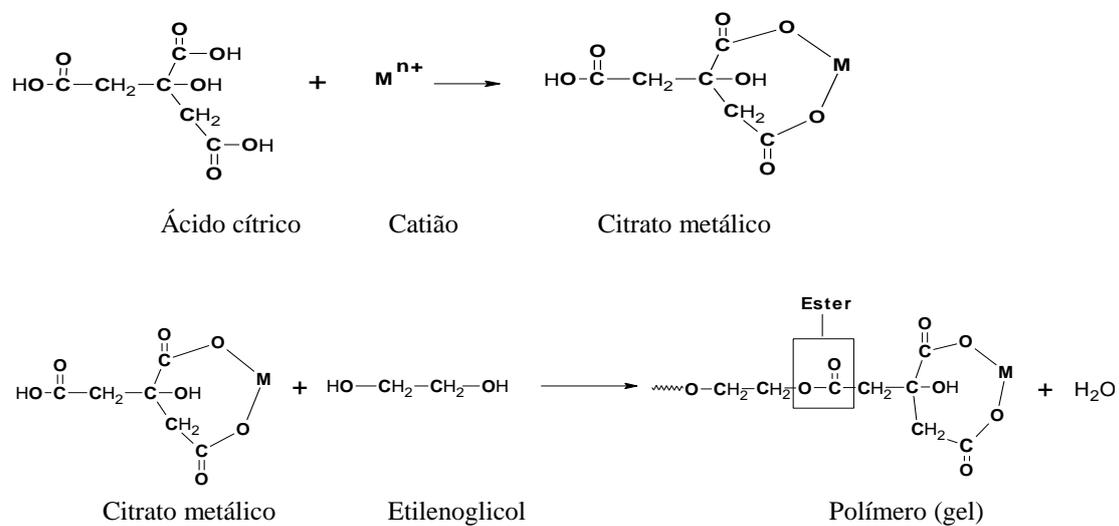


Figura 1.5 Esquema do processo de Pechini [28].

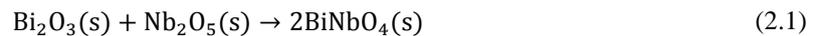
2 Técnicas experimentais

2.1 Técnicas de preparação

Como referido na introdução, neste estudo usaram-se duas técnicas de preparação diferentes, a de reação do estado sólido, mais comum, e a de sol-gel, com o objetivo de verificar a influência do método usado nas características físicas finais. As secções 2.1.1 e 2.1.2 descrevem, de forma pormenorizada, a preparação dos pós de BiNbO_4 por estes dois métodos.

2.1.1 Preparação das amostras por reação de estado sólido

Neste método assumiu-se que a reação entre o óxido de bismuto (Bi_2O_3) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5), quando em quantidades molares iguais, pode ser expressa por:



O primeiro passo foi a pesagem dos óxidos base, Bi_2O_3 (*Aldrich*, 99%) e Nb_2O_5 (*Merk*, 99%) de forma a perfazer uma massa total de 10 g. Posteriormente, foram colocados num vaso de ágata com esferas do mesmo material e dentro de um moinho planetário da *Fritsch*. Este processo teve por objetivo homogeneizar a mistura, tendo sido realizado à velocidade de 250 rpm por um período de 2 horas.

Os pós homogeneizados foram usados para fabricar pastilhas, com uma espessura de 1 mm e diâmetro 7 mm, aproximadamente, e cilindros, com uma altura de 6 mm e diâmetro 3 mm, aproximadamente. A construção destas geometrias foi realizada usando moldes de aço e uma prensa uniaxial. O uso de duas geometrias diferentes está associado aos requisitos dos métodos de caracterização dielétrica em diferentes gamas de frequência, como será explicado nas secções 2.3.2 e 2.3.3.

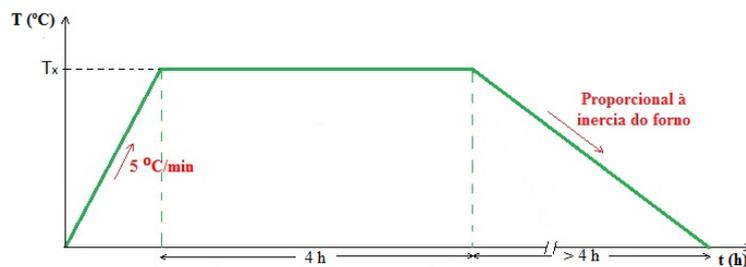


Figura 2.1 Esquema do tratamento térmico, onde $T_x = 200, 500, 600, 700, 800, 850, 900, 950, 1100$ e 1200 °C.

Cada conjunto de pastilha e cilindro foi tratado termicamente de acordo com o esquema da figura 2.1. As temperaturas de patamar (T_x) foram escolhidas com base no resultado da análise térmica diferencial (ATD), apresentada e discutida do capítulo 3. De salientar, que o principal interesse desta análise recai sobre os fenómenos exotérmicos, porque, associados a estes poderão estar modificações estruturais, como por exemplo cristalizações. A rampa de aquecimento foi de 5 °C/min e o tempo de patamar, que também é um parâmetro deste processo, foi de 4 horas como ilustrado na figura 2.1.

2.1.2 Preparação das amostras por sol-gel

Na preparação por sol-gel, usando o processo de Pechini [29][30], os materiais de partida foram o nitrato de bismuto penta hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - *Aldrich*) e o cloreto de nióbio (NbCl_5 - *Merk*), ambos no estado sólido em condições PTN.

Inicialmente o NbCl_5 foi dissolvido em H_2O_2 (3% V/V). O uso de peróxido de hidrogénio, mesmo com uma baixa concentração volúmica, evita a formação de precipitados [31]. Salienta-se

que esta reação é exotérmica. A solução transparente e amarela, foi deixada a agitar numa placa magnética à temperatura ambiente. Após esta fase, à solução que contém o nióbio, foi misturada uma solução aquosa de ácido cítrico, numa razão molar entre metal e ácido cítrico de 1:3, tal como descrito no capítulo 1. A solução aquosa de ácido cítrico foi previamente dissolvida em H₂O com uma razão molar de AC:H₂O de 1:2,5, aproximadamente. Para a total reação de complexação do metal (nióbio) pelo ácido cítrico, a mistura foi deixada a agitar cerca de 1 hora. Após este tempo, adicionou-se à solução etilenoglicol, numa razão molar de 2:3 entre o ácido cítrico (AC) e o etilenoglicol (EG). A mistura total foi deixada a agitar, aproximadamente, 12 horas.

Numa primeira abordagem, tentou-se dissolver o nitrato de bismuto em H₂O, o que não foi possível, porque este sal hidrolisa-se facilmente, dando origem a precipitados do tipo BiONO₃.H₂O [32]. A dissolução do nitrato de bismuto foi obtida usando diretamente a solução aquosa de ácido cítrico à temperatura de 70 °C. A esta solução de bismuto, transparente e estável, foi adicionado etilenoglicol, também na razão molar de 2:3. Após um período de 10 minutos, aproximadamente, adicionou-se a esta, a solução contendo os iões Nb⁵⁺ complexados. A solução final, com um aspeto transparente e coloração amarela, foi deixada a agitar durante mais de 12 horas. O aspeto macroscópico da solução final é visível na figura 2.2.

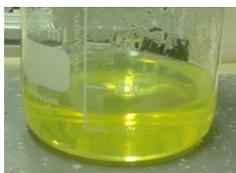


Figura 2.2 Solução final contendo os iões metálicos finais Nb⁵⁺ e Bi³⁺

A solução final foi posteriormente pirolisada à temperatura de 300 °C, durante 1 hora. O aquecimento, desde a temperatura ambiente até 300 °C, foi efetuado lentamente, para minimizar o aumento de volume que pode ocorrer. No final, foi obtido um pó de cor cinzenta, que foi tratado termicamente à temperatura de 450 °C por um período inferior a 7 horas, após o qual se obteve um pó de cor amarelada.

O pó base foi analisado termicamente, usando a técnica de análise térmica diferencial (ATD), descrita na secção 2.2.1. Esta análise teve como principal objetivo perceber, a que temperaturas ocorrem fenómenos exotérmicos e endotérmicos deste pó. Após conhecer a resposta térmica deste material base, foram fabricados discos e cilindros usando o mesmo método descrito para o caso dos pós obtidos por reação de estado sólido (secção 2.1.1). O tratamento térmico a estas pastilhas e cilindros, seguiram o esquema apresentado na figura 2.1, onde T_x foi de 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C.

2.2 Técnicas de caracterização estrutural e morfológica

Nesta secção serão apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização estrutural dos materiais preparados, com uma breve descrição do método e indicação do equipamento usado.

2.2.1 Análise térmica diferencial (ATD)

O princípio da ATD baseia-se na monitorização de eventos que envolvem troca de calor, isto é, fenómenos endotérmicos ou exotérmicos. Quando visualizados na curva termodiferencial, estes fenómenos, correspondem a deflexões em sentidos opostos em relação a uma referência. Se os fenómenos forem endotérmicos, indica que a amostra absorve energia, o que poderá estar associado por exemplo, a uma mudança de estado físico. Os exotérmicos estão associados à libertação de calor, como por exemplo, no caso de uma cristalização [33][34]. A figura 2.3 esquematiza de uma forma muito geral estas situações.

No sistema de ATD utilizado, um *Linseis type L62/095*, registou-se a diferença de temperaturas entre uma amostra e a referência (Al₂O₃), em função do tempo e da temperatura do

forno. A medição das temperaturas foi realizada através de termopares do tipo Pt-Pt10%Rh. Nestes ensaios usou-se 20 mg de pó e rampas de aquecimento de 10 e 20 °C/minuto.

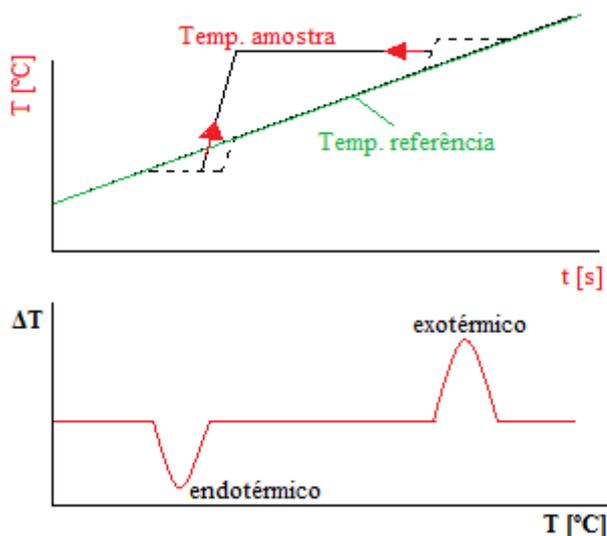


Figura 2.3 Esquema de funcionamento de uma análise térmica diferencial.

2.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que permite a caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Tem a vantagem de ser um método relativamente fiável e rápido, o que permite obter informações estruturais de materiais de forma qualitativa e quantitativa.

Os raios-X ao interagirem com um material podem ser dispersos elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. Um fóton, proveniente dos raios-X, ao colidir com um elétron muda a sua trajetória mantendo a sua fase e energia do fóton incidente. A onda eletromagnética é instantaneamente absorvida e reemitida pelo elétron. Caso os átomos, que fazem com que esta dispersão ocorra, estejam arrançados de forma sistemática como uma estrutura cristalina, apresentando distâncias entre átomos próximas à do comprimento de onda da radiação incidente, verifica-se que as relações de fase entre as difrações tornam-se periódicas e os efeitos da difração dos raios-X podem ser observados em diferentes ângulos.

Se se considerar dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X (interferência construtiva ou destrutiva) vai depender da diferença de caminho percorrida pela onda e do comprimento de onda da radiação incidente. A lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, expressa esta condição, em que o λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n um número inteiro que corresponde à ordem de difração, d a distância entre planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios-X (entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

O número de elétrons do átomo vai ter influência na intensidade difratada. Adicionalmente, os átomos estão distribuídos no espaço de tal forma que vários planos da rede cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons. Consequentemente, isto faz com que as intensidades difratadas sejam diferentes para os diversos planos.

A difração de raios-X foi realizada usando um *X'Pert MPD* da *Philips*, onde a produção de raios-X é realizada num tubo de Cu, operando a 45 kV e 40 mA, emitindo radiação K_{α} ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) num sistema de varrimento contínuo, definindo a janela de 2θ entre $10,0020^{\circ}$ e $59,9920^{\circ}$, a uma velocidade de $1,5^{\circ}/\text{minuto}$ e a deteção foi realizada em degraus de $0,01^{\circ}$. A figura 2.4 esquematiza este sistema.

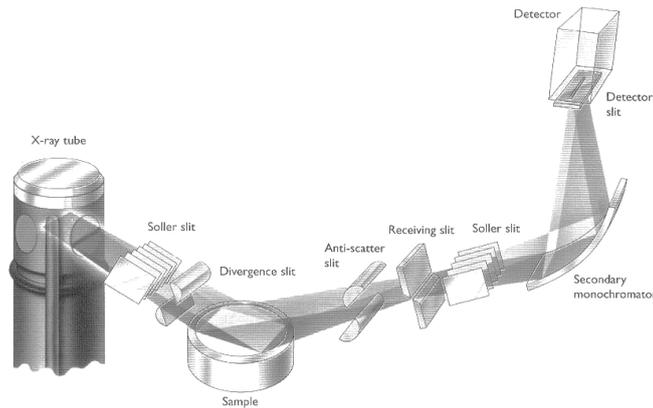


Figura 2.4 Esquema do funcionamento do sistema de DRX *X'Pert* da *Phillips* para pós [35]

A análise dos difratogramas de DRX obtidos foi realizada usando a base de dados *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Com base nesta comparação é possível fazer-se uma análise qualitativa, identificando as fases cristalinas existentes no composto. Uma análise mais pormenorizada dos difratogramas permite ainda realizar um estudo quantitativo, podendo obter-se parâmetros como a quantidade relativa entre diferentes fases cristalinas presentes numa amostra. Permite também calcular o tamanho do cristalito, isto é, o cristal “único” ideal.

É de salientar que, uma partícula cristalina pode ser constituída por diversos cristalitos e, por isso, o tamanho de cristalito é diferente do tamanho de partículas ou grãos. O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado usando a equação de Scherrer [36], é de salientar que esta equação tem a limitação de ser válida para valores inferiores a 100 nm.

$$L_c = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

O κ é o fator de forma, isto é, uma constante de proporcionalidade que está relacionada com o formato da partícula e quanto mais próximo de 1 for esse valor, mais próximo o cristalito apresenta uma geometria esférica, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54056 Å), θ é o ângulo de Bragg do pico, da fase em estudo, e β é um parâmetro relacionado com a largura a meia altura do pico, tendo em consideração a dispersão associada ao instrumento. O valor de β é calculado a partir da equação de Warren [37] :

$$\beta = \sqrt{w_{exp}^2 - w_{inst}^2} \quad (2.3)$$

A equação 2.3 tem em conta a divergência dos feixes causada pelas condições experimentais, sendo w_{exp} e w_{inst} calculados a partir da largura a meia altura do pico referente à fase de interesse e do pico de uma amostra padrão, respetivamente. A amostra padrão usada foi o LaB₆, que apresenta uma distribuição granulométrica uniforme em torno de 10 μm e uniforme, para que, o alargamento seja principalmente atribuído ao fator instrumental [38][39] .

2.2.3 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman consiste na dispersão inelástica da luz. Se uma radiação monocromática incidir numa amostra pode dar origem a fenómenos de dispersão inelástica (Raman) e elástica (Rayleigh) [40]. A análise espectroscópica da luz difundida mostra que esta

contém, além de uma componente mais intensa da frequência igual à da radiação incidente na amostra, ω_0 , (difusão de Rayleigh), outras componentes de frequências $\nu_0 \pm \nu_i$, correspondentes à chamada dispersão de Raman. As intensidades das bandas de Raman são 5-9 ordens de grandeza inferiores à intensidade da banda de Rayleigh [40].

A região do espectro com desvios negativos ($\nu_0 - \nu_i$), em relação à banda de Rayleigh, é designada por região de Stokes e corresponde a fótons difundidos com frequência inferior à dos fótons incidentes. Por outro lado, a região do espectro que apresenta desvios positivos é designada por região anti-Stokes e corresponde a fótons difundidos com frequência superior à dos fótons incidentes. A distribuição da frequência destas bandas é simétrica, em relação à de banda de Rayleigh [40].

A frequência de vibração pode ser conhecida através das seguintes equações:

$$\nu_{\text{vibração}} = \nu_{\text{incidente}} - \nu_{\text{disperso}} \quad (\text{Stokes})$$

$$\nu_{\text{vibração}} = \nu_{\text{disperso}} - \nu_{\text{incidente}} \quad (\text{anti - Stokes})$$

O esquema da figura 2.5 representa de forma ilustrativa estes três fenômenos que podem ser observados num espectro Raman. O h é a constante de Planck o ΔE a variação de energia e o ν a frequência de vibração.

O conjunto de bandas de vibração é uma característica única de cada material, pelo que, o seu conhecimento fornece várias informações: o modo de ligação entre os átomos, a geometria, a interação de espécies entre si e com o ambiente vizinho, as fases cristalinas de um cristal, entre outras.

As intensidades relativas correspondem principalmente às concentrações das espécies. Contudo as intensidades podem estar relacionadas com a orientação do material (ou molécula), em relação à polarização do laser incidente [41].

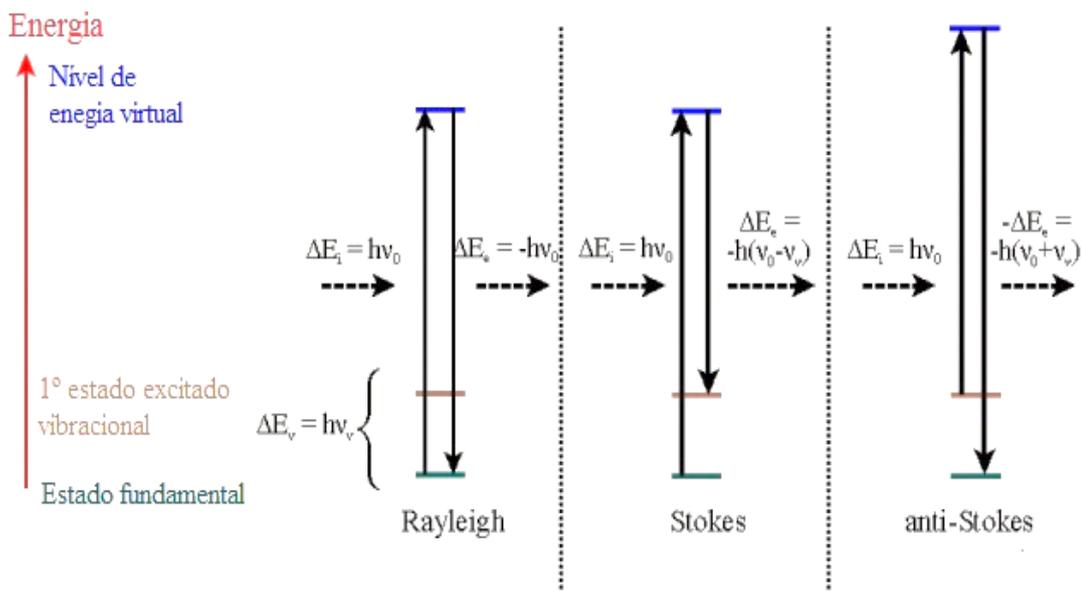


Figura 2.5 Esquema da dispersão de Rayleigh (elástica), Stokes e Anti-Stokes (inelásticas).

Neste trabalho os espectros foram obtidos a partir do Micro Raman *Horiba Jobin Ivon HR800 UV*, usando a geometria de retrodispersão e uma fonte de excitação com comprimento de onda de 535 nm. A lente do microscópio usada tem uma ampliação de 50X, o que dá origem a uma área exposta com diâmetro aproximadamente de 2 μm . O varrimento do espectro foi de 100 cm^{-1} até 1000 cm^{-1} , com um tempo de aquisição de 45 segundos.

2.2.4 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é uma técnica que permite o estudo morfológico dos materiais, através de imagens de alta resolução e ampliação. Estas imagens são formadas e visualizadas através da codificação dos sinais produzidos pela interação entre eletrão-amostra. Para que esta técnica possa ser utilizada é necessário que as amostras tenham essencialmente três características: suportar alto vácuo e o feixe de eletrões incidente, e possuir uma superfície condutora.

Esta técnica baseia-se na emissão de um feixe de eletrões que é obtido através da passagem de corrente num filamento, dando origem à libertação de eletrões (figura 2.6). O feixe ao incidir num objeto que esteja na sua trajetória, pode originar vários fenómenos resultantes da interação do eletrão com os átomos que compõem esse objeto. O fenómeno mais frequente desta interação é o aparecimento de eletrões com energia igual ou inferior à do feixe incidente. Podem ainda resultar fótons de alta energia (raios-X) e fótons na banda do visível. A informação mais importante desta técnica, é retirada a partir das interações dos eletrões secundários e dos eletrões retrodispersos, em que estes variam consoante as diferenças topográficas da superfície da amostra [42].

Neste trabalho recorreu-se ao uso desta técnica para conhecer as alterações morfológicas promovidas pelos diferentes tratamentos térmicos nos dois métodos de preparação. As amostras foram colocadas num suporte de alumínio e devido ao facto destas serem eletricamente resistentes, foi necessário depositar-se uma fina camada de carbono, por *sputtering*, de forma a garantir que as superfícies das amostras fossem condutoras, evitando assim, problemas como o efeito de carga.

O microscópio eletrónico usado foi um *Hitachi*, modelo SU-70, operando a 25 kV, com detetores de eletrões secundários e retrodifundidos e um sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energias de raios-X (EDS). Este sistema permite ampliações de 30 a 500000 vezes.

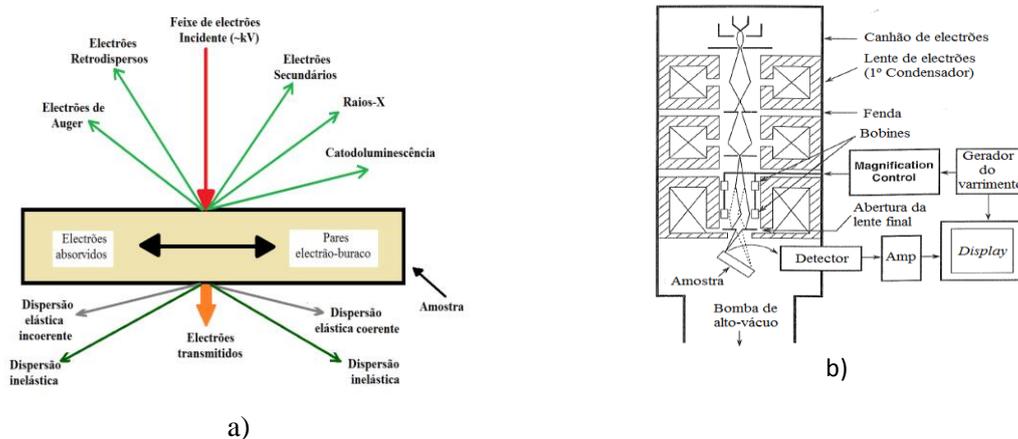


Figura 2.6 Funcionamento MEV a) fenómenos resultante da interação de eletrões com a matéria b) esquema de um sistema de MEV (imagem adaptada de [42]).

2.3 Técnicas de caracterização elétrica

Para compreender as propriedades elétricas do material com diferentes tratamentos térmicos, fizeram-se dois tipos de caracterizações: uma através da medição em regime de corrente contínua (dc) e outra, em regime de corrente alternada (ac). Neste caso, usou-se a técnica de espectroscopia de impedâncias, num estudo que inclui medições desde 100 Hz a 5 GHz. Uma gama de frequência tão larga implica a utilização de diferentes métodos de medida.

2.3.1 Condutividade dc (σ_{dc})

A medição da condutividade em regime de corrente contínua (σ_{dc}), foi realizada através da aplicação de uma diferença de potencial (V) aos terminais da amostra, medindo-se a corrente (I) que flui entre esses terminais. A partir da lei de Ohm ($V = RI$) calculou-se a resistência da amostra, e conseqüentemente a resistividade, usando a expressão $\rho = R \frac{A}{d}$, em que ρ é a resistividade do material, R a resistência, e d e A correspondem à espessura e à área, respectivamente, da amostra e do elétrodo. Assim, é possível obter-se a equação 2.4.

$$\sigma_{dc} = \frac{I d}{V A} \quad (2.4)$$

A condutividade elétrica (σ) é uma característica física cujo valor depende do número (n) de portadores de carga (q) e da mobilidade (μ) desses mesmos portadores. Esta característica é quantificada pela relação $\sigma = nq\mu$. Os parâmetros, n e μ , são dependentes da temperatura. Na maior parte dos casos esta dependência pode ser expressa pela equação 2.5, denominada de Arrhenius [43],

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad (2.5)$$

em que a E_a é a energia de ativação, k_B a constante de Boltzman ($1,3806 \times 10^{23}$ J/K), T a temperatura absoluta e σ_0 representa o fator pré exponencial, que pode estar relacionado com o parâmetro de mobilidade [44]. Com base na equação 2.5 foi possível calcular a energia de ativação, usando a linearização da expressão anterior, que conduz à equação 2.6. A energia de ativação é proporcional ao declive da reta obtida pela linearização (equação 2.6).

$$\ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k_B T} \quad (2.6)$$

A medição da condutividade dc foi feita em função da temperatura, usando um criostato de banho, que pode operar entre 80 K e 400 K, aproximadamente. As medições foram efetuadas a partir da temperatura mais baixa e a subida da temperatura é feita por meio de um aquecedor (resistência), controlado por um *IT54-Oxford Research*. Durante toda a experiência a amostra esteve em atmosfera de hélio de forma a minimizar gradientes de temperatura entre diferentes zonas da amostra. A aplicação da tensão e a conseqüente medição da corrente da amostra foi realizada usando um eletrômetro *Keithley 617*.

2.3.2 Permitividade (ϵ^*) a baixa frequência (<100 MHz)

Com o objetivo de estudar as propriedades dielétricas na região de baixas frequências, utilizou-se um analisador de impedâncias. Para o estudo do comportamento dielétrico adotamos o modelo de circuito elétrico equivalente de um condensador (C_p) em paralelo com uma resistência (R_p). A partir destes valores é calculada a impedância complexa ($Z^* = Z' - iZ''$). A equação 2.7 mostra a relação entre estas quantidades [45].

$$Z^* = \frac{C_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} - i \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} = Z' - iZ'' \quad (2.7)$$

Em alguns materiais é conveniente utilizar a admitância, $Y^* = \frac{1}{Z^*}$. Conhecendo a forma e a dimensão das amostras, ou as características do porta amostras em vazio é possível calcular a permitividade ($\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$) ou o seu inverso, o módulo $M^* = \frac{1}{\epsilon^*}$ [45]. Em materiais condutores, esta representação maximiza as respostas dielétricas associadas a baixas capacidades, minimizando a contribuição da condutividade, normalmente detetável na zona de baixas frequências.

Existem diferentes representações para apresentar os dados da impedância (ou admitância) ou da permitividade (ou do módulo). Na figura 2.7 pode ver-se a representação mais usual, para a

permissividade com as componentes real e imaginária (figura 2.7a). Uma variação deste tipo indica a existência de um processo de relaxação. O pico observado na parte imaginária corresponde a uma inflexão na parte real. Outra representação possível, que é designada de Cole-Cole [46] (figura 2.7b), onde é mostrada a parte imaginária em função da parte real. Embora nesta representação se perca a informação da frequência, é bastante útil na escolha dos modelos de relaxação associados a um processo.

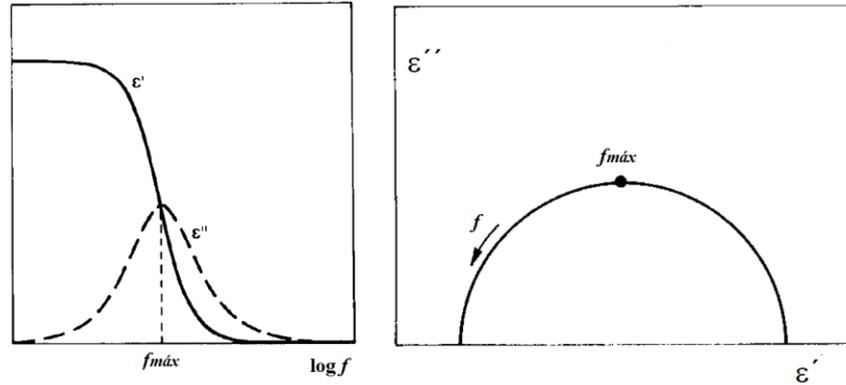


Figura 2.7 Representações para a permissividade complexa: a) parte real ϵ' e a parte imaginária ϵ'' em função do logaritmo da frequência; b) Representação de Cole-Cole [47].

A equação 2.8 mostra a relação matemática entre a impedância (Z^*) e a permissividade (ϵ^*) [45].

$$\epsilon^* = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*} \quad (2.8)$$

onde ϵ^* representa a permissividade complexa, Z^* a impedância complexa que é medida e C_0 representa a capacidade do porta amostras no vazio. Com alguns cálculos suplementares obtém-se a equação 2.9 para a permissividade, parte real e parte imaginária, possibilitando que estas sejam calculadas separadamente.

$$\epsilon^* = \frac{Z''}{(\omega C_0)(Z''^2 + Z'^2)} - i \frac{Z'}{(\omega C_0)(Z''^2 + Z'^2)} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.9)$$

As expressões 2.10 e 2.11 permitem calcular a parte real e imaginária da permissividade, quando se assume que a amostra se encontra entre elétrodos paralelos e a distância entre eles é muito pequena quando comparada com as dimensões daqueles elétrodos.

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{\epsilon_0 A} \quad (2.10)$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{R_p \omega \epsilon_0 A} \quad (2.11)$$

Existem outros parâmetros relevantes que foram analisados. Um deles foi a condutividade ac (σ_{ac}^*):

$$\sigma_{ac}^* = i\omega \epsilon_0 \epsilon^* \quad (2.12)$$

Para a realização deste estudo usou-se um analisador de Impedâncias *Agilent4294A*. As medidas foram efetuadas em função da frequência e da temperatura, numa gama entre 100 Hz e 1 MHz e de 80 K a 400 K, respetivamente. A temperatura foi controlada usando um sistema constituído por um criostato de banho e um controlador de temperatura *Oxford IT54*. Durante as

medidas todas as amostras foram mantidas numa atmosfera de hélio, de forma a maximizar a transferência de calor do aquecedor para essa zona mantendo-a assim com uma temperatura homogênea.

Complementarmente, e com o propósito de observar as mudanças de fase estruturais usando espectroscopia de impedância, foram efetuadas medidas entre a temperatura ambiente e os 1150 °C, dos pós não tratados termicamente.

2.3.3 Permitividade (ϵ^*) a alta frequência (GHz)

Para altas frequências usou-se o método da cavidade ressonante. Esta substitui os circuitos ressonantes RLC, sendo-lhes análoga, do ponto de vista elétrico. Uma cavidade ressonante consiste numa região delimitada por paredes condutoras, que pode armazenar energia. Cada cavidade é caracterizada por uma determinada frequência fundamental de ressonância f_0 , e um fator de qualidade Q , de tal modo que $f_0 = QW$, onde W é a largura de banda da cavidade para a frequência de ressonância da cavidade [48].

A partir do programa *COMSOL Multiphysics* foi feita a simulação do campo elétrico no interior das cavidades utilizadas.

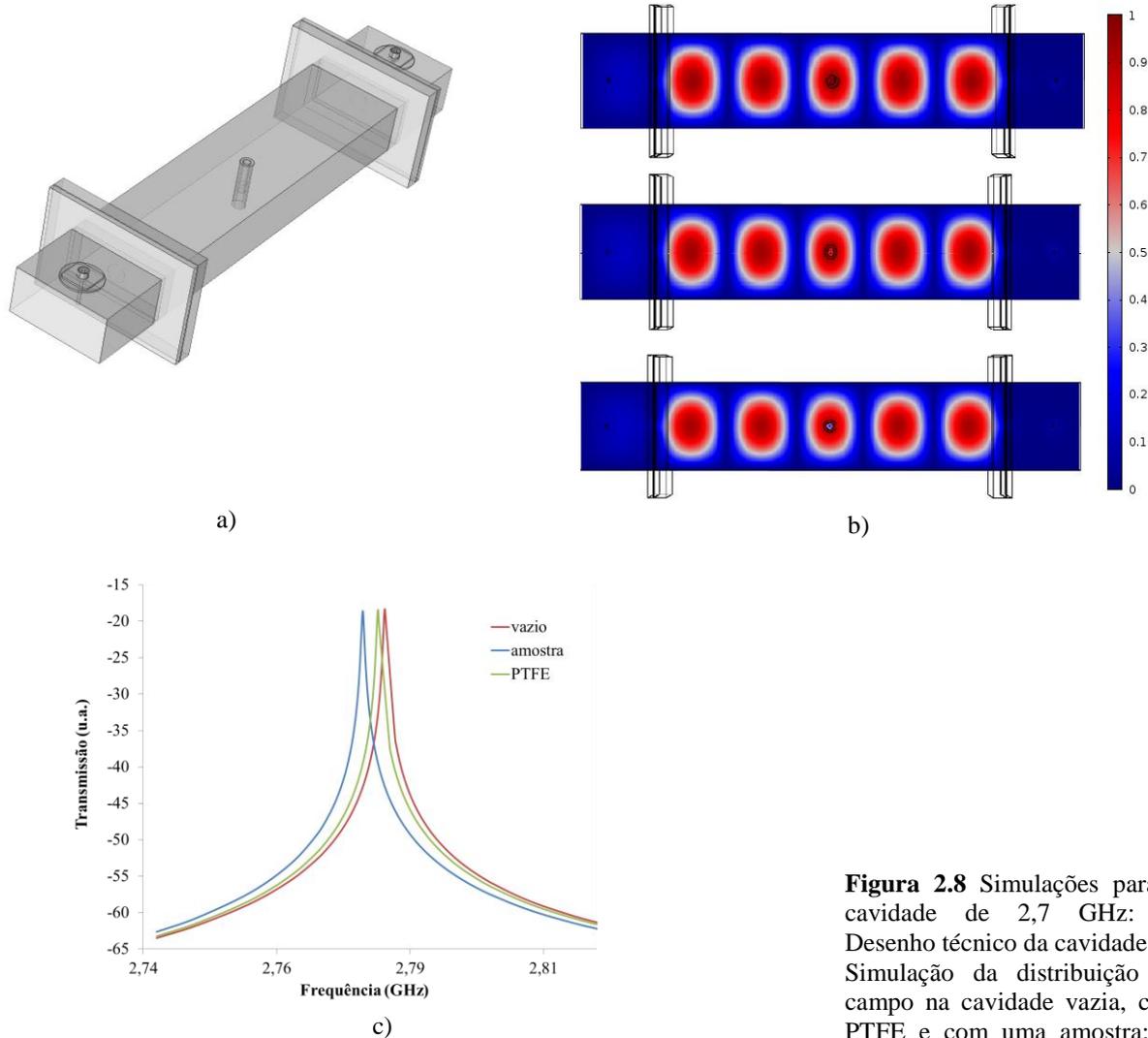


Figura 2.8 Simulações para a cavidade de 2,7 GHz: a) Desenho técnico da cavidade; b) Simulação da distribuição de campo na cavidade vazia, com PTFE e com uma amostra; c) Espectro de transmissão da cavidade nas condições de b).

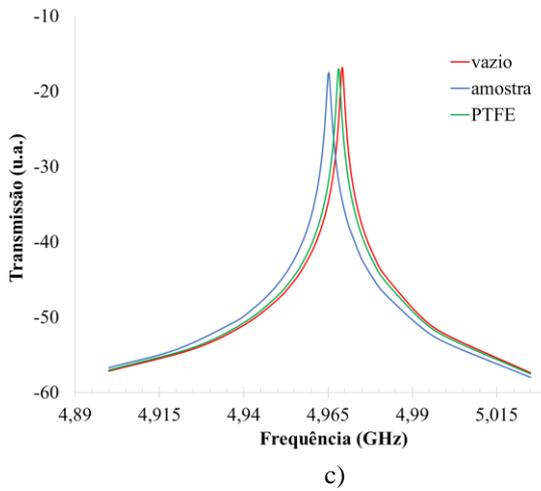
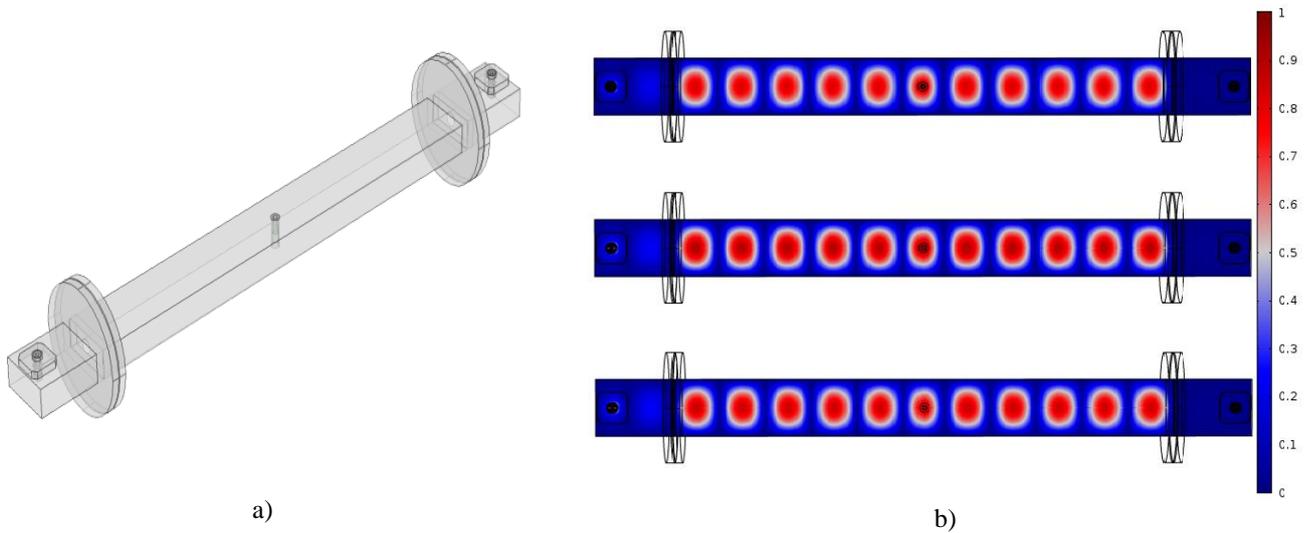


Figura 2.9 Simulações para a cavidade de 5 GHz: a) Desenho técnico da cavidade; b) Simulação da distribuição de campo na cavidade vazia, com PTFE e com uma amostra; c) Espectro de transmissão da cavidade nas condições de b).

Ao introduzir-se uma amostra na cavidade ressonante, provoca-se uma perturbação do campo elétrico \vec{E} . Essa perturbação traduz-se por variações da frequência de ressonância, Δf , e do fator de qualidade ΔQ , como se observa na figura 2.10 (também é possível observar na simulação figura 2.8 e 2.9).

Para pequenas perturbações, ou seja, quando o campo elétrico na vizinhança da amostra não é alterado pela sua introdução na cavidade [48], pode-se considerar unicamente a perturbação de primeira ordem provocada pela amostra. Nesse caso, a relação entre as variações da frequência de ressonância da cavidade, Δf , do inverso do fator de qualidade da cavidade, $\Delta(1/Q)$, e da permitividade complexa tornam-se simples [49]

$$\frac{\Delta f}{f_0} + i\Delta\left(\frac{1}{2Q}\right) = \varepsilon_0(\varepsilon^* - 1) \frac{\int_V E_i^* E_0 dV}{\int_V \varepsilon_0 E_0^2 dV} \quad (2.13)$$

em que f_0 é a frequência de ressonância da cavidade, ε^* a permitividade complexa do material, E_i e E_0 são os campos elétricos dentro e fora do material, respetivamente. Os integrais são resolvidos

em ordem ao volume da amostra, v , e ao volume da cavidade, V . Separando a parte real e imaginária, obtém-se

$$(\varepsilon' - 1)v = K \frac{\Delta f}{f_0} V \quad (2.12)$$

$$\varepsilon'' v = \frac{K}{2} \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) V \quad (2.13)$$

onde K é o fator de despolarização, que depende dos parâmetros geométricos, e

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \quad (2.14)$$

$$\Delta f = f_0 - f_1 \quad (2.15)$$

em que 0 e 1 são os índices correspondentes à cavidade vazia e com a amostra, respetivamente.

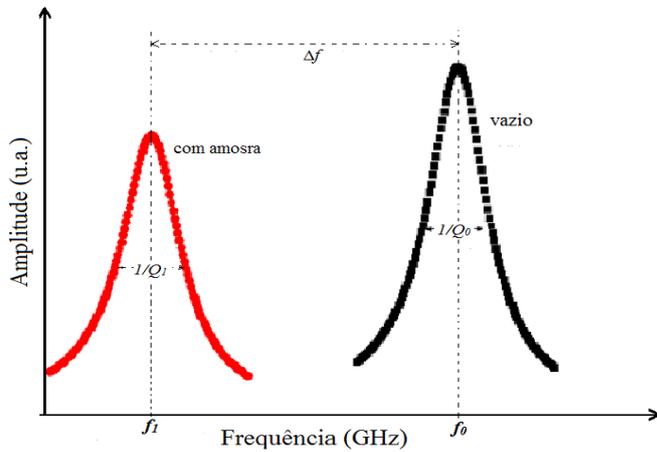


Figura 2.10 Esquema da transmissão da cavidade. A preto, espectro sem amostra (centrada à frequência mais elevada) e a vermelho com uma amostra.

Para se poder determinar o fator de despolarização, recorreu-se a uma amostra com uma permitividade complexa conhecida. Neste caso optou-se pelo PTFE (*teflon*) com a mesma forma e dimensão que as amostras a analisar. A razão para se ter escolhido o “*teflon*” foi devido ao valor da permitividade, ε^* , estar tabelado e não se alterar com a frequência. É também um material inerte, facilmente maquinável e com baixa condutividade, pelo que provoca apenas pequenas variações do campo eletromagnético no interior da cavidade [50].

No Capítulo 3 apresentam-se os resultados da calibração da cavidade, para garantir a correta utilização da teoria das pequenas perturbações.

3 Resultados e discussão

3.1 Niobato de bismuto preparado por reação no estado sólido

3.1.1 Análise estrutural e morfológica

3.1.1.1 Análise térmica diferencial – ATD

A figura 3.1 apresenta o espectro de ATD do pó homogeneizado que, foi realizado com o objetivo de determinar em que regiões existem fenômenos exotérmicos e endotérmicos, que revelem alterações estruturais. Efetuou-se a análise de ATD com duas rampas de aquecimento diferentes apenas para confirmação do perfil térmico destes pós.

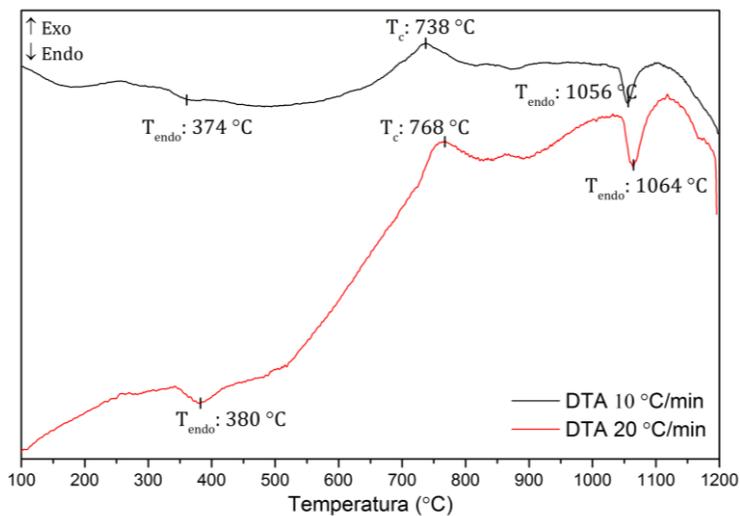


Figura 3.1 Gráfico obtido do pó de BiNbO_4 preparado por reação no estado sólido usando duas rampas de aquecimento, 10 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Da análise do gráfico anterior é possível observar a existência de três fenômenos térmicos de interesse. O primeiro está centrado a 380 $^{\circ}\text{C}$, aproximadamente, que corresponde a um fenômeno endotérmico, isto é, onde existe uma absorção de energia. Este poderá indicar a ocorrência de uma alteração a nível das suas propriedades elétricas. A partir da literatura, sabe-se que o niobato de bismuto, inicialmente anti-ferroelétrico, passa a ferroelétrico com o aumento de energia térmica [11].

Um segundo possível fenômeno, neste caso exotérmico, é visível à temperatura aproximada de 768 $^{\circ}\text{C}$. Este fenômeno pode ser associado a uma reestruturação do material para uma estrutura energeticamente mais estável, como por exemplo uma cristalização. Contudo, à temperatura de, aproximadamente, 1064 $^{\circ}\text{C}$, observa-se um fenômeno endotérmico. Existe novamente uma absorção de energia, que neste caso poderá estar associada a uma mudança de fase mais energética. De acordo com os dados da literatura, este fenômeno poderá ser relacionado com a mudança estrutural irreversível do BiNbO_4 da fase ortorrômbica para a fase triclinica [11].

Com base nestes resultados escolheram-se as temperaturas de 200, 500, 600, 700, 800, 900, 1100 e 1200 $^{\circ}\text{C}$ para os tratamentos térmicos.

3.1.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Na figura 3.2. estão representados os difratogramas de raios-X para as amostras com os diferentes tratamentos térmicos. O gráfico 3.2 a) apresenta todos os espectros obtidos. Para uma

melhor análise, e selecionando apenas as amostras que evidenciam alterações estruturais significativas, construiu-se o gráfico 3.2 b).

O DRX da amostra tratada termicamente a 600 °C mostra a formação da fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, que se mantém em todas as amostras diminuindo, contudo, com o aumento da temperatura de tratamento. A amostra tratada termicamente a 900 °C apresenta maior relevância para uma das potenciais aplicações do niobato de bismuto (LTCC -ver secção 1.2.3), a fase $\alpha\text{-BiNbO}_4$, com estrutura ortorrômbica. A amostra tratada a 1100 °C apresenta a fase de niobato de bismuto com uma estrutura triclinica, isto é, a fase $\beta\text{-BiNbO}_4$. O aumento da temperatura de tratamento para 1200 °C promove o aumento volúmico desta última fase.

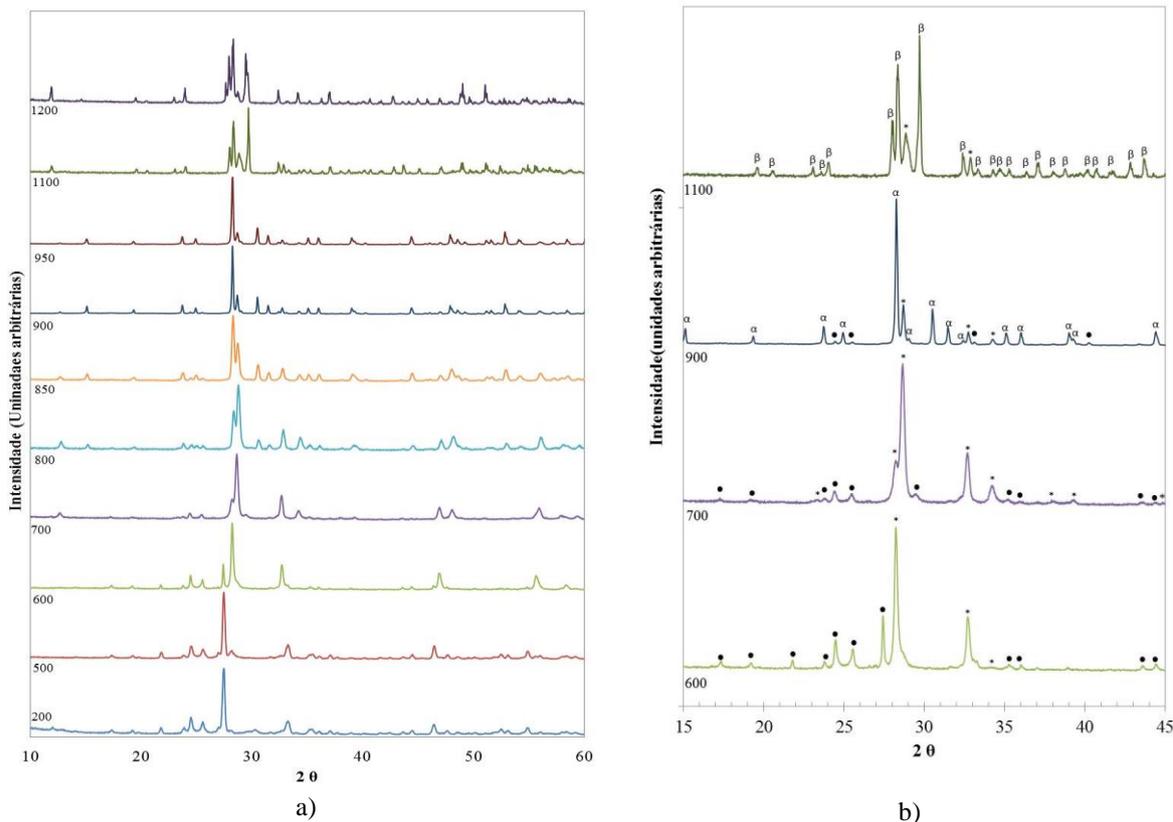


Figura 3.2 DRX para os diferentes tratamentos térmicos na imagem a); b) Difractogramas mais relevantes de a) com os devidos picos identificados, para alguns tratamentos térmicos . ● Nb_2O_5 ; * $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$; α $\alpha\text{-BiNbO}_4$; β $\beta\text{-BiNbO}_4$.

Tabela 3.1 Informação da análise qualitativa (ICDD) e quantitativa das fases do niobato de bismuto e dos pesos de cada fase para os diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	Bi_2O_3	Nb_2O_5	$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	$\alpha\text{-BiNbO}_4$	$\beta\text{-BiNbO}_4$
200	40	60			
500	65	35			
600		19	81		
700*		23	59		
800		7	86	6	
850		8	77	15	
900			70	30	
950			60	40	
1100			6		94
1200			3		97

* Esta amostra apresenta ainda uma fase secundária não indexada

Na tabela 3.1 são apresentadas as quantidades relativas de cada fase para cada amostra. É de salientar que esta medida é obtida por uma análise semi-quantitativa de todo o espectro realizada a partir do método *Reference Intensity Ratio* (RIR), usando para tal e de forma direta o *software X'Pert*, apresenta erros relativamente elevados (máximo será ~10 %) [51][52]. Deste cálculo, verifica-se que as amostras que apresentam uma maior quantidade de niobato de bismuto relativamente a fases secundárias são as tratadas a temperaturas de 1100 e 1200 °C. Nas restantes amostras a fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ é a dominante.

Na tabela 3.2 apresenta-se o tamanho do cristalito, calculado com base na fórmula de Scherrer (equação 2.2), para as diferentes fases do niobato de bismuto encontradas em cada amostra. Analisando os valores da tabela verifica-se que o cristalito associado à fase BiNbO_4 apresenta o maior crescimento com o aumento da temperatura de tratamento. Em particular, a fase com uma estrutura triclinica, $\beta\text{-BiNbO}_4$, pertencente à amostra tratada à temperatura de 1200 °C, apresenta o maior cristalito de toda a série.

Tabela 3.2 Tamanho do cristalito, em nm, com o respetivo erro, calculados a partir da equação de Scherrer.

Amostra	$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$	Bi_3NbO_7	$\alpha\text{-BiNbO}_4$	$\beta\text{-BiNbO}_4$
600	$40,9 \pm 1,4$	--	--	--
700	$37,3 \pm 0,7$	*	--	--
800	$34,6 \pm 0,9$	--	$32,8 \pm 1,9$	--
850	$35,6 \pm 1,6$	--	$32,8 \pm 2,2$	--
900	$52,0 \pm 7,6$	--	$80,9 \pm 9,6$	--
950	$44,9 \pm 3,6$	--	$61,5 \pm 4,3$	--
1100	$60,9 \pm 7,5$	--	--	$56,6 \pm 6,4$
1200	--	--	--	$84,8 \pm 11,8$

* Não foi possível fazer o cálculo para esta fase

3.1.1.3 Espectroscopia de Raman

A figura 3.3. apresenta os espectros de Raman de todas as amostras estudadas, com a exceção da amostra tratada a 200 °C que apresenta um espectro muito semelhante ao da amostra tratada a 500 °C. As bandas de vibração centradas a 111, 124, 204, 273, 308, 424, 450, 555, 623, 655 e 670 cm^{-1} são associadas a vibrações de octaedros de NbO_6 provenientes da estrutura cristalina do Nb_2O_5 [53][54]. Nestas amostras, as bandas centradas a 130, 144 e 176 cm^{-1} devem ser relacionadas com a estrutura cristalina $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$.

Com o tratamento térmico a 600 °C, verifica-se por DRX que a fase cristalina de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ é maioritária, o mesmo acontecendo na amostra tratada a 700 °C. O espectro de Raman está de acordo com este resultado. Na amostra tratada a 800 °C, onde a fase de BiNbO_4 é obtida, com uma estrutura ortorrômbica, a presença da banda de vibração aos 180 cm^{-1} vem confirmar esse resultado. As bandas identificadas na figura 3.3, aproximadamente aos 250 cm^{-1} tal como entre as bandas 140 e 160 cm^{-1} , comprovam os resultados obtidos em DRX. Estas bandas existem para os tratamentos a partir de 800 e desaparece aos 950 °C, relaciona-se com a formação da fase α -

BiNbO₄ e com o seu desaparecimento para os tratamentos térmicos a 1100 e 1200 °C. O espectro das amostras tratadas termicamente a 1100 e 1200 °C é totalmente associado à fase triclinica do BiNbO₄ [3].

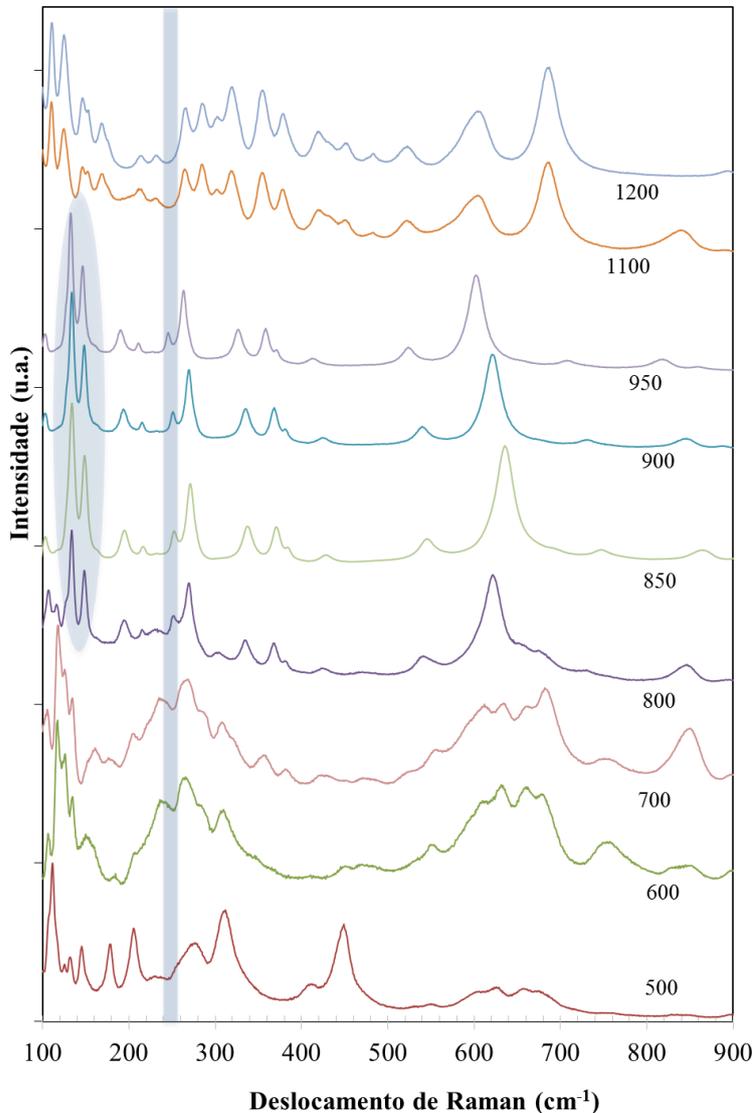


Figura 3.3 Espectros de Raman, obtidos entre 100 e 1000 cm⁻¹.

3.1.1.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento – MEV

A partir das várias imagens obtidas por MEV conseguiu-se fazer uma análise da evolução da microestrutura das amostras com a temperatura de tratamento. A discussão aqui apresentada é feita de forma crescente em relação à temperatura de tratamento térmico. Apenas se considerou as amostras que continham a fase de niobato de bismuto.

A partir da figura 3.4 são visíveis diferenças à medida que a temperatura de tratamento aumenta. Na imagem a) observam-se uma espécie de “bastonetes” empilhados de forma um pouco aleatória, enquanto outros aparentam estarem-se a agregar. Também são observadas umas partículas, em menor quantidade e de tamanho muito menor, dispersas por toda a superfície analisada. Comparando com o espectro de raios-X, sugere-se que os bastonetes estejam associados

à fase de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ e as partículas menores, devido à sua menor quantidade volúmica relativa, à fase de Nb_2O_5 .

Na figura 3.4 b), referente à amostra tratada a 700 °C, o aspeto morfológico é semelhante ao da amostra tratada a 600 °C, continuando a se verificar a presença dos “bastonetes” mas verifica-se a existência de aglomerados que aumentam com o aumento da temperatura de tratamento. Também se observam algumas partículas dispersas, de geometria aproximadamente esférica, que devem ser relacionadas com a fase de Nb_2O_5 ainda existente. A diminuição do tamanho dos bastonetes, que devem estar associados à fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, revela uma diminuição desta fase como também se verificou por DRX.

A micrografia 3.4 c) é diferente das anteriores, apresentando uma estrutura mais homogénea, com o aparecimento de agregados que parecem possuir uma orientação de crescimento preferencial. O facto de as partículas se estarem a juntar, faz com que se observem “fissuras”, isto é poros, de forma bastante pronunciada. Uma imagem ampliada desta situação, apresentada na figura 3.5 c1), mostra este fenómeno de agregação entre partículas. Sugere-se que esta microestrutura esteja associada ao início da formação da fase $\alpha\text{-BiNbO}_4$, ainda que esta seja detetada por DRX e Raman de forma quase incipiente (tabela 3.1, figura 3.3). Com o progressivo aumento da temperatura a homogeneidade morfológica relativa continua a aumentar (fig. 3.4 d)) em que cada vez mais, existe maior agregação entre partículas, formando partículas maiores e, comparativamente com a imagem anterior, os grãos aglomeram-se devido ao efeito térmico.

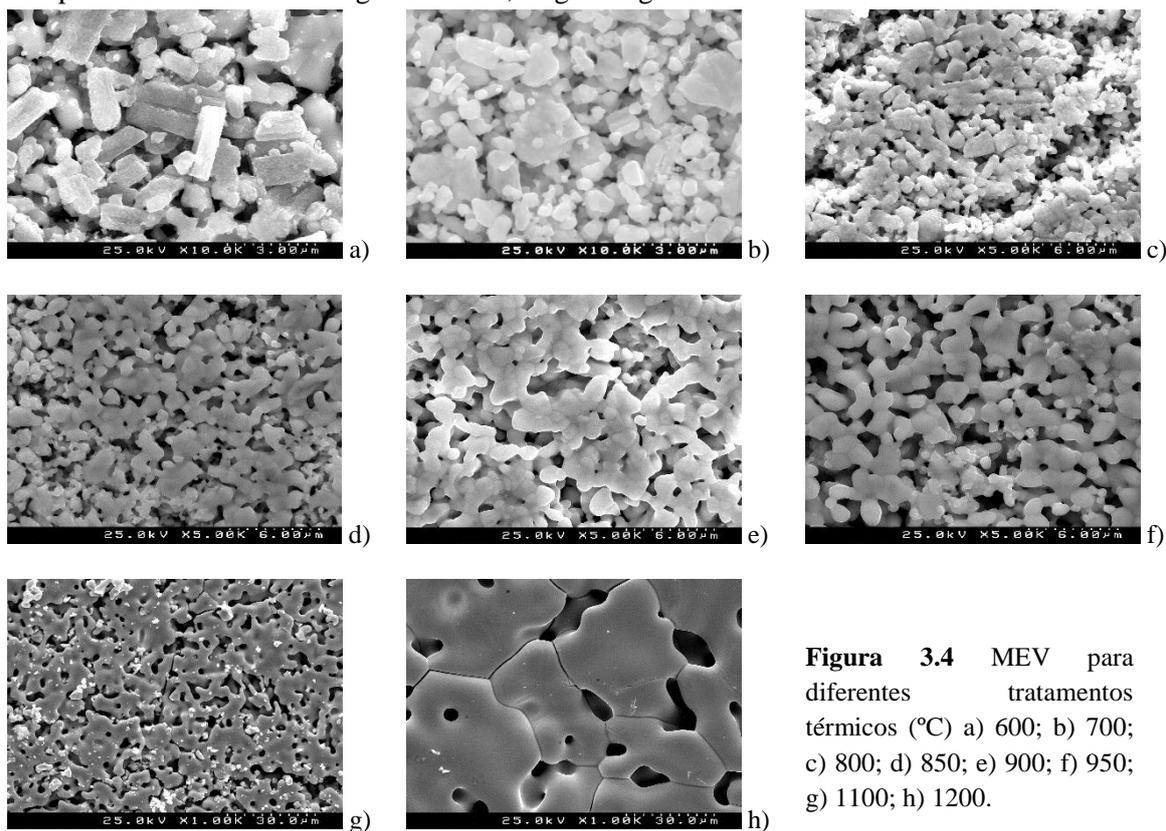


Figura 3.4 MEV para diferentes tratamentos térmicos (°C) a) 600; b) 700; c) 800; d) 850; e) 900; f) 950; g) 1100; h) 1200.

As micrografias 3.4 e) e 3.4 f), associadas à amostra tratada a 900 e a 950 °C, respetivamente, são muito semelhantes, embora a 3.4 e) mostre uma microestrutura menos homogénea e os grãos também aparentam estar mais desorganizados. Na figura 3.5. e1), que é uma ampliação da imagem 3.4 e), vê-se perfeitamente que as partículas estão-se a agregar, formando

partículas maiores, o que está de acordo com os dados das tabelas 3.1 e 3.2, em que os tamanhos dos cristalitos das duas fases que aparecem nestes dois tratamentos térmicos aumentam de tamanho, comparativamente com as anteriores. Também já não existe uma visível distinção entre as partículas de forma a relacioná-las com as fases cristalinas detetadas por DRX.

Entre as imagens g) e h) observa-se uma evolução estrutural significativa relacionada com um aumento radical da coalescência entre grãos, densificando a amostra pela diminuição do volume de poros. Esta densificação deverá estar relacionada com o aparecimento da fase β -BiNbO₄.

Em suma, analisando o conjunto de todas as microscopias, é possível verificar que existe um elevado grau de porosidade que diminui significativamente para a amostra tratada a 1200 °C.

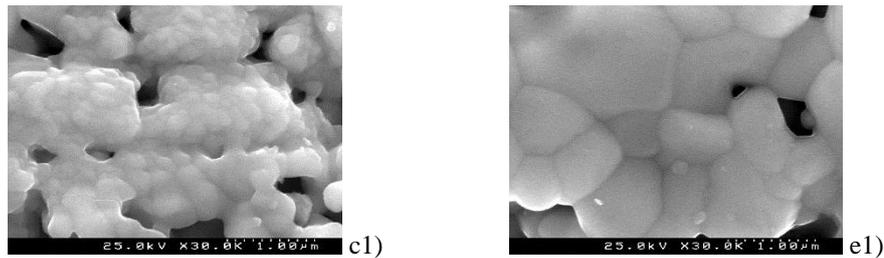


Figura 3.5 Micrografia das amostras tratadas a: c1) 800 °C; e1) 900 °C (ampliação das fig. 3.4 c) e e)).

3.1.2 Análise elétrica e dielétrica

3.1.2.1 Condutividade σ_{dc}

A variação da corrente contínua em função da temperatura pode dar a conhecer os processos de condução existentes no material em estudo. Assim, para todas as amostras com diferentes tratamentos térmicos efetuaram-se as medições da condutividade (σ_{dc}) desde 180 K até 380 K, com um degrau de 5 K. Os resultados aqui apresentados dizem respeito à medição com uma tensão aplicada de 100 V.

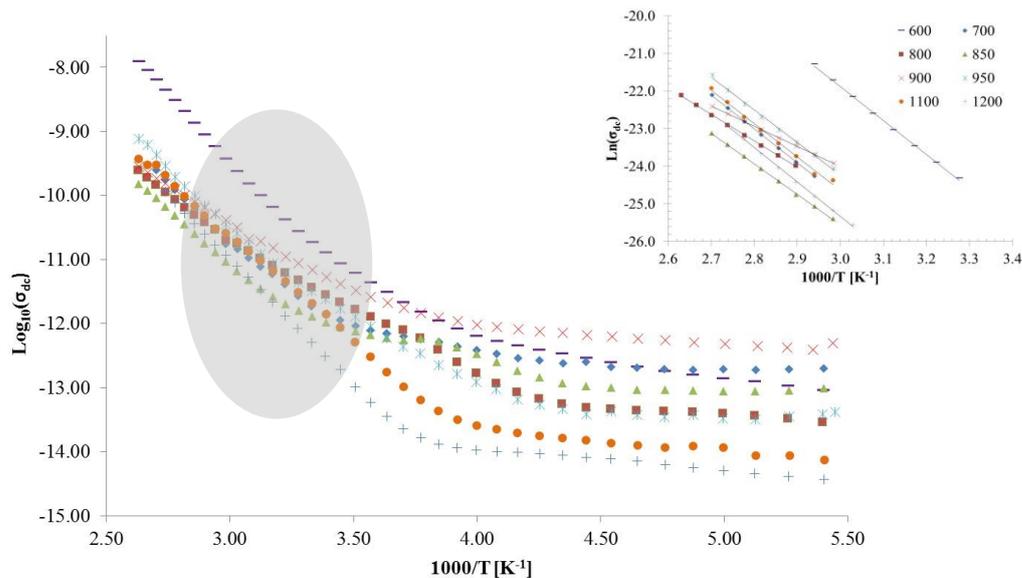


Figura 3.6 $\text{Log}(\sigma_{dc})$ em função de $1000/T$. O “Inset” representa o $\text{Ln}(\sigma_{dc})$ em função $1000/T$, para a zona indicada a cinzento, com as retas da linearização.

O gráfico apresentado na figura 3.6 mostra o logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura. Verifica-se que com o aumento da temperatura a condutividade de todas as amostras têm o mesmo comportamento, isto é, aumenta. Além disso, existem duas regiões com diferentes mecanismos de condução. Para a região de maior temperatura, representada na figura inserida, calculou-se a energia de ativação, E_a , usando para tal a equação de Arrhenius (equação 2.5), mais propriamente através da sua linearização (equação 2.6). Para a zona de temperaturas mais baixas, também se calculou a energia de ativação associada, pelo mesmo método referido anteriormente. O resultado obtido encontra-se na figura 3.7 onde também são apresentados valores de condutividade.

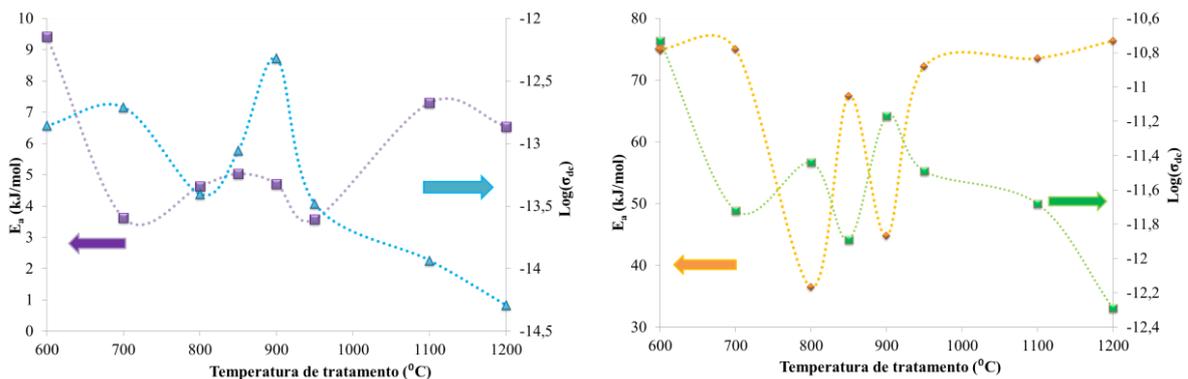


Figura 3.7 Energia de ativação e logaritmos da condutividade dc , para temperaturas entre [180; 220] K e [300; 380] K (tracejado indica a tendência entre os pontos).

Como é espetável, quando E_a aumenta σ_{dc} diminui, sendo que a temperaturas mais baixas a amostra com tratamento térmico de 900 °C é a mais condutora, e a temperaturas mais elevadas, a mais condutora é a tratada a 600 °C. O facto de existir uma oscilação ainda razoável entre os valores da E_a e da σ_{dc} das amostras em função da temperatura de tratamento, pode estar relacionada com a existência de diferentes fases em cada tratamento térmico. Contudo, para elevadas

temperaturas de tratamento (>900 °C) verifica-se um aumento da energia de ativação com a temperatura de tratamento indicando uma diminuição na mobilidade dos portadores de carga que se reflecte na observada diminuição da condutividade.

3.1.2.2 Medidas dielétricas a baixa frequência

A baixa frequência, foram medidas a capacidade e a resistência para diferentes frequências (100 Hz até 1 MHz) e diferentes temperaturas (180 K até 380 K). Assim, a partir das expressões apresentadas em 2.3.1 e 2.3.2, foi possível obter-se informação sobre as propriedades dielétricas das amostras.

Na figura 3.8 encontram-se os resultados da σ_{ac} , para todas as amostras à frequência de 10 kHz e à temperatura de 300 K, e da respetiva E_a calculada com base na equação de Arrhenius.

Pela análise do gráfico (figura 3.8), a amostra mais condutora é a de 900 °C e a que tem a E_a mais elevada corresponde à de 600 °C. As oscilações dos dados estão relacionadas com a estrutura e morfologia de cada amostra. Uma das razões que poderá estar relacionada com a elevada E_a da amostra de 600 °C reside no facto de esta possuir um tamanho de grão elevado, sendo este referente à fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ e uma fraca homogeneidade, isto é, sua micrografia sugere que a desorganização dos grãos faz com que seja necessária uma energia elevada para que haja mobilidade. Com a diminuição quer do grão da fase $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ e com o aparecimento do início da fase $\alpha\text{-BiNbO}_4$, E_a vai diminuindo até à amostra de 850 °C. Na sequência do aumento da fase $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e desaparecimento do Nb_2O_5 resulta numa subida de E_a voltando a descer ligeiramente a 950 °C, muito provavelmente devido à diminuição do cristalito de ambas as fases comuns nas duas amostras. Nas amostras de 1100 e 1200 °C há o aparecimento da fase $\beta\text{-BiNbO}_4$ que inicialmente não parece ter influência, havendo um ligeiro aumento. Com o desaparecimento do $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, a amostra de 1200 °C vai ter E_a inferior à de 1100 °C.

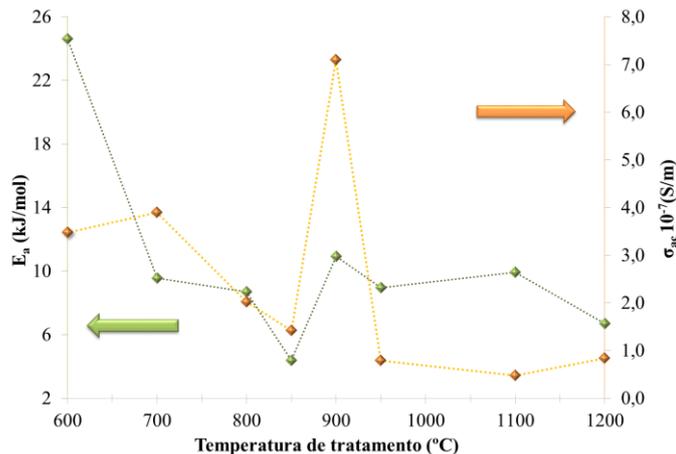


Figura 3.8 Gráfico de E_a e de σ_{ac} para cada amostra.

O comportamento de σ_{ac} , é muito semelhante ao de ε'' (figura 3.9). A equação 2.12, que pode ser escrita de forma mais elucidativa ($\sigma_{ac}^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon' + \omega\varepsilon_0\varepsilon''$), justifica esse comportamento.

Na figura 3.9 apresentam-se os valores de ε' e ε'' . Os valores para a constante dielétrica, aproximam-se dos da literatura [55]. Embora a amostra de 900 °C seja a que tenha ε' mais elevado, também é a amostra com valores de ε'' , mais altos. Esta observação para a amostra de 900 °C pode dever-se ao tamanho de cristalito. As amostras de 600 e 700 °C não possuem nenhuma das fases

estequiométricas de BiNbO_4 e possuem, ainda, a fase de Nb_2O_5 , o que pode justificar os valores obtidos.

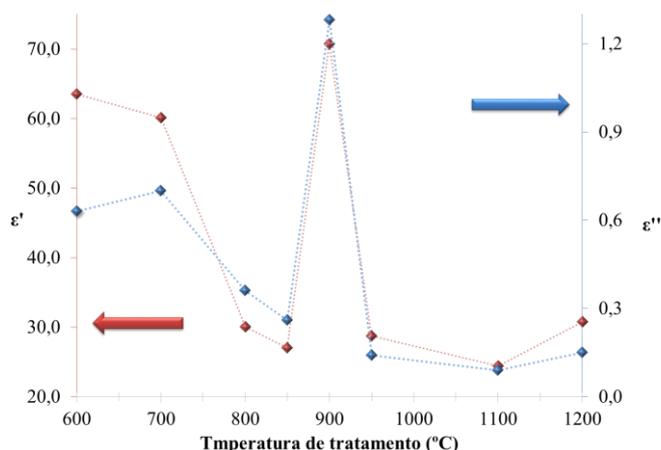


Figura 3.9 ϵ' e ϵ'' para cada tratamento térmico.

A figura 3.10 apresenta o gráfico da constante dielétrica em função da temperatura para a frequência fixa de 10 kHz, para todas as amostras. Este gráfico mostra que todas as amostras têm um comportamento similar, isto é um aumento da constante dielétrica com o aumento da temperatura. Quase todas as amostras apresentam valores de ϵ' entre 24 e 28 com a exceção de três amostras, 600, 700 e 900 °C, que apresentam valores mais elevados. O que está de acordo com o que se discutiu para a figura 3.9. O que sugere que nesta gama de frequência e de temperaturas as propriedades dielétricas destas amostras aparentemente mantêm-se.

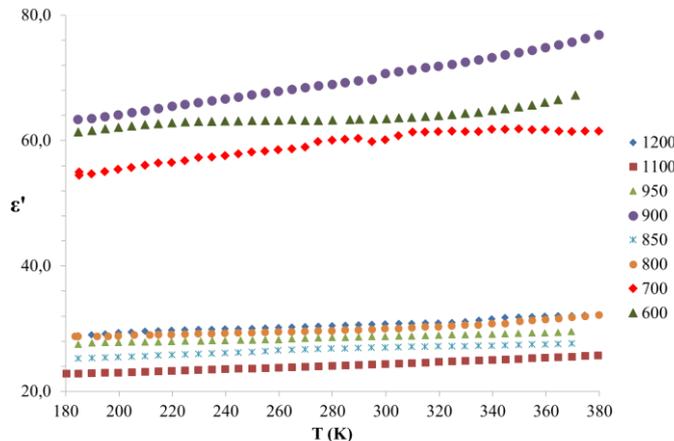
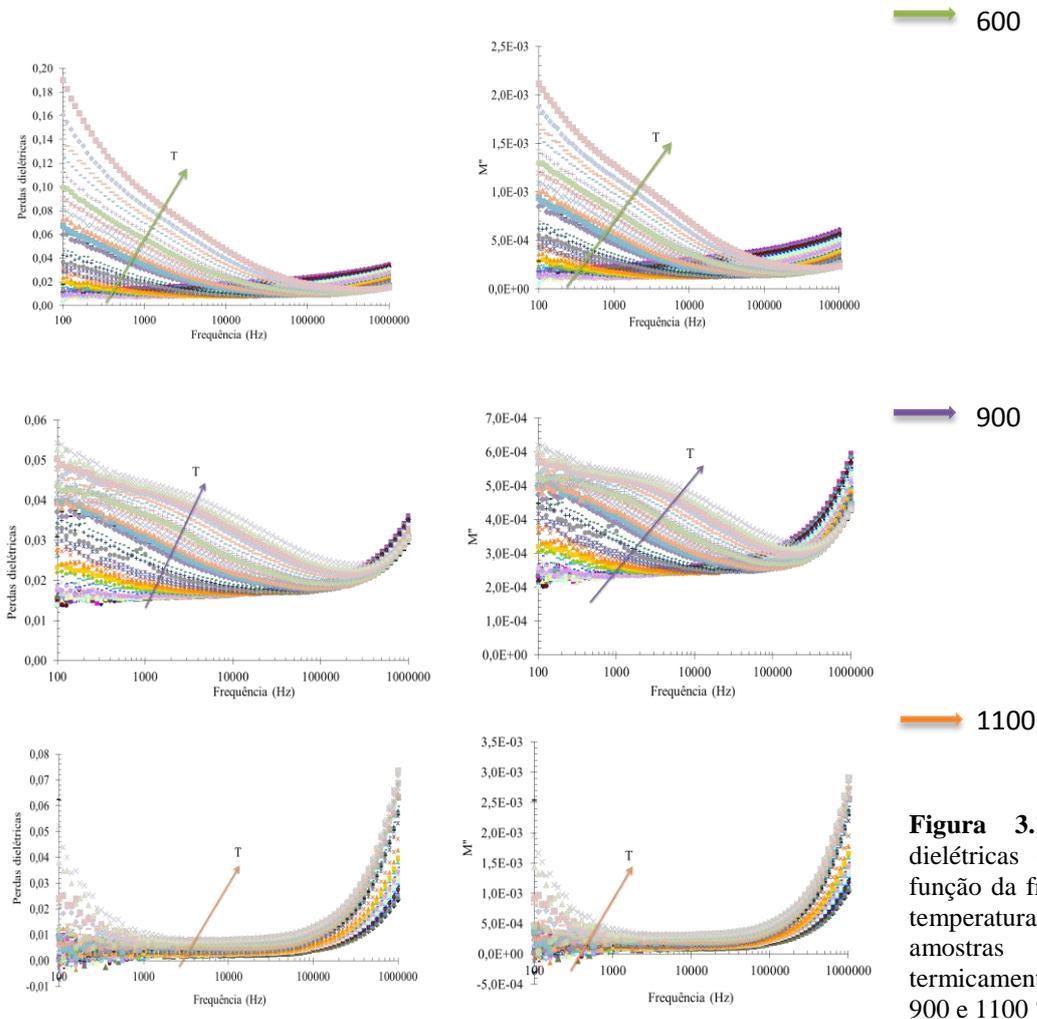


Figura 3.10 Constante dielétrica, para uma frequência constante de 10 kHz, em função da temperatura.

Na figura 3.11 são apresentados os gráficos para as amostras de 600, 900 e 1100 °C das perdas dielétricas e da parte imaginária do módulo dielétrico M'' , para todas as temperaturas e frequências. Dos resultados obtidos verifica-se a existência, na amostra tratada a 900 °C, de um fenómeno de relaxação dielétrica, que não é tão visível nas restantes amostras, na gama de frequências estudada. No entanto, pela evolução dos diferentes gráficos obtidos para as amostras de tratadas termicamente a 600, 900 e 1100 °C, é clara a existência de um outro processo de relaxação a frequências mais elevadas.



→ 600

→ 900

→ 1100

Figura 3.11 Perdas dielétricas e M'' em função da frequência e temperatura para as amostras tratadas termicamente a 600, 900 e 1100 °C.

3.1.2.3 Medidas dielétricas a alta frequência (GHz)

Para verificar a possibilidade da utilização da teoria das pequenas perturbações (descrita na secção 2.3.3.), foi necessário estudar a linearidade da resposta das cavidades. Para tal, introduziu-se um tubo capilar, com diferentes volumes pré determinados, com água desionizada. Obtiveram-se os seguintes gráficos para as variações da frequência de ressonância e para o inverso do fator de qualidade.

É visível a linearidade, para ambas as grandezas, o que permite deduzir que é possível utilizar estas cavidades até aos valores de perturbação máximos medidos. Este estudo está representado na figura 3.12, que também é usado na secção 3.2.2.3.

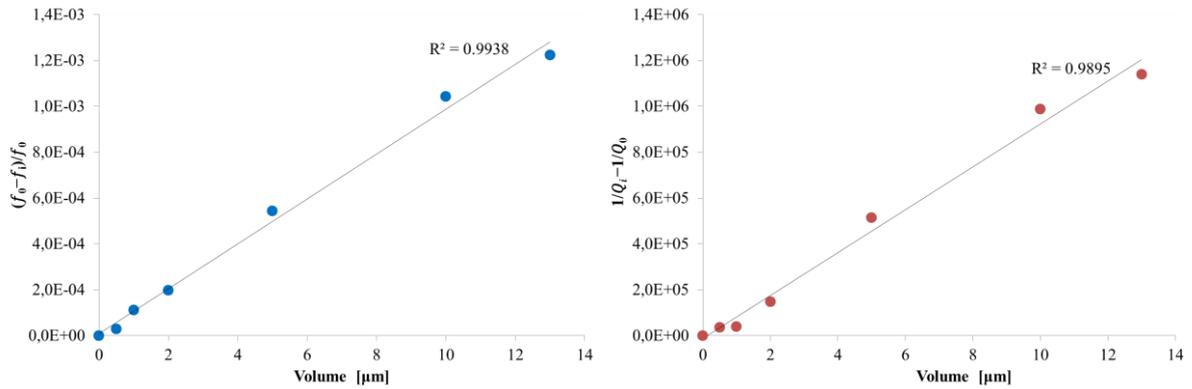


Figura 3.12 Gráficos da calibração, $\Delta f/f_0$ e $(1/Q_i - 1/Q_0)$ em função do volume água.

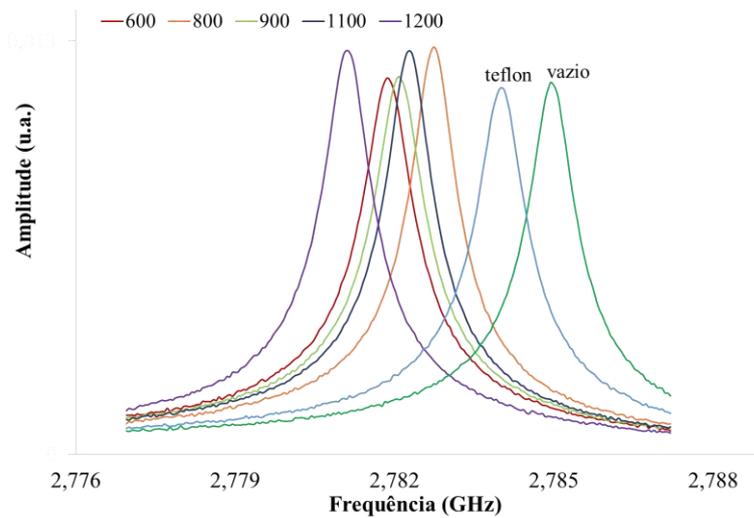


Figura 3.13 Transmissão de todas as amostras obtidas na cavidade de 2,7 GHz.

Na figura 3.13 estão apresentadas as curvas obtidas a partir das medições realizadas na cavidade de 2,7 GHz, com os deslocamentos da frequência e da alteração das perdas $1/Q$. Sendo que, quanto mais à esquerda se encontra a curva, maior vai ser o valor da constante dielétrica, enquanto o $1/Q$ está relacionado com as perdas dielétricas, isto é, com ϵ'' .

A tabela 3.3 é apresentada mais por uma questão de curiosidade em relação à maioria de apresentação de dados em publicações desta área. Sendo que se quer um fator de qualidade elevado a uma dada frequência para aplicações. Sendo que nos resultados apresentados o valor mais elevado corresponde à amostra de 1100 °C ($Qf=2,19 \times 10^3$). Na literatura os valores encontrados para Qf são da ordem dos 10×10^4 GHz [6][56].

Tabela 3.3 Fator de qualidade multiplicado pela frequência para os diferentes tratamentos térmicos.

Tratamento térmico (°C)	600	700	800	900	1100	1200
Qf ($\times 10^3$) (GHz)	1,88	1,14	1,96	2,05	2,19	2,04

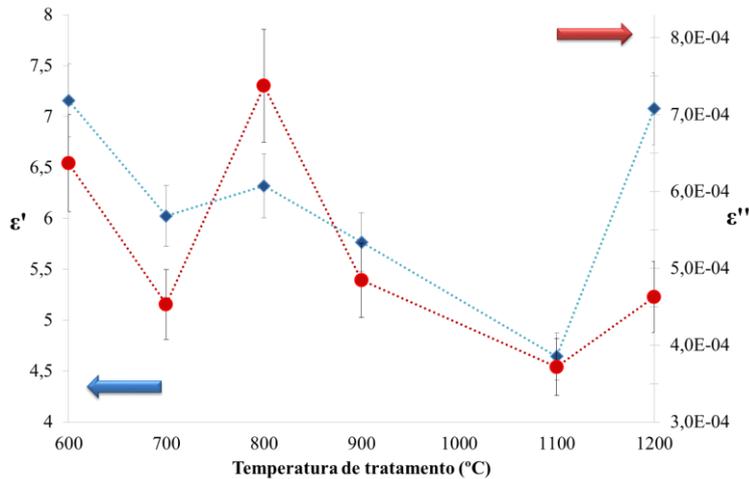


Figura 3.14 Permittividade complexa calculada para 2,7 GHz.

Na figura 3.14 estão apresentados os valores para ϵ' e ϵ'' calculados a partir das expressões 2.12 e 2.13 respetivamente. Assumiu-se uma percentagem de erro de 5% para ϵ' e 10% para ϵ'' , constante para todas as amostras. Estes valores variam, para ϵ' , entre 7,2 e 4,6, em que o valor mais elevado corresponde à amostra de 600 °C e o mais baixo à de 1100 °C. A amostra de 1200 °C tem uma constante dielétrica próxima à de 600 °C com a vantagem de as perdas serem menores. Tal como na amostra de 1100 °C que embora tenha ϵ' mais baixo de todas as amostras, também tem o menor ϵ'' , o que também está relacionado com o facto de o Qf ser o mais elevado comparativamente com as restantes amostras.

A diferença entre os valores das constantes dielétricas calculadas a baixa frequência e a alta frequência, indica que existe uma relaxação no intervalo de frequências entre 1 MHz e 2,7 GHz, onde não foi possível a realização experimental devido a problemas experimentais.

3.1.2.4 Medidas dielétricas a alta temperatura (350 – 1150 °C)

Com o intuito de observar as mudanças de fase, usando espectroscopia de impedância, efetuaram-se medidas, a baixa frequência, para temperaturas entre 350 e 1150 °C, sobre os pós sem tratamento térmico.

Nas figuras 3.15 representam-se os resultados obtidos. Podem observar-se singularidades nas curvas, para valores de temperaturas de aproximadamente 400, 600 e 1050 °C. Estes são também os valores encontrados, usando o ATD, para as alterações estruturais. As figuras 3.16, 3.17 e 3.18 apresentam as derivadas das mesmas grandezas, para uma mais fácil identificação dos valores de temperatura.

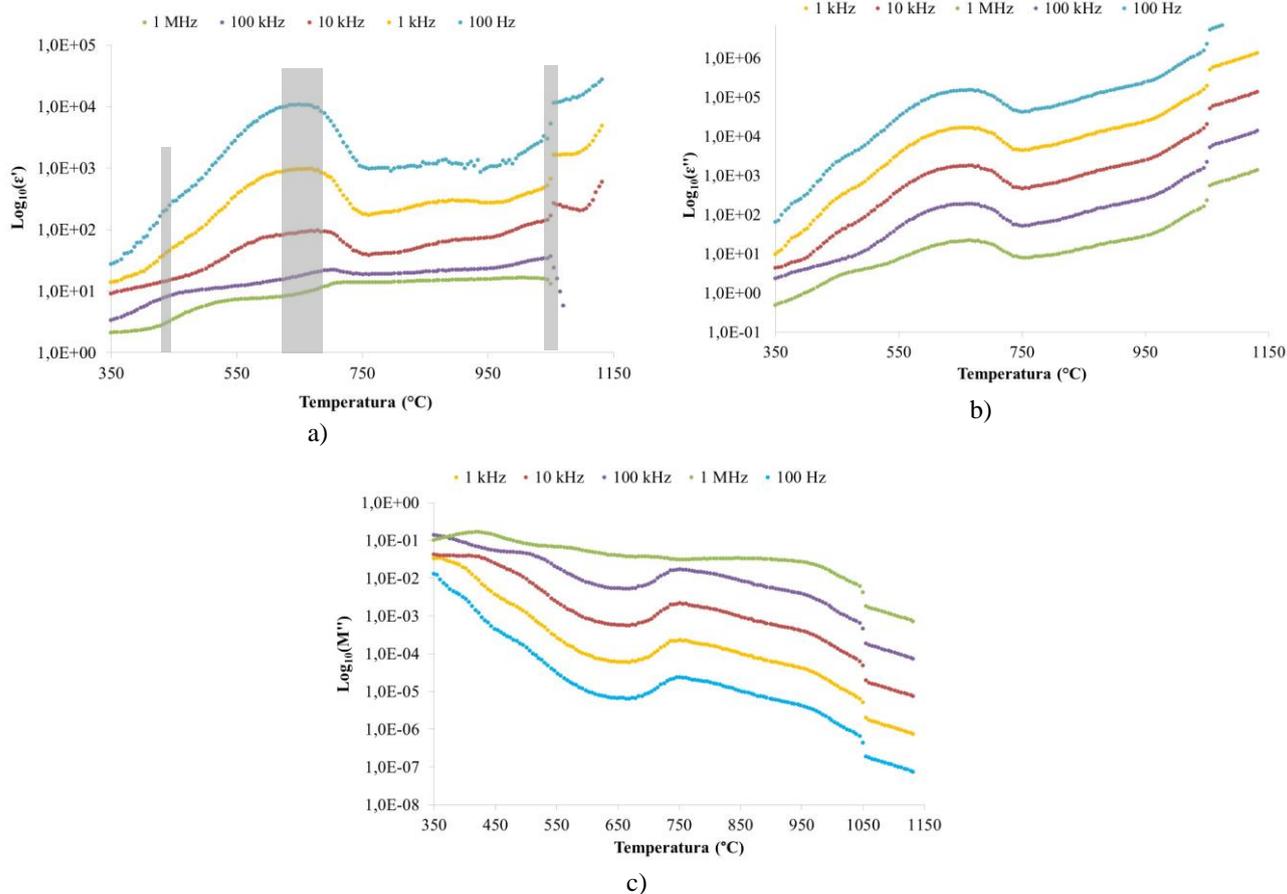


Figura 3.15 Dependência do logaritmo da: a) Constante dielétrica; b) Parte imaginária da permissividade c) M'' , em função da temperatura para várias frequências da amostra inicial (sem qualquer tratamento térmico).

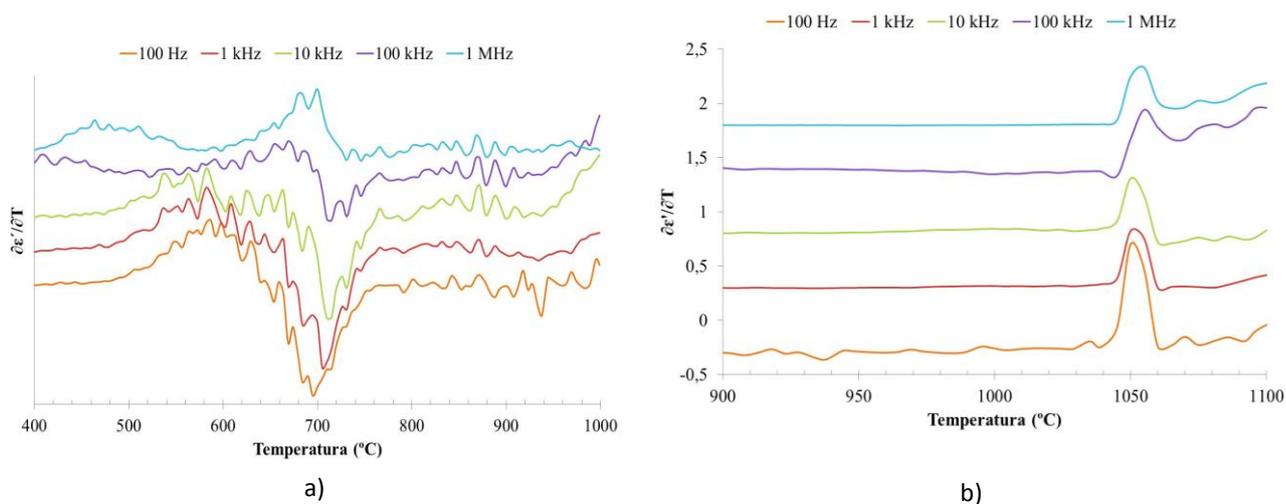


Figura 3.16 $\partial\epsilon'/\partial T$ em função da temperatura para várias frequências da amostra inicial na região de temperaturas de: a) 400 -1000 $^{\circ}\text{C}$; b) 900 – 1100 $^{\circ}\text{C}$.

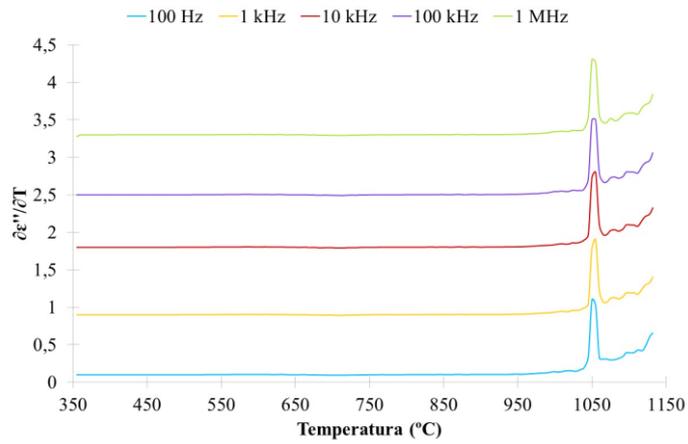


Figura 3.17 $\partial\epsilon''/\partial T$ em função da temperatura para várias frequências da amostra inicial.

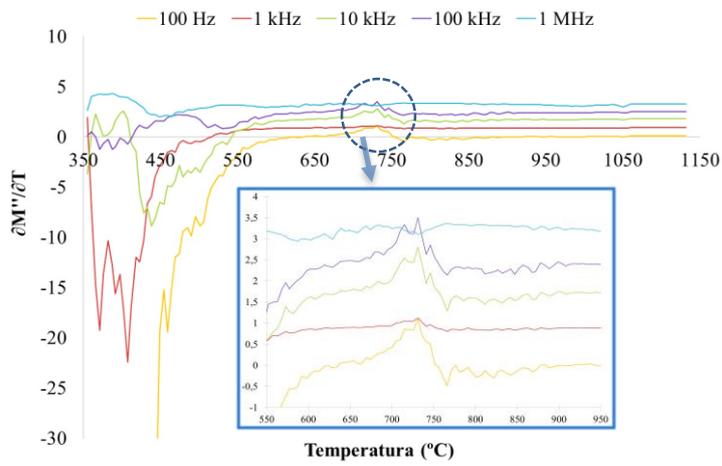


Figura 3.18 $\partial M''/\partial T$ em função da temperatura para várias frequências da amostra inicial.

3.2 Niobato de Bismuto preparado por sol-gel

3.2.1 Análise estrutural e morfológica

3.2.1.1 Análise Térmica Diferencial – ATD

O comportamento dos pós obtidos, com o aumento da temperatura até 1200 °C, ao nível das alterações de fase e/ou estruturais, analisado por ATD, estão apresentados na figura 3.19 com duas rampas com taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min.

Na análise do gráfico é observado um pico inicial a 557 °C, aproximadamente, este corresponde a um fenômeno exotérmico, que possivelmente, poderá estar relacionado com uma cristalização, em poderá haver um rearranjo dos átomos de modo a dar início ao aparecimento do BiNbO₄. A 699 °C, aproximadamente, observa-se um fenômeno endotérmico, possivelmente associado a uma mudança estrutural a nível cristalográfico, necessitando de energia para que ocorra. O mesmo foi detetado, aproximadamente aos 1050 °C.

Com base nestes dados foram efetuados tratamentos térmicos aos pós base a temperaturas entre 600 e 1100 °C, de acordo com o esquema representado na figura 2.1.

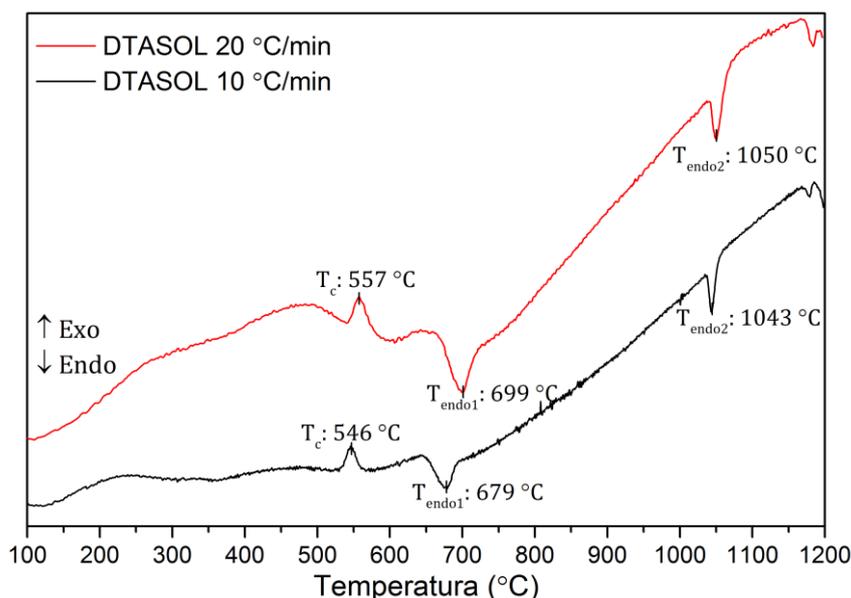


Figura 3.19 ATD com duas rampas de aquecimento.

3.2.1.2 Difração de Raios X – DRX

A caracterização estrutural das amostras, para cada tratamento térmico, foi feita a partir da difração de raios-X. Os difratogramas obtidos foram analisados com base na base de dados *IDCC*.

Da análise dos difratogramas observa-se que a fase cristalina estequiométrica de BiNbO₄ já se encontra formada na amostra tratada a 600 °C com uma mistura entre a estrutura triclinica (β -BiNbO₄) e a ortorrômbica (α -BiNbO₄). O aumento da temperatura de tratamento térmico para 800 °C, favorece a modificação dessa fase para a fase ortorrômbica (α -BiNbO₄). De acordo com a literatura [3], esta mudança era esperada. Contudo, esta amostra tratada a 800 °C é a única desta série que apresenta também uma fase secundária, minoritária, de Bi₁₅NbO₂₅. Para tratamentos superiores a 1000 °C, volta a observar-se uma mudança estrutural de α -BiNbO₄ para β -BiNbO₄.

Assim, os picos exotérmicos detetados por ATD, figura 3.19, estão associados a estas alterações estruturais entre uma estrutura base triclinica (*low- β*) que se transforma numa

ortorrômbica (~700 °C) a qual posteriormente volta a transformar-se em triclínica (~1050 °C) (“*high-β*”).

Da análise dos difratogramas de raios-X efetuou-se uma análise semi-quantitativa que permite ter uma noção acerca da quantidade relativa de cada fase em cada amostra. O resultado encontra-se na tabela 3.4. Salienta-se que, segundo DRX, as amostras tratadas a 900 °C e 1100 °C, apresentam uma única estrutura cristalina.

O tamanho de cristalito, calculado com base na equação de Scherrer (equação 2.2 e 2.3), também se encontra na tabela 3.4. De salientar que em todas as amostras o tamanho de cristalito encontra-se entre 10 e 33 nm, não existindo uma evolução que seja correlacionada diretamente com a temperatura de tratamento térmico.

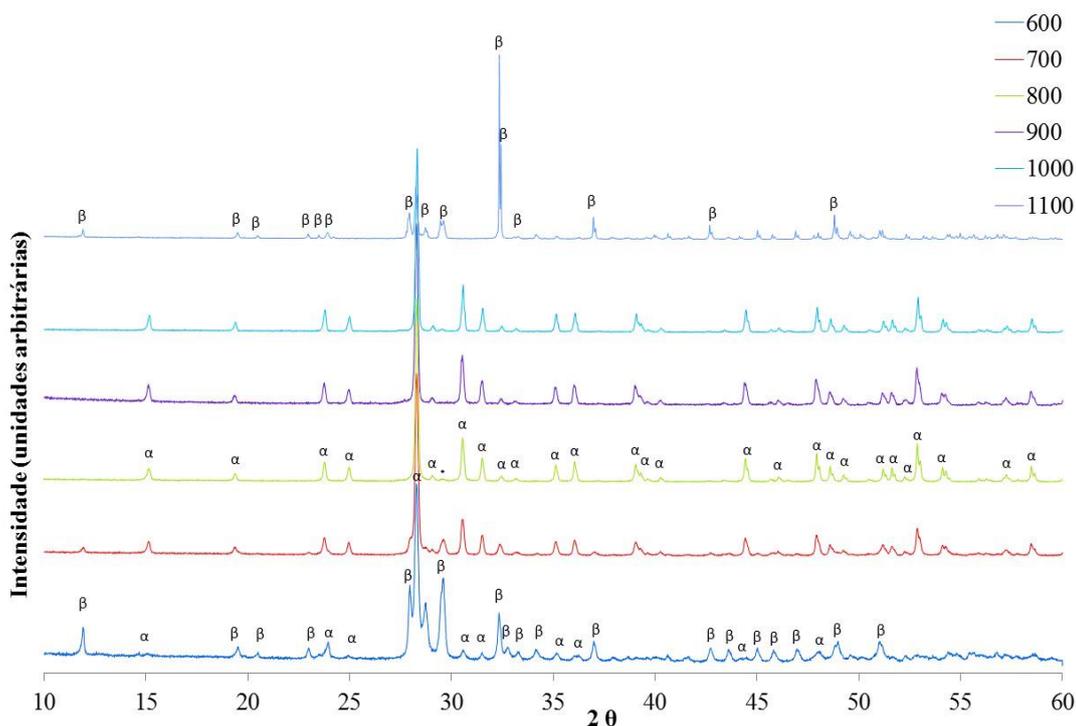


Figura 3.20 DRX para as amostras com os picos identificados, α corresponde à fase ortorrômbica do BiNbO_4 ; β fase triclínica do BiNbO_4 ; * $\text{Bi}_{15}\text{NbO}_{25}$.

Tabela 3.4 Quantidade relativa de cada fase e tamanho de cristalito para todas as amostras.

Amostra	Análise semi-quantitativa			Tamanho do cristalito (nm)	
	β - BiNbO_4	α - BiNbO_4	$\text{Bi}_{15}\text{NbO}_{25}$	β - BiNbO_4	α - BiNbO_4
600	83	17	-	29,4±3,2	32,3±0,5
700	77	23	-	25,4±1,8	9,7±0,1
800	-	98	2	-	14,0±0,3
900	-	100	-	-	10,2±0,1
1000	78	22	-	21,0±0,9	21,4±1,0
1100	100	-	-	23,2±4,9	-

3.2.1.3 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia Raman foi mais um auxílio no estudo estrutural destas amostras. Fez-se a análise do espectro, apresentado na figura 3.21, tendo em conta resultados encontrados na literatura [3]. Os espectros das amostras tratadas a 600 °C e de 1100 °C, são muito semelhantes. Ambas apresentam os modos de vibração relacionados com a fase β , sendo esta a única fase detetada na amostra tratada a 1100 °C, o que vem de acordo com o resultado obtido por DRX (figura 3.17). A diferença visível entre estes dois espectros é a presença da banda a 180 cm^{-1} na amostra tratada a 600 °C, que indica a presença da fase ortorrômbica ($\alpha\text{-BiNbO}_4$).

As bandas centradas a 469 e 675 cm^{-1} , relacionadas com a fase triclinica (β) detetadas na amostra tratada a 700 °C, diminuem com o aumento da temperatura de tratamento térmico sendo imperceptível a sua existência na amostra tratada a 900 °C, o que também está de acordo com os resultados obtidos por DRX.

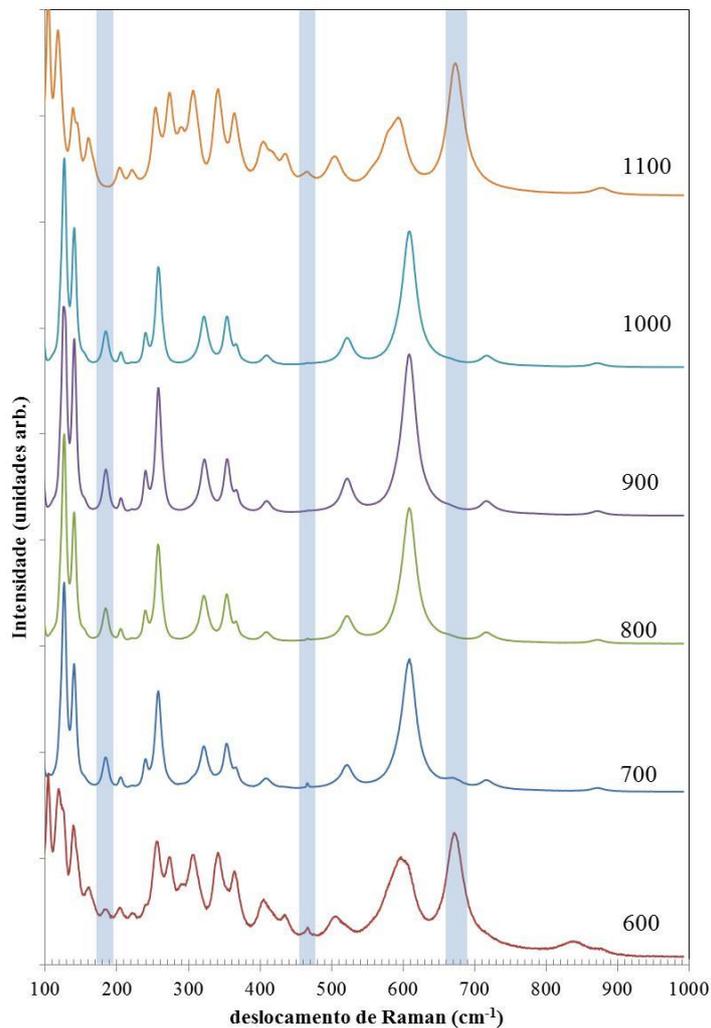


Figura 3.21 Espectros Raman para diferentes tratamentos térmicos.

3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varrimento – MEV

A figura 3.22 mostra as micrografias obtidas por MEV da superfície de todas as amostras. A morfologia da amostra tratada termicamente a 700 °C é muito semelhante à de 600 °C e por esta razão não foi apresentada neste conjunto de imagens. Observa-se que até à temperatura de tratamento de 900 °C existe um aumento progressivo do tamanho de grão devido essencialmente à

coalescência entre grãos promovida pela energia térmica. Também se observa que o tamanho mínimo de grão é superior a 300 nm, valor este que, quando comparado com o resultado obtido para o tamanho de cristalito (tabela 3.4), indica a propensão deste material para se agregar. Com o aparecimento da fase triclínica na amostra tratada a 1000 °C, a microestrutura altera-se radicalmente com uma diminuição muito acentuada da porosidade aberta. Observam-se dois tipos de grãos, que diferem essencialmente no seu tamanho. Com o aumento da temperatura de tratamento para 1100 °C, uma estrutura “compacta”, isto é, com um número muito reduzido de poros é observada. Esta compactação deve-se à coalescência dos grãos.

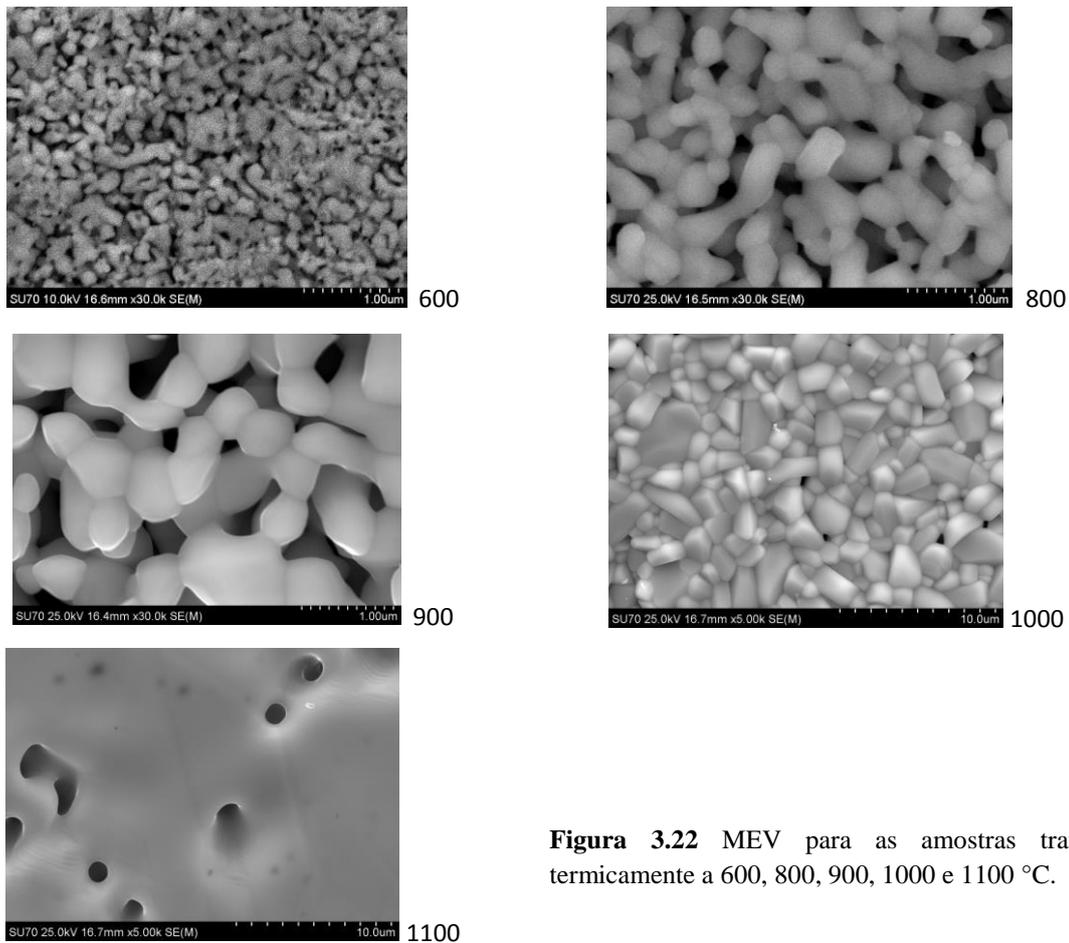


Figura 3.22 MEV para as amostras tratadas termicamente a 600, 800, 900, 1000 e 1100 °C.

3.2.2 Análise elétrica e dielétrica

3.2.2.1 Condutividade σ_{dc}

A análise da condutividade dc para as diferentes amostras tratadas termicamente é apresentada na figura 3.23. O perfil da condutividade não segue nenhum “padrão” regular, ao longo da temperatura. Por exemplo, na amostra de 600 °C, parece existir três diferentes regimes de mobilidade, que nas restantes não se observam. Efetuou-se, na região entre 270 e 330 K, aproximadamente, o cálculo da energia de ativação usando a equação de Arrhenius (eq. 2.6), por ser uma zona em que todas as amostras apresentam um comportamento linear. Os resultados obtidos estão registados na tabela 3.5. Verifica-se que as amostra com E_a mais elevada são as de 700 °C e 1000 °C. Este resultado indica que a mobilidade dos portadores de carga é dificultada nestas amostras e isto poderá estar associado à existência de um elevado grau de mistura entre estruturas ortorrômbica e triclínica (tabela 3.4). O valor da condutividade, que é mínimo para a

amostra tratada a 1000 °C, reflete este aumento na dificuldade de mobilidade. A amostra de 800 °C é a que apresenta o maior valor de condutividade, à temperatura ambiente, o que deverá estar relacionado com a existência da fase minoritária de $\text{Bi}_{15}\text{NbO}_{25}$ que deverá promover um aumento significativo do número de portadores de carga.

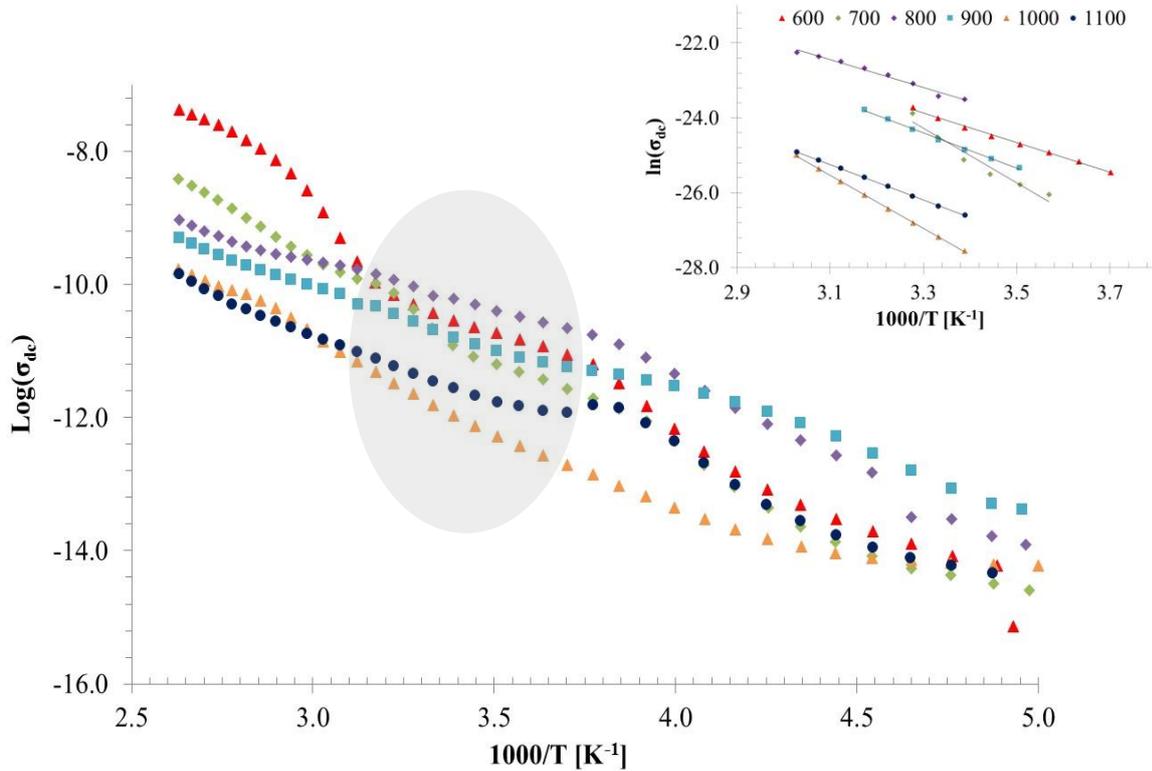


Figura 3.23 Logaritmo da condutividade ($\text{Log}(\sigma_{dc})$) em função do inverso da temperatura, com uma zona selecionada, correspondente ao gráfico superior direito.

Tabela 3.5 Valores da condutividade (σ_{dc}) e da energia de ativação para 300 K.

Tratamento térmico (°C)	σ_{dc} (10^{-11}S/m)	E_a (kJ/mol)
600	3,74	32,80
700	2,25	60,40
800	6,72	30,98
900	2,10	36,41
1000	1,57	59,10
1100	3,57	39,38

3.2.2.2 Medidas dielétricas a baixa frequência

No regime de baixa frequência, e por análise dos resultados apresentados nos gráficos da figura 3.21, observa-se que ϵ' , ao longo desta gama de frequências, é aproximadamente independente da frequência. O valor mais elevado corresponde à amostra de 1000 °C e o mais baixo ao da amostra tratada a 800 °C.

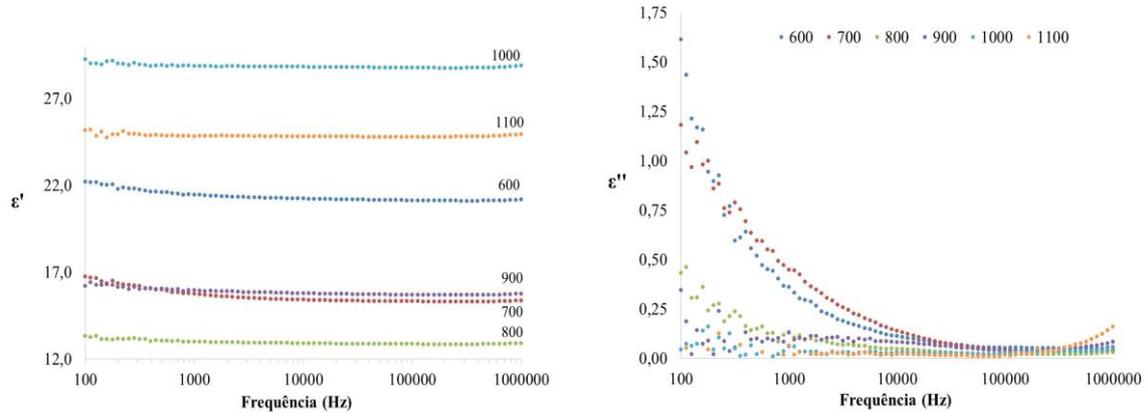


Figura 3.21 ϵ' e ϵ'' em função da frequência à temperatura de 300 K.

O resultado obtido para a amostra de 1000 °C, poderá estar relacionado com a sua microestrutura, que apresenta uma quantidade mínima de poros. A amostra tratada a 1100 °C, também muito densa, apresenta um valor inferior de ϵ' provavelmente devido a ter uma única fase cristalina enquanto a amostra tratada a 1000 °C é formada pela mistura da fase ortorrômbica e triclinica. Comparando esta amostra com a amostra tratada a 700 °C, que também contem uma mistura destas fases em proporção semelhante (tabela 3.4), conclui-se que o fator densidade é muito importante. Dos restantes resultados também se sugere que a presença da fase β tenha uma maior contribuição para o aumento da constante dielétrica. Esta sugestão advém da sua estrutura (triclinica) comparativamente à estrutura ortorrômbica. As amostras tratadas a temperaturas superiores também são aquelas que apresentam perdas dielétricas menores (fig. 3.21).

Tabela 3.6 Constante dielétrica, fator de perdas e condutividade à temperatura de 300 K e frequência de 10 kHz e energia de ativação para todas as amostras.

Tratamento térmico (°C)	ϵ'	$\tan \delta (10^{-3})$	$\sigma_{ac} (10^{-8})$ (S/m)	E_a (kJ/mol)
600	21,22	5,3	6,27	14,99
700	15,40	9,1	7,78	28,70
800	12,90	3,6	2,61	23,73
900	15,78	5,2	4,56	7,87
1000	28,81	1,0	1,60	11,59
1100	24,81	0,8	1,14	20,40

Para a temperatura de 300 K e frequência de 10 kHz, os valores de ϵ' variam entre 12,90 e 28,81 (tabela 3.6). Assim como acontece em função da frequência, em função da temperatura (fig. 3.24) ϵ' mais baixo pertence à amostra tratada a 800 °C e o mais elevado à de 1000 °C. Também se observa que as amostras que têm ϵ' mais elevado, correspondem aos casos em que a fase β é predominante, como já foi discutido anteriormente.

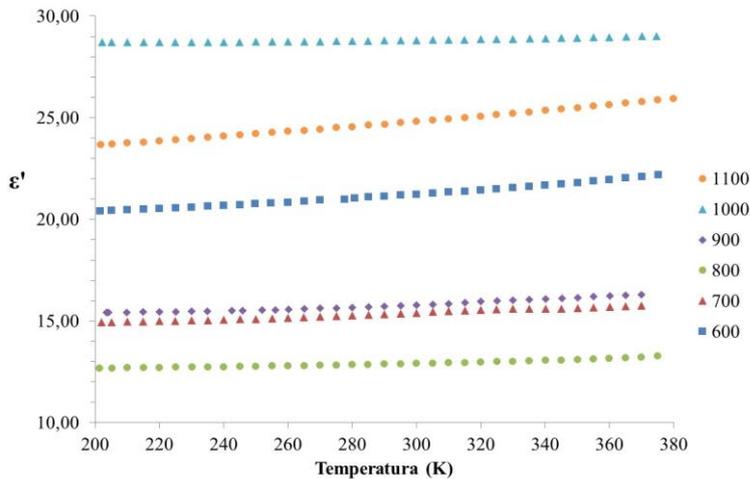


Figura 3.22 ϵ' em função da temperatura para a frequência de 10 kHz.

3.2.2.3 Medidas dielétricas a alta frequência (GHz)

A alta frequência estudou-se a resposta para duas frequências: 2,7 GHz e 5 GHz. Para o primeiro caso, 2,7 GHz, os resultados obtidos são apresentados na figura 3.25. Os valores da permissividade calculados foram todos corrigidos em ordem ao volume de cada amostra. Este tratamento matemático foi necessário porque os vários cilindros, após tratamento térmico, apresentaram tamanhos diferentes devido à densificação. Assim, verifica-se que a amostra com maior ϵ' , a esta frequência, é a amostra tratada a 700 °C, que também apresenta o maior valor de ϵ'' . Este comportamento difere muito do verificado a baixa frequência. Esta descida, pode estar relacionada com a existência de um fenómeno de relaxação entre o intervalo de frequências que não é medido, isto é, entre 1 MHz e 2,7 GHz.

Tabela 3.7 Fator de qualidade multiplicado pela frequência para diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	600	700	800	900	1000	1100
Qf ($\times 10^3$) (GHz)	1,72	1,71	1,72	1,75	1,74	1,80

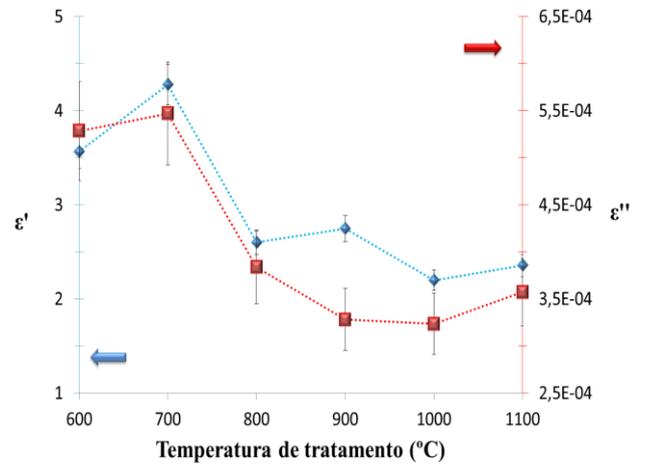
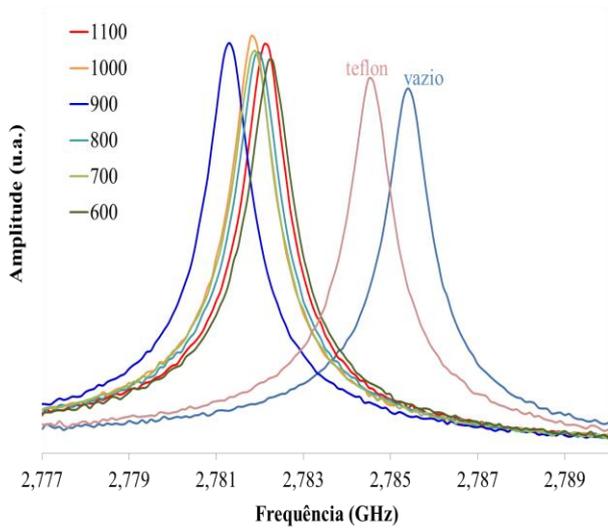


Figura 3.23 Transmissão da cavidade e permitividade complexa calculada, para 2,7 GHz.

Os resultados obtidos nesta gama de frequências (2,7 e 5 GHz), são de certa forma mais qualitativos, pois os cilindros fabricados não tinham as dimensões ideais. Ainda assim os resultados obtidos estavam dentro do intervalo permitido para o uso das equações indicadas na secção 2.3.3.

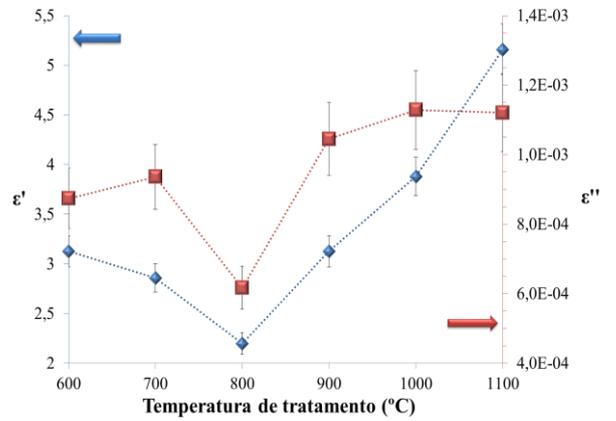
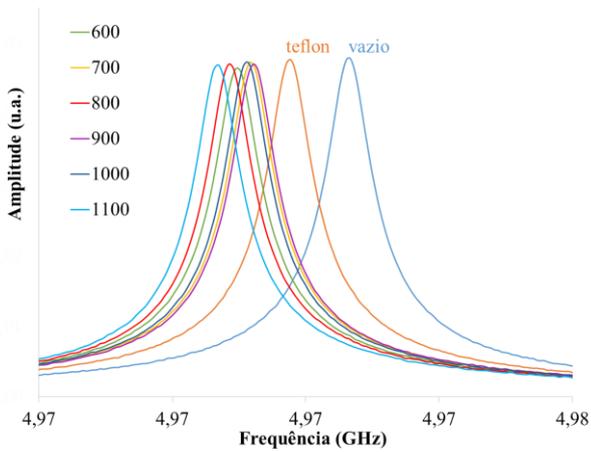


Figura 3.24 Transmissão da cavidade e permitividade complexa calculada, para 5 GHz.

3.2.2.4 Medidas dielétricas a alta temperatura (250 – 1150 °C)

Para uma análise das alterações de fase com a temperatura usando espectroscopia de impedância, foram efetuadas medidas a baixa frequência, para temperaturas até 1150 °C. Nas figuras 3.25, 3.26, 3.28 são apresentados os resultados para ϵ' , ϵ'' e M'' , respectivamente. Também são apresentadas as derivadas de ϵ'' e M'' para uma melhor análise das dos gráficos obtidos.

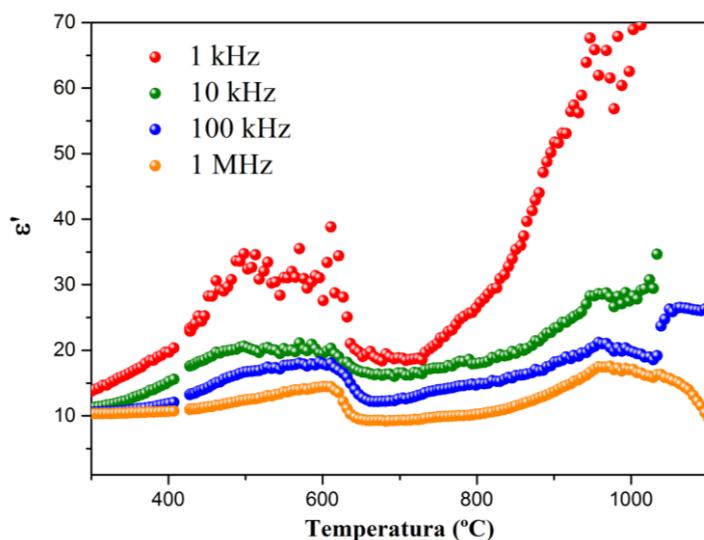


Figura 3.25 Constante elétrica para temperaturas entre 300 e 1100 °C para quatro frequências.

Na figura 3.26 é notório o aparecimento de pontos particulares, nomeadamente a 600 °C, aproximadamente, e a 1000 °C. Na figura 3.27, onde estão apresentadas as derivadas para ϵ'' , estes pontos são mais facilmente identificados.

A figura 3.28 é analisada em conjunto com as suas derivadas (figura 3.29), onde são visíveis os mesmos pontos, aproximadamente a 600 e 1000 °C, e ainda a 700 °C. Ainda na figura 3.28 são observados três fenómenos de relaxação.

A correlação com os resultados de ATD permite concluir que se observam as modificações estruturais, aproximadamente, às temperaturas determinadas usando medidas elétricas.

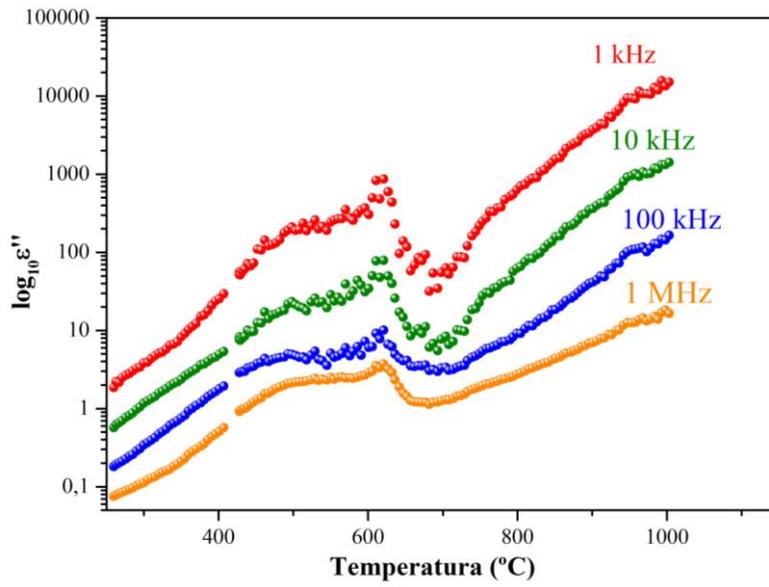


Figura 3.26 $\log_{10} \epsilon''$ entre 250 e 1150 °C, para frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

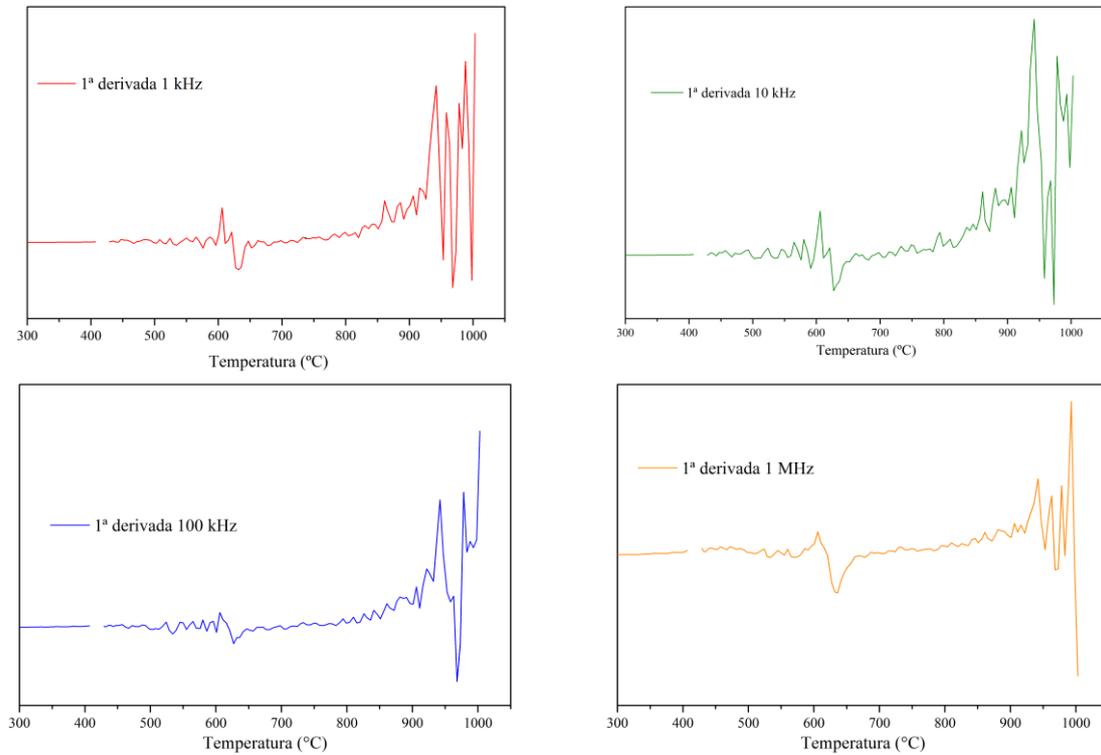


Figura 3.27 Derivadas de ϵ'' para diferentes frequências.

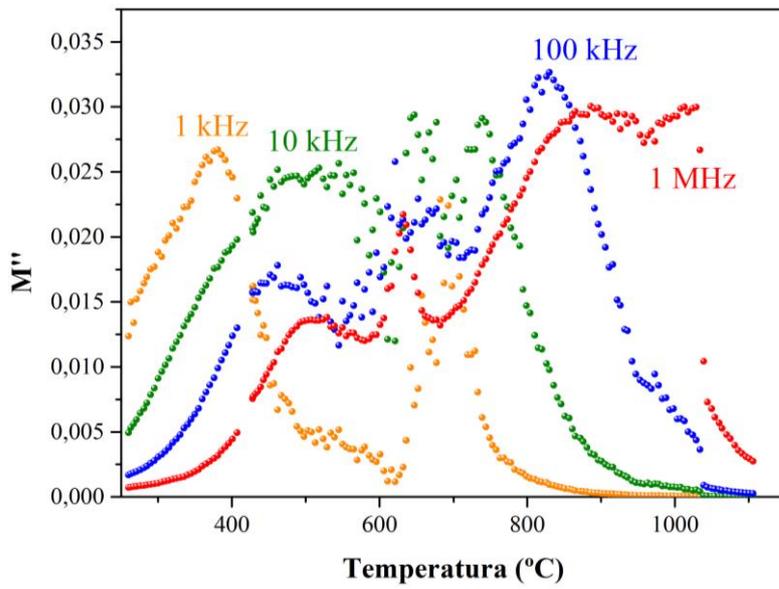


Figura 3.28 M'' para temperaturas entre 250 e 1150 °C para as frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz 1 e MHz.

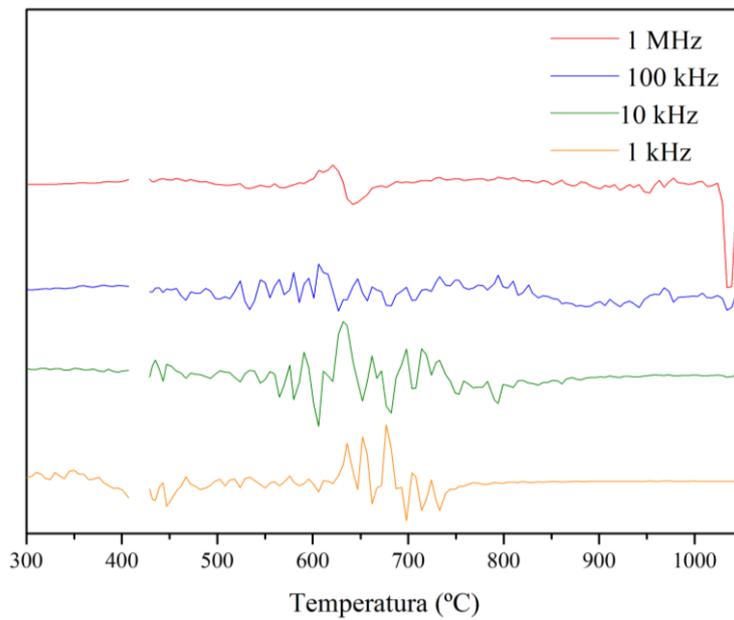


Figura 3.29 Derivadas de M'' para diferentes frequências.

4 Conclusões

A discussão dos resultados obtidos para as amostras de niobato de bismuto, preparadas por reação no estado sólido e sol-gel, permitiu retirar conclusões acerca da relação entre as características estruturais deste material e as suas propriedades elétricas, assim como levantar questões que podem servir de base a vários trabalhos futuros. Este trabalho também foi conclusivo quanto aos objetivos iniciais.

No processo de preparação, verificou-se que o método utilizado influencia de forma determinante, as fases e estruturas obtidas. No caso da preparação por reação no estado sólido, aparecem mais fases sem que a estequiometria pretendida esteja presente ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ e outra fase desconhecida) e o aparecimento das fases $\alpha\text{-BiNbO}_4$ e $\beta\text{-BiNbO}_4$ não ocorre do mesmo modo que acontece na preparação por sol-gel. As fases obtidas por sol-gel seguem uma lógica, semelhante à encontrada na literatura, onde inicialmente tem-se uma fase $\beta\text{-BiNbO}_4$ a baixa temperatura (*low- β*) e outra a alta temperatura (*high- β*), o que não se verifica no outro método de preparação. A temperatura de tratamento necessária para se chegar às fases pretendidas é mais elevada no caso do método por reação no estado sólido.

Verificou-se que o tamanho de cristalito é muito menor no caso da preparação por sol-gel, variando entre 9 nm e 33 nm enquanto no outro método de preparação entre 32 nm e 84 nm. Mesmo as micrografias diferem quanto à sua evolução com o tratamento térmico. Em ambos os métodos as amostras são bastante porosas.

Os valores obtidos para ε' , no caso do primeiro método de preparação, são mais satisfatórios, tanto a baixa como a alta frequência. O valor mais elevado obtido para baixa frequência foi de $\varepsilon' \sim 70$, para a amostra tratada termicamente a 900 °C, enquanto para alta frequência (2,7 GHz) obteve-se um valor aproximadamente de ~ 7 para as amostras de 600 e 1200 °C. No entanto, a amostra tratada termicamente a 1100 °C tem o valor mais elevado para $Qf \sim 21900$.

Na preparação por sol-gel a baixa frequência obteve-se $\varepsilon' \sim 28$ para a amostra com tratamento térmico a 1000 °C. A alta frequência (2,7 GHz) o valor obtido é aproximadamente de $\varepsilon' \sim 4$ para a amostra tratada termicamente a 700 °C. A amostra com tratamento térmico a 1100 °C obteve $Qf \sim 18000$, sendo o mais elevado.

Conclui-se que, para ambos os métodos de preparação, existe uma concordância entre as alterações estruturais obtidas por ATD e as alterações observadas no estudo das propriedades elétricas, nos resultados a alta temperatura.

Como conclusão final existem vantagens, tendo em conta os resultados obtidos, quer num método como no outro. Para a obtenção da fase principal (BiNbO_4) o método sol-gel é mais eficaz e requer menos energia para a sua formação, tal como as dimensões do cristalito e uma maior homogeneidade dos grãos. Contudo, obtiveram-se melhores resultados para as amostras preparadas por estado sólido a nível elétrico nomeadamente a baixas frequências (p.ex. 10 kHz) e tendo apenas em consideração o comportamento da constante dielétrica. Quando se considera também as perdas dielétricas então as amostras preparadas por sol-gel são mais promissoras, por apresentarem duas ordens de grandeza inferiores às obtidas nas amostras processadas por estado sólido.

Como proposta de possíveis trabalhos que deem continuidade a este estudo propõe-se a curto prazo:

1. Análise da cinética térmica das transformações de fase deste composto por ATD usando diversas rampas de aquecimento.
2. Análise cinética deste composto usando espectroscopia de Raman em função da temperatura num processo em tempo real.
3. Fabrico dos cilindros com a geometria apropriada de modo a efetuar a caracterização dielétrica para altas frequências.

4. Estudo da resposta elétrica noutras gramas de frequência, nomeadamente entre 1 MHz e 2,7 GHz.
5. Estudo para diferentes propriedades importantes, como por exemplo τ_f , necessário para aplicações tecnológicas como os LTCCs.
6. Dopagem de BiNbO_4 , de forma a melhorar as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas obtidas neste trabalho.

5 Referências

- [1] R. Radha, U. N. Gupta, V. Samuel, H. Muthurajan, H. H. Kumar, and V. Ravi, "A co-precipitation technique to prepare BiNbO₄ powders," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 6, pp. 1565–1567, Aug. 2008.
- [2] E. S. Kim and W. Choi, "Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of BiNbO₄," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 10–11, pp. 1761–1766, Jan. 2006.
- [3] H.-F. Zhai, X. Qian, J.-Z. Kong, A.-D. Li, Y.-P. Gong, H. Li, and D. Wu, "Abnormal phase transition in BiNbO₄ powders prepared by a citrate method," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 42, pp. 10230–10233, Oct. 2011.
- [4] D. Zhou, H. Wang, X. Yao, X. Wei, F. Xiang, and L. Pang, "Phase transformation in BiNbO₄ ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 17, p. 172910, 2007.
- [5] Y. Yang, S. Ding, and X. Yao, "Influences of Fe₂O₃ additives on the dielectric properties of BiNbO₄ ceramics under different sintering atmosphere," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1341–1345, Jan. 2004.
- [6] S. Kamba, H. Wang, M. Berta, F. Kadlec, J. Petzelt, D. Zhou, and X. Yao, "Correlation between infrared, THz and microwave dielectric properties of vanadium doped antiferroelectric BiNbO₄," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 14, pp. 2861–2865, Jan. 2006.
- [7] C. Huang, M. Weng, and G. Shan, "Effect of V₂O₅ and CuO additives on sintering behavior and microwave dielectric properties of BiNbO₄ ceramics," vol. 5, pp. 5443–5447, 2000.
- [8] C. Palache and F. A. Gonyer, "Microlite and Stiotamtalite from Topsham, Main."
- [9] "<http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Stibiotantalit>."
- [10] R. S. Roth and J. L. Waring, "Syntheses and Stability of Bismutotalite, Atibiotantalite and Chemocally similar ABO₄ Compounds," *Am. Mineral.*, vol. 18, pp. 1348–1356, 1963.
- [11] P. Ayyub, M. S. Muttani, V. R. Palkat, and R. Vijayaraghavan, "Vibrational spectroscopic study of ferroelectric SbNbO₄, antiferroelectric BiNbO₄ and their solid solutions," *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 11, 1986.
- [12] S. Chattopadhyay, P. Ayyub, R. Pinto, and M. S. Muttani, "Synthesis of thin films of polycrystalline ferroelectric BiNbO₄ on Si by pulsed laser ablation," *Mater. Res.* pp. 1113–1116, 1998.
- [13] Y. Shiozack, E. Kamura, and T. Mitsui, Eds., in *Oxides*, vol. 4, no. 5, 2002, pp. 1–9.
- [14] C. Xu, D. He, C. Liu, H. Wang, L. Zhang, P. Wang, and S. Yin, "High pressure and high temperature study the phase transitions of BiNbO₄," *Solid State Commun.*, vol. 156, pp. 21–24, Mar. 2013.
- [15] X. P. Wang, G. Corbel, S. Kodjikian, Q. F. Fang, and P. Lacorre, "Isothermal kinetic of phase transformation and mixed electrical conductivity in Bi₃NbO₇," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 11, pp. 3338–3346, Nov. 2006.
- [16] D. Czekaj, a. Lisińska-Czekaj, K. Osińska, and K. Biernacki, "Effect of Bi₂O₃ Excess on Morphology and Structure of BiNbO₄ Ceramics," *Arch. Metall. Mater.*, vol. 58, no. 4, pp. 2–6, Jan. 2013.

- [17] P. Samoukhina, S. Kamba, S. Santhi, J. Petzelt, M. Valant, and D. Suvorov, "Infrared and terahertz dielectric spectra of novel Bi₂O₃-Nb₂O₅ microwave ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 3085–3088, Jan. 2005.
- [18] G. Zhang, J. Yang, S. Zhang, Q. Xiong, B. Huang, J. Wang, and W. Gong, "Preparation of nanosized Bi₃NbO₇ and its visible-light photocatalytic property.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 986–92, Dec. 2009.
- [19] D. Zhou, H. Wang, X. Yao, and L. Pang, "Microwave dielectric properties and co-firing of BiNbO₄ ceramics with CuO-WO₃ substitution," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 142, no. 2–3, pp. 106–111, Sep. 2007.
- [20] S. S. Dunkle and K. S. Suslick, "Photodegradation of BiNbO₄ Powder during Photocatalytic Reactions," vol. 113, pp. 10341–10345, 2009.
- [21] L. J. Golonka, "Technology and applications of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) based sensors and microsystems," vol. 54, no. 2, 2006.
- [22] J. Zhou, "Towards rational design of low-temperature co-fired ceramic (LTCC) materials," *J. Adv. Ceram.*, vol. 1, no. 2, pp. 89–99, Sep. 2012.
- [23] M. T. Sebastian and H. Jantunen, "Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review," *Int. Mater. Rev.*, vol. 53, no. 2, pp. 57–90, Mar. 2008.
- [24] "<http://electronicdesign.com/automotive/lccc-based-packaging-enables-3d-functionality>."
- [25] "<http://electronicdesign.com/displays/lower-cost-lccc-m-package-handles-high-brightness-leds>."
- [26] D. A. Vieira, M. A. Ribeiro, A. C. F. M. Costa, A. N. Simões, and R. H. G. A. Kiminami, "Avaliação estrutural e morfológica de pós de Zn_{0,9}Co_{0,1}O sintetizado pelos métodos de reação de combustão e Pechini" vol. 3, pp. 26–30, 2008.
- [27] N. Carreno, E. Leite, L. Santos et al., "Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂" vol. 25, no. 6, pp. 935–942, 2002.
- [28] V. Bouquet, E. Longo, E. R. Leite, and J. A. Varela, "Influence of heat treatment on LiNbO₃ thin films prepared on Si(111) by the polymeric precursor method," *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 07, pp. 3115–3121, Jan. 2011.
- [29] P. M. P, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor." Google Patents, 11-Jul-1967.
- [30] M. P. F. Graça, C. C. Silva, L. C. Costa, and M. A. Valente, "Study of the structural , morphological and electric characteristics of TiO₂ nano-powders" vol. 3, pp. 99–111, 2010.
- [31] M. P. F. Graça, M. G. Ferreira da Silva, and M. a. Valente, "Dielectric and structural studies of a SiO₂-Li₂O-Nb₂O₅ glass and glass-ceramic prepared by the sol-gel method," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 33–36, pp. 2951–2957, Sep. 2005.
- [32] L. Pauling, *Química Geral*, 8^a ed. 1965.
- [33] H. E. Kissinger, "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 57, no. 4, p. 217, Oct. 1956.

- [34] W. Smykatz-Kloss, "Differential Thermal Analysis," vol. 11, 1974.
- [35] "http://www.fbi.gov/about-us/lab/forensic-science-communications/fsc/april2007/research/2007_04_research03.htm/2007_04_research03_figure01.htm"
- [36] J. I. L. and A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size" - *J. Appl. Cryst.* (1978). **11**, 102-113
- [37] M. A. Short and P. L. Walker, "Measurement of interlayer spacings and crystal sizes in turbostratic carbons" *Carbon N. Y.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–9, 1963.
- [38] H. Natter, M. Schmelzer, M.-S. Löffler, C. E. Krill, A. Fitch, and R. Hempelmann, "Grain-Growth Kinetics of Nanocrystalline Iron Studied In Situ by Synchrotron" Natter, H., Schmelzer, M., Löffler, M.-S., Krill, C. E., Fitch, a., & Hempelmann, R. (2000). Grain-Growth Kinetics of Nanocrystalline Iron Studied In Situ by Synchrotron Real-Time ,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 11, pp. 2467–2476, Mar. 2000.
- [39] S. Pratapa and B. O. Connor, "DEVELOPMENT OF MgO CERAMIC STANDARDS FOR X-RAY AND NEUTRON LINE BROADENING ASSESSMENTS," vol. 45, no. c, pp. 41–47, 2002.
- [40] J. J. C. T. Dias, *Espectroscopia molecular: fundamentos, métodos e aplicações*. 1986.
- [41] J. M. Hollas, *MODERN SPECTROSCOPY*. Fourth Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [42] D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, J. Michae, J. Goldstein, and I. Charles, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2003.
- [43] A. K. Galwey and M. E. Brown, "A theoretical justification for the application of the Arrhenius equation to kinetics of solid state reactions (mainly ionic crystals)," *The Royal Society*, pp. 501–512, 1995.
- [44] M. Willert-Porada, Ed., "*Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*", Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [45] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2005.
- [46] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, p. 341, 1941.
- [47] H. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, 1941.
- [48] C. P. L. Rubinger and L. C. Costa, "Building a resonant cavity for the measurement of microwave dielectric permittivity of high loss materials" *Microw. Opt. technology Lett.*, vol. 49, no. 7, pp. 1687–1690, 2007.
- [49] A. Technologies, "Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials." .
- [50] "http://www.rjchase.com/ptfe_handbook.pdf." .
- [51] "Quantitative Analysis, Reference Intensity Ratio (RIR)" .
- [52] "<http://www.icdd.com/resources/tutorials/index.htm>." .

- [53] C. Nico, M. R. N. Soares, J. Rodrigues, M. Matos, R. Monteiro, M. P. F. Graça, M. A. Valente, F. M. Costa, and T. Monteiro, "Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications", pp. 4879–4886, 2011.
- [54] M. P. F. Graça, A. Meireles, C. Nico, and M. A. Valente, "Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol – gel – Structure , morphology and dielectric properties."
- [55] A. Lisińska-Czekaj and D. Czekaj, "Fabrication and Study of BiNbO₄ Ceramics," *Key Eng. Mater.*, vol. 512–515, pp. 1212–1217, Jun. 2012.
- [56] D. Zhou, H. Wang, and X. Yao, "Sintering Behavior and Dielectric Properties of Bi₃NbO₇ Ceramics Prepared by Mixed Oxides and High-Energy Ball-Milling Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 1, pp. 327–329, Jan. 2007.